



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

ESTUDIO TERMODINÁMICO Y CINÉTICO DE LA
RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA EN
SOLUCIONES CIANURADAS MEDIANTE EL
PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

ERICK MONTAÑO SILVA

DIRECTOR: DR. VÍCTOR MANUEL VÁZQUEZ VÁZQUEZ

Hermosillo, Sonora

Abril, 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

RESUMEN

El proceso Merrill-Crowe (precipitación con polvo de zinc) y el uso de carbón activado son las principales técnicas que se usan para la concentración y purificación de oro y plata en soluciones cianuradas. Se evaluó el proceso de electrocoagulación con electrodos de hierro y aluminio en la recuperación de oro y plata. Se estudió el efecto de los electrodos de hierro y aluminio, densidad de corriente, flujo volumétrico y distancia entre los electrodos. Los resultados muestran que se obtuvo una recuperación de plata (97.9 %) y de oro (81.6%) cuando la distancia fue de 0.8 cm a 75ml/min y densidad de corriente en el siguiente rango (235-355) A/m^2 . También se comparó la isoterma de Freundlich, Langmuir y Temkin para la adsorción de oro y plata en las especies generadas de electrocoagulación con los resultados experimentales. El modelo de Langmuir ajustó adecuadamente los resultados experimentales de equilibrio de adsorción con altos coeficientes de correlación. La isoterma de Langmuir favorece formación de una monocapa de moléculas adsorbidas para la plata. Se calculó los parámetros termodinámicos de ΔG , ΔH y ΔS , se encontró que el proceso de adsorción es exotérmico y espontáneo. Se utilizó las ecuaciones de primer y segundo orden de Lagergren para estudiar la velocidad de adsorción. Para caracterizar los sólidos provenientes de electrocoagulación se utilizaron los equipos de Difracción de Rayos x y Microscopia Electrónica de Barrido, los resultados de este estudio sugieren que la plata se encuentra presente en las partículas de magnetita, bayerita, aluminita, hidroniojarosita y Alunógeno.

ABSTRACT

The Merrill-Crowe process (precipitation with zinc dust) and the use of activated carbon are the main techniques used for the concentration and purification of gold and silver from cyanide solutions. The electrocoagulation process was evaluated with iron and aluminum electrodes in the recovery of gold and silver. The effect of iron and aluminum electrodes, current density, volumetric flow and distance between were studied. The results showed that a recovery of silver (97.9%) and gold (81.6%) was obtained when the distance was from 0.8 cm, 75 ml/min and current density in the following range (235-355) A/m². We also compared the Freundlich, Langmuir and Tempkin isotherm for the adsorption of gold and silver in the generated species of electrocoagulation with the experimental results. The Langmuir model adequately adjusts the experimental results of adsorption equilibrium with high correlation coefficients. The Langmuir isotherm favors the formation of a monolayer of adsorbed molecules for silver. The thermodynamic parameters of ΔG , ΔH and ΔS were calculated and the adsorption process was found to be exothermic and spontaneous. The Lagergren first and second order equations were used to study adsorption kinetics. Finally, in order to characterize the electrocoagulation solids, X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used, the results of this study suggest that silver is present in the particles of magnetite, bayerite, aluminite, hydroniumjarosite and alunogen.

A mi madre y hermanos por todo su apoyo sin el cual esto no fuera posible. A mis sobrinos por su cariño.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-------------|
| RESUMEN | IV |
| ABSTRACT | V |
| LISTA DE FIGURAS | IX |
| LISTA DE TABLAS | XI |
| NOMENCLATURA..... | XIII |
| AGRADECIMIENTOS..... | XIV |
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 1 |
| 1.1 Justificación | 3 |
| 1.2 Objetivo General | 4 |
| 1.3 Objetivos específicos | 4 |
| CAPÍTULO 2..... | 5 |
| REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1 Metalurgia extractiva..... | 5 |
| 2.1.1 Proceso de cianuración | 7 |
| 2.1.2 Proceso Merrill-Crowe | 7 |
| 2.1.3 Adsorción en carbón activado..... | 10 |
| 2.2 Adsorción | 15 |
| 2.2.1 Tipos de adsorción..... | 15 |
| 2.2.2 Isoterma de Langmuir | 16 |
| 2.2.3 Isoterma de Freundlich | 17 |
| 2.2.4 Isoterma de Temkin | 18 |
| 2.3 Cinética de adsorción..... | 19 |
| 2.4 Coagulación química..... | 20 |
| 2.5 Electrocoagulación | 21 |
| 2.5.1 Teoría de electrocoagulación..... | 22 |
| 2.5.2 Reacciones en el proceso de electrocoagulación | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5.3 Factores que afectan la electrocoagulación | 28 |
| 2.6 Estudios termodinámicos en electrocoagulación | 33 |
| 2.7 Estudios cinéticos en electrocoagulación | 34 |
| CAPÍTULO 3 | 35 |
| MATERIALES Y MÉTODOS | 35 |
| 3.1 Materiales..... | 35 |
| 3.2 Equipo | 36 |
| 3.3 Métodos | 37 |
| 3.3.1 Empleo del proceso de electrocoagulación para la recuperación de oro y plata de la solución cianurada..... | 37 |
| 3.3.2 Caracterización de los sólidos de electrocoagulación | 38 |
| 3.3.3 Análisis termodinámico | 41 |
| 3.3.4 Análisis cinético..... | 41 |
| CAPÍTULO 4 | 42 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 42 |
| 4.1 Análisis de electrocoagulación | 42 |
| 4.1.1 Análisis de electrocoagulación a la solución rica de Álamo Dorado | 42 |
| 4.1.2 análisis de electrocoagulación a la solución sintética de oro y plata..... | 44 |
| 4.2 Estudio termodinámico | 49 |
| 4.3 Análisis cinético..... | 56 |
| 4.4 Caracterización de los productos sólidos provenientes de la electrocoagulación..... | 59 |
| CAPÍTULO 5..... | 63 |
| CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 63 |
| Conclusiones..... | 63 |
| Recomendaciones | 65 |
| CAPÍTULO 6..... | 66 |
| BIBLIOGRAFÍA | 66 |
| ANEXOS | 70 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 Diagrama del proceso Merrill-Crowe | 10 |
| Figura 2.1.1 Diagrama del proceso de Carbón en pulpa (CIP) | 12 |
| Figura 2.1.2 Diagrama del proceso de cianuración y extracción de oro por el método CIL | 13 |
| Figura 2.1.3 Diagrama del proceso de Carbón en columnas (CIC) | 14 |
| Figura 2.1.4 Diagrama de formación de hidroxidos hierro y aluminio en una celda de electrocoagulación con dos electrodos monopolares de hierro o aluminio | 28 |
| Figura 3.1.1 Arreglo de los electrodos en la celda de electrocoagulación | 35 |
| Figura 3.1.2 Celda de electrocoagulación | 36 |
| Figura 3.2.1 Equipo de laboratorio de electrocoagulación | 36 |
| Figura 3.2.2 Espectrofotómetro de absorción atómica perkin elmer modelo 3110..... | 37 |
| Figura 3.3.1 Equipo de difracción de rayos X marca BRUKER D8 advance del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora..... | 39 |
| Figura 3.3.2 Equipo de microscopia electrónica de barrido del Departamento Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora | 40 |
| Figura 4.1 Celda de electrocoagulación | 46 |
| Figura 4.2.1 Grafica de adsorción de plata utilizando el modelo de Langmuir y los resultados experimentales..... | 50 |
| Figura 4.2.2 Constante adimensional de Langmuir vs concentración inicial | 51 |
| Figura 4.2.3 Grafica de adsorción de oro vs concentración de equilibrio..... | 52 |
| Figura 4.2.4 Grafica de la isoterma linealizada de Langmuir | 53 |
| Figura 4.3.1 Graficas del segundo modelo de adsorción de plata a diferentes concentraciones en una solución de cianuro al 0.2 % peso, a 25°C, 1 g/l de sal, pH de 10 y 350 A/m ² | 57 |
| Figura 4.3.2 Grafica de segundo modelo de adsorción para la adsorción de oro a diferentes concentraciones: 5 amperes; temperatura de 298 °K; pH=10 | 58 |
| Figura 4.4.1 Patrón de difracción de rayos X del polvos de electrocoagulación de la solución de Alamo dorado | 59 |
| Figura 4.4.2 Imagen del SEM de los sólidos de electrocoagulación | 60 |
| Figura 4.4.3 Espectro de EDS de la plata adsorbida en flóculos de electrocoagulación..... | 60 |
| Figura 4.4.4 Patrón de difracción de rayos X del polvos de electrocoagulación de la solución de sintética..... | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.4.5 Imagen del SEM de los sólidos de electrocoagulación..... | 62 |
| Figura 4.4.6 Espectro de EDS de la plata adsorbida en flóculos de electrocoagulación..... | 62 |
| Figura 5.2 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo..... | 71 |
| Figura 5.3 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo..... | 72 |
| Figura 5.4 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo..... | 73 |
| Figura 5.5 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo..... | 74 |
| Figura 5.6 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo..... | 75 |
| Figura 5.7 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo..... | 76 |
| Figura 5.8 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo..... | 77 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1.1 Participación de México en la producción de oro y plata. | 1 |
| Tabla 3.3.1 Solución rica de Álamo Dorado | 37 |
| Tabla 3.3.2 parámetros utilizados en el proceso de electrocoagulación | 38 |
| Tabla 3.3.3 Condiciones experimentales para el análisis termodinámico de la electrocoagulación de oro y plata. | 41 |
| Tabla 4.1.1 Condiciones de operación y porcentaje de recuperación de oro y plata, Solución rica de Álamo Dorado | 42 |
| Tabla 4.1.2 Concentración de oro y plata inicial e final, masa disuelta en los electrodos de hierro y aluminio..... | 44 |
| Tabla 4.1.3 Condiciones de operación y porcentaje de recuperación de oro y plata | 45 |
| Tabla 4.1.4 Condiciones de operación vs porcentaje de recuperación de oro y plata..... | 46 |
| Tabla 4.1.5 Efecto del flujo volumétrico, densidad de corriente en el porcentaje de recuperación de oro contra tiempo cuando la distancia entre los electrodos es de 0.4 cm. | 47 |
| Tabla 4.1.6 Efecto del flujo volumétrico, densidad de corriente en el porcentaje de recuperación de plata contra tiempo cuando la distancia entre los electrodos es de 0.4 cm..... | 47 |
| Tabla 4.1.7 Efecto del flujo volumétrico, densidad de corriente en el porcentaje de recuperación de oro contra tiempo cuando la distancia entre los electrodos es de 0.8 cm. | 48 |
| Tabla 4.1.8 Efecto del flujo volumétrico, densidad de corriente en el porcentaje de recuperación de plata contra tiempo cuando la distancia entre los electrodos es de 0.8 cm..... | 48 |
| Tabla 4.2.1 Cálculos de adsorción para la isoterma de Langmuir, Freundlich y Temkin..... | 49 |
| Tabla 4.2.2 Parámetros de las isotermas y coeficiente de correlación | 50 |
| Tabla 4.2.3 Miligramos adsorbidos de oro por gramo de adsorbente | 51 |
| Tabla 4.2.4 Moles adsorbidas de plata por gramo de adsorbente | 53 |
| Tabla 4.2.5 Parámetros de las isoterma de Langmuir | 54 |
| Tabla 4.2.6 Parámetros termodinámicos..... | 55 |
| Tabla 4.3.1 Comparación entre capacidad de adsorción calculada y experimental a diferentes concentraciones de plata en solución cianurada a 25°C, 1 g/l de sal, pH de 10 y 350 A/m ² | 56 |
| Tabla 4.3.2 Segundo modelo de adsorción de oro a diferentes concentraciones: 5 amperes; temperatura de 298 °K; pH=10 | 58 |

| | |
|---|----|
| Tabla 5.1 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodos de Aluminio y hierro, cambiando la polaridad, 5 amperes, pH =9 y 1 g/l de NaCl | 70 |
| Tabla 5.2 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodos de Aluminio como ánodo, 5 Amperes, pH = 9 y 1 g/l de NaCl | 71 |
| Tabla 5.3 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodos de hierro como ánodo, (1.5-6) amperes, pH =10.3 y 1 g/l de NaCl | 72 |
| Tabla 5.4 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodos de hierro como ánodo, (5-6) amperes, pH =10.3 y 1 g/l de NaCl..... | 73 |
| Tabla 5.5 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodos de hierro como ánodo, (2-5) amperes, pH =10 y 3 g/l de NaCl | 74 |
| Tabla 5.6 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodos de Aluminio y hierro, cambiando la polaridad, 5 amperes, pH =10 y 1 g/l de NaCl .. | 75 |
| Tabla 5.7 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodos de hierro, (2-5) amperes, pH =10 y 1 g/l de NaCl | 76 |
| Tabla 5.8 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodos de Aluminio, 2-3 amperes, 3.5 volts, 2 g/l, pH=9.7. | 77 |

NOMENCLATURA

I: corriente en amperes (A)
 J_{Fe} : densidad de corriente cuando los anodos son de hierro (A/m^2)
 J_{Al} : densidad de corriente cuando los anodos son de aluminio (A/m^2)
t: tiempo en segundos (s)
M : peso molecular (g/mol)
n: número de valencia de los electrodos
F: constante de Faraday (A. s/eq)
Q: Flujo volumetrico (ml/min)
V: volumen de la solución (L)
 C_0 : concentración inicial de solución (mg/L)
 C_e : concentración de equilibrio (mg/L)
W: masa disuelta de los electrodos durante la EC (g)
 W_{Fe} : masa disuelta de los electrodos de hierro durante la EC (g)
 W_{Al} : masa disuelta de los electrodos de aluminio durante la EC (g)
EC: electrocoagulación
 q_e : masa adsorbida de oro o plata por gramo de adsorbente (mg/g)
 q_{max} : adsorción máxima (mg/g)
 K_L : constante de Langmuir (L/g)
 R_L : factor de separación
 K_F : constante de Freundlich (L/g)
n: constante adimensional
 A_T : constante de equilibrio de unión correspondiente a la máxima energía de enlace (L/g)
 b_T : constante relacionada con el calor de adsorción (J/mol)
 q_t : capacidad de adsorción a a cualquier tiempo (mg/g)
 K_1 : constante de velocidad de primer orden de adsorción (min^{-1})
 K_2 : constante de velocidad de primer orden de adsorción (mg/g . min)
 ΔG° : energía libre de Gibbs (Kcal mol $^{-1}$)
 ΔH° : entalpía estándar (Kcal mol $^{-1}$)
 ΔS° : entropía estándar (Kcal mol $^{-1}K^{-1}$)

AGRADECIMIENTOS

Agradezco sinceramente el apoyo y tiempo que me brindaron mis asesores de este trabajo. Dr. Víctor Vázquez, Dr. Leobardo Valenzuela y Dr. Guillermo Tiburcio.

A la Mina de Álamos Dorado por proporcionar la solución con oro y plata con la cual se hizo las primeras pruebas.

El apoyo económico para el desarrollo de este trabajo provino del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La minería en México es una de las principales actividades del sector industrial, que incluye operaciones de exploración, explotación y beneficio de minerales, contribuye con el 4 % del Producto Interno Bruto nacional. De acuerdo con el reporte del Instituto Mexicano del Seguro Social, dentro de este sector se generaron 352 mil 666 empleos directos y más de 1.6 millones de empleos indirectos.

Las 32 entidades federativas de la República Mexicana cuentan con yacimientos mineros. A nivel nacional destaca la producción de 10 minerales (oro, plata, plomo, cobre, zinc, hierro, coque, azufre, barita y fluorita) seleccionados por su importancia económica y su contribución a la producción nacional.

México se encuentra en los primeros lugares de producción mundial de minerales, entre los cuales destacan la plata, la cual ocupa el primer lugar en el ranking mundial de producción y el oro en el octavo lugar. La producción de plata y oro viene resumida en la siguiente tabla (Secretaría de Economía, 2015).

Tabla 1.1 Participación de México en la producción de oro y plata (2015).

| Minerales Metálicos | Producción | Lugar mundial |
|---------------------|-------------------|---------------|
| Plata | 5 955 (toneladas) | 1° |
| Oro | 135 (toneladas) | 8° |

La extracción y producción de metales preciosos (oro y plata) de los minerales o de sus concentrados, es de suma importancia para México, la mayoría de los metales, se encuentran en la naturaleza en forma de compuestos y se presentan en mezclas más o menos complejas de sulfuros, óxidos, carbonatos y silicatos. Es ocasional encontrar un mineral prácticamente puro, de alta ley, que no requiera pre-tratamiento en gran magnitud; pero en su mayoría, los minerales son de baja concentración, como es el caso del de oro y plata, estos tienen que concentrarse por métodos de beneficio para separarlos y liberarlos de su roca matriz antes de los pasos de extracción que producen el metal mismo. El proceso más utilizado para la extracción de oro y plata de sus minerales en la actualidad en la industria minera es el de cianuración (Vázquez, 2010).

Actualmente, los procesos convencionales de recuperación de oro y plata de la solución cianurada son el proceso Merrill Crowe y la adsorción con carbón activado. Cada proceso de recuperación tiene tanto ventajas como desventajas. El proceso de Merrill-Crowe ha sido el preferido por muchos años, recientemente el proceso de adsorción en carbón activado fue empleado para soluciones de baja concentración que contienen principalmente oro.

El proceso de electrocoagulación es una alternativa para recuperar oro y plata de la solución cianurada que no necesita la adición de reactivos químicos, no genera materiales tóxicos, es rápida, económica y además no requiere altas concentraciones de oro y plata. Por lo que se realizara un estudio termodinámico y cinético de la adsorción de oro y plata sobre las especies generadas de electrocoagulación empleando electrodos de hierro y aluminio, utilizando diferentes tipos de isothermas de adsorción.

1.1 Justificación

La minería es de suma importancia para México ya que contribuye con el 4 % del Producto Interno Bruto nacional. La plata y el oro ocupan los primeros lugares en la generación de divisas en cuanto a la industria minera se refiere (Secretaría de economía, 2015). Debido a lo anterior y a los de minerales con baja concentración de oro y plata, es de suma importancia llevar a cabo mejoras e innovaciones de los actuales métodos de recuperación de oro y plata, para el eficiente aprovechamiento de los recursos naturales disponibles.

Durante el 2011, el huracán Irene devastó la costa atlántica, impactando al segundo mayor fabricante de productos químicos (DuPont), ocasionando escasez de cianuro y elevando este mismo su precio en el mercado en México. Fue donde se vio la necesidad de analizar el proceso para determinar los puntos de consumo del cianuro, se identificó que hay un alto consumo de cianuro al momento de precipitar el oro y la plata con zinc elevando el costo del proceso, así como también del elevado costo del zinc con alto grado de pureza. Una alternativa en la industria metalúrgica para la precipitación de oro y plata de la solución cianurada es el proceso de electrocoagulación, el cual solo necesita electricidad y el uso de electrodos que pueden ser de aluminio o hierro. El hierro y el aluminio empleados son los metales más comunes que se encuentran en mayor proporción en la corteza terrestre, la constante sobreoferta de hierro y acero permite que este sea un proceso rentable.

Por lo que se realizará un estudio termodinámico y cinético de la adsorción de oro y plata sobre las especies generadas de electrocoagulación empleando electrodos de hierro y aluminio.

1.2 Objetivo General

Llevar a cabo un estudio termodinámico y cinético de la recuperación de oro y plata en soluciones cianuradas mediante el proceso de electrocoagulación, utilizando la combinación de electrodos de hierro y aluminio.

1.3 Objetivos específicos

- Evaluar los parámetros óptimos de densidad de corriente, flujo volumétrico y distancia de los electrodos.
- Elaborar un estudio termodinámico para determinar los mecanismos de la adsorción de las partículas de oro y plata en las especies generadas en los electrodos de hierro y aluminio.
- Realizar un estudio cinético de la adsorción de oro y plata.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metalurgia extractiva

Los minerales extraídos en una operación minero-metalúrgica están compuestos por diversas especies, algunas de ellas de valor comercial, generalmente las menos abundantes, y otras de menor valor o sin valor relativo. La metalurgia extractiva corresponde al conjunto de procesos que se llevan a cabo para separar selectivamente las especies de interés de aquellas sin valor (Kracht y Ihle, 2017).

La metalurgia extractiva se puede dividir en tres grandes categorías: la hidrometalurgia, la pirometalurgia y la electrometalurgia.

Las fuentes naturales de los metales son:

- Metales primarios: aquellos que se encuentran en depósitos naturales en la corteza terrestre ya sea como óxidos metálicos o como minerales sulfurados.
- Metales secundarios: metales que se encuentran en fuentes de reciclaje llamadas chatarras (educarchile, 2017).

La hidrometalurgia corresponde a la tecnología para extraer metales, desde los materiales que los contienen ya sean primarios o secundarios mediante métodos físicos o químicos acuosos. La pirometalurgia lo hace mediante métodos físicos- químicos secos a altas temperaturas y la electrometalurgia mediante la aplicación de una corriente eléctrica a soluciones acuosas para obtener metales puros (Domic, 2001).

Hay tres principales etapas de los procesos hidrometalúrgicos:

- Lixiviación
- Concentración y/o purificación de la solución obtenidas
- Precipitación del metal deseado o sus compuestos

Lixiviación es una etapa de disolución selectiva de los metales desde los sólidos que los contienen mediante una solución acuosa. En la lixiviación intervienen, además del material sólido de origen, un agente lixivante que normalmente se encuentra disuelto en la solución acuosa y ocasionalmente un agente oxidante o reductor que participa en la disolución del metal de interés mediante un cambio de potenciales de óxido-reducción de la solución lixivante. La lixiviación normalmente puede llevarse a temperaturas bajas (en el rango de 25°C a 250°C) siempre y cuando se cumpla la condición de estar en solución acuosa. Las presiones de operación pueden variar de unos pocos kPa hasta presiones tan altas como 5000 kPa (Habashi, 1980).

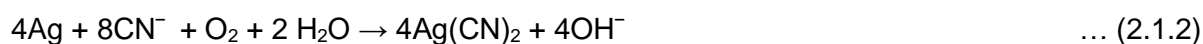
La concentración y/o purificación de la solución obtenida comprende los procesos de adsorción en carbón activado, extracción por solventes donde se utilizan reactivos líquidos de origen orgánico disueltos en un diluyente apolar y resinas de intercambio iónico.

Precipitación del metal deseado o sus compuestos. La precipitación de los elementos metálicos se puede llevar a cabo por los siguientes procesos: cristalización hace uso de las propiedades químicas de saturación de la solución; por reducción electroquímica conocida como cementación el cual utiliza otro metal de menor nobleza; los de precipitación por reducción con gases a presión; y por reducción electrolítica mediante un ánodo insoluble. La precipitación electroquímica es por lo general un proceso más barato, pero en la precipitación electrolítica es mejor la calidad de los metales depositados (Domic, 2001).

Para el caso de la extracción de oro y plata el reactivo lixivante de mayor uso es el cianuro, por lo que el proceso de lixiviación de metales preciosos con este lixivante es comúnmente llamado cianuración.

2.1.1 Proceso de cianuración

La acción de disolución de cianuro en oro fue conocida desde 1783 por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele. Elsner en Alemania en 1846, estudio esta reacción señalando que el oxígeno jugó un papel muy importante durante su disolución. La aplicación de estos conocimientos para la extracción de oro de sus minerales fue propuesta y patentada en Inglaterra por John Stewart MacArthur en 1887. (Habashi, 2005). El proceso de cianuración de oro y plata pueden ser representadas mediante las siguientes reacciones:



En este mecanismo electroquímico el ión cianuro forma un complejo con el oro y el oxígeno actúa como oxidante (1). La reacción con plata es similar. Sin embargo, la asociación de la plata con el ión cianuro es más débil que la del oro y la disolución de la plata requiere mayor tiempo de contacto (2). En la industria extractiva, este método de recuperación de metales preciosos se lleva a cabo utilizando una solución de cianuro de 0.03-0.3 % de NaCN con un pH superior a 10 para evitar la formación de HCN y también necesita de una eficiente aeración para tener en la pulpa una concentración de oxígeno superior a 7 mg/litro (Peele, 1947).

El oro y la plata contenido en la solución rica pueden ser recuperados por alguno de los siguientes procesos.

- Precipitación con proceso Merrill Crowe
- Adsorción en carbón activado

2.1.2 Proceso Merrill-Crowe

Proceso Merrill Crowe es una técnica que permite la separación de oro y plata en una solución de cianuro por medio de precipitación con zinc.

Durante la década de 1890, la cementación con polvo de zinc fue introducida para la precipitación de oro y plata de la solución cianurada, esto ocurrió al mismo tiempo que la implementación del proceso de cianuración en la industria de extracción.

La precipitación química del zinc depende principalmente de que el oro y la plata son más nobles que el zinc. El proceso se basa en el potencial de óxido- reducción de los metales que están involucrados, el metal con mayor potencial tiene mayor tendencia a la oxidación, el cual pasará a la solución desplazando al metal con menor potencial. Esto significa que el complejo formado de oro-plata cianuro se van a reducir a sus estados nativos (Au^0 y Ag^0).

El proceso de cementación inicialmente involucraba el contacto de la solución de cianuro con las virutas de zinc, lo que resultó ser bastante ineficiente debido a que la velocidad de reacción era demasiado lenta. El zinc se pasiva rápidamente inhibiendo aún más la depositación de la plata y oro. Poco después, se mejoró la precipitación mediante la adición de una sal de plomo (por lo general nitrato de plomo), lo que elimina la pasivación de la superficie de zinc y permite de modo continuo la depositación de oro.

El proceso básico fue descubierto y patentado por Charles Merrill Washington en torno a 1900, y posteriormente por Thomas B. Crowe, trabajando para la Compañía Merrill. A mayor superficie específica mayor es la velocidad de precipitación. La desoxigenación de soluciones de oro y plata a una concentración de menos de 1 ppm de oxígeno reduce significativamente el consumo de zinc causado por la oxidación, lo que resulta en un aumento significativo en la eficiencia del proceso (Muhtadi et al., 1988).

El proceso Merrill Crowe consta de cuatro etapas.

- Clarificación de la solución rica de oro y plata
- Desoxigenación de la solución rica
- Adición de polvo de zinc a la solución rica y sales de plomo
- Recuperación del precipitado zinc- oro- plata por filtración

La solución rica del tanque es bombeada a los filtros clarificadores donde los lodos remanentes de la solución son eliminados. Después de la clarificación, la solución rica sin materiales limosos pasa a través de una torre de vacío para remover la mayor parte del oxígeno disuelto. A medida que la solución sale de la torre de vacío se introduce polvo de zinc, lo que permite que la precipitación de plata y el oro se lleva a cabo rápidamente. La concentración de cianuro no debe ser demasiada alta debido a que alguno de los valores de oro-plata precipitados pueden disolverse antes de que sean retirados del circuito de precipitación. La solución con los sólidos

suspendidos pasa a otro filtro mientras se retira el oro y la plata precipitada, al mismo tiempo la solución pasa a un tanque de almacenamiento de solución estéril; se le añade cianuro, sosa caustica o cal para ajustar la cantidad de cianuro libre y el pH en la solución estéril que se va a reutilizar en el circuito de lixiviación (Hiskey et al., 1982).

Precipitación del oro y la plata de la solución cianurada mediante polvo de zinc se puede representar con la siguiente ecuación:



La reacción de precipitación puede consumir el cianuro libre y liberar hidrogeno. La agitación con polvo de zinc proporciona un rápido y eficiente método de precipitación, el precipitado obtenido es removido mediante un filtro prensa. El precipitado ya filtrado se mezcla con algunos oxidante y fundentes para separar el zinc y las impurezas de los lingotes de oro y plata (Newton, 1955).

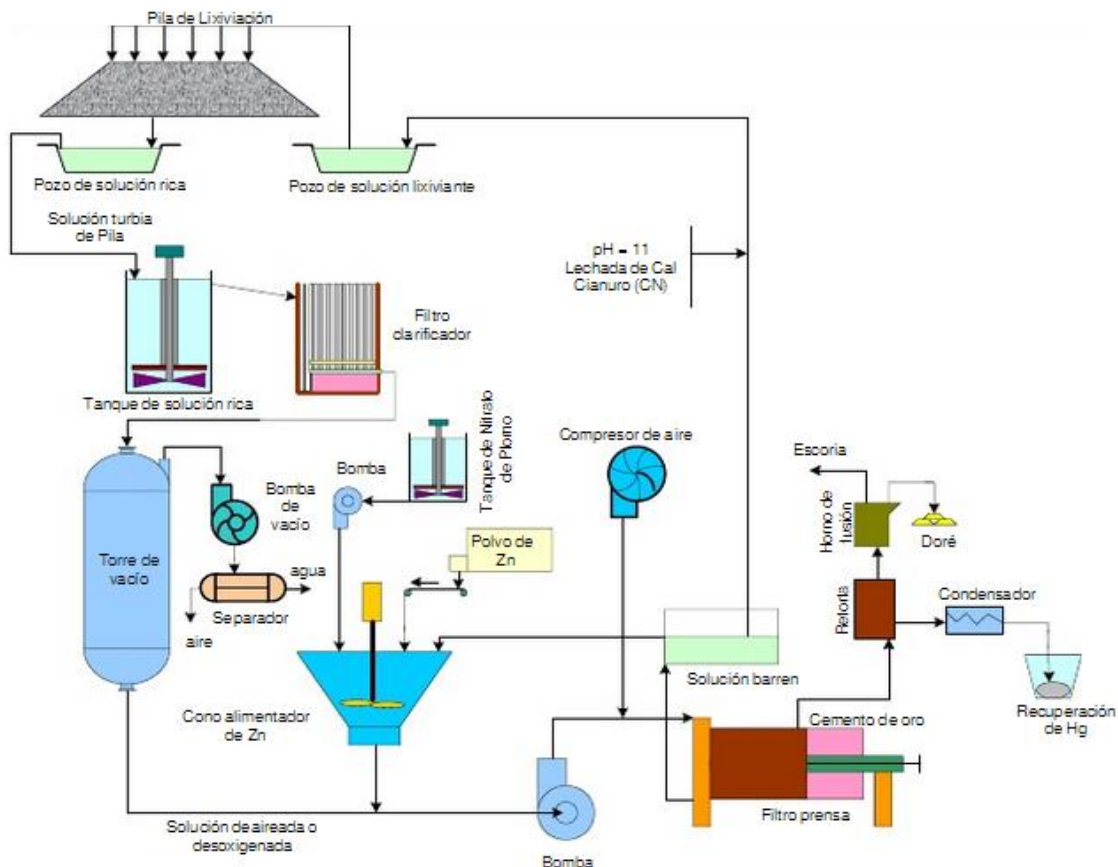


Figura 2.1 Diagrama del proceso Merrill-Crowe (Marsden & House, 2006)

2.1.3 Adsorción en carbón activado

Los carbones activados se utilizan por su estructura granular, tienen una gran superficie específica, lo que permite un alto grado de adsorción del oro y la plata de la solución rica a la superficie del carbón activado. A nivel industrial el método de adsorción por carbón activado es el más empleado (textoscientificos, 2017).

La primera aplicación del carbón activado en metalurgia para la recuperación de oro fue en el proceso de clorinación, el cual fue desplazado por el proceso de cianuración. Sin embargo, la utilización industrial de este proceso se vio restringida por conceptos económicos y por falta de una técnica que permitiese reutilizar el carbón sin necesidad de calcinarlo. Esta desventaja, sumado a los avances técnicos alcanzados en la precipitación con zinc, dejó al carbón activado

postergado a un plano secundario durante un largo período. Desde 1952, esta situación comenzó a cambiar debido al desarrollo del método de desorción y electrodeposición de oro, el uso del carbón activado fue desplazando al proceso Merrill Crowe, que provocaba un elevado consumo de zinc en la precipitación y generaba reacciones muy sensibles en presencia de impurezas en la solución de cianuración (Navarro et al., 2010).

El carbón activado es diferente del carbón vegetal y al grafito en ser hidrófilo. Se humedece por el agua, esto es debido a la compleja superficie orgánica formada durante la activación. La gran superficie de área y una alta porosidad.

La adsorción de los complejos cianurados de oro y plata en carbón activado es un proceso físico en el cual la adsorción decrece con la temperatura.

Aspectos de ingeniería

- Adsorción de los complejos de cianuro de oro en carbón activado
- Lavado con agua con el fin de remover la solución cianurada
- Desorción, con una solución de 0.2% peso de NaCN y 1% de NaOH a 90 °C.
- Lavado ácido para remover CaCO₃ precipitado.
- Lavado del carbón empobrecido
- Activación del carbón activado por 30 minutos a 700°C.

El carbón es la fuente principal para las siguientes técnicas de recuperación de oro.

Carbón en pulpa (CIP)

Este proceso es empleado para el tratamiento de minerales limosos, que contienen partículas muy finas y material arcilloso, los cuales dificultan la filtración y aumentan el costo para la cementación con polvo de zinc. En este proceso, la lixiviación con cianuro se lleva a cabo en tanques agitados junto con el carbón activado. Cuando se completa la adsorción de oro, la pulpa se criba para separar los gránulos cargados de oro donde pasa a la etapa de lavado y desorción.

La adsorción y elución son procesos lentos. Toma alrededor de 10 horas adsorber el oro de una solución que contiene cerca de 10 ppm y 50 horas para la elución. Una tonelada de carbón activado puede adsorber alrededor de 10 kilogramos de oro. El oro y la plata en la solución de elución se recuperan por medio de electrodeposición utilizando lana de acero como cátodo (Habashi, 1999).

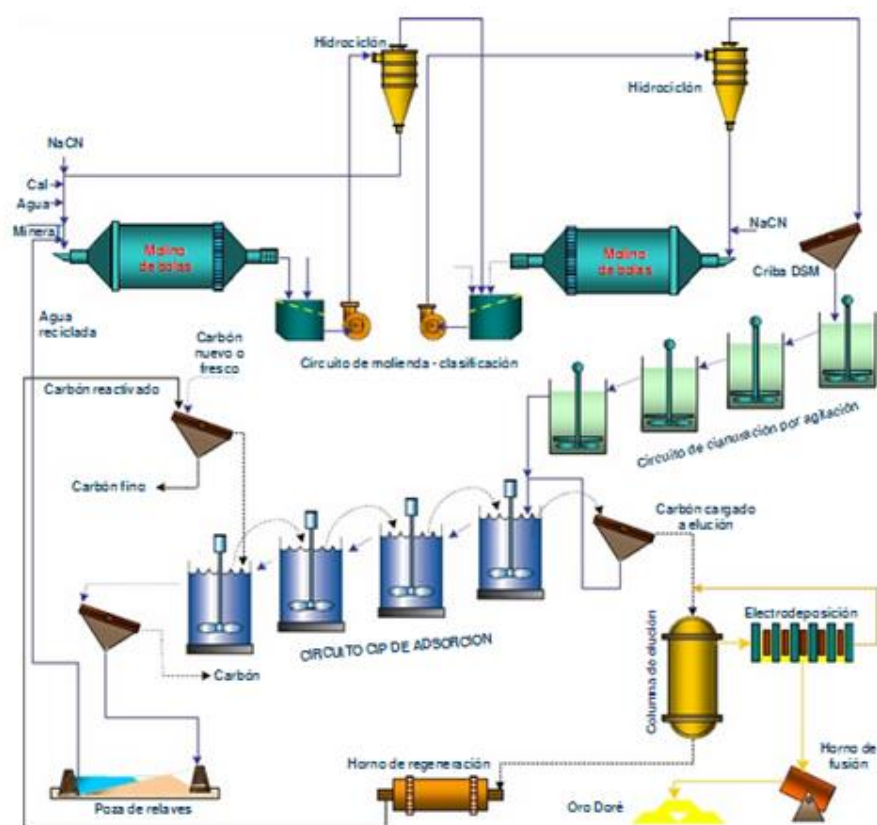


Figura 2.1.1 Diagrama del proceso de Carbón en pulpa (CIP) (Marsden & House, 2006)

Carbón en Lixiviación (CIL)

Este se utiliza para el tratamiento de minerales que contienen materia orgánica. La materia orgánica puede actuar como adsorbentes, su presencia hace que los complejos de cianuro de oro susceptibles a perderse en los residuos. El carbón activado es agregado a los tanques de lixiviación donde adsorbe los complejos de cianuro más rápido que la materia orgánica. La pulpa es separada del carbón por medio de una criba (Habashi, 1999).

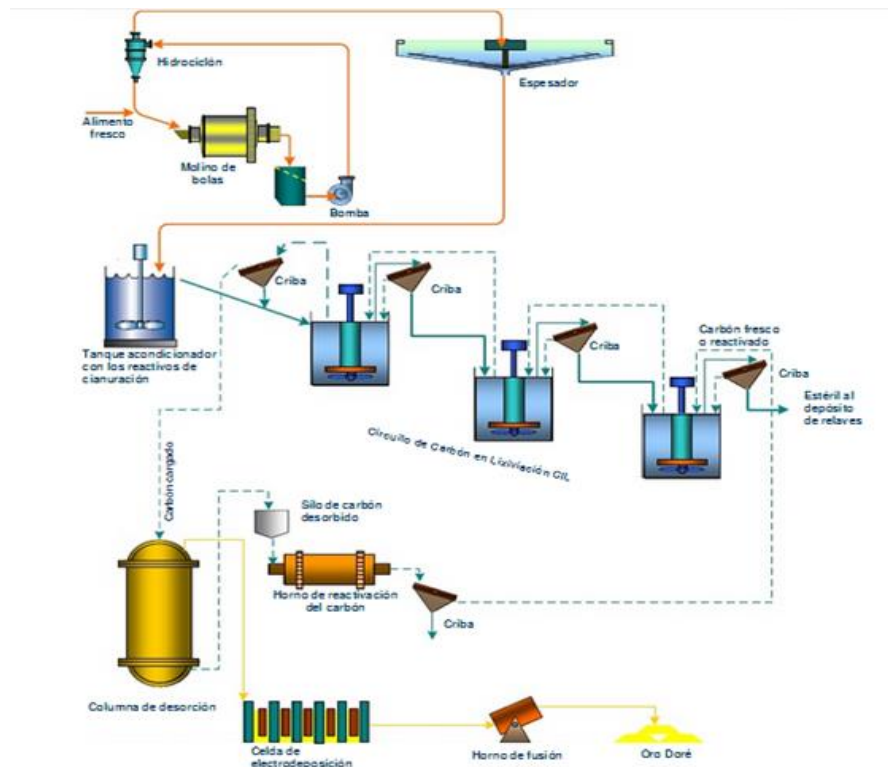


Figura 2.1.2 Diagrama del proceso de cianuración y extracción de oro por el método CIL (Marsden & House, 2006)

Carbón en columnas (CIC)

La adsorción en columnas con carbón activado granular se utiliza cuando el mineral puede ser fácilmente filtrable, para soluciones de lixiviación en montones y se puede obtener una solución clarificada. Cuando las columnas están saturadas, se desorben, el carbón empobrecido es lavado, y activado (Habashi, 1999).

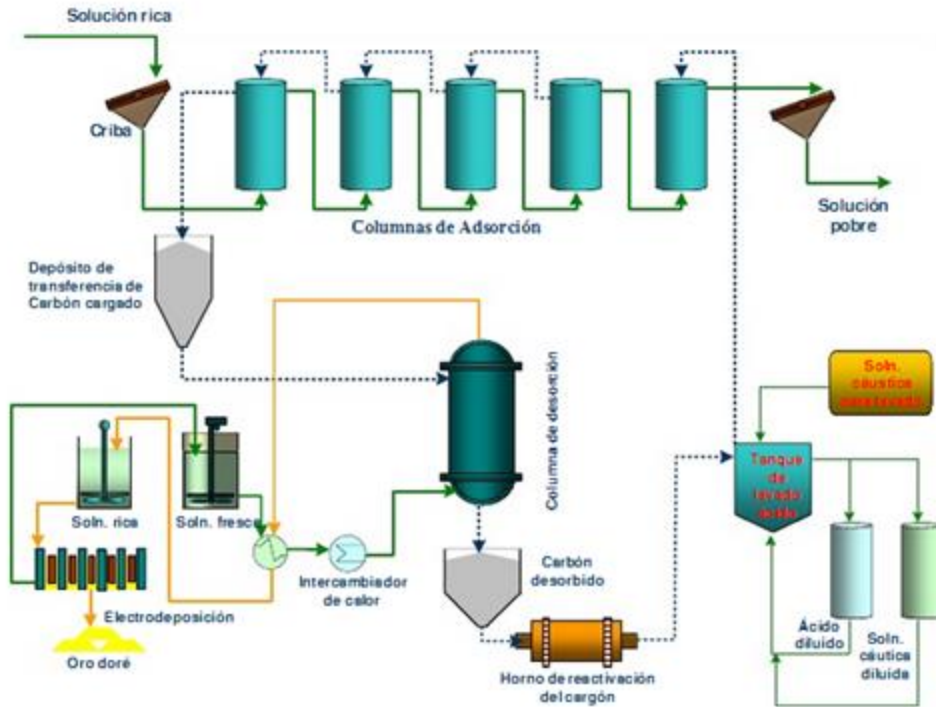


Figura 2.1.3 Diagrama del proceso de Carbón en columnas (CIC) (Marsden & House, 2006)

2.2 Adsorción

La adsorción puede definirse como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interfase, donde la composición interfacial es diferente al seno del fluido.

Hay una clara diferencia entre el fenómeno de adsorción y el de absorción, en el segundo existe una penetración física de una fase en la otra; sin embargo, es factible que ambos sucedan simultáneamente, y en este caso puede ser muy difícil separar los efectos de ambos fenómenos, inclusive un fenómeno puede al otro.

El fenómeno de adsorción es de particular relevancia en la ciencia de los coloides y superficies. El proceso de adsorción de átomos y moléculas en la interfase, es una de las principales formas en que la interfase de alta energía puede modificarse para disminuir la energía total del sistema. La adsorción puede ocurrir en cualquier tipo de interfase (Líquido-Gas, Sólido-Gas, Líquido-Sólido) (Viades, 2016)

La adsorción que ocurre en la interfase líquido-sólido se calcula de la siguiente forma:

$$q_e = V \left(\frac{C_0 - C_e}{W} \right) \quad \dots (2.1.5)$$

Donde q_e (mol/g) son lo moles adsorbidos por gramo de adsorbente, V es el volumen de la solución, C_0 es la concentración inicial de adsorbato, C_e concentración de equilibrio y W es la cantidad adsorbente.

Adsorbato: sustancia que se adsorbe sobre la superficie

Adsorbente: superficie en la que sucede la adsorción

2.2.1 Tipos de adsorción

La adsorción física, o adsorción de "Van Der Waals", fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. La sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, permanece totalmente sobre la superficie. Sin embargo, si el sólido es muy poroso y contiene muchos pequeños capilares, la sustancia adsorbida penetra a estos intersticios si es que la sustancia humedece al sólido. La adsorción reversible no se concreta a los gases, también

se observa en el caso de líquidos. El calor de adsorción es relativamente mente bajo de 1- 10 kcal/mol (Treybal, 1988).

Quimisorción, o adsorción química, es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. Las fuerzas de unión química pueden variar considerablemente y puede suceder que no se formen compuestos químicos en el sentido usual; empero, la fuerza de adhesión es generalmente mucho mayor que la observada en la adsorción física. El calor liberado durante la quimisorción es común mente grande (50-100 Kcal/mol), es parecido al calor de una reacción química. El proceso frecuentemente es irreversible; en la desorción, de ordinario se descubre que una sustancia original ha sufrido un cambio químico. La misma sustancia, que, en condiciones de baja temperatura, sufrirá esencialmente solo la adsorción física sobre un sólido, algunas veces exhibe quimisorción a temperatura más elevadas; además de los dos fenómenos pueden ocurrir al mismo tiempo. La quimisorción es de particular importancia en la catálisis (Treybal, 1988).

2.2.2 Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir, fue desarrollada originalmente para describir la adsorción en las fases sólido- gas en carbón activado. En su formulación este modelo empírico asume adsorción en monocapa (la capa adsorbida es de una molécula de espesor), la adsorción sólo puede ocurrir en un cierto número finito de sitios en la superficie que son idénticos, equivalentes, sin interacción lateral (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí), incluso en sitios adyacentes. En su derivación, La isoterma de Langmuir se refiere a que cada molécula posee entalpía constante y energía de activación de sorción (todos los sitios poseer la misma afinidad para el adsorbato) (Treybal, 1988).

Por otra parte, la teoría de Langmuir ha relacionado con disminución rápida de las fuerzas atractivas intermoleculares al aumento de la distancia. Una importante característica de la isoterma de Langmuir puede expresarse con la constante adimensional R_L , comúnmente conocido como factor de separación. Se puede representar como:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad \dots (2.1.6)$$

Donde K_L (L/mg) se refiere a la constante de Langmuir y C_0 se denota a la concentración inicial adsorbato (mg/L). En este contexto, menor valor de R_L refleja que la adsorción es más favorable. En una explicación más profunda, el valor R_L indica la naturaleza de adsorción a ser desfavorable cuando $R_L > 1$, lineal $R_L = 1$, favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$).

La isoterma de Langmuir queda representada con la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \dots (2.1.7)$$

Donde q_{max} es la adsorción máxima, K_L es la constante de Langmuir y C_e es la concentración de equilibrio.

La siguiente ecuación muestra la isoterma de Langmuir en su forma lineal.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \dots (2.1.8)$$

El gráfico de $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e debe de dar la relación lineal de la cual q_{max} y K_L pueden ser determinados de las intersecciones respectivamente (Foo y Hameed, 2010).

2.2.3 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es la relación más antigua conocida que describe la adsorción no ideal y reversible, no se limita a la formación de monocapa. Este modelo empírico se puede aplicar a adsorción de múltiples capas, con una distribución no uniforme de entalpia de adsorción y más afinidad de la superficie heterogénea. En sus inicios se desarrolló para la adsorción de carbón animal, lo que demuestra que la relación del adsorbato en una masa dada de adsorbente para el soluto no fue una constante a diferentes concentraciones de la solución (Foo y Hameed, 2010).

Se puede derivar teóricamente una expresión de este tipo suponiendo que la superficie contiene diferentes tipos de centros de adsorción. La isoterma de Freundlich de la siguiente forma $q_e = K_F C_e^{1/n}$. Donde los parámetros de ajuste K_F es la constante de Freundlich y $1/n$ es una constante adimensional menor que 1. Se pueden obtener del ajuste lineal de la expresión en

forma logarítmica $\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$. La representación de $\ln q_e$ contra $\ln C_e$ permite obtener n de la pendiente y K_F de la ordenada en el origen.

2.2.4 Isoterma de Temkin

Este modelo contiene un factor que toma en cuenta de forma explícitamente las interacciones adsorbente - adsorbato. La isoterma de Temkin puede obtenerse en base a la isoterma de Langmuir suponiendo que el calor de adsorción disminuye linealmente al aumentar la superficie cubierta (Medina et al., 2015). La isoterma de Temkin generalmente de utiliza de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad \dots (2.1.9)$$

q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio (cantidad de adsorbato / cantidad de adsorbente). C_e = es la concentración del adsorbato en el equilibrio. A_T = constante de equilibrio de unión correspondiente a la máxima energía de enlace. b_T = constante relacionada con el calor de adsorción.

La ecuación linealizada de la isoterma de Temkin generalmente se expresa de la forma siguiente:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad \dots (2.2)$$

Al representar gráficamente q_e vs $\ln C_e$, se puede obtener B de la pendiente y A de la ordenada en el origen (Temkin, 1940).

Cálculos termodinámicos

Los parámetros termodinámicos reflejan la viabilidad y la naturaleza espontánea del proceso de electrocoagulación. El equilibrio heterogéneo que se alcanza puede ser representado con la constante de equilibrio K_L , definida como una relación entre la concentración de equilibrio del soluto entre la fase sólida de los productos de electrocoagulación y la fase líquida (solución de cianuro).

Para el proceso de adsorción los cambios en la energía libre de Gibbs (ΔG°), entalpía estándar (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°), fueron calculados empleando las siguientes ecuaciones y utilizando los resultados de los estudios de la isoterma de Langmuir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad \dots (2.2.1)$$

$$\Delta H_{ads}^\circ = -RT (\ln K_L - K_0) \quad \dots (2.2.2)$$

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T \Delta S_{ads}^\circ \quad \dots (2.2.3)$$

Donde K_L es la constante de Langmuir, K_0 una constante la cual se relaciona con la energía de adsorción, T : es la temperatura en (K) y R : es la constante universal de los gases (Kundu y Gupta, 2005).

2.3 Cinética de adsorción

Para el diseño de equipos de adsorción, es necesario conocer el equilibrio de adsorción y la velocidad con la que se llega al equilibrio, es decir, la cinética de adsorción.

Existen diferentes modelos que permiten caracterizar el proceso de adsorción en un sólido, que únicamente tratan de reproducir los resultados experimentales de concentración y adsorción contra el tiempo. Hay muchos factores que influyen en la capacidad de adsorción, los modelos empíricos sólo consideran el efecto de los parámetros observables en la velocidad de adsorción.

El modelo cinético de primer orden es expresado por Lagergren por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \dots (2.2.4)$$

Donde q_e ($\frac{mg}{g}$) y q_t ($\frac{mg}{g}$) son la capacidad de adsorción en equilibrio y a un tiempo t (min), K_1 (min^{-1}) es una constante de velocidad de primer orden de adsorción. Al integrar la ecuación anterior con las condiciones límite $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t = q_t$ se obtiene la siguiente ecuación dependiente del tiempo (Yuh-Shan Ho, 2004).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad \dots (2.2.5)$$

El modelo de pseudo-segundo orden en el cual la capacidad de adsorción sigue el modelo de Langmuir (Ho y McKay, 1998). El segundo modelo cinético para Lagergren se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \dots (2.2.6)$$

Donde K_2 es la constante de velocidad de segundo orden de adsorción. La forma integrada de la ecuación anterior con las siguientes condiciones límite $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ y $q_t = q_t$.

$$\frac{1}{(q_t - q_e)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad \dots (2.2.7)$$

después de reagrupar términos de ecuación (2.2.7) se le analiza como

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots (2.2.8)$$

2.4 Coagulación química

Hay dos términos que han sido utilizados por los investigadores como sinónimos que ocurren simultáneamente en el tratamiento de aguas coagulación- floculación. El primero es la definición de coagulación, que es la desestabilización eléctrica de las partículas de tal manera que se aproximen unas a otras lo suficiente para ser atraídas. La Floculación consiste en la agrupación de las partículas coloidales desestabilizadas, formando agregados de mayor tamaño denominados “flóculos”, los cuales se pueden separar del agua por sedimentación.

Las partículas de tamaño coloidal se caracterizan por otros factores que las mantienen en suspensión, en relación a su baja sedimentación. Dos de los más importantes de estos factores son la repulsión electrostática y la hidratación. La hidratación es la reacción de la superficie de las partículas con el agua que las rodea, la cual reduce la gravedad específica de las partículas haciéndolas más cercanas a la del agua. La repulsión electrostática se desarrolla porque las partículas coloidales usualmente tienen una carga neta en la superficie en relación con la solución. Esta carga es el resultado de la ionización de pequeños iones superficiales, o que

Las fuerzas que tienden aglomerar las partículas hasta que sean lo suficientemente grande para sedimentar pueden ser químicas o físicas y comprender dos etapas, el transporte y adherencia

de partículas. El transporte de partículas puede resultar del movimiento browniano, de la gravedad o del movimiento del fluido, todos ellos factores físicos. La adherencia de la partícula puede resultar de la consecuencia de las fuerzas de Van Der Waals, de las interacciones químicas y de la adsorción física y química. (Singley, 1986).

Los coagulantes principalmente utilizados son las sales de aluminio o hierro.

Sales de Aluminio: Sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), cloruro de aluminio (AlCl_3), sulfato de aluminio + cal ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$), Sulfato de aluminio + sosa caustica ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}$), Sulfato de aluminio + carbonato sódico ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), Aluminato sódico (NaAlO_2) y polímeros de aluminio.

Sales de Hierro: Cloruro férrico (FeCl_3), Cloruro férrico + cal ($\text{FeCl}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$), Sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), Sulfato férrico + cal ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$), Sulfato ferroso (FeSO_4), y Cloruro férrico (FeCl_3) (Andia et al., 2000).

Factores que Influyen en la Coagulación.

Es necesario tener en cuenta los siguientes factores con la finalidad de optimizar el proceso de coagulación:

pH, turbiedad, sales disueltas, temperatura del agua, tipo de coagulante utilizado, condiciones de mezcla, sistemas de aplicación de los coagulantes y tipos de mezcla.

Las interrelaciones entre cada uno de ellos permiten predecir cuáles son las cantidades de los coagulantes a adicionar al agua (Andia et al., 2000).

2.5 Electrocoagulación

El proceso de electrocoagulación ha sido conocido como un fenómeno electroquímico durante el último siglo. Se ha utilizado frecuentemente para el tratamiento de muchos tipos de aguas residuales con diferentes grados de éxito. Sin embargo, la mayoría de los estudios se han centrado en la eficiencia de eliminación de desechos sin explorar los mecanismos implicados en el proceso de electrocoagulación. Este método electroquímico de eliminación requiere muy pequeñas cantidades de adición de sal para aumentar la conductividad de la solución, el mantenimiento y el funcionamiento de las celdas de electrocoagulación es relativamente simple

(Parga et al., 2005). El proceso de electrocoagulación ofrece un potencial significativo para la eliminación de especies iónicas solubles de solución, metales pesados particularmente (Pogrebnaya et al., 1995). Las condiciones de funcionamiento del proceso de electrocoagulación son altamente dependientes de la química de la fase acuosa medio, especialmente de conductividad y pH. Otra importante característica tal como tamaño de partícula, el tipo de electrodos, tiempo de residencia, distancia de los electrodos y concentración de los constituyentes químicos influirán en los parámetros de operación del proceso (Barkley et al., 1993).

El principio de electrocoagulación se basa en la coagulación entre los cationes polivalentes formados por la oxidación electrolítica de los ánodos de hierro o aluminio mejorando la coagulación de los compuestos en el medio acuoso, el movimiento electroforético tiende a concentrar las partículas cargadas negativamente en la región del ánodo y los iones cargados positivamente en el cátodo de modo que facilita la coagulación. Los iones liberados en los ánodos de sacrificio (Fe y Al) neutralizan las partículas cargadas con cargas opuestas, en combinación con la generación de H₂ y O₂ facilita la flotación y la coagulación de las especies en la solución. Las burbujas generadas en la electrolisis llevan al oro y la plata a la parte superior de la solución donde son concentradas, adsorbidas y eliminadas (Parga et al., 2005). El cambio frecuente de polaridad en los electrodos puede facilitar la eliminación de contaminantes orgánicos y metálicos (Gomes et al., 2007).

2.5.1 Teoría de electrocoagulación

La electrocoagulación es un proceso complicado que incluye fenómenos químicos y físicos que utilizan electrodos consumibles para suministrar iones en el agua. En la electrocoagulación los iones se producen "in situ" y consta de tres etapas: 1) formación del coagulante por oxidación electrolítica de los ánodos de sacrificio, 2) desestabilización de los contaminantes, partículas en suspensión y ruptura de emulsiones 3) agregación de fases desestabilizadas para formar para formar flóculos. Los mecanismos pueden resumirse en los siguientes pasos:

- La compresión de la capa doble difusa alrededor de las especies cargadas por las interacciones de iones generados por la oxidación del ánodo de sacrificio.

- Neutralización de las cargas de las especies iónicas presentes en el agua por los contra iones producidos por la disolución electroquímica del ánodo de sacrificio. Estos contra iones reducen la repulsión entre partículas electrostáticas a medida en que la atracción de van der Waals predomina, lo que causa la coagulación.
- La formación de flóculos; el flóculo formado como resultado de la coagulación crea un manto de lodo que atrapa partículas coloidales que aún permanecen en el medio acuoso (Mollah et al., 2004).

La cantidad de electricidad que pasa a través de los electrodos en la celda de electrocoagulación es la responsable de la disolución y la depositación de iones metálicos. Una relación entre la corriente eléctrica y cantidad de metales disueltos en gramos es descrita en la ley de Faraday.

$$w = \frac{ItM}{nF} \quad \dots (2.2.9)$$

Donde W es la masa del electrodo disuelto en gramos (g)

I = corriente en amperes (A)

t = tiempo en segundos (s)

M = peso molecular (g/g-mol)

n= el número de electrones en la oxidación o reducción

F = constante de Faraday (A.s/eq).

Consumo de energía.

El consumo de energía que se tiene en un reactor de electrocoagulación se puede calcular con la ecuación:

$$E = \frac{(I*V*t)}{1000} \quad \dots (2.3)$$

Donde:

E= Energía (kW·hr)

I = Corriente (Amperes)

V = Carga (volts)

t = Tiempo (hrs.)

El potencial medido en una celda electroquímica es la suma de tres componentes:

$$\eta_{Ap} = \eta_k + \eta_{Mt} + \eta_{IR} \quad \dots (2.3.1)$$

Donde η_{Ap} es el sobrepotencial aplicado (V), η_k sobrepotencial cinético (V), η_{Mt} sobrepotencial por concentración (V), y η_{IR} sobrepotencial debido a la resistencia en la solución (V).

El η_{IR} relaciona la distancia entre los electrodos (d), el área superficial (k), la conductividad específica de la solución (k) y la corriente eléctrica (I). Como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\eta_{IR} = \frac{Id}{Ak} \quad \dots (2.3.2)$$

Lo que nos indica que se puede minimizar el sobrepotencial de la solución disminuyendo la distancia entre los electrodos, aumentando el área y la conductividad en la solución. Sobrepotencial por concentración η_{Mt} , también conocido como sobrepotencial de transferencia de masa o de difusión es debido a la concentración del analito en la proximidad de los electrodos, este sobrepotencial se puede reducirse incrementando la transferencia de masa de los iones en la solución a la superficie del ánodo mediante el aumento de la turbulencia. η_k sobrepotencial cinético también llamado potencial de activación el cual tiene origen en la barrera de energía de activación para las reacciones de transferencia de electrones. El sobrepotencial de activación es particularmente alto para la evolución de gases en ciertos electrodos. Tanto el cinético como el por resistencia aumentan al incrementar la corriente (Mollah et al., 2004).

Ventajas

1. EC requiere un equipo simple y es fácil de operar.
2. El lodo formado por EC tiende a ser fácilmente estables y más fácil de secar, está compuesta de principalmente óxidos metálicos / hidróxidos. Por encima de todo, es una técnica de baja producción de lodos.
3. Los flóculos formados por EC son similares a los flóculos químicos, excepto que en EC tienden a ser mucho más grande, contiene menos agua ligada, es resistente a los ácidos y más estable, por lo tanto, puede separarse más rápido por filtración.
4. EC produce efluentes con menos contenido de sólidos disueltos totales (TDS) en comparación con tratamientos químicos.
5. El proceso de EC tiene la ventaja de eliminar las partículas coloidales más pequeñas, debido a que el campo eléctrico aplicado los pone en movimiento más rápido, lo que facilita la coagulación.
6. El proceso de EC evita usos de productos químicos, por lo que no hay ningún problema de neutralizar el exceso de productos químicos y no hay posibilidad de contaminación secundaria causada por sustancias químicas añadidas en una concentración elevada como cuando se utiliza la coagulación química de las aguas residuales.
7. Las burbujas de gas producidas durante la electrólisis pueden llevar el contaminante a la parte superior de la solución donde puede ser más fácilmente concentrada y removidas.
8. Los procesos electrolíticos en la celda de EC son controlados eléctricamente así que requiere menos mantenimiento

Desventajas

1. Los electrodos de sacrificio " se disuelven como resultado de la oxidación, y necesitan ser reemplazados periódicamente.
2. El uso de la electricidad puede ser costoso en muchos lugares.
3. Una película de óxido impermeable puede estar formado sobre el cátodo conduce a la pérdida de la eficiencia de la unidad de EC.
4. Se requiere alta conductividad de la suspensión de las aguas residuales.
5. los hidróxidos formados pueden tender a solubilizar en algunos casos (Mollah et al., 2001)

2.5.2 Reacciones en el proceso de electrocoagulación

Las reacciones químicas que se han propuesto para describir el mecanismo de electrocoagulación en los electrodos hierro y aluminio son las siguientes.

Cuando los electrodos son de hierro

Ánodo



Cátodo



Reacción Global

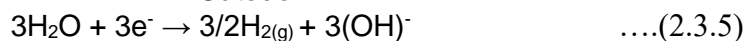


El pH del medio aumenta como resultado de este proceso electroquímico y los $[\text{Fe}(\text{OH})_3^- \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})]$ permanece en la solución como una suspensión gelatinosa, que puede adsorber el oro y la plata de la solución cianurada, ya sea por la formación de complejos o por atracción electrostática seguida por la coagulación y flotación (Parga et al., 2013).

La Formación de óxidos de hierro como hematita, magnetita, e hidróxidos de hierro lepidocrocita y goetita. Se han identificado como subproductos de la electrocoagulación, por Parga et al., (2005) Y Gomes et al., (2007).

Cuando los electrodos son de aluminio

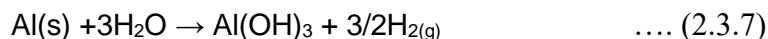
Cátodo:



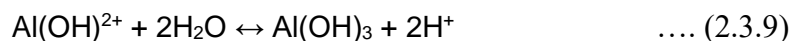
Ánodo:



Reacción Global



En el proceso de electrocoagulación los iones de (Al^{3+}), que provienen de la oxidación electrolítica de los ánodos de aluminio, se hidrolizan espontáneamente, generando varias especies de acuerdo al siguiente mecanismo (Koby et al., 2011):



Sin embargo, dependiendo del pH del medio acuoso, otras especies monoméricas y poliméricas pueden estar presentes en el sistema, tales como $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, y $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_2^{+4}$, la cual finalmente se transformará por sobresaturación en $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ de acuerdo a una compleja cinética de precipitación (Rebhun, y Lurie, 1993).

El proceso de adsorción de iones de metales pesados por flóculos de hidróxido de aluminio está compuesto de muchos procesos complicados, tales como formación de complejos, coagulación de barrido, co-precipitación y neutralización eléctrica (Lu et al., 2015).

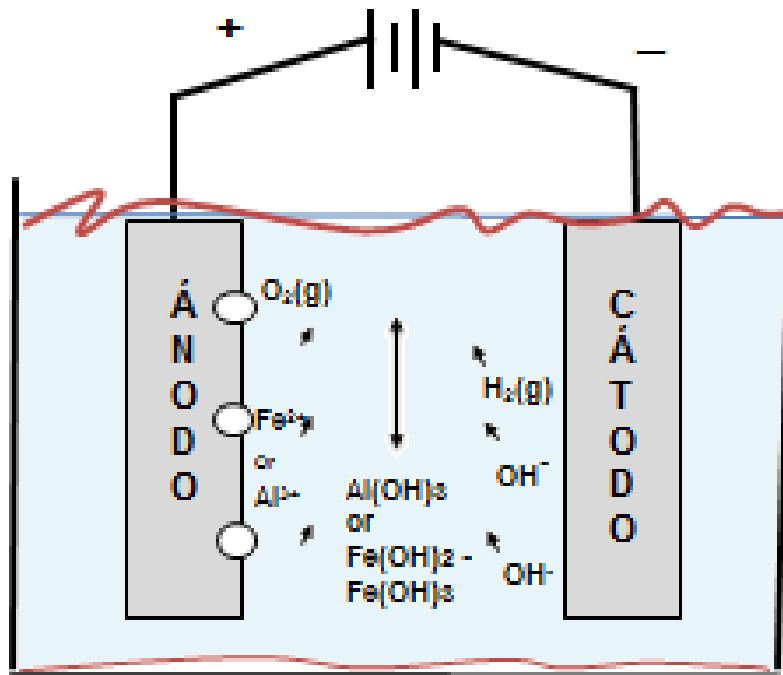


Figura 2.1.4 Diagrama de formación de hidroxidos hierro y aluminio en una celda de electrocoagulación con dos electrodos monopolares de hierro o aluminio

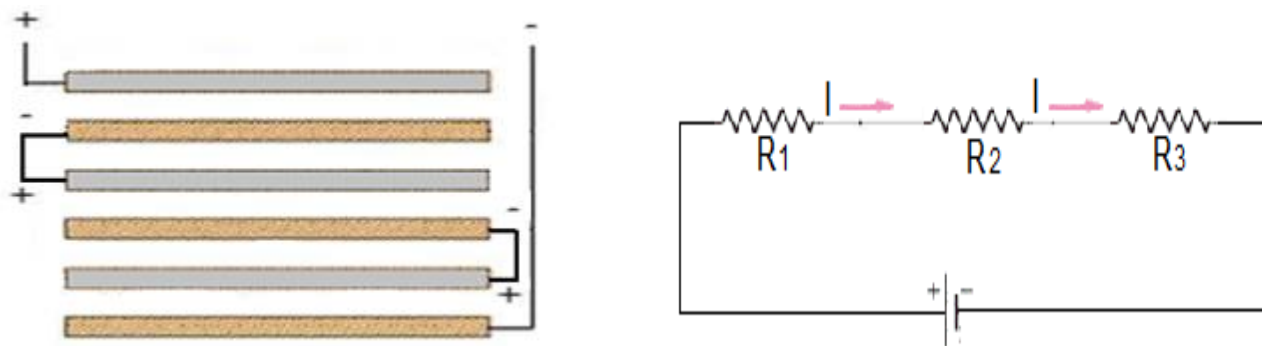
2.5.3 Factores que afectan la electrocoagulación

Configuración de los electrodos en una celda electroquímica

Una celda electroquímica compuesta solamente de un ánodo y cátodo puede no ser suficiente en la remoción de metales pesados del agua a nivel industrial. Por lo que se emplean los siguientes tipos de arreglos:

Electrodos monopolares con conexiones en serie

Los electrodos internos de la celda electroquímica están conectados entre sí sin tener conexiones con los electrodos exteriores, solo estos electrodos están conectados a la fuente de poder. En este arreglo se requiere voltajes elevados para un determinado flujo de corriente. Las celdas conectadas en serie generan una alta resistencia (Pretorius et al., 1991).



De acuerdo a la ley de ohm

$$V = IR$$

Donde:

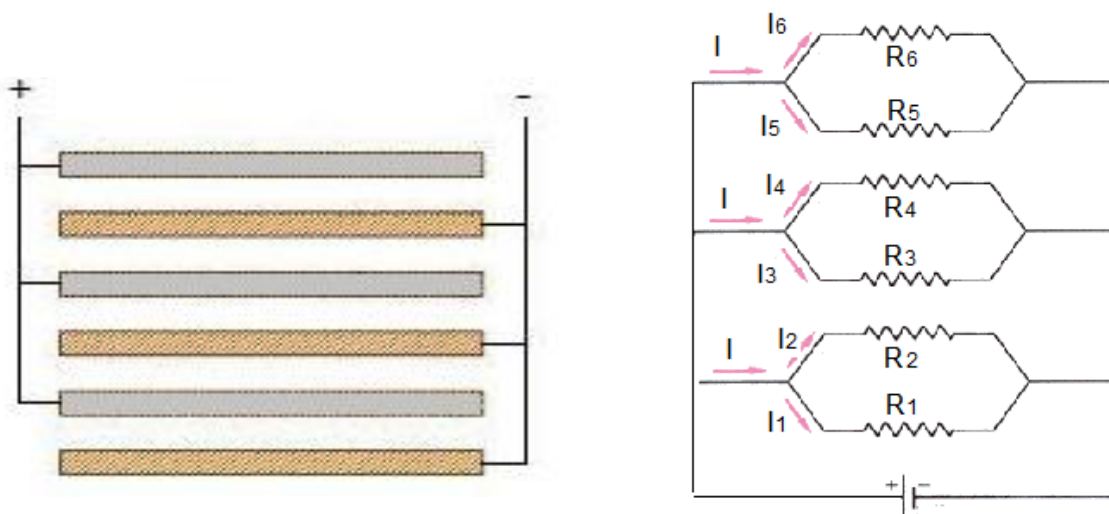
I corriente de la fuente

V voltaje de la fuente

R resistencia total

Electrodos monopolares con conexiones en paralelo

En este tipo de arreglo se colocan alternados los ánodos y cátodos a la fuente de poder. En este tipo de arreglo la corriente es dividida entre todos los electrodos en relación a la resistencia de celdas individuales, mientras la diferencia de potencial sería la requerida por la celda individual (Pretorius et al., 1991).



Flujo de corriente en un arreglo en paralelo

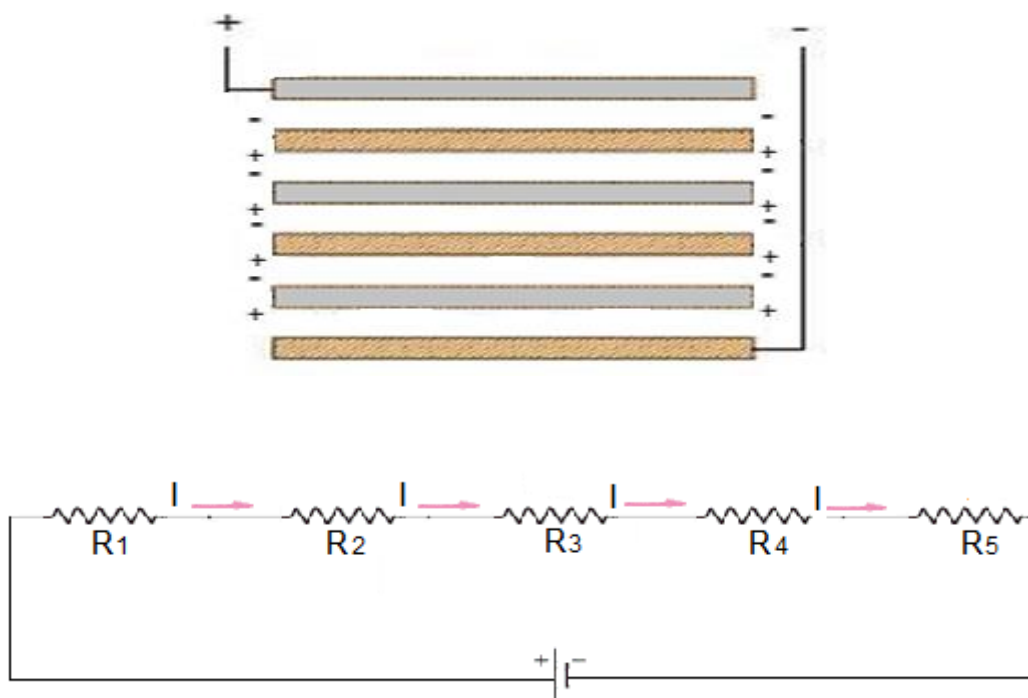
$$I = I_1 + I_2 + I_3$$

$$V = V_1 = V_2 = V_3$$

$$R = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}}$$

Electrodos bipolares con conexiones en serie

Los electrodos de sacrificio se colocan entre los dos electrodos monopares sin ninguna conexión eléctrica. Solo los dos electrodos monopares están conectados a la fuente de poder sin interconexiones entre los electrodos de sacrificio. En resumen, cada uno de los electrodos internos se llevaría a cabo las reacciones de oxidación y reducción (Pretorius et al., 1991).



Flujo de corriente

$$I = I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = I_5$$

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5$$

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5$$

Densidad de corriente

La densidad de corriente (i) es la corriente suministrada al electrodo dividido por el área activa del electrodo. La variación de la corriente fácilmente controla este parámetro. La densidad de corriente determina tanto la velocidad electroquímica de la dosificación de metal del agua y la producción de burbujas.

Temperatura

La eficiencia de corriente en la electrocoagulación con electrodos de aluminio incrementa con el aumento de temperatura hasta llegar cerca de los 60°C donde se encuentra un máximo en EC. El aumento adicional de temperatura ocasiona una disminución en la eficiencia. El aumento de la eficiencia de EC con la temperatura se atribuyó a la mayor actividad de destrucción de la capa de óxido de aluminio en la superficie del electrodo. Mientras que cuando la temperatura es demasiado alta, hay una disminución de los poros de $Al(OH)_3$ formando flóculos más compactos que son más propensos a depositar en la superficie del electrodo (Chen, 2004).

Efecto de la combinación de electrodos de hierro y aluminio en remoción de zinc, cobre y níquel mediante electrocoagulación

Prica et al., 2012, llevaron a cabo un estudio de eliminación de cobre, zinc y níquel de una solución de desecho. Los experimentos se realizaron con 4 diferentes combinaciones de electrodos de hierro y aluminio, a tres diferentes densidades de corriente (20, 40, 80 A/m²). Los resultados muestran que a mayor densidad de corriente se obtuvo mayor remoción, para el cobre la más alta eficiencia se logró una distancia entre los electrodos de 1.0 cm para todas las combinaciones de electrodos, mientras que para el níquel y zinc se logró a una distancia de 1.5 cm.

Efecto de la concentración de cobre, oro y plata en la recuperación de oro y plata mediante electrocoagulación

Algunos estudios que se han realizado para la recuperación de oro y plata contenida en la solución rica del proceso de cianuración, mediante la tecnología de electrocoagulación con electrodos de hierro. Donde el contenido promedio de la plata solución rica era de 52 ppm, fue

obtenida una recuperación de 99% de plata, con los siguientes parámetros, pH = 8, tiempo de residencia = 20 minutos, densidad de corriente (0.44 A por cm^{-2}) y adición de cloruro de sodio = 4 g /L. Vázquez et al., 2014. Por otra parte, Figueroa et al., 2012, estudio el comportamiento de la recuperación de oro y plata en el cual contenía altas concentraciones de oro y plata en la solución, la concentración inicial de oro (13.25 ppm) y plata (1357 ppm), pH=8, tiempo de residencia de 5 minutos, distancia entre los electrodos de 5mm, densidad de corriente (0.0055 A por cm^{-2}) y 1 g/L de NaCl.

(Parga et al., 2013). Emplearon el proceso de electrocoagulación, en el cual se obtuvo una eliminación del 99% del cobre de las soluciones estéril de lixiviación. Las condiciones de operación en este proceso que se emplearon, pH=8, tiempo de residencia de 20 minutos, densidad de corriente (0.42 A por cm^{-2}) y 4 g/L de NaCl. También se demostró en ese estudio que por medio con la microscopia electrónica de barrido se formaron las especies de magnetita, ferrita y lepidocrocita, generadas en los electrodos de hierro.

2.6 Estudios termodinámicos en electrocoagulación

Parga et al., (2014), realizaron un estudio termodinámico de la eliminación de arsénico mediante electrocoagulación. Se utilizó la isoterma de Langmuir en su forma linealizada para describir la adsorción del sistema.

Kamaraj y Vasudevan (2014), realizaron un estudio de electrocoagulación para la eliminación de cesio y estroncio del agua, en la cual utilizaron las Isotermas de Freundlich y Langmuir para la adsorción de estos metales del agua, en el cual la isoterma de Langmuir ajusto mejor los resultados experimentales. Los resultados termodinámicos que obtuvieron a una temperatura de 40 °C: $\Delta G^\circ = - 66.87$ (J/mol), $\Delta H^\circ = 52.39$ (kJ/mol) y $\Delta S^\circ = 1.52$ (J/ mol °K).

2.7 Estudios cinéticos en electrocoagulación

Kamaraj y Vasudevan (2014) realizaron una investigación empleando los modelos cinéticos de primer y segundo orden de Lagergren. En el cual se utilizó una concentración inicial de estroncio y cesio (5 mg/l) contra varias densidades de corriente de 0.02 a 0.08 A/ dm².

Kobia et al., (2005) utilizaron el modelo cinético de segundo orden de Lagergren para la remoción de arsénico de agua empleando electrodos de hierro y aluminio.

Donde q_e (mg/g) y q_t (mg/g) es la cantidad adsorbida de equilibrio y un determinado tiempo en los hidróxidos generados en la electrocoagulación y k_2 ($\frac{g}{mg-min}$) es la constante de velocidad para el modelo de cinética de segundo orden.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

Para las pruebas de electrocoagulación se utilizaron las siguientes soluciones de cianuración: proveniente de la industria minera (Álamo Dorado) y solución sintética de cianuro con diferentes concentraciones de oro-plata.

Se utilizó una celda electrolítica un volumen de un litro, construida de acrílico, en la parte superior tiene dos barras de cobre que distribuyen la corriente a través de los electrodos, se utilizaron tres electrodos de hierro y tres electrodos de aluminio (6 cm de largo por 5 cm de ancho) conectados en paralelos en la cual se pueda variar la distancia de los electrodos.

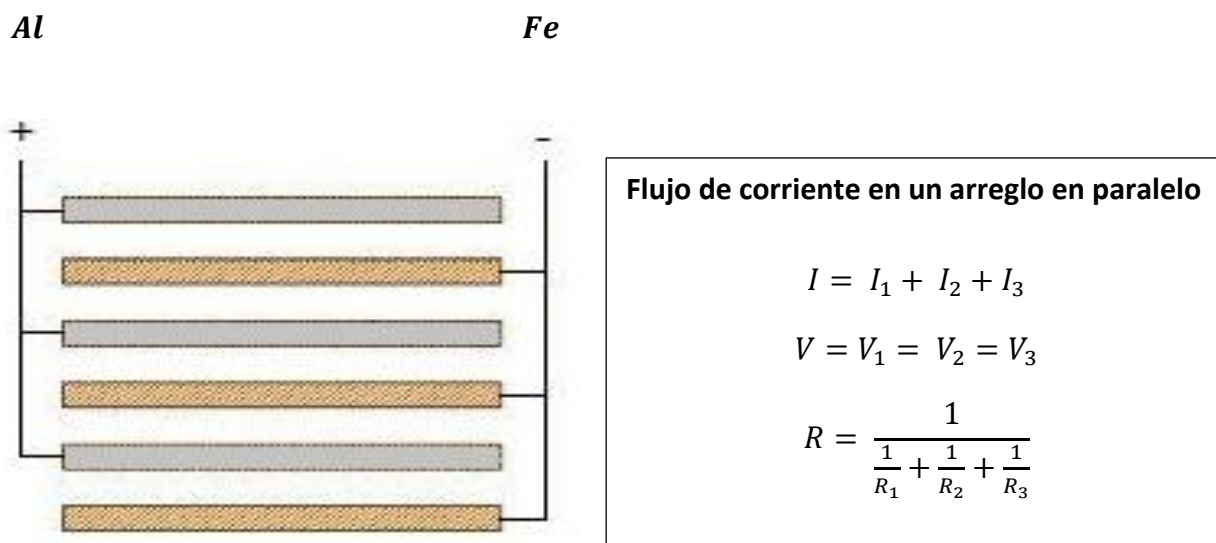


Figura 3.1.1 Arreglo de los electrodos en la celda de electrocoagulación

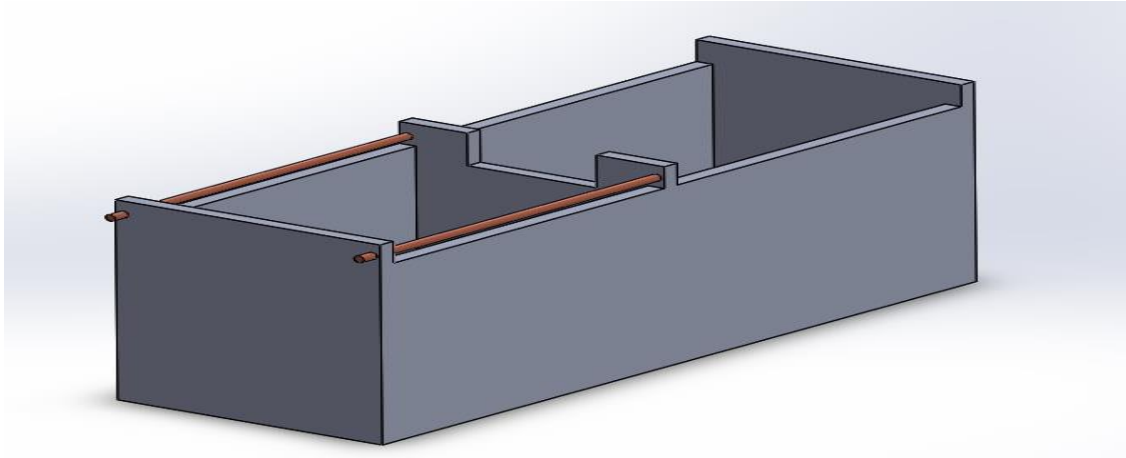


Figura 3.1.2 Celda de electrocoagulación

3.2 Equipo

Se utilizó un agitador magnético marca corning modelo PC-310, una fuente de poder regulada (modelo PRL-25 marca Steren), un medidor de pH modelo 5938-10, la filtración se realizó con papel filtro whatman No. 42, diámetro 125 mm. Se midió la concentración de oro y plata en la solución cianurada mediante la técnica de absorción atómica.



Figura 3.2.1 Equipo de laboratorio de electrocoagulación



Figura 3.2.2 Espectrofotómetro de absorción atómica perkin elmer modelo 3110.

3.3 Métodos

3.3.1 Empleo del proceso de electrocoagulación para la recuperación de oro y plata de la solución cianurada

Para las pruebas de electrocoagulación se utilizó solución de la Mina Álamo Dorado la cual contiene la siguiente concentración de oro, plata, cobre y cianuro libre.

Tabla 3.3.1 Solución rica de Álamo Dorado

| Especie | Concentración |
|-----------------|---------------|
| Ag | 125 mg/L |
| Au | 0.8 mg/L |
| Cu | 1.22 g/L |
| CN ⁻ | 3.68 g/L |

También se preparó solución sintética con cianuro de sodio, estándar de oro y nitrato de plata de grado analítico en agua des-ionizada. El porcentaje en peso NaCN fue de 0.2%. La concentración promedio de oro (5 mg/l) y plata (110 mg/l).

El voltaje y amperaje fue controlado mediante una fuente de poder de corriente directa. Se ajustó el pH con ácido sulfúrico diluido y sosa caustica, se le agregó sal para aumentar la conductividad de la solución cianurada.

Los parámetros en los que se enfoca este estudio son los siguientes:

- distancia de separación entre los electrodos
- densidad de corriente
- flujo volumétrico

Tabla 3.3.2 parámetros utilizados en el proceso de electrocoagulación

| Distancia de los electrodos (cm) | Densidad de corriente Al (+) (A/m ²) | Densidad de corriente Fe (+) (A/m ²) | Flujo volumétrico (ml/min) |
|----------------------------------|--|--|----------------------------|
| 0.4 | 170 | 55 | 25 |
| 0.8 | 230 | 90 | 75 |
| | 350 | 140 | |

Al (+) Cuando los ánodos son de aluminio

Fe (+) Cuando los ánodos son de hierro

El porcentaje de recuperación de oro y plata se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% Re = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \quad \dots (3.3.1)$$

Donde, C_0 y C_f son respectivamente la concentración inicial y final de oro y plata.

3.3.2 Caracterización de los sólidos de electrocoagulación

Al precipitado formado durante el proceso de electrocoagulación, se analizó su morfología e identificación de especies mediante las técnicas de caracterización de Difracción de rayos X y Microscopia electrónica de barrido.

Difracción de rayos X

La técnica de Difracción de rayos X se utilizó para conocer las especies en las que se encuentra atrapado el oro y la plata.



Figura 3.3.1 Equipo de difracción de rayos X marca BRUKER D8 advance del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora

Microscopía electrónica de barrido

El estudio realizado mediante microscopía electrónica de barrido proporciona información sobre la morfología, imágenes topográficas de la superficie del sólido, tamaño de partícula y sobre la composición de la muestra. Este equipo también tiene incorporado un sistema de detección de rayos X por dispersión de energía (EDS) lo que permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en el precipitado.



Figura 3.3.2 Equipo de microscopía electrónica de barrido del Departamento Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora

3.3.3 Análisis termodinámico

El análisis termodinámico se realizó mediante las pruebas de electrocoagulación a una solución de cianuro con diferentes concentraciones de oro y plata. Se pesó en una balanza analítica la masa que se disuelve de los electrodos y por medio el equipo de absorción atómica se cuantificó la cantidad de oro y plata que se adsorbió durante el proceso de electrocoagulación. Se calculó la adsorción de la siguiente forma $q_e = V \left(\frac{C_0 - C_e}{W} \right)$ donde q_e (mol/g) son los moles adsorbidos de oro y plata por gramo de hierro o aluminio, V es volumen de la celda electrolítica, C_0 es la concentración inicial de oro o plata, C_e concentración de equilibrio y W es la cantidad de hierro y aluminio que se disuelve en los electrodos, por último se graficó la adsorción versus concentración de equilibrio y se determinó cuál es la isoterma que mejor ajuste los resultados experimentales.

Tabla 3.3.3 Condiciones experimentales para el análisis termodinámico de la electrocoagulación de oro y plata.

| Muestra | Au (mg/L) | Ag (mg/L) | Tiempo (minutos) | Corriente (amperes) | Voltaje (volts) | pH |
|---------|-----------|-----------|------------------|---------------------|-----------------|-------|
| 1 | 4 | 421.1 | 15 | 5 | 6 | 9.75 |
| 2 | 5 | 110 | 15 | 5 | 6 | 9.4 |
| 3 | 3 | 320.7 | 15 | 5 | 6 | 10.25 |
| 4 | 2 | 212.8 | 15 | 5 | 6 | 10.04 |
| 5 | 6 | 621.7 | 15 | 5 | 6 | 9.95 |
| 6 | 8 | 874.2 | 15 | 5 | 7 | 9.81 |

3.3.4 Análisis cinético

El análisis cinético de adsorción se realizó durante el proceso de electrocoagulación a una solución con diferentes concentraciones de oro y plata. Se tomó una muestra en intervalos de 3 minutos, cinco en total, a las cuales se les midió por medio de absorción atómica la concentración de oro y plata. Se calculó la adsorción mediante la ecuación (2.1.5), después se graficó la adsorción de oro y plata contra el tiempo. Los resultados experimentales se compararon con el modelo cinético de adsorción de primer y segundo orden. De los modelos cinéticos de adsorción, se determinó la constante cinética de adsorción y la adsorción de equilibrio en la solución de cianuro.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis de electrocoagulación

4.1.1 Análisis de electrocoagulación a la solución rica de Álamo Dorado

Tabla 4.1.1 Condiciones de operación y porcentaje de recuperación de oro y plata, Solución rica de Álamo Dorado

| | Electrodos | Tiempo (min) | Amperes | pH | NaCl (g/l) | Recuperación de Plata | Recuperación de oro | W(g) |
|---|-------------|--------------|---------|----|------------|-----------------------|---------------------|--------|
| 1 | Al(+)/Fe(-) | 15 | 5 | 9 | 1 | 91.28 % | 37.5 % | 0.4193 |
| 2 | Al*/Fe* | 15 | 5 | 9 | 1 | 94.56 % | 25 % | 1.0077 |
| 3 | Al(-)/Fe(+) | 15 | 3.5 | 9 | 1 | 99.68 % | 25% | 0.9113 |
| 4 | Al(-)/Fe(+) | 15 | 4.5 | 10 | 1 | 85.92 % | 25% | 1.1717 |
| 5 | Al(-)/Fe(+) | 15 | 3.8 | 10 | 4 | 99.2 % | 22.3 % | 0.9895 |
| 6 | Al*/Fe* | 15 | 5 | 10 | 1 | 99.36 % | 17 % | 0.625 |
| 7 | Fe/Fe | 20 | 2 | 10 | 1 | 99.96 % | 51.6 % | 1.1384 |
| 8 | Al/Al | 15 | 6 | 10 | 2 | 90.4 % | 37.23 % | 0.5405 |

(+) Ánodo

(-) Cátodo

* Cambiando la polaridad

Para las pruebas de electrocoagulación con la solución rica de Álamo Dorado, se realizaron 8 pruebas en la cual se determinó la eficiencia en la recuperación oro y plata en una solución cianurada con una alta concentración de cobre empleando electrodos de hierro y aluminio. El tiempo que se empleo fue de 15 minutos en las primeras 6 pruebas, la celda electroquímica con

un volumen de medio litro, constituida por 3 electrodos de aluminio y 3 electrodos de hierro conectados en paralelo:

En la primera prueba se utilizó una corriente de 5 amperes con ánodos de aluminio 1 g/l de sal y un pH de 9, en la cual se obtuvo una recuperación de 91.2% de plata y 37.5% de oro. En la segunda, cambiando la polaridad 1 g/l de sal y un pH de 9, se obtuvo una recuperación de 94.5% de plata y 25% de oro. La tercera prueba, realizada con ánodos de hierro con 3.5 amperes, 1 g/l de sal y un pH de 9 se consiguió una recuperación de 99.6% de plata y 25% de oro. Al aumentar la corriente a 4.5 amperes y el pH a 10 en la cuarta prueba manteniendo las mismas condiciones anteriores, disminuyó el porcentaje de recuperación a 85.9% de plata. En la prueba número 5 se incrementó la cantidad de sal a 4 gramos por litro, pH de 10, 3.8 amperes, logrando una recuperación de 99.2 % de plata y 22.3 % de oro. La prueba número 6 se realizó cambiando la polaridad, a un pH de 10, 5 amperes y 1 gramo por litro de sal, con lo que se obtuvo una recuperación de 99.36% de plata y 17% de oro.

Además, se hicieron 2 pruebas para comparar la recuperación de plata y oro empleando ánodos y cátodos del mismo tipo: la primera con 6 electrodos de hierro, sin cambiar la polaridad, 2 amperes, 1 g/l de sal, pH de 10, 20 minutos, dando como resultado una recuperación de 99.9 % de plata y 51.6 % de oro. La siguiente con 6 electrodos de aluminio, cambiando la polaridad, 6 amperes, 1 gramo de sal por litro, pH de 10, 20 minutos y una recuperación de 90.4% de plata y 37 % de oro.

Las mejores condiciones de operación para la recuperación de oro y plata en la celda electroquímica se consiguieron al emplear ánodos de hierro, al igual que cuando se estuvo cambiando la polaridad con electrodos de hierro y aluminio. En las pruebas que se emplearon 6 electrodos de hierro o aluminio también se recuperó mayor cantidad plata y oro utilizando electrodos de hierro.

4.1.2 análisis de electrocoagulación a la solución sintética de oro y plata

Tabla 4.1.2 Concentración de oro y plata inicial e final, masa disuelta en los electrodos de hierro y aluminio.

| | [Au] _{inicial} (mg/L) | [Au] _{final} (mg/L) | [Ag] _{inicial} (mg/L) | [Ag] _{final} (mg/L) | m_{Fe} (g) | m_{Al} (g) | m_t (g) |
|----|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|--------------|
| 1 | 5 | 1.29 | 117 | 25.95 | 0.2056 | 0.2034 | 0.4090 |
| 2 | 5 | 2.47 | 112 | 47.65 | 0.2796 | 0.5056 | 0.8091 |
| 3 | 5 | 0.86 | 106 | 6.65 | 0.4697 | 0.8077 | 1.2091 |
| 4 | 5 | 1 | 116 | 21 | 0.1115 | 0.3144 | 0.4259 |
| 5 | 5 | 1.01 | 104 | 17.2 | 0.3305 | 0.5166 | 0.8471 |
| 6 | 5 | 1.02 | 104 | 9.7 | 0.4558 | 0.8696 | 1.3254 |
| 7 | 5 | 1.3 | 113 | 21.4 | 0.216 | 0.3428 | 0.5588 |
| 8 | 5 | 1.63 | 107 | 37.94 | 0.3847 | 0.6439 | 1.0923 |
| 9 | 5 | 1.34 | 98 | 16.75 | 0.5085 | 0.9874 | 1.4959 |
| 10 | 5 | 0.68 | 105 | 7.05 | 0.4548 | 0.6652 | 1.12 |
| 11 | 5 | 0.85 | 120 | 15.25 | 0.6073 | 0.7471 | 1.3544 |
| 12 | 5 | 0.92 | 103 | 2.45 | 0.7265 | 0.8292 | 1.5557 |
| 13 | 5 | 0.17 | 114 | 0.35 | 1.8102 | | 1.8102 |

Tabla 4.1.3 Condiciones de operación y porcentaje de recuperación de oro y plata

| (Al*/Fe*) | pH | Voltaje (volt) | J_{Fe} (A/m ²) | J_{Al} (A/m ²) | Consumo $\left(\frac{\text{Kwh}}{\text{m}^3}\right)$ | Separación (cm) | Flujo (mL/min) | Recuperación de Au | Recuperación de Ag |
|---------------|------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|--------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | 11 | 2.5 | 53 | 177 | 2.17 | 0.4 | 25 | 74.2 | 77.82 |
| 2 | 11 | 4 | 89 | 222 | 4.67 | 0.4 | 25 | 50.7 | 57.46 |
| 3 | 10.6 | 5 | 133 | 310 | 9.00 | 0.4 | 25 | 82.8 | 93.7 |
| 4 | 10.4 | 2.5 | 44 | 177 | 2.33 | 0.4 | 75 | 80 | 81.89 |
| 5 | 10.3 | 4 | 111 | 310 | 6.93 | 0.4 | 75 | 79.8 | 83.4 |
| 6 | 10.5 | 5 | 146 | 355 | 10.20 | 0.4 | 75 | 79.6 | 90.6 |
| 7 | 10.3 | 3.7 | 66 | 222 | 4.44 | 0.8 | 25 | 74 | 81.06 |
| 8 | 10.5 | 5.75 | 124 | 310 | 10.20 | 0.8 | 25 | 67.3 | 81.07 |
| 9 | 10.3 | 7.2 | 177 | 355 | 14.93 | 0.8 | 25 | 73.3 | 82.91 |
| 10 | 10.2 | 5.75 | 142 | 310 | 10.50 | 0.8 | 75 | 86.4 | 93.2 |
| 11 | 10.2 | 7.5 | 199 | 355 | 16.50 | 0.8 | 75 | 83 | 87.29 |
| 12 | 9.1 | 6.2 | 235 | 355 | 14.99 | 0.8 | 75 | 81.6 | 97.9 |
| 13 (Fe/Fe) | 10.2 | 8 | 230 | | 14.73 | 0.8 | 75 | 96.6 | 99.69 |

J_{Fe} : densidad de corriente cuando los anodos son de hierro (A/m²)

J_{Al} : densidad de corriente cuando los anodos son de aluminio (A/m²)

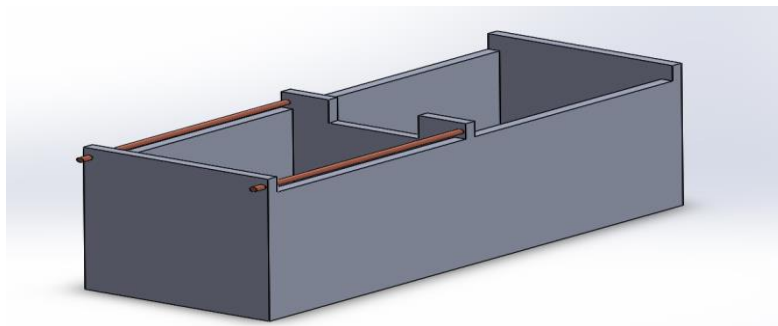


Figura 4.1 Celda de electrocoagulación

La celda de electrocoagulación que se empleó para la recuperación de oro y plata es de aproximadamente medio litro, el cual tiene conectado un tanque que se utiliza para la recirculación con las mismas dimensiones.

Generalmente se obtuvo mayor recuperación de oro y plata en la solución cianurada a mayor densidad de corriente, al aumentar la densidad de corriente, aumenta la producción de especies de EC por lo que aumenta la probabilidad de adsorción de oro y la plata sobre la superficie de los coágulos de hierro o aluminio. Tanto el flujo volumétrico de recirculación como la separación entre los electrodos influyen en menor proporción en la recuperación de estos metales. Al igual que en la teoría, en los cálculos realizados en este estudio, a menor distancia de los electrodos y mayor área, disminuye el sobrepotencial requerido para formar la misma cantidad de hidróxidos metálicos, esto nos dice que se puede minimizar el consumo de energía con un mayor número de electrodos y disminuyendo la distancia.

En la tabla 4.1.3, la recuperación y la concentración final en la solución sintética, es un promedio de la celda electroquímica y el tanque de recirculación.

Los mejores resultados de recuperación de oro y plata, vienen resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 4.1.4 Condiciones de operación vs porcentaje de recuperación de oro y plata.

| d (cm) | Flujo (mL/min) | J (A/m ²) | Recuperación | |
|--------|----------------|-------------------------|--------------|------|
| | | | % Au | % Ag |
| 0.4 | 25 | (133-310) | 82.8 | 93.7 |
| 0.4 | 75 | (146-355) | 79.6 | 90.6 |
| 0.8 | 25 | (142-310) | 86.4 | 93.2 |
| 0.8 | 75 | (235-355) | 81.6 | 97.9 |

Adicionalmente se hizo una prueba con electrodos de hierro en la que se obtuvo una recuperación de oro (96.6 %) y plata (99.6%).

Tabla 4.1.5 Efecto del flujo volumétrico, densidad de corriente en el porcentaje de recuperación de oro contra tiempo cuando la distancia entre los electrodos es de 0.4 cm.

| Flujo volumétrico (ml/min) | 75 | | | 25 | | |
|----------------------------|----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| | (53-177) | (89-222) | (133-310) | (44-222) | (111-310) | (146-355) |
| tiempo (min) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) |
| 5 | 46 | 26.2 | 22.4 | 14.8 | 30 | 16 |
| 10 | 71.4 | 38 | 52 | 26.2 | 41.8 | 42.4 |
| 20 | 75.2 | 53.8 | 83.2 | 90.8 | 90.6 | 86.4 |

Tabla 4.1.6 Efecto del flujo volumétrico, densidad de corriente en el porcentaje de recuperación de plata contra tiempo cuando la distancia entre los electrodos es de 0.4 cm.

| Flujo volumétrico (ml/min) | 75 | | | 25 | | |
|----------------------------|----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| | (53-177) | (89-222) | (133-310) | (44-222) | (111-310) | (146-355) |
| tiempo (min) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) |
| 5 | 47.7 | 33.0 | 35.8 | 39.5 | 40.6 | 51.0 |
| 10 | 75.5 | 46.3 | 81.7 | 54.7 | 73.8 | 83.3 |
| 20 | 79 | 59.4 | 94.7 | 84.1 | 89.6 | 97.9 |

Las tablas anteriores, muestran la recuperación de oro y plata en la celda electroquímica a los 5, 10 y 20 minutos a una distancia de 0.4 cm con dos diferentes flujos de recirculación y a diferentes densidades de corriente. La tabla 4.1.5 muestra la recuperación de oro contra el tiempo, se observa poca claridad del efecto de la densidad de corriente y flujo volumétrico, una explicación a esto es debido a que el poco espacio de separación entre los electrodos limita el contacto entre los complejos de oro que hay en la solución y los flóculos formados durante la electrocoagulación. En cambio, en la tabla 4.1.6 se observa más claramente como al incrementar la densidad de corriente y disminuir el flujo volumétrico aumenta la recuperación de plata.

Las siguientes tablas muestran la recuperación de oro y plata en la celda electroquímica a los 5, 10 y 20 minutos a una distancia de 0.8 cm, con dos diferentes flujos de recirculación y a diferentes densidades de corriente. La tabla 4.1.7 muestra la recuperación de oro contra el tiempo, donde

al incrementar la densidad de corriente aumenta la recuperación de oro, sin embargo, no queda muy claro el efecto debido al flujo de recirculación, puesto que la densidad de corriente no se pudo controlar apropiadamente. En cambio, en la tabla 4.1.8 se observa más claramente como al incrementar la densidad de corriente y disminuir el flujo volumétrico aumenta la recuperación de plata.

Tabla 4.1.7 Efecto del flujo volumétrico, densidad de corriente en el porcentaje de recuperación de oro contra tiempo cuando la distancia entre los electrodos es de 0.8 cm.

| Flujo volumétrico (ml/min) | 25 | | | 75 | | | |
|---|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| | (66-222) | (124-310) | (177-355) | (133-310) | (199-355) | (235-355) | 230 |
| Densidad de corriente (A/m ²) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) |
| tiempo (min) | 7 | 25.2 | 30 | 30.4 | 34 | 29.2 | 31 |
| 5 | 17.2 | 48.8 | 58.4 | 46 | 54.4 | 80.8 | 53.8 |
| 10 | 74.4 | 78.2 | 87.2 | 88.2 | 83 | 86.6 | 97.8 |
| 20 | | | | | | | |

Tabla 4.1.8 Efecto del flujo volumétrico, densidad de corriente en el porcentaje de recuperación de plata contra tiempo cuando la distancia entre los electrodos es de 0.8 cm.

| Flujo volumétrico (ml/min) | 25 | | | 75 | | | |
|---|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| | (66-222) | (124-310) | (177-355) | (133-310) | (199-355) | (235-355) | 230 |
| Densidad de corriente (A/m ²) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) | R (%) |
| tiempo (min) | 40.0 | 44.1 | 51.6 | 45.4 | 48.3 | 49.5 | 46.3 |
| 5 | 59.6 | 78.9 | 89.6 | 67.1 | 72.5 | 69.5 | 78.2 |
| 10 | 86.7 | 99.8 | 99.2 | 94.8 | 86.7 | 99.6 | 99.8 |
| 20 | | | | | | | |

4.2 Estudio termodinámico

El estudio termodinámico se realizó de la siguiente forma, primero se calculó la adsorción de la siguiente forma $q_e = V \left(\frac{C_0 - C_e}{W} \right)$ donde q_e (mg/g) son los miligramos adsorbidos de plata por gramo de hierro o aluminio, V es el volumen de la celda electrolítica, C_0 es la concentración inicial de plata, C_e concentración de equilibrio y W es la cantidad de hierro y aluminio que se disuelve en los electrodos.

Tabla 4.2.1 Cálculos de adsorción para la isoterma de Langmuir, Freundlich y Temkin.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/l) | W (g) | q_e (mg/g) | C_e/q_e | $\ln q_e$ | $\ln C_e$ |
|--------------|--------------|---------|--------------|-----------|-----------|-----------|
| 114 | 2.45 | 0.777 | 71.70 | 0.0341 | 4.27 | 0.896 |
| 212.88 | 5 | 0.632 | 164.43 | 0.0304 | 5.10 | 1.609 |
| 320.71 | 10 | 0.837 | 185.61 | 0.0538 | 5.22 | 2.302 |
| 421.19 | 23 | 0.697 | 285.44 | 0.0805 | 5.65 | 3.135 |
| 621.76 | 16 | 0.770 | 393.14 | 0.0406 | 5.97 | 2.772 |
| 874.22 | 146 | 0.618 | 588.41 | 0.2481 | 6.37 | 4.983 |

La siguiente ecuación muestra la isoterma de Langmuir en su forma lineal $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$.

De el gráfico de $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e da la siguiente relación lineal, $\frac{C_e}{q_e} = 0.0308 + 0.0015C_e$ de la cual q_{max} y K_L pueden ser determinados de las intersecciones respectivamente.

Para Freundlich se utilizó la siguiente ecuación, $\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$. Se graficó $\ln q_e$ contra $\ln C_e$ y se obtuvo la ecuación $\ln q_e = 4.1665 + 0.4844 \ln C_e$ permite obtener n de la pendiente y K_F de la ordenada en el origen.

La ecuación linealizada de la isoterma de Temkin generalmente se expresa de la forma siguiente: $q_e = B \ln A + B \ln C_e$. Al representar gráficamente q_e vs $\ln C_e$, se obtiene la siguiente ecuación $q_e = -47.906 + 125.87 \ln C_e$ puede obtener B de la pendiente y A de la ordenada en el origen.

Tabla 4.2.2 Parámetros de las isotermas y coeficiente de correlación

| Isoterma | Parámetro | Plata |
|------------|--|--------|
| Freundlich | K_F - Constante de Freundlich (L/g) | 64.49 |
| | 1/n -Exponente de Freundlich | 0.4853 |
| | R^2 | 0.856 |
| Langmuir | q_{Max} - Máxima capacidad de adsorción (mg/g) | 666.67 |
| | K_L - Constante de Langmuir (L/mg) | 0.0487 |
| | R^2 | 0.984 |
| | R_l Constante adimensional | 0.0229 |
| Tempkin | A -Constante de Tempkin (L/g) | 0.6856 |
| | B - (J/mol) | 125.87 |
| | R^2 | 0.91 |

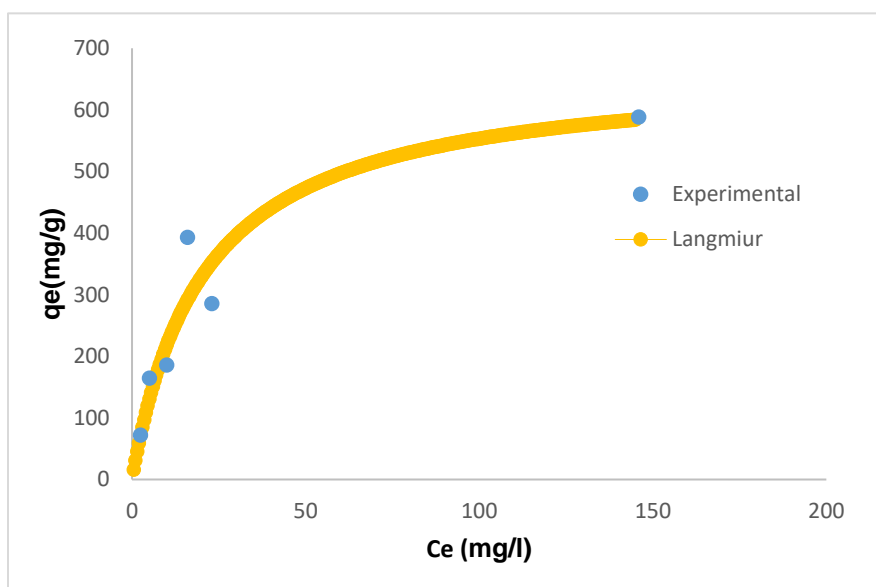


Figura 4.2.1 Gráfica de adsorción de plata utilizando el modelo de Langmuir y los resultados experimentales

La tabla 4.2.1 muestra los parámetros de adsorción de la isoterma de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin. La aplicabilidad de tres isotermas se comparó con el coeficiente de correlación R^2 . Los valores de los coeficientes de correlación de los modelos de Langmuir, Freundlich y Tempkin se encuentran en la tabla 4.2.1 Los valores de los del coeficiente de

correlación R^2 son > 0.9 para la isoterma de Langmuir y Temkin. Sin embargo, el modelo de la isoterma de Langmuir ajusto mejor los resultados. Esto sugiere que la adsorción de plata en los hidróxidos de hierro y aluminio es aparentemente de una monocapa de espesor.

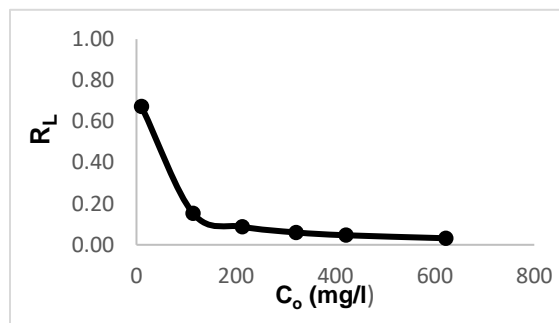


Figura 4.2.2 Constante adimensional de Langmuir vs concentración inicial

Con la ecuación (2.1.6) se realizó los cálculos para la constante adimensional a diferentes concentraciones de plata, la cual indica que al aumentar la concentración de plata en la solución de cianuro es más favorable la adsorción.

Tabla 4.2.3 Miligramos adsorbidos de oro por gramo de adsorbente

| C_o ($\frac{mg}{L}$) | C_e ($\frac{mg}{L}$) | m_c (g) | q_e ($\frac{mg}{g}$) |
|--------------------------|--------------------------|-----------|--------------------------|
| 2 | 0.68 | 0.6321 | 1.04 |
| 3 | 0.24 | 0.837 | 1.65 |
| 4 | 0.36 | 0.6975 | 2.61 |
| 5 | 0.85 | 0.6772 | 3.06 |
| 6 | 0.6 | 0.7704 | 3.50 |
| 8 | 2.3 | 0.6188 | 4.61 |

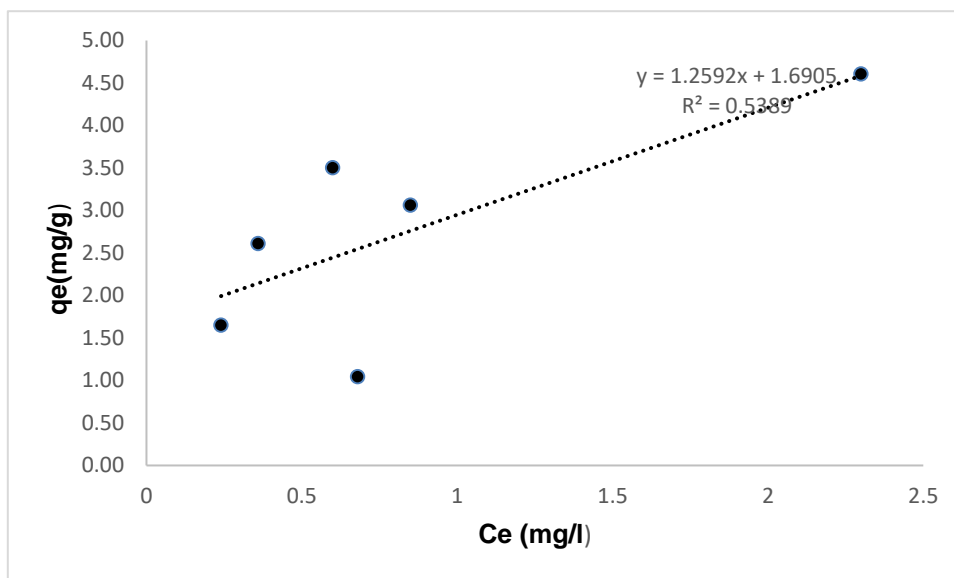


Figura 4.2.3 Grafica de adsorción de oro vs concentración de equilibrio

En el caso de la adsorción de oro en los hidróxidos metálicos se encontraron los valores de adsorción muy por debajo de la adsorción máxima, por lo que no se pudo ajustar ningún modelo de adsorción.

Tabla 4.2.4 Moles adsorbidas de plata por gramo de adsorbente

| $C_o \left(\frac{mol}{L}\right)$ | $C_e \left(\frac{mol}{L}\right)$ | $W(g)$ | $q_e \left(\frac{mol}{g}\right)$ | $\frac{C_e}{q_e}$ |
|----------------------------------|----------------------------------|--------|----------------------------------|-------------------|
| 0.00105 | 2.271E-05 | 0.777 | 0.00066 | 0.03416 |
| 0.00197 | 4.635E-05 | 0.632 | 0.00152 | 0.03040 |
| 0.00297 | 9.278E-05 | 0.837 | 0.00172 | 0.05387 |
| 0.00390 | 0.000213 | 0.697 | 0.00264 | 0.08057 |
| 0.00576 | 0.000148 | 0.770 | 0.00364 | 0.04069 |
| 0.00810 | 0.001353 | 0.618 | 0.00545 | 0.24812 |

Con los resultados de adsorción y concentración de equilibrio de la tabla 4.2.3 que se utilizaron en la isoterma linealizada de Langmuir

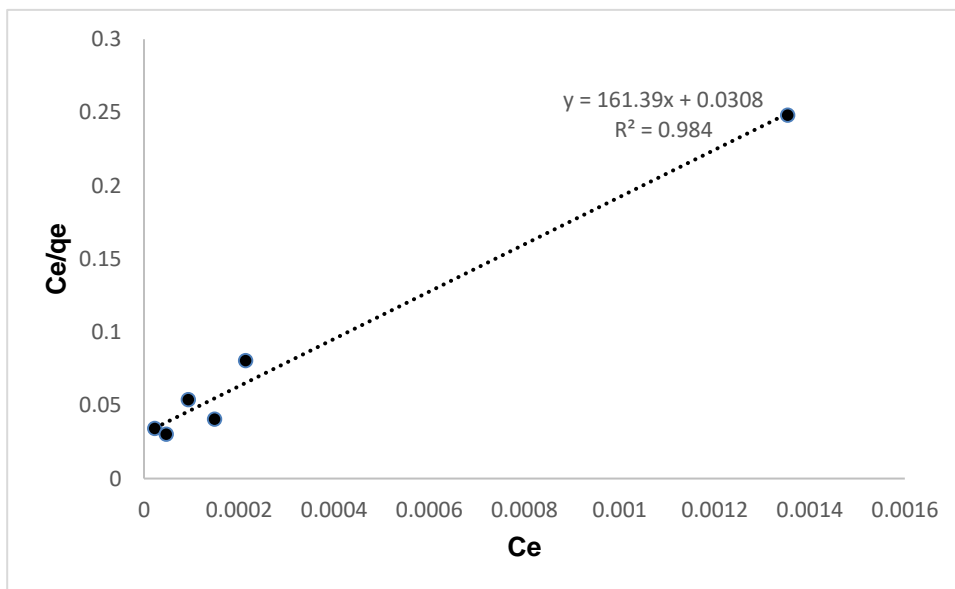


Figura 4.2.4 Grafica de la isoterma linealizada de Langmuir

Con la siguiente ecuación linealizada de Langmuir $\frac{C_e}{q_e} = 161,39C_e + 0.0308$, de la pendiente se obtiene la adsorción máxima $\frac{C_e}{q_{max}} = 161.39C_e$, despejando $q_{max} = 0.00619617 \left(\frac{mol}{g}\right)$. De la ordenada al origen se calcula la constante de Langmuir (K_L), $\frac{1}{q_{max}K_L} = 0.0348$, $K_L = \frac{1}{(0.0308 \frac{g}{L} * 0.00619617 \frac{mol}{g})}$, $K_L = 5239.93 \frac{L}{mol}$.

Tabla 4.2.5 Parámetros de las isoterma de Langmuir

| | |
|-------------------|---------------|
| q_{max} (mol/g) | K_L (L/mol) |
| 0.00619617 | 5239.93 |
| q_{max} (mg/g) | K_o (L/mol) |
| 666.671 | 0.2197 |

Cálculos termodinámicos para la plata

Aplicando las ecuaciones (2.2.1), (2.2.2) y (2.2.3) obtenemos los siguientes resultados de energía libre, entalpía y entropía para el proceso de adsorción.

Tabla 4.2.6 Parámetros termodinámicos

| | Kcal/mol |
|------------|-------------------------|
| ΔG | -5.071 |
| ΔH | -4.85 |
| ΔS | Kcal/ mol °K 0.00074 |

De acuerdo a los cálculos obtenidos se puede observar que el valor de ΔG es negativo, lo cual confirma la viabilidad del proceso de adsorción y la naturaleza espontánea de la adsorción de la plata en las especies generadas de electrocoagulación.

El valor negativo de ΔH indica la naturaleza exotérmica del proceso. El bajo valor del cambio de entalpía según la bibliografía sugiere adsorción física (los valores típicos de la entalpía de adsorción para la adsorción física son de - 10 kcal/mol y cerca de -50 a -100 kcal/mol para la adsorción química. El valor obtenido de -4.85 kcal/mol se encuentra dentro del rango de la adsorción monocapa.

El valor positivo de ΔS obtenido refleja un mayor grado de desorden en la interfase solido-liquido durante la adsorción de plata en las especies de hierro y aluminio.

El valor negativo de ΔH (reacción exotérmica) y el valor positivo de ΔS (reacción que se produce con aumento del desorden del sistema) tiende a aumentar el valor negativo de energía libre e indica que la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

4.3 Análisis cinético

Se utilizó el modelo cinético de primer y segundo orden de Lagergren para la adsorción de plata en las especies formadas durante electrocoagulación.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad \dots (4.3.1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots (4.3.2)$$

Donde q_e (mg/g) y q_t (mg/g) es la cantidad adsorbida de plata en equilibrio y un determinado tiempo en los hidróxidos generados en la electrocoagulación, K_1 ($\frac{1}{min}$) es la constante de velocidad para el modelo cinético de primer orden y K_2 ($\frac{g}{mg \cdot min}$) es la constante de velocidad para el modelo de cinético de segundo orden.

Tabla 4.3.1 Comparación entre capacidad de adsorción calculada y experimental a diferentes concentraciones de plata en solución cianurada a 25°C, 1 g/l de sal, pH de 10 y 350 A/m²

| Ag (mg/L) | Primer orden de adsorción | | | | Segundo orden de adsorción | | |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------|-----------------------------------|------------------------------------|-------|
| | q_e ($\frac{mg}{g}$) (Exp) | q_e ($\frac{mg}{g}$) (Cal) | K_1 ($\frac{1}{min}$) | R_2 | q_e ($\frac{mg}{g}$) (Cal) | K_2 ($\frac{g}{mg \cdot min}$) | R_2 |
| 320 | 190.3 | 205.9 | 0.23 | 0.929 | 196.07 | 0.002408 | 0.973 |
| 421.2 | 300.4 | 348.9 | 0.1939 | 0.9 | 312.5 | 0.000736 | 0.985 |
| 621.76 | 403.2 | 507.7 | 0.2479 | 0.79 | 416.66 | 0.000476 | 0.81 |

Al graficar $\frac{t}{q_t}$ contra el tiempo se obtiene la siguiente ecuación $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$, donde $\frac{1}{q_e}$ es la pendiente y $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ es la intercepción a la ordenada al origen. En la tabla 4.3.1 se observa los valores calculados de q_e . Además, mayores coeficientes de correlación para el modelo cinético

de segundo orden variaron en el rango de 0.81 a 0.973, lo que indica la aplicabilidad del modelo para describir la cinética de adsorción de plata en los hidróxidos metálicos.

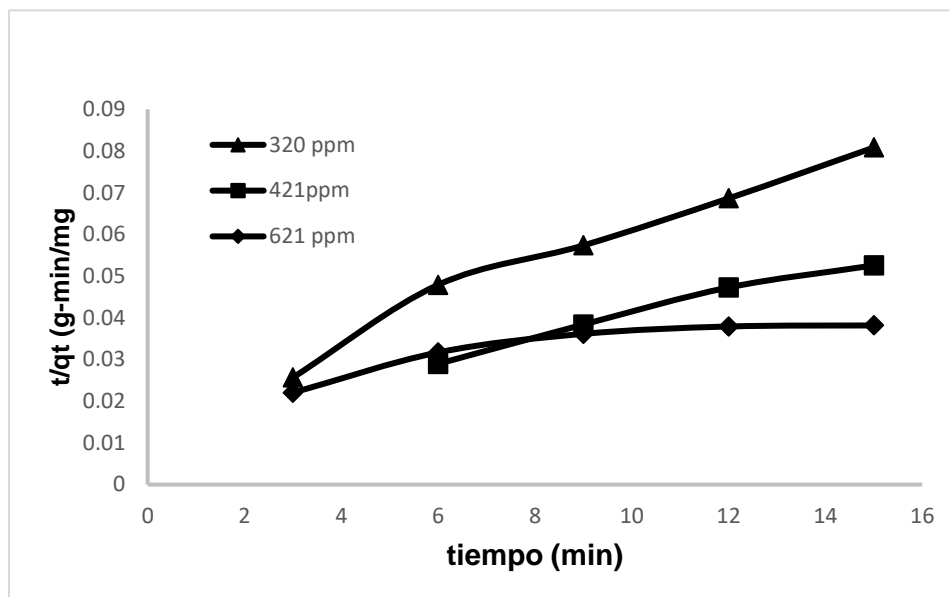


Figura 4.3.1 Gráficas del segundo modelo de adsorción de plata a diferentes concentraciones en una solución de cianuro al 0.2 % peso, a 25°C, 1 g/l de sal, pH de 10 y 350 A/m².

Tabla 4.3.2 Segundo modelo de adsorción de oro a diferentes concentraciones: 5 amperes; temperatura de 298 °K; pH=10

| Primer orden de adsorción | | | | | Segundo orden de adsorción | | |
|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------|-----------------------------------|------------------------------|-------|
| C_0 ($\frac{mg}{l}$) | q_e ($\frac{mg}{g}$) (Exp) | q_e ($\frac{mg}{g}$) (Cal) | K_1 ($\frac{1}{min}$) | R_2 | q_e ($\frac{mg}{g}$) (Cal) | K_2 ($\frac{g}{mg-min}$) | R_2 |
| 3 | 1.75 | 1.37 | 0.1613 | 0.973 | 1.95 | 0.1016 | 0.998 |
| 4 | 2.72 | 4.83 | 0.2004 | 0.941 | 3.48 | 0.0383 | 0.98 |
| 6 | 3.82 | 4.76 | 0.1118 | 0.92 | 4.26 | 0.0360 | 0.926 |

En la tabla 4.3.2 se observa los valores calculados de q_e . Además, mayores coeficientes de correlación para el modelo cinético de segundo orden variaron en el rango de 0.92 a 0.99, lo que indica la aplicabilidad del modelo para describir la cinética de oro en los hidróxidos metálicos.

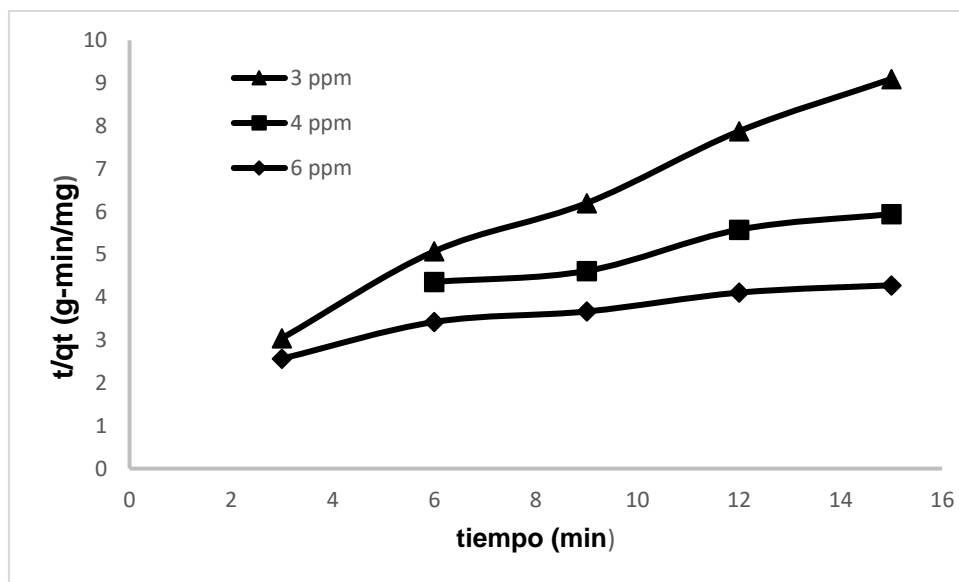


Figura 4.3.2 Grafica de segundo modelo de adsorción para la adsorción de oro a diferentes concentraciones: 5 amperes; temperatura de 298 °K; pH=10

4.4 Caracterización de los productos sólidos provenientes de la electrocoagulación

Para la determinación de las especies que se encuentran en el producto proveniente de la electrocoagulación de Álamo Dorado se analizó por medio de difracción de Rayos X (ver Figura 4.4.1). Las especies determinadas en este concentrado fueron las siguientes:

- Plata
- Aluminita
- Hidroniojarosita
- Alunógeno

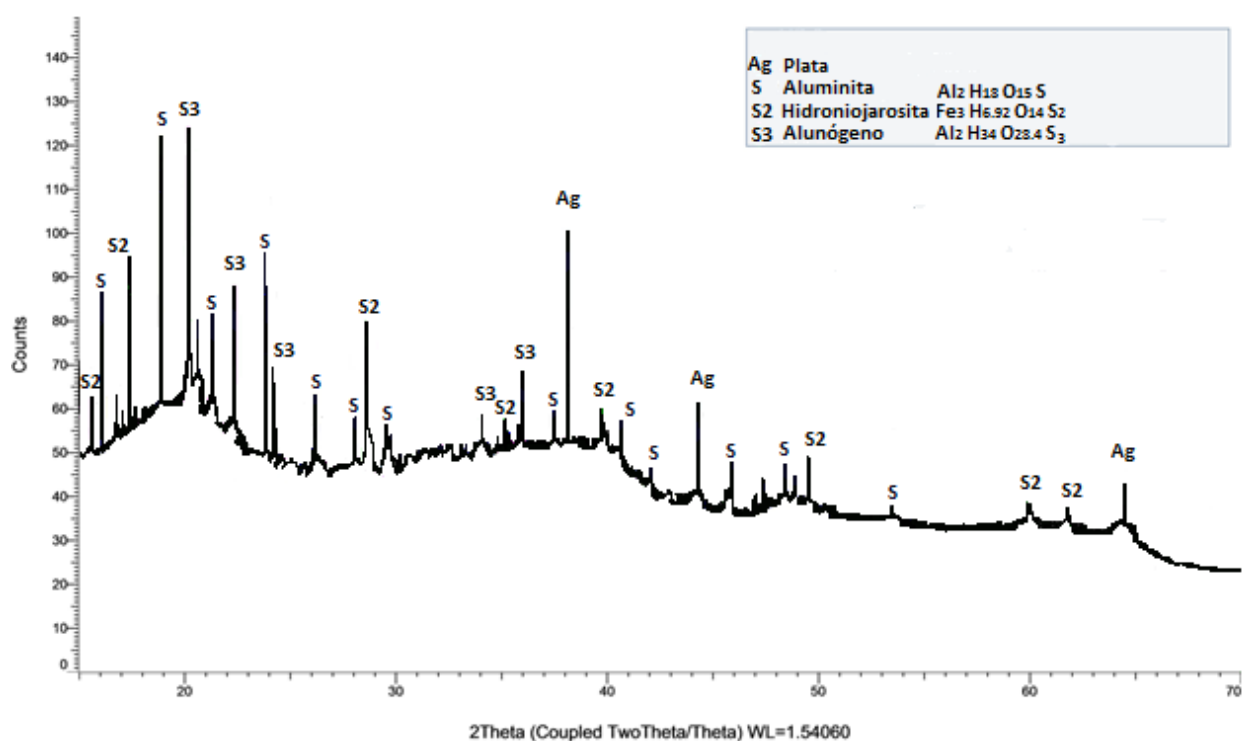
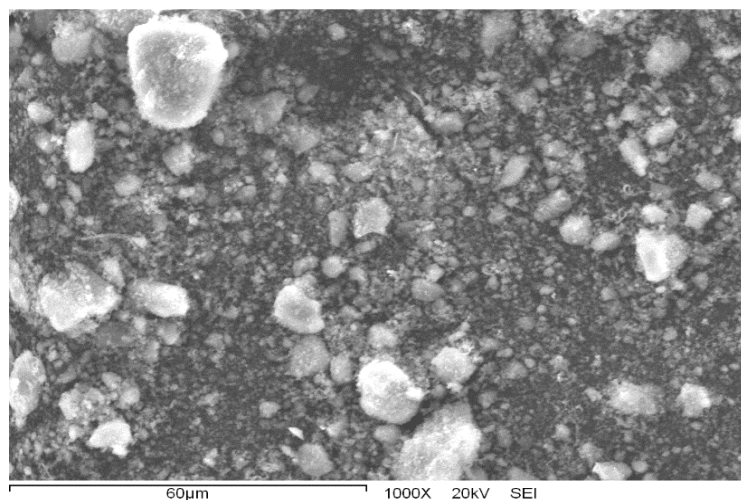


Figura 4.4.1 Patrón de difracción de rayos X del polvos de electrocoagulación de la solución de Álamo dorado

Para determinar la distribución cualitativa y cuantitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra se procedió a hacer un análisis por EDS. De este estudio se determinó que los polvos provenientes de la electrocoagulación contenían C, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Ag, y O.



| Elemento | % Peso | % Atómico |
|----------|--------|-----------|
| O | 64.71 | 65.62 |
| Al | 2.72 | 1.64 |
| Fe | 3.29 | 0.96 |
| Cu | 0.71 | 0.18 |
| Zn | 4.8 | 1.19 |
| Ag | 0.55 | 0.08 |
| Si | 0.13 | 0.08 |
| S | 0.71 | 0.36 |
| Cl | 0.12 | 0.05 |
| K | 0.12 | 0.05 |
| Ca | 0.11 | 0.04 |
| C | 22.02 | 29.75 |
| Total | 100 | |

Figura 4.4.2 Imagen del SEM de los sólidos de electrocoagulación

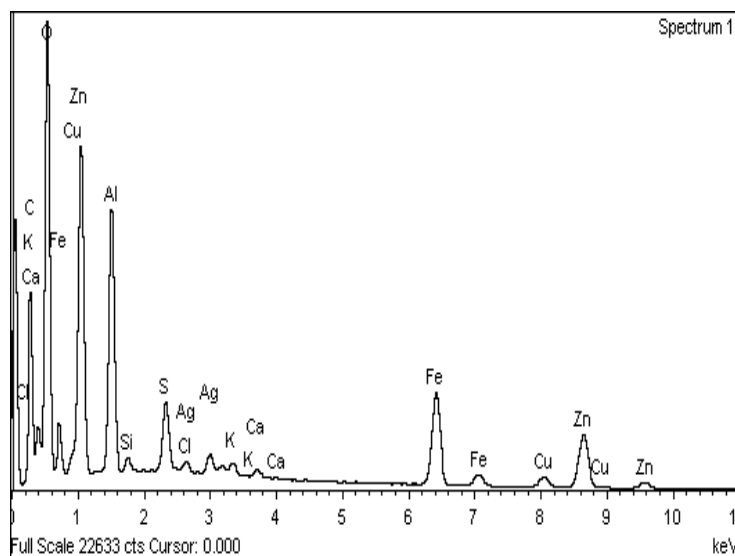


Figura 4.4.3 Espectro de EDS de la plata adsorbida en flóculos de electrocoagulación

Para la determinación de las especies que se encuentran en el producto proveniente de la electrocoagulación de la solución sintética se analizó por medio de difracción de Rayos X (ver Figura 4.4.4). Las especies determinadas en este concentrado fueron las siguientes:

- Bayerita
- Plata
- Magnetita
- Pirofanita

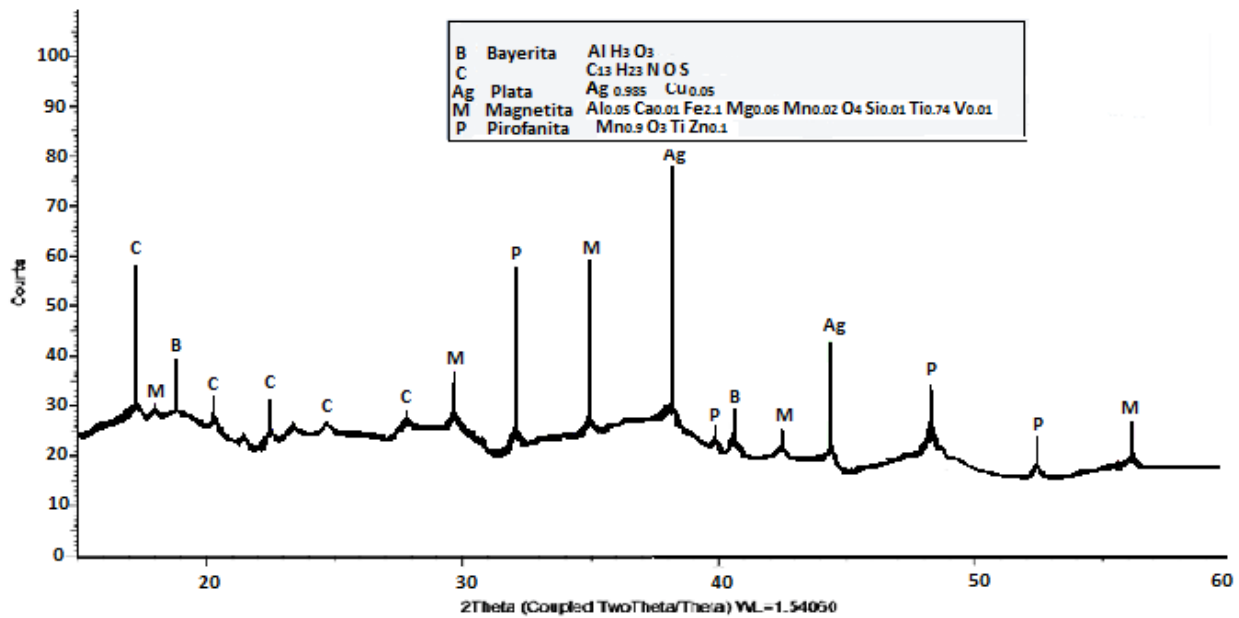
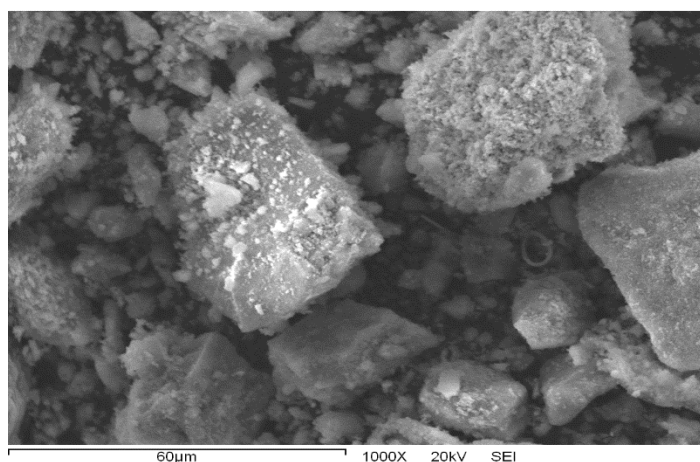


Figura 4.4.4 Patrón de difracción de rayos X del polvo de electrocoagulación de la solución de sintética

Para determinar la distribución cualitativa y cuantitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra se procedió a hacer un análisis por EDS. De este estudio se determinó que los polvos provenientes de la electrocoagulación contenían C, Na, Al, Si, Cl, Fe, Ag, y O.



| Elemento | % Peso | % Atómico |
|----------|--------|-----------|
| O | 52.09 | 62.03 |
| Fe | 14.19 | 4.84 |
| Ag | 4.22 | 0.74 |
| Al | 13.63 | 9.63 |
| C | 12.95 | 20.54 |
| Na | 2.07 | 1.71 |
| Si | 0.33 | 0.22 |
| Cl | 0.52 | 0.28 |
| Total | 100 | |

Figura 4.4.5 Imagen del SEM de los sólidos de electrocoagulación

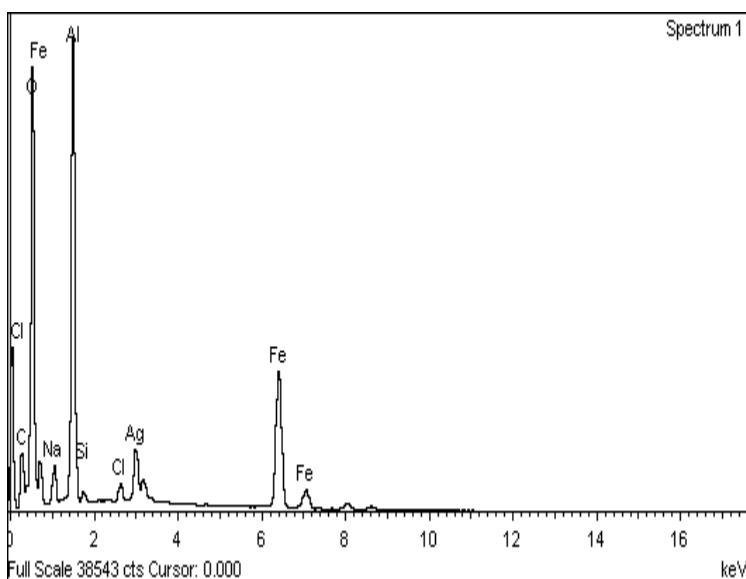


Figura 4.4.6 Espectro de EDS de la plata adsorbida en flóculos de electrocoagulación

De acuerdo con los resultados de EDS y DRX, se confirma la adsorción de plata, cobre y zinc, elementos que se encontraban en mayor proporción en la solución de cianuro sobre los óxidos de hierro y aluminio, siendo una alternativa viable, para la recuperación de oro y plata. Los principales óxidos que se formaron después de secar los sólidos de electrocoagulación son los siguientes: Aluminita, Hidroniojarosita, alunógeno, bayerita y magnetita.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

Para las pruebas con la solución de la Mina de Álamo Dorado las mejores condiciones de operación para la recuperación de oro y plata en la celda electroquímica se consiguieron al emplear ánodos de hierro con 3.5 amperes, 1 g/l de sal y un pH de 9 se consiguió una recuperación de 99.6% de plata y 25% de oro, al igual que cuando se estuvo cambiando la polaridad con electrodos de hierro y aluminio, a un pH de 10, 5 amperes y 1 gramo por litro de sal, con lo que se obtuvo una recuperación de 99.36% de plata y 17% de oro. En las pruebas que se emplearon 6 electrodos de hierro o aluminio, también se recuperó mayor cantidad plata y oro utilizando electrodos de hierro, con una recuperación de 99.96 % plata y 51% de oro.

En las pruebas de Electrocoagulación con solución sintética, los porcentajes de recuperación de oro y plata, incrementaron con el aumento de la densidad de corriente, la disminución del flujo de recirculación y al disminuir la distancia entre los electrodos.

Los mejores resultados de recuperación de oro y plata, se obtuvieron con las siguientes condiciones de operación.

Distancia de 0.8 cm a 25ml/min y densidad de corriente en el siguiente rango (142-310) A/m^2 con una recuperación de oro (86.4 %) y de plata (93.2%).

Distancia de 0.8 cm a 75ml/min y densidad de corriente en el siguiente rango (235-355) A/m^2 con una recuperación de oro (81.6 %) y de plata (97.9 %).

Se comparó el modelo de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin. En el cual el modelo de Langmuir ajusto adecuadamente los resultados experimentales de equilibrio de adsorción con

altos coeficientes de correlación para la plata. Con la isoterma de Langmuir se calculó la adsorción máxima de 666.67 miligramos de plata por cada gramo de adsorbente.

El estudio de propiedades termodinámicas permite concluir que:

La entalpia de adsorción es de -4.85 kcal/mol por lo que se trata de un proceso exotérmico, la naturaleza de las interacciones entre los hidróxidos metálicos de oro y plata en la solución cianurada es fundamentalmente física.

El valor de energía libre es de -5.07 kcal/mol, lo cual confirma la viabilidad del proceso de adsorción y la naturaleza espontánea de la adsorción de plata en las especies generadas de electrocoagulación.

El valor del cambio de entropía de 0.00074 kcal/mol-°K obtenido refleja un mayor grado de desorden en la interfase sólido-líquido durante la adsorción de plata en las especies generada de hierro y aluminio.

El valor negativo de ΔH (reacción exotérmica) y el valor positivo de ΔS (reacción que se produce con aumento del desorden del sistema) tiende a aumentar el valor negativo de energía libre e indica que la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

En lo que respecta al estudio cinético, el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor representa los resultados para la adsorción de oro y plata en todo intervalo de tiempo y concentración. Además, predice adecuadamente los valores de la capacidad de saturación de equilibrio.

Por último, a mayor concentración de oro y plata en la solución cianurada aumenta la probabilidad de contacto con los hidróxidos de metálicos formados durante la electrocoagulación incrementa la capacidad de adsorción de oro y plata. Esto también nos indica que, a mayor concentración de oro y plata nuestro precipitado obtiene mayor porcentaje de oro y plata.

Los resultados de este estudio sugieren que la plata se encuentra presente en las partículas de magnetita, bayerita, aluminita, hidroniojarosita y alunógeno.

Recomendaciones

El presente trabajo de investigación se desarrolló en una celda batch y semicontinua a escala laboratorio, sin embargo, es importante considerar los siguientes puntos de trabajo:

Diseñar el escalamiento a planta piloto, considerando flujos mayores y soluciones reales. Es importante considerar el efecto de densidad de corriente y el flujo volumétrico en la celda de electrocoagulación.

Diseñar una celda de electrocoagulación de flujo continuo, donde se consideren módulo separados donde se lleve a cabo de la disolución de los ánodos, una etapa de floculación y la separación de los productos sólidos.

Es importante considerar que, al aumentar la distancia de los electrodos, el consumo de energía se duplica, esto nos indica que para disminuir el costo del proceso se requiere menor distancia entre los electrodos.

Un mayor número de electrodos en la celda electroquímica mejoraría los resultados de recuperación de oro y plata.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

Andía Cárdenas, Y., de Vargas, L., & Barrenechea Martel, A. (2000). Tratamiento de agua: coagulación–floculación. Evaluación de Plantas y Desarrollo Tecnológico. SEDAPAL. Lima, Abril del, 6.

Barkley, N. P., Farrell, C., & Williams, T. (1993). Electro-pure alternating current electrocoagulation. US Environmental Protection Agency, Superfund Innovative Technology Evaluation.

Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and purification Technology, 38(1), 11-41.

Domic, E. (2001). Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones. Chile, Andros Impresos.

Educarchile. (15 de Enero de 2017). educarchile. Obtenido de <http://www.educarchile.cl/ech/pro/app/detalle?id=139540>

Figueroa, G. V. F., Parga, J. R., Valenzuela, J. L., Tiburcio G. C., & Zamarripa, G. G. (2012). Kinetic aspects of gold and silver recovery in cementation with zinc power and electrocoagulation iron process.

Foo, 5. 5. K., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156(1), 2-10.

Gomes, J. A., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J. R., ... & Cocke, D. L. (2007). Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products. Journal of Hazardous Materials, 139(2), 220-231.

Habashi, Fathi. A Textbook of Hydrometallurgy, 2nd edition. Second Quebec City, Canada (1999)

Hashabi. (2005). A short history of hydrometallurgy. Hydrometallurgy, 79, 15-22.

Habashi Fathi. Principles of Extractive Metallurgy. Gordon and Breach Science Publishers, segunda edición, volume II 1980, pag. 24-39

Hiskey, J. B., Schlitt, W. J., Schlitt, W. J., & Hiskey, H. B. (1982). Interfacing technologies in solution mining. In Proceedings of the 2nd SME-SPE International Solution Mining Symposium, AIME, New York (p. 55).

Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(4), 822-827.

Kamaraj, R., & Vasudevan, S. (2015). Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 522-530.

Kobyas, M., Gebologlu, U., Ulu, F., Oncel, S., & Demirbas, E. (2011). Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Electrochimica Acta*, 56(14), 5060-5070.

Kracht, W., & Ihle, C. (15 de Enero de 2017). amtc. Obtenido de http://www.amtc.cl/?page_id=1471

Kumar, K. V., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Langmuir–Hinshelwood kinetics—a theoretical study. *Catalysis Communications*, 9(1), 82-84.

Kundu, S., & Gupta, A. K. (2006). Adsorptive removal of As (III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models. *Separation and purification technology*, 51(2), 165-172.

Lu, J., Li, Y., Yin, M., Ma, X., & Lin, S. (2015). Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions. *Chemical Engineering Journal*, 267, 86-92.

Marsden, J. O., & House, C. I. (2006). *The chemistry of gold extraction*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. *Inc., Littleton, Colorado*, 147-231.

Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 29-41.

Mollah, M. Y., Morkovsky, P., Gomes, J. A., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, 114(1), 199-210.

Muhtadi, O. A., van Zyl, D., Hutchison, I., & Kiel, J. (1988). Metal extraction (recovery systems). Dirk JA van Zyl, Ian PG Hutchison y Jean E. Kiel, *Introduction to Evaluation, Design*

and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects, society of Mining Engineers, Inc., Colorado.

Navarro, P., & Vargas, C. (2010). Efecto de las propiedades físicas del carbón activado en la adsorción de oro desde medio cianuro. *Revista de metalurgia*, 46 (3), 227-239.

Newton, J. (1955). *Extrative Metallurgy*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

(n.d.). Retrieved 2016 йил 08-03 from Secretaria de economia:
<http://www.economia.gob.mx/comunidad-negocios/mineria>.

Parga, J. R., Cocke, D. L., Valverde, V., Gomes, J. A., Kesmez, M., Moreno, H., ... & Mencer, D. (2005). Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic. *Chemical Engineering & Technology*, 28(5), 605-612.

Parga, J. R., Valenzuela, J. L., Vazquez, V. M., Rodriguez, M., & Munive, G. T. (2014). Thermodynamic Study for Arsenic Removal from Freshwater by Using Electrocoagulation Process. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4(04), 548.

Parga, J. R., Munive, G. T., Valenzuela, J. L., Vazquez, V. V., & Zamarripa, G. G. (2013). Copper Recovery from Barren Cyanide Solution by Using Electrocoagulation Iron Process. *Advances in Chemical Engineering and Science*

Parga, J. R., Cocke, D. L., Valenzuela, J. L., Gomes, J. A., Kesmez, M., Irwin, G., ... & Weir, M. (2005). Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1), 247-254.

Peele Robert, Church John A (1947). *Mining Engineers Handbook*. John Wiley and Sons Inc., tercera edición, volume II, sección 31 pag. 2-22, sección 33 pag. 6-17

Prica, M., Adamovic, S., Dalmacija, B., Rajic, L., Trickovic, J., Rapajic, S., & Becelic-Tomin, M. (2014). The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution. *Process Safety and Environmental Protection*.

Penedo Medina, M., Cutiño, M., Michel, E., Vendrell Calzadilla, F., & Salas Tort, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35(1), 110-124.

Pogrebnaya V.L., Klimenko A.A., Bokovikova T.N., Tsymbal E.P., & Pronina N.P., *Chem. Petrol. Eng.* 31 (5–6) (1995) 280.

Pretorius, W. A., Johannes, W. G., & Lempert, G. G. (1991). Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrode in series arrangement. *Water S. A.*, 17(2), 133-138.

Rebhun M., & Lurie M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Water Sci. Technol.* 27 (11) (1993) 1–20.

Singley, J. (1986). Revisión de la teoría de coagulación del agua. Gainesville, Estados Unidos: Universidad de la Florida, 9-26.

Treybal, R. E. (1988). Operaciones de transferencia de masa

Temkin, M. J., & Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms.

Textoscientificos. (15 de Enero de 2017). Obtenido de <http://www.textoscientificos.com/mineria/lixivacion-oro/precipitacion-carbon-activado>

Víctor Manuel Vázquez Vázquez. (2009). Estudio termodinámico de la adsorción de TiO_2 y arsénico en especies generadas por electrocoagulación (Tesis de doctorado). Instituto Tecnológico de Saltillo. Coahuila, México.

Vázquez, V., Parga, J., Valenzuela, J. L., Figueroa, G., Valenzuela, A., & Munive, G. (2014). Recovery of Silver from Cyanide Solutions Using Electrochemical Process Like Alternative for Merrill-Crowe Process. *Materials Sciences and Applications*, 5(12), 863.

Viades Trejo, J. (20 de Noviembre de 2016). Departamento de fisico quimica de la UNAM. Obtenido de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenosuperficiales.Adsorcion_23226.pdf

Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.

ANEXOS

Las siguientes tablas y figuras muestran los porcentajes de recuperación de oro y plata en la celda de electrocoagulación que se hizo con solución rica de la Mina Álamo Dorado.

Tabla 5.1 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodo de Aluminio y hierro, cambiando la polaridad, 5 amperes, pH =9 y 1 g/l de NaCl

| Tiempo (min) | [Ag] | Porcentaje de recuperación Ag | [Au] | Porcentaje recuperación de Au |
|--------------|------|-------------------------------|------|-------------------------------|
| 0 | 125 | 0 | 0.8 | 0 |
| 15 | 6.8 | 94.56 | 0.6 | 25 |

Tabla 5.2 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodo de Aluminio como ánodo, 5 Amperes, pH = 9 y 1 g/l de NaCl

| Tiempo (min) | [Ag] | Porcentaje de recuperación Ag | [Au] | Porcentaje recuperación de Au |
|--------------|------|-------------------------------|------|-------------------------------|
| 0 | 125 | 0 | 0.8 | 0 |
| 3 | 105 | 16 | 0.7 | 12.5 |
| 6 | 90 | 28 | 0.6 | 25 |
| 9 | 53.2 | 57.44 | 0.6 | 25 |
| 12 | 41.1 | 67.12 | 0.6 | 25 |
| 15 | 10.9 | 91.28 | 0.5 | 37.5 |

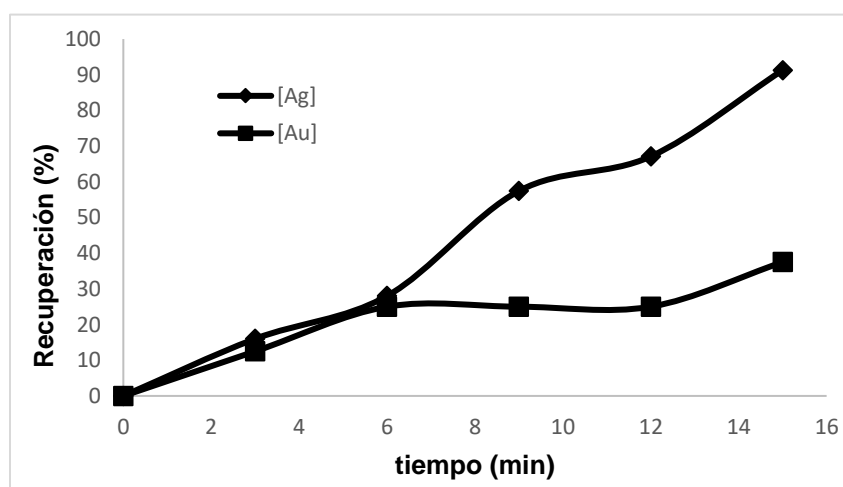


Figura 5.2 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo

Tabla 5.3 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodo de hierro como ánodo, (1.5-6) amperes, pH =10.3 y 1 g/l de NaCl

| Tiempo (min) | | Porcentaje de recuperación Ag | Cf de | Porcentaje de recuperación Au |
|--------------|------|-------------------------------|-------|-------------------------------|
| 0 | 125 | 0 | 0.8 | 0 |
| 2 | 83 | 33.6 | 0.8 | 0 |
| 6 | 50.5 | 59.6 | 0.7 | 12.5 |
| 11 | 1.5 | 98.8 | 0.6 | 25 |
| 15 | 0.4 | 99.68 | 0.6 | 25 |
| 18 | 0.3 | 99.76 | 0.5 | 37.5 |

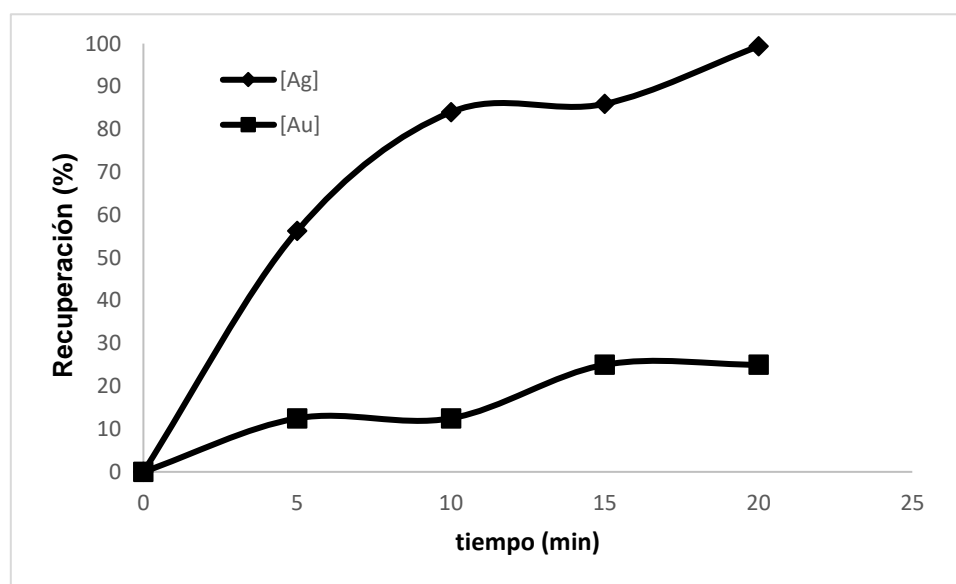


Figura 5.3 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo

Tabla 5.4 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodo de hierro como ánodo, (5-6) amperes, pH =10.3 y 1 g/l de NaCl

| Tiempo (min) | [Ag] | Porcentaje de recuperación Ag | [Au] | Porcentaje de recuperación Au |
|--------------|------|-------------------------------|------|-------------------------------|
| 0 | 125 | 0 | 0.8 | 0 |
| 5 | 54.7 | 56.24 | 0.7 | 12.5 |
| 10 | 20 | 84 | 0.7 | 12.5 |
| 15 | 17.6 | 85.92 | 0.6 | 25 |
| 20 | 0.8 | 99.36 | 0.6 | 25 |

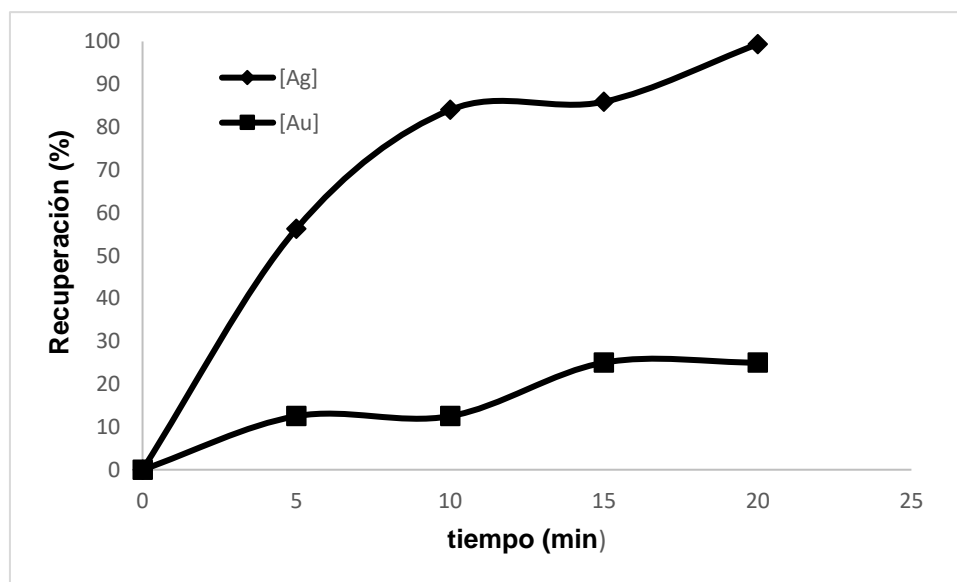


Figura 5.4 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo

Tabla 5.5 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodo de hierro como ánodo, (2-5) amperes, pH =10 y 3 g/l de NaCl

| Tiempo | [Ag] | Porcentaje de recuperación Ag | [Au] | Porcentaje de recuperación Au |
|--------|------|-------------------------------|------|-------------------------------|
| 0 | 125 | 0 | 0.94 | 0 |
| 5 | 4.6 | 96.32 | 0.89 | 5.32 |
| 10 | 1.6 | 98.72 | 0.78 | 17.02 |
| 15 | 1 | 99.2 | 0.73 | 22.34 |
| 20 | 0.6 | 99.52 | 0.76 | 19.15 |

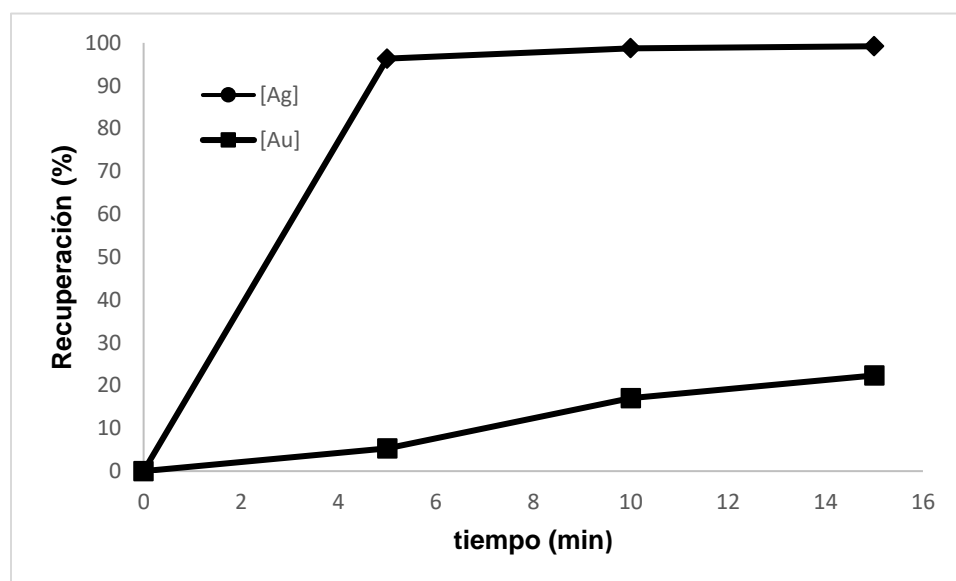


Figura 5.5 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo

Tabla 5.6 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodo de Aluminio y hierro, cambiando la polaridad, 5 amperes, pH =10 y 1 g/l de NaCl

| Tiempo (min) | [Ag] | Porcentaje de recuperación de Ag | [Au] | Porcentaje de recuperación de Au |
|--------------|------|----------------------------------|------|----------------------------------|
| 0 | 125 | 0 | 0.94 | 0 |
| 5 | 30.6 | 75.52 | 0.9 | 4.26 |
| 10 | 12.4 | 90 | 0.83 | 11.70 |
| 15 | 0.8 | 99.36 | 0.78 | 17.02 |
| 20 | 0.3 | 99.76 | 0.76 | 19.15 |

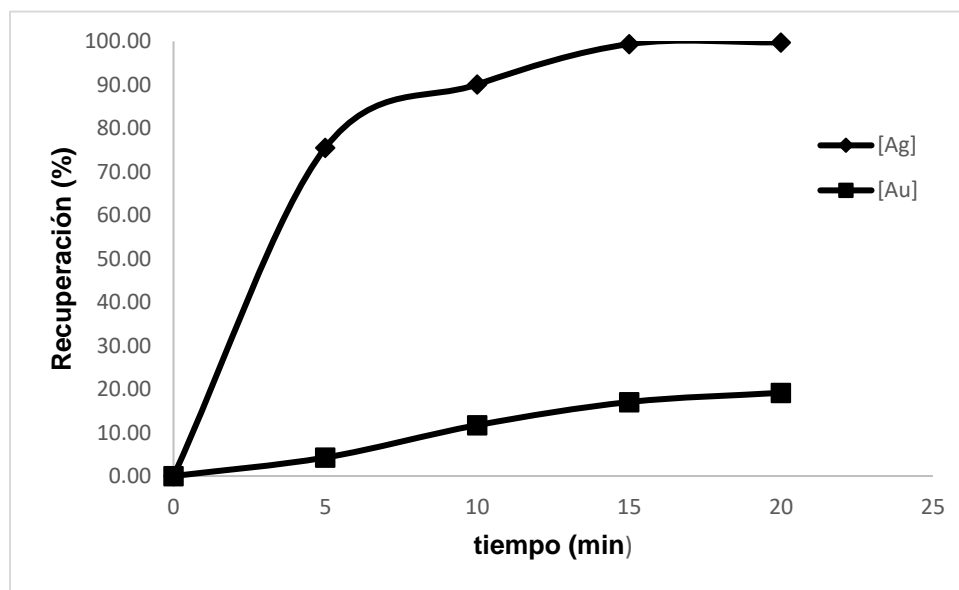


Figura 5.6 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo

Tabla 5.7 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodo de hierro, (2-5) amperes, pH =10 y 1 g/l de NaCl

| t(min) | [Au] | [Ag] | Porcentaje de recuperación de Au | Porcentaje de recuperación de Ag |
|--------|-------|-------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0 | 0.526 | 132 | 0 | 0 |
| 10 | 0.315 | 32.25 | 40.11 | 75.56 |
| 20 | 0.254 | 0.04 | 51.71 | 99.96 |

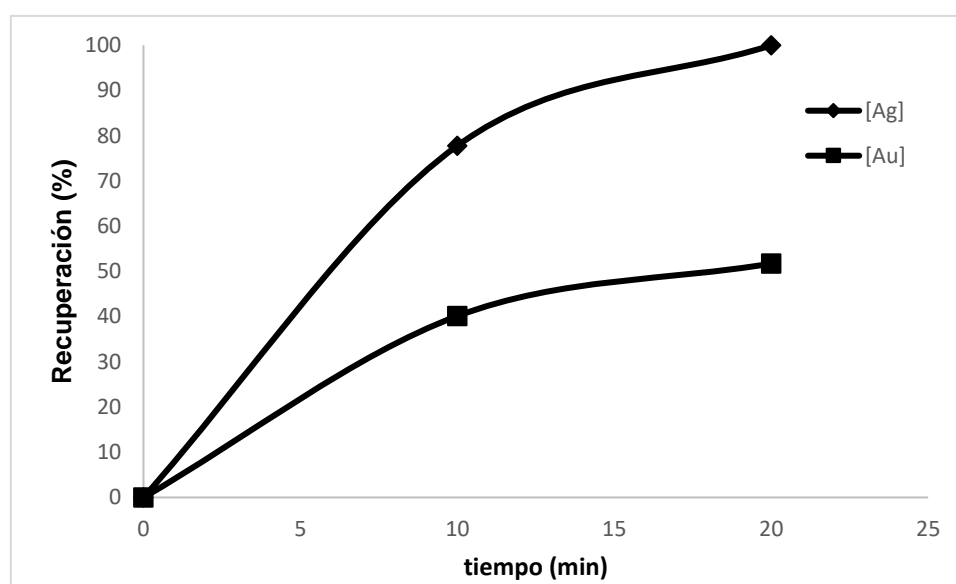


Figura 5.7 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo

Tabla 5.8 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo con las siguientes condiciones: Electrodo de Aluminio, 2-3 amperes, 3.5 volts, 2 g/l y pH=9.7

| Tiempo (min) | [Ag] | Porcentaje de Recuperación Ag | [Au] | Porcentaje de Recuperación Au |
|--------------|-------|-------------------------------|------|-------------------------------|
| 0 | 125 | 0 | 0.94 | 0 |
| 5 | 32.00 | 74.4 | 0.91 | 3.19 |
| 10 | 15.3 | 87.7 | 0.81 | 13.83 |
| 15 | 12 | 90.4 | 0.59 | 37.23 |
| 20 | 0.5 | 99.6 | 0.55 | 41.49 |

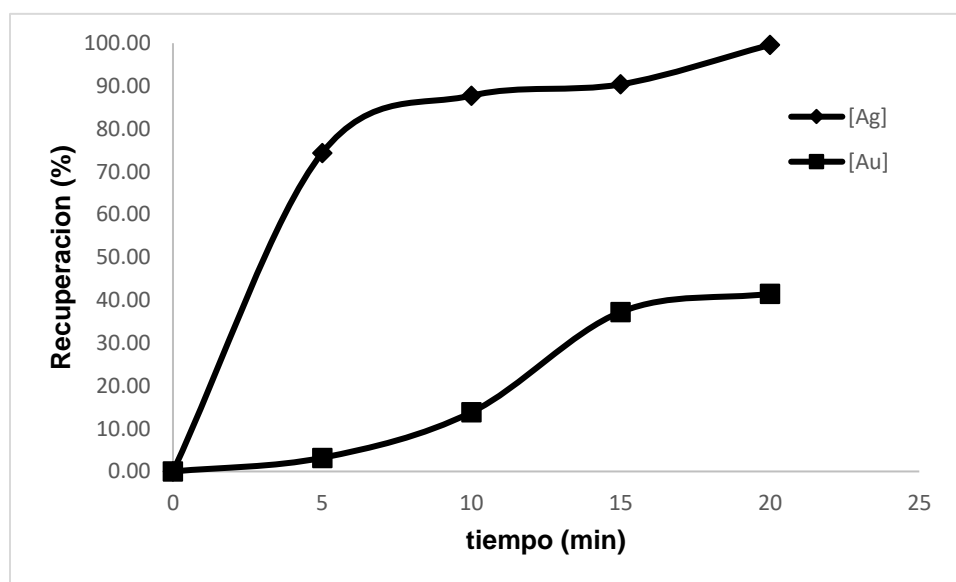


Figura 5.8 Porcentaje de recuperación de oro y plata contra tiempo