Efecto del grupo funcional en la adsorción de Ag(I) en soluciones sintéticas con materiales mesoporosos de sílica

Effect of the functional group on the adsorption of Ag (I) in synthetic solutions with silica mesoporous materials

SALAZAR-HERNÁNDEZ, Mercedes^{†*}, SALAZAR-HERNÁNDEZ, Carmen^{''}, RANGEL-PORRAS, Gustavo[´] y CORONA-ARROYO, Mario[´]

[´]Universidad de Guanajuato, Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, México.

^{''}Instituto Politécnico Nacional, Unidad de Ingeniería, México.

ID 1^{er} Autor: Mercedes, Salazar-Hernández / ORC ID: 0000-0001-8039-8124, SCOPUS Author ID: 56182864800

ID 1^{er} Coautor: Carmen, Salazar-Hernández / ORC ID: 0000-0002-6901-2937, SCOPUS Author ID: 25928824300

ID 2^{do} Coautor: Gustavo, Rangel-Porras / SCOPUS Author ID: 56000762500

ID 3^{er} Coautor: Mario, Corona-Arroyo / SCOPUS Author ID: 56748085300

DOI: 10.35429/JIE.2020.11.4.24.30

Recibido Enero 14 2020; Aceptado Marzo 31, 2020

Resumen

Una de las principales metodologías utilizada en la industria para recuperación del oro y plata de las soluciones ricas de cianuración, es la adsorción en carbón activado, proceso que presenta como principal desventaja la formación de finos en las cribas clasificadoras que es en donde se recupera, dichos finos representan una considerable pérdida de valores en el proceso, es por ello que la búsqueda de alternativas que permitan la recuperación del oro y la plata de las soluciones ricas de cianuración es de interés para la hidrometalurgia, en este sentido la preconcentración magnética podría ser una alternativa para dicho proceso; el presente trabajo muestra la síntesis, caracterización y estudio de la capacidad de adsorción de Ag(I) de materiales mesoporosos de sílica modificados con magnetita. Dichos materiales mostraron una buena retención de la magnetita en su estructura en función a la presencia de los grupos amino en su estructura, así como capacidades adsorción de plata de 86.21 – 19.8 mgg⁻¹.

Abstract

One of the main methodologies used in the industry for the recovery of gold and silver from cyanidation-rich solutions is the adsorption of activated carbon, a process that presents as the main disadvantage the formation of fines in the sorting screens that is where it is recovered, These fines represent a considerable loss of values in the process, which is why the search for alternatives that allow the recovery of gold and silver from the cyanidation rich solutions is of interest to hydrometallurgy, in this sense the magnetic preconcentration could be an alternative to this process; The present work shows the synthesis, characterization and study of the adsorption capacity of Ag (I) of mesoporous materials of silica modified with magnetite. These materials showed a good retention of magnetite in their structure based on the presence of amino groups in their structure, as well as silver adsorption capacities of 86.21-19.8 mgg⁻¹.

Cianuración Ag, Recuperación Magnética, Sílica

Cyanidation process, Magnetic recovery, Silica

Citación: SALAZAR-HERNÁNDEZ, Mercedes, SALAZAR-HERNÁNDEZ, Carmen, RANGEL-PORRAS, Gustavo y CORONA-ARROYO, Mario. Efecto del grupo funcional en la adsorción de Ag(I) en soluciones sintéticas con materiales mesoporosos de sílica. Revista de Ingeniería Industrial. 2020. 4-11:24-30.

*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: enriquecontreras@utez.edu.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Industrialmente en México y en el mundo una de las metodologías más usada para la recuperación del oro y/o plata de sus soluciones de cianuración, 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 la solución de lixiviación, comúnmente, soluciones ricas de cianuración; dicho contacto puede realizarse en columnas (CIC) o en tanques agitados (CIL) de los cuales el carbón es recuperado en cribas clasificadoras. La simplicidad de este proceso; es lo que lo hace tan atractivo para la industria. Sin embargo, la principal desventaja que este tiene es el desgaste del carbón en dichas cribas que producen partículas finas de carbón con valores metálicos adsorbidos. Las partículas finas se pierden en la mayaría de los casos ocasionando una pérdida considerable de los valores en el proceso, por ejemplo, la unidad minera IAMGOLG's Essakane en Burkina Faso ha reportado una formación de finos al mes de 23.5 ton que corresponden a una pérdida de 1938 g/ton de plata mensualmente [1-3].

La recuperación de los finos en algunas plantas en el mundo se 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 los procesos de CIL y CIC representan 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 [2,3].

En este sentido, la búsqueda de alternativas que permitan eliminar la generación de finos de estos procesos es de interés en la metalurgia. Recientemente en los últimos años se han estudiado una gran variedad de nano-materiales y nano materiales híbridos magnéticos como adsorbentes en la recuperación de iones metálicos y otros contaminantes de soluciones acuosas [17-19].

Los nanomateriales magnéticos, 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* [4-12]. Estas propuestas implican el uso de un material nano-estructurado magnético como Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃, CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ 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 [4]. Por lo que, el presente trabajo muestra el desarrollo de un proceso de recuperación magnética empleando materiales funcionalizados de sílice con grupos amino, tiol y urea como una alternativa al uso del carbón activado.

Metodología

Síntesis de sílice mesoporosa, mediante precursores de bajo costo

La síntesis de la sílice mesoporosa, se realizará mediante la metodología reportada previamente por Avalos y colaboradores [13,14]. Donde se utiliza como precursor de la sílice al Si(OH)₄ que se obtiene a partir de silicato de sodio y una columna de intercambio DOWEX 50WX8-100, recolectando la fracción ácida de pH 1-3. [13,14]. Por lo que, el ácido silícico obtenido de la columna de intercambio se gelifica en una solución de Pluronic P-123 (templante) manteniendo el sistema a reflujo por 24 hr. El sólido formado es filtrado y se elimina el P-123 por extracción sólido/líquido con etanol acidificado; finalmente el mesoporoso de sílice se filtra y seca por 24 hr a 80°C. La caracterización del material se realizará mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, estudios de adsorción-desorción de N₂ y microscopia electrónica de barrido (MEB).

Obtención de los mateirales híbridos mesoporosos

La obtención de sílice funcionalizadas con grupos: amino, dietilenamino y trietilenamino, se realizó mediante técnicas de postsíntesis utilizando un 25% en mol del precursor del grupo funcional con respecto a la sílice e hidróxido de amonio como catalizador de condensación. La Tabla 1, muestra las estructuras de los materiales que se propone obtener y los respectivos precursores de los diferentes grupos funcionales.

Estructura	MS-N

Precursor	3-(aminopropil)trimetoxisilano
Estructura	MS-N2

Precursor	3-(diaminopropil)metildimetoxisilan
Estructura	MS-N3

Precursor	N1-(3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina

Tabla 1 Precursores de los grupos funcionalizantes para la obtención de las sílices modificadas

La modificación de las sílices funcionalizadas con magnetita: se realizará con nanopartículas de magnetita obtenidas a partir de la precipitación de las sales de cloruro férrico y ferroso con NaOH.

Estudio de la adsorción-desorción de Ag con sílices funcionalizadas con soluciones sintéticas de Ag(I)

Los estudios de adsorción de Ag se evaluarán con la cinética de adsorción de la plata, colocando 0.1g del material con 20 mL de una disolución de plata a las diversas concentraciones en estudio (50, 100, 200, 500, 1000ppm) por tiempos de contacto de 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos y se evaluará la concentración residual de la plata en la disolución medida por absorción atómica.

La cinética de adsorción se estudiará mediante los modelos de primer, segundo pseudo-orden y bajo el modelo de difusión: además, se evaluarán las isotermas de adsorción mediante el modelo de Langmuir y Freundlich.

Resultados

Síntesis y caracterización de los materiles

El Gráfico 1, muestra la caracterización por FTIR de los materiales modificados con los diversos grupos funcionales y con la magnetita. La presencia de la materia orgánica se observa en el rango de los 3000-2500 cm⁻¹ y de 1600-1200 cm⁻¹. En todos los casos se observa un desplazamiento de la vibración de δ C-N en los materiales modificados con la magnetita, lo que sugiere la interacción N→Fe en los materiales y el anclaje de esta vía la coordinación del Fe con los grupos amino funcionales de los materiales.

Gráfico 1 FTIR comparativo de: (a) MS-N, MS-N₂ y MS-N₃ y (b) MS-N-Fe₃O₄, MS-N₂-Fe₃O₄ y MS-N₃-Fe₃O₄

La caracterización por MEB-EDS de los materiales, mostro la distribución de la magnetita en el material asociada a la materia orgánica (C), lo que sugiere en efecto el anclaje de esta vía las interacciones del Fe con los grupos NH₂ del material, observándose una mayor cantidad de Fe (Fe₃O₄), en función al número de N presentes en el material (Figura 1). La caracterización por fisisorción de N₂, se resume en la Tabla 2. Todos los materiales mostraron una isoterma tipo IV, típica para materiales mesoporosos y lazos de histéresis H2, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, mostrándose materiales mesoporosos.

	A [m ² g ⁻¹]	V[cm ³ g ⁻¹]	d[nm]
MS-N-Fe ₃ O ₄	75.95	0.143	7.09
MS-N ₂ -Fe ₃ O ₄	128.9	0.234	6.58
MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄	169.14	0.23	5.7

Tabla 2 Propiedades Texturales

Figura 1 MEB-EDS de los materiales modificados con magnetita: MS-N, MS-N₂ y MS-N₃

Estudios de adsorción de Ag(I)

La Figura3, muestra la capacidad de adsorción de los materiales en estudio, en donde se observa, que a diferencia de la MS-N₃-Fe₃O₄, los materiales MS-N-Fe₃O₄ y MS-N₂-Fe₃O₄, no mostraron una remoción cuantitativa del 99% de la plata en el rango de concentraciones iniciales de la plata de 100-500mgL⁻¹. La MS-N-Fe₃O₄ y MS-N₂-Fe₃O₄, mostraron una remoción del 99% a concentraciones bajas de 100 y 200 ppm, disminuyendo su capacidad de remoción a concentraciones moderadas de 300 y 500 ppm, removiendo entre el 80-75 % de la plata únicamente (Gráfico 2).

Gráfico 2 Capacidad de Adsorción de la Ag(I) con la MS-N-Fe₃O₄, MS-N₂-Fe₃O₄ y MS-N₃-Fe₃O₄

Los datos experimentales fueron estudiados mediante los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Tempkin. El modelo de Langmuir, presume una adsorción en monocapa y nula interacción entre sorbato-adsorbente y sorbato-sorbato, mientras que los modelos de adsorción de Lagmuir y Tempkin, consideran la adsorción en policapas y las interacciones sorbato-sorbente. La Tabla 3, resume los modelos estudiados [15,16].

Modelo	
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ <p>Dónde: 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>
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ <p>Dónde: q_e=carga al equilibrio[mg/g] K_F=Constante de Freundlich [mg/g] C_e= [sorbato] equilibrio en la solución [mg/L]</p>

Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_t C_e$ <p>Dónde: 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>
--------	---

Tabla 3 Modelos de Adsorción

Todos los materiales mostraron un equilibrio de adsorción a los 20 minutos de contacto (Gráfico 3). Se observo en general una adsorción favorable de acuerdo a los modelos de Langmuir. La Tabla 4, resume los parámetros termodinámicos de la adsorción de la plata

Gráfico 3 Isotermas de adsorción

Modelo	Parámetros	MS-N ₃ -Fe ₃ O ₄	MS-N ₂ -Fe ₃ O ₄	MS-N-Fe ₃ O ₄
Langmuir	Q ₀ [mg g ⁻¹]	86.21	19.76	30.12
	K _L [L mg ⁻¹]	0.0299	0.588	0.122
	R ²	0.9563	0.9869	0.9242
	Δq (%)	7.73	4.4	6.9
	R _L (100 – 500 ppm)	0.031-0.177	0.0037-0.016	0.075-0.14
	ΔG [KJmol ⁻¹]	-1.26	-7.91	-24.45
Freundlich	K _F [mg g ⁻¹] ^{1/n}	4.17	8.216	0.0167
	1/n	0.497	0.2504	2.439
	R ²	0.8705	0.8761	0.9615
Temkin	b [KJmol ⁻¹]	0.127	0.876	0.288
	A [L g ⁻¹]	0.207	19.51	0.699
	R ²	0.9993	0.999	0.9124

Tabla 4 Parámetros experimentales del ajuste de los datos de adsorción de Ag(I) a los modelos de adsorción de Langmuir

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron fisicoquímicamente los materiales híbridos mesoporosos de sílice, funcionalizados con grupos propilamino (MS-N), dietilen amino (MS-N₂) y trietilen triamino (MS-N₃), así como su modificación con magnetita. Dichos materiales fueron obtenidos a partir de precursores de bajo costo y se evaluó su capacidad de adsorción de plata en sistemas acuosos. Los datos experimentales, fueron estudiados mediante el modelo de adsorción de Langmuir, observándose en todos los materiales una adsorción de la plata favorable con capacidades de carga de 86.2, 30.1 y 19.8 mgg⁻¹, para la MS-N₃, MS-N, y MS-N₂ respectivamente. La cinética de adsorción de los materiales fue evaluada por los modelos cinéticos de primer y segundo pseudo orden, observándose en todos los casos un mejor ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo segundo orden. Adicionalmente, estudio de los datos experimentales a los modelos cinéticos de difusión intra-particular y difusión externa, sugirieron que en todos los casos el mecanismo de adsorción de la plata se limita por ambos procesos de difusión.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo, desean agradecer a la Universidad de Guanajuato por el apoyo económico institucional otorgado al proyecto titulado “ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN MAGNETICA DE PLATA CON MATERIALES HÍBRIDOS MESOPOROSOS DE SILICE MODIFICADOS CON MAGNETITA” y a Q. Daniela Moncada por su apoyo en la caracterización de los materiales utilizados en este trabajo.

References

[1] 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).

- [2] Vuuren, C. P. J. V., C. P. Snyman, A. J. Boshoff. "Gold Losses from Cyanide Solutions Part II: The Influence of the Carbonaceous materials Present in the Shale Material." *Minerals Engineering* (2000) 13(10-11): 1177-1181
- [3] Engineering, P. (2014). Proyecto Mascota Evaluación de Planta ADR y Laboratorio Metalúrgico. Chihuahua, Chihuahua, Agnico Eagle México S.A. de C.V.
- [4] 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.
- [5] Henrique E. Toma "Magnetic nanohydrometallurgy: a nanotechnological approach to elemental sustainability" *J. Name* (2013), 17: 2027-2042.
- [6] 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.
- [7] Ulisses Condomitti, Alceu T. Silveira, George W. Condomitti, Sergio H. Toma, K. Araki, Henri E. Toma *Hydrometallurgy* (2014) 147-148: 241-245.
- [8] N. Zandi-Atashbar, Ali A. Ensafi, Amir Hooshmand Ahoor "Magnetic Fe₂CO₄/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.
- [9] Ulisses Condomitti, Andre Zuin, Alceu T. Silveira, Koiti Araki, Henrique E. Toma "Magnetic nanohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized supermagnetic nanoparticles" *Hydrometallurgy* (2012) 125-126: 148-151.
- [10] Sabrina da N. Almeida, Henrique E. Toma "Neodymium(III) and Lanthanum(III) separation by using magnetic nanohydrometallurgy using DTPA functionalized magnetic nanoparticle" *Hydrometallurgy* (2016) 161: 22-28.
- [11] 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.
- [12] Fan Wu, Ying Xue Zhang, Yong Le Chen, Hao Qian "Recycle of Ag⁺ and Zn²⁺ with magnetic adsorbent in process of its purification from wastewater" *Clean Soil, Air, Water*, (2013) 42(1):71-80.
- [13] Avalos Hernández Flor Jared "Efecto de la concentración de Si(OH)₄ en la obtención de materiales mesoporosos de sílice y su uso como adsorbentes de cromo(III)" Tesis para la Obtención del Título de Ingeniero Ambiental; Universidad de Guanajuato, (2014). Director de Tesis: Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández.
- [14] Salazar Hernández Carmen, Elorza-Rodríguez Enrique, Miranda-Avilés Raúl, Salazar Hernández Mercedes, "Estudio de la adsorción de plata con sílice mesoporosa modificada con magnetita" *Revista de Análisis Cuantitativo y Estadístico* (2018) 5(14):7-11. ISSN 2410-3438
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Hubdar Ali Maitlo, Ki-Hyun Kim, Vanish Kumar, Sumin Kim, Jae-Woo Park "Nanomaterials-based treatment options for chromium in aqueous environments" *Environment International* (2019) 130:104748-10495

- [18] M. Ruthiraan, N. M. Mubarak, E. C. Abdullah, Mohammad Khalid, Sabzoi Nizamuddin, Rashmi Walvekar, and Rama Rao Karri “An Magnetic Material: Preparation and Adsorption Removal of Heavy Metals from Wastewater” Chapter 8: Magnetic Nanostructures: Environmental and Agricultural Applications, Edited by Kamel A. Abd-Elsalam, Mohamed A. Mohamed, Ram Prasad, Springer (2019).
- [19] Fawzia I. El-Dib, Dalia E. Mohamed, Omnia A.A. El-Shamy, Marwa R. Mishrif “Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal” Egyptian Journal of Petroleum 29 (2020) 1–7.