



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

**Recuperación de plata de efluentes de cianuración con
materiales mesoporosos modificados con Fe_3O_4 de bajo
costo**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIATURA EN QUÍMICA

PRESENTA

ANGEL JAVIER ALVARADO ROA

ASESORES

DR. GUSTAVO RANGEL PORRAS

DRA. MA. MERCEDES SALAZAR HERNÁNDEZ

DEDICATORIA

ESTA TESIS SE LA DEDICO A DIOS QUIEN SUPO GUIARME POR EL BUEN CAMINO, DARME FUERZAS PARA SEGUIR ADELANTE Y NO DESMAYAR EN LOS PROBLEMAS QUE SE PRESENTABAN, ENSEÑÁNDOME A ENCARAR LAS ADVERSIDADES SIN PERDER NUNCA LA DIGNIDAD NI DESFALLECER EN EL INTENTO.

A MI FAMILIA QUIENES POR ELLOS SOY LO QUE SOY. PARA MIS PADRES POR SU APOYO, SUS CONSEJOS, COMPRENSIÓN, AMOR, AYUDA EN LOS MOMENTOS DIFÍCILES Y POR APOYARME CON LOS RECURSOS NECESARIOS PARA ESTUDIAR, ME HAN DADO TODO LO QUE SOY COMO PERSONA, MIS VALORES, MIS PRINCIPIOS, MI CARÁCTER, MI EMPEÑO, MI PERSEVERANCIA Y MI CORAJE PARA SEGUIR CON MIS OBJETIVOS. GRACIAS.

Agradecimientos

Gracias a mi universidad, gracias por haberme permitido formarme en ella, gracias a todas las personas que fueron participes de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta, gracias a todos ustedes ya que fueron ustedes los responsables de realizar su aporte, que el día de hoy se verá reflejado en la culminación de mi paso por la universidad.

Gracias a mis padres que fueron mis mayores promotores durante este proceso, a mis maestros por haber tomado la decisión de enseñar, gracias por haber decidido compartir sus conocimientos, gracias por instruir con excelencia y disposición, gracias por compartir sus conocimientos con todo aquel que lo requiera, gracias por creer en la educación y el desarrollo de la sociedad a través de esta misma, gracias a mis amigos que a lo largo de mi carrera estuvieron conmigo en las buenas y en las malas y sobre todo gracias a mis asesores de tesis el Dr. Gustavo Rangel Porras y a la Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández que sin ellos este trabajo de tesis no hubiera sido posible.

Este es un momento muy especial que espero perdure en el tiempo, no solo en la mente de las personas a quienes agradecí, sino también a quienes invirtieron su tiempo para leer este proyecto de tesis, a ellos asimismo les agradezco con todo mi ser.

DECLARATORIA

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del trabajo titulado “Recuperación de Plata de Efluentes de Cianuración con Materiales Mesoporosos Modificados con Fe_3O_4 de Bajo Costo” realizado por el C. Ángel Javier Alvarado Roa, alumno del Programa de Licenciatura en Químico de la DCNyE de la Universidad de Guanajuato. La Tesis mencionada se realizó para la obtención del título de Licenciado en Químico.

Se agradece a la Universidad de Guanajuato por el soporte financiero mediante el Proyecto Institucional 2018 titulado “Recuperación de Plata de Efluentes de Cianuración con Materiales Mesoporosos Modificados con Fe_3O_4 de Bajo Costo” y al LICAMM-MEB (Laboratorio de caracterización de materiales y minerales del Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología) a través del Dr. Raúl Miranda Avilés y la Q. Daniela Moncada por su ayuda en los análisis de MEB realizados en este trabajo.

Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández
Asesor de Tesis

Dr. Gustavo Rangel Porras
Co-Director

CONTENIDO

	PÁGINA
Resumen	i
Relación de Figuras	ii
Relación de Esquemas	iv
Relación de Tablas	iv
Capítulo I	
Introducción	1
Justificación	5
Hipótesis del trabajo	5
Objetivo general	6
Objetivo específico	6
Capítulo II	
2.1.	8
2.2.	12
2.3.	16
2.3.1.	16
2.3.2.	20
2.3.3.	22
Capítulo III	
3.1.	24
3.1.1.	24
3.1.2.	24
3.2.	25
3.3.	25
3.4.	25
3.5.	26
3.5.1.	26
3.5.2.	26
3.5.3.	26
3.5.4.	27
3.5.5.	27
3.6.	27
3.7.	27
Capítulo IV	
4.1.	28
4.1.1	33
4.2.	36
4.3.	42

4.4.	$N_3-Fe_3O_4$	46
	Estudios de Adsorción-Desorción de Ag(I) con la MS- N_3-	
	Fe_3O_4	
Capítulo V	Conclusiones Generales	49
Referencias		51

Resumen

El presente trabajo de tesis muestra una alternativa para la recuperación magnética de la plata, ofreciendo una alternativa a la recuperación con carbón activado, que comúnmente genera una pérdida de los valores recuperados en el proceso de cianuración por la generación y pérdida de finos en dicho proceso.

El uso de precursores de bajo costo como es el Si(OH)_4 , que podría obtenerse mediante el uso de una resina de intercambio catiónico y silicato de sodio, permitirá la obtención de sílice mesoporosa de bajo costo, la cual es modificada con grupos poliamino (triamino) que favorecerán el anclaje de la magnetita en el material denominado $\text{MSN}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

La caracterización físico-química de la $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$, se realizó mediante FTIR, RMN CPMAS de ^{29}Si y ^{13}C , SEM-EDS, DRX y estudios de fisisorción de nitrógeno. Estas técnicas permitieron garantizar la presencia de los grupos etilen-triamino y de la magnética en el material, observándose la distribución homogénea de esta en la superficie de la $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Se evaluó la capacidad de adsorción-desorción de la plata con la $\text{MSN}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$, observándose una adsorción favorable con una capacidad de carga de 86.21 mgg^{-1} y un ΔG de -1.26 KJmol^{-1} . El mecanismo de adsorción observado, involucra tanto los procesos de difusión intraparticular como de difusión externa.

La capacidad de adsorción-desorción de la plata en el material evaluado hasta 5 ciclos, mostró una alta capacidad de adsorción, de hasta un 80% en el quinto ciclo, sin embargo la desorción evaluada con NaCN fue moderada de un 40 %, por lo que se requiere evaluar otros sistemas que permitan la recuperación cuantitativa de la plata adsorbida en la $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

RELACIÓN FIGURAS

Figura 1.1	(a) Divisas generadas en millones de dólares por la industria minero-metalúrgica. (b) Empleos directos generados por la industria minero-metalúrgica en México.	2
Figura 1.2	Producción de metales y minerales en México durante el 2016.	2
Figura 2.1	SBA-15 N, N, O donadora para la recuperación de metales pesados divalentes.	14
Figura 2.2	Caracterización de los materiales mesoporosos obtenidos a partir de los alcóxidos derivados del etilenglicol mediante el proceso Sol-Gel hidrolítico.	18
Figura 2.3	Zeolitas sintetizadas a partir de aluminatranos (alcóxidos derivados de la isopropanolamina).	19
Figura 2.4	a) Efecto del pH en la distribución del tamaño de poro en los MMS obtenidos a partir de Silicato de sodio. b) SEM de los MMS derivados del Silicato de sodio sintetizados a pH=6 c) SEM de los MMS derivados del Silicato de sodio sintetizados a pH=10	20
Figura 2.5	a) MMS obtenidos a partir de silicato de sodio SEM del material añejado a 25°C b) MMS obtenidos a partir de silicato de sodio SEM del material añejado a 100 °C c) Espectros de RMN CP-MAS ²⁹ Si de los materiales añejados a 25,60 y 100°C.	21
Figura 2.6	a) DRX a ángulo bajo de los materiales sintetizados con relaciones: a)(NaSi)100E0; b) (NaSi)70E30; c) (NaSi)50E50; d) (NaSi)30E70 y e) (NaSi)0E100. b) Propiedades Texturales de los materiales sintetizados con diversas relaciones (NaSi)100-XEX	22
Figura 4.1	FTIR comparativo de la MS-N ₃ y la MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄	28
Figura 4.2	a) Espectro de RMN CP-MAS de ¹³ C b) Espectro de RMN CP-MAS de ²⁹ Si.	29
Figura 4.3	DRX en polvo de la Fe ₃ O ₄ y la MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄	30
Figura 4.4	SEM-EDS de la MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄	30
Figura 4.5	a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ b) Distribución del tamaño de poros, mediante el modelo de BJH.	32
Figura 4.6	Representación de un material mesoporoso funcionalizado (análogo a la MS-N ₃) y esquema del “efecto de compuerta” molecular.	33
Figura 4.7	Tubo de Davis, concentrador magnético de minerales	34
Figura 4.8	a) Magnetita sintetizada recuperada con un imán b) MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄ recuperada con un imán c) Magnetita concentrada en el tubo de Davis d) MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄ concentrada en el tubo de Davis.	35
Figura 4.9	a) Isotermas de adsorción de Ag con la MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄	36

	b) Porcentaje Remoción de Ag.	
Figura 4.10	Ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir y Freundlich.	41
Figura 4.11	Coefficiente de reparto (R_L) a diferentes concentraciones iniciales de Ag (I)	41
Figura 4.12	Ajuste de los datos experimentales de adsorción de Ag(I) con la MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄ al modelo de adsorción de Temkin.	41
Figura 4.13	Pasos de adsorción de una molécula en una superficie.	42
Figura 4.14	a) Ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de segundo pseudo orden	44
	b) Ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de primer pseudo orden	
Figura 4.15	Ajuste de los datos experimentales a los modelos de Difusión	45
	a) Difusión Externa	
	b) Difusión intra-particular	
Figura 4.16	Estudios de desorción de la Ag de la MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄ con HNO ₃ .	46
Figura 4.17	Estudios de desorción de la Ag de la MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄ con CN ⁻	47
Figura 4.18	Ciclos de adsorción-desorción de plata	48

RELACIÓN DE ESQUEMAS

Esquema 1.1.	Proceso de Beneficio de Plata y Oro de sus Minerales.	3
Esquema 1.2.	Propuesta de trabajo para el proyecto de investigación.	6
Esquema 2.1.a	(a) Adsorción de analitos en partículas sólidas magnéticas modificadas. (b) Partículas de magnetita modificadas con grupos ácido y amino terminales.	13
Esquema 2.2	Estructura de los alcóxidos de silicio derivados de polioles y sílice.	17

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 2.1	Estudios de Sílices MS Modificadas como Adsorbentes de Cationes.	11
Tabla 2.2	Adsorbentes magnéticos utilizados para la recuperación de metales.	14
Tabla 4.1	Concentración Magnética de Minerales	34
Tabla 4.2	Funciones matemáticas de algunos modelos de adsorción (isotermas).	39
Tabla 4.3	Parámetros experimentales del ajuste de los datos de adsorción de Ag (I) a los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin.	40
Tabla 4.4	Modelos Cinéticos de adsorción	43
Tabla 4.5	Parámetros cinéticos	43
Tabla 4.6	Constantes de difusión de Ag en la MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄	45

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La industria minero-metalúrgica en México y en el mundo sigue siendo una de las principales fuentes de inversión y crecimiento económico. En México esta industria representó en el 2017, el 2.5% del Producto Interno Bruto (PIB) Nacional y el 8.37% del PIB Industrial de acuerdo al INEGI [1]; nuestro país se muestra como el 5 lugar de mayor inversión minera en el mundo y es el segundo productor de plata, bismuto y fluorita a nivel mundial. De acuerdo a la Cámara Minera de México (CAMIMEX), el valor de la producción minero-metalúrgica en el 2017 en el país fue de 241.7 mil millones de pesos, estas cifras muestran la importancia socio-económica que representa el sector minero-metalúrgico en nuestro país.

La industria minero-metalúrgica se posiciona en el sexto lugar de generación de divisas en el país, generando en el 2017 17489 millones de dólares, esta industria es la cuarta industria más importante generadora de divisas en el país (Figura 1.1a). Como es de esperarse, también representa una fuente importante de empleos, generándose en el 2017 371 mil 556 empleos directos, estos representan un aumento del 4.8% de los empleos generados en el 2016 (Figura 1.1 b), estas tendencias como ya se mencionó muestran la importancia de la industria minero-metalúrgica en el país.

Dentro de los productos minero-metalúrgicos más importantes que se produjeron en el país en el 2017, se encuentra la producción de oro que represento el 32% del valor total de la producción minero-metalúrgica del país, seguida del cobre y la plata, que representaron el 22.3 y 17.3 % respectivamente (Figura 1.2), estos valores muestran la importancia que representa la producción de oro y plata en nuestro país.

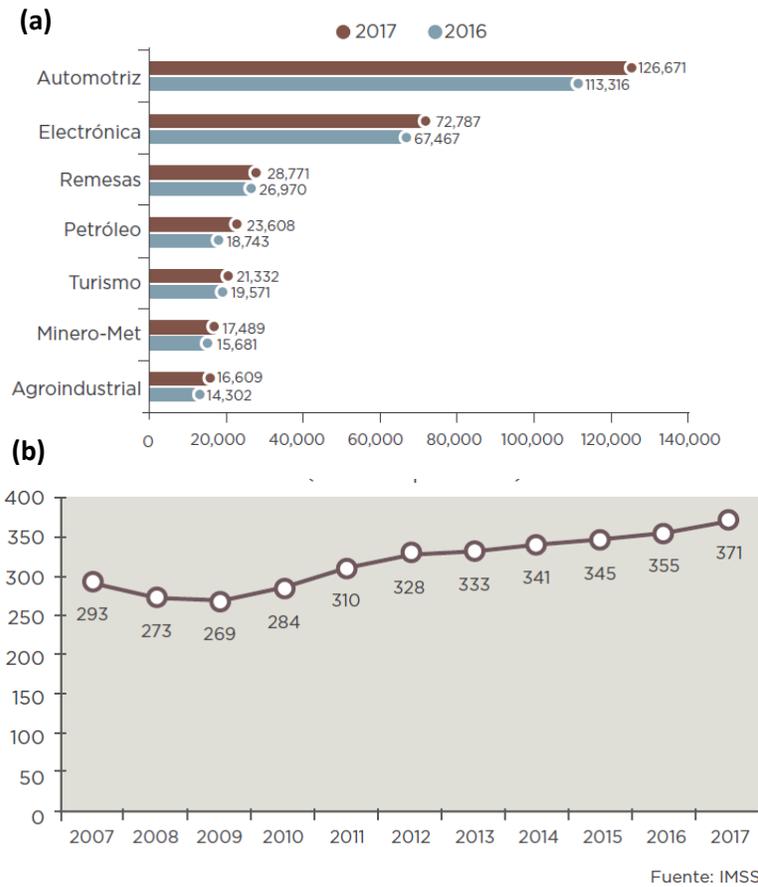


Figura 1.1. (a) Divisas generadas en millones de dólares por la industria minero-metalúrgica y (b) Empleos directos generados por la industria minero-metalúrgica en México.

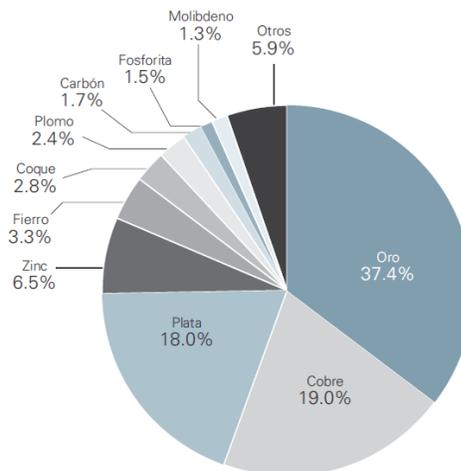
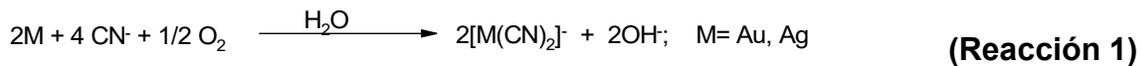
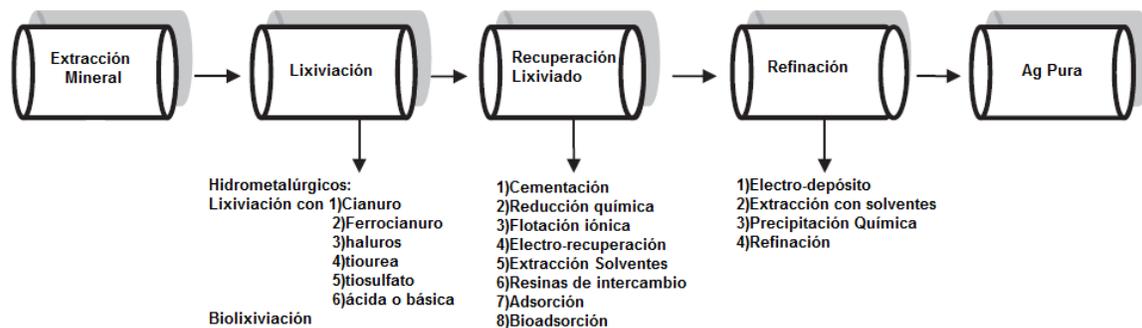


Figura 1.2. Producción de metales y minerales en México durante el 2016 (en base a una producción total de \$234282 millones de pesos) [1].

En México la extracción de oro y plata de sus minerales, es convencionalmente realizado mediante el bien conocido proceso de cianuración, el cual consiste básicamente en colocar durante un periodo de tiempo determinado (hasta 72hrs), la mena en contacto con una disolución básica de NaCN en presencia de O_2 , el cual puede provenir de un sistema simple de aireación. La disolución del metal puede expresarse de acuerdo a la Reacción 1. [2]



El esquema 1.1, muestra los pasos que convencionalmente suelen utilizarse para la recuperación de la plata y/o el oro de sus minerales dentro del proceso. La recuperación del ión metálico lixiviado es un proceso que puede realizarse mediante diversas metodologías que involucran desde la cementación, precipitación química, electro recuperación, extracción con disolventes, el uso de resinas de intercambio, adsorción y bioadsorción [3-8]; todas estas metodologías presentan ventajas y desventajas. La selección de la técnica de recuperación depende de la naturaleza del lixiviado, la concentración de la plata presente en este así como la presencia de iones que causen impurezas entre otras.



Esquema 1.1 Proceso de Beneficio de Plata y Oro de sus Minerales.

Industrialmente en México y en el mundo una de las metodologías más usada para la recuperación del oro y la plata de sus lixiviados es la adsorción en

carbón activado, proceso mejor conocido por sus siglas en inglés como CIL (carbon in leach); entre las ventajas que este proceso ofrece es el costo moderado del adsorbente así como la simplicidad del proceso.

En general este proceso consiste en dejar en contacto el adsorbente (carbón activado) con el efluente de lixiviación, comúnmente, efluentes de cianuración; dicho contacto puede realizarse en columnas de lixiviación o en tanque agitado de los cuales el carbón es recuperado en tamices por decantación. La simplicidad de este proceso es lo que lo hace tan atractivo para la industria, sin embargo la principal desventaja que este ofrece, es el desgaste del carbón en dichos tamices que producen partículas finas de carbón con valores metálicos adsorbidos, dichas partículas finas se pierden en la mayoría de los casos ocasionando una pérdida considerable de los valores en el proceso, por ejemplo la IAMGOLG's Essakane en Burkina Faso, reporta una formación de finos al mes de 23.5 ton que corresponden a una pérdida de 1938 g/ton de plata mensualmente [9]. La recuperación de estos finos en algunas plantas en el mundo es realiza mediante una serie de circuitos de decantación y filtros-prensa, que frecuentemente son difíciles de operar por el tamaño fino del carbón activado. En México, la formación de finos en el proceso de carbón en pulpa mejor conocido como CIL, representa una pérdida considerable de los valores metálicos en los procesos de cianuración, muy específicamente en la Unidad Minero-Metalúrgica de Palmarejo, se tiene una formación de 5-6 ton diarias de finos que al mes corresponden a 180 ton de carbón al mes, estos datos, muestran que esta problemática es común en la industria minero-metalúrgica de todo el mundo.

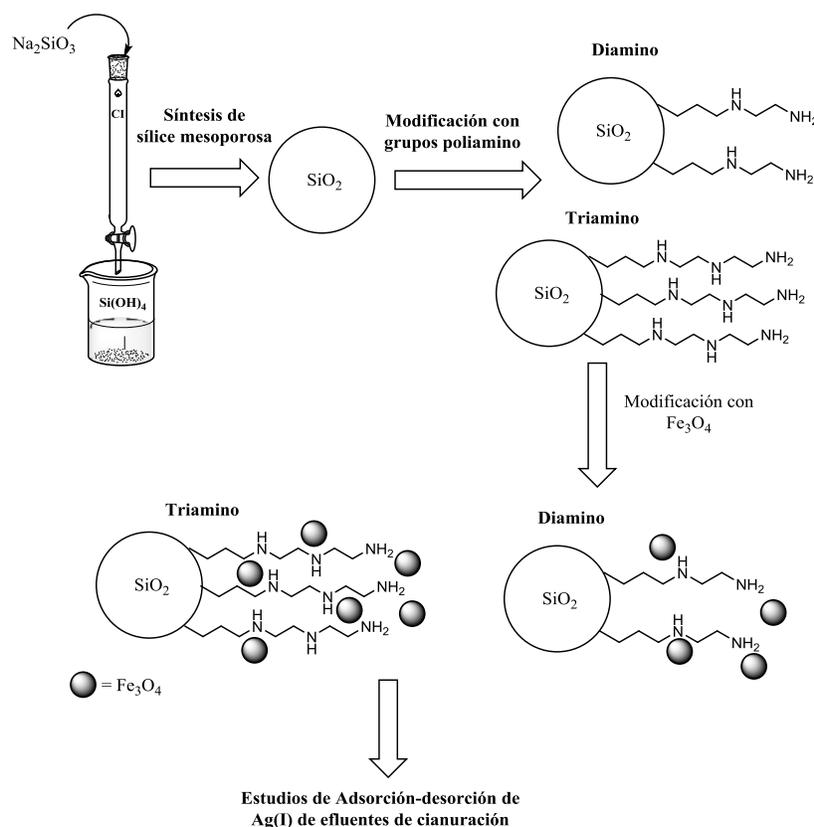
En este sentido, la búsqueda de alternativas que permitan eliminar la generación de finos de estos procesos, es de interés en la metalurgia. El presente trabajo sugiere el uso de materiales magnéticos de sílice como una alternativa al carbón activado y su recuperación por concentración magnética.

Justificación

El presente protocolo de investigación, muestra una alternativa para la recuperación magnética de la plata de las soluciones ricas de cianuración de los procesos de recuperación de metales, lo que eliminara la perdida de dichos valores mediante su actual recuperación con carbón activado, permitiéndose así la disminución de las pérdidas de dichos valores en los procesos de cianuración.

Hipótesis del Trabajo

El uso de precursores de bajo costo como es el $Si(OH)_4$, que podría obtenerse mediante el uso de una resina de intercambio catiónico y silicato de sodio, permitirá la obtención de sílice mesoporosa, la cual podrá modificarse con grupos poliamino (triamino) que favorecerán el anclaje de la magnetita en el material, generando un material de silica mesoporosa con propiedades magnéticas ($MSN_3-Fe_3O_4$) (Esquema 1.2). El material $MSN_3-Fe_3O_4$, permitirá la recuperación efectiva de plata y oro de los efluentes de cianuración y podrá recuperarse por concentración magnética, este proceso eliminará las pérdidas de adsorbente con plata que se generan en dicho proceso con el carbón activado, eliminando así una pérdida de hasta 1931g/Ton de plata mensualmente.



Esquema 1.2. Propuesta de trabajo para el proyecto de investigación.

Objetivo General

Evaluar la capacidad de adsorción-desorción de plata del material de bajo costo denominado $\text{MSN}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ sintetizado mediante precursores de bajo costo como es el Si(OH)_4 , poco convencional para la síntesis de mesoporosos de sílice; así como evaluar la factible recuperación de dicho material mediante concentración magnética.

Objetivo Específico

- I. Sintetizar sílice mesoporosa utilizando como precursor de sílice al Si(OH)_4 y modificar dicha sílice mediante técnicas de post-síntesis con grupos funcionales triamino, denominado como MSN_3 .

- II.** Caracterizar la sílica MSN_3 , mediante técnicas de FTIR, fisisorción de N_2 , TEM, SEM y RMN CPMAS ^{13}C y ^{29}Si .
- III.** Modificar las sílices mesoporosas poliamino funcionalizada con magnetita ($MSN_3-Fe_3O_4$).
- IV.** Caracterizar el contenido de magnetita en los materiales
- V.** Determinar la factible recuperación por concentración magnética de las sílica $MSN_3-Fe_3O_4$.
- VI.** Evaluar la capacidad de adsorción-desorción de plata del material $MSN_3-Fe_3O_4$ en disoluciones sintéticas de plata.
- VII.** Evaluar la capacidad de adsorción-desorción de plata del $MSN_3-Fe_3O_4$ en efluentes de cianuración de minerales (Mena de Palmarejo).
- VIII.** Determinar la selectividad del material hacia la plata en el efluente de cianuración

Capítulo II

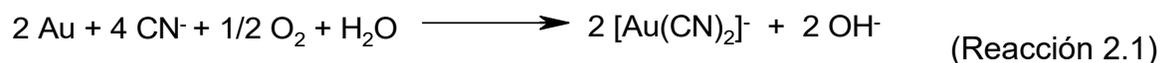
Procesos de Extracción de Oro y Plata de sus Menas

2.1 Proceso de Cianuración

El beneficio de minerales de oro y plata, es la principal actividad minera en el Estado de Guanajuato; los principales métodos para el beneficio-extracción de estos metales son la flotación y la cianuración. En general los esquemas de flotación son utilizados para el beneficio de oro nativo y son relativamente simples; este proceso incluye etapas como: a) molienda en presencia de un promotor (A-404, A-31), b) acondicionamiento por espacio de 5 a 10 minutos con 50-300 g/ton de $CuSO_4$, c) flotación a 35-40% de sólidos en peso en presencia de 25-50 g/ton de xantato amílico de potasio (XAP) y 60 g/ton de espumante. El $CuSO_4$ usado durante la flotación de oro libre, puede aumentar la recuperación del metal, reactivando aquellas partículas que se encuentran empañadas o bien estabilizando la espuma de manera que el oro acarreado entre los intersticios de burbujas no se pierda al emerger éstas a la interface líquido-aire [2,3, 10-15].

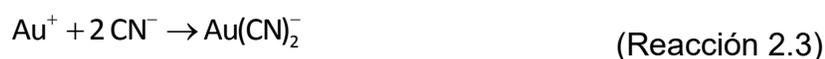
La presencia de plata durante la flotación de oro ejerce un efecto positivo, tal y como lo sugiere Deveter y col. en sus experimentos de flotación con placas de plata-oro [2]; asimismo la morfología del oro libre puede afectar su habilidad para fijarse a las burbujas de aire, la cual generalmente se presenta como placas con una gran cantidad de crestas y valles. [2,10] Es importante señalar que el beneficio de estas menas mediante procesos simples de flotación, solo puede realizarse en el caso del metal se presente libre o como asociación secundaria, y dado al hecho que en la actualidad la mayor parte de oro presente en las diversas menas del mundo se encuentra en forma de asociaciones complejas a minerales carbonatados, óxidos de cobre y sulfuros, casos en los cuales este proceso es poco viable o de bajo rendimiento.

El segundo proceso y el más utilizado en México y en la mayor parte del mundo para la extracción del oro y la plata de sus menas; es el llamado **proceso de cianuración**, el cual de acuerdo a Habashi, la viabilidad de la disolución del oro y plata por cianuro fue primeramente demostrada por Forrest y MacArthur [3,12]. Este proceso es relativamente simple y económico, consiste únicamente en colocar durante un tiempo determinado (hasta 72 h), la mena en contacto con una disolución básica de NaCN en presencia de O_2 , que puede provenir de un sistema simple de aireación. La disolución del metal puede expresarse de acuerdo a la Reacción 2.1.

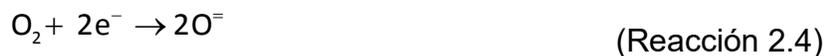


El mecanismo de esta reacción es de una naturaleza electroquímica [12] en la cual el oxígeno es reducido a iones hidroxilo y peróxido de hidrógeno, mientras que el oro se oxida y compleja con los iones cianuro del sistema. Las reacciones involucradas en este sistema se muestran en las Reacciones 2.2-2.5.

Reacciones Anódicas del Proceso de Cianuración:



Reacciones Catódicas del Proceso de Cianuración:



Además de las reacciones de interés también ocurren un gran número de reacciones colaterales las cuales básicamente causan la pérdida del cianuro (cianicidas). Especies tales como el ion sulfuro, antimonio y arsénico retardan la disolución de metales preciosos [13]. Por otro lado, las sales de metales como el

plomo y talio en concentraciones de 10 mg/L, incrementan la velocidad de disolución del oro [14].

Como puede observarse, el proceso de cianuración es altamente dependiente de las impurezas y condiciones de operación. De acuerdo a Habashi, el mecanismo controlante de la velocidad de disolución es la difusión a través de la capa límite, y por ende dependiente o función de la concentración de oxígeno y cianuro en la disolución [12]. En general, este proceso, es comparativamente simple y aplicable a muchas menas que contienen oro y plata; sin embargo, la velocidad de disolución del proceso es relativamente lenta, requiriéndose tiempos de residencia de hasta 96 horas. Una cianuración efectiva depende de mantener y conseguir condiciones tales como: liberación adecuada, concentraciones de cianuro y oxígeno suficientemente altas, y un medio alcalino de pH alto que evite la hidrólisis y descomposición del cianuro por efecto del CO_2 y/o presencia de matrices ácidas.

La segunda fase en la recuperación del oro y/o plata de sus menas, involucra la recuperación de este de sus lixiviados, esta fase puede realizarse por diferentes procesos como son cementación, reducción química, flotación iónica, electro-recuperación, extracción con disolventes, resinas de intercambio iónico, adsorción y bioadsorción, todas ellas ofrecen ventajas y desventajas en el proceso, sin embargo industrialmente las técnicas más comunes utilizadas para la recuperación del oro y la plata de sus lixiviados son: 1) Procesos de adsorción con carbón activado (CIL), la cual se utiliza principalmente cuando la solución rica de cianuración (lixiviado) presenta altas concentraciones de oro-plata y 2) Proceso Merri-Crowell (Cementación con Zn) la cual es utilizada para lixiviados con concentraciones moderadas a bajas de oro-plata [2-4].

Como ya se mencionó, uno de los problemas que presenta la recuperación del oro-plata por CIL, es la pérdida de los valores ocasionado por la generación de finos del material que son poca veces recuperados. En este sentido, el uso de sílices mesoporosas como adsorbente de contaminantes tales como: fármacos,

alcanos, iones metálicos o aniones es bien conocido [16,17]. La Tabla 2.1, resume algunos estudios de remoción de cationes con sílices mesoporosas modificadas con diversos grupos funcionales.

Tabla 2.1. Estudios de Sílices MS Modificadas como Adsorbentes de Cationes [16,17]

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

Debe mencionarse, que la modificación de la MS con diversos grupos funcionales, favorece la selectividad de esta por los diversos cationes a adsorber [16], dicha modificación se puede realizar mediante co-condensaciones durante la síntesis del material o bien por técnicas de condensación posteriores a la

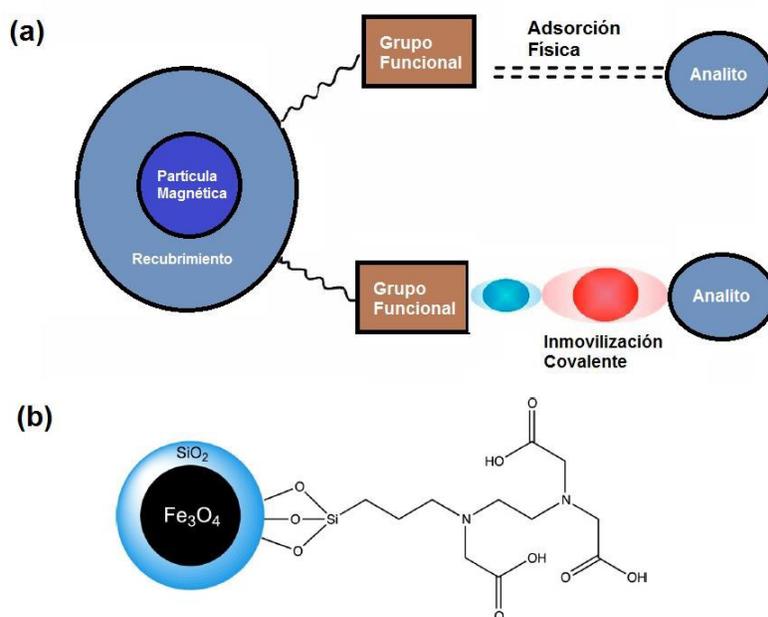
síntesis de la MS (técnicas de post-síntesis) [16-17-22]. La principal desventaja que muestran la MS y MS-modificada como adsorbente de contaminantes, es el costo de los precursores de la red, que suelen ser trimetoxisilanos altamente costosos.

2.2. Recuperación de Plata por Adsorción

Además del carbón activado, se han evaluado para la recuperación de la plata de sus lixiviados principalmente provenientes de desechos electrónicos, algunos otros adsorbentes como zeolitas, arcillas naturales, resinas modificadas, nanotubos y nanoesferas de carbono, bio-adsorbentes y ***sílice modificada*** [4]. La Tabla 2, resume los adsorbentes que se han evaluado para la recuperación de la plata de soluciones de lixiviación, como es de esperarse la presencia de sílice modificada con diversos grupos funcionales tales como mercapto y disulfuro son reportados [4,6-9], entre las ventajas que suele ofrecer la sílice como adsorbente es una rápida sorción, estabilidad física y química, así como una nula hinchazón con el contacto con los disolventes y una alta selectividad dependiendo del grupo modificante utilizado [4,16]. Pese a las ventajas que la sílice como adsorbente y otros adsorbentes (resinas) suelen ofrecer, estos se han utilizado principalmente para la pre-concentración y detección de iones metálicos de efluentes acuosos a nivel laboratorio, esto en gran parte debido al costo de estos materiales que los hace poco atractivos a nivel industrial.

Recientemente en los últimos años se han estudiado los nano-materiales híbridos magnéticos como adsorbentes en la recuperación de iones metálicos, estos se han propuesto como una alternativa en la hidrometalurgia para la recuperación de metales preciosos principalmente (Pd, Pt, Rh, Ag y Au) y tierras raras de *procesos de recuperación de desechos electrónicos* [23-33]. Estas propuestas implican el uso de un material nano-estructurado magnético como Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$, $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ entre otros; estos materiales suelen ser

recubiertos con una película de un surfactante, polímero o silica como una película protectora y que favorezca la modificación de la superficie del magneto con diversos grupos funcionales que otorgan la selectividad al ion metálico de interés (Esquema 2.1) [26]. El principio de estos materiales, es la adsorción del ion metálico con el grupo funcionalizante que puede realizarse mediante una adsorción física o una inmovilización covalente, tal y como se muestra en el Esquema 2.1.



Esquema 2.1. (a) Adsorción de analitos en partículas sólidas magnéticas modificadas; (b) Partículas de magnetita modificadas con grupos ácido y amino terminales.

Una de las ventajas que muestran los recubrimientos con sílice, es la facilidad del anclaje de una gran diversidad de grupos funcionales mediante la condensación de diversos alquil-arsilanos. [16,26, 28].

Recientemente se ha planteado el uso de MS tipo SBA-15, modificada con magnetita y grupos quelantes N,N,O donadores (Figura 2.1) para la recuperación de trazas de $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ y $\text{Zn}(\text{II})$ en disoluciones acuosas, este trabajo

muestra la posibilidad del uso de este tipo de materiales en la recuperación de metales [34].

El uso de sílice magnética y materiales magnéticos para la recuperación de metales ha mostrado un interés especial en la hidrometalurgia, la Tabla 2.2 muestra algunos materiales magnéticos que se han propuesto para la recuperación de diversos metales pesados de efluentes acuosos [35], dichos materiales comprenden en su mayoría magnetita soportada o recubierta con sílice modificada con diversos grupos funcionales como amino, tiol, azol, entre otros.

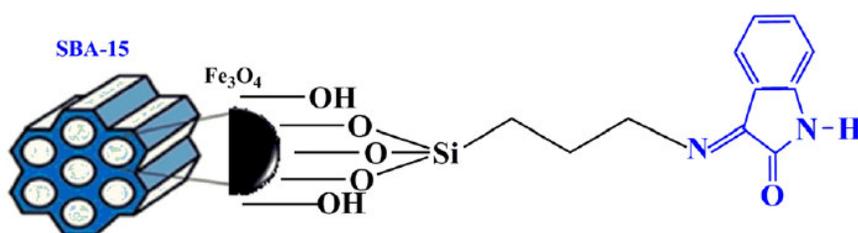


Figura 2.1. SBA-15 N, N, O donadora para la recuperación de metales pesados divalentes

Tabla 2.2. Adsorbentes magnéticos utilizados para la recuperación de metales

Analito	Adsorbente	Elución	Máxima Capacidad de Carga
Pt Pd Rh	Fe_3O_4	-	3.0 μmolg^{-1} 2.8 μmolg^{-1} 4.2 μmolg^{-1}
$[Au(Cl)_4]^-$	Fe_3O_4 sintética y natural	-	4.4 μmolg^{-1} 5.0 μmolg^{-1}
Pd(II) Rh(III) Pt(IV)	Fe_3O_4 nano-partículas	HNO_3 0.5 M extracción simultanea $NaHSO_3$ 1M para Rh(III) $NaClO_4$ 0.5 M para Pt(IV)	0.103 μmolg^{-1} 0.149 μmolg^{-1} 0.068 μmolg^{-1}
Pd Rh	Fe_3O_4 nano-partículas	HCl 1M	27.3 mgg^{-1} 31.8 mgg^{-1}
Au	Composito de Fe-C	-	0.52 gg^{-1}
Au^{3+} Ag^+	Compositos magnéticos nano-estructurados de grafito	-	7.92 mgg^{-1} 7.88 mgg^{-1}

$[Au(CS(NH_2)_2)_2]^+$	Nanopartículas de magnetita impregnadas en silica	Amonia	-
$[Au(Cl)_4]^-$	Nanopartículas de magnetita impregnadas en silica modificada con grupos tioles	Tiourea + 1M HCl	115 mgg^{-1}
Au(III)	Microesferas de silice-magnetita tiol funcionalizadas	1 M tiourea + 5% HCl	43.7 mgg^{-1}
Au Pd Pt	$Fe_3O_4@SiO_2$ funcionalizadas con 4-aminobenzo-15 corona-5-éter	2% tiourea+ 0.1M HCl	-
Ag (nanopartículas)	$Fe_3O_4@SiO_2$ funcionalizadas con polietilenamina	-	909.1 mgg^{-1}
Ag(I) Au(III) Pd(II) Pt(II)	$Fe_3O_4@$ óxido de grafeno recubiertos con silice modificada con polirrol-pilitiofeno	Tiourea+ HCl	49 mgg^{-1} 50 mgg^{-1} 45 mgg^{-1} 50 mgg^{-1}
Au	Nanopartículas $Fe_3O_4@SiO_2$ tiol funcionalizadas	1 o 2 M HCl+ 2% tiourea	84.75 mgg^{-1}
$[Pt(Cl)_6]^{2-}$	$Fe_3O_4@SiO_2$ funcionalizadas con N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano	-	74 mgg^{-1}
Au, Ag, Pt, Pd	$Fe_3O_4@SiO_2$ funcionalizadas con ditiocarbamato	-	-
Pb(II) Cu(II) Ag(I)	$Fe_3O_4@SiO_2$ funcionalizadas con poli(2-aminotiofenol)	-	78.2 mgg^{-1} 68.1 mgg^{-1} 52.3 mgg^{-1}
Ag(I)	$Fe_3O_4@Al_2O_3$ funcionalizadas con 2-mercaptobenzotiazole/ dodecilsulfato de sodio	-	11.6 mgg^{-1}
Ag (nanopattículas)	Fe_3O_4 modificada con quitosano	1%(w/v) tiourea+ 10%(v/v) HNO_3	-
Pt(IV) Pd(III)	Nanopartículas de quitosano modificadas con etilendiamina	0.4 M HNO_3 + 1M tiourea	171 mgg^{-1} 138 mgg^{-1}
Au(III)	Nanopartículas de Fe_3O_4 recubiertas con quitosano	-	59.52 mgg^{-1}
Au	Nanopartículas de Fe_3O_4 recubiertas con dipiridil amina	-	> 76 mgg^{-1}
Pd(II)	Nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas con piridina	0.5 M tiourea + 0.4 M HCl	42± 2 mgg^{-1}
Ag Cd	Nanopartículas de Fe_3O_4 recubiertas con 3-	-	10.4 mgg^{-1} 4.7 mgg^{-1}

Cu Zn	(trimetoxisilil)-1-propantioil modificado con 2-amino- 5-mercapto-3,4-tiadiazol		3.8 mgg^{-1} 5.3 mgg^{-1}
----------	---	--	----------------------------------

Sin embargo una de las desventajas que la sílice y silicas modificadas presentan, es el costo de los precursores que como ya se mencionó son alquil- arilsilano y comúnmente tetraetoxisilano (TEOS), existen algunas propuestas de síntesis para los materiales MS, que implican el uso de precursores económicos como el silicato de sodio, alcoxisilanos obtenidos a partir de sílice y el $Si(OH)_4$.

2.3. Síntesis de MMS Mediante Precursores de Bajo Costo.

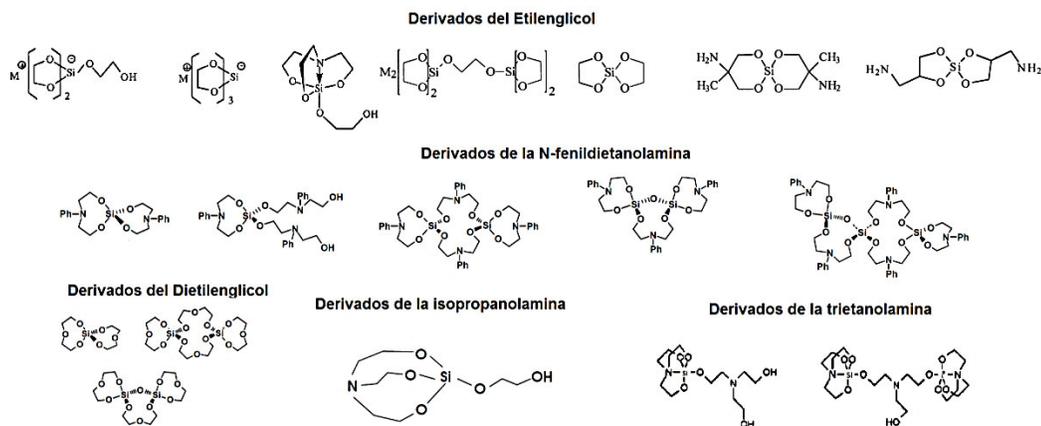
Como ya se mencionó, la principal desventaja de los MS es el alto costo de sus precursores; en este tema se han propuestos algunas alternativas que disminuyan dicho costo; entre estas propuestas se encuentra el uso de un precursor de la red del óxido de bajo costo, por ejemplo:

- I. Uso de derivados de silicio que no involucren el proceso directo.
- II. Uso de silicato de sodio.
- III. Uso de una mezcla de silicato de sodio-TEOS o un alquil, aril silano.
- IV. Uso de $Si(OH)_4$ como precursor de la red.

2.3.1.- Síntesis de MS a partir de derivados de silicio que no involucran el proceso directo.

Se han reportado las síntesis de derivados de silicio tipo espirosilicatos a partir de sílica y polioles; tales como el etilenglicol [37,38], dietilenglicol[36,40], trietanolamina [39], dietanolamina [36], N-fenildietanolamina [36,40], tri-

isopropilamina [42,43], 3-amino-1,2-propanodiol y 2-amino-2metil-1,3-propanodiol [43] en medio básico. Algunos de estos derivados de silicio han sido utilizados como precursores de MMS. El esquema 2.2, muestra las estructuras de estos derivados.



Esquema 2.2. Estructura de los alcóxidos de silicio derivados de polioles y sílice.

Los alcóxidos derivados de polialcoholes, como precursores de MMS, presentan la ventaja de eliminar en el proceso Sol-Gel un polialcohol que suele ser un agente bio-protector de bio-moléculas o fármacos así como el hecho de que el poliol permite la eliminación de catalizadores (ácidos o básicos), en el proceso Sol-Gel [44-47]. Muy específicamente los derivados del etilenglicol, han sido utilizados como precursores de MMS vía Sol-Gel clásico, utilizando HCl como catalizador de hidrólisis, estos materiales presentaron altas áreas superficiales de alrededor de $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, así como una distribución de poros mono-modal de 5.5-5.7 nm, con tiempos de gelación largos que van desde las 8 h hasta los 20 min [45-47]. La Figura 2.2 muestra la caracterización de estos materiales por adsorción-desorción de N_2 , SEM y TEM; en esta figura se puede observar materiales con isothermas tipo IV y H2, así como una estructura porosa ordenada y morfologías de esferas agregadas. [45-47].

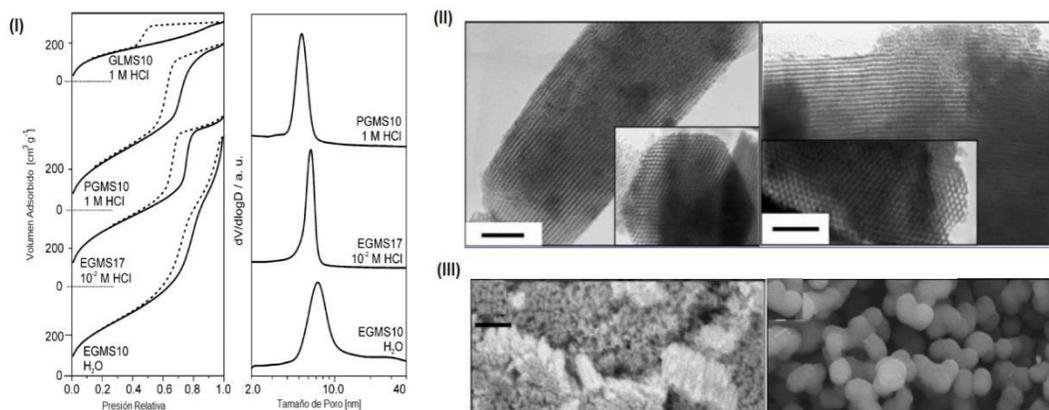


Figura 2.2. Caracterización de los materiales mesoporosos obtenidos a partir de los alcóxidos derivados del etilenglicol mediante el proceso Sol-Gel hidrolítico. (I) Estudios de Adsorción-Desorción de N_2 ; (II) TEM y (III) SEM. [45-47]

Aun cuando este tipo de derivados se consideran, puedan ser excelentes adsorbentes de fármacos y biomoléculas, debido a la presencia del poliol, que potencialmente puede ejercer un efecto bio-protector en el proceso de adsorción, su aplicación en esta área no ha sido estudiada.

La síntesis de zeolitas, cerámicos y MMS a partir de los espirosilicatos derivados de la isopropanolamina y etilenglicol ha sido reportada por S. Wongkasemjit et col., en estos casos la síntesis de estos materiales se ha realizado mediante el proceso Sol-Gel y por técnicas de microondas. La Figura 2.3, muestra las zeolitas sintetizadas a partir de los derivados de la isopropanolamina y su celda unitaria. [48-52]

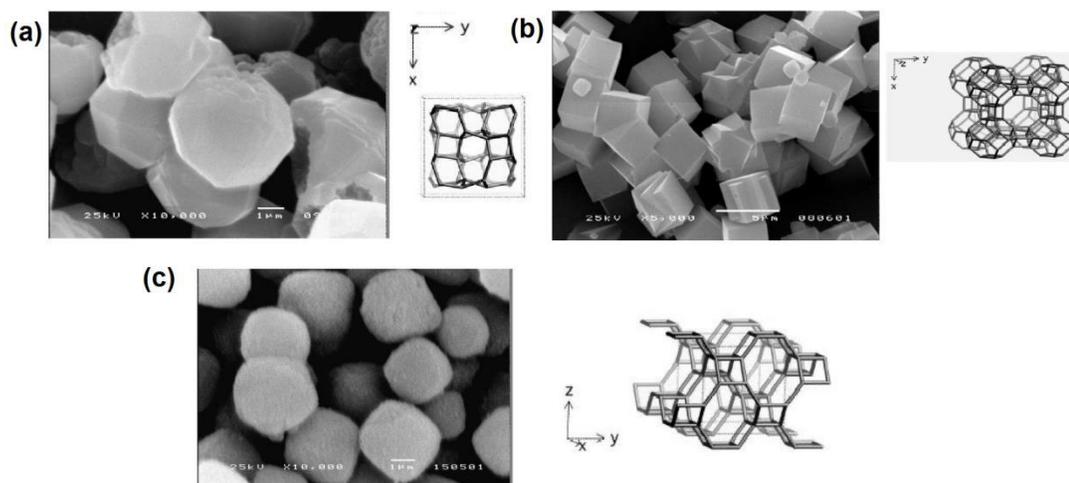


Figura 2.3. Zeolitas sintetizadas a partir de aluminatranos (alcóxidos derivados de la isopropanolamina). (a) ANA-zeolita; (b) Na-A zeolita y (c) Na-P1 zeolita. [52]

La síntesis de materiales mesoporosos tipo MCM-41 a partir de los spiro-silicatos derivados de la trietanolamina (TEA), fue reportada por Wongkasemjit et al. [49], estos materiales fueron propuestos como soportes catalíticos de $FeCl_3$, para reacciones de epoxidación; los materiales mesoporosos reportados mostraron un área superficial arriba de los $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, así como diámetros de poro promedio de 2.4-3.4 nm. [49]

Recientemente se ha reportado la síntesis de MS partir de los alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol y silice mediante procesos no-hidrolíticos; estos materiales permiten la obtención de sílices porosas con altas áreas superficiales que van de los 600 a $900 \text{ m}^2/\text{g}$ [36]. A estos materiales se les ha denominado UGM y han sido utilizados en aplicaciones de remoción de metales ($Cu(II)$ y $Cu(I)$) así como bio-reservorio de fármacos (griseofulvina). Estos materiales son el primer ejemplo del uso de metodologías no-hidrolíticas, vía condensación aldólica en la síntesis de MMS a partir de precursores tipo alcóxidos de silicio.

2.3.2.- Síntesis de MMS a partir de silicato de sodio.

Sierra y colaboradores, en 1999, reportaron la síntesis de MMS a partir de silicato de sodio, utilizando Triron X-100 como surfactante no iónico [59]. Los MMS reportados por esta metodología de síntesis mostraron áreas superficiales en un rango de 500-1000 m^2g^{-1} , así como diámetros de poro promedio de 1.5-5 nm; el tamaño del diámetro de poro en estos materiales es dependiente del pH de policondensación utilizado durante su síntesis; la Figura 2.4 muestra el efecto del pH en la distribución del tamaño del poro, en donde se muestra, que el aumento de éste es favorecido a pH de condensación altos, mientras que la estructura microporosa se favorece a pH inferiores de 6; la concentración de los iones Na^+ en el sistema muestran un efecto importante en la porosidad del material, estabilizando las estructuras micelares de los surfactantes. La morfología que estos materiales presentan es de agregados tipo ovales y espirales mesoporosos. [55,59]

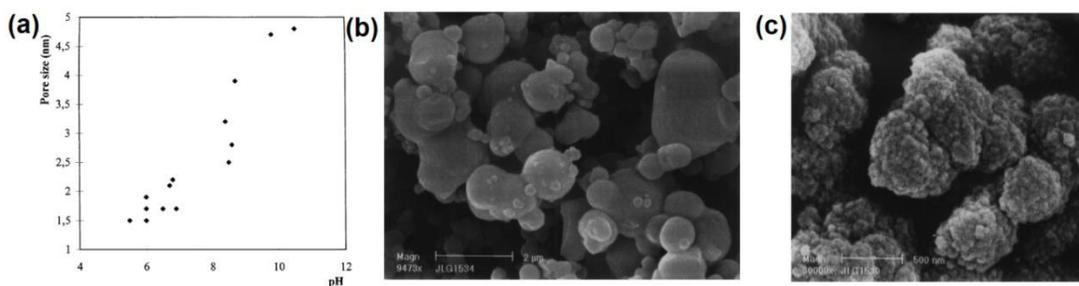


Figura 2.4. (a) Efecto del pH en la distribución del tamaño de poro en los MMS obtenidos a partir de Silicato de sodio. (b) SEM de los MMS derivados del Silicato de sodio sintetizados a pH=6 y (c) SEM de los MMS derivados del Silicato de sodio sintetizados a pH=10 [59]

Hossain y col. en el 2008 reportaron la obtención de MMS a partir de Silicato de Sodio y Jeffamine D2000 como surfactante, en donde se indica un efecto importante de la temperatura de añejamiento en la morfología del material,

reportándose la formación de agregados vesiculares, en los cuales se ve favorecida la presencia de $O_3-Si-OH$ (Q^3) en la estructura con temperaturas altas de añejamiento ($100^\circ C$) [53]. La Figura 2.5, muestra la SEM de estos materiales añejados a 25 y $100^\circ C$ así como los espectros de RMN CP-MAS ^{29}Si .

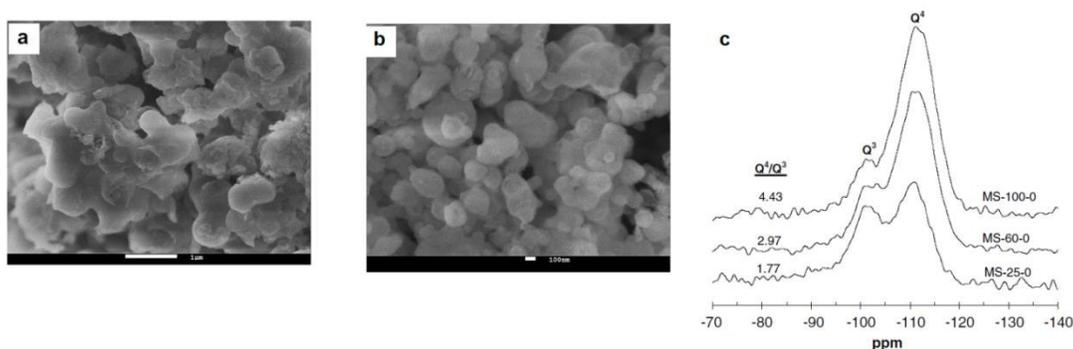


Figura 2.5. MMS obtenidos a partir de silicato de sodio (a) SEM del material añejado a $25^\circ C$; (b) SEM del material añejado a $100^\circ C$ y (c) espectros de RMN CP-MAS ^{29}Si de los materiales añejados a 25,60 y $100^\circ C$. [53]

El uso de mezclas de silicato de sodio-TEOS han sido propuestas como precursores de materiales mesoporosos, utilizando Pluronic P-123 como director de estructura a pH de 4, controlado por un buffer de acetatos; en estos trabajos se observa un favorecimiento de la estructura porosa ordenada con concentraciones de TEOS de 0-50 %, sin embargo el área superficial de estos materiales es favorecida con el uso del TEOS en la síntesis de estos materiales (Figura 2.6) [54]. Este es el primer caso en donde se muestra la síntesis de mesoporosos a partir de silicato de sodio a pH de policondensación ácidos.

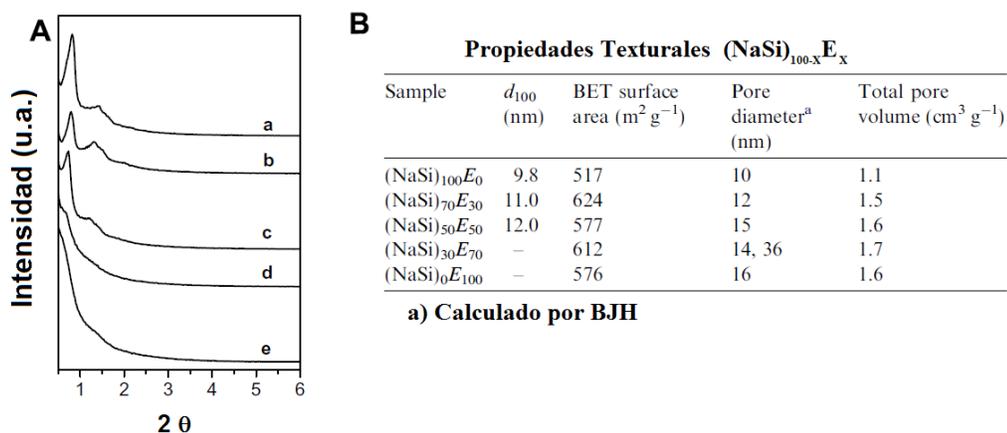


Figura 2.6. (A) DRX a ángulo bajo de los materiales sintetizados con relaciones: a) (NaSi)₁₀₀E₀; b) (NaSi)₇₀E₃₀; c) (NaSi)₅₀E₅₀; d) (NaSi)₃₀E₇₀ y e) (NaSi)₀E₁₀₀. (B). Propiedades Texturales de los materiales sintetizados con diversas relaciones (NaSi)₁₀₀-XEX [49]

2.3.3.- Síntesis de MS a partir de Si(OH)₄.

El uso del ácido silícico como precursor en la síntesis de materiales mesoporosos, ha permitido la obtención de MMS con áreas superficiales de 426 m²/g y diámetro de poro promedio en un intervalo de 3-12 nm; en estos casos el Si(OH)₄ ha sido obtenido a partir de silicato de sodio y una columna de intercambio iónico; el pH de condensación en la síntesis de estos materiales fue de 9, tanto el área superficial como el tamaño del diámetro del poro de los materiales es dependiente de la concentración de la sílice en el proceso de gelación-condensación. [55]

La obtención del Si(OH)₄ a partir del intercambio iónico de silicatos en una columna de intercambio iónico, se reportó por primera vez en 1995 por Kosuge y col., quienes reportaron la obtención de MS laminares a partir de Si(OH)₄ obtenido a partir del intercambio iónico de la ilita en una columna de intercambio iónico. Kosuge propuso el uso de diversos silicatos para la obtención del Si(OH)₄ e indica la presencia de un gran número de Si-OH en el Si(OH)₄ y oligómeros de este, favorecen las interacciones Si-Surfactante permitiendo el ordenamiento de la estructura del material [56].

El uso del Si(OH)₄ en procesos de bisilificación, ha sido utilizado para la generación de materiales porosos que adquieran la estructura porosa del biomaterial [57,58]; el ácido silícico ha favorecido la inmovilización de enzimas sin la pérdida de su capacidad enzimática; de tal forma que este precursor de sílice ha presentado gran interés en el área de biomateriales y catálisis [53]. Dentro de las ventajas que ofrece el Si(OH)₄ como precursor de la red de sílice es la eliminación del catalizador de hidrólisis y condensación en el proceso sol gel, así como un sistema de reacción totalmente acuosos; sin embargo los reportes del uso de este como precursor de la red de sílice en materiales MS es muy poca, es por ello el interés que ofrece este en la síntesis de materiales.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTACIÓN

3.1. Síntesis de MS mediante precursores de bajo costo

3.1.1.- Obtención del $Si(OH)_4$ a partir de ortosilicato de sodio y una columna de intercambio iónico.

El ácido silícico, fue obtenido a partir de ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4) grado industrial al pasar éste por una columna de intercambio iónico DOWEX 50WX8-100 y recolectando la fracción ácida de pH 1-3.

Se prepara una solución de silicato de sodio grado industrial al 25 % V (pH=11, solución patrón) y se pasan 100 mL de dicha solución a través de una columna de intercambio iónico con un diámetro interno de 4 cm y una altura de 31 cm. Se recolecta la fracción ácida de pH=1-3 y se deja añejar por 24 h.

Al término del intercambio, se lava la columna con 400 mL de agua y se deja reposar por 24 h con una solución de HCl al 5 % v/v; se lava la columna con agua, hasta la eliminación total de cloruros (prueba con $AgNO_3$). Una vez regenerada la resina, esta puede ser reutilizada para la obtención del $Si(OH)_4$.

La síntesis del MMS se realizó mediante métodos hidrotérmicos, bajo la metodología del surfactante neutro; utilizando Pluronic P-123 ($EO_{20}-PO_{170}-EO_{20}$; $PM_{av}= 5800$; Sigma Aldrich) como director de estructura. Se preparó inicialmente, una solución de P-123; disolviendo 66.2 grs del polimero en 600 mL de H_2O desionizada; dicha solución es almacenada en un frasco ámbar a 15 °C.

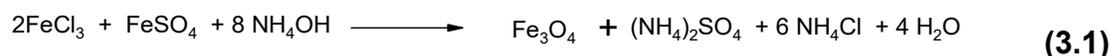
3.1.2.- Síntesis de MS a partir del $Si(OH)_4$

Se mezcla en un matraz de una boca 25 mL de la solución de P-123 por cada 50 mL de la solución añejada (24 h) de $Si(OH)_4$, obtenida por la columna de intercambio o por acidulación; la mezcla es colocada bajo un sistema a reflujo a

40-90 °C por 24 h; al término de este periodo el sólido obtenido es filtrado y colocado a reflujo bajo agitación constante con 200 mL de EtOH y unas gotas de HCl por 24 h para la extracción de la materia orgánica presente; el sólido es filtrado y secado a la estufa por 24 h a 80 °C para su uso y caracterización.

3.2. Síntesis de Fe₃O₄

La síntesis de la magnetita, se realizó mediante técnicas de precipitación de acuerdo a la reacción 3.1, en una relación 2Fe³⁺:Fe²⁺[60,61]. En un matraz de 250 mL son disueltos en 200 mL de agua 5.27 g de FeSO₄ y 2.7 g de FeCl₃ bajo agitación constante, posteriormente se ajusta el pH a 10-11 con NH₄OH y el sistema es colocado a reflujo por 24h, al término de este tiempo, es recuperada la magnetita por filtración y secada a 75°C por 12 h.



3.3. Síntesis de la MS-N₃

La modificación de la sílice con grupos tri-amino fue realizada por métodos de post-síntesis, utilizando como precursor del grupo orgánico al N¹-(3-trimetoxisililpropil) dietilentriamina (MeO)₃SiCH₂[(CH₂)₂-NH]₃-H. La modificación fue realizada con un 20% mol. En un matraz de 250 mL son suspendidos 166.66 mmol de la MS en 100 mL de etanol y se mantiene en agitación por 5 minutos, al término de este tiempo, son adicionados bajo agitación constante 33.33 mmoles del precursor y 0.5 mL de NH₄OH, el sistema es colocado bajo reflujo por 12 h. El sólido resultante es recuperado por filtración y lavado con 2 porciones de etanol de 5 mL y secado en la estufa por 12 h a 75°C.

3.4. Síntesis de la MS-N₃-Fe₃O₄

La obtención de la MS-N₃-Fe₃O₄, se realizó suspendiendo 10g de la MS-N₃ en 100 mL de agua en un matraz de 250 mL y se adicionan 1.5 g de Fe₃O₄, el

sistema es colocado a reflujo por 24 h y el sólido rojizo es recuperado por filtración y lavado con 2 porciones de 5 mL de etanol y secado a 75°C por 12 h.

3.5. Caracterización de los Materiales

La caracterización físico-química de los materiales se llevó a cabo mediante técnicas como FTIR, DRX, SEM-EDS, fisisorción de N_2 y RMN ^{29}Si

3.5.1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

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

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

3.5.2. Fisisorción de N_2

La caracterización textural de los materiales se realizó mediante el estudio de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP-2010. Las muestras fueron desgasificadas previo a su análisis a 100 °C y 8 mmHg. El área superficial fue determinada bajo el modelo de BET y el análisis de la distribución de poros se determinó mediante el modelo de BJH.

3.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización mineralógica se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido-análisis elemental (MEB-EDS) en un microscopio JOEL JSM-6610LV. Las muestras fueron recubiertas con carbono en un SPI-Module-Carbon Coater, previamente limpiadas a alto vacío a 10^{-1} Torr.

3.5.4. Difracción de Rayos X en polvo

La caracterización por DRX se llevó a cabo en muestras de polvo, en un difractómetro de rayos X modelo ULTIMA IV de RIGAKU.

3.5.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN CPMAS ²⁹Si)

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

3.6. Estudios de Adsorción de Ag(I)

La evaluación de la capacidad de adsorción de plata (I) fue realizada determinando las cinéticas de adsorción en intervalos de 10 minutos por 1 hora con soluciones estándares de AgNO₃ a diferentes concentraciones (100-500 ppm). Se colocaron 0.1 g del material con 10 mL de una solución a 100, 200, 300 o 500 mgL⁻¹ de Ag y se determinó a los tiempos antes mencionados la concentración residual de plata en la disolución mediante espectrometría de absorción atómica.

La capacidad de adsorción de la plata fue determinada mediante la ecuación 1, en donde q_t es la carga al tiempo t, C₀ y C_t, son las concentraciones de plata en la disolución iniciales y al tiempo t en mgL⁻¹, V el volumen de muestra utilizada (L) y m la masa de material utilizado en g.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

3.7. Estudios de Desorción de Ag(I)

Los estudios de desorción de la Ag(I) adsorbida en el material se realizaron colocando 0.1 g del material en 10mL de disolución a 0.5, 1 y 1.5 %w de KCN por 5, 10, 20 y 30 minutos. La cantidad de plata desorbida se cuantifico en la

disolución por espectroscopía de absorción atómica en un espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Analyst-200.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Síntesis y Caracterización de la $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$

La Figura 4.1, muestra, los espectros comparativos de FTIR de la MS-N_3 y la $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$, en donde para ambos materiales se observan las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales orgánicos, con las vibraciones a $2927\text{-}2763$ y $1589\text{-}1424\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones $\nu\text{C-H}$ y $\delta\text{C-H}$. La matriz inorgánica (SiO_2) se observa con las vibraciones a 1042.8 , 946.87 y 793.6 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones $\nu\text{Si-O}$, $\delta\text{Si-OH}$ y $\delta\text{Si-O}$ de la red.

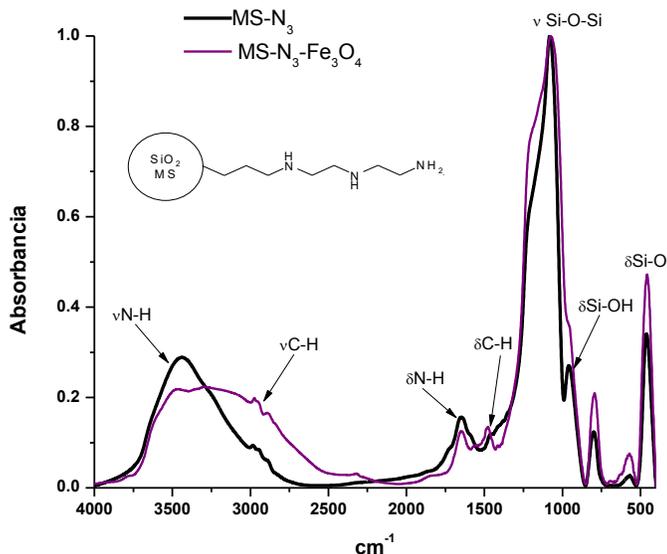


Figura 4.1. FTIR comparativo de la MS-N_3 y la $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

La caracterización por RMN CP-MAS ^{13}C y ^{29}Si en estado sólido, confirman plenamente la modificación de la red de sílice con los grupos etilen-triamino conforme a lo esperado de acuerdo a la síntesis realizada. La Figura 4.2a, muestra

el espectro RMN CP-MAS de ^{13}C , en donde puede observarse la presencia de los 7 carbonos presentes en la estructura del grupo funcional modificante, observándose el C-Si a campo fuerte a 8.86 ppm, los carbonos metilénicos de la estructura se observan a 19.88, 37.74, 39.55, 46.02 y 49.83 ppm. La caracterización del material en estado sólido por RMN CP-MAS de ^{29}Si , se muestra en la Figura 4.2 b, en donde puede observarse la presencia de los grupos T^3 a -67.92 ppm garantizado la presencia del enlace Si-C en la estructura del material; el material presenta grupos Q^2 y Q^3 , en una intensidad considerable a -101.3 y 111.54 ppm, que corresponden a los silanoles presentes en la estructura del material, estos grupos sugieren una sílice altamente hidratada, que potencialmente puede favorecer las interacciones entre el material y los agentes químicos que se desean adsorber, así mismo los grupos Q^4 de la estructura de la red se observan a 109.5 ppm.

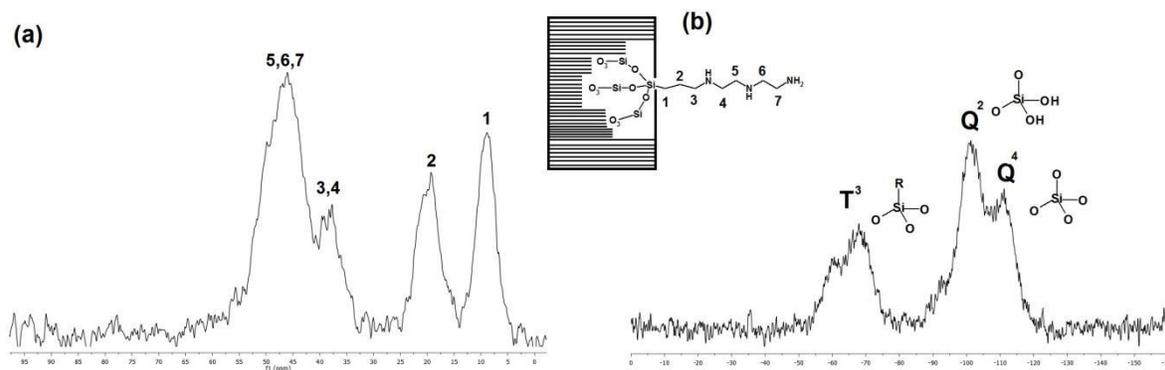


Figura 4.2. (a) Espectro de RMN CP-MAS de ^{13}C ; (b) Espectro de RMN CP-MAS de ^{29}Si .

La presencia de la magnetita en el material es identificada por DRX en polvo, en donde se puede observar claramente en la $MN-N_3-Fe_3O_4$, los planos a 2θ a 30.3, 35.67 y 62.93 correspondientes a la magnetita en el material, lo que sugiere la presencia de esta en el mismo (Figura 4.3). La SEM-EDS del material se muestra en la Figura 4.4, en donde se observa una distribución prácticamente homogénea de la magnetita (Fe) en el material.

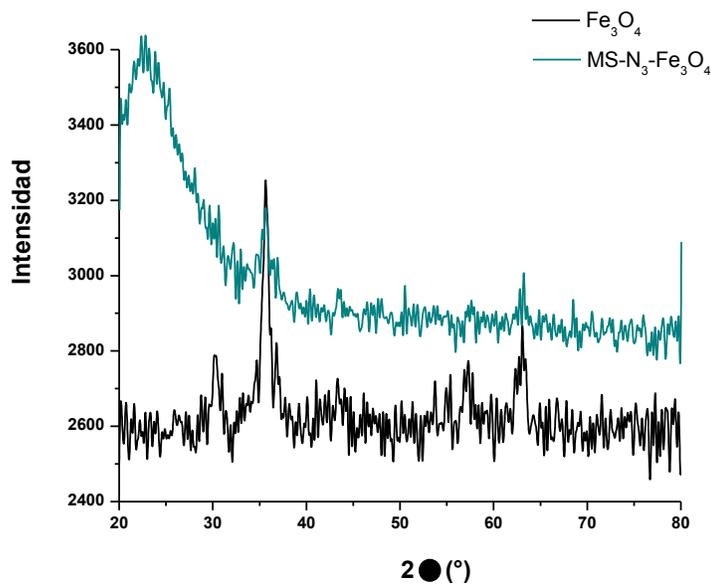


Figura 4.3. DRX en polvo de la Fe_3O_4 y la $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

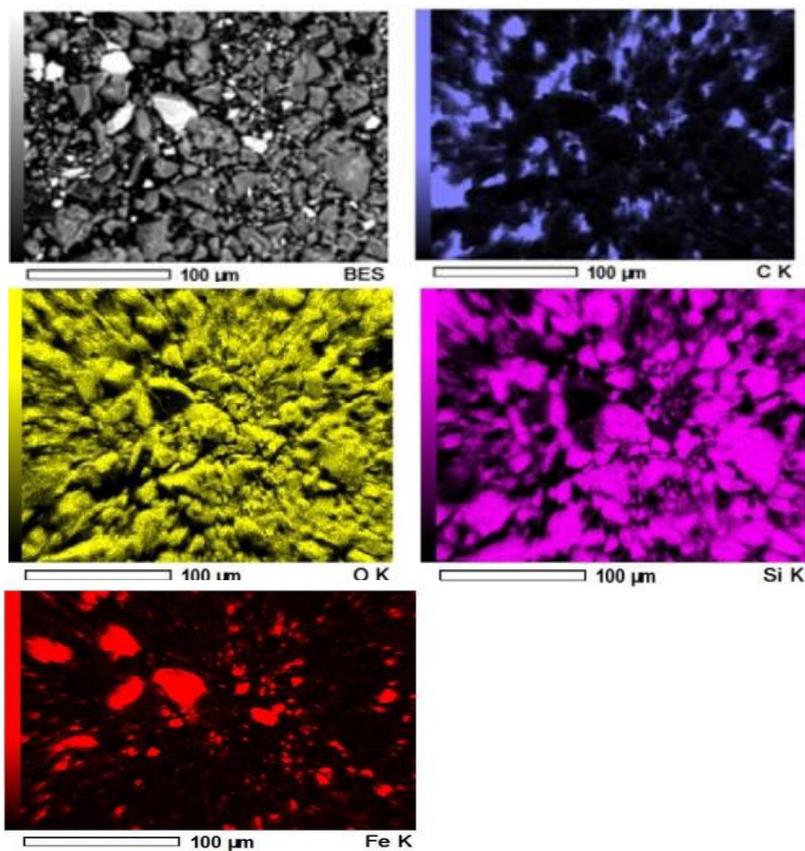


Figura 4.4. SEM-EDS de la $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

La caracterización textural de la MS-N₃-Fe₃O₄ y sus precursores, se muestra en la Figura 4.5, en donde se puede observar para la MS y la MS-N₃-Fe₃O₄ (Figura 4.5 a) una isoterma tipo IV y un lazo de histéresis tipo H2 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, mientras que la MS-N₃ muestra una isoterma tipo III típica para materiales macroporosos. El análisis de la distribución de los poros de acuerdo al modelo de BJH (Figura 4.5 b), muestra una distribución mayoritaria a 3.8 nm para la MS, la MS-N₃-Fe₃O₄, esta última muestra una distribución bimodal con poros a 3.8 y 5.9 nm, este segundo poro puede estar asociado a la presencia de la magnetita en el material.

La isoterma observada para la MS-N₃, muestra un material macroporoso con un área superficial de 32 m²g⁻¹, mostrando un abatimiento de las propiedades texturales en un 93.5 % con respecto al área superficial de la MS de 491 m²g⁻¹, esto puede asociarse a un efecto compuerta presente en el material poliaminofuncionalizado [62], dicho efecto, se refiere a un efecto estérico por parte de los grupos amino funcionalizantes que bloquean la entrada de los poros del material abatiendo drásticamente el área superficial de estos, dicho abatimiento se elimina al lavar o activar la superficie del material con soluciones amoniacaes, que permiten desbloquear los poros del material, a este efecto se le ha denominado efecto compuerta molecular (ver Figura 4.6) [62].

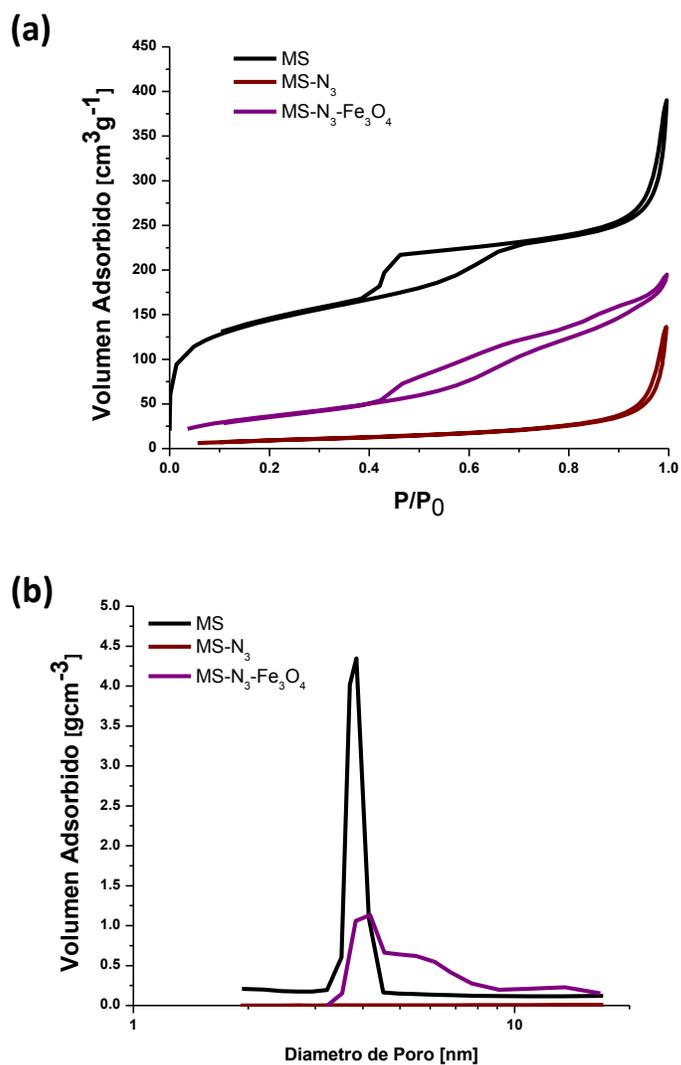


Figura 4.5. (a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y (b) Distribución del tamaño de poros, mediante el modelo de BJH.

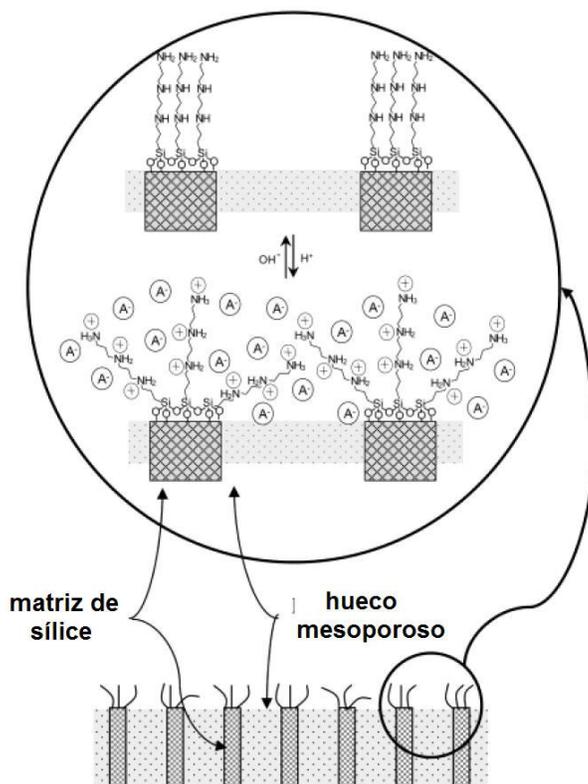


Figura 4.6. Representación de un material mesoporoso funcionalizado (análogo a la MS-N₃) y esquema del “efecto de compuerta” molecular. [62]

4.1.1- Estudios de la Factible Recuperación Magnética de la MS-N₃-Fe₃O₄

La presencia de la magnetita en la MS-N₃-Fe₃O₄, fue evaluada por diversas técnicas de caracterización, tales como DRX y SEM como se mostró anteriormente. Sin embargo la factible recuperación magnética del material no puede ser demostrado bajo estas técnicas, por lo que se realizó un estudio de concentración magnética en el tubo de Davis (Figura 4.7), este dispositivo es utilizado para evaluar las condiciones para la concentración magnética de minerales a nivel laboratorio, el cual es un tubo concentrador colocado entre dos imanes, en donde el mineral es alimentado por la parte superior y concentrado en la región magnetizada por el iman.

La Tabla 4.1, resume los intervalos de intensidad magnética que se requieren para la concentración magnética de algunos minerales, en donde se

puede observar una intensidad en un intervalo de 500-5000 Gauss para la concentración de la magnetita, intervalo en el que se espera la recuperación de la MS-N₃-Fe₃O₄.



Figura 4.7. Tubo de Davis, concentrador magnético de minerales.

Tabla 4.1. Concentración Magnética de Minerales

Intensidad Campo [Gauss]	Categoría/Mineral
500-5000	Fuertemente Magnéticos Magnetita, Franklinita, Leucita, Sílice, Pirrotita
5000-10000	Moderadamente Magnéticos Ilmenita, Biotita, Granate, Wolframita
10000-18000	Débilmente Magnéticos Hematita, Culumbita, Limonita, Pirolusita, Rodocrosita
18000-23000	Probablemente Magnético Rutilo, Rodanita, Dolomita, Zircon, Esfalerita, Cerusita, Monacita, Tantalita

En la Figura 4.8 a y b, se muestran la magnetita sintetizada y a la MS-N₃-Fe₃O₄, retenidas por un imán (agitador magnético) y en las Figuras 4.8 c y d, la concentración magnética de la magnética y de la MS-N₃-Fe₃O₄, en el tubo de Davis. Las condiciones utilizadas para la concentración magnética de la magnética fueron de 50V que corresponden a 1000 Gauss de intensidad del campo magnético y para la MS-N₃-Fe₃O₄, fueron de 100V correspondiente a 2000 Gauss, observándose una disminución a la mitad de la capacidad magnética de la magnética en el material, sin embargo se encuentra en el rango de la

concentración magnética para los minerales fuertemente magnéticos, lo que es favorable para su posible concentración en planta.

(a)



(b)



(c)



(d)



Figura 4.8. (a). Magnetita sintetizada recuperada con un imán, (b) $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ recuperada con un imán, (c) Magnetita concentrada en el tubo de Davis y (d) $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ concentrada en el tubo de Davis.

4.2.- Estudios de Adsorción de Ag(I) con la MS-N₃-Fe₃O₄

La Figura 4.9, muestra las isothermas de adsorción de plata obtenidas con disoluciones estándares de AgNO₃ en concentraciones de 100 a 1074 mgL⁻¹ de Ag con la MS-N₃-Fe₃O₄, en donde puede observarse un equilibrio de adsorción a partir de los 20 minutos, independientemente de la concentración de la plata presente en el sistema. En la Figura 4.9 b, se muestran los porcentajes de adsorción observados en las disoluciones en estudio, se observó una remoción cuantitativa de la plata con porcentajes del 99% a concentraciones moderadas y altas de 100-500ppm y una remoción moderada del 76% en la disolución de 1074 mgL⁻¹ de Ag, estos resultados muestran una alta capacidad de adsorción de Ag con el material.

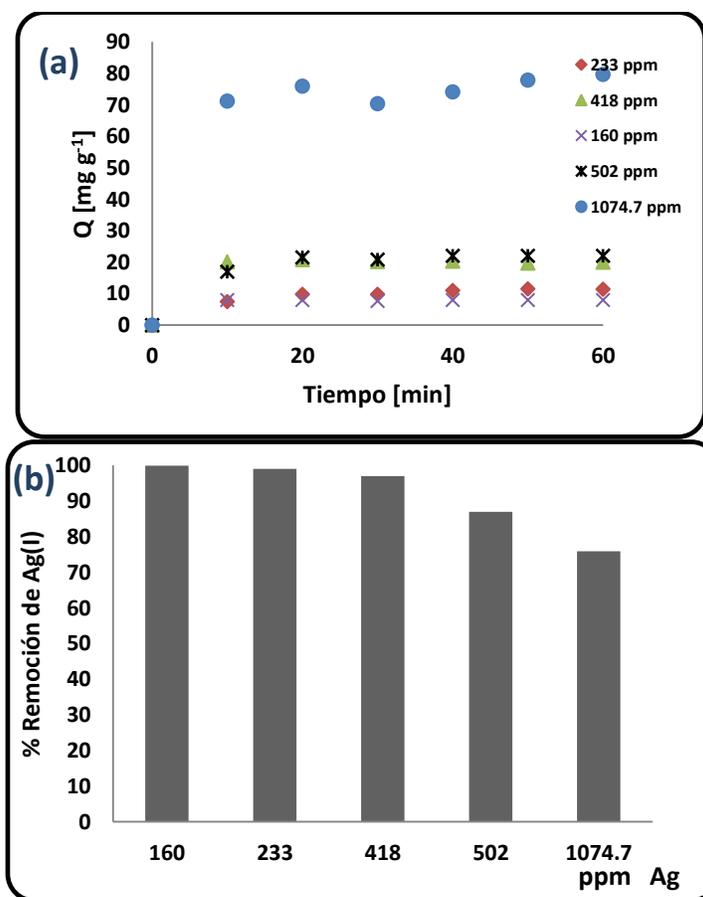


Figura 4.9. (a) Isothermas de adsorción de Ag con la MS-N₃-Fe₃O₄ y (b) % Remoción de Ag.

La caracterización de las isothermas de adsorción de Ag se realizó mediante los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin. El modelo de adsorción de Langmuir, propone una adsorción ideal en donde las interacciones laterales sorbato-sorbato son prácticamente nulas; este modelo propone una adsorción en forma de monocapa, en donde las interacciones sorbato-adsorbente son ideales, es decir frontal uno a uno. En este modelo se describe una adsorción homogénea e inicialmente fue utilizado para explicar el mecanismo de adsorción de gases en sólidos porosos como carbón activado; sin embargo se ha aplicado para describir los procesos de adsorción de muchos materiales como bioadsorbentes; su ecuación matemática y la linealización de la misma se resumen en la Tabla 4.2 [63-66].

Un parámetro que permite identificar el tipo de adsorción en este modelo es el coeficiente de reparto (R_L), que fue descrito por Webber and Chakkravorti en 1974 [63], este parámetro es función de la K_L (constante de Langmuir) y la concentración inicial del sorbato y se define por la Ecuación 4.1. Como ya se mencionó el valor de la R_L define el tipo de adsorción, de tal forma que si $R_L > 1$ la adsorción del sistema es des-favorable; si $R_L = 1$ la adsorción es favorable y lineal; valores de $0 < R_L < 1$ indican una adsorción favorable; mientras que valores de $R_L = 0$ indican una adsorción irreversible [63,66]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

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

El modelo de Freundlich, es un modelo empírico que describe una adsorción no-ideal, reversible y que no se limita a la adsorción en monocapa. Se ha utilizado para describir la adsorción de un gran número de compuestos orgánicos en matrices sólidas porosas como carbón activado y tamices moleculares. La ecuación matemática y su linealización, se resumen en la Tabla

4.3; en este modelo la pendiente puede tomar valores entre 0 y 1, indicando adsorciones favorables en superficies heterogéneas; mientras que valores de la pendiente inferiores a la unidad implican procesos de quimio-adsorción y valores superiores a la unidad en la pendiente indican adsorciones no competitivas [63-67]

Tabla 4.2. Funciones matemáticas de algunos modelos de adsorción (isotermas).

Modelo	Langmuir	Freundlich	Temkin
Ec. No lineal	$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ <p>Dónde:</p> <p>q_e=carga al equilibrio[mg/g] Q₀=carga máxima [mg/g] K_L=Constante de Langmuir [L/g] C_e= [sorbato] equilibrio en la solución [mg/L]</p>	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ <p>Dónde:</p> <p>q_e=carga al equilibrio[mg/g] K_F=Constante de Freundlich [mg/g] C_e= [sorbato] equilibrio en la solución [mg/L]</p>	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_t C_e$ <p>Dónde:</p> <p>q_e=carga al equilibrio[mol/g] T=temperatura en K. R= constante universal de los gases (8.314Jmol⁻¹K⁻¹) b=constante de Temkin asociada al calor de adsorción (Jmol⁻¹) A_t=constante de Temkin C_e= [sorbato] equilibrio en la solución [mg/L]</p>
Ec. Linealizada	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_t + \frac{RT}{b} \ln C_e$
Grafica	$\frac{C_e}{q_e} \text{ Vs } C_e$	$\log q_e \text{ Vs } \log C_e$	$q_e \text{ Vs } \ln C_e$
Observaciones	El tipo de adsorción es determinado por el R _L $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	Los parámetros 1/n y K _F , son experimentales e indicativos del tipo de adsorción.	La magnitud de b, se asocia al calor de adsorción del sistema.

La Figura 4.10, muestra el ajuste de los datos experimentales a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich, observándose un claro ajuste de estos al modelo de Langmuir. La Tabla 4.2, se resumen los parámetros observados para estos modelos resaltando que en ambos casos se observa una adsorción favorable de la Ag con valores de RL de 0.18 a 0.031(Figura 4.11), se observó que la magnitud el R_L disminuye con la concentración de la Ag inicial, sugiriéndose procesos tendientes a la quimio-adsorción a concentraciones elevadas de Ag.

El ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de adsorción de Temkin, se muestra en la Figura 4.12, observándose un calor de adsorción de 126.89 Jmol⁻¹, así como un valor de A de 0.207 Lg⁻¹. El ΔG de adsorción fue calculado a partir de la ecuación 4.2 [67], observándose una adsorción favorable con un ΔG de -1.296 KJmol⁻¹.

$$\Delta G = -RT \ln 55.55 K_L$$

Ecuación 4.2

Tabla 4.3. Parámetros experimentales del ajuste de los datos de adsorción de Ag(I) a los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin

Modelo	Parámetros	
Langmuir	Q ₀ [m _g g ⁻¹]	86.21
	K _L [L m _g ⁻¹]	0.0299
	R ²	0.9563
	Δq(%)	7.73
	ΔG [KJmol ⁻¹]	-1.26
Freundlich	K _F [(m _g /g)/(m _g /L)] ^{1/n}	4.17
	1/n	0.497
	R ²	0.8705
	Δq(%)	4.39
Temkin	b [KJ mol ⁻¹]	0.127
	A [L g ⁻¹]	0.207
	R ²	0.9993

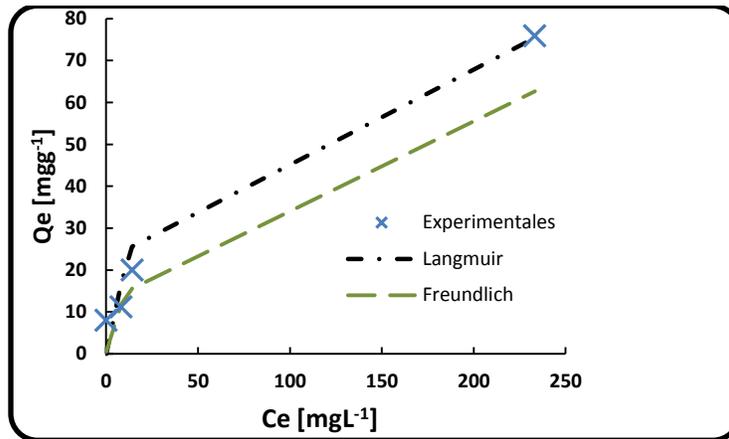


Figura 4.10. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir y Freundlich.

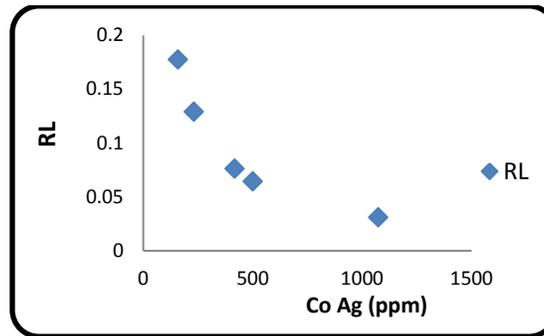


Figura 4.11. Coeficiente de reparto (R_L) a diferentes concentraciones iniciales de Ag(I)

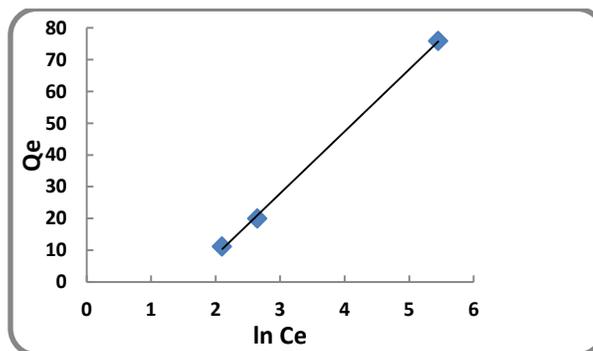


Figura 4.12. Ajuste de los datos experimentales de adsorción de Ag(I) con la MS- N_3 - Fe_3O_4 al modelo de adsorción de Temkin.

4.3.- Estudios Cinéticos de la Adsorción de Ag(I) con la MS-N₃-Fe₃O₄

El análisis de los datos cinéticos de adsorción de Ag(I) con la MS-N₃-Fe₃O₄, se realizó mediante los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden, así como por el modelo de difusión intra-particular. La Tabla 4.4 resume los modelos antes mencionados y los parámetros a seguir en cada uno de ellos [68-72]. Los procesos de adsorción se llevan a cabo mediante 3 pasos, que son ilustrados en la Figura 4.13:

1) El primer paso, consiste en la formación de una película de difusión y es reconocido como la difusión externa que consiste en el transporte del analito hacia la superficie del adsorbato, este paso suele no ser una resistencia importante, ya que puede despreciarse con un buen sistema de agitación;

2) Difusión Intraparticular o Difusión en los poros, este paso consiste en el transporte del analito de la superficie externa hacia los poros del material.

3) Reacción en la superficie, en este paso ocurre el anclaje del adsorbato en la superficie interna del material, este suele ser muy rápido comparado con los pasos 1 y 2. Existen dos formas de anclaje del adsorbato en la superficie, las cuales se definen en función a la magnitud del calor de adsorción del proceso, dichas formas son la fisorción que va de los 5 a 40 $JKmol^{-1}$ y la quimioadsorción que registra valores de 40 a 125 $KJmol^{-1}$ [68].

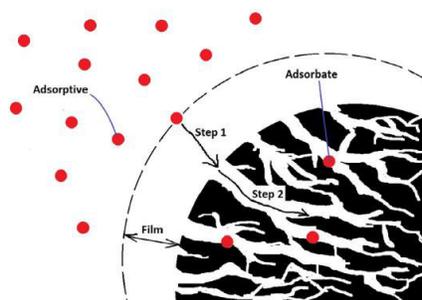


Figura 4.13. Pasos de adsorción de una molécula en una superficie [68].

Tabla 4.4. Modelos Cinéticos de adsorción

	Ecuación Cinética	Ecuación Linealizada	Parámetros
Seudo Primer orden	$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t$	K_1 constante de velocidad [min^{-1}] q_e [mgg^{-1}] q_t [mgg^{-1}]
Seudo Segundo Orden	$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	K_2 constante de velocidad [$\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$] q_e [mgg^{-1}] q_t [mgg^{-1}]
Difusión Intra-particular	$q_t = f(t^{0.5})$	$q_t = K_i t^{1/2} + C$	K_i constant de diffusion intraparticular [$\text{mgg}^{-1} \text{min}^{0.5}$] q_t [mgg^{-1}]

El ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de primer y segundo orden, se muestran en la Figura 4.14, en donde se puede observar un mejor ajuste para el modelo de segundo pseudo-orden. La Tabla 4.5, resume los parámetros cinéticos, en donde se puede observar un valor menor para la $\Delta q(\%)$ del ajuste de los datos al modelo de segundo orden, lo que garantiza el modelo cinético. La velocidad de adsorción en el sistema ($K_2 Q_e$) disminuye con la concentración inicial de la plata en el sistema, sugiriendo que la difusión externa no es la principal resistencia en el proceso de adsorción, proponiéndose como limitantes principales a la difusión intra-particular y al proceso de adsorción en los sitios activos.

Tabla 4.5. Parámetros cinéticos

[Ag(I)] ₀ /ppm	Q_e^{exp} [mgg^{-1}]	Primer Orden				Segundo Orden				
		K_1 [min^{-1}]	Q_e^{cal} [mgg^{-1}]	R^2	$\Delta q(\%)$	K_2 [$\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$]	Q_e^{cal} [mgg^{-1}]	$K_2 Q_e$ [min^{-1}]	R^2	$\Delta q(\%)$
160	8	0.105	5.29	0.8963	67.54	0.558	8.01	4.46	0.9999	0.10206207
233	11.2	0.143	8.93	0.8884	39.22	0.032	11.6	0.37	0.9945	3.4503278
500	22.04	0.0942	17.87	0.9643	51.2	0.023	22.88	0.53	0.9982	5.16
1074.7	75.85					0.01	79.36	0.79	0.9954	11.63

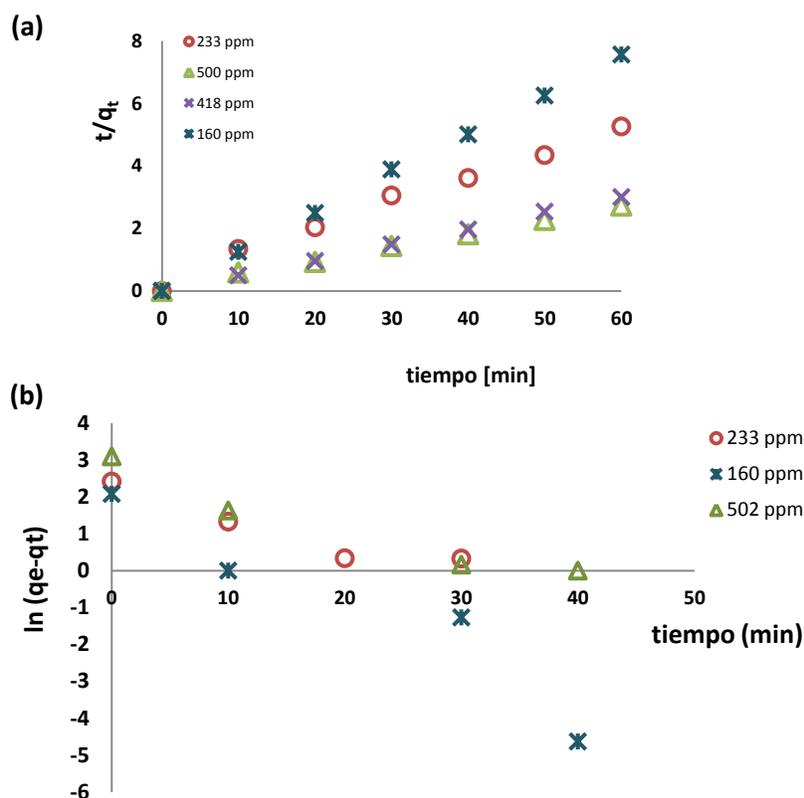


Figura 4.14. Ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de (a) segundo pseudo orden y (b) primer pseudo orden

La evaluación de los datos experimentales a los modelos de difusión intra-particular y externa, se muestran en la Figura 4.15. La Figura 4.15 b, muestra el ajuste al modelo de difusión intra-particular de Weber-Morris [72,73], en donde se observan al menos 2 pendientes en el sistema indicando que la difusión intra-particular no es la única resistencia en el proceso de adsorción, la determinación de las constantes de difusión externa e intra-particular se realizó a partir de las pendientes obtenidas de cada modelo (Figura 4.15) y se resumen en la Tabla 4.6, observándose una magnitud inferior en las constantes de difusión externa (K_{Dext}) con respecto a la constante de difusión intra-particular (K_{Dintra}), reforzándose nuevamente que es la difusión intra-particular la principal resistencia en el proceso de adsorción.

La magnitud de la K_{Dext} , disminuye con respecto a la concentración de la plata inicial, mientras que la K_{Dintra} , aumenta con la concentración de esta, desfavoreciéndose este proceso con la concentración del analito.

Tabla 4.6. Constantes de difusión de Ag en la $\text{MS-N}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$

$[\text{Ag}]_0$ (mgL^{-1})	K_{Dext} (min^{-1})	R^2	K_{Dintra} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$)	R^2
160	0.139	0.962	1.93	0.919
233	0.069	0.9492	2.22	0.9969
418	0.054	0.9946	4.96	0.9351
502	0.046	0.8441	4.93	0.993

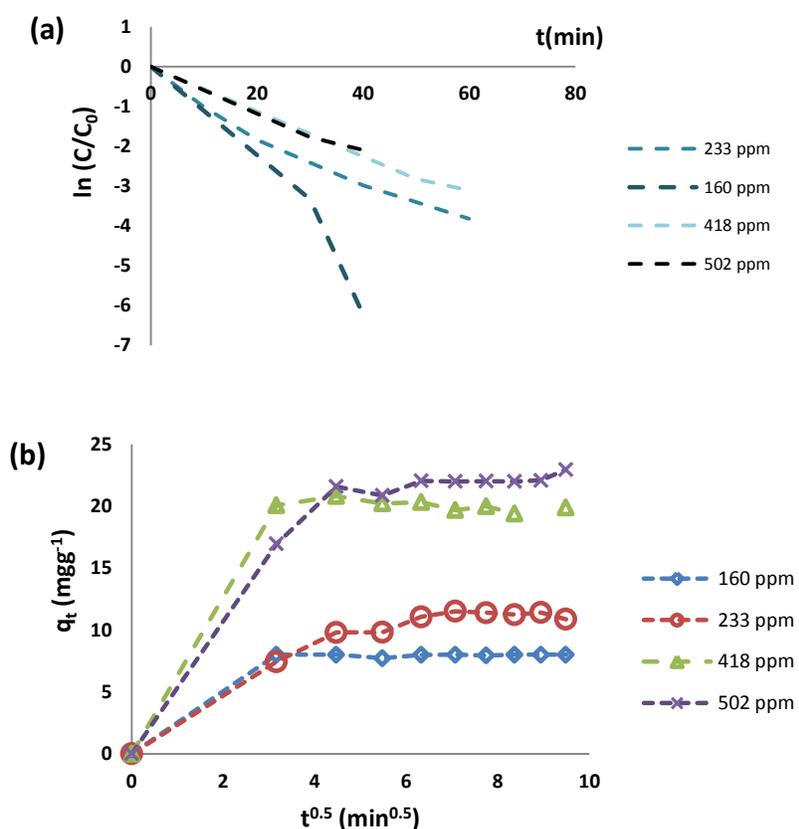


Figura 4.15. Ajuste de los datos experimentales a los modelos de (a) Difusión Externa y (b) Difusión Intra-particular.

4.4.- Estudios de Adsorción-Desorción de Ag(I) con la MS-N₃-Fe₃O₄

Los estudios de desorción de la Ag de la MS-N₃-Fe₃O₄, se realizó con NaCN 1 y 5%w y HNO₃ al 1 y 5 %v, observando una baja capacidad de desorción de la plata en el material aun a concentraciones elevadas de los lixiviandos. La Figura 4.16, muestra los porcentajes de desorción de la plata con HNO₃, observándose que la desorción de la plata es independiente de la concentración del ácido y la máxima desorción observada fue cercana al 50% a partir de los 20 minutos de contacto, estos resultados muestran un proceso de desorción tan rápido como la adsorción, lo que sugiere que la microporosidad del sistema no afecta a este proceso.

La Figura 4.17, muestra los estudios desorción del sistema con CN⁻ al 1 y 5% w, este lixivante muestra en forma similar una baja recuperación de la plata del material, esto puede deberse en gran parte al tipo de adsorción que presenta la plata en el material, ya que este muestra valores de R_L en un rango de 0.18-0.031, disminuyendo con la concentración inicial del analito en disolución, valores que sugieren una adsorción favorable tendiente a la quimioadsorción, lo que dificulta el proceso de desorción de la plata.

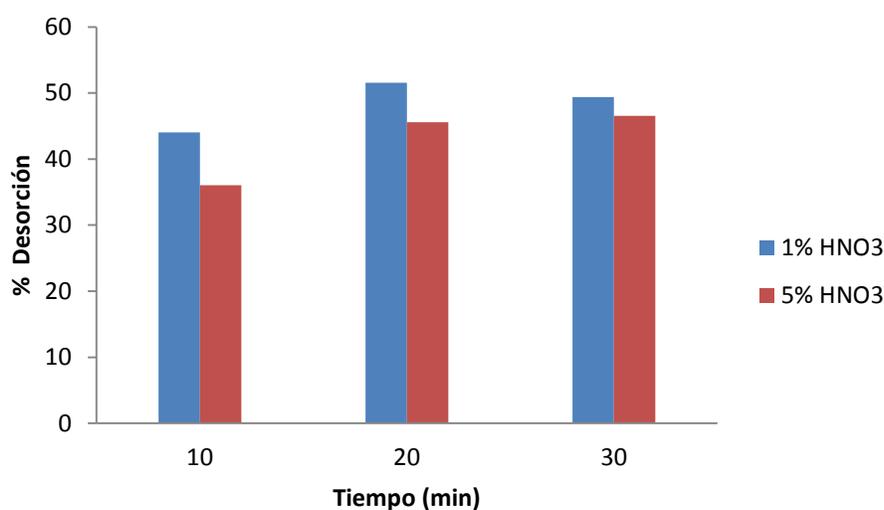


Figura 4.16. Estudios de desorción de la Ag de la MS-N₃-Fe₃O₄ con HNO₃.

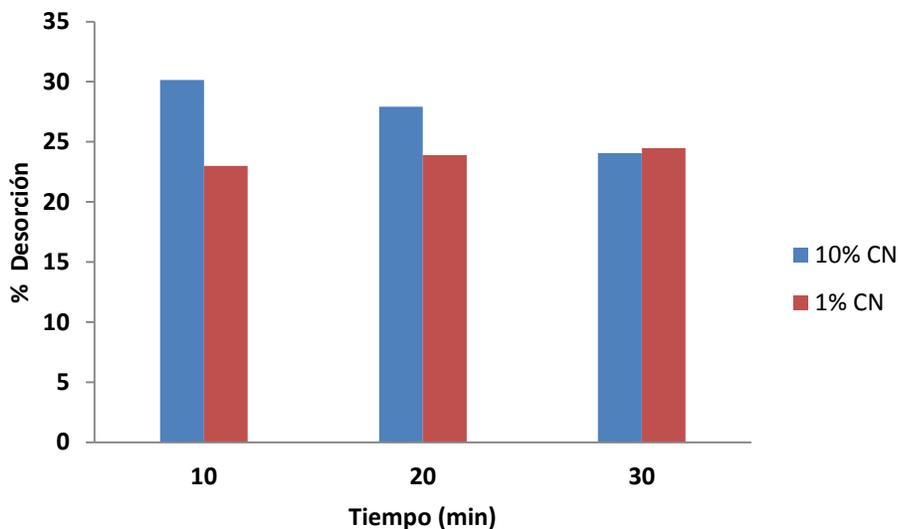


Figura 4.17. Estudios de desorción de la Ag de la $MS-N_3-Fe_3O_4$ con CN^- .

Se determinó evaluar la capacidad de adsorción-desorción de la plata con la $MS-N_3-Fe_3O_4$, utilizando el cianuro como agente lixiviante, ya que este es el lixiviante común que se utiliza en los procesos de recuperación de oro-plata por procesos de adsorción en carbón activado. Tanto el proceso de adsorción como la desorción se evaluaron en un tiempo de 30 min; la Figura 4.18, muestra los resultados obtenidos, observando una mínima caída en la capacidad de adsorción del material manteniéndose en el 80% al quinto ciclo de adsorción, lo que corresponde a un 18% de disminución en la capacidad de adsorción del material, la desorción al primer ciclo con una solución de cianuro al 1%, se observó del 24%, aumentando esta desde el segundo ciclo de adsorción por la pre-concentración de la plata en la $MS-N_3-Fe_3O_4$.

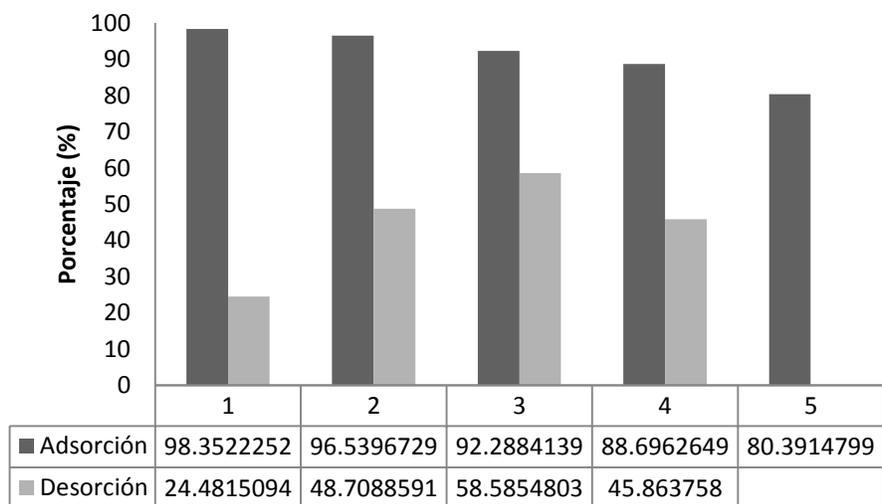


Figura 4.18. Ciclos de adsorción-desorción de plata.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo mostró la síntesis y caracterización del material poliamino-funcionalizado y modificado con magnetita (MS-N₃-Fe₃O₄), mediante precursores de la red de bajo costo como es el Si(OH)₄.

Los estudios de fisisorción de nitrógeno, mostraron que la MS-N₃-Fe₃O₄ es un material mesoporoso con un área superficial de 230.9 m²g⁻¹ con un diámetro de poro promedio de 5.4 nm. La caracterización por FTIR y RMN CPMAS ²⁹Si y ¹³C, garantizan la presencia del grupo etilen-triamino en la superficie del material, mientras que la DRX en polvos y la SEM-EDS mostraron la presencia de la magnética distribuida homogéneamente en la superficie del material. El corrimiento de la vibración C-N en el material ocasionado por la presencia de la magnetita en este, sugiere el anclaje de dicho óxido mediante interacciones N→Fe en el material. Los estudios de concentración magnética del material en el Tubo de Davis, mostraron la concentración de este a 2000 Gauss, sugiriéndose la factible recuperación de la MS-N₃-Fe₃O₄ mediante concentración magnética en plantas de beneficio.

Los estudios de adsorción de Ag(I) con la MS-N₃-Fe₃O₄, se evaluaron a partir de los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin, observándose una adsorción favorable, la carga máxima que puede adsorber este material fue de 86.21 mgg⁻¹, con un calor de adsorción determinado a partir del modelo de adsorción de Temkin de 0.127 KJmol⁻¹ y un ΔG de -1.26 KJmol⁻¹.

La cinética de adsorción de la plata se lleva a cabo mediante un modelo de segundo pseudo orden, observándose la disminución de la pseudo-constante con la concentración inicial de la plata en el sistema, los estudios cinéticos de adsorción

mediante los modelos de adsorción intra-particular, sugieren que en el mecanismo de adsorción de esta, están involucrados tanto la difusión intra-particular como la difusión externa.

Los estudios de adsorción-desorción de la plata, hasta los 5 ciclos, mostraron una capacidad de adsorción alta para el material, permitiendo hasta el 80% de la remoción de la plata en el quinto ciclo con concentraciones iniciales altas de 500 ppm en el sistema, sin embargo el proceso de desorción de la plata evaluado con HNO₃ y NaCN, mostraron una moderada capacidad desorción de alrededor del 40%, por lo que se debe de evaluar otros sistemas de desorción que permitan la recuperación cuantitativa de la plata del material.

Como una alternativa a la recuperación del metal se sugiere:

- 1) La recuperación magnética del material
- 2) La recuperación del metal mediante deposito.

Se sugiere que en el cátodo se tenga el imán que permita la concentración magnética y la recuperación del metal por depósito.

REFERENCIAS

- [1] Informe Anual de la CAMIMEX-2018; https://www.camimex.org.mx/files/4415/3073/8309/02_info_2018.pdf
- [2] Deventer, J. S., Teague. A. J., Swaminathan C.. “Factors Affecting the Flotation of free gold in the presence of refractory Gold”. *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, (2000)*, B8a: 24-32.
- [3] Habashi, F. **(1967)** “Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solutions”. Montana, Department of Metallurgy, Montana College of Mineral Science and Technology, pp. 42.
- [4] Syed S. “Silver recovery aqueous techniques from diverse source: hydrometallurgy in recycling” *Waste Management (2016)* 50: 234-256.
- [5] Ho-Sung Yoon, Chul-Joo Kim, Kyeong-Woo Chung, Sung-Don Kim, Jin-Young Lee, Jyothi Rajesh Kumar “Solvent extraction, separation and recovery of dysprosium (Dy) and neodymium (Nd) from aqueous solutions: Waste recycling strategies for permanent magnet processing” *Hydrometallurgy (2016)*, 165: 27-43
- [6] Walaikorn Nitayaphat, Thanut Jintakosol “Removal of silver(I) from aqueous solution by chitosan/bamboo charcoal composite beads” *Journal of Cleaner Production (2015)*, 87: 850-855.
- [7] K. G. Adani, R. W. Barley, R. D. Pascoe “Silver recovery from synthetic photographic and medical X-ray process effluents using activated carbón” *Minerals Engineering (2005)*, 18: 1269-1276.
- [8] Salazar-Hernández M. M.; Salazar-Hernández C.; Elorza-Rodríguez E.; Juárez Ríos H., “The Use of Mesoporous Silica in the Removal of Cu(I) from the Cyanidation Process” *Journal of Materials Science (2015)* 50:439-446.
- [9] Aubé V., Bellec S., Barakate M., Eddahabi M. R., Chaik Y., Deshaies M., Girard J. “What to do with CIL carbon fines? IAMGOLD innovative solution” *Proceeding The conference of metallurgists hosting World Gold & Nickel Cobalt (2017)*.
- [10] Aksoy, B. S. and B. Yarar. “Processing of Complex Ores”, Pergamon Press, N.Y, (1989).

- [11] Yarar, B. and G. Pine. "Prec Zohreh Dahaghin, Hassan Zavvar Mousavi, Maryam Sajjadi "Synthesis and application of a novel magnetic SBA-15 nanosrbent for heavy metal removal from aqueous solution" *Journal Sol Gel and Technology* (2018) 86: 217-225
- [12] Habashi F. "Kinetics of Metallurgical" Laval University Bookstore, (1999).
- [13] Fink, C. K. and Putman G. L. "The Action of Sulphide Ion and of Metals Salts on the Dissolution of Gold in Cyanide Solutions" *Mining Engineering Transactions* (1950) 187: 952-955.
- [14] Cathro, K. J. and Koch D. F. A. "The Dissolution of Gold in Cynide Solutions-An Electrochemical Study" *Australasian Inst. Min. Met. Proc.* (1964) 210: 111-126.
- [15] Yannopoulos J.C. Treatment of Refractory Gold Ores (Chapter 5). "The Extractive Metallurgy of Gold" Van Nostrand Reinhold, New York, pág.: 79-110. (1991).
- [16] Jal P K, Patel S, Mishra B K "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metals ions" *Talanta* (2004) 62: 1005-1028.
- [17] Walcarius A., Mercier "Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants" *J. Mater. Chem.* (2010) 20:4478-4511.
- [18] Abellán G., Carrillo A. I., Linares N., Serrano E., García-Martínez J. "Hierarchical Control of Porous Silica by pH Adjustment: Alkyl Polyamines as Surfactants for Bimodal silica Synthesis and Its Carbon Replica" *Journal of Solid State Chemistry* (2009) 182: 2141-2148.
- [19] Li M., Li Ming-yu, Feng Chang-gen, Zeng Quing-xuan "Preparation and Characterization of Multi-Carboxyl-Functionalized Silica Gel for Removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from Aqueous Solution" *Applied Surface Science* (2014) 314:1063-1069.
- [20] Cassier K., Linssen T., Mathieu M., Benjelloun M., Schrijnemaker K., Van Der Voort P., Cool P., Vansant F. "A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas" *Chem. Mater.* (2002) 14: 2317-2324.

- [21] Sayari A., Hamoudi S. "Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials" *Chem. Mater.* (2001) 13: 3151-3168.
- [22] Hay J. N., Raval H. M. "Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Process" *Chem. Mater.* (2001) 13: 3396-3403.
- [23] Losev V. N., Buiko E. V., Elsufov E. V., Maznyak N. V., Trofimchuk A. K. "Silver (I) sorption by silica gel chemically modified with mercaptopropyl or dipropyl disulfide groups" *Russian Journal of inorganic chemistry* (2006) 51(4): 565-568.
- [24] Wonyoung Lee, Changmook Kim, Jongheop Yi "Selective recovery of silver ions from aqueous solutions using modified silica beads with Adogen 364" *J. Chem. Tech. and Biotech.* (2002) 77: 1255-1261.
- [25] Shiming Wang, Hongling Li, Xiaoya Chen, Min Yang, Yanxing Qi "Selective adsorption of silver ions from aqueous solutions using polystyrene supported trimercaptotriazine resin" *J. Env. Scien.* (2012) 24(12): 2166-2172.
- [26] Elham Aghaei, Richard Diaz Alorro, Ashly N. Encila, Kyoungkeun Yoo "Magnetic adsorbents for the recovery of precious metals from leach solutions and wastewater" *Metals* (2017) 7: 529-560.
- [27] Henrique E. Toma "Magnetic nanohydrometallurgy: a nanotechnological approach to elemental sustainability" *J. Name* (2013), 17: 2027-2042.
- [28] David Dupont, Jakob Luyten, Maarten Bloemen, Thierry Verbiest, Koen Binnemans "Acid-stable magnetic core-shell nanoparticles for separation of rare earths" *Ind. Eng. Chem. Res.* (2014) 53: 15222-15229.
- [29] N. Zandi-Atashbar, Ali A. Ensafi, Amir Hooshmand Ahoor "Magnetic Fe_2CO_4/rGO nanocomposite as an efficient recyclable catalyst to convert discard tire into diesel fuel and as an effective mercury adsorbent from wastewater" *Journal of Cleaner Production* (2018) 172: 68-80.
- [30] Ulisses Condomitti, Andre Zuin, Alceu T. Silveira, Koiti Araki, Henrique E. Toma "Magnetic nonohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized supermagnetic nanoparticles" *Hydrometallurgy* (2012) 125-126: 148-151.
- [31] Sabrina da N. Almeida, Henrique E. Toma "Neodymium(III) and Lanthanum(III) separation by magnetic nanohydrometallurgy using DTPA functionalized magnetic nanoparticle" *Hydrometallurgy* (2016) 161: 22-28.

- [32] Ahmed M. Donia, Asem A. Atia, Khalid Z. Elwakeel "Recovery of gold(III) and silver(I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties" *Hydrometallurgy* (2007) 87: 197-206.
- [33] Fan Wu, Ying Xue Zhang, Yong Le Chen, Hao Qian, "Recycle of Ag^+ and Zn^{2+} with magnetic adsorbent in process of its purification from wastewater" *Clean Soil, Air, Water*, (2013) 42(1):71-80.
- [34] Zohreh Dahaghin, Hassan Zavvar Mousavi, Maryam Sajjadi "Synthesis and application of a novel magnetic SBA-15 nanosrbent for heavy metal removal from aqueous solution" *Journal Sol Gel and Technology* (2018) 86: 217-225
- [35] Elham Aghaei, Richard Díaz Alorro, Ashly N. Encila, Kyoungkeun Yoo "Magnetic adsorbents for the recovery of precios metals from leach solution and wastewater" *Metals* (2017) 7: 529-560
- [36] Salazar-Hernández, Ma. Mercedes: *Estudio de la formación y reactividad de alcóxidos de silicio obtenidos a partir de sílica gel. Tesis para la obtención del grado de Doctor en Química, Departamento de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato* (2009).
- [37] Laine R M, Blohowiak K Y, Robinson T R, Hoppe M L, Nardi P, Kampf J, Uhm J "Synthesis of pentacoordinate silicon complexes from SiO_2 " *Letters to Nature* (1991) 353: 642-644.
- [38] Cheng H, Tamaki R, Laine R M, Babonneau F, Chujo Y, Treadwell D R, "Neutral Alkoxysilanes from Silica" *J. Am. Chem. Soc.* (2000) 122: 10063-10072.
- [39] Kemitt T, Henderson W "A New Route to Silicon Alkoxides from Silica" *Aust. J. Chem.* (1998) 51: 1031-1035.
- [40] Salazar-Hernández M M, Leyva-Ramírez M A, Gutiérrez J A, "Neutral alkoxysilanes from silica gel and N-phenyltiethanolamine" *Polyhedron* (2009) 28, 4044–4050.
- [41] Jiménez-Halla J O C, Robles J, Villanueva M, Cervantes J, González-García G, Salazar-Hernández M C, Leyva-Ramírez M A, Ramírez-Monroy A, Gutiérrez J A, "Theoretical and experimental study on a spirocyclic diethyleneglycol silicon complex" *J. Mex. Chem.Soc.* (2006) 50(4): 184-195.

- [42] Wongkasemjit S, Laine R M, Piboonchaisit P, “Kinetics of the OOPS Process of Silica and Triisopropanolamine to Tris (silatranyloxy-i-propyl) amine” *Journal of Scientific Research of Chulalongkorn University* (2001) 29: 95-106.
- [43] Piboonchaisit P, Wongkasemjit S, Laine R M, “A Novel route to tris(silatranyloxy-i-propyl)amine directly from silica and triisopropanolamine” *Science Asia* (1999) 25: 113-119.
- [44] Hartmann S., Brandhuber D., Hüsing N. “Glycol-Modified Silanes: Novel Possibilities for the Synthesis of Hierarchically Organized (Hybrid) Porous Materials” *Acc. Chem. Res.* (2007) 40: 885-894.
- [45] Brandhuber D, Torma V, Raab Ch, Peterlik H, Kulak A, Hüsing N, “Glycol-Modified Silanes in the Synthesis of Mesoscopically Organized Silica Monoliths with Hierarchical Porosity”, *Chem. Mater.* (2005) 17: 4262-4271
- [46] Nakamura T, Yamada H, Yamada Y, Gürtanyel A, Hartmann S, Hüsing N, Yano K, “New Strategy Using Glycol-Modified Silane to Synthesize Monodispersed Mesoporous Silica Spheres Applicable to Colloidal Photonic Crystals”, *Langmuir* (2010) 26(3): 2002-2007
- [47] Schiller R, Weiss C K, Geserck J, Hüsing N, Landfester K, “Synthesis of Mesoporous Silica Particles and Capsules by Miniemulsion Technique” *Chem Mater* (2009) 21: 5088-5098.
- [48] Sathupunya M. Gulari E., Wongkasemjit S. “ANA and GIS zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel process and microwave technique” *J. European Ceramic Society*; (2002)22: 2305-2314.
- [49] Thitsartarn W., Gulari E., Wongkasemjit S. “Synthesis of Fe-MCM-41 from silantrane and $FeCl_3$ via sol-gel process and its epoxidation activity” *Appl. Organometal. Chem.* (2008) 22: 97-103
- [50] Samran B, White T J, Wongkasemjit S, “A novel room temperature synthesis of mesoporous SBA-15 from silatrane” *J. Porous Materials* (2011), 18(2): 167-175.
- [51] Sathupunya M, Gulari E, Wongkasemjit S, “Microwave Preparation of Li-Zeolite Directly from Alumatrane and Silantrane” *Materials Chemistry and Physics* (2004) 83: 89-95.
- [52] Sathupunya M, Gulari E, Wongkasemjit S, “Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques” *J. Eur. Ceram. Soc.*(2003) 2: 1293-1303.

- [53] Hossain K Z, Sayari A, "Synthesis of onion-like mesoporous silica from sodium silicate in the presence of α,ω -diamine surfactant", *Microporous and Mesoporous Materials*, (2008) 114: 387-394
- [54] Liu J, Yang Q, Zhao X S, Zhang L, "Pore size control fo mesoporous silicas from mixtures of sodium silicate and TEOS", *Microporous and Mesoporous Materials* (2007) 106: 62-67.
- [55] Setyawan H, Balgis R, "Mesoporous silicas prepared from sodium silicate usig gelatin templating", *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* (2012) 7: 448-454.
- [56] Kosuge K, Tsunashima A, "New silica-pallared material prepared from the layer silicic acid of Ilerite", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2427-2428.
- [57] Chvapil M, Holeckova E "The effect of different concentration of silicic acid and silica dust on the biosynthesis of collagen in tissue cultures", *Br. J. Industr. Med.*, (1959) 16:286-289
- [58] Bassindale A R, Taylor P G, Abbate V, Brandstadt K F "Simple and mild preparation of silica-enzyme composites from silicic acid solution" *J. Mater. Chem.*, (2009)19:7606-7609.
- [59] Sierra L, Guth JL, "Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solution and a polyethylene oxide surfactant", *Microporous and Mesoporous Materials*, (1999) 27: 243-253.
- [60] Jae H. Kwon, Lee D. Wilson, R. Sammynaiken "Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites" *Synthetic Metals* (2014) 197: 8-17
- [61] Jos J. M. Lenders, Guilia Mirabello, Nico A. J. Sommerdijk "Bioinspired magnetite synthesis via olid precursor phases" *Chem. Sci.* (2016) 7: 5624-5634
- [62] Casasús R., Marcos M. D., Martínez-Máñez R., Ros-Lis J. V., Soto J., Villaescusa L. A., Amorós P., Beltrán D., Guillem C., Latorre J. "Toward the Development of Ionically Controlled Nanoscopic Molecular Gates" *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126: 8612-8613.
- [63] Foo K Y, Hameed B H "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems" *Chemical Engineering Journal* (2010) 156: 2-10.

- [64] Li M, Li M-Y, Feng Ch-G, Zeng Q-X “Preparation and Characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution” *Applied Surface Science* (2014) 314: 1063-1069
- [65] Hu Z, Zhang X, Zhang D, Wang J-X “Adsorption of Cu²⁺ on amine-functionalized mesoporous silica brackets” *Water Air Soil Pollut* (2012) 223: 2743-2749.
- [66] Dada A. O., Olalekan A. P., Olatunya A. M., Dada O. “Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ unto Phosphoric Acid Modified Tice Husk” *Journal of Applied Chemistry* (2012) 3(1): 38-45.
- [67] Hernández-Maldonado José Alfredo, Torres-García Francisco Alejandro, Salazar-Hernández María Mercedes, Hernández-Soto Rosa “Removal of Chromium from Contaminated Liquid Effluents Using Natural Brushite Obtained from Bovine Bone” *Desalination and Water Treatment* (2017) 95: 262-273.
- [68] Tan K. L., Hameed B. H. “Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2017) 74: 25-48.
- [69] Largitte L., Pasquier R. “A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon” *Chemical Engineering Research and Design* (2016) 109: 495-504.
- [70] Simonin Jean-Pierre “On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics” *Chemical Engineering Journal* (2016) 300: 254-263.
- [71] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Shang-Chieh Huang, Ruey-Shin Juang “Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: Amini-review” *Chemical Engineering Journal* (2009) 151: 1-9.
- [72] Ofomaja Augustine E. “Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust” *Bioresource Technology* (2010) 101: 5868-5876.
- [73] Rajeshwari Sivaraj, Namasivayam C., Kadirvelu K. “Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions” *Waste Management* (2001) 21: 105-110.