

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del Carbón Activado

El carbón activado es un término genérico para describir a la forma amorfa del carbón, la cual está compuesta por un arreglo mutuo y desordenado de microcristales que, en conjunto, crean una estructura porosa con una destacable capacidad de adsorción debido a la extensa área superficial disponible.¹⁻³ A nivel molecular, la estructura del carbón se asemeja a la red cristalina del grafito, con la diferencia que las capas de anillos hexagonales presentan defectos, la distancia entre éstas es desigual y cada capa tiene planos con distintas orientaciones.¹⁻³ Es justamente este alto nivel de imperfecciones en los microcristales del carbón activado el que incrementa la reactividad del carbón con sus alrededores.¹ Debido a esto, los carbones activados no tienen una fórmula estructural definida ni pueden ser caracterizados por análisis químico.^{2,4,5} El carbón activado tiene una naturaleza anfótera ya que en la superficie coexisten grupos de carácter ácido y básico. Dependiendo del pH del medio, el carbón puede adoptar un comportamiento ligeramente ácido o básico y, por ende, la carga neta de la superficie dependerá de la concentración relativa de estos grupos.^{1,3} Adicionalmente, el carbón presenta un carácter hidrófobo, lo que permite una gran afinidad por adsorbentes no polares, incluyendo la mayoría de sustancias orgánicas, mientras que en medio acuoso la

afinidad es limitada. Sin embargo, la adición de grupos superficiales polares puede incrementar el carácter hidrófilo y la mojabilidad del carbón activado.¹⁻³

El carbón activado se produce a partir de materias carbonáceas (cuescos de coco carbonizados, carbón de leña o semillas de frutas) que son pirolizadas y sometidas a procesos de activación por acción física o química.^{2,5,6} Dependiendo de la aplicación industrial, el carbón activado se comercializa en forma granular, en donde éste tiene una alta área superficial y un diámetro de poro muy pequeño, o en forma de polvo fino que posee menor área superficial y un tamaño de poro mayor.⁶ Al momento de seleccionar el carbón activado se debe tomar en cuenta que el volumen del poro limita el tamaño de la molécula que puede atraparse, mientras que el área superficial limita la cantidad de material a ser adsorbido.⁷

La estructura porosa y la capacidad de adsorción del carbón activado está predeterminada mayormente por el proceso de activación. La activación física consiste en carbonizar a la materia prima para convertirla en carbón, seguido de una combustión controlada, a temperaturas entre 1100-1300 K en presencia de agentes oxidantes tales como vapor de agua, dióxido de carbono, aire o una mezcla de éstos.^{2,6,8} El oxígeno presente en estos agentes se combustiona con el carbón liberando CO y H₂ y creando microcanales en la estructura carbonácea. Los carbones sometidos a este tipo de proceso generalmente desarrollan una extensa área superficial debido a la formación de poros.^{4,6,9} La activación química requiere la impregnación de agentes deshidratantes fuertes, tales como cloruro de zinc y ácido fosfórico, sobre la materia carbonácea. La etapa de carbonización conlleva una extrusión y pirolización del agente impregnado a temperaturas entre 700-1100 K en ausencia de aire, que resulta en la degradación del material celulósico y la creación de una

estructura porosa.⁶ La activación química del carbón generalmente resulta en la formación de poros más abiertos, ideales para la adsorción de moléculas grandes.^{2,9}

La extensa área superficial, la estructura microporosa y el alto grado de reactividad hacen del carbón activado un excelente adsorbente. Un carbón activado usado en aplicaciones industriales posee un área superficial en el orden de 800-1500 m²/g. Esta superficie se distribuye mayormente en los poros de menor tamaño llamados microporos. En realidad, cuando se observa un carbón en un microscopio electrónico, la estructura del carbón activado asemeja a cintillos de papel arrugados y juntados en desorden con una red de poros compleja que se clasifican en microporos (diámetro menor a 2 nm), mesoporos (diámetro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro mayor a 50 nm).¹⁰ Los macroporos no contribuyen grandemente al área superficial total, pero sirven como conductos para facilitar el paso del material a adsorberse hacia los meso y microporos.⁶ A través de los macroporos las sustancias se difunden a lo largo de las paredes de los poros de menor tamaño donde ocurre la adsorción. Este proceso se produce debido a los terminales activos que se encuentran en los anillos aromáticos del carbón, ya sea en forma de radicales libres o electrones no apareados. Estos terminales se producen al momento de la ruptura de los enlaces durante el proceso de activación, y son estabilizados por resonancia. Los átomos de carbono con valencia incompleta interactúan con heteroátomos tales como oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, y otras especies.⁶

1.2. Materias Primas

Cualquier material con un alto contenido de carbón y bajo en especies inorgánicas puede constituirse en materia prima para producir carbón activado.⁶ Antiguamente, el carbón activado se producía a partir de madera, turba, aserrín, y

residuos de origen vegetal, como cáscaras de frutas. En la actualidad las tendencias apuntan al uso de diversos tipos de carbón vegetal o hulla que son materiales baratos y fácilmente disponibles.⁶ Los carbones para aplicaciones industriales son mayormente preparados a partir de cuercos de coco y otras cáscaras de dura textura, hullas bituminosas, coque, aserrín y otros productos derivados de la madera. Normalmente al usar cuercos de fruta y coque se puede producir carbones duros, con gran resistencia a la abrasión y con una mejor distribución de poros que al usar carbón vegetal.¹ La selección de la materia prima para la producción de carbón dependerá de los recursos disponibles, de la aplicación industrial del carbón y de la eficiencia del producto resultante. La evaluación de este último punto se realiza en base a los siguientes criterios:⁶ 1) la posibilidad de obtener un carbón activado de alta calidad, 2) la presencia mínima de compuestos inorgánicos, 3) el volumen y costo de la materia prima, 4) el tiempo de almacenamiento, y 5) la facilidad de procesamiento de la materia prima.

El bajo contenido de material inorgánico favorece los bajos niveles de ceniza después de la activación del carbón. Adicionalmente, materias primas con alta densidad y gran presencia de material volátil son necesarias para fortalecer la estructura del carbón activado y permitir la formación de poros, respectivamente. Sin embargo, dependiendo de la aplicación estos parámetros pueden ser alterados. Es así que para aplicaciones en fase líquida se desea materia prima de baja densidad y alto contenido de especies volátiles.⁶ En la Tabla 1 se resume las características de algunas materias primas y su aplicación industrial.⁶

Tabla 1
Propiedades de Algunas Materias Primas Usadas para la Producción de Carbón Activado

Materia prima	Carbón (%)	Volátiles (%)	Densidad (g/cm ³)	Ceniza (%)	Textura del carbón activado	Aplicación del carbón activado
Madera suave	40 - 45	55 - 60	0.4 - 0.5	0.3 - 1.1	Suave, gran volumen de poro	Adsorción en fase acuosa
Madera dura	40 - 42	55 - 60	0.55 - 0.80	0.3 - 1.2	Suave, gran volumen de poro	Adsorción en fase acuosa
Lignina	35 - 40	58 - 60	0.3 - 0.4	--	Suave, gran volumen de poro	Adsorción en fase acuosa
Cáscaras de nuez	40 - 45	55 - 60	1.4	0.5 - 0.6	Duro, gran volumen de microporo	Adsorción en fase de vapor
Lignito	55 - 70	25 - 40	1.00 - 1.35	5 - 6	Duro, reducido volumen de poro	Tratamiento de aguas residuales
Carbón suave	65 - 80	20 - 30	1.25 - 1.50	2 - 12	Medianamente duro, volumen de microporo mediano	Adsorción en fase líquida y gaseosa
Coque	70 - 85	15 - 20	1.35	0.5 - 0.7	Medianamente duro, volumen de poro mediano	Tratamiento de aguas residuales
Carbón semiduro	70 - 75	10 - 15	1.45	5 - 15	Duro, gran volumen de poro	Adsorción en fase gaseosa
Carbón duro	85 - 95	5 - 10	1.5 - 1.8	2 - 15	Duro, gran volumen de poro	Adsorción en fase gaseosa

1.3. Caracterización del Carbón Activado

El objetivo principal de la caracterización es determinar las propiedades del carbón activado, las cuales se relacionan directamente con la capacidad de adsorción del carbón. Entre las propiedades físicas más relevantes para caracterizar el carbón activado se encuentran densidad, el área superficial, el tamaño de partícula, la porosidad, y la dureza. La densidad proporciona información sobre el volumen de adsorbente que un peso dado de carbón activado puede ocupar. Carbones activados menos densos tienen mayor capacidad de adsorción si la estructura porosa es la misma que la de sus similares más densos. El área superficial está relacionada directamente con la capacidad de adsorción del carbón activado. Adicionalmente, se sabe que al disminuir el tamaño de partícula de una masa fija de carbón su área superficial aumenta y como consecuencia, su capacidad de adsorción. Para

determinar la distribución de tamaño de partícula se usa el proceso de tamizado que consiste en hacer pasar una muestra de carbón activado a través de varias mallas de abertura conocida. Se puede determinar el diámetro promedio del carbón activado conociendo la abertura del tamiz superior e inferior. Sin embargo, ninguno de estos métodos proporciona información sobre la porosidad del carbón o el área superficial total. En este aspecto, la determinación del número de yodo es el método estandarizado más comúnmente usado para indicar el número de poros mayores a 1 nm existentes en el carbón. El número de yodo se define como los miligramos de yodo adsorbidos por gramo de carbón, y para algunos carbones, el valor numérico es cercano al área superficial interna, en metros cuadrados por gramo.^{2,6,11-14} El área superficial se puede determinar por el método de adsorción de nitrógeno gaseoso originalmente propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET), y que consiste en poner en contacto al gas a la temperatura de nitrógeno líquido para formar una capa monomolecular sobre la superficie.¹ El área característica de los carbones activados varía desde 400 m²/g para carbones de poca actividad y 1500 m²/g para carbones de alta actividad.^{6,14} Por último, la resistencia del carbón a la abrasión (dureza) es la habilidad de soportar la degradación mecánica durante un proceso, y se expresa mediante el número de abrasión.¹² La dureza es un factor limitante de la actividad del carbón activado, ya que a medida que el carbón activado es más poroso, su estructura es más débil, y por lo tanto, incrementan las pérdidas de material. Al seleccionar un carbón activado, se debe primero evaluar la dureza del carbón y luego seleccionar aquel con la mayor actividad. Este parámetro es de especial importancia cuando se trabaja con altas presiones o cuando el carbón se mantiene en el proceso por largo tiempo.^{6,12}

1.4. Aplicaciones Industriales

La singular capacidad adsorbente y versatilidad del carbón activado han logrado que este material sea de gran utilidad en diversas ramas industriales. La extensa área superficial hace del carbón un excelente adsorbente y por ende es usado para purificar, decolorizar, desodorizar, desclorinizar, desintoxicar, filtrar, separar, concentrar y catalizar reacciones químicas.⁶ De todos los mencionados usos, cerca del 80% del carbón producido se utiliza en aplicaciones en fase líquida, donde la mayor parte del carbón se emplea en el tratamiento de agua potable, residual y subterránea, la remoción de contaminantes orgánicos y la recuperación de solventes.^{6,13,15} El restante 20% corresponde a las aplicaciones en fase gaseosa, las cuales incluyen la purificación del aire, la recuperación de oro y la producción de filtros de cigarrillo.^{6,16} Con el pasar de los años el uso del carbón activado en procesos industriales ha influenciado en varios sectores económicos tales como la industria alimenticia, farmacéutica, química, petrolera, hidrometalúrgica, nuclear, automovilística y hasta el sector agrícola.⁶ Los usos específicos del carbón activado se resumen en la Tabla 2.

1.5. Métodos de Regeneración

Una de las mayores ventajas del carbón activado es su capacidad de recuperar gran parte de su potencial de adsorción después de someterlo a procesos de regeneración.^{17,18} Una vez que la especie predominante que ha sido adsorbida es recuperada por procesos de elución, la reactivación del carbón puede hacerse con varias técnicas.^{19,20} Por ejemplo, en las operaciones de recuperación de oro suele usarse un baño ácido para disolver el cianuro y los carbonatos que suelen adsorberse conjunto con el oro.

Tabla 2
Aplicaciones Industriales del Carbón Activado

Aplicaciones	Descripción
Tratamiento de agua potable	Remoción de contaminantes orgánicos, control de olores y clarificación.
Industria alimenticia	Decolorización del vinagre, remoción de etileno de las plantas de almacenamiento de frutas.
Sector agrícola	Fertilizante de suelos, componente de transplante y remoción de residuos pesticidas.
Producción de bebidas	Remoción de grasas, sabores indeseables, aldehídos y fenoles del brandy y la cerveza.
Industria hidrometalúrgica.	Recuperación de oro por procesos de carbón en pulpa (CIP), en lecho (CIL) y en columna (CIC).
Industria petroquímica	Clarificación del crudo, remoción de contaminantes hidrocarburíferos, reciclaje de condensado de vapor para alimentar calderos.
Descontaminación de aguas subterráneas	Remoción de halógenos orgánicos, totales (TOX), entre ellos cloroformo, tetracloroetileno y tricloroetano.
Tratamiento de aguas residuales industriales	Reducción de halógenos totales (TOX), de la demanda biológica (BOD) y química (COD) de oxígeno.
Plantas de energía nuclear	Prevención de la liberación de vapores radioactivos como yodo, metil yodato y gases nobles como kriptón y xenón.
Industria química	Recuperación de solventes orgánicos para reciclaje, control de emisiones de vapor, soporte para catalizar reacciones.
Medicina	Remoción de toxinas bacterianas, tratamiento de gastritis y como antídoto para envenenamiento con hongos, alcaloides, fósforo y fenoles.
Respiradores industriales	Remoción de vapores tóxicos.
Disposición de basura	Eliminación de metales pesados y dioxinas de los gases provenientes de la incineración de desperdicios domésticos, químicos y clínicos.
Cigarrillos	Retención de elementos perjudiciales del humo del cigarrillo, tales como la nicotina.
Aire acondicionado	Remoción de olores de combustibles quemados por aviones y automóviles en aeropuertos y oficinas.
Desodorizantes	Remoción de olores de alimentos en refrigeradores.

La selección del ácido depende de las impurezas a ser removidas del carbón, pero generalmente se usa ácido clorhídrico o nítrico. Seguidamente se procede a secar el carbón y a reactivarlo por calentamiento en un horno rotatorio a 973-1273 K

en ausencia de oxígeno por 30 minutos.^{5,17,21} Durante este proceso se pierde un 10% del carbón por abrasión y el carbón recuperado puede llegar a un 80% de efectividad lo cual no afecta al proceso de adsorción de oro, ya que no se utiliza al carbón en su máxima capacidad de adsorción.^{21,22} El método de reactivación con vapor de agua varía únicamente en someter al carbón húmedo a un horno rotatorio a 923-1023 K para combustionar parcialmente al carbón.⁵ Tanto la reactivación con vapor como la térmica son las técnicas más usadas en la industria. Sin embargo, tratamientos químicos, biológicos, electroquímicos, y con microondas están siendo investigados y desarrollados. Entre los estudios más recientes, Zhang et al.,²³ comprobó satisfactoriamente un método innovador de reactivar al carbón por medio de ondas de ultrasonido que permite un ahorro de energía sustancial, en comparación a los métodos térmicos convencionales.

CAPÍTULO 2

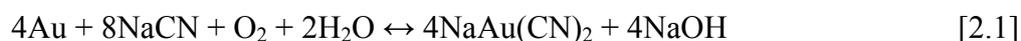
PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ORO CON CARBÓN ACTIVADO

La disolución de oro se produce a través de la oxidación de oro en medio acuoso por medio de un agente apropiado, seguido de la formación de un complejo estable entre un ligando y el metal. Estos requerimientos se encuentran en un número limitado de ligandos que presenten suficiente estabilidad como para ser utilizados en procesos de extracción. En 1774, C.W. Scheele observó que el cloro podía disolver todos los metales, incluyendo el oro.^{5,24} Esta técnica, comprobada por primera vez en 1851 por K.F. Plattner, fue aplicada a nivel comercial durante el siglo XIX pero su uso fue disminuyendo paulatinamente por la introducción del proceso de cianuración en 1889.^{5,25} El impacto que trajo consigo el uso de cianuro se refleja claramente al comparar la producción en el periodo de 1851-1900 de 9,870 toneladas, a aquel desde 1901-1950 de 34,172 toneladas.²⁶ Tal diferencia estuvo sustentada en dos ventajas del proceso de cianuración como son la selectiva dilución de oro en soluciones cianuradas, en comparación al proceso de clorinación que disolvía otras impurezas, y la facilidad del proceso de recuperación de oro a partir de la solución cianurada.²⁶ Alternativamente, se han realizado estudios con otros posibles lixiviantes como tiourea, tiosulfato y otras especies halogenadas pero ninguno de ellos ha logrado una eficiencia similar al cianuro, y sus aplicaciones industriales son limitadas.^{5,20,25,26}

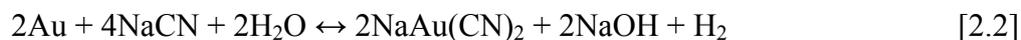
2.1. Cianuración del Oro

En la disolución en agua de sales cianuradas de metales alcalinos y alcalino-térreos, la sal se ioniza y forma el ion cianuro CN^- . Entre las sales más usadas a nivel industrial se cuentan los cianuros de sodio, potasio y calcio, los cuales se comercializan ampliamente en forma de sal pura.²⁵ Una vez disuelto, el ion cianuro se coordina con el oro por medio de intercambio electrónico. El modelo más aceptado para el mecanismo de adsorción es la ocurrencia de una reacción electroquímica.²⁶ Sin embargo, varias teorías ha sido propuestas por varios científicos.⁵

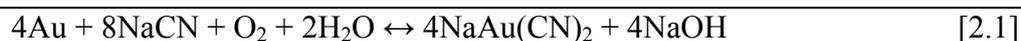
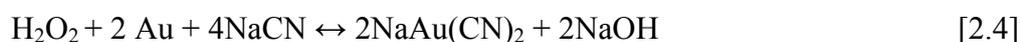
El mecanismo de Elsner, propuesto en 1846, afirma que el oxígeno es necesario para la formación de la especie aurocianurada como lo explica la siguiente expresión, conocida como la ecuación de Elsner:



Entre 1888 y 1892, Janin sugirió que la reacción involucraba la evolución de hidrógeno de acuerdo a:

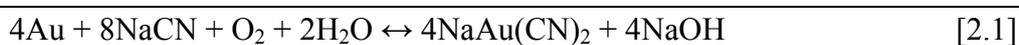


El mecanismo de Bodlander, sugerido en 1896 establece que la cianuración de oro se produce en dos pasos, donde el peróxido de hidrógeno es un producto intermedio:

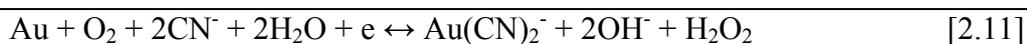
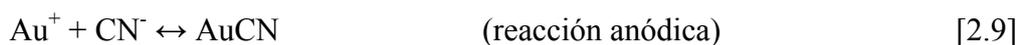


Este mecanismo no toma en cuenta la necesidad del oxígeno para la ocurrencia de la segunda reacción. Adicionalmente, la formación de H_2O_2 inhibe la disolución de oro ya que el ion cianuro, CN^- , es oxidado a ion cianato, CNO^- .

La dependencia del oxígeno para la disolución de oro en soluciones cianuradas fue resaltada nuevamente por S.B. Christy en 1896, de acuerdo al siguiente mecanismo de dos pasos que sumados equivalen a la ecuación de Elsner:



B. Boonstra, en 1943, estudió a profundidad el mecanismo de Bodlander y propuso que la disolución de oro era similar al proceso de corrosión, en el cual el oxígeno es reducido a peróxido de hidrogeno e ion hidróxido:



Estudios termodinámicos de los mecanismos propuestos dieron como resultado valores de equilibrio muy bajos para la reacción de Janin, como se indica en la ecuación [2.2], y altos para la reacción sugerida por Elsner, caracterizada por la ecuación [2.1], por lo que este último mecanismo es el más aceptado. La descripción detallada de los pasos en la disolución del oro incluye la absorción del oxígeno en la solución, el transporte del oxígeno y cianuro hacia la interfase sólido-líquido, la adsorción de los reactivos en el oro sólido, una serie de reacciones electroquímicas,

como fue propuesto por Boonstra, la desorción de la especie aurocianurada y el transporte de ésta hacia la solución.⁵ El mecanismo de reacción electroquímica ocurre por medio de la transferencia de electrones entre una zona anódica (exceso de electrones) y una zona catódica (deficiencia de electrones). Este fenómeno requiere que las especies reaccionantes se difundan a través de la capa límite de Nernst para entrar en contacto y conservar la electroneutralidad de la solución. Una vez que ocurre el intercambio electrónico, los productos de las reacciones nuevamente se difunden hacia la fase acuosa. El mecanismo se resume claramente en la Figura 1.

2.2. Condiciones Óptimas para la Cianuración

La velocidad de la reacción de cianuración depende de varios parámetros que incluyen concentración de reactivos, temperatura, nivel de pH del sistema suspendido sólido-solvente, y efecto de iones alcalinos.^{5,25}

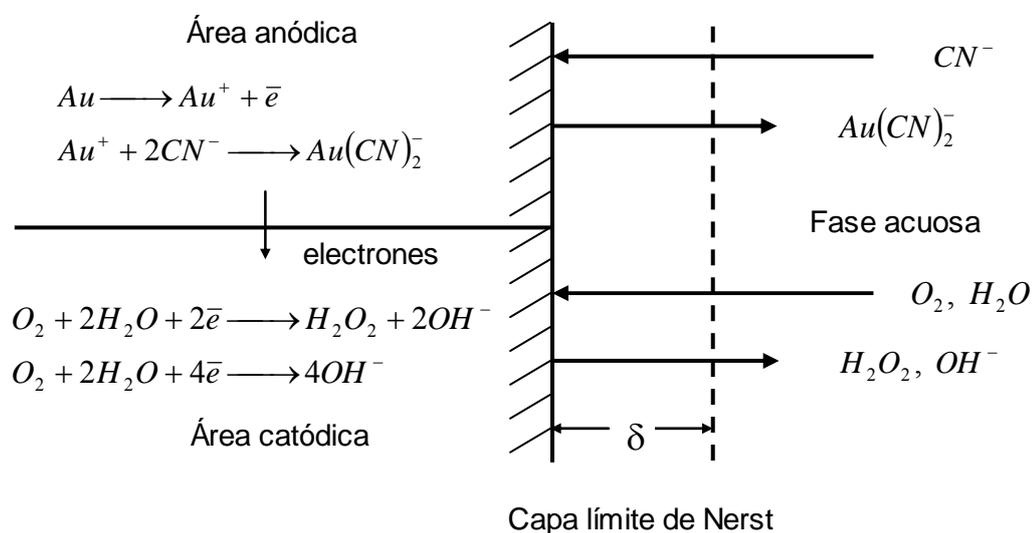


Figura 1. Diagrama del mecanismo de reacción de disolución de oro en la interfase sólido-líquido.

En primer lugar, tanto las concentraciones de oxígeno disuelto como de cianuro pueden ser limitantes de la reacción dependiendo de cual presenta una velocidad de difusión menor. Para procesos que operan a condiciones atmosféricas, el oxígeno es generalmente la especie limitante ya que la concentración de cianuro se controla fácilmente con la adición de sales apropiadas. La velocidad de disolución del oro estará condicionada a la concentración de oxígeno en el agua, factor que a su vez depende de la temperatura y presión ambiental. Tomando en cuenta que al nivel del mar y a 298 K la máxima cantidad de oxígeno disuelto es 8.2 mg/L, la concentración de cianuro correspondiente es de 0.002 M.²⁵ Consecuentemente, la disminución de temperatura incrementa la concentración de oxígeno disuelto y por lo tanto, la velocidad de disolución. Una medida usada para incrementar la velocidad de reacción consiste en hacer burbujear oxígeno puro en la solución e incrementar la concentración de cianuro mientras se mantiene al sistema a bajas temperaturas. Sin embargo, los estudios de Cathro et. al., sugieren que al incrementar la concentración de oxígeno por sobre los 20 mg/L, la superficie del oro se vuelve inactiva por la formación de una capa de óxido, AuO₂.²⁷

Con respecto al nivel de pH, se debe considerar la estabilidad de las especies de oro en agua y de las especies cianuradas en agua. De acuerdo a los diagramas de Pourbaix para los sistemas cianuro-agua que se muestra en la Figura 2 y, oro-agua presentado en la Figura 3 se puede observar que a bajos pH y bajos potenciales el cianuro de hidrogeno (HCN) es la especie predominante, mientras que a un pH mayor a 9.24 el ion cianuro (CN⁻) es mas estable. La importancia de mantener el pH básico no solo radica en impulsar la presencia de iones cianuro sino principalmente el evitar la evolución de HCN. La exposición a este gas altamente tóxico en el rango de los 300 ppm puede ser fatal en minutos, o en menores dosis puede poner en peligro la

vida.²⁸ Adicionalmente, el oro metálico cubre una extensa región dentro de todo el rango de pH, incluyendo la zona de estabilidad del agua. El ion auroso (Au^+) no es estable en el sistema oro-agua ya que se descompone espontáneamente a Au^{3+} y oro metálico, como se muestra en la Figura 3. Dada la gran estabilidad del oro metálico en agua, es necesaria la adición de ligandos y un agente oxidante como el ion cianuro para crear una región de estabilidad dentro de las líneas de potencial de Nernst para el agua.

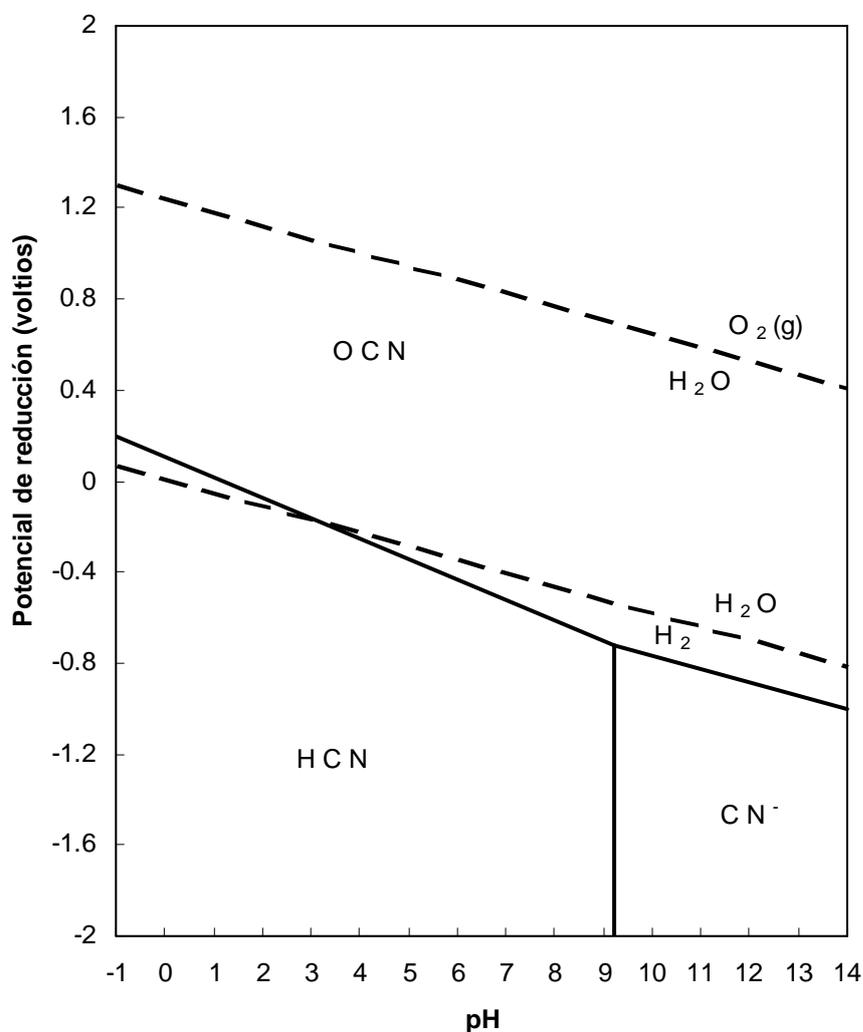


Figura 2. Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema cianuro-agua. Obsérvese que para niveles de pH mayores a 9.2 se verifica la evolución de HCN. Las líneas punteadas representan la zona de ocurrencia del agua.

El resultado de la adición de cianuro puede observarse en el diagrama Eh-pH para el sistema oro-cianuro-agua que se muestra en la Figura 4. La especie aurodicianurada $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ comprende una amplia región de solubilidad en todo el rango de pH.^{5,26}

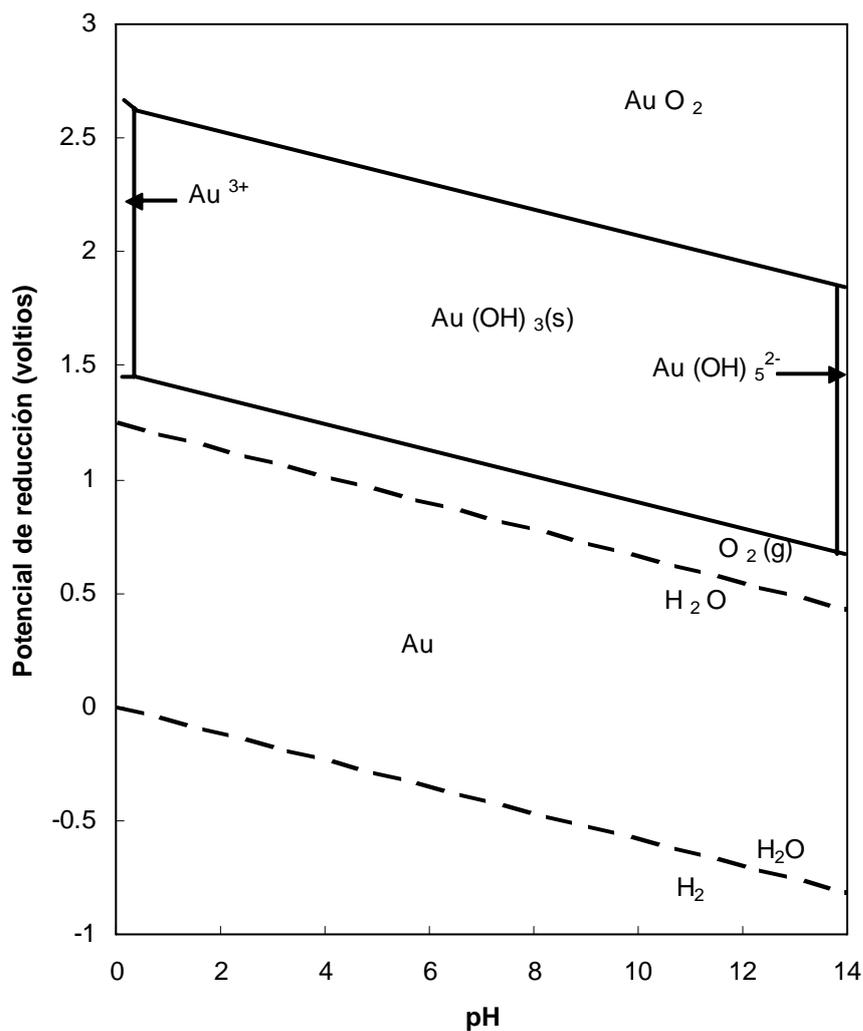


Figura 3. Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema oro-agua. El oro metálico es estable en agua para todo nivel de pH.

CAPÍTULO 3

ADSORCIÓN DE ORO EN CARBÓN ACTIVADO

La recuperación de oro a partir de la mena involucra la oxidación del oro a Au^+ y su coordinación con el cianuro para obtener la especie soluble $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Convencionalmente, la recuperación del oro a partir de la solución cianurada se llevaba a cabo por sedimentación con zinc en el proceso Merrill-Crowe. Sin embargo este método perdió aceptación cuando Zadra et al. y la U.S: Bureau of Mines desarrollaron el primer sistema de recuperación de oro por adsorción sobre carbón activado, y lo implementó industrialmente en el año de 1951 en la planta de tratamiento de Golden Cycle Gold ubicada en Cripple Creek, en el estado de Colorado, EEUU.^{5,6} El uso de este material poroso ofrecía serias ventajas sobre el proceso de sedimentación como eran la selectividad del carbón para adsorber especies de oro y plata, lo que evitaba pasos adicionales para separar impurezas como cobre y níquel, la facilidad de extraer el carbón por filtración y evitar los pasos de clarificación en el proceso con zinc, y la facilidad de eluir el oro para luego regenerar y reciclar al carbón, lo que reducía significativamente los costos operativos.^{5,6}

Después de un proceso adaptativo lento al método de Zadra, el uso del carbón activado proliferó en la industria de extracción de oro, mediante el uso de tres técnicas de adsorción. La primera de ellas es llamada carbón en pulpa (CIP) y consiste un arreglo de tanques en serie que contienen la pulpa de oro lixiviada. En cada uno de los tanques se agrega directamente el carbón activado en un circuito en

contracorriente. Este principio es importante ya que la cantidad de oro adsorbida está en equilibrio con la concentración residual en cada tanque por lo que en la última etapa del ciclo, es decir cuando la concentración de oro es la más baja, la adsorción se da sólo si la pulpa está en contacto con carbón fresco.^{5,29} El traslado del carbón en contracorriente se produce en forma continua o en lotes; debido a la gran diferencia de tamaño de partícula entre éste y la pulpa, la separación se puede hacer por tamizado.^{25,29} Generalmente se mantiene una concentración de oro entre 15 y 40 g/L para lograr una carga entre 3 y 4 Kg Au/ton carbón.⁵ El ciclo completo de carbón en pulpa incluye una etapa de lixiviación del mineral, la adsorción del oro disuelto en carbón, la concentración de oro extraído del carbón, una etapa de regeneración y un proceso de electrólisis para precipitar al oro metálico.^{5,25}

El proceso de carbón en lecho (CIL) y carbón en columna (CIC) son básicamente una modificación del CIP bajo ciertas condiciones. La mayor diferencia para el primer caso consiste en que los procesos de lixiviación y adsorción se realizan simultáneamente. A pesar de que esta alternativa representa menores costos capitales, existen algunas desventajas que deben evaluarse para cada aplicación. En primer lugar, la presencia de minerales adsorbentes produce una competencia entre éstos y el carbón, lo que reduce la eficiencia del proceso de adsorción de oro. Adicionalmente, el espacio necesario para inventario incrementa significativamente y las pérdidas de carbón por fricción son mayores.^{5,25} La tercera alternativa para recuperar el oro consiste en una columna empacada con carbón, en la cual una solución clarificada ingresa por el fondo de la columna y circula hacia arriba fluidizando ligeramente al carbón, el cual es atrapado por una malla en la parte superior de la columna.

3.1. Mecanismo de Adsorción

La compleja composición química y estructura porosa del carbón activado hace dificultosa la verificación de un solo mecanismo para el fenómeno de adsorción. A partir de la década de 1980, varios investigadores han propuesto algunas teorías que incluyen la adsorción de oro como $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ por medio de fuerzas electrostáticas y de Van der Waals, la adsorción de la especie AuCN , la adsorción por precipitación del oro metálico, y la adsorción del aurodicianuro en la forma de par iónico con especies como Ca^{2+} , Na^+ y K^+ .^{25,31,32} Esta última alternativa fue verificada por investigaciones posteriores con espectroscopia Mossbauer y de fotoelectrón de rayos X.^{33,34} Esta teoría se ilustra de mejor manera mediante la siguiente ecuación general:



donde $)C_x$ representa la superficie del carbón y $)C_x \dots\dots M^{n+}[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$ se entiende como la especie adsorbida en el carbón. M^{n+} es cualquier catión de origen alcalino o alcalino térreo (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Este mecanismo fue examinado por Davidson³⁰ y McDougall,³³ quienes propusieron un segundo paso luego de la adsorción del par iónico $M^{n+}[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$, en el cual el complejo se reducía y se polimerizaba para formar celdas con átomos de oro en estado metálico $\text{Au}(0)$ y oxidado $\text{Au}(I)$.^{6,31} En oposición a lo sugerido por Davidson y McDougall, Ibrado et al.,³⁵ sugiere que la especie que se adsorbe en el carbón es el $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y que la presencia de cationes sirve para preservar la electroneutralidad en la interfase.

A pesar de las discrepancias entre las dos teorías, la necesidad de especies catiónicas estabilizantes en la solución ha sido verificada como un factor importante para la adsorción de oro. Se ha propuesto que la adsorción de oro incrementa

proporcionalmente a la fuerza iónica en el medio, siendo el ion calcio el más estabilizante. De acuerdo con Davidson,³⁰ la presencia de iones espectadores incrementa sustancialmente la adsorción de oro siguiendo la secuencia $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. En base a la teoría de par iónico, lo anterior sugiere que el aurodicianuro de calcio se adsorbe más fuertemente que el ácido aurodicianuro dependiendo del pH del medio.⁶ Adicionalmente se ha observado que con la total ausencia de estos iones la adsorción de oro se inhibe por completo.³⁰

3.2. Factores que Afectan la Adsorción de Oro

Existen varias condiciones físicas y químicas que influyen en el proceso de adsorción. Varios investigadores han reportado que el aumento de la concentración de cianuro tiene un efecto adverso tanto en la capacidad de carga como en la velocidad de adsorción.^{5,6,25} Este comportamiento se atribuye a la competición de los iones cianuro por ocupar espacios en la superficie del carbón, excluyendo así al aurodicianuro.^{5,25} Sin embargo, en soluciones con presencia de otros metales un aumento en la concentración de cianuro mejora la selectividad del proceso.^{5,25}

El proceso de adsorción de oro en carbón activado es exotérmico, por lo que la reversibilidad de la reacción depende del incremento en la temperatura del medio. Se ha comprobado que la elevación de la temperatura provoca una disminución de la velocidad y la capacidad de adsorción del carbón activado. Esto se debe a que la solubilidad de la especie aurodicianurada aumenta con la temperatura. De hecho, una de las condiciones para llevar a cabo la elución del oro es el incremento de temperatura.

Puesto que tanto los iones hidronio como los hidróxidos pueden ser adsorbidos en la superficie del carbón, el nivel de pH influencia la cinética de adsorción de oro.

Datos experimentales han comprobado que la disminución del pH de la solución incrementa tanto la velocidad como la capacidad de adsorción del carbón.^{6,14,25} Sin embargo, variaciones de pH en el rango de 9 a 11 no afectan significativamente a la velocidad de adsorción.²⁵ Algunos estudios revelan que el efecto de iones espectadores en la solución se debe en parte al cambio del nivel de pH.^{6,25}

Experimentos realizados por varios investigadores^{14,36} revelan que la eficiencia del mezclado y el tamaño de partícula tienen un efecto muy marcado en la cinética de adsorción. La velocidad de agitación se relaciona en forma directa con la velocidad de adsorción e inversamente al tamaño de partícula. El primer efecto se explica por la disminución del espesor de la capa límite en la interfase líquido-sólido, lo que indica que el paso limitante es la difusión desde la solución a la superficie del carbón.^{14,36} Consecuentemente, la velocidad de agitación debe ser suficiente para mantener al carbón suspendido en solución y maximizar el transporte del cianuro a la superficie del sólido.²⁵ Por otra parte, el reducir el tamaño de partícula produce un incremento sustancial del área superficial externa, mientras que el área total no se ve afectada mayormente dada la estructura porosa del carbón. Se cree que el efecto sobre el tamaño promedio de poro dentro del carbón es el causante principal del incremento en la velocidad y capacidad de adsorción de oro.^{6,25}

Cuando se trabaja con pulpas extraídas de una mena, existen tres efectos relacionados a la presencia de otras especies que deben ser tomados en cuenta para predecir el comportamiento de la cinética de adsorción. El primero de ellos se relaciona con la contaminación del carbón, ya sea por adsorción, precipitación o encapsulamiento. Especies como el carbonato de calcio, precipitados de sílice y otros contaminantes orgánicos, tienen un efecto adverso tanto en la velocidad como en la carga de equilibrio de oro en carbón.³⁷ El segundo efecto se puede considerar como

una competencia entre el aurodicianuro y otros complejos cianurados de metales como plata, cobre níquel, zinc, hierro, y mercurio. Aunque la extracción de plata y a veces mercurio puede ser de interés, los costos operativos de separar estos metales del producto principal hacen del efecto de competición una desventaja. A pesar de ello, la selectividad del carbón activado hacia la especies de oro y plata hace posible la aplicación industrial del fenómeno de adsorción, e incluso su modelado.^{25,37} Por último, la adsorción de oro en especies carbonáceas provenientes de la mena o en arenas de arcilla constituye un factor de pérdida significativo en procesos CIL. Un estudio avanzado hecho por Rees y Van Deventer³⁸ analiza el efecto de la composición mineral de la pulpa y resalta las ventajas de usar un proceso CIP.

3.3. Elución

A partir del desarrollo de métodos eficientes para la desorción de oro del carbón activado, el uso de éstos para procesos de concentración se hizo muy popular. La elución de oro consiste en el proceso inverso a la adsorción en el cual se sumerge al carbón en una solución de reducido volumen para disolver el oro y concentrarlo. Todos los factores que inhiben la adsorción son ahora requeridos para mejorar la elución. Generalmente, la elución se lleva a cabo en una solución concentrada de cianuro con baja presencia de cationes (agua deionizada), a niveles de pH básicos (10.5-12.0) y a elevadas temperaturas.^{39,40} Esto se debe a que tanto los iones cianuro como los hidróxidos ayudan a desplazar al oro de los sitios activos del carbón y la ausencia de cationes disminuye la fuerza iónica. En ciertos casos se suele utilizar solventes orgánicos como alcoholes y glicoles para incrementar la velocidad de elución.^{25,41}

3.4. Electrólisis de Oro en Solución Cianurada

En procesos en los que se quiere recuperar el oro a partir de soluciones concentradas, el método de electrólisis ha probado ser muy ventajoso. Una vez que el aurodicianuro es extraído del carbón por elusión, la solución se somete a un sistema de celdas electroquímicas. La reacción catódica involucra la reducción y precipitación del oro, mientras que en el ánodo el agua es oxidada a oxígeno. El sistema electroquímico debe ser alimentado con un potencial igual a la suma de los potenciales de reversibilidad de ambas reacciones, los sobrepotenciales y la caída de voltaje en la solución, como se expresa en la ecuación [3.2]:²⁵

$$V = E(O_2 / H_2O) + E(Au^+ / Au) + \eta_a + \eta_c + iR \quad [3.2]$$

donde los potenciales de reducción E para cada una de las reacciones electroquímicas se expresan mediante reacciones redox. Los sobrepotenciales en el ánodo η_a y cátodo η_b se definen como la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial reversible. El término de la resistencia en solución, iR , depende de la conductividad de la solución, donde la corriente obedece la ecuación de Butler-Volmer.²⁵ Una descripción más detallada sobre sistemas electroquímicos puede encontrarse en varias fuentes de literatura.^{42,43,44} Para este caso las ecuaciones redox son las siguientes:

Reacción catódica:



$$E_{rev} = -0.60 + 0.118 \log a_{CN^-} + 0.059 \log a_{Au(CN)_2} \quad (\text{voltios}) \quad [3.4]$$

Reacción anódica:



$$E_{rev} = -1.228 - 0.015 \log pO_2 + 0.059 \log a_{Au(CN)_2} \quad (\text{voltios}) \quad [3.6]$$

CAPÍTULO 4

CINÉTICA Y MODELADO DEL FENÓMENO DE ADSORCIÓN DE ORO EN CARBÓN ACTIVADO

A pesar de que la recuperación de oro a partir de carbón activado es un proceso metalúrgico establecido, el estudio de la cinética y el modelado del fenómeno ofrecen potenciales ventajas para la instalación de nuevos sistemas de adsorción. El uso de pruebas en plantas piloto como base del diseño de un nuevo proceso considera aspectos muy específicos dependiendo de la aplicación. Como consecuencia, se requiere de extensa experimentación para elucidar el comportamiento de ciertas variables del proceso. Esta metodología es costosa y no permite la generalización ni la predicción de variables fuera de las analizadas en las pruebas. Alternativamente, el uso de experimentos controlados a escala laboratorio permite lograr un mayor entendimiento del fenómeno, de tal forma que se pueda formular modelos matemáticos que predigan la dinámica del proceso.⁴⁵ En el caso de la recuperación de oro del carbón activado, el análisis de la cinética bajo ciertas condiciones es indispensable para sugerir un modelo en base a los fundamentos teóricos y el uso de criterio para interpretar los resultados.

4.1. Ecuaciones Fundamentales

La evaluación de la cinética de adsorción de oro sobre carbón activado debe partir del conocimiento de los fenómenos de difusión involucrados y de la identificación del paso limitante en el mecanismo de reacción. Se ha reportado que la

velocidad de adsorción depende del paso limitante de entre tres potenciales fenómenos de transporte que ocurren durante el proceso. El primero de ellos se identifica como la difusión de capa límite que se interpreta como la resistencia del aurodicianuro a difundirse a través del líquido en solución, y luego a través de una capa límite que recubre al carbón. Los siguientes dos fenómenos están relacionados a la difusión dentro del sólido y son la difusión intraporo, y difusión superficial. Estudios hechos por Van Lier demuestran que estos dos últimos efectos muestran características muy similares, por lo que se puede combinar sus efectos en uno solo llamado difusión intraparticular.⁴⁵ Varios estudios han demostrado que los procesos de mayor influencia son la difusión en la interfase y la difusión intraparticular.⁴⁵⁻⁴⁷ La mayoría de modelos matemáticos se ha desarrollado a partir de considerar estos dos fenómenos como limitantes para la cinética de adsorción.^{37,45,47-49} Por lo tanto, la velocidad de adsorción se puede describir como una fase limitada por la difusión interfacial, seguida de una fase limitada por la difusión intraparticular y una fase transitoria en la que ambos fenómenos limitan la velocidad de adsorción.⁴⁵

4.1.1. Modelo no lineal basado en difusión en la capa límite. Al modelar la cinética de adsorción durante sus primeras etapas se puede asumir que la difusión a través de la interfase es el proceso limitante. De acuerdo a la teoría de capa límite, el gradiente de concentraciones a través de la interfase es lineal y el flujo másico se puede expresar de acuerdo a la Ecuación [4.1]:^{45,50,51,52}

$$J_A = k_f(C - C_s) \quad [4.1]$$

donde k_f es el coeficiente de difusión a través de la capa límite en dm/s, C es la concentración de oro en solución en mg Au/dm³ y C_s es la concentración de oro en la interfase líquido-sólido. A partir de la ecuación [4.1] se puede plantear el balance de masa en un reactor por lotes para la especie en solución, como lo describe la ecuación [4.2]:

$$\begin{aligned} \text{Acumulación} &= \text{Flujo}_{in} - \text{Flujo}_{out} + \text{Generación} \\ V \frac{dC}{dt} &= 0 - 0 - \beta(J_A) \end{aligned} \quad [4.2]$$

el factor β (dm⁻¹) toma en cuenta el área superficial total de las partículas de carbón de acuerdo a la ecuación [4.3]:

$$\beta = V_{TOT} \frac{\text{area}}{\text{volumen}} = \frac{m}{\rho_p} \left(\frac{4\pi r_p^2}{4/3\pi r_p^3} \right) = \frac{3m}{\rho_p r_p} \quad [4.3]$$

donde m es la masa de carbón (g), ρ_p es la densidad aparente del carbón (g/dm³) y r_p es el radio promedio de partícula (dm).

Adicionalmente se asume un equilibrio entre la concentración de oro en la interfase C_s y la concentración de oro en el sólido q . Varios estudios han verificado que este equilibrio puede ser descrito por una isoterma de Freundlich: ^{3,4,37,45,47,49,53}

$$q = AC_s^\gamma \quad [4.4]$$

donde A (dm^3/g carbón) y γ son llamados la constante y el exponente de Freundlich, respectivamente. La carga q (mg Au/g carbón) también se define por un balance de masa, como la diferencia entre la concentración inicial y la residual al tiempo t , es decir:

$$q = (V/m)(C_o - C_t) \quad [4.5]$$

La combinación del balance de masa, ecuación [4.2], y la relación de equilibrio de Freundlich, ecuación [4.4], resulta en la siguiente expresión no lineal, expresada en la ecuación [4.6], que fue propuesta originalmente por Le Roux et al.:⁴⁵

$$\frac{dC}{dt} = -\beta k_f \left[C - \left(\frac{V(C_o - C)}{mA} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \right] \quad [4.6]$$

La aplicación del modelo requiere la determinación previa de los parámetros b , A , C_o , γ y la escala de tiempo adecuada para determinar el perfil de concentración. De acuerdo al modelo, el único parámetro que constituye un grado de libertad es la constante de difusión k_f , el cual puede ser aproximado para minimizar la suma del cuadrado de la diferencia entre los datos experimentales y la predicción del modelo. El valor de k_f deberá permanecer constante mientras la adsorción esté controlada por difusión a través de la capa límite, mientras que se espera que disminuya con el tiempo cuando la influencia de la difusión intraparticular incrementa. El modelo, por tanto, podrá predecir la cinética de adsorción en sus primeras etapas, y se desviará a medida que se acerca al equilibrio.⁴⁵

4.1.2. Modelo de difusión superficial homogénea (HSDM). La introducción de otro parámetro que tome en cuenta la difusión intraparticular para complementar con el efecto externo resulta en un modelo más robusto para la predicción de la cinética de adsorción y el nivel de equilibrio. El modelo de difusión superficial homogénea (HSDM) considera el micro y el macro ambiente independientemente, con dos casos limitantes: la velocidad controlada por la difusión a través de la interfase y la velocidad limitada por difusión intraparticular.^{45,49} El sistema está planteado por una ecuación diferencial parcial parabólica y una expresión algebraica. La derivación del modelo asume una geometría esférica uniforme para las partículas de carbón, una operación isoterma durante la adsorción, y un despreciable efecto del proceso de difusión del oro desde la solución a la interfase. Los detalles de la formulación del modelo se pueden encontrar en la publicación de Le Roux.⁴⁵ El modelo HSDM en unidades adimensionales está dado por la ecuación [4.7]:^{45,49}

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} = \frac{1}{\zeta^2} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\zeta^2 \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right) \quad [4.7]$$

con las siguientes condiciones:

$$\Theta(\zeta, \tau = 0) = 0 \quad [4.8]$$

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=0} = 0 \quad [4.9]$$

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=1} = Sh_b (\chi - \chi_s) \quad [4.10]$$

donde las variables y parámetros adimensionales se definen como:

$$Sh_b = \frac{k_f r_o C_o}{\rho_p D_s q_o} = Bi \left(\frac{C_o}{\rho_p q_o} \right) \quad [4.11]$$

$$\begin{aligned} \Theta &= \frac{q}{q_o} & \chi &= \frac{C}{C_o} & \tau &= \frac{t D_s}{r_o^2} \\ \chi_s &= \frac{C_s}{C_o} & \zeta &= \frac{r}{r_o} \end{aligned} \quad [4.12]$$

Finalmente, la expresión para el balance de masa en el reactor conjunto con la relación de equilibrio de Freundlich, en unidades adimensionales, se definen en las ecuaciones [4.13] y [4.14], respectivamente:^{45,49}

$$\chi(\tau) = 1 - \alpha \int_0^1 \zeta^2 \Theta(\zeta, \tau) d\zeta \quad [4.13]$$

donde, $\alpha = \frac{3mq_o}{VC_o}$

$$\Theta = \chi_s^\gamma \quad [4.14]$$

El modelo HSDM requiere de la estimación de los parámetros k_f y D_s , asumiendo que este último se mantiene constante. Estudios avanzados sobre el modelo HSDM en soluciones no clarificadas han comprobado la versatilidad de éste para describir la cinética de adsorción de oro para aplicaciones industriales.⁴⁹

4.1.3. Modelo de Van Deventer. Van Deventer ha reportado un método menos complejo que el HSDM para modelar el comportamiento de la cinética de adsorción de oro tomando en cuenta los efectos de competencia.³⁷ Según lo planteado en el modelo, el carbón está dividido en una fracción ε que consiste de microporos y una fracción $(1-\varepsilon)$ que constituyen los macroporos; esta fracción se estima a partir de datos experimentales. El planteamiento de Van Deventer consiste en un sistema de ecuaciones ordinarias que toman en cuenta la difusión externa en la capa límite, la difusión Fickiana en la superficie de los macroporos y una expresión lineal que describe la difusión desde los macroporos a los microporos.³⁷ La aproximación de la difusión en la superficie esférica mediante una expresión que incluye una fuerza impulsora cuadrática hace posible la resolución del modelo sin recurrir a ecuaciones diferenciales parciales. El balance de masa para el oro en la fase líquida obedece la ecuación [4.6] propuesta por Le Roux, mientras que el balance de masa en los macroporos y entre los macroporos y microporos fue planteado por Van Deventer de acuerdo a las ecuaciones [4.15] y [4.16], respectivamente:³⁷

$$\frac{dQ_m}{dt} = \frac{15D_{eff}}{r_p^2} (q_s^2 - Q_m) - 2 \frac{k_B}{\varepsilon} \left(Q_m - q_b Q_m^{\frac{1}{2}} \right) \quad [4.15]$$

$$\frac{dq_b}{dt} = \frac{k_b}{1-\varepsilon} \left(Q_m^{\frac{1}{2}} - q_b \right) \quad [4.16]$$

El balance de masa en la superficie externa del carbón se describe como:

$$k_f (C - C_s) Q_m^{\frac{1}{2}} = \frac{5\varepsilon\rho_p D_{eff}}{2r_p} (q_s^2 - Q_m) \quad [4.17]$$

La relación de equilibrio de Freundlich se verifica nuevamente en la forma de la ecuación [4.4]. La definición de todas las variables usadas en el modelo de Le Roux y Van Deventer se incluyen en la lista de símbolos incluida al inicio del texto.

CAPÍTULO 5

OBJETIVOS DEL PROYECTO

5.1. Objetivos Generales

Se desea el impulsar un mejor entendimiento del proceso de adsorción de oro en carbón y complementar los estudios realizados anteriormente con nuevos resultados. Adicionalmente, durante el proceso de investigación se espera desarrollar destrezas para el diseño de métodos experimentales reproducibles de tal forma que los datos puedan ser validados en un futuro.

5.2. Objetivos Específicos

Se desea caracterizar, mediante métodos estandarizados, dos tipos de carbón activado para seleccionar el más adecuado a usarse en pruebas de cinética de adsorción de oro disuelto en soluciones alcalinas de cianuro. Entre las características de mayor importancia se destacan el tamaño de partícula de carbón, y el potencial de adsorción de oro en solución cianurada. Seguidamente se busca el diseñar apropiadamente los experimentos de tal forma que se facilite el generar curvas de cinética de adsorción de oro sobre carbón activado bajo distintas condiciones experimentales. Entre tales condiciones se cuentan el pH de la solución, la concentración de otras especies, la velocidad de agitación, y el tamaño de partícula de carbón activado. Con los datos experimentales se quiere verificar las tendencias reportadas previamente en la literatura, así como justificar nuevos hallazgos en base a principios fundamentales. Durante el proceso de experimentación, se encontrarán las

condiciones óptimas de operación para obtener curvas de cinética adecuadas para ser usadas en el modelado de la cinética de adsorción de oro a distintos tamaños de partícula de carbón activado. Esta información será utilizada para la selección y aplicación de un modelo matemático que permita predecir los datos experimentales. Se deberá reportar las posibles causales de errores experimentales, ya sea de metodología o de mal funcionamiento de equipo, de tal forma que sirva como referencia para futuros proyectos de investigación relacionados. Finalmente, se espera que el presente estudio pueda proporcionar información valiosa para ser utilizada en el desarrollo de nuevos proyectos en este campo científico.

CAPÍTULO 6

METODOS EXPERIMENTALES

6.1. Materiales y Reactivos

Durante la experimentación se utilizó carbones activados Norit RO 3515 y Calgon GRC 22 Plus 6X12, este último con dimensiones de partícula entre 1180 y 3350 μm . Después de caracterizar ambos carbones mediante el método del número de yodo, el carbón Calgon fue seleccionado para el presente estudio. Las especificaciones y propiedades físicas del carbón Calgon fueron obtenidas del Boletín del Producto GRC-22, provista por el fabricante.⁵⁴ La Tabla 3 resume las principales características del carbón Calgon.

Las soluciones cianuradas de oro fueron preparadas a partir de una solución concentrada de oro a 1000 ppm en medio ácido al 5% de HCl, preparado por Aldrich. El cianuro de sodio, preparado por Laboratorios Químicos H.V.O., fue utilizado como fuente del ion ligando.

Tabla 3
Especificaciones del Fabricante para el Carbón CALGON tipo GRC-22

CARBÓN CALGON TIPO GRC-22	
Número de abrasión, min	98
Densidad aparente, min (g/ml)	0.44
Contenido de ceniza %, max	4
Humedad %, max	4
Tamaño de tamiz	6x12
Diámetro partícula (mm)	1180-3350

Los experimentos que analizaron el efecto de iones espectadores requirieron de la adición de cloruro de calcio J.T. Baker. Para mantener un nivel básico de pH se utilizó soluciones de hidróxido de sodio obtenidas a partir de pastillas de NaOH J.T. Baker. Todos los reactivos utilizados en la experimentación fueron de grado analítico. Para la preparación de soluciones acuosas se utilizó agua destilada fresca, y los reactivos fueron pesados en una balanza analítica. Los materiales usados fueron previamente lavados con jabón y agua, luego lavados con una solución ácida (HCl al 5%), remojados con agua destilada, identificados y asignados para un uso específico, de tal forma de evitar contaminación indeseada. Las condiciones de experimentación se mantuvieron a una temperatura de 298 ± 2 K y a una presión atmosférica promedio de 0.77 atm.

6.2. Caracterización del Carbón Activado

La caracterización de ambos tipos de carbón por medio del método de número de yodo permitió seleccionar el carbón con mayor área superficial para el presente estudio. Las pruebas del número de yodo fueron hechas rigurosamente de acuerdo al protocolo ASTM D4607-94.⁵⁵ El procedimiento experimental utilizado se detalla en el Apéndice E. Una vez seleccionado el carbón, éste fue sometido a secado a 388 K por 24 horas en un horno PRECISION, y luego almacenado en un desecador. Para las pruebas a distintos tamaños de partícula, se molió el carbón manualmente y se procedió a tamizarlo usando el equipo de tamizado ENDECOTTS. Se obtuvieron las fracciones para tamaños de partícula de 500-1000 μm , 350-500 μm , y 250-350 μm .

6.3. Preparación de Reactivos

La primera fase de experimentación consistió en la caracterización del carbón por el método del número de yodo. Los reactivos utilizados, la preparación de soluciones y la estandarización de éstas cumplieron las especificaciones requeridas en la norma ASTM D4607-94. En lo referente a las pruebas de adsorción fue necesario preparar soluciones cianuradas (2×10^{-2} M) de pH básico (~ 11) y con un contenido de 10 mg/L de oro. Para tal efecto, una solución de 100 mg/L de oro fue preparada al colocar agua destilada hasta la mitad de un balón Pyrex® de 1 L, luego se agregó 5.6 g de NaOH y 0.980 g de NaCN y se agitó hasta que la solución sea homogénea. Luego se añadió 100 mL de la solución madre de 1000 mg/L Au y se aforó hasta 1 litro con agua destilada. La solución fue agitada fuertemente por varios minutos y dejada en reposo por 12 horas para luego ser almacenada en un frasco de vidrio de 1 litro. Partiendo de 100 ml de esta solución se preparo un litro de solución cianurada de concentración 10 mg/L. El medio acuoso para aforar requirió de varios pasos de preparación. Primero fue necesario hacer una solución de NaOH 0.1 M al añadir 4 g de NaOH a 1 L de agua destilada. Seguidamente se disolvió la solución a 0.01 M NaOH y se añadió 0.980g de NaCN. Esta solución fue mezclada con los 100 ml de oro (100 mg/L) en solución y utilizada para aforar a 1 litro. El preparado fue agitado por varios minutos y dejado en reposo por 24 horas antes de ser usado en las pruebas de adsorción.

6.4. Diseño del Reactor

La cinética de adsorción de oro requiere de un régimen turbulento que normalmente debe superar los 250 rpm de agitación y un tiempo de residencia de al menos 24 horas. Por lo tanto, fue necesario el diseño de un sistema reactor-agitador

que pudiera operar 24 horas sin una disminución significativa de rendimiento. Los primeros intentos con motores de inducción de baja potencia, entre ellos los agitadores del equipo de reactores Armfield y un motor de taladro, los cuales estaban a disposición en el laboratorio, no dieron buenos resultados puesto que los motores no proporcionaban una suficiente agitación o se recalentaban y fallaban.

Se utilizó un taladro broquero TRUPER TAL-1/2x8 de 1/3 HP de potencia apto para operación continua, proporcionado por el Departamento de Física de la Universidad San Francisco de Quito. Un agitador de ocho aspas verticales fue fabricado y acoplado al taladro. El agitador no necesitó mayor trabajo de diseño para alcanzar un flujo turbulento ya que la capacidad de agitación del taladro satisfizo los requerimientos. No se instalaron deflectores en las paredes del reactor para evitar pérdidas de carbón por fricción o abrasión. Adicionalmente, el tamaño del reactor debía ser tal que el volumen extraído para muestreo sea significativamente menor al volumen de la solución. Por tanto se decidió usar 1 litro de solución dentro de un vaso de precipitación Pyrex de 2 litros y un volumen por muestra de 5 ml. Finalmente, para la toma de muestras fue necesario acoplar un sistema de manguera y jeringa capaz de conservar la concentración del carbón en solución a distintos tamaños de partícula. Por tal motivo se diseñó un sistema de filtro con papel Whatman No.1 dentro de la manguera, de tal forma que el carbón sea retenido en el papel y en contacto con la solución.

Las variables controladas fueron la velocidad de agitación, el nivel de pH, y el método de toma de muestras. Primero, fue necesario instalar un Data Saver (UPS) y un reóstato para la alimentación de corriente al taladro con el fin de evitar interrupciones durante el tiempo de operación y para regular la velocidad de agitación, respectivamente. Con referencia a este último detalle, la velocidad de

agitación se monitoreo mediante la observación del nivel de líquido dentro del reactor y basados en el nivel de potencia que salía del reóstato. Como medida de seguridad y para conservar las condiciones experimentales, el nivel de pH fue medido al inicio del experimento y en períodos de 1 a 12 horas de acuerdo al tiempo de muestreo; la medición del pH se realizó con un lector de pH ORION 290A y la del tiempo con un cronómetro. Las muestras fueron tomadas a distintos tiempos mediante jeringas de 10 ml y colocadas en vasos recolectores de plástico (con tapa) de 50 ml. Cada jeringa estaba identificada con el correspondiente vaso para evitar contaminaciones. Adicionalmente, a cada recolector de muestra se colocó un filtro tipo Whatman No. 1 para prevenir la presencia de carbón en las muestras. El diseño final del sistema reactor-agitador se muestra en la Figura A-1 en Apéndice A mientras que en la misma sección se muestra el medidor de pH, como se muestra en la Figura A-2, el sistema de control de nivel de líquido y el sistema de filtro de la manguera que se muestra en la Figura A-3.

6.5. Análisis de Muestras

En el lapso de 24 a 48 horas luego de terminar un experimento, las muestras eran analizadas por medio de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica modelo 210vgp fabricado por BUCK Scientific[®], tal como se indica en la Figura B-1 y Figura B-2 del Apéndice B. Previa a su utilización la lámpara de oro fue conectada por al menos 15 minutos para evitar desviaciones en la lectura de energía. El equipo fue calibrado y limpiado de acuerdo a las especificaciones del fabricante cada vez que se iba a analizar las muestras. Dentro de este proceso, la preparación de una curva de calibración se la realizó a partir de la misma solución de 100 mg/L de Au utilizada para los experimentos de adsorción. Utilizando como disolvente -y como muestra

blanca- una solución 0.02 M NaCN de pH ~ 11 se preparó 50 ml de una solución de 10 mg/L de Au, de la cual se prepararon estándares de 1, 4, 7 mg/L de Au.

El método de lectura de muestras fue adaptado para suplir ciertas deficiencias en el equipo de análisis. Durante la experimentación se detectó un problema con el nebulizador que producía lecturas de absorbancia relativamente bajas. Como consecuencia la resolución del equipo a concentraciones cercanas a 10 ppm Au fue afectada moderadamente. Se observó que la relación lineal de Beer se verificaba ajustadamente hasta 7 ppm Au, mientras el último estándar caía ligeramente por debajo de la regresión lineal, como se indica en la Figura B-3 en el Apéndice B. Adicionalmente, se observó que a medida que se avanzaba con el proceso de lectura de muestras la absorbancia de los estándares disminuía significativamente. Se encontró que el uso de una solución alcalina cianurada provocaba taponamiento en el capilar, y como consecuencia errores de lectura. Para minimizar los errores se utilizó agua destilada fresca como medio de limpieza entre lectura de muestras para limpiar el nebulizador y el quemador. Por último, para obtener una mejor reproducibilidad en los resultados se decidió el recalibrar la curva, usando el estándar blanco y el estándar de 10 mg/L, cada vez que se iba a realizar la lectura de una muestra. Este procedimiento está mencionado en el instructivo del equipo como una medida de evitar errores por uso y el fabricante recomienda hacerlo cada cierto periodo de tiempo durante el análisis.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Caracterización del Carbón por Número de Yodo

Utilizando el protocolo ASTM D4607-94 se determinó el número de yodo para el carbón NORIT RO 3515 y CALGON GRC 22 PLUS 6X12. Por definición, el número de yodo es el peso de yodo adsorbido por gramo de carbón cuando se tiene una concentración residual de yodo de 0.02 N. Se encontró que para el primero el número de poros menores a 10 Å fue de 911 y para el segundo de 1045, como se puede apreciar en la Figura 5. Estos resultados llevaron a la conclusión de que el carbón tipo Calgon poseía una estructura porosa de menor tamaño, lo que se deriva en mayor área superficial. En procesos de recuperación de oro este último factor es importante por lo que se escogió al carbón Calgon para las pruebas de adsorción.

7.2. Pruebas de Cinética de Adsorción

Como parte de la verificación del comportamiento cinético de la adsorción de oro en carbón activado, una serie de experimentos en un reactor por lotes fue realizada. El objetivo de estas pruebas era el cuantificar el efecto que la modificación de ciertas variables producía en la velocidad y equilibrio cinético, de tal forma que se encuentren las condiciones apropiadas para generar curvas aptas para verificar un modelo matemático.

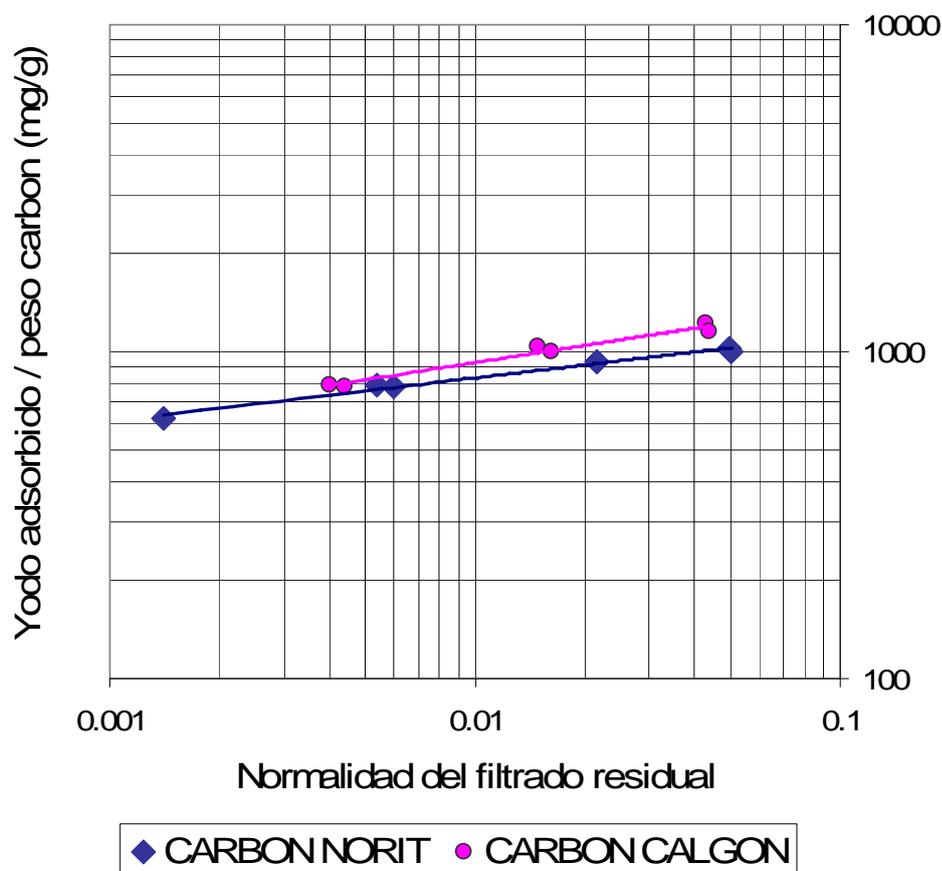


Figura 5. Determinación del número de yodo para los carbones Norit RO 3515 y Calgon GRC 22 Plus 6X12, de acuerdo al protocolo ASTM D4607-94.

Los parámetros que se tomaron en cuenta fueron la velocidad de agitación, el nivel de pH, la presencia de iones espectadores, la concentración de carbón y el tamaño de partícula. En las siguientes sub-secciones se discute los resultados experimentales en base a fundamentos teóricos.

7.2.1. Efecto de la velocidad de agitación. Bajo distintos arreglos en las bandas del taladro y gracias al control de corriente del reóstato se consiguió verificar el efecto de la velocidad de agitación en la cinética de adsorción de oro. Se encontró que un aumento del 34% en la velocidad de agitación de 500 rpm triplica la velocidad de

adsorción. Puede verse en la Figura 6 que un 70% del oro es adsorbido a las 4 horas de operación cuando la velocidad es de 670 rpm, mientras que el mismo porcentaje se logra a las 12 horas cuando la velocidad es de 500 rpm. Este cambio se explica por la disminución de la resistencia de difusión en la capa límite.^{6,14}

7.2.2. Efecto del nivel de pH y la presencia de iones espectadores. La influencia del nivel de pH fue claramente evidenciada al adicionar iones espectadores calcio a la solución cianurada. Contrariamente a lo que se esperaría, el nivel de pH en todos los experimentos de adsorción disminuyó ligeramente manteniéndose en el rango entre 11 y 9 aproximadamente, como se indica en la Figura 7.

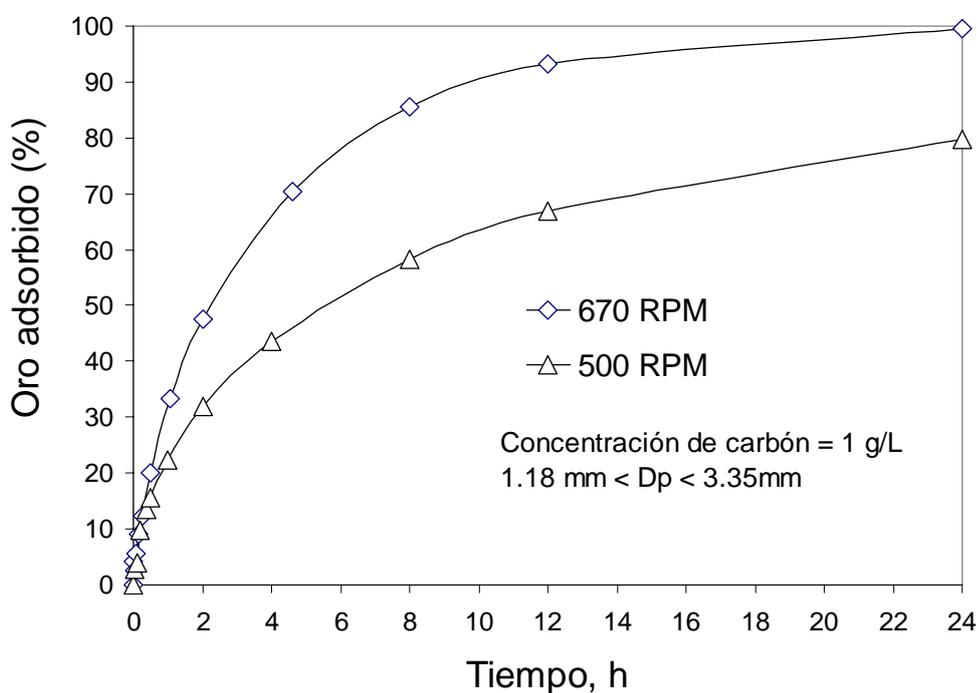


Figura 6. Efecto de la velocidad de agitación en la cinética de adsorción de carbón activado. pH=10 T = 298 K, [Au] = 10 mg/L, [NaCN] = 0.02 M.

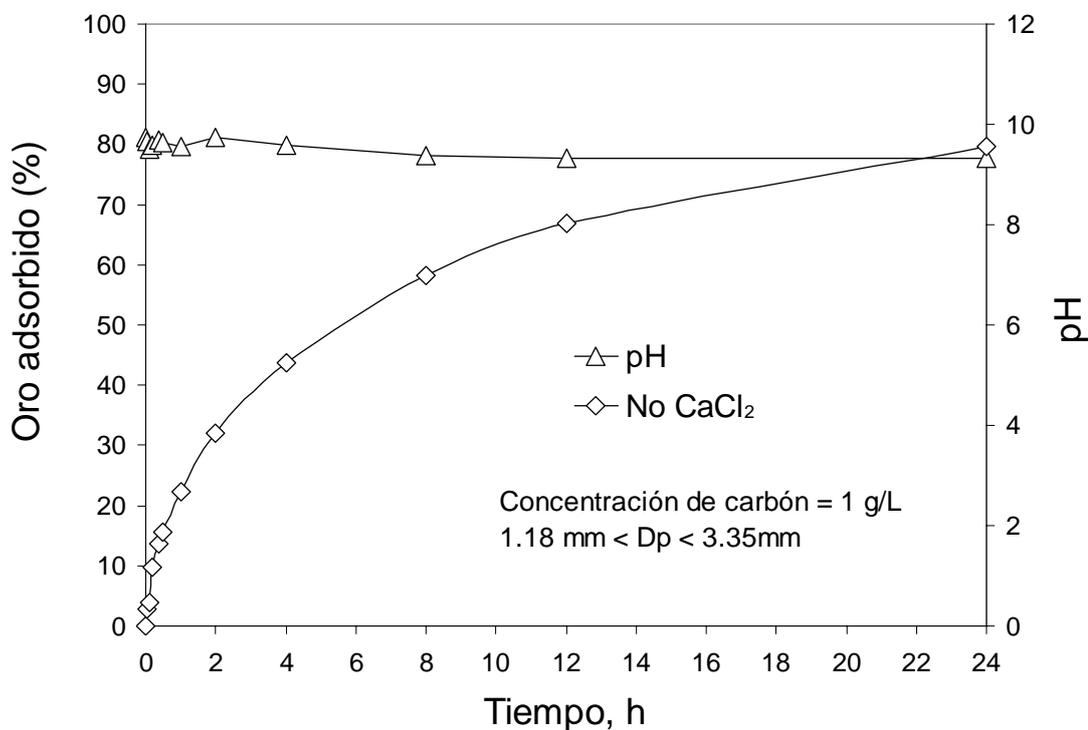
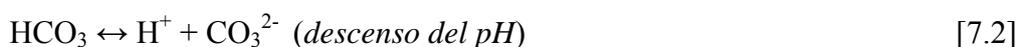


Figura 7. Cinética de adsorción y perfil de pH ante la ausencia de iones espectadores. Obsérvese como el pH disminuye ligeramente. $T = 298\text{ K}$, $[\text{Au}] = 10\text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02\text{ M}$.

Esta tendencia podría deberse a la presencia de CO_2 en el carbón o la disolución del CO_2 del aire en pequeñas cantidades. En base a lo expuesto por Gross y Scott⁵⁶ y al Principio de Le Chatelier el mecanismo sugerido para explicar el descenso del pH es el siguiente:

A partir del CO_2 del carbón:

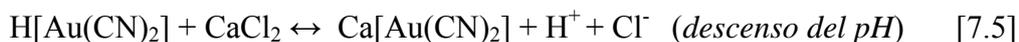


A partir del CO₂ del aire:



La mayor estabilidad del complejo $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ comparado con su equivalente con sodio mueve el equilibrio de la primera reacción hacia los productos, lo que a su vez se deriva en la formación del ion hidronio. El CO_2 del aire normalmente es un factor despreciable para el cambio de pH en soluciones acuosas pero dado que la solución estuvo sometida a gran agitación se podría considerar que la suma de los dos efectos explica el descenso inesperado de pH. Otra posibilidad sería la presencia de residuos de iones calcio o magnesio en el agua, ya que ésta no fue sometida a un proceso de deionización. La relación entre la presencia de estos iones espectadores y el nivel de pH fue confirmado al adicionar cloruro de calcio 0.03M.

La presencia de iones calcio provenientes del cloruro de calcio, CaCl_2 , provocó una violenta caída del pH hasta niveles cerca de 7.5 durante las primeras 4 horas, como se muestra en la Figura 8. Estos resultados pueden explicarse por el mecanismo de adsorción del par iónico $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ con mayor preferencia a sus correspondientes iones de H^+ y Na^+ :



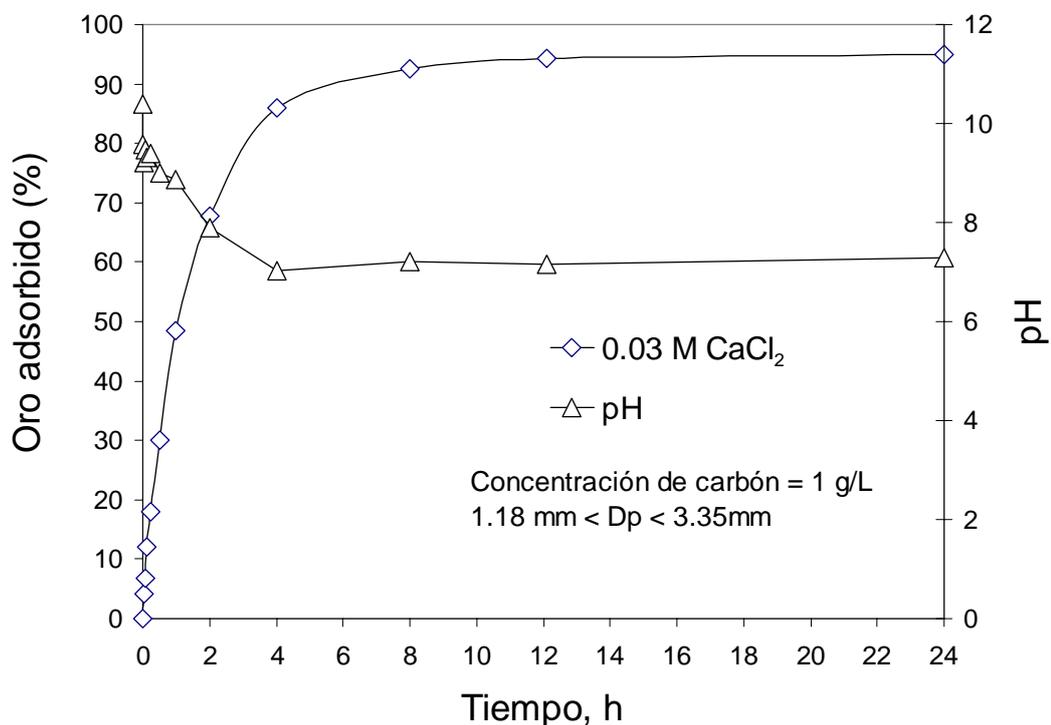


Figura 8. Cinética de adsorción y perfil de pH al adicionar iones espectadores Ca^{2+} .
 $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Au}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02 \text{ M}$.

La formación de H^+ se favorece en solución porque el complejo de calcio se adsorbe en el sólido, impulsando el equilibrio hacia los productos. Complementariamente, la alta solubilidad del cloruro de calcio y la basicidad de la solución pudo haber resultado en la formación de hidróxido de calcio en pequeñas cantidades lo que de acuerdo a Gross y Scott favorece la reacción:⁵⁶



La liberación de iones hidronio en la primera reacción y el consumo de hidróxidos en la segunda pueden ser los causantes principales del descenso del pH. Como resultado, la velocidad de adsorción incrementó en ocho veces, llegando a un 80% de adsorción en 3 horas bajo la presencia de iones calcio. Durante las primeras

horas de adsorción el nivel de pH descendió casi linealmente hasta estabilizarse en 7.5 aproximadamente. La estabilización del pH se explica por el hecho de que el carbón se satura de la especie adsorbida y se aproxima a un equilibrio. Adicionalmente, se observó un efecto amortiguador en la solución ya que al adicionar pequeñas cantidades de NaOH para regular el pH a 11, éste volvió a estabilizarse en 7.5.

El efecto amortiguador se puede explicar al tomar en cuenta que uno de los factores que favorecen la elución del oro del carbón es el nivel de pH. El cambio brusco a un pH básico revierte la dirección del equilibrio descrito anteriormente y la especie $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ se forma. Sin embargo, la especie de mayor estabilidad aún sigue siendo el complejo con calcio y por ende a medida que transcurre el tiempo el equilibrio se inclina hacia la especie adsorbida $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ hasta que el carbón alcance su nivel de saturación.

Con respecto al nivel de saturación, se encontró que la influencia de los iones calcio en la cinética de adsorción se ve limitada por la capacidad de carga del carbón. Al duplicar la concentración de cloruro de calcio se observó un leve cambio en la velocidad de adsorción tal como se muestra en la Figura 9; mientras que el perfil de pH fue muy similar al reportado para una concentración de 0.03M. Estos resultados hacen pensar que existe una proporción entre la concentración de calcio por gramo de carbono en la cual se maximiza la velocidad de adsorción. Esta proporción posiblemente depende de la capacidad de saturación de la superficie del carbón.

7.2.3. Efecto del tamaño de partícula. Uno de los efectos más importantes de analizar para el presente estudio es el tamaño de partícula del carbón. El aumento del área superficial implica que existen más sitios activos por cada unidad de masa de carbón, por lo que la capacidad de carga debería incrementarse. Adicionalmente, al

disminuir el diámetro de partícula se elimina gran parte de la resistencia a la difusión intraparticular con lo que se espera que la velocidad de adsorción aumente. Esto se evidenció al experimentar con cuatro tamaños de partícula en las fracciones entre 1180 – 3350 μm , 500 – 1000 μm , 350 – 500 μm , y 250 – 350 μm .

Los resultados experimentales revelan una clara diferencia entre la velocidad inicial de adsorción con el carbón de mayor tamaño y la velocidad al usar los otros tres carbones más pequeños, mientras que la diferencia entre éstos no es muy marcada, tal como se indica en la Figura 10. Se encontró que al cabo de media hora de operación el carbón de mayor tamaño adsorbió cerca del 16%, el carbón entre 500 – 1000 μm llegó a un 56%, el carbón entre 350 – 500 μm llegó al 67% y el de menor diámetro alcanzó un 84%.

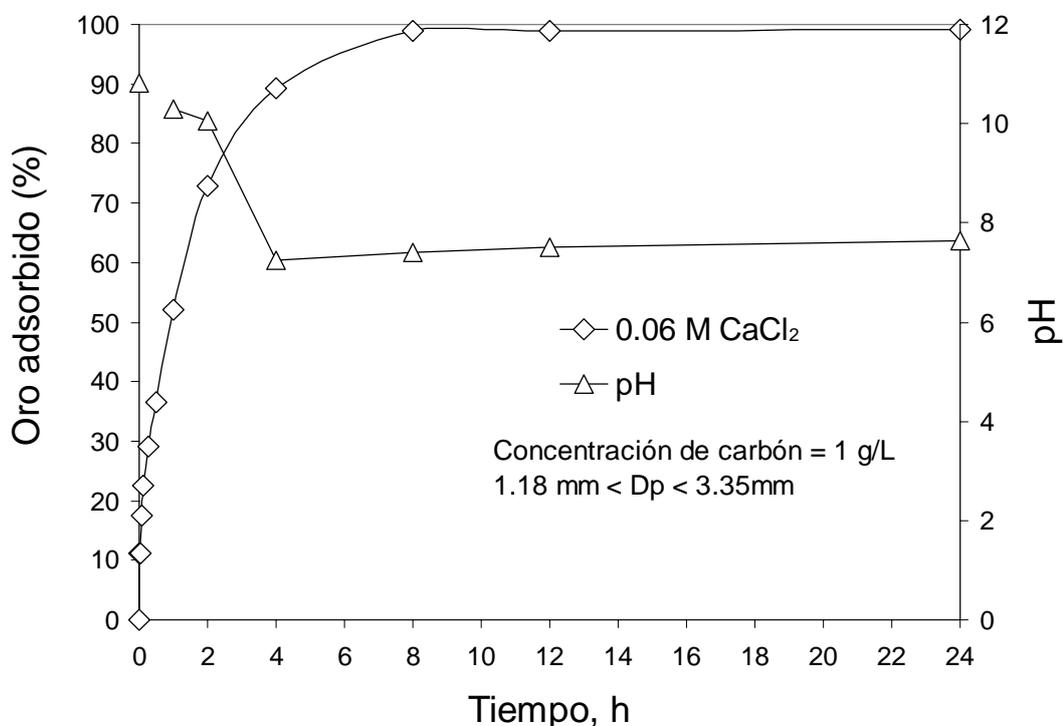


Figura 9. Efecto de la concentración de iones Ca^{2+} en la cinética de adsorción y el perfil de pH. Concentración de carbón = 1 g/L, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Au}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02 \text{ M}$.

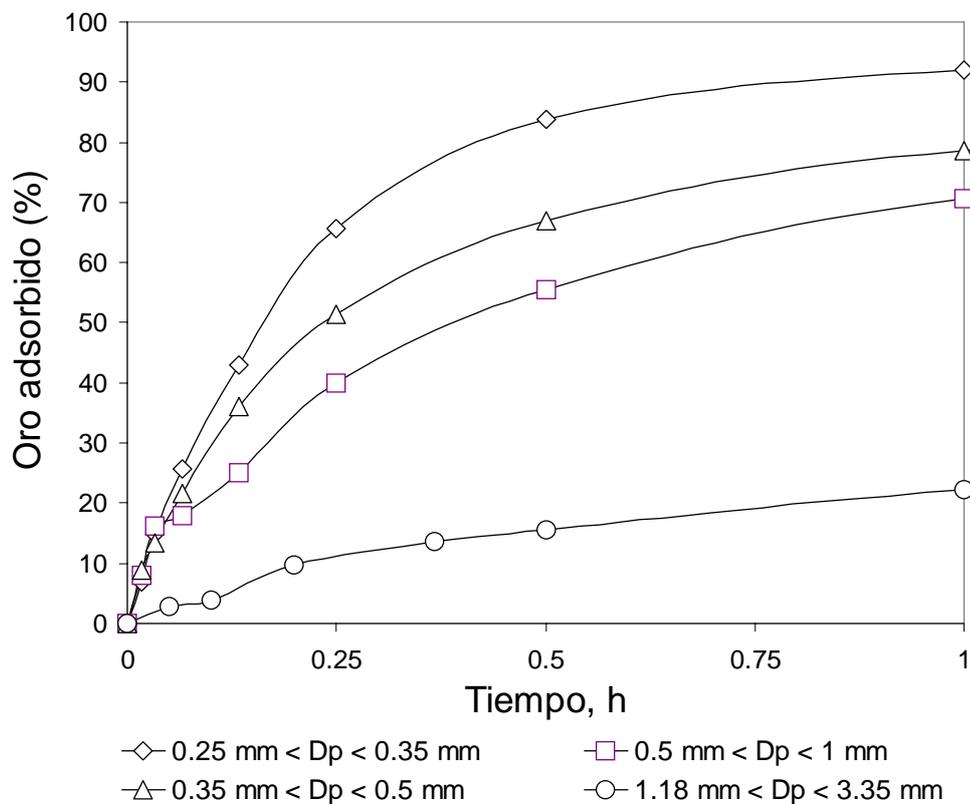


Figura 10. Efecto del tamaño de partícula en la velocidad inicial de adsorción. Concentración de carbón = 1g/l, T = 298 K, [Au] = 10 mg/L, [NaCN] = 0.02 M.

Por último, pudo observarse un efecto inductivo para los datos de cinética correspondientes a los tamaños de partícula mayores. El efecto inductivo será analizado con profundidad en las siguientes sub-secciones.

7.3. Curvas de Equilibrio

Uno de los requerimientos para validar un modelo matemático era la necesidad de alcanzar un equilibrio verdadero entre el aurodicianuro en solución y la superficie saturada de carbón. Para evitar que la curva de cinética encuentre un equilibrio ficticio al 100% de adsorción, la concentración de carbón fue variada para asegurar que la adsorción de oro no sobrepase el 80%. En las pruebas experimentales se

escogió para tal efecto los tamaños de partícula más grandes ya que éstos servirían de referencia para prevenir que el oro se agote al usar los carbones más pequeños. Los resultados, presentados en la Figura 11, son satisfactorios para concentraciones menores a 1 g/l para el carbón de mayor tamaño (1180-3350 μm). Sin embargo, al disminuir el tamaño de partícula (500-1000 μm) se encontró que la concentración de carbón debe ser reducida drásticamente a 0.152 g/l para alcanzar el nivel de saturación, como se muestra en la Figura 12.

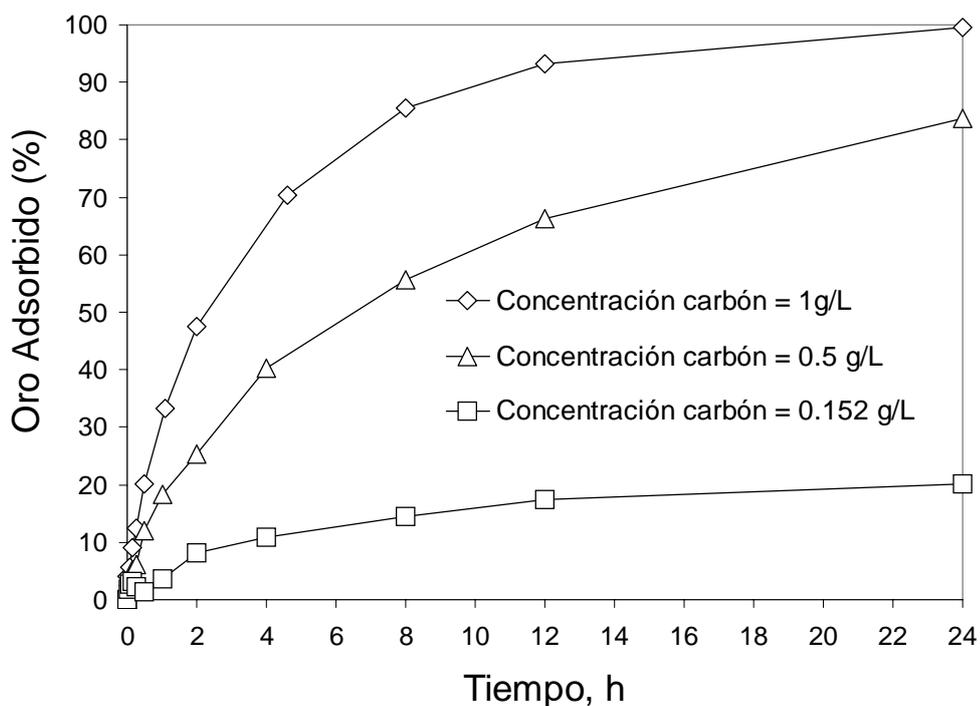


Figura 11. Efecto de la concentración de carbón en la cinética de adsorción. Diámetro de partícula: 1180-3350 μm , $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Au}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02 \text{ M}$.

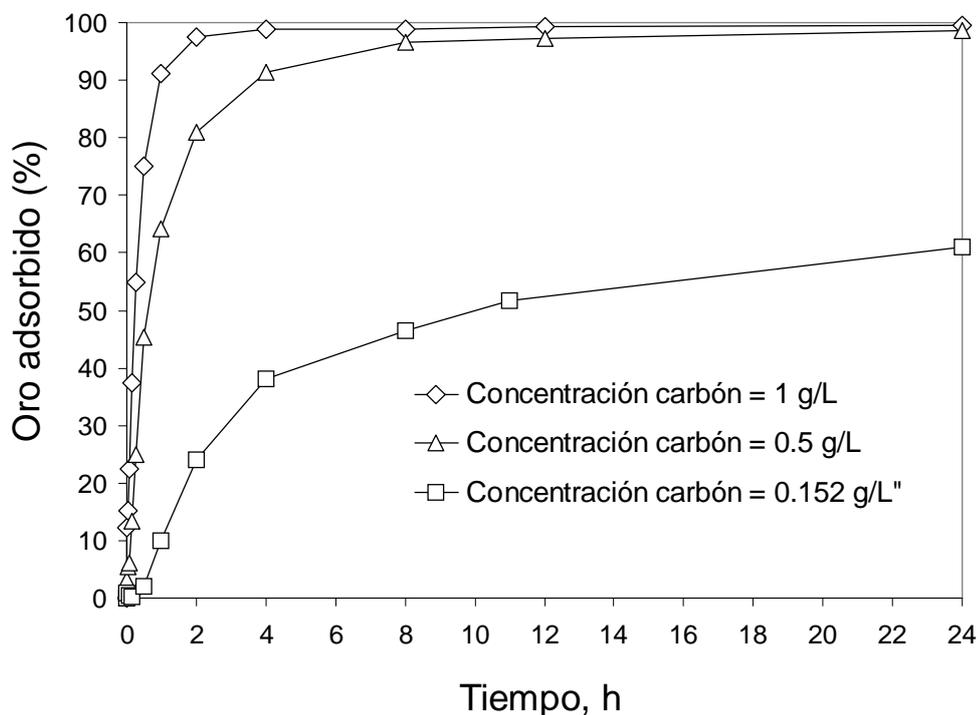


Figura 12. Efecto de la concentración de carbón en la cinética de adsorción. Diámetro de partícula: 500-1000 μm , $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Au}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02 \text{ M}$.

A partir de los datos experimentales se determinó que una concentración de carbón de 0.152 g/l podía generar curvas de cinética que alcancen un equilibrio verdadero. Una vez que las condiciones experimentales fueron determinadas se procedió con la última etapa de experimentación que consistía en modelar la cinética de adsorción a 4 distintos tamaños de partícula. Al analizar a detalle las curvas para los tamaños de partícula mayores a la concentración de carbón deseada se encontró que el reducir la cantidad de carbón trajo consigo un efecto inductivo indeseable durante la primera hora de operación.

Como se muestra en la Figura 13 para el tamaño de partícula mayor, la presencia del efecto inductivo se va haciendo más evidente a medida que se

reduce la concentración del carbón. Una tendencia similar se observó para el carbón de diámetro entre 500-1000 μm , como se muestra en la Figura 14. Se encontró una relación evidente entre el tamaño de partícula y la magnitud de la inducción, ya que para la menor concentración de carbón, el tiempo de inducción fue de una hora para un tamaño de partícula de 1180-3350 μm y media hora para 500-1000 μm . La presencia de comportamientos no esperados como el efecto de inducción imposibilita el uso de las curvas de cinética para verificar un modelo matemático. Consecuentemente, se realizaron una serie de pretratamientos para identificar las posibles causas de este fenómeno.

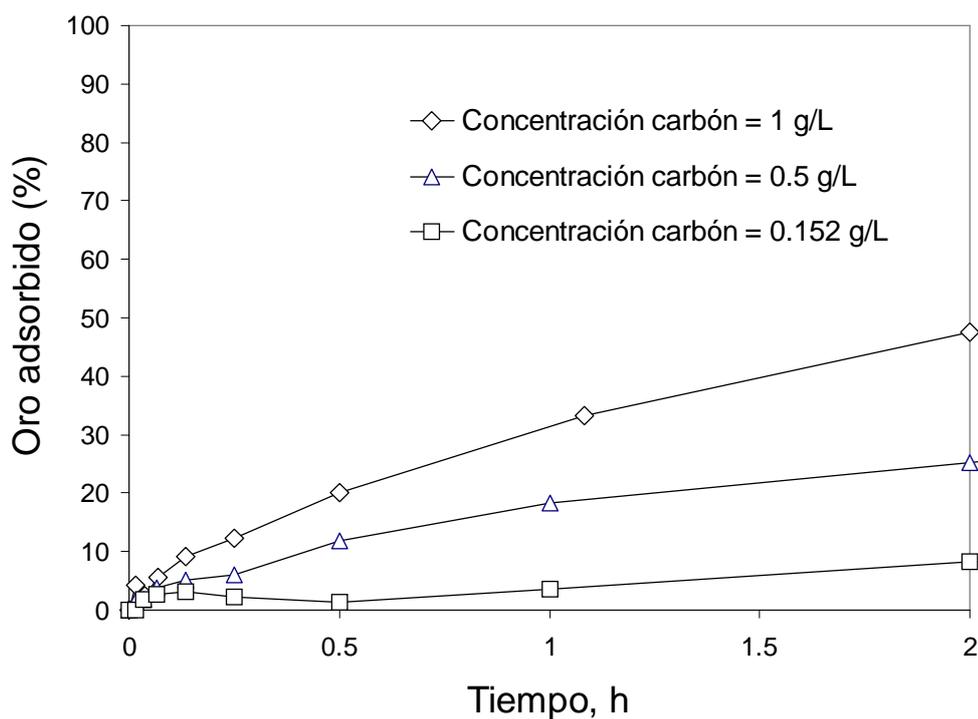


Figura 13. Efecto inductivo a distintas concentraciones de carbón. Tamaño de partícula entre 1180-3350 μm . $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Au}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02 \text{ M}$.

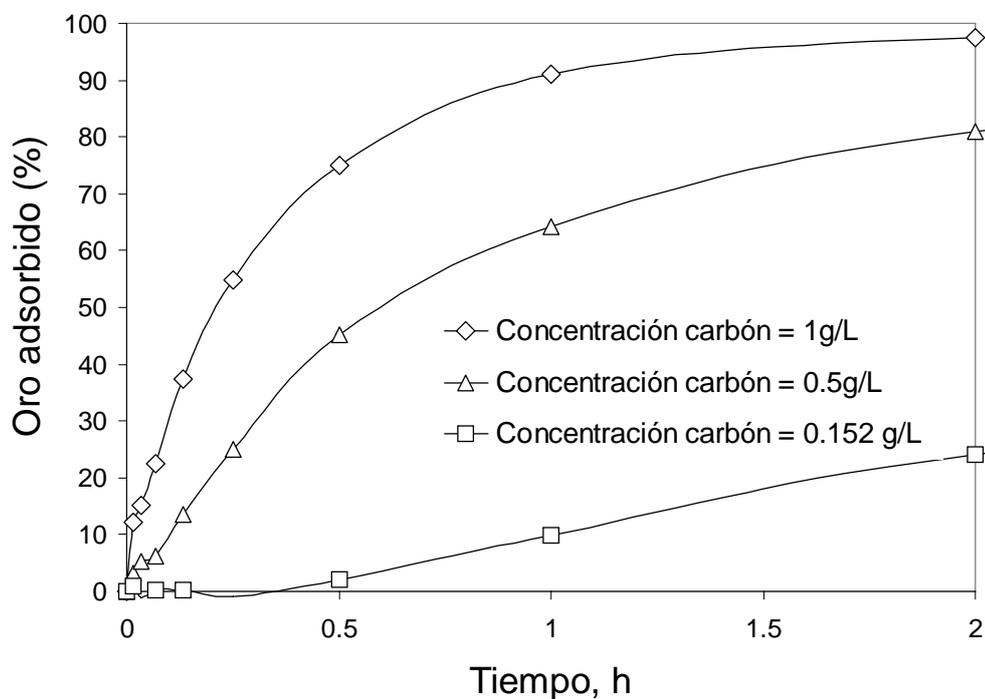


Figura 14. Efecto inductivo a distintas concentraciones de carbón. Tamaño de partícula entre 500-1000 μm . $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Au}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02 \text{ M}$.

Dado que el carbón activado usado en las pruebas de cinética se mantuvo almacenado en un desecador, se pensó que posiblemente la excesiva sequedad de la superficie interna del carbón presentaba una resistencia adicional a la difusión de las especies acuosas, lo que se reflejaba en una inesperada demora en la cinética de adsorción. Este primer acercamiento derivó en la ejecución de un experimento con carbón almacenado a condiciones atmosféricas. Los resultados presentados en la Figura 15 reflejan que la humedad del aire no es un factor influyente en la magnitud del efecto inductivo. Un segundo experimento se efectuó en el cual el carbón se sometió a un pretratamiento con agua destilada por 2 horas. A pesar de que el carbón tiene características hidrofóbicas, se esperaba que el contacto con agua lograra, de cierta manera, disminuir la resistencia a la

difusión en la capa límite. Los resultados experimentales indicaron que la presencia de agua con bajo contenido de iones en solución provocó un efecto adverso al duplicar el tiempo de inducción, tal como se indica en la Figura 16.

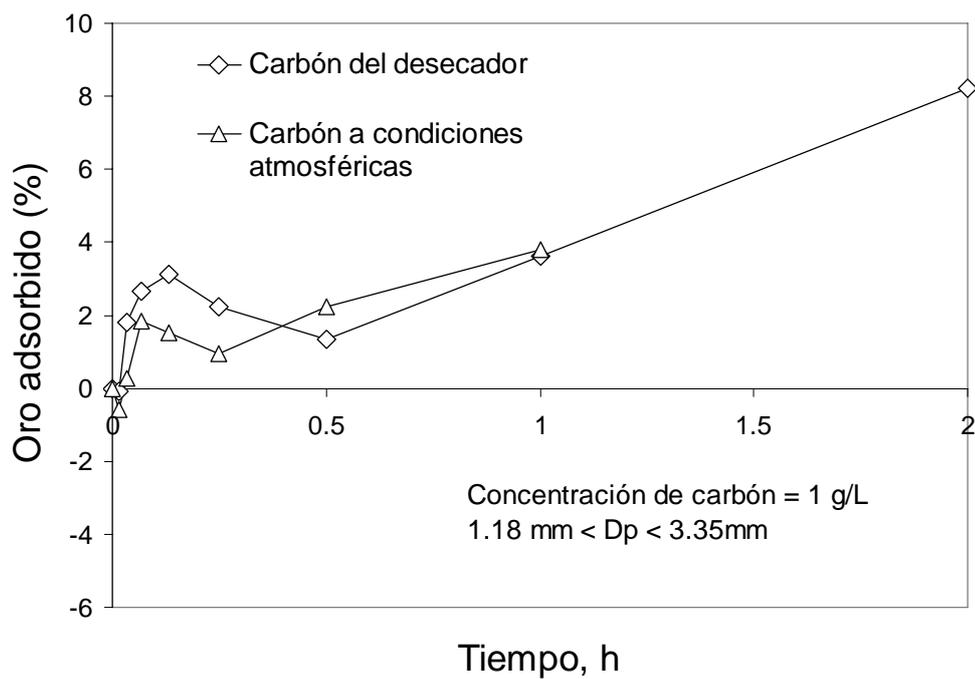


Figura 15. Efecto de la humedad del aire en el tiempo de inducción. Tamaño de partícula entre 1180-3350 μm . $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Au}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02 \text{ M}$.

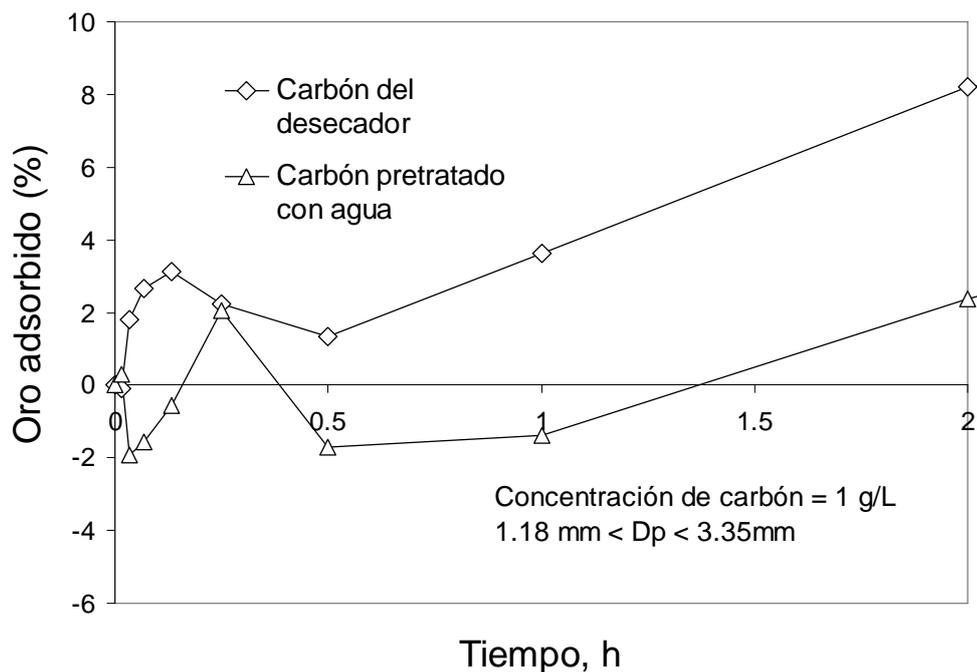


Figura 16. Efecto del pretratamiento del carbón en agua destilada en el tiempo de inducción; tamaño de partícula entre 1180-3350 μm . $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Au}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02 \text{ M}$.

En base a lo sugerido por Davidson,³⁰ una última prueba de pre-tratamiento consistió en remojar al carbón en una solución de NaOH con pH 11 por 2 horas. De acuerdo al hallazgo de este autor, la adición de iones de la familia 1 ó 2 en la solución cianurada es indispensable para la adsorción de oro. Por ello, se esperaba que la presencia del ion sodio mejore el mojado del carbón y disminuya la resistencia a la difusión intraparticular. Los resultados experimentales presentados en la Figura 17 revelaron que el efecto inductivo es insensible a la presencia de iones espectadores, ya que se verificó el mismo tiempo de retardo que el observado en la prueba sin pre-tratamiento. Se puede inferir de los datos que la causa del efecto de inducción es una resistencia natural a la difusión intraporo que se manifiesta mayormente en concentraciones de carbón bajas y tamaños de partícula mayores a 500 μm , bajo las condiciones experimentales antes descritas.

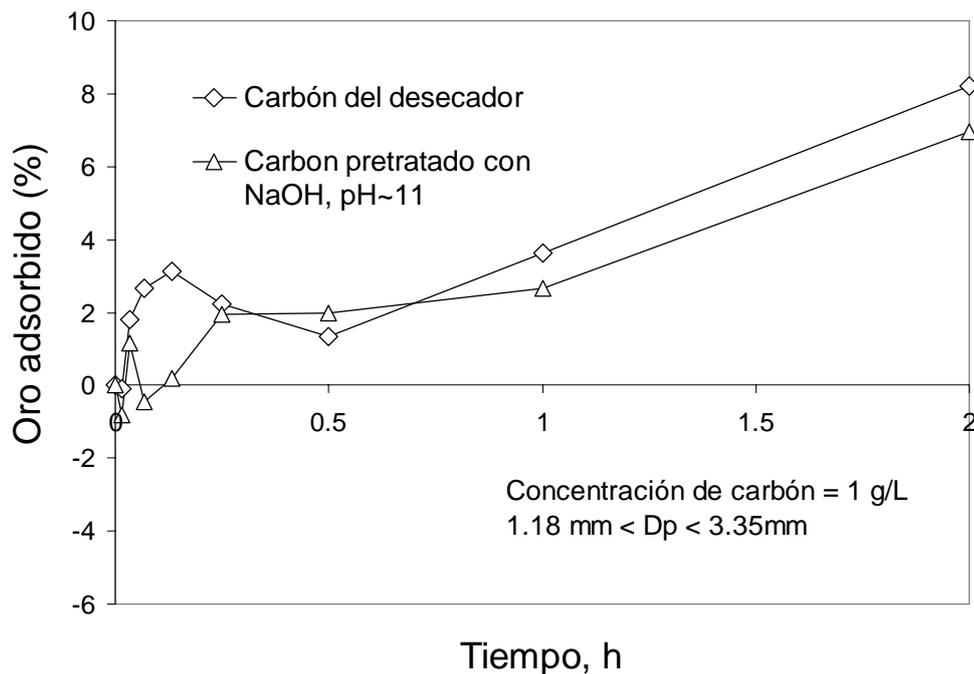


Figura 17. Efecto del pre-tratamiento de carbón en solución alcalina pH 11. Tamaño de partícula entre 1180-3350 μm . $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Au}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02 \text{ M}$.

7.4. Curvas de Cinética para Modelado a Distintos Tamaños de Partícula

A pesar de no haber podido eliminar el efecto inductivo encontrado para carbones de mayor tamaño, las curvas de cinética correspondientes a los carbones de menor diámetro fueron utilizadas para la validación de un modelo matemático. Dado que esta última tarea constituye el objetivo primordial del presente estudio, se dejó pendiente la determinación de las causas del efecto inductivo y la estrategia para minimizarlo para futuros proyectos. Afortunadamente, las curvas de cinética para los tamaños de carbón entre 350–500 μm (Figura 18) y 250-350 μm (Figura 19) cumplían con los requisitos de presentar una curva suave de primer orden y un equilibrio verdadero por debajo del 80%. Por consiguiente, los datos experimentales de estas

dos pruebas fueron utilizados para modelar la adsorción de oro por medio de la ecuación no lineal propuesta por Le Roux et al.⁴⁵

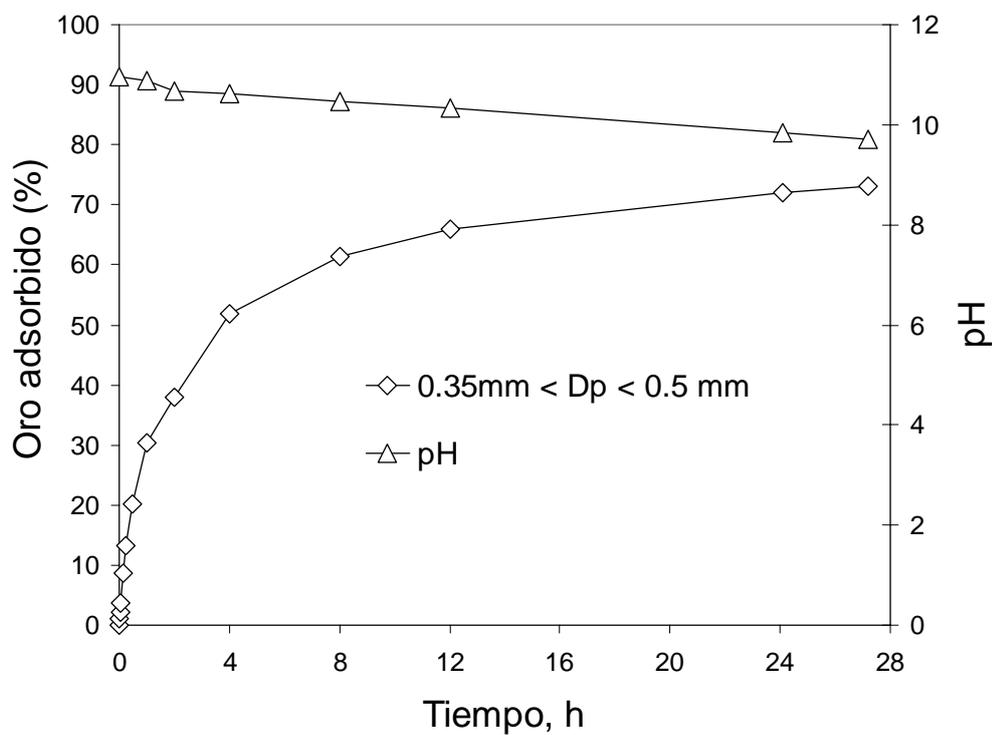


Figura 18. Cinética de adsorción de oro para modelado. $0.35\text{mm} > D_p > 0.5\text{mm}$, concentración de carbón = 0.152 g/l , $T = 298\text{ K}$, $[\text{Au}] = 10\text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02\text{ M}$.

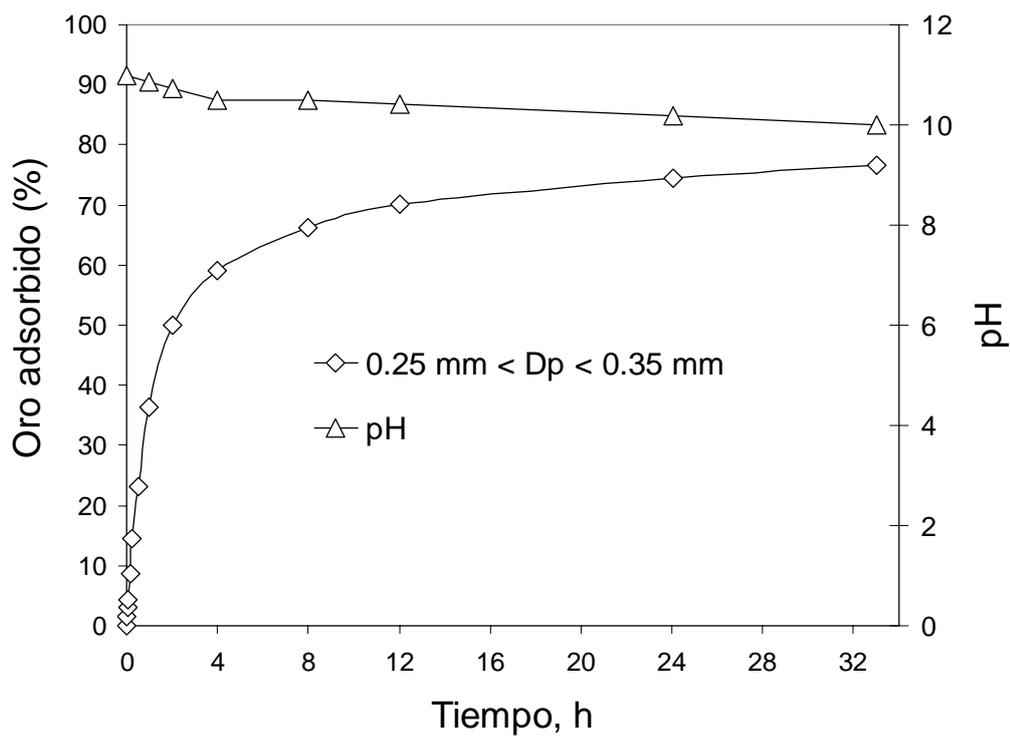


Figura 19. Cinética de adsorción de oro para modelado. $0.25\text{mm} < D_p < 0.35\text{mm}$, concentración de carbón = 0.152 g/l , $T = 298\text{ K}$, $[\text{Au}] = 10\text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02\text{ M}$.

CAPÍTULO 8

APLICACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

La selección del modelo matemático más adecuado para simular los datos experimentales se basó en criterios de disponibilidad de material de laboratorio y en el equilibrio entre complejidad y practicidad del modelo. Dado que tanto el modelo HSDM como el propuesto por Van Deventer requieren la determinación de tres o más parámetros y, puesto que el modelado cerca del equilibrio no es de mayor utilidad para aplicaciones industriales, el modelo no lineal de Le Roux fue escogido. En concordancia con la ecuación [4.6], únicamente los valores de la constante y el exponente de Freundlich deben encontrarse experimentalmente. Consecuentemente, una serie de 9 experimentos se condujeron para tres tamaños de partícula y tres concentraciones de carbón en el rango entre 0.1 y 0.3 g/l. A partir de la linearización de la ecuación [4.4] al tomar el logaritmo a cada lado de la expresión se puede determinar los valores de A y γ a partir de la intersección y la pendiente de la recta formada. La Figura 20 muestra la gráfica de las isothermas de equilibrio para los tres tipos de carbones más pequeños y la Tabla 4 resume los valores para los parámetros de Freundlich. Un procedimiento más detallado para la determinación de estos parámetros se puede encontrar en la Tabla C-1 en el Apéndice C.

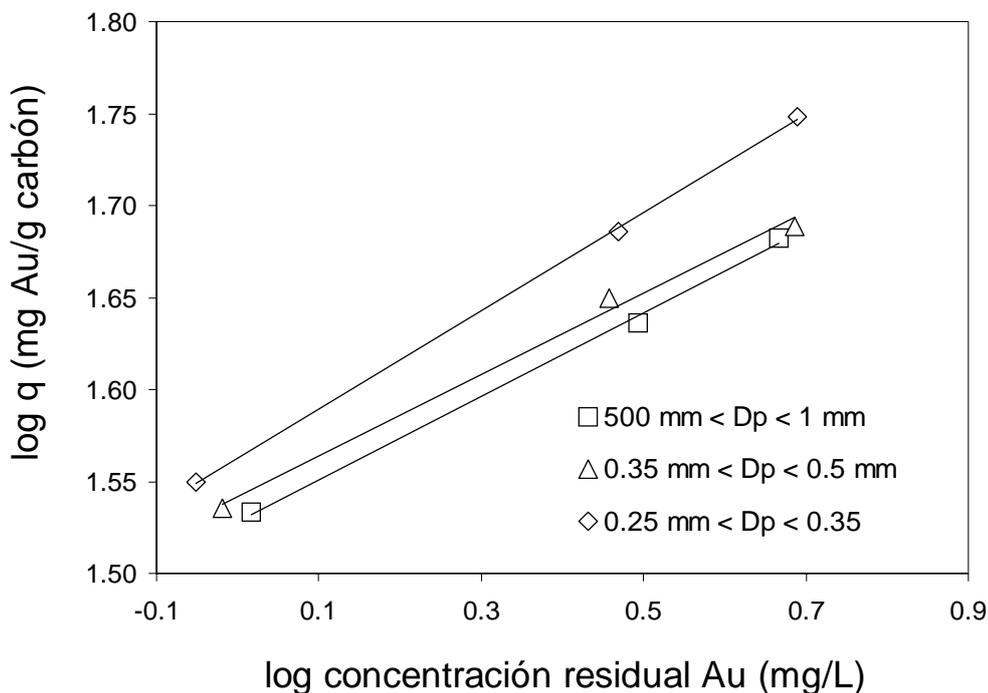


Figura 20. Isotermas de Freundlich para tres tamaños de partícula. Las muestras fueron analizadas a las 64 h de operación bajo gran agitación.

A partir de los datos de la Tabla 3 y Tabla 4, y al tomar como radio de partícula el promedio geométrico de los tamaños de tamiz superior e inferior el modelo expresado en la ecuación [4.6], ésta se resolvió por métodos de diferencias finitas. El algoritmo de iniciación tomó como valor inicial de concentración de oro el obtenido para cada experimento. Los valores de concentración para $t > 0$ se obtuvieron por predicción sucesiva. El valor de k_f que, de acuerdo a Le Roux constituye un grado de libertad, fue ajustado a cada valor experimental con el objetivo de verificar el comportamiento de este parámetro. El algoritmo de resolución se resume en las ecuaciones [8.1], [8.2] y [8.3]. En Apéndice D se incluye el código respectivo ejecutado en el paquete computacional MATLAB R13[®].⁵⁷

Tabla 4
Valores Experimentales para los Parámetros de Freundlich

Carbón Dp	log A	γ	A
1000-500 mm	1.53	0.23	33.75
500-350 mm	1.54	0.22	34.85
350-250 mm	1.55	0.18	35.51

La aproximación numérica por diferencias finitas permite escribir la Ecuación [4.6]

como:

$$\frac{C(t + \Delta t) - C(t)}{\Delta t} = -\beta k_f \left[C(t) - \left(\frac{V}{mA} \right)^{\frac{1}{\gamma}} (C_o - C(t))^{\frac{1}{\gamma}} \right] \quad [8.1]$$

La secuencia de iniciación se puede escribir como:

$$C(t + \Delta t) = -\beta k_f \Delta t C_o + C_o \quad [8.2]$$

Los valores de concentración para $t > 0$ se predicen con la expresión:

$$C(t + \Delta t) = -\beta k_f \left[C(t) - \left(\frac{V}{mA} \right)^{\frac{1}{\gamma}} (C_o - C(t))^{\frac{1}{\gamma}} \right] \Delta t + C(t) \quad [8.3]$$

Los resultados del modelo para los tamaños de partícula entre 350-500 μm y 250-350 μm , muestran un ajuste aceptable durante las primeras ocho horas de operación. Como era esperado, la predicción de los datos experimentales encontró

deficiencias a medida que la cinética de adsorción se aproximaba a un equilibrio. La Figura 21 y la Figura 22 muestran los resultados del modelado a distintos tamaños de partícula. Por otro lado, el ajuste de la constante de difusión reveló un comportamiento exponencial decreciente desde un valor de 2.5×10^{-5} dm/seg hasta un valor constante de 1.5×10^{-6} dm/seg. Esta dependencia de k_f con el tiempo es un claro indicio de que la resistencia a través de la interfase no tuvo mayor influencia en la cinética de adsorción, demostrándose que el paso limitante es la difusión intraparticular como se evidencia en la Figura 23.

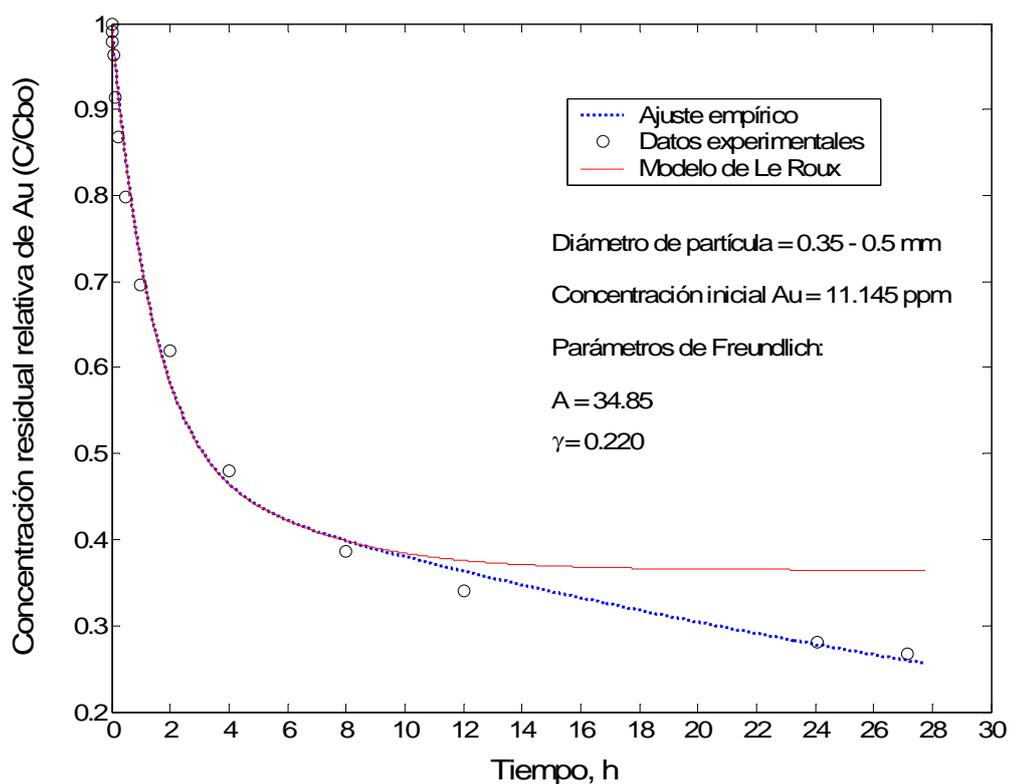


Figura 21. Predicción del modelo de Le Roux para la cinética de adsorción.
 $0.35\text{mm} < D_p < 0.50$ mm, concentración de carbón = 0.152 g/l, $T = 298$ K,
 $[\text{Au}] = 10$ mg/L, $[\text{NaCN}] = 0.02$ M.

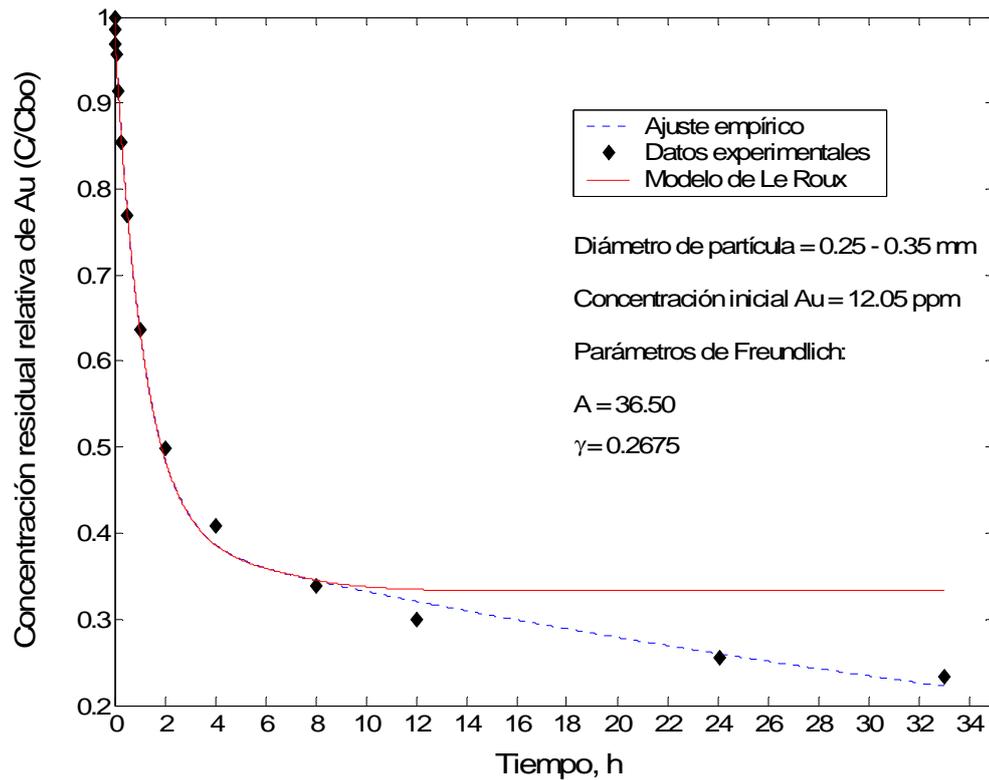


Figura 22. Predicción del modelo de Le Roux para la cinética de adsorción. $0.25\text{mm} < D_p < 0.350\text{ mm}$, concentración de carbón = 0.152 g/l, $T = 298\text{ K}$, $[\text{Au}] = 10\text{ mg/L}$, $[\text{NaCN}] = 0.02\text{ M}$.

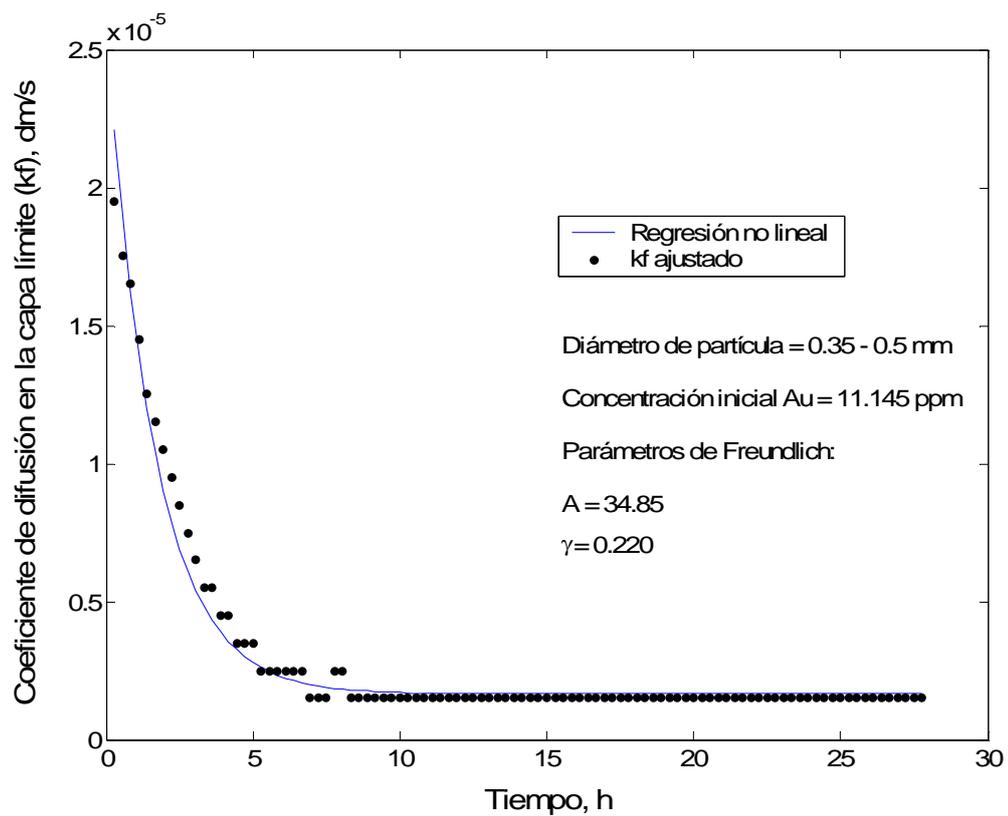


Figura 23. Comportamiento del valor ajustado del coeficiente de difusión k_f .

La dependencia de los parámetros de Freundlich en la cinética de adsorción justifica realizar un análisis de sensibilidad para verificar la robustez del modelo. Como resultado de variar los parámetros A y γ se concluye que el modelo es sensible a ambos parámetros. Mientras la dependencia del modelo con la constante de Freundlich se debe a que este parámetro determina el nivel de equilibrio, la variación de γ modifica la cinética en etapas tempranas. De acuerdo a la Figura 24 el valor de A obtenido experimentalmente fue bajo comparado al requerido para ajustar los datos de equilibrio. Es posible observar que un valor de A cercano a 55 predice el comportamiento cinético en las etapas tardías. Este análisis permite justificar la desviación del modelo, en función de la variación de la constante de Freundlich. Un

procedimiento similar para el exponente de Freundlich muestra que el modelo también es sensible a este parámetro pero en menor magnitud en comparación a la constante A , como se presenta en la Figura 25. Este efecto se debe a que el valor de equilibrio está estrictamente relacionado al valor de A . Es necesario aclarar que el ajustar el modelo variando el valor de γ no tiene sentido físico, puesto que dicho valor es característico para cada tipo de carbón activado. Se concluye por tanto que la determinación de los parámetros de Freundlich es un paso crítico para validar el modelo de Le Roux, especialmente en la zona cercana al equilibrio.

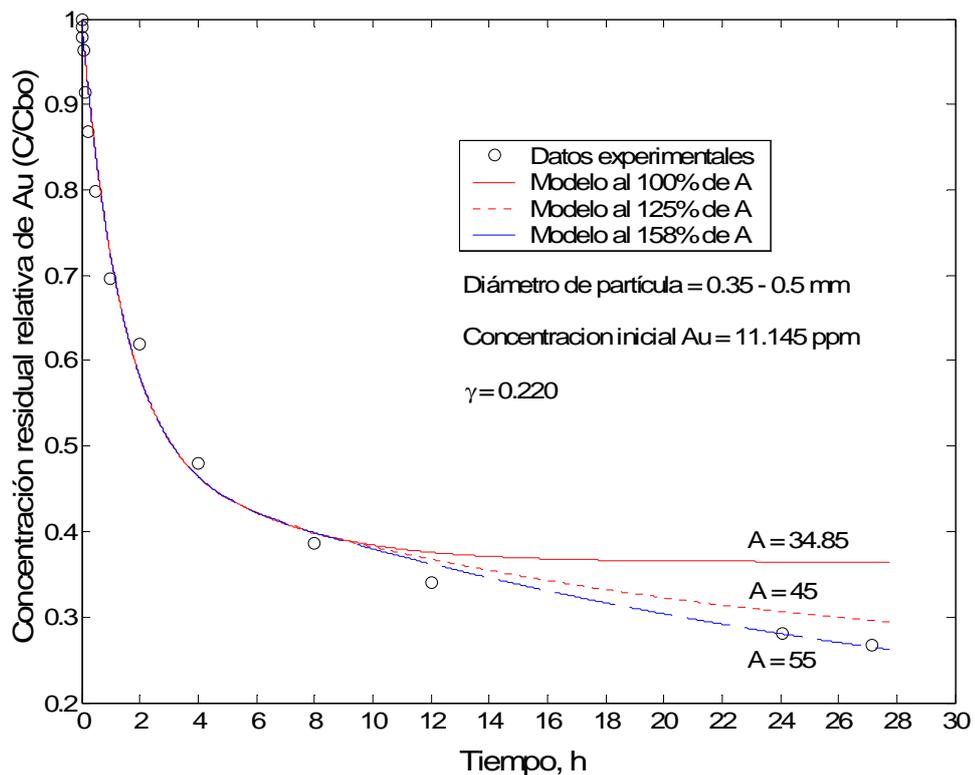


Figura 24. Análisis de sensibilidad para la constante de Freundlich. El valor de A que se ajusta a los datos experimentales es aproximadamente 55.

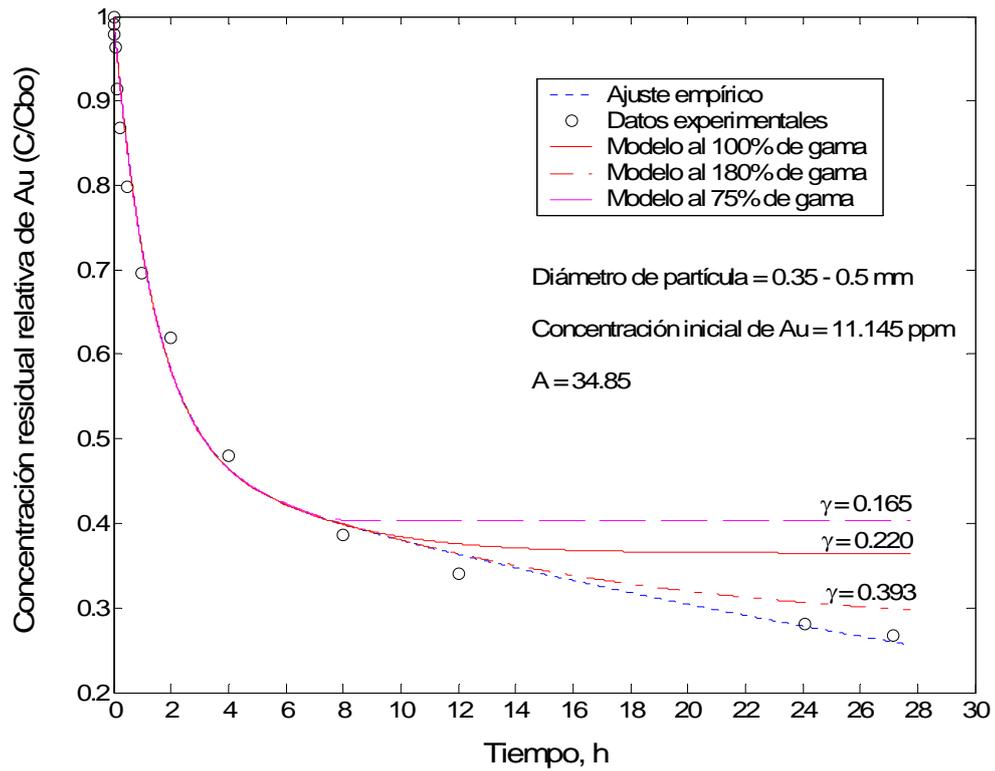


Figura 25. Análisis de sensibilidad para el exponente de Freundlich. El modelo es sensible tanto al aumento como a la disminución del parámetro γ en menor magnitud.

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se ha reportado, con este trabajo, el comportamiento de la cinética de adsorción de oro en carbón activado ante la variación de condiciones físicas y químicas, tales como la velocidad de agitación, el pH, la presencia de iones espectadores, y el tamaño de partícula. Durante este proceso se identificó un efecto inductivo no antes reportado y se efectuó un primer acercamiento para explicar sus posibles causas. Como parte del aporte científico, se aplicó un modelo matemático para predecir la cinética con los datos obtenidos al utilizar carbones de distintos tamaños de carbón activado. El estudio a detalle de las causas del efecto inductivo podría resultar en métodos para minimizar este comportamiento y facilitar el modelado con partículas de mayor tamaño.

La experimentación realizada en el presente estudio ha resultado en métodos experimentales reproducibles. En primer lugar, la correcta aplicación de métodos estandarizados de caracterización de carbón activado se vio reflejada en la precisión de las isothermas obtenidas para encontrar el número de yodo tanto para el carbón tipo Norit como para el tipo Calgon. Los datos obtenidos a lo largo de las pruebas de cinética de adsorción mantienen coherencia con lo que otros investigadores han reportado,^{5,6,14,25,36} con excepción del efecto inductivo. Esta particular característica mantiene una dependencia con la concentración de carbón y el tamaño de partícula. De acuerdo a las observaciones, la inducción se hace más notoria a concentraciones

menores a 1 g/L en partículas con diámetro mayor a 500 μm . Adicionalmente, al estudiar la variación del efecto inductivo con pre-tratamientos en medio acuoso y alcalino se pudo evidenciar que este retardo en la cinética de adsorción tiene alguna relación con el incremento de la resistencia a la difusión intraparticular. La presencia de iones alcalinos es indispensable para estabilizar la mojabilidad del carbón y por ende el uso de otros lixiviantes similares podría minimizar el tiempo de inducción. Esta propuesta está sujeta a verificación que podría realizarse en proyectos de investigación futuros.

Un mecanismo para explicar el comportamiento inusual del pH ha sido reportado, así como la relación entre la presencia de iones espectadores y el pH que, en conjunto, produce un mejoramiento en la cinética de adsorción. Para explicar el ligero descenso del pH observado en todas las pruebas de cinética se ha hecho uso de la sugerencia de Gross y Scout⁵⁶ y se ha planteado un posible mecanismo. Además, en base a la teoría de adsorción del par iónico y a las tendencias de estabilidad de estos complejos se ha propuesto que la adición de calcio fomenta la liberación de iones hidronio por lo que el pH disminuye drásticamente. Por último, se encontró que la adición de cloruro de calcio tiene un efecto amortiguador en el nivel de pH que depende de la capacidad de saturación del carbón.

La generación de curvas de equilibrio encontró ciertas limitaciones aunque la predicción del modelo fue satisfactoria durante las etapas tempranas de adsorción. Los intentos por obtener cuatro curvas de cinética para cada tamaño de carbón se complicaron por la presencia de la inducción en los dos tamaños de carbón mayores. El modelado requería de curvas suaves que simulen un comportamiento de primer orden y un nivel de equilibrio por debajo del 80%. Cumplir estos requisitos implica el realizar experimentación avanzada para reducir el efecto inductivo, aspecto que está

fuera del alcance de este proyecto. Por este motivo, se usó únicamente dos curvas de cinética, correspondientes a los carbones de menor tamaño, para fines de verificar un modelo matemático. La resolución de éste por métodos numéricos produjo resultados satisfactorios al predecir la cinética durante las primeras 8 horas. A diferencia de lo sugerido por Le Roux,⁴⁵ se ajustó el coeficiente de difusión con cada dato experimental para encontrar el comportamiento de este parámetro en el tiempo. Los resultados mostraron una disminución exponencial de k_f desde 2.5×10^{-5} dm/seg hasta un valor constante de 1.5×10^{-6} dm/seg. Como se esperaba, la desviación del modelo se hace evidente al aproximarse a un nivel de equilibrio. El modelo mostró ser sensible a los parámetros experimentales de Freundlich y en particular al valor de A , el cual determina el nivel de equilibrio de concentración de oro en carbón activado. Mediante el modelo matemático se estima que un valor de A cercano a 55 predice la cinética de absorción en etapas tardías. Vale destacar que la variación del valor de γ en el modelo no afecta el valor de equilibrio, pues tal parámetro está relacionado estrictamente con la velocidad de adsorción en etapas tempranas del proceso.

A partir de la experiencia y los resultados obtenidos del presente estudio se plantean algunas recomendaciones. Una contribución importante constituiría hacer un estudio similar al presentado pero a partir de muestras reales obtenidas de una mena. Se podría trabajar en conjunto con una compañía minera en el país para proponer condiciones óptimas de operación de una planta de flujo continuo. Adicionalmente, mayor experimentación se requiere para estudiar el fenómeno de la inducción y sugerir un procedimiento para minimizar el efecto y generar curvas de cinética aptas para el modelado al usar carbones de mayor tamaño. Queda pendiente la verificación

de los datos experimentales con modelos matemáticos que incluyan el efecto de difusión intraparticular, tales como el HSDM y el propuesto por Van Deventer.

REFERENCIAS

- [1] Mattson J. & Mark H., 1971, *Activated Carbon*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 237 pp.
- [2] Balci S., Dogu T & Yucel H., 1994, Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* Vol. 60, pp. 419-426.
- [3] Jankowska H., Swiatkowski A. & Choma J., 1991, *Active Carbon*, Ellis Horwood: Chichester, 280 pp.
- [4] Mustafa Y. & Arol A., 2002, Gold cyanide adsorption characteristics of activated carbon of non-coconut shell origin, *Hydrometallurgy* Vol. 63, pp. 201– 206.
- [5] Yannopoulos J. C., 1991, *The Extractive Metallurgy of Gold*, Van Nostrand Reinhold: New York, 281 pp.
- [6] Bansal R., Donet J. & Stoeckli F., 1988, *Active Carbon*, Marcel Dekker Inc: New York, 482 pp.
- [7] Baksi S. & Majan S., Activated Carbon from Bamboo - Technology Development towards Commercialization, <http://www.tifac.org.in/news/accarbon.htm>, (acceso, Julio 10, 2006).
- [8] C-CHEM Corp., About Activated Carbón, <http://www.cchem.com/carbon/carbinfo.html>, (acceso, Julio 15, 2006).
- [9] Apelsa Carbones, What is Activated Carbon?, <http://www.carbonapelsa.com.mx/pages/english/activatedcarbon.html>, (acceso, Julio 10, 2006).
- [10] Wikipedia Encyclopedia, Activated carbon, http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon#References, (acceso, Julio 15, 2006).
- [11] Şentorun-Shalaby Ç., Mine G., Artok L. & Sarici, Ç., 2006, Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 88, pp. 126–134.
- [12] TIGG Corporation, Granular Activated Carbon Roles In Gas Conditioning, <http://www.tigg.com/ACTIVATED-CARBON/roles-of-activated-carbon.html>, (acceso, Julio 10 2006).
- [13] CPL Carbon Link, The ACTIVE force in CARBON, <http://www.activated-carbon.com/carbon.html>, (acceso, Julio 15, 2006).

- [14] Ladeira A., Figueira M. & Ciminelli, V., 1993, Characterization of activated carbons utilized in the gold industry: physical and chemical properties, and kinetic study, *Minerals Engineering*, Vol. 6, No. 6, pp. 585-596.
- [15] Brasquet C. & Le Cloirec P., 1997, Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments, *Carbon*, Vol. 35, No. 9, pp. 1307-1313.
- [16] Chaney N., Ray A. & St. John A., 1923, The Properties of Activated Carbon Which Determine Its Industrial Applications, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 15, No. 12, pp. 1244-1255.
- [17] OMRI, 2002, Activated Carbon Processing, National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Review.
- [18] TIGG Corporation, Activated Carbon: What is it, How Does It Work?, <http://www.tigg.com/ACTIVATED-CARBON/activated-carbon.html>, (acceso, Julio 10 2006).
- [19] ASTM International, ACTIVE STANDARD: D6781-02 Standard Guide for Carbon Reactivation, http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/DATABASE.CART/REDLINE_PAGES/D6781.htm?E+mystore, (acceso, Julio 23, 2006).
- [20] Coss, P., Yul, C., 2000, Microwave Regeneration of Activated Carbon Used for Removal of Solvents from Vented Air, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Vol. 50, pp. 529-535.
- [21] BCS Incorporated, 2002, Energy and Environmental Profile of the U.S. Mining Industry, Chapter 7: Gold & Silver, U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy.
- [22] Anónimo, Steam activated carbon, http://www.alcoholpurification.com/steam_activated.html, (acceso, Julio 15, 2006).
- [23] Zhang G., Wang S. & Liu, Z., 2003, Ultrasonic Regeneration of Granular Activated Carbon, *Environmental Engineering Science*, Vol. 20, No. 1, pp. 57-64.
- [24] Sun T. & Yen W., 1993, Kinetics of gold chloride adsorption onto activated carbon, *Minerals Engineering*, Vol. 6, No. 1, pp. 17-29.
- [25] Marsden J. & House I., 1993, *The Chemistry of Gold Extraction*, Ellis-Horwood: New York, 597 pp.
- [26] Hiskey J. & Atluri V., 1988, Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Vol. 4, pp. 95-134.

- [27] Cathro K. J. & Koch D. F., 1961, The cyanidation of gold, *CSIRO Publication*, Melbourne, Australia.
- [28] Anonimo, Cyanide, <http://www.ilpi.com/msds/ref/cyanide.html>, (acceso Julio 20, 2006)
- [29] Lehne R., 2003, Treatment and microscopy of gold and base metal ores, *Geneva University, Department of Mineralogy*, pp. 33.
- [30] Davidson R. J., 1974, Mechanism of gold adsorption on activated charcoal, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, Vol. 75, No. 4, pp. 67-76.
- [31] Jia Y., Steele C., Hayward I. & Thomas K., 1998, Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons, *Carbon*, Vol. 36. No. 9, pp. 1299-1308.
- [32] Ding L., Bhatia S. & Liu F., 2002, Kinetics of adsorption on activated carbon: application of heterogeneous vacancy solution theory, *Chemical Engineering Science*, Vol. 57, pp. 3909 – 3928.
- [33] McDougall G., Hancock R., Nicol M., Wellington D. & Copperthwaite R., 1980, The mechanism of the adsorption of gold cyanide on activated carbon, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, Vol. 80, pp. 344-356.
- [34] Adams M. D., 1989, The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon – the latest developments and practical ramifications, *Proc. of Randol Gold Conf.*, Vol. 15, pp. 166-168.
- [35] Ibrado A. & Fuerstenau D., 1995, Infrared and x-ray photoelectron spectroscopy studies on the adsorption of gold cyanide on activated carbon, *Miner. Eng.*, Vol. 8, No. 4/5, pp. 441-58.
- [36] Fleming C. A. & Nicol M. J., 1984, The absorption of gold cyanide onto activated carbon. III. Factors influencing the rate of loading and the equilibrium capacity, *J. South African Inst. Min. Metall.*, Vol. 84, No. 4, pp. 85-93
- [37] Liebenberg S. & Van Deventer J., 1997, The dynamic simulation of in-pulp sorption processes using the lumping of competitive and fouling phenomena, *Minerals Engineering*, Vol. 10. No. 9, pp. 959-972.
- [38] Rees K. & Van Deventer J., 2000, The mechanism of enhanced gold extraction from ores in the presence of activated carbon, *Hydrometallurgy*, Vol. 58, pp. 151–167.
- [39] Davidson R., Veronese V., 1979, Further studies on the elution of gold from activated carbon using water as the eluant, *J. of South Afr. Inst. Min. Metall.*, pp. 437-445.

- [40] Van Deventer J. & Liebenberg S., 2003, The role of cyanide in the multi-component elution of cyanide complexes from activated carbon, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, Vol. 3, No. 3, pp. 261-269.
- [41] Ubaldini S., Massidda R., Vegliò F. & Beolchini F., 2006, Gold stripping by hydro-alcoholic solutions from activated carbon: Experimental results and data analysis by a semi-empirical model, *Hydrometallurgy*, Vol. 81, pp. 40–44.
- [42] Prentice G., 1997, *Electrochemical Engineering Principles*, Prentice Hall: New York, 271 pp.
- [43] Newman J., 1991, *Electrochemical Systems*, 2nd edition, Prentice Hall: New York, 647 pp.
- [44] Bard A. J. & Faulker L. R., 2000, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition, Wiley: New York, 833 pp.
- [45] Le Roux J., Bryson A. & Young B., 1991, A comparison of several kinetic models for the adsorption of gold cyanide onto activated carbon, *J. of South Afr. Inst. Min. Metall.*, Vol. 91, No. 3, pp. 95-103.
- [46] Neretnieks I., 1976, Analysis of some adsorption experiments with activated carbon, *Chemical Engineering Science*, Vol. 31, pp. 1029-1035.
- [47] Verter N., 1992, The distribution of gold in activated carbon during adsorption from cyanide solutions, *Hydrometallurgy*, Vol. 30, pp. 229-242.
- [48] Liapis A. & Rippin D., 1977, A general model for the simulation of Multi-component adsorption from a finite bath, *Chemical Engineering Science*, Vol. 32, pp. 619-627.
- [49] Ahmed F., Young B. & Bryson A., 1992, Comparison and modeling of the adsorption kinetics of gold cyanide onto activated carbon and resin in a silica slurry, *Hydrometallurgy*, Vol. 30, pp. 257-275.
- [50] McCabe W., Smith J. & Harriot P., 1993, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Inc: New York, 1130 pp.
- [51] Welty J., Wicks C. & Wilson R., 1997, *Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa*, Limusa Noriega Editores: México, 887 pp.
- [52] Bird R., Stewart W. & Lightfoot E., 1998, *Fenómenos de transporte*, Reverté: Barcelona. 895 pp.
- [53] Chen J. & Lin M., 2001, Equilibrium and kinetics of metal ion Adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling Studies, *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 10, pp. 2385–2394.

- [54] Calgon Carbon Corporation, 1995, *Product bulletin granular activated carbon GRC*.
- [55] ASTM Standard D 4607 Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. *Annual Book of ASTM Standards*. Nov. 15, 1994
- [56] Gross J. & Scott J. W., 1972, *U.S. Bureau of Mines*, Washington, D.C., Technical. Paper No. 378.
- [57] MATLAB *The Language of Technical Computing*, Version 6.5.1.1 Release 13, August, 2003.