

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO
FACULTAD DE INGENIERÍA DE PROCESOS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



“EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE ORO CON CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE LA CÁSCARA DE CASTAÑA”

(Proyecto de investigación)

Br. KATHERYNE ROSA BARAZORDA CUELLAR

Br. EDWIN LIMA CONDORI

Asesora: MSc. MIRIAM SALAS PINO

Tesis para optar al título de:
Ingeniero Químico

Cusco, Mayo
2019

DEDICATORIA

Dedicado a Dios, el guía espiritual de este gran camino, a mis padres Betty Cuellar Rivas y Paulino Barazorda Cruz y a mis hermanos quienes me dieron la motivación para culminar mi trabajo de investigación.

A mi familia, quienes me dieron la fuerza para seguir adelante y estudiar una carrera profesional y así poder contribuir con la sociedad.

Dedicado a Peruavian Hearts por darme la oportunidad de cumplir mis sueños, a mis docentes, quienes me brindaron sus conocimientos académicos durante toda mi etapa universitaria.

Katheryne Rosa Barazorda Cuellar.

DEDICATORIA

A mí querida madre Mercedes por todo el apoyo que me dio, siendo mi respaldo emocional y mi motivación para seguir adelante.

A mis hermanos, quienes siempre estuvieron ahí para aconsejarme, dándome aliento para seguir luchando por mis sueños.

A todos mis amigos, con quienes pasamos muchos momentos entre alegrías y tristezas pero siempre estuvieron compartiendo su amistad conmigo.

Edwin Lima Condori.

AGRADECIMIENTOS

Al Ingeniero Jorge Morales Castillo y al MSc. Atilio Mendoza Apolaya quienes nos permitieron realizar las pruebas de experimentación en las instalaciones del Laboratorio de Espectrometría en el Instituto de Minería y Medio Ambiente de la Universidad Nacional de Ingeniería y además por brindarnos su tiempo y orientación durante la realización de este trabajo de investigación.

A nuestra asesora MSc. Mirian Salas Pino quien nos facilitó el Laboratorio de Fenómenos de Transporte de la Escuela profesional de Ingeniería Química de la UNSAAC en la cual se realizó parte del trabajo de investigación. Además agradecer por su tiempo y todo el apoyo que nos dio.

Al ingeniero Atilio Mendigure Sarmiento por facilitarnos el Laboratorio de Materiales de Ingeniería Química de la UNSAAC y por todos los consejos y ayuda que nos brindó.

Al MSc. Wilbert Pinares Gamarra por la gran amabilidad que tuvo en facilitarnos el horno eléctrico y poder seguir con la realización de este trabajo.

A nuestros docentes a quienes les debemos gran parte de nuestros conocimientos, gracias a su paciencia, enseñanza y finalmente un eterno agradecimiento a esta prestigiosa Universidad la cual abre sus puertas a jóvenes como nosotros, preparándonos para un futuro competitivo y formándonos como personas de bien.

PRESENTACION

SEÑOR DECANO DE LA FACULTAD DE INGENIERIA DE PROCESOS DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DE CUSCO

SEÑORES MIEMBROS DEL JURADO

En cumplimiento con las disposiciones legales vigentes en el Estatuto de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco y el Reglamento de la Escuela profesional de Ingeniería Química, se presenta a vuestra consideración, el trabajo de tesis colectiva intitulado:

**“EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE ORO CON
CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE LA CÁSCARA DE
CASTAÑA”**

(TRABAJO DE INVESTIGACIÓN)

En el presente trabajo se estudió la adsorción de oro de soluciones cianuradas con carbón activado obtenido a partir la cáscara de castaña como material precursor, pruebas que se realizaron en el Laboratorio de Materiales de la Escuela Profesional de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco y en el laboratorio de Espectrofotometría de Adsorción Atómica de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima, Cuyos resultados se dejan como antecedente de trabajos de investigaciones posteriores.

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo por objeto evaluar la adsorción de oro en soluciones cianuradas con carbón activado obtenido a partir de la cáscara de castaña (*Bertholletia excelsa*), iniciando el estudio con la selección (separación de desechos en la muestra), preparación de la muestra, seguida de una impregnación con ácido fosfórico, carbónización y activación a 400 °C durante 1 hora en atmosfera inerte (generado por un flujo constante de gas Nitrógeno).

El carbón activado obtenido a partir de la cáscara de castaña fue sometido a pruebas de adsorción usando muestra de solución cianurada (con una concentración de 6.89 mgAu/l), de la minera Aurífera Retamas S.A.

Para determinar los parámetros que permitan una mayor adsorción se utilizó un diseño factorial 2^3 más tres réplicas del punto central, realizándose 11 pruebas para el estudio de los efectos de las variables independientes: pH (10.5, 11 y 11.5), dosis de carbón activado (0.5, 3.25 y 6 g/L) y la granulometría (malla 8x20, 6x12 y 4x8), sobre la variable dependiente capacidad de adsorción (mgAu/g carbón activado).

Los datos experimentales obtenidos en la adsorción, se ajustaron mejor a la isoterma de Freundlich con un coeficiente de correlación de 0.986, lo cual indica que es una adsorción física cuya ecuación es:

$$W = 0.023 * Cf^{3.881}$$

Dando una adsorción máxima de 0.74 mgAu/g de carbón activado, cuya eficiencia es 64.76%.

Finalizado el trabajo de investigación se determinó que la adsorción de oro con carbón activado a partir de la cáscara de castaña es baja en comparación con carbones activados comerciales.

ABSTRAC

The objective of this research work was to study the evaluation of gold adsorption from cyanide solutions with activated carbón obtained from chestnut peel, beginning the study with the selection, preparation of the raw material, followed by an impregnation with phosphoric acid and its subsequent carbónization and activation at 400 ° C for 1 hour in an inert atmosphere, generated by a constant flow of nitrogen.

The activated carbón obtained from the chestnut peel was subjected to adsorption tests, for this a sample of cyanide solution was taken from the mining company Aurífera Retamas S.A. obtaining a gold concentration of 6.89 mg / L. To determine the parameters that allow a greater adsorption was use a factorial design 2^3 plus three replicas of the central point, also in this stage was made the study of the effects of independent variables on the dependent variable, 11 experimental tests were performed with the pH (10.5, 11 and 11.5), activated carbón dose (0.5, 3.25 and 6 g / L) and granulometry (8x20, 6x12 and 4x8 mesh).

The experimental data obtained in the adsorption stage with activated charcoal from chestnut peel, were better adjusted to the Freundlich isotherm with a correlation coefficient of 0.986, which supposes an adsorption of the physical type whose equation is:

$$W = 0.023 * Cf^{3.881}$$

The equation indicates that the maximum amount that can be adsorbed with activated charcoal from chestnut peel is 0.74 mgAu / g, with the adsorption efficiency being 64.76%.

After the research work it was determined that the adsorption of gold with activated charcoal from chestnut peel is low compared to commercial activated carbóns.

INDICE

AGRADECIMIENTOS	II
PRESENTACION	V
RESUMEN	VI
ABSTRAC	VII
CAPITULO I	1
GENERALIDADES	1
1.1. INTRODUCCION	1
1.2. ANTECEDENTES	2
1.3. PROBLEMA OBJETO DE INVESTIGACIÓN.....	4
1.3.1. Planteamiento del problema	4
1.3.2. Formulación del problema.....	5
1.3.2.1. Problema general.....	5
1.3.2.2. Problemas específicos	5
1.3.3. Objetivos.....	5
1.3.3.1. Objetivo General	5
1.3.3.2. Objetivos Específicos	5
1.3.4. Justificación del estudio	6
CAPITULO II.....	7
MARCO TEÓRICO.....	7
2.1. ADSORCIÓN.....	7
2.1.1. Tipos de adsorción.....	8
2.1.1.1. Adsorción física.....	8
2.1.1.2. Adsorción química	9
2.1.2. Factores que influyen en la adsorción de oro	9
2.1.2.1. Tipo de Carbón.....	9
2.1.2.2. El pH de la solución	10
2.1.2.3. Dosis del adsorbente.....	10
2.1.2.4. Granulometría del adsorbente	11
2.1.2.5. Concentración de oro y plata en la solución	12
2.1.2.6. Temperatura	12
2.1.2.7. Oxígeno disuelto	13
2.1.2.8. Carbón sucio.....	13
2.1.2.9. Concentración de cianuro.....	13
2.1.2.10. Eficiencia de mezclado.....	13
2.1.3. Equilibrio de adsorción.....	14
2.1.4. Isotermas de adsorción	15
2.1.4.1. Isoterma de adsorción Langmuir.....	16
2.1.4.2. Isoterma de adsorción Freundlich	18
2.1.4.3. Isoterma de adsorción Lineal	20
2.1.5. Cinética de adsorción.....	20
2.1.5.1. Modelo de pseudo-primer orden	20
2.1.5.2. Modelo de pseudo-segundo orden.....	21

2.2.	CARBÓN ACTIVADO	22
2.2.1.	Estructura y propiedades del carbón activado	23
2.2.2.	Especificaciones de calidad del carbón activado.....	24
2.2.3.	Pirólisis	29
2.2.4.	Activación.....	30
2.2.4.1.	Métodos de activación del carbón	30
2.3.	LA CASTAÑA	32
2.4.	EL ORO	33
2.4.1.	Propiedades.....	33
2.4.2.	Yacimiento	33
2.4.3.	Solubilidad del oro	34
2.4.4.	Solución cianurada	35
2.4.5.	Minería en el Perú.....	35
2.4.5.1.	Pequeña minería y minería artesanal.....	36
2.4.6.	Etapas del proceso extracción del oro	37
2.4.6.1.	Lixiviación	38
2.4.6.2.	Adsorción de oro con carbón activado.....	38
2.4.6.3.	Desorción del oro	39
2.4.6.4.	Regeneración.....	42
2.4.6.5.	Producción de oro.....	44
2.5.	DISEÑO FACTORIAL	48
2.6.	NORMAS ASTM	48
	CAPITULO III	50
	METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	50
3.1.	MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS	50
3.1.1.	Muestra	50
3.1.2.	Materiales	50
3.1.3.	Reactivos	51
3.1.4.	Instrumentos de medición.....	51
3.1.5.	Equipos	51
3.2.	METODOLOGÍA.....	52
3.2.1.	Caracterización de la muestra (cáscara de castaña).....	52
3.2.1.1.	Determinación de humedad.....	52
3.2.1.2.	Determinación de materia volátil	52
3.2.1.3.	Determinación de cenizas.....	52
3.2.1.4.	Determinación de carbón fijo.....	53
3.2.2.	Preparación del carbón activado.....	54
3.2.2.1.	Impregnación.....	54
3.2.2.2.	Secado	55
3.2.2.3.	Carbónización y Activación	55
3.2.2.4.	Lavado y secado	55
3.3.	CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.....	56
3.3.1.	Porcentaje de humedad.....	56
3.3.2.	Porcentaje de ceniza	56
3.3.3.	Densidad aparente.....	56
3.3.4.	Densidad real	57

3.3.5.	Porcentaje de porosidad.....	57
3.3.6.	pH.....	57
3.4.	ENSAYO DE ADSORCIÓN DE ORO	58
3.4.1.	Determinación de los parámetros de la solución cianurada más influyentes en la adsorción de oro.....	58
3.4.1.1.	Determinación de las concentraciones de oro y plata	58
3.4.1.2.	Determinación de pH	58
3.4.1.3.	Determinación de cianuro libre.....	59
3.4.2.	Determinación de la Dosis de partida de adsorbente.....	60
3.4.3.	Determinación del tiempo de contacto adsorbente/adsorbato mediante ensayos de adsorción.....	60
3.4.4.	Ensayo de cinética de adsorción.....	60
3.4.4.1.	Efecto de los parámetros en la cinética de adsorción.....	61
3.4.5.	Diseño Experimental	64
3.4.6.	Determinación de la isoterma de adsorción.....	66
	CAPITULO IV.....	68
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA (CÁSCARA DE CASTAÑA)	68
4.2.	CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.....	69
4.3.	ADSORCIÓN DE ORO CON CARBÓN ACTIVADO	70
4.3.1.	Parámetros de la solución cianurada más influyentes en la adsorción de oro	70
4.3.2.	Dosis de partida de adsorbente	71
4.3.3.	Tiempo de contacto mediante ensayos cinéticos.....	71
4.3.4.	Cinética de adsorción.....	73
4.3.4.1.	Modelo de pseudo primer orden.....	73
4.3.4.2.	Modelo de pseudo segundo orden.....	76
4.3.5.	Análisis del diseño Experimental	80
4.3.5.1.	Tratamiento estadístico del diseño factorial.....	80
4.3.5.2.	Análisis de varianza	81
4.3.5.3.	Efecto de las variables independientes sobre la variable de respuesta	82
4.3.5.4.	Modelo matemático de la adsorción de oro	83
4.3.5.5.	Factores que obtienen una mayor eficiencia en la variable de respuesta	84
4.3.6.	Isoterma de adsorción a partir de los datos experimentales	84
4.3.6.1.	Isoterma Langmuir	85
4.3.6.2.	Isoterma Lineal.....	88
4.3.6.3.	Isoterma Freundlich.....	90
	CONCLUSIONES.....	93
	RECOMENDACIONES	94
	BIBLIOGRAFÍA	95
	APÉNDICE	99
	ANEXOS	110

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1. INTRODUCCION

El proceso de adsorción de oro actualmente se realiza con carbón activado comercial que es obtenido a partir de la corteza de coco (Clarimex S.A., 2016), éste es importado de países como Estados Unidos, China, Japón, Filipinas (Zamora Velazco, 2010), etc. Las recuperaciones promedio de adsorción varían del 97 al 98% de oro (CalgonCarbon, 2013).

La adsorción con materiales porosos y de elevada área superficial ha resultado un método predominante debido principalmente a su gran eficiencia de recuperación respecto a otros métodos, simplicidad del diseño, versatilidad y facilidad de operación (Fernandez, Hugy, Lopez, & Stoeckli, 2003). Entre los adsorbentes destacan los materiales porosos como el carbón activado debido a su gran área superficial, propiedades que le confieren una buena capacidad de adsorción para la remoción o recuperación de iones metálicos, sustancias orgánicas, entre otros. (Haghseresht, Nouri, Finnerty, & Lu, 2002)

Para la preparación del carbón activado existen diversos trabajos que muestran que los materiales lignocelulósicos como cáscaras, pepas de frutas, etc., son adecuados para obtener carbón activado (Paredes Doig, 2011). En la actualidad la materia prima utilizada para la producción a nivel industrial de carbón activado, es la cáscara de coco (Clarimex S.A., 2016). Un fruto semejante a esta materia prima en abundancia en el Perú es la cáscara de castaña, ésta es desechada en gran cantidad como residuo dado que el Perú es el tercer país exportador del mundo (Ministerio del Ambiente de Perú, 2014). Casi la totalidad de la castaña proviene de la silvicultura, la región Madre de Dios provee aproximadamente el 99% de la producción nacional la cual fluctúa entre 1.8 a 4.5 mil toneladas (Ministerio del Ambiente de Perú, 2014).

En esta investigación se utilizará la cáscara de castaña para preparar carbón, activado mediante un método químico. Se espera darle un valor económico y evaluar la posible industrialización y así poder contribuir a la generación de empleo en el país, principalmente en la región Madre de Dios.

1.2. ANTECEDENTES

[1] (Ataucuri & Huacarpuma, 2010), realizaron la investigación que tuvo por objeto obtener el carbón utilizando como materias primas lodo residual seco y cascarilla de cacao seca, iniciando el proceso con la selección y preparación de la materia prima seca para su posterior pirolisis , con un flujo másico constante de nitrógeno gaseoso, creando una atmosfera inerte , posteriormente se realizó la activación física utilizando como gas activante el CO₂ para esta etapa se utilizó un diseño factorial 2² más un promedio entre los niveles, para determinar un efecto entre las variables independientes sobre las variables dependientes, concluyendo que los carbones activados a partir de las dos materias primas presentaron bajas capacidades de adsorción de cromo III en comparación con los carbones activados comerciales.

[2] (Paredes Doig, 2011), tuvo por objeto preparar carbones activados a partir de la cáscara de castaña por activación química y determinar la capacidad de adsorción de estos adsorbentes para eliminar los compuestos aromáticos (ácido benzoico, ácido salicílico y fenol) de soluciones acuosas. La preparación del carbón activado empezó con la impregnación de ácido fosfórico al 85% a una temperatura de 80°C y durante 3 horas, secado, carbónización y activación simultáneamente a temperaturas de 400, 500 y 600°C en atmosfera inerte con flujo constante de Nitrógeno de 100cm³/min y finalmente lavado con agua destilada caliente a 80°C por un periodo de 24 horas.

En la adsorción, los parámetros que se estudiaron fueron el pH de la solución y la cantidad de adsorbente. Se determinó que el orden de remoción de los compuestos aromáticos fue el siguiente: ácido salicílico > ácido benzoico > fenol. Los carbones activados evidenciaron una mayor capacidad de remoción en el caso del ácido salicílico. La máxima capacidad de adsorción de ácido salicílico (C₀= 50 ppm) se obtuvo para el carbón activado a 400°C y la relación de impregnación de 1 un valor de 42 mg/g. En relación a la correlación de los datos experimentales se encontró que en general la isoterma de Freundlich fue la que describió mejor la adsorción de los tres adsorbatos, por lo que se pudo establecer que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea y que el proceso de adsorción fue el resultado de más de un tipo de interacciones adsorbato-adsorbente. Adicionalmente se encontró que la cinética de los tres adsorbatos sigue el modelo de pseudo segundo orden.

[3] (Oblitas Sotelo & Martínez Aragón, 2012), obtuvieron carbón activado de antracita para ser utilizado en la adsorción de plomo y cobre de soluciones acuosas. El método utilizado para la activación fue de tipo combinado, que consistió primero en la oxidación o pre-tratamiento del carbón mineral con ácido nítrico, dicha oxidación se trabajó con dos concentraciones de ácido nítrico por separado: 2 molar (2M) y 4 molar (4M), dicha oxidación se realizó a 80°C de temperatura por tres horas. Posteriormente se activó el carbón en una atmosfera modificada con CO₂ a un flujo másico de 0,856 g/min, 950 °C de temperatura y 1 hora de contacto. Se analizaron las propiedades fisicoquímicas, tanto del carbón activado preparado con ácido nítrico 2M (GAC 2M), como del carbón activado pre-tratado con ácido nítrico 4M (GAC 4M), para compararlas con la materia prima. Ambos carbones activados fueron utilizados en pruebas en batch y en flujo continuo. Concluyendo que los datos experimentales se aproximan a un modelo de pseudo-segundo orden y la isoterma que más se ajusta es la isoterma de Freundlich y las variables independientes de mayor importancia son la concentración inicial y el flujo, la altura tiene un efecto mínimo para las condiciones de flujo manejadas en las experiencias.

[4] (Martínez de Yuso Ariza , 2012), este trabajo tuvo por objeto desarrollar carbón activado a partir de cáscara de almendra para la adsorción y recuperación de dos compuestos orgánicos volátiles, tolueno y n-hexano, de baja concentración en corrientes de gas. Las capacidades máximas de adsorción de tolueno y n-hexano de los carbones activados se obtuvieron mediante un equipo automático termogravimétrico para adsorciones estáticas, luego se han desarrollado carbones activados a partir de cáscara de almendra en condiciones experimentales definidas mediante un diseño experimental. Concluye que se alcanzan valores de adsorción superiores al 60% en peso en el caso del tolueno y al 40% para el n-hexano que ajustan adecuadamente mediante el modelo Langmuir y los tiempos de ruptura, así como las capacidades de adsorción en presencia de vapor de agua en los experimentos dinámicos disminuyen como consecuencia de la competencia por los sitios de adsorción, que quedan bien caracterizados mediante el modelo Dubinin-Serpinsky.

1.3. PROBLEMA OBJETO DE INVESTIGACIÓN

1.3.1. Planteamiento del problema

La etapa de adsorción de oro es una de las más importantes, en ésta se recupera aproximadamente el 97 al 98% de oro (CalgonCarbon, 2013), la cual se realiza con carbón activado comercial obtenido a partir de la corteza de coco (Clarimex S.A., 2016), éste es importado de países como Estados Unidos, China, Japón, Filipinas (Zamora Velazco, 2010).

Las importaciones de materiales reducen ingresos del país donde reside el emprendedor, los síntomas de problemas económicos como mayores importaciones que exportaciones, reducen fuentes de empleo y provocan salida de moneda nacional que es cambiada por moneda extranjera, además las importaciones siempre llevan implícito el riesgo de aumento en el precio de la moneda extranjera, esto hace que el empresario peruano tenga que pagar una mayor cantidad por sus productos, y por ultimo crean mayor competencia en el mercado, debido a la incursión de productos internacionales que compiten con los productos nacionales.

La presente investigación se basa en la evaluación de la capacidad de adsorción de oro con carbón activado obtenido a partir de la cascara de castaña, partiendo desde la producción del carbón activado hasta las pruebas de adsorción de oro.

1.3.2. Formulación del problema

1.3.2.1. Problema general

¿Cuál es la capacidad de adsorción de oro con carbón activado obtenido a partir de la cáscara de castaña?

1.3.2.2. Problemas específicos

[1] ¿Cuál es el modelo de equilibrio a partir de datos experimentales?

[2] ¿Cuáles son los parámetros (pH, dosis de adsorbente y granulometría del adsorbente) que permiten obtener la mayor adsorción de oro con el carbón activado?

[3] ¿Cuál es la eficiencia del carbón activado en la adsorción de oro?

1.3.3. Objetivos

1.3.3.1. Objetivo General

Evaluar la capacidad de adsorción de oro con carbón activado obtenido a partir de la cáscara de castaña.

1.3.3.2. Objetivos Específicos

[1] Determinar el modelo de equilibrio a partir de datos experimentales.

[2] Determinar los parámetros (pH, dosis de adsorbente y granulometría del adsorbente) que permiten obtener la mayor adsorción de oro en el carbón activado.

[3] Determinar la eficiencia del carbón activado en la adsorción de oro.

1.3.4. Justificación del estudio

En la búsqueda de otras alternativas viables para la extracción de oro de soluciones cianuradas, se plantea evaluar la capacidad de adsorción del carbón activado obtenido a partir de cáscara de castaña el cual es un material precursor nacional que tiene buenas características para producir carbón activado, disminuyendo así las importaciones extranjeras de carbón activado para la recuperación de oro.

Actualmente los adsorbentes comerciales usados en la extracción de oro son importados, los cuales ofrecen una recuperación aproximadamente del 97 al 98% de oro.

Dentro del contexto de búsqueda de materiales locales, novedosos y económicos, se propone a la cascara de castaña para la obtención de carbón activado, material en abundancia en la selva del peru ya que se puede conseguir con facilidad y en grandes cantidades, actualmente considerado como desecho luego de obtener su fruto. Este material tiene características deseables como precursor del carbón activado por su bajo contenido de cenizas, alto contenido de volátiles que se traduce en buenas características como adsorbente en la recuperación de oro.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. ADSORCIÓN

La adsorción es un fenómeno de superficie que involucra la transferencia de masa del adsorbato (gas o líquido) a la superficie de un sólido (adsorbente). Este proceso ocurre en la región interfacial, en tres etapas consecutivas (Figura 2.1). En la primera etapa (difusión externa), el adsorbato se acerca a la superficie externa del sólido, venciendo la resistencia que se encuentra acumulada en una fina película límite alrededor del adsorbente. La superficie externa que expone el sólido es normalmente menor al 1 % del total existente (superficie externa e interna). En la segunda etapa, denominada de difusión interna, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido. Finalmente, en la última etapa, el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente presentándose la adsorción propiamente dicha

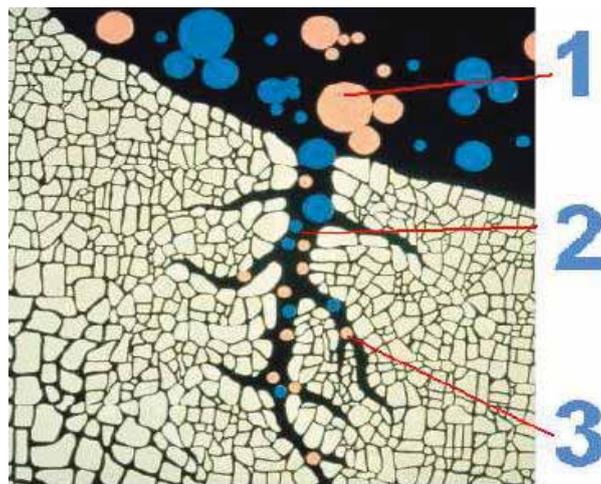


Figura 2.1. Estructura porosa del carbón activado

Fuente: Adaptado de (Norit electronic) versión technical Bulletin, 2012.

La adsorción es un fenómeno dinámico, de forma que las moléculas de adsorbato están continuamente chocando con la superficie del sólido adsorbente, adsorbiéndose parte de ellas. A su vez, continuamente se están desorbiendo las moléculas adsorbidas, por lo que, llega un momento en que cuantitativamente el número de moléculas que se adsorben por unidad de tiempo es igual al de las que se desorben, llegando, de esta forma, al estado de equilibrio dinámico. (Pau Gamarra, 1994).

En este equilibrio puede ocurrir que la concentración de adsorbato en la fase sólida sea mayor que en la fase líquida o viceversa, esta propiedad se puede aprovechar para el uso de la adsorción como técnica de separación y purificación. (Pau Gamarra, 1994)

En la adsorción, uno o más de los componentes del fluido son atraídos a la superficie del adsorbente esos componentes se pueden separar de otros que son menos atraídos a la superficie. La adsorción es de uso común para limpiar fluidos, eliminando componentes de los mismos o para recuperar componentes. (Wankat , 2008)

2.1.1. Tipos de adsorción

Atendiendo a la diferente naturaleza de las fuerzas de atracción adsorbato-adsorbente, puede distinguirse dos tipos de adsorción: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). (Pau Gamarra, 1994)

2.1.1.1. Adsorción física

Este tipo de adsorción se da por fuerzas débiles y, generalmente, no específicas, tales como las fuerzas de van der Waals y de London. Tiende a alcanzar equilibrio muy rápidamente (tiene energías de activación muy bajas) y a ser reversible. Algunos autores distinguen dos tipos de adsorción física, una es la de van der Waals se da cuando la sustancia permanece mayormente en la superficie del adsorbente, p. ej., impurezas en carbón activado y la otra adsorción se da en los casos en los que la sustancia parece penetrar a una profundidad apreciable, p. ej., H₂ en Pt. (Rosas Garcia, 1999)

Por su naturaleza no específica, es posible lograr adsorción sobre una capa adsorbida, ya sea física o químicamente, esto es, la adsorción física puede producir monocapas o multicapas. (Rosas Garcia, 1999)

2.1.1.2. Adsorción química

La adsorción química, también conocida como quimisorción, se produce debido a fuerzas mucho más fuertes, tales como las que producen enlaces químicos covalentes. Es mucho más lenta que la adsorción física y comúnmente es irreversible. La velocidad de adsorción puede relacionarse con la energía de activación para el proceso (después de todo, la quimisorción es una reacción química, por lo cual sigue todas las leyes cinéticas que conocemos). Como ejemplo de un sistema quimisorbido se tiene Tioles de cadena larga adsorbidos sobre oro. A las capas quimisorbidas también se les llama "superficies modificadas". La quimisorción tiene muchas aplicaciones en diseño de electrodos selectivos o específicos para una sustancia. (Rosas Garcia, 1999)

Por la naturaleza específica de las interacciones involucradas, la quimisorción sólo produce monocapas aunque en principio el crecimiento pudiera considerarse quimisorción en multicapas. (Rosas Garcia, 1999)

2.1.2. Factores que influyen en la adsorción de oro

2.1.2.1. Tipo de Carbón

El carbón producido usando diferentes métodos o materiales precursores tienen un rango de propiedades, los cuales afectan la velocidad de adsorción y la capacidad de cargado. En general, los carbones de alta actividad son blandos, debido a una estructura más porosa y extensa la cual reduce la fuerza mecánica del carbón. El tipo de carbón requerido para un proceso en particular depende de muchos factores incluyendo el tipo de proceso de adsorción, la concentración, la velocidad de flujo de la solución/pulpa, la velocidad de producción de oro, la velocidad de atracción del carbón y la severidad de las condiciones del proceso. (Tómala Andrade, 2016)

2.1.2.2. El pH de la solución

Un decrecimiento en el pH de la solución incrementa tanto la velocidad de adsorción y la capacidad de adsorción de oro. El efecto de la velocidad de adsorción es completamente pequeño en el rango de pH aplicado en circuitos de cianuración, con solo una pequeña ventaja de ser aumentado reduciendo el pH. La capacidad de adsorción máxima se da en el rango de pH 9 y 11. (Tómala Andrade, 2016)

Para la adsorción de oro con carbón activado, se recomienda un pH de 10, debajo de estos niveles el cianuro se hidroliza formando ácido cianhídrico (HCN) con las correspondientes pérdidas y posibles problemas de contaminación ambiental. Sin embargo cuando el pH se incrementa demasiado la adsorción de oro en el carbón es definitivamente inhibido. (Asalde Horna, 2010)

En la siguiente tabla se muestra el efecto del pH en la adsorción de oro:

Tabla 2.1. Adsorción de oro a diferente pH con carbón activado de cuesco de palmiste.

Ph	Adsorción Au (%)
10.5	66.87
11.0	62.02
11.5	60.35

Fuente: (Beltrán Torres, 2012)

2.1.2.3. Dosis del adsorbente

(Tómala Andrade, 2016), define que la velocidad de adsorción de oro decrece con el incremento de la densidad de la pulpa, este efecto es atribuido a:

- Decrecimiento de la eficiencia de mezclado que resulta del incremento de viscosidad y decrecimiento de energía por unidad de masa de pulpa.
- Relleno físico de la superficie y poros del carbón por partículas finas de la mena.
- Solución reducida: el radio del carbón a altas densidades de pulpa.

La eficiencia de mezclado puede además ser reducida por el incremento de viscosidad de pulpa causada por cambios en el tipo de mena, antes que como un resultado de un cambio de la densidad de pulpa. (Tómala Andrade, 2016)

Los tipos de mena los cuales producen alta viscosidad de pulpa tienen incluso grandes tendencias a dañar la función, por ejemplo: por relleno de poros de carbón con partículas muy finas. Este efecto es particularmente evidente cuando se trata de menas arcillosas. (Tómala Andrade, 2016)

En la siguiente tabla 2.2 se muestra el efecto de la dosis del carbón activado en la adsorción de oro:

Tabla 2.2. Adsorción de oro a diferente dosis de carbón activado de cuesco de palmiste

Dosis de carbón activado (g/l de pulpa)	Adsorción Au (%)
4.46	95.21
11.16	98.26
15.62	99.24

Fuente: (Beltrán Torres, 2012)

2.1.2.4. Granulometría del adsorbente

Aunque la distribución del tamaño de partícula tiene un efecto significativo sobre el área superficial externa, tiene solo un efecto muy pequeño sobre el área de superficie específica a causa de la altamente desarrollada estructura porosa interna. Como resultado, la máxima capacidad de carbón requerido es independiente del tamaño de partícula. Sin embargo, el tamaño tiene un gran efecto sobre la longitud media de poro dentro de las partículas de carbón y la velocidad de adsorción incrementa con el decrecimiento del tamaño de partícula. (Tómala Andrade, 2016)

Esto es un factor importante en los sistemas industriales de adsorción porque la mayoría opera con una dosis de carbón por debajo de la verdadera capacidad estimada. Los rangos de tamaños de partículas de carbones usados en aplicaciones industriales varían de 1.2x2.4 mm a 1.7x3.4mm. (Tómala Andrade, 2016)

En la siguiente tabla 2.3 se muestra la cantidad adsorbida en función del tamaño de partícula en el proceso de adsorción de oro:

Tabla 2.3. Adsorción de oro a diferente granulometría del carbón activado de cuesco de palmiste

Malla N°	Tamaño (mm)	Adsorción (%)
4x8	4.75 – 2.38	98.63
6x12	3.35 – 1.68	99.56
8x20	2.38 – 0.85	99.82

Fuente: (Beltrán Torres, 2012)

2.1.2.5. Concentración de oro y plata en la solución

La velocidad y el equilibrio de la capacidad de adsorción, ambos se incrementan con el incremento de la concentración de oro y plata en la solución. (Tómala Andrade, 2016)

2.1.2.6. Temperatura

La adsorción implica una relación específica entre las propiedades del carbón activo y el soluto. Por lo tanto, los efectos cuantitativos de la temperatura no son los mismos entre todos los carbones y solutos. El alcance de la adsorción puede verse incrementado con un decrecimiento de la temperatura debido a que las relaciones de adsorción son exotérmicas. Sin embargo, el incremento de la temperatura también incrementa el grado de difusión del soluto en la fase líquida hacia los centros de adsorción, lo que eventualmente conduce a una adsorción mayor. (Universidad de Coruña, 2015)

Se puede afirmar que todos los circuitos de adsorción operan a temperatura ambiente, mientras que la desorción es realizada a temperaturas cercanas al punto de ebullición. (Asalde Horna, 2010).

2.1.2.7. Oxígeno disuelto

Cuando se emplean disoluciones saturadas en oxígeno, la adsorción de oro en carbón activado aumenta, siendo este efecto más importante para disoluciones de baja fuerza iónica, p. ej. establecieron que para disoluciones saturadas en oxígeno (8 mg/l), se produjo una mayor adsorción de oro en el carbón con relación a disoluciones de bajo contenido de oxígeno disuelto (0,8 mg/l) y en menor grado, para disoluciones de elevada fuerza iónica. (Navarro & Wilkomirsky, 1999)

2.1.2.8. Carbón sucio

El carbón sucio, o envenenado, debido a la adsorción, precipitación, o el atrape físico de otras especies y constituyentes de mena pueden tener un efecto adverso sobre la eficiencia de adsorción de oro. (Tómala Andrade, 2016)

2.1.2.9. Concentración de cianuro

La movilidad de los iones parece estar mayormente influenciada por la cantidad de cianuro libre, pues un incremento de este trae como consecuencia un efecto adverso en la capacidad y cantidad de carga. Por otro lado, si el nivel de cianuro libre decae debajo de ciertos límites, entonces el oro no será adsorbido correctamente. (Asalde Horna, 2010) Además si la carga se realiza en presencia de una concentración de cianuro demasiado baja, el carbón no se desorberá fácilmente. Investigadores recomiendan que para concentrados de oro y plata, varía entre 0.2 - 0.7%. de Cianuro de Sodio (NaCN), a fin de mantener una adecuada selectividad y recuperación de oro sobre el carbón y por ende una satisfactoria operación de re-extracción. (Bolívar Grimaldos, 2017)

2.1.2.10. Eficiencia de mezclado

Las condiciones de mezclado tienen un efecto importante sobre la velocidad de adsorción de oro. Este efecto es debido al hecho de que la mayoría de los sistemas de adsorción de carbón son operados en un pseudo equilibrio, por debajo del equilibrio máximo de

cargado, donde la velocidad de adsorción es dependiente de alguna medida de la difusión a través de la capa límite sólido-líquido. Este pseudo equilibrio es atribuido a la proporción de poros que son utilizados dentro del tiempo de residencia operado del sistema de adsorción. Consecuentemente, el grado de mezcla de carbón en la solución (pulpa) debe ser suficiente para mantener el carbón, solución y sólidos suspendidos en una mezcla tan homogénea como sea posible y maximizar la velocidad de transporte de masa de las especies de cianuro de oro a la superficie del carbón, preferiblemente más rápido que la actual velocidad de adsorción en la superficie. (Tómala Andrade, 2016).

2.1.3. Equilibrio de adsorción

(Salager, 1998), La adsorción es el proceso por el cual un átomo o una molécula de sustancia se adhiere en la superficie de un sólido o en la interfase entre dos fluidos. La adsorción es un fenómeno esencialmente bidimensional, en oposición con la absorción que es tridimensional. La adsorción es un medio para neutralizar o satisfacer las fuerzas de atracción que existen en una superficie o una interfase, y que se deben a la discontinuidad en la naturaleza de la estructura. En consecuencia la adsorción produce una disminución de la energía libre interfacial (o tensión si se trata de una interfase fluido/fluido). En los casos que nos interesan, la adsorción del adsorbato a partir de una solución en una interfase sólido/líquido o líquido/líquido existen varios tipos de mecanismos, susceptibles de producir la adsorción:

- Intercambio iónico, es decir el reemplazo de iones adsorbidos en el adsorbente por otros iones. Es el caso por ejemplo de adsorción de amonios cuaternarios en sustitución de iones hidrógeno en el proceso de protección contra la corrosión.
- Emparejamiento iónico, es decir la adsorción de iones en sitios cargados no ocupados. Es el caso de la adsorción de adsorbatos catiónicos o anfóteros sobre los adsorbentes cargados negativamente, en el proceso de suavización de ropa o en la eliminación de electricidad estática del cabello. (Salager, 1998)
- Puente hidrógeno, es decir el proceso clásico de enlace polar entre el hidrógeno de una molécula y un átomo cargado negativamente (O, S) en la superficie, o vice-versa. (Salager, 1998)

- Adsorción por polarización de electrones $\text{Pi}(\pi)$, lo cual ocurre cuando se produce una atracción entre un núcleo aromático y un sitio positivo en la superficie del adsorbente.
- Adsorción por fuerzas de London-Van der Waals, las cuales se producen entre adsorbentes y moléculas no polares, y que son las fuerzas de cohesión de los líquidos orgánicos, a menudo llamadas fuerzas de dispersión porque la frecuencia de oscilación de los electrones que es responsable de estas fuerzas está ligada con el índice de refracción del medio. (Salager, 1998)
- Adsorción por rechazo hidrofóbico, cuando el empaquetamiento de moléculas de adsorbatos a la interfase asegura un enlace lateral entre la cola lipofílica de una molécula y las moléculas vecinas, y permite a la molécula escapar al ambiente acuoso. (Salager, 1998)

Se notará que la adsorción en una interfase agua/gas o agua/aceite se debe a la combinación de varios efectos. Por eso esta es en general mucho más intensa que la adsorción en un adsorbente sólido (aunque no siempre). El proceso de adsorción procede hasta tanto la energía haya alcanzado un mínimo. Cuando todos los sitios del adsorbente están ocupados, o cuando el empaquetamiento de las moléculas adsorbidas produce fuerzas contrarias, la adsorción alcanza el equilibrio. En realidad es un equilibrio dinámico entre el proceso de adsorción y el proceso opuesto llamado desorción, en el cual una molécula adsorbida regresa al seno del líquido. Este equilibrio existe cuando las fuerzas involucradas tienen un carácter físico (algunas Kcal/mol o menos) es decir para la llamada fisisorción. En ciertos casos se produce un enlace químico (decenas de Kcal/mol) entre la molécula adsorbida y el adsorbente; el proceso correspondiente, llamado quimisorción, es esencialmente irreversible. (Salager, 1998)

Para (Salager, 1998) el equilibrio de adsorción se estudia mediante modelos matemáticos llamados isotermas de adsorción.

2.1.4. Isotermas de adsorción

(Oblitas Sotelo & Martínez Aragón, 2012), las isotermas son las representaciones gráficas de las curvas que relaciona la cantidad de soluto adsorbido (g de adsorbato/g de adsorbente) frente a la concentración de adsorbato en la fase líquida (en mg/L o ppm) y en la fase gaseosa (fracción molar o presión parcial). En general, el estudio del

comportamiento de la reacción de adsorción puede ser realizada mediante la identificación de la forma y curvatura de las isothermas de adsorción

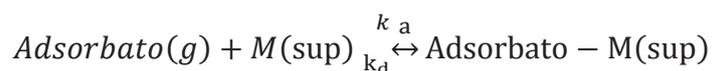
2.1.4.1. Isotherma de adsorción Langmuir

El modelo de adsorción Langmuir supone que la superficie es homogénea, tiene un número específico donde se puede adsorber una molécula, es decir cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura), el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento y todos los sitios son equivalente y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas (Rivas Paredes & Nuñez Longoria, 2014)

La isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad absorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción. La dedujo Langmuir en 1918 empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido (Muños Sánchez, 2011):

- La superficie proporciona cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes.
- Sólo se adsorbe una molécula por cada posición.
- Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí).

(Muños Sánchez, 2011) Langmuir describe el estado de equilibrio como aquel en que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción, el proceso dinámico de adsorción se puede plantear como:



Donde:

k_a Es la constante de velocidad para la adsorción y k_d es la constante de velocidad para la desorción. (Muños Sánchez, 2011)

(Muños Sánchez, 2011) Para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la fracción de recubrimiento θ . Tomando en cuenta que por posición sólo puede adsorberse una molécula como se muestra en la siguiente ecuación:

Donde:

N es el número total de posiciones de desorción en la superficie.

$$\theta = \frac{n^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{n^\circ \text{ posiciones de adsorción (N)}} \quad \text{Ecuación 2.1.}$$

(Muños Sánchez, 2011) En cierto instante t se cumple:

- Número de posiciones de adsorción ocupadas = θN
- Número de posiciones de adsorción libres = $N - \theta N = N(1 - \theta)$.

(Muños Sánchez, 2011) Define que si consideramos una cinética de primer orden respecto a cada miembro, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías, ya que sólo se forma una monocapa.

$$v_a = k_a P(1 - \theta)N \quad \text{Ecuación 2.2.}$$

Según (Muños Sánchez, 2011) la velocidad de desorción será proporcional al número de moléculas adsorbidas:

$$V_d = k_d N\theta \quad \text{Ecuación 2.3.}$$

Se iguala las dos velocidades para expresar el estado de equilibrio donde se obtiene:

$$k_a P - k_a P\theta = k_d \theta \quad \text{Ecuación 2.4.}$$

Si se despeja la fracción de recubrimiento se tiene la ecuación de Langmuir:

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} \quad \text{Ecuación 2.5.}$$

Según (McCabe, W. Smith, & Harriot, 1991), la isoterma de Langmuir está dada por la siguiente ecuación:

$$W = \frac{bc}{(l + Kc)} \quad \text{Ecuación 2.6.}$$

Donde:

W : Es la cantidad de ion metálico retenido por unidad de masa de adsorbente (mg/g).

c : Es la concentración de equilibrio de ion metálico en la fase líquida (mg/L).

b y K : Son constantes del tipo favorable

La ecuación linealizada de la isoterma de Langmuir está dada por:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{bc} + \frac{K}{b} \quad \text{Ecuación 2.7.}$$

Cuando $Kc > 1$, la isoterma es altamente favorable, mientras que cuando $Kc < 1$ la isoterma es prácticamente lineal. Desafortunadamente, la isoterma de Langmuir, que tiene una base teórica sencilla, no permite ajustar bien un elevado número de sistemas de adsorción física. (McCabe, W. Smith, & Harriot, 1991).

Según (Pau Gamarra, 1994) las características fundamentales de esta isoterma son:

- Supone que la adsorción máxima corresponde a la monocapa saturada.
- No considera una distribución de energías sobre la superficie del sólido.
- No tiene en cuenta los fenómenos de migración superficial de las moléculas del adsorbato en el interior de los poros del adsorbente.

2.1.4.2. Isotherma de adsorción Freundlich

La isoterma de Freundlich asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas

adsorbidas (adsorbato) y que a diferencia de Langmuir esta adsorbe en multicapas. (Muños Sánchez, 2011)

Esta isoterma de Freundlich puede obtenerse modificando las suposiciones de Langmuir para permitir diversos tipos de centros de adsorción en el sólido, cada uno de los cuales intervienen con un diferente calor de adsorción, la isoterma de Freundlich no es válida cuando la concentración es muy elevada en adsorción de líquidos, pero suele ser más precisa que la isoterma de Langmuir para concentraciones intermedias. Esta ecuación se aplica normalmente a adsorción de los solutos de disoluciones líquidas sobre sólidos (Izquierdo Sañudo, Peral Fernandez, De La Plaza Perez, & Troitiño Nuñez, 2013)

Según (McCabe, W. Smith, & Harriot, 1991) se define por la siguiente ecuación:

$$W = bc^m \quad \text{Ecuación 2.8.}$$

W: Es la cantidad de ion metálico retenido por unidad de masa de adsorbente (mg/g).

c: Es la concentración de equilibrio de ion metálico en la fase líquida (mg/l).

b: Es el parámetro de la ecuación relacionada con la afinidad del adsorbente por los iones metálicos

m: Es el parámetro de la ecuación relacionada con la intensidad de adsorción, cuyo valor varía entre 0 y 1.

(McCabe, W. Smith, & Harriot, 1991) Define que la ecuación linealizada de Freundlich se expresa usualmente en su forma logarítmica:

$$\log(W) = \log(b) + m * \log(c) \quad \text{Ecuación 2.9.}$$

Es la primera isoterma que se aplicó con buenos resultados en sistemas sólido-líquido y es recomendable, por su sencillez, en modelos cinéticos. (Pau Gamarra, 1994)

Es un modelo de isoterma desarrollado de manera empírica, aplicable a muchos casos, donde la capacidad del adsorbente aumenta exponencialmente con la concentración del adsorbato en solución. El modelo se puede aplicar a casos de adsorción física o química.

Si la afinidad entre adsorbente y adsorbato es lo suficientemente importante como para existir adsorción, luego de etapas iniciales de adsorción. (Illanes Perez, 2016)

2.1.4.3. Isotherma de adsorción Lineal

(Geankoplis, 1998) La isoterma Lineal viene representada por la Ecuación 2.10.

$$Y = KC_f \quad \text{Ecuación 2.10.}$$

Dónde:

C_r: Es la concentración en equilibrio del ion metálico en la fase líquida (mg/L).

K: Es la constante de adsorción, coeficiente de distribución o de partición.

2.1.5. Cinética de adsorción

El efecto del tiempo de agitación o contacto entre las fases sólido-líquido en un proceso de adsorción, es un factor importante que influye en las características de estos procesos, ya que determinan la distribución de equilibrio del adsorbato y adsorbente, estableciendo el tiempo de equilibrio y describiendo su cinética. Existe una gran cantidad de modelos cinéticos reportados en la literatura especializada, sin embargo los modelos cinéticos más probados en estos sistemas son los de pseudo primer orden, pseudo segundo orden. (Vilches Granados, 2013)

2.1.5.1. Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado (Garcia Asenjo, 2014), de modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación dado por (Lagergren , 1898)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 2.11.}$$

Donde:

k_1 (min^{-1}): Es la velocidad de pseudo primer orden

q_e y q_t (mg/g): Corresponden a la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente.

Integrando la Ecuación 2.11 entre las condiciones límites

$q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ cuando $t = t$, se obtiene la ecuación lineal (García Asenjo, 2014):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Ecuación 2.12.}$$

De esta forma, representando los valores de $\ln(q_e - q_t)$ frente a t , se puede obtener el valor de la constante de la velocidad del proceso de adsorción k_1 y la concentración del soluto en el equilibrio (q_e) a partir de la pendiente y la ordenada (García Asenjo, 2014).

2.1.5.2. Modelo de pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química (García Asenjo, 2014). La ecuación de este modelo fue desarrollado por (Ho & McKay, 1999) y se muestra a continuación.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 2.13.}$$

Donde:

k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$): Es la constante de velocidad de pseudo segundo orden.

Integrando la Ecuación 2.13 entre las condiciones límites $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ en el instante $t = t$ se obtiene la Ecuación de forma lineal (García Asenjo, 2014):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ecuación 2.14.}$$

Si se representa t/q_t frente a t se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de q_e y k_2 , respectivamente (Garcia Asenjo, 2014).

2.2. CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado está constituida por una serie de carbones porosos y amorfos; preparados química y físicamente para que tengan un elevado grado de porosidad y una alta superficie específica interna. Estas características le dan la propiedad de atraer y atrapar ciertas moléculas del fluido que rodea al carbón, a esta se le llama “adsorción”. Al sólido que se adsorbe se le denomina adsorbente y a la molécula atrapada, adsorbato. La unión entre el adsorbente y el adsorbato se lleva a cabo por medio de fuerzas de London, que es una clase de las fuerzas de Van der Waals. Éstas son relativamente débiles y por lo tanto son reversibles. (Soto Paredes, 2007)

Como el carbón activado tiene una superficie esencialmente no polar, el agua se adsorbe débilmente, con frecuencia por condensación capilar en los sistemas gaseosos. Eso hace que el carbón activado sea la opción de adsorbente normal que se usa para procesar soluciones acuosas y gases húmedos. (Wankat , 2008)

El carbón activado es considerado un adsorbente muy versátil debido a que el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbónosa pueden ser determinados mediante el control de algunas variables involucradas en la producción para satisfacer necesidades en diferentes aplicaciones tales como la purificación de aguas potables, control de las emisiones de gasolina en automóviles entre otras. (Soto Paredes, 2007)

La industria tiene la posibilidad de preparar estos materiales con una gran variedad de formas físicas tales como polvo, granular, extrusionado, fibra, e incluso tela. Por otra parte, también tiene en cuenta una adecuada selección de la materia prima, el método de

activación, control de las variables del proceso de fabricación y las propiedades adsorbentes del producto. (Soto Paredes, 2007)

El carbón activado puede tener hasta un 97% de carbón, además de hidrógeno, oxígeno, ceniza y a veces nitrógeno. El origen del carbón activado puede ser vegetal o mineral y sus diversas aplicaciones dependen del origen y las distintas formas de obtener el carbón activado. (Soto Paredes, 2007)

En la siguiente tabla se presentan las propiedades del carbón comercial (Haycarb LTD, 2012):

Tabla 2.4. Parámetros del carbón activado comercial

Distribución del tamaño de las partículas (ASTM malla/mm)	6x12(3.35x1.7mm)
Densidad aparente (g/cc)	0.54
Humedad (% peso)	5
Cenizas (% peso)	2
PH	9-10
Dureza N°	100
Área de superficie (m ² /g)	1050
Porosidad(%)	85

Fuente: catálogo Haycarb HR5 ASTM 6/12 A

2.2.1. Estructura y propiedades del carbón activado

La estructura del carbón activado está constituida por un conjunto irregular de capas de carbón, con espacios que constituyen la porosidad. Este ordenamiento al azar de las capas y el entrecruzamiento entre ellas impiden el ordenamiento de la estructura para dar grafito aun cuando se someta a tratamientos térmicos de hasta 3000°C. Es precisamente esta característica del carbón activado la que contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada y al mismo tiempo, accesible para los procesos de adsorción. (Reinoso Rodriguez , 2005).

La superficie específica y las dimensiones de los poros dependen de materia prima y de las condiciones de los procesos de carbónización y activación utilizados. Los tamaños de

poros van desde los más pequeños, llamados microporos (< 2,0 mm.) hasta los meso poros (entre 2.0 y 50.0 mm.) y macro poros (> 50,0 mm.). La selección en el tipo de presentación se basa según el grado de purificación que se requiera. (Reinoso Rodriguez , 2005)

2.2.2. Especificaciones de calidad del carbón activado.

- ***Índice de yodo y área superficial.***

El índice de yodo es un índice del área superficial de un carbón activado. Esto se debe a que el yodo se adsorbe con mucha eficiencia en una capa monomolecular y su tamaño le permite alojarse hasta en los poros más pequeños en los que se lleva a cabo la adsorción. Por lo tanto, la cantidad de yodo adsorbido es proporcional al área del carbón. (Lapo Alberca, 2014). Este método puede utilizarse como la principal herramienta de control de calidad en la producción de carbón activado y de evaluación que puede realizar el comprador. (Lapo Alberca, 2014)

Por otro lado, el índice de yodo disminuye en proporción al grado de saturación del carbón activado. En general, el carbón requiere cambiarse cuando el número de yodo llega al 50% de su valor original; por lo tanto este parámetro puede utilizarse para estimar el tiempo de vida útil que resta a un carbón en uso. (Lapo Alberca, 2014)

- ***Radio medio de poro***

Es función básicamente del tipo de materia prima y se ve poco afectado por las condiciones del proceso. El método analítico para obtener su valor es costoso y requiere de mucho tiempo por tal motivo no es evaluado con frecuencia, aunque los productores de carbón activado reportan su valor en nm. (Lapo Alberca, 2014).

- ***Volumen total de poro***

Esta variable se expresa en cm^3/g y es función tanto del tipo de materia prima, como del grado de activación. Es decir, su valor depende del radio medio de poro y del área superficial del carbón. El método analítico para determinarlo es el mismo que se utiliza en el caso del radio medio de poro y por las razones ya expuestas, tampoco se evalúa con frecuencia. Al igual que el área superficial y que el número de yodo, es un parámetro indicador de la capacidad de un carbón activado. (Lapo Alberca, 2014)

La determinación del volumen de poro está dado por la siguiente ecuación (Ataucuri & Huacarpuma, 2010):

$$Vp = \left(\frac{p1}{p2}\right) \quad \text{Ecuación 2.15.}$$

Donde:

Vp : Volumen total de poro.

$p1$: Peso del adsorbente empapado de agua (g).

$p2$: Peso del adsorbente seco (g).

- ***Densidad aparente***

Es el peso en g/cm^3 de carbón totalmente seco en aire. Es decir, incluye el volumen de los poros y el de los espacios entre las partículas de carbón. Esta variable es la base para determinar el volumen de la pulpa necesaria para contener una determinada masa de carbón activado granular. Su valor determina en gran parte el flujo de agua necesario para lograr un buen retrolavado del carbón. (Lapo Alberca, 2014)

La densidad aparente está dado por la siguiente ecuación (Ataucuri & Huacarpuma, 2010):

$$\rho_a = \left(\frac{m}{v}\right) \quad \text{Ecuación 2.16.}$$

Donde:

ρ_a : Densidad aparente.

m : Masa del adsorbente (g)

v : Volumen ocupado por la muestra (cm^3).

- **Densidad real**

Densidad real es una medida de solamente los sólidos, a pesar de los vacíos internos, y una vez determinado, se puede considerar constante para un determinado material. El volumen puede ser determinado por inmersión de una masa conocida de material en un recipiente de volumen conocido de un líquido humectante. El líquido se debe permitir que penetre completamente el material y desplazar a los gases atrapados. Puede que sea necesario para aumentar la penetración con el vacío o la agitación. (Jimenez Villadiego & Padilla Gonzales , 2010)

La densidad real está dada por la siguiente ecuación (Ataucuri & Huacarpuma, 2010):

$$\rho_r = \left(\frac{p1}{p1 + p2 - p3} \right) \quad \text{Ecuación 2.17.}$$

Donde:

ρ_r : Densidad real.

$p1$: Peso del envase a usar (g).

$p2$: Peso de la muestra del carbón activado (g).

$p3$: Peso final de carbón activado y agua enrasada (g)

- **Porosidad**

La porosidad, una cantidad adimensional, es expresada en porcentaje y se define como la fracción del volumen de una muestra que es ocupada por poro o espacio vacío (Universidad de las Americas Puebla, 2007).

La porosidad se determina por la siguiente ecuación (Ataucuri & Huacarpuma, 2010):

$$\% \text{ porosidad} = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 2.18.}$$

Donde:

ρ_a : Densidad aparente.

ρ_r : Densidad real.

- ***pH***

Los solubles en agua pueden tener carácter ácido o básico. Por ejemplo, en el caso de un carbón que se activa con ácido fosfórico, el producto que sale del proceso de fabricación tiene fosfatos que al disolverse en agua se convierten en ácidos y por lo tanto disminuyen el pH. (Lapo Alberca, 2014)

En otro ejemplo, el carbón activado de cáscara de coco, activado con vapor de agua y sin la intervención de reactivos químicos, contiene sodio y potasio en forma de óxidos que provienen de la misma materia prima; al disolverse en agua, éstos forman hidróxidos que aumentan el pH de la misma. (Lapo Alberca, 2014)

Si el pH del extracto acuoso es igual al del agua que va a tratarse, no ocurre alteración en esta última. Cuando es diferente, solamente se modificará el pH de los primeros litros tratados; sin embargo en algunas aplicaciones es inaceptable esta variación. Para estos casos, algunos fabricantes ofrecen carbones con valores de pH similares al del líquido que va a tratarse. (Lapo Alberca, 2014)

En su defecto, el usuario puede agregar un ácido o un álcali e inundar al carbón activado granular en agua hasta lograr el pH requerido o bien puede lavar el carbón hasta eliminar los solubles que modifican el pH; este último método puede llegar a requerir grandes volúmenes de agua. (Lapo Alberca, 2014)

- ***Humedad***

El agua es uno de los componentes del carbón activado que se evapora cuya presencia influye en los procesos de aprovechamiento del carbón. La determinación de su porcentaje en peso se realiza mediante un análisis inmediato, debido a su rapidez y sencillez. (Serrano Ortiz & Rufo Rodriguez, 2014)

El porcentaje de humedad es determinado con la siguiente Ecuación (ASTM 2867, 2014):

$$\% \text{ Humedad} = \left(\frac{M1 - M2}{M1} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 2.19.}$$

Donde:

M1: Peso inicial de la muestra (g)

M2: Peso final después del proceso de secado (g)

- ***Materia volátil***

Las materias volátiles son desprendimientos gaseosos de la materia orgánica durante el calentamiento. A medida que el carbón se calienta, se desprenden productos gaseosos y líquidos. Los constituyentes son principalmente agua, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfuros de hidrógeno, metano, amoníaco, benceno, tolueno, naftaleno y vapores alquitranes. (Paredes Doig, 2011)

El porcentaje de materia volátil se determina con la siguiente Ecuación (ASTM 5832, 2014):

$$\%Volatiles = \left(\frac{M2 - M3}{M1} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 2.20.}$$

Donde:

M1: Peso inicial de la muestra (g)

M2 : Peso de la muestra seca (g)

M3 : Peso después del tratamiento térmico (g)

- ***Contenido de cenizas totales***

Es el residuo que queda después de calcinar el carbón a 650°C, hasta llegar a peso constante y se expresan en términos de porcentaje en base seca. La cantidad y composición de las mismas puede influir en la adsorción y en ciertas propiedades del carbón activado. Es posible disminuir su presencia en el carbón mediante lavados con ácido, lo que se hace en el caso de los procesos que se ven afectados por ellas. (Lapo Alberca, 2014)

Como ejemplo está el carbón activado granular que se utiliza en la recuperación de solventes del aire. Al tener un menor contenido de cenizas, aumenta su temperatura de ignición, disminuyendo el riesgo de que ésta suceda, debido a que las cenizas son óxidos de sodio, potasio y de otros metales, que actúan como chispa y provocan la ignición de la cama de carbón saturado. (Caracela Yucra , 2017)

En el caso de tratamiento de agua, la desventaja fundamental de las cenizas consiste simplemente en que mientras mayor es su porcentaje, menor es la cantidad de carbón realmente efectivo. (Lapo Alberca, 2014)

El porcentaje de cenizas se determina por la siguiente ecuación (ASTM 2866, 1999):

$$\%Cenizas = \left(\frac{M4}{M2} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 2.21.}$$

Donde:

M2: Peso de la muestra seca (g)

M4: Peso final después del tratamiento térmico (g)

- ***Carbón fijo***

El carbón fijo es la parte no volátil y que queda en estado sólido. Se encuentra en el residuo de carbón que queda en el crisol luego de determinar la materia volátil. Si a este residuo se le restan las cenizas se obtiene el carbón fijo, por lo que generalmente el porcentaje de carbón fijo no se obtiene pesando el residuo, sino por diferencia una vez conocidas la humedad, las cenizas y las materias volátiles. (Paredes Doig, 2011)

Según la (ASTM., 1981), define la siguiente Ecuación 2.22 para la determinación de carbón fijo:

$$\%Carbon\ fijo = 100\% - Humedad(\%) - materia\ volatil(\%) - cenizas(\%) \quad \text{Ecuación 2.22.}$$

2.2.3. Pirólisis

Se define como la degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno o con una cantidad limitada del mismo, se producirá gases relacionados con una combustión incompleta. (Salud sin Daño - America Latina)

La pirólisis se lleva a cabo de entre 400-800°C a estas temperaturas los residuos se transforman en gases, líquidos y cenizas sólidas denominadas coque de pirólisis. Las proporciones relativas de los elementos producidos dependen de la composición de los residuos, de la temperatura y tiempo que esta se aplique. Una corta exposición a alta

temperaturas recibe el nombre de pirolisis rápida y maximiza el producto líquido, si se aplican temperaturas bajas durante periodos de tiempos más largos predominaran las cenizas sólidas. (Salud sin Daño - America Latina)



Independientemente de la verificación o no de todas estas reacciones cuando la biomasa se somete a un proceso de pirolisis se obtienen productos tales como sólidos (carbón vegetal), líquidos (Bio-aceite combustible), Bio-oil y gases (Combustible gaseoso de bajo o medio poder calórico). (Ataucuri & Huacarpuma, 2010)

2.2.4. Activación

El proceso de activación consiste básicamente en reordenar los átomos de carbono en anillos tipo benceno para lograr una estructura cristalina reticular similar a la del grafito, consiste en multiplicar la cantidad de poros de un carbón dando como resultado una estructura extremadamente porosa de gran área superficial disponible para llevar a cabo el proceso de adsorción. (Ataucuri & Huacarpuma, 2010)

2.2.4.1. Métodos de activación del carbón

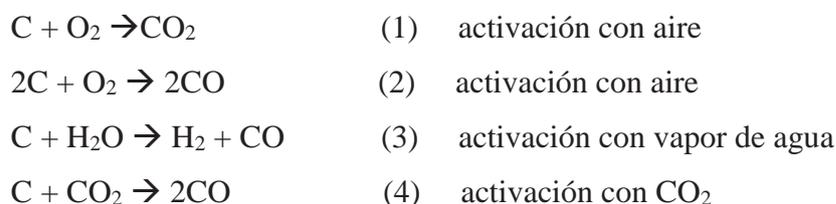
Los procesos de fabricación se dividen en dos, según el tipo de activación: la activación física (llamada también térmica) y la activación química (La chira Martinez, 2010).

2.2.4.1.1. Activación física

La activación física llamada también activación térmica, a pesar de que la activación se produce por la reacción (química) del agente activante (un oxidante como el aire, vapor de agua, CO₂, etc.) con el carbono del material que está siendo activado. Este tipo de activación consta de varias etapas. Así, a veces son necesarios ciertos pretratamientos como la molienda y el tamizado para obtener un tamaño adecuado del precursor. Si el precursor es un carbón coquizable será necesario entonces una etapa de oxidación para eliminar las propiedades coquizables. En otras ocasiones el material de partida es molido

hasta formar un fino polvo, después compactado con algún aglomerante en forma de briquetas y luego vuelto a moler hasta obtener el tamaño deseado. De esta forma se consigue una mejor difusión del agente activante y por tanto una mejor porosidad en el carbón activo resultante. Otra etapa previa a la activación propiamente dicha es la carbónización, en la cual el precursor es sometido a elevadas temperaturas en ausencia de aire, para eliminar las sustancias volátiles y dejar un residuo carbónoso que será el que se someta a la activación. Durante la desvolatilización, la salida de los gases y vapores del precursor produce una porosidad “incipiente” en el carbónizado, la cual se desarrolla aún más durante la etapa de activación. La activación propiamente dicha puede ser un proceso totalmente independiente de la carbónización o llevarse a cabo a continuación de ésta. Consiste en hacer reaccionar al agente activante con los átomos de carbón del carbónizado que está siendo activado; de forma que se produzca un “quemado selectivo” que va horadado progresivamente al carbónizado, generando poros y aumentando la porosidad hasta transformarlo en un carbón activo. Los agentes activantes que se suelen usar son: Oxígeno (raramente a escala industrial) aire, vapor de agua, N₂, CO₂. (Menéndez Dias, 2008)

Según (Menéndez Dias, 2008), estos agentes dan lugar a las siguientes reacciones químicas que eliminan átomos de carbón produciendo así la porosidad:



(López Chalarca, 2013), define que “Las temperaturas óptimas de activación con CO₂ puro se encuentra entre los rangos de 900 y 1000°C en un tiempo de una hora”

2.2.4.1.2. Activación química

Este tipo de activación el precursor se hace reaccionar con un agente químico activante. En este caso la activación suele tener lugar en una única etapa a temperaturas que pueden variar entre 450 y 900°C. No obstante, en este tipo de activación, es necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activo para eliminar los restos del agente activante. Existen numerosos compuestos que podrían ser usados como agentes activantes, sin embargo los más usados industrialmente son el cloruro de zinc (ZnCl₂), el ácido fosfórico (H₃PO₄) y

el hidróxido de potasio (KOH). La activación química con $ZnCl_2$ fue el método más usado hasta 1970, especialmente para la activación de residuos de madera. Su uso, sin embargo, se ha restringido mucho en la actualidad debido a los problemas medioambientales que conlleva el uso del $ZnCl_2$. No obstante algunos países como China aún siguen usando este método para producir carbón activo. La activación química con H_3PO_4 prácticamente ha desplazado al $ZnCl_2$ y los precursores usados en este tipo de activación son en su mayoría, como en el caso del $ZnCl_2$, residuos (Menéndez Dias, 2008)

2.3. LA CASTAÑA

Árbol originario de América del Sur, de la Amazonía de Brasil, Bolivia y Perú, Colombia y Guayana, su nombre comercial es Castaña, nuez de Brasil, nuez de la Amazonía, nuez del Pará y su nombre científico es *Bertolletia excelsa* es un árbol de la familia Lecythidaceae. Árbol de porte muy grande, llegando a medir hasta 60 m de altura. El fuste es cilíndrico, liso y desprovisto de ramas hasta la copa. El fruto es una cápsula, llamada popularmente "coco", esférico y ligeramente achatado, con cáscara dura y leñosa. El peso de cada fruto varía entre 200 y 2,000 gr con diámetro de 10 a 25 cm, un promedio de 18 semillas angulosas de 4 a 7 cm. de longitud, la composición centesimal del fruto está representada por 75% de cáscara y 25% de castaña con cáscara coriácea y rugosa, conteniendo en su interior una almendra blanco-lechosa, recubierta por una epidermis de color marrón. Mayor parte este árbol en el Perú crece en la región de Madre de Dios, toda la producción proviene de árboles silvestres, éstos se encuentran dispersos en la mayoría de los bosques primarios de la Región sin embargo la explotación por la concentración de árboles se realiza principalmente en la Provincias de Tahuamanu y Tambopata. La Producción y rendimiento forestal en Madre de Dios Casi la totalidad proviene de la silvicultura, la Región provee aproximadamente el 99% de la producción nacional la cual fluctúa en 1.8 a 4.5 mil toneladas. (Ministerio de Comercio Exterior y Turismo, 2007)

A pesar de no existir una estadística oficial, se estima que el número de personas involucradas directa e indirectamente en esta actividad oscila entre 15000 y 20000 personas. Es decir, alrededor del 20% de la población de Madre de Dios está vinculada a la actividad castañera, alrededor de 10,000 personas se encuentran ligadas a la cosecha de castaña y una cantidad similar esta involucrada en el proceso de transformación y exportación. (Ministerio de Comercio Exterior y Turismo, 2007)

2.4. EL ORO

2.4.1. Propiedades

El oro se halla en la naturaleza en una proporción bajísima. Es un metal de color amarillo característico, blando, muy dúctil y maleable, pues puede reducirse a láminas hasta una diezmilésima de milímetro de espesor (pan de oro); en la escala de dureza de Mohs está entre 2.5-3 y posee una gravedad específica de 19.3 gr/mlt. Es inalterable frente a los agentes atmosféricos y solo es atacable por muy pocos agentes químicos, como el cloro, el bromo, el agua regia, el mercurio y el cianuro de sodio en presencia de oxígeno. Entre el oro y la plata, existe una serie completa de soluciones sólidas y la mayor parte del oro contiene plata. El oro se distingue de otros sulfuros amarillos (particularmente la pirita y la calcopirita) y de las pajuelas amarillas de mica alterada por su ductibilidad y gran peso específico. Se funde fácilmente a 1063 °C. (Palomino Hidalgo & Ramos Ledesma, 2008)

2.4.2. Yacimiento

Aunque el oro es un elemento raro, aparece en la naturaleza diseminado en pequeñas cantidades. Se halla corrientemente en filones que tienen relación genética con rocas ígneas de tipo silíceo. Gran parte aparece como metal nativo, siendo el telurio y posiblemente, el selenio los únicos elementos que se le combinan en la naturaleza. La principal fuente de oro son los llamados filones hidrotermales de cuarzo y oro, donde junto con la pirita y otros sulfuros, el oro fue depositado por soluciones minerales ascendentes que lo contenían. El oro está simplemente mezclado mecánicamente con los sulfuros y no en forma de combinación química alguna. En la superficie terrestre y cerca de ella, los sulfuros que contienen oro normalmente están oxidados, dejándolo libre y haciendo así su extracción muy fácil. En la mayoría de los filones, el oro está finamente bien dividido y distribuido de forma tan uniforme, que su presencia no puede ser detectada por simple inspección. Los filones que contienen oro, sometidos a la acción del tiempo y meteorizados, liberan el oro o bien queda en el manto del suelo, arenas fluviales, o es arrastrado a los arroyos vecinos. Debido a su gran peso específico, el oro se separa

mecánicamente de los materiales más ligeros, de las arenas y lechos de la corriente. (Palomino Hidalgo & Ramos Ledesma, 2008)

2.4.3. Solubilidad del oro

Para (Swiecki, 2011), este es un problema muy complejo que no puede ser resuelto con una certeza global. Lo que sigue es sólo una visión ancha de las algunas condiciones específicas que pueden ser parte de la oxidación de los yacimientos primarios del oro. El oro se encuentra en la pirita en tres formas:

- (1) Sub-microscópica, en la malla cristalográfica de la pirita
- (2) Como oro nativo en las pequeñas gotas y las masas ramificadas
- (3) Como las masas irregulares, los platos y los granos en las fracturas o cubriendo los cristales de pirita

Los iones Au^{+1} y Au^{+3} son inestables en el agua debido a sus potenciales altos de la oxidación. Los agentes de complejación como $(\text{S}_2\text{O}_3)^{-2}$ o $(\text{CN})^{-}$ o un exceso de Cl^{-} dan complejos solubles del tipo $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-}$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$ y $[\text{AuCl}_2]^{-}$ que hacen el oro muy móvil en la solución. Algunos complejos húmicos tienen la misma facilidad. La acidez (pH) del agua es importante en la solubilidad de los complejos de oro. Bajo las condiciones ácidas, cuando la pirita, la pirrotina y otros sulfuros se oxidan, el oro es más soluble como $[\text{AuCl}_2]^{-}$ y Bajo las condiciones alcalinas el oro es soluble como $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-}$ y $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$. (Swiecki, 2011)

La movilidad del oro se disminuye por la presencia de H^{+} en los ambientes alcalinos y OH^{-} en los ambientes ácidos. La presencia de Fe^{2+} y Mn^{2+} , H_2S o S^{2-} puede precipitar el oro libre, reduciendo grandemente su movilidad. A una concentración alta de Fe^{3+} , el oro presente se retiene en la solución y esta en movilidad. Debe notarse que esto se aplica para Fe^{3+} en la solución; una vez los óxidos hidratados de hidróxidos ya se precipitan éstos no hacen parte en las reacciones de la oxido-reducción. Las sales manganesas solubles probablemente también juegan un parte similar a las sales férricas en las soluciones ligeramente ácidas, neutrales y ligeramente alcalinas. (Swiecki, 2011)

2.4.4. Solución cianurada

En la disolución de sales cianuradas de metales alcalinos y alcalinos térreos en agua, la sal se ioniza y forma el ion cianuro CN^- . Entre las sales más usadas a nivel industrial se cuentan los cianuros de sodio, potasio y calcio, los cuales se comercializan ampliamente en forma de sal pura. Una vez disuelto, el ion cianuro se coordina con el oro por medio de intercambio electrónico. El modelo más aceptado para el mecanismo de adsorción es la ocurrencia de una reacción electroquímica. (Pazmiño Ayala, 2007)

El oxígeno es necesario para la formación de la especie aurocianurada como lo explica la siguiente expresión, conocida como la ecuación de Elsner (Pazmiño Ayala, 2007):



El producto de esta reacción es denominado solución cianurada el cual contiene el mineral valioso (oro). Esta solución cianurada puede encontrarse en diferentes concentraciones de oro, dichas concentraciones son dependientes de las variables de operación en la etapa de cianuración. (Pazmiño Ayala, 2007)

2.4.5. Minería en el Perú

Las exportaciones de oro ascendieron a US\$ 7,979 millones al cierre del 2017, lo que le permitió a este metal posesionarse como el segundo producto de exportación del Perú (Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía, 2018). Las exportaciones mineras sumaron un total de US\$ 27,159 millones, cifra que representó alrededor del 60% de las exportaciones totales del Perú que llegó a los US\$ 44,918 millones. El gremio minero explicó que las exportaciones auríferas representaron el 29% de las exportaciones mineras, a su vez las exportaciones de oro representó el 18% de las ventas totales del Perú al mercado internacional, las cuales sumaron US\$ 44,918 millones. De esta manera, el oro se ubicó como el segundo producto de exportación del país. (Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía, 2018)

Los principales mercados destino de las exportaciones de oro peruano fueron Suiza, Canadá, Estados Unidos, India y Reino Unido, ya que la producción

aurífera nacional fue de 151 toneladas en el año 2017. (Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía, 2018)

2.4.5.1. Pequeña minería y minería artesanal

Según la Ley N° 27651 de Formalización y Promoción de la Pequeña Minería y Minería Artesanal, promulgada el 19 de abril de 2002 para ser considerado pequeño minero es necesario no exceder el área de dos mil hectáreas y no debe producir más de 150 TM por día; en cambio para ser minero artesanal, el área de explotación no debe exceder las mil hectáreas. El minero artesanal se debe dedicar permanentemente a la minería y ésta debe ser su sustento principal. No debe producir más de 25 TM por día, y tener técnicas de explotación manuales y básicas, como lampas, picos combas, barretas, cinceles carretillas, carros mineros zarandas, quimbaletes, maritatas, tolvas, perforadoras eléctricas y bombas eléctricas de baja potencia. (Buezo de Manzanedo Duran , 2005)

Las regiones en donde se desarrolla la explotación minera artesanal de oro tienen yacimientos de distintas características. En la región de Madre de Dios, por ejemplo, las operaciones mineras se ubican principalmente en las localidades de la Llanura y el tipo de yacimiento es aluvial principalmente. En el eje Nazca Ocoña, la mineralogía se desarrolla en filones o vetas de espesor reducido y alta ley. En Puno, existen yacimientos primarios de tipo veta y mantos, y yacimientos secundarios denominados placeres. Finalmente en La Libertad, los yacimientos son de tipo filoneo o aluviales (Buezo de Manzanedo Duran , 2005)

En la tabla 2.5 se muestra los departamentos del Perú, la explotación de la pequeña minería y minería artesanal según tipo de yacimiento que se encuentra. (Buezo de Manzanedo Duran , 2005)

Tabla 2.5. Regiones de explotación pequeña minería y minería artesanal según tipo de yacimiento

Región	Provincia	Asentamientos mineros	Tipo de yacimiento
Madre de Dios	Cuencas de los rios Huaupetue y Madre de Dios	Tres Islas, La pastora, Laberinto, Colorado, San Juan	Aluvial
Ica	Nazca	El ingenio-Tulin, Sol de Oro, Vista alegre	Filoneado
	Palpa	Saramarca, Pampa Blanca, Rio Grande	Filoneado
Arequipa	Caravelí	Huanu Huanu, Mollehuaca, Chaparra, Quicacha	Filoneado
	Condesuyoa-Acari	Acari, Eugenia, Cerro Rico	Filoneado
	La Joya	La Joya, Los Incas	Filoneado
Ayacucho	Sancos	Pullo, Relave, Santa Filomena, San Luis, Santa Ana, Santa Rosa, Millonaria, Santa Rita, Convenio, Jaqui, Filomena	Filoneado
	Lucanas	Huanca, Otocha, Chavincha	Filoneado
Puno	San Antonio de Putina	Ananea, La Rinconada, Cerro Lunar, Ancoccala	Filoneado
	Sandia	San Antonio del Oro, Yanahuaya, Masiapo.	Aluvial
La Libertad	Pataz	Pataz, Retamas, Parcoy, Buldibuyo	Filoneado y Aluvial

Fuente: (Buezo de Manzanedo Duran , 2005)

2.4.6. Etapas del proceso extracción del oro

Proceso de recuperación de oro mediante carbón activado (Asalde Horna, 2010) la aplicación de los últimos avances en la metalurgia del oro y la plata han sido de gran importancia para el desarrollo de la minería aurífera, ya que los nuevos métodos investigados han permitido el tratamiento de yacimientos cuya explotación en el pasado se consideraba antieconómica. Una de las aplicaciones, lo constituye precisamente el uso del carbón activado a partir de soluciones cianuradas. El proceso general se puede resumir en las siguientes etapas:

- **Lixiviación:** Por agitación o en pilas.
- **Carga:** Adsorción con carbón activado de oro o de plata de la solución rica cianurada.

- **Descarga:** También llamada elusión o desorción de oro o de plata del carbón en una solución más concentrada.
- **Regeneración:** Restitución de propiedades originales del carbón.
- **Producción de oro metálico:** Mediante técnicas de electro deposición o cementación del oro de la solución concentrada (desorbida).

La solución estéril se recicla a la etapa de desorción o se descarta después de un cierto número de desorciones, dependiendo de su contenido de impurezas. (Asalde Horna, 2010)

2.4.6.1. Lixiviación

La metodología que se emplea para procesar el mineral es la Lixiviación por Cianuración. El tratamiento metalúrgico de las menas de oro está basado principalmente en las propiedades inusuales del oro nativo y sus posibles aleaciones con plata (electrum). Esto es por su alto peso específico comparado con los de la ganga asociada y por otro lado se basa en que el oro nativo, plata o distintas aleaciones entre estos, son solubles en soluciones cianuradas alcalinas diluidas. (Asalde Horna, 2010)

Una de las variables importantes en la cianuración es el pH, este se debe mantener en un rango de 9,5-10,5 sobre todo para no perder cianuro como gas cianhídrico y retardar la cinética de la lixiviación. (Asalde Horna, 2010)

2.4.6.2. Adsorción de oro con carbón activado

El licor lixiviado es generado en la mayoría de las operaciones de lixiviación en pilas de minerales con baja ley de oro y están prácticamente libres de sólidos suspendidos. En tales operaciones la solución rica (licor lixiviado clarificado) es circulada a través de columnas empaquetadas con carbón activado en contracorriente. La operación es esencialmente similar al proceso de intercambio de las partículas de carbón en las columnas. Regularmente se usan una serie de columnas. (Asalde Horna, 2010)

En una operación típica de adsorción, las soluciones provenientes de la pila se hacen pasar a través de 5 ó 6 columnas en serie, cada una de estas conteniendo la misma cantidad de carbón. La primera columna que se contacta con la solución es retirada periódicamente del circuito una vez que el carbón se ha cargado, colocándose posteriormente en el último lugar con carbón fresco mientras que las restantes avanzan un lugar en la serie este sistema

de operación en contracorriente permite un mejor aprovechamiento de la capacidad adsorbente del carbón. (Asalde Horna, 2010)

2.4.6.3. Desorción del oro

Las técnicas de desorción aplicadas en la actualidad permiten obtener una recuperación de oro y plata desde el carbón en forma efectiva y práctica. La selección del método de desorción depende de las condiciones de la planta. En plantas pequeñas el rendimiento de la desorción atmosférica es buena, requiere menos equipos con bajo capital y costo de operación. En cambio en plantas donde el tonelaje tratado es grande, se requiere que el tiempo de tratamiento sea corto (6- 10 h máx.) por lo que la desorción a presión con cianuro cáustico o uso de alcohol serán los más adecuados. (Asalde Horna, 2010)

Existen muchos procedimientos entre ellos:

- **Procedimiento Zadra.**

Este proceso fue desarrollado por Zadra en la US Bureau of Mines, mediante este método el carbón activado es desorbido a presión atmosférica usando una solución conteniendo 0.1% de NaCN y 1% de NaOH. Una cantidad de carbón es circulada a través de recipientes de forma cilíndrica de fondo cónico, previamente lavado con agua y se hace pasar en sentido ascendente; estos recipientes son construidos de acero inoxidable y aislados con fibra de vidrio.

Esta solución es circulada a través de los recipientes que contienen carbón cargado con oro, pasando luego a una celda de electrodeposición, en circuito cerrado que se operan en contracorriente. El proceso requiere un tiempo total entre 24 - 60 horas dependiendo de la calidad del carbón y de la eficiencia del circuito de electro obtención, que opera en presión atmosférica y la temperatura es mantenida entre 95°C esta temperatura está limitada desde luego por el punto de ebullición de la solución. Los principales parámetros en este proceso son:

La temperatura se mantendrá por encima de 95°C para la obtención de un rendimiento efectivo de elusión, el cual de la solución será de 2 volúmenes de cama por hora, lo que asegura una transferencia adecuada de la desorción del carbón cargado y a la vez que asegura un flujo constante y adecuado a través de las celdas de electrodeposición. La composición de la solución de elusión también es importante en el procedimiento Zadra, si no se mantiene un balance de agua y se permite que la fuerza iónica, el nivel de elusión

se retarda en forma seria, a menudo el ión cloruro es un problema en los circuitos Zadra que afecta el rendimiento de la celda. (Cardenas Oré & Espinel Maque, 2016)

- **Procedimiento con Alcohol**

Este proceso con solución alcalina fue desarrollado por Heinen en la U.S. Bureau of Mines, el proceso atmosférico Zadra mejorado es denominado proceso de re-extracción con alcohol. El empleo de alcohol para este proceso necesita de una aireación, esto con el fin de dejar escapar un crecimiento excesivo del vapor de alcohol volátil. En USA el uso de este proceso consta de uno o más reactores de re-extracción de acero de un circuito cerrado con electrodeposición. La cantidad de alcohol del total de la solución está entre 10 - 20% (etanol o metanol) 1% de NaOH y 0.1% NaCN y es mantenido a un promedio de 80°C en la re-extracción. Este proceso requiere de un equipo de depuración de gas esto con el fin de recuperar los orgánicos vaporizados. El costo en el gasto de alcohol llega a ser elevado si este no es recuperado adicionalmente, se necesita una etapa de regeneración da vapor, esto con el fin de remover el alcohol del carbón. Se ha comprobado que la actividad es bastante reducida si el alcohol no es desprendido de este. 24 La ventaja de la desorción con alcohol es la reducción en tamaño de la sección stripping. La mayor desventaja de este proceso es el riesgo a incendios y los asociados a altos costos de operación debido a las perdidas por volatilización del alcohol. Algunas reglas de seguridad han sido incorporadas en el diseño de estos circuitos a fin de minimizar los riesgos de incendios, y una instalación de un sistema de recuperación efectivo de vapor es esencial para mantener el balance económico. Esta técnica permite que el carbón no requiera frecuente regeneración. La MicromResearch ha desarrollado un nuevo proceso de re-extracción con alcohol. Este proceso emplea el principio de acondicionamiento del carbón en una solución de cianuro alcalino fuerte seguido por la desorción - destilación en una columna de fraccionamiento, usando metanol como el agente desorbente. (Cardenas Oré & Espinel Maque, 2016)

- **Procedimiento Zadra Presurizado**

Este proceso fue desarrollado por Potter en la U.S. Bureau of Mines, la versión presurizada del procedimiento Zadra surgió como una necesidad para reducir los tiempos requeridos en el sistema a presión atmosférica, a raíz de la alta dependencia encontrada de la desorción con la temperatura. Este proceso es operado de 120 a 150 °C, además de una presión de 350 - 550 Kpa (50 - 80 psi) para evitar el relampagueo con lo cual se logra una eficiente elusión del oro al cabo de 8 - 12 horas. En cuanto a su composición varía considerablemente 1 % NaOH y 0.1 - 0,2 % NaCN el cual es el punto de inicio, estas

concentraciones pueden ser variadas sin alterar. El carbón cargado con oro a partir del zarandeo de recuperación de carbón es colectado en uno de los dos tanques de almacenamiento de carbón. Se agrega agua por la parte inferior del tanque de almacenamiento, esto ayuda a remover astillas de maderas y plásticos a partir del carbón antes que entre al reactor de re - extracción. El carbón es removido en un bach por una bomba impeler ahuecada un reductor accionado con agua hacia la columna de re-extracción. El carbón es muestreado según ingresa a la columna de re- extracción. La transferencia de carbón es controlada manualmente por el operador. Las zarandas son montadas en la parte inferior y en la descarga del tanque para tener el carbón pero permite fluir la solución. Durante la re-extracción, la solución barren fluye a través de la parte inferior a una velocidad controlada y descarga en la parte superior. El calentamiento y enfriamiento de solución es efectuado en un intercambiador de calor.

- **Procedimiento Anglo Americano**

Desarrollado en la Anglo American ResearchLab por Davidson en Sud Africa, la dificultad de este proceso es que incluye un lavado ácido (HCl) antes del ciclo de elusión. Este lavado ácido es efectuado en el reactor de reacción, por consiguiente requiere una consideración de materiales especiales y la prohibición de más tuberías y entrelazamiento para evitar la mezcla del ácido y cianuro. El proceso AARL también no permite reciclar las soluciones de re- extracción y esto es interpretado como muy costoso. Se espera que esta disminución disipara algo de estas concepciones. El tanque de almacenamiento es descargado por gravedad hacia la columna de re-extracción. Las columnas son construidas mediante un diseño de tapa “inchable” en la parte inferior. Una zaranda es usada en la parte superior. La 27 primera etapa del proceso AARL incluye un lavado ácido con 3 % HCl a 90°C. La solución más ácida es calentada y contactada en el carbón durante 30 a 60 minutos. Después del lavado ácido, el ácido es drenado y el carbón es lavado con agua durante aproximadamente 1 hora. Después del lavado y drenado se lleva a cabo una etapa de pre-remojada. Una solución conteniendo 5 % de NaCN y 1 % de NaOH a 90°C es introducida en el reactor. La elusión es llevada a cabo a 120°C y bajo 100 kPa de presión. El carbón es desorbido a menos de 100 g/t durante el proceso. El calor para el sistema es suministrado desde un sistema térmico de petróleo como combustible. La elusión es efectuada en un sistema de flujo hacia arriba. El flujo hacia abajo está siendo practicado en varias plantas y da cuenta que elimina el problema de obstrucción de la zaranda con plásticos y pedazos de madera. La solución cargada se

somete a electrodeposición para la recuperación final, fundición y refinación. (Cardenas Oré & Espinel Maque, 2016)

- **Desorción Orgánica**

La Bureau of Mines de Estados Unidos que originalmente desarrolló el método de desorción con solución caústica caliente, también perfeccionó un nuevo método que usa una solución con 20% de alcohol NaOH para desorber el carbón cargado a 80°C en solo 5 o 6 horas. Se demostró que el etanol es ligeramente más efectivo que el metanol, el cual es mas efectivo que el isopropanol. En Australia se ha desarrollado otro método interesante de desorción. Este sistema usa el principio de acondicionamiento del carbón en una solución alcalina de cianuro (5% NaCN-1%NaOH) seguido por la desorción por destilación en una columna defraccionamiento, usando el carbón como relleno de la columna y el metanol como el agente desorbedor. El proceso se completa en el tiempo de 15 a 20 horas a 65 - 90°C. Si bien el uso del alcohol permite acelerar la cinética de desorción a presión atmosférica, el peligro de incendios asociados con el alcohol requiere de precauciones extras de seguridad que incluyen el uso de recipientes cerrados. Como los requerimientos de presión y de materiales para la desorción a presión (aproximadamente 50 PSI y acero inoxidable) no son costosos, la desorción a presión es más recomendable que la desorción orgánica. (Cardenas Oré & Espinel Maque, 2016)

2.4.6.4. Regeneración

El carbón activado tiende normalmente a disminuir su eficiencia de adsorción, por lo que es muy importante controlar continuamente la calidad de carbón. Esto se aprecia muy claramente al analizar los valores de oro en la solución barren, pues se observa que los valores de oro se van incrementando paulatinamente de manera continua. (Asalde Horna, 2010)

Afortunadamente las propiedades del carbón pueden ser restituidas por efectos de una reactivación de las propiedades originales. La reactivación del carbón activado constituye uno de los más importantes aspectos para el buen rendimiento de una planta.

Durante el ciclo de adsorción, varias especies orgánicas son adsorbidas por el carbón, las que son a veces extraídas por la solución eluente. Se ha encontrado que el carbón adsorbe además de oro y plata, materiales orgánicos y pequeñas cantidades de sulfuro de hierro, carbonatos, hidróxidos etc. Por ello es importante que la capacidad de carga del carbón

desorbido sea restaurada a su capacidad original. Los Microporos constituyen los principales lugares de adsorción y tienden a ser cargados con altas leyes de oro y plata, comparándolos con los mesoporos y los macroporos. Por otro lado los mesoporos y macroporos capturan iones de alta masa molecular y como resultado hay una declinación en la eficiencia de adsorción. (Asalde Horna, 2010)

2.4.6.4.1. Regeneración química

Puede realizarse por los siguientes procesos:

- Lavado simple con agua o lavado con vapor, con la finalidad de eliminar las lamas de los poros antes de la elusión. (Asalde Horna, 2010)
- Lixiviación con ácido clorhídrico (HCl) diluido (3%) a 90 °C. lo que ayuda a eliminar la sílice y el calcio del carbón. Los precipitados de carbonatos y/o sulfatos de calcio atrapados en los poros del carbón afectan negativamente la capacidad de carga del carbón. Los carbonatos son consecuencia de la reacción de la cal que se utiliza para regular el pH. El carbonato al precipitarse en la superficie del carbón forma una capa delgada como una película que prácticamente elimina el contacto entre el carbón y la pulpa o carbón y solución desorbente con lo cual disminuye drásticamente la capacidad del carbón. (Asalde Horna, 2010)

En el lavado ácido del carbón, se debe tener presente las precauciones del caso debido a formación de ácido cianhídrico (HCN) por la presencia de cianuro libre en los poros del carbón. En ciertos casos se prefiere ácido nítrico. (Asalde Horna, 2010)

2.4.6.4.2. Reactivación térmica

Los métodos químicos pueden devolver la actividad a un carbón agotado y remover o recuperar algunos productos adsorbidos por el mismo. Sin embargo, la regeneración química puede restaurar solo parcialmente la actividad del carbón y lo reactiva insuficientemente, inclusive en muchos casos solo en porciones de ciclos de operación efectiva, mientras que la regeneración térmica puede ser aplicada en procesos completos de trabajo y permite una reactivación altamente eficiente dejando los carbones en condiciones muy parecidas a los carbones nuevos. La reactivación térmica consiste en someter al carbón activado a un calentamiento gradual y en forma indirecta hasta la temperatura de 700°C con un corto tiempo de retención a esta temperatura. (Asalde Horna, 2010)

Se debe evitar que el carbón combustione para no permitir la formación de cenizas que ocasionaría la pérdida de carbón activado. (Asalde Horna, 2010)

2.4.6.5. Producción de oro

Mediante técnicas de electro deposición o cementación del oro de la solución concentrada (desorbida). (Asalde Horna, 2010)

2.4.6.5.1. Electrodeposición

La solución producto de la desorción conforma un circuito con las celdas electrolíticas con cátodos de lana de acero de donde son recuperados por dilución del fierro con ácido sulfúrico, enviándose a fundición el producto sólido. En este proceso los desechos de la solución de ácido sulfúrico se neutralizan con soda cáustica. (Varillas Sánchez, 2014)

La electrodeposición es una práctica conveniente para la recuperación de los metales preciosos contenidos en la solución cianurada proveniente de la etapa de desorción pues la solución pregnant tiene altos niveles de concentración de oro y es una solución limpia. Como en cualquier otro proceso de electrodeposición, las reacciones de oxidación tienen lugar en el ánodo y generan electrones, los cuales son consumidos en el cátodo para depositar metal. (Lazaro Yachachin, 2006)

Reacciones paralelas involucran la deposición de metales como el oro, la plata, cobre y desprendimiento de hidrógeno en el cátodo. Estudios de galvanotecnia confirman que el incremento del área catódica por unidad de volumen de electrolito incrementa la velocidad de deposición mejorándose más aun con agitación. Las celdas más usadas para la electrodeposición pueden ser clasificadas según su forma en: celdas cilíndricas y celdas rectangulares; la diferencia existente entre ambas es el sentido de flujo de la solución. Las celdas rectangulares han probado ser más eficientes que las celdas cilíndricas como se muestra en la figura N°2.2; por ende, el diseño usado generalmente en este circuito es el de las celdas electrolíticas de este tipo. Un circuito de electrodeposición consiste en uno o varias celdas en serie o en paralelo fabricados de acero inoxidable (el cual actúa como ánodo), de fibra de vidrio o polipropileno (que son los más usados). En ellas están suspendidos verticalmente los ánodos (mallas de acero inoxidable) y los cátodos

(generalmente lana de acero). También existen celdas diseñadas para trabajar a alta presión y temperatura y son fabricadas de acero inoxidable; la ventaja del uso de este tipo de celdas es que no se requiere de una etapa de enfriamiento de solución ya que la electrodeposición se lleva a cabo en las mismas condiciones de presión y temperatura que en el reactor de desorción. (Lazaro Yachachin, 2006)

Esto no podría aplicarse en celdas fabricadas de otros materiales debido a que no resistirían las condiciones de trabajo, como por ejemplo una celda fabricada de planchas de polipropileno solo resistiría temperaturas de 60-60°C a presión ambiente. La desventaja de este tipo de celdas es su elevado costo de fabricación y el alto riesgo de incendios y corto circuitos. (Lazaro Yachachin, 2006)

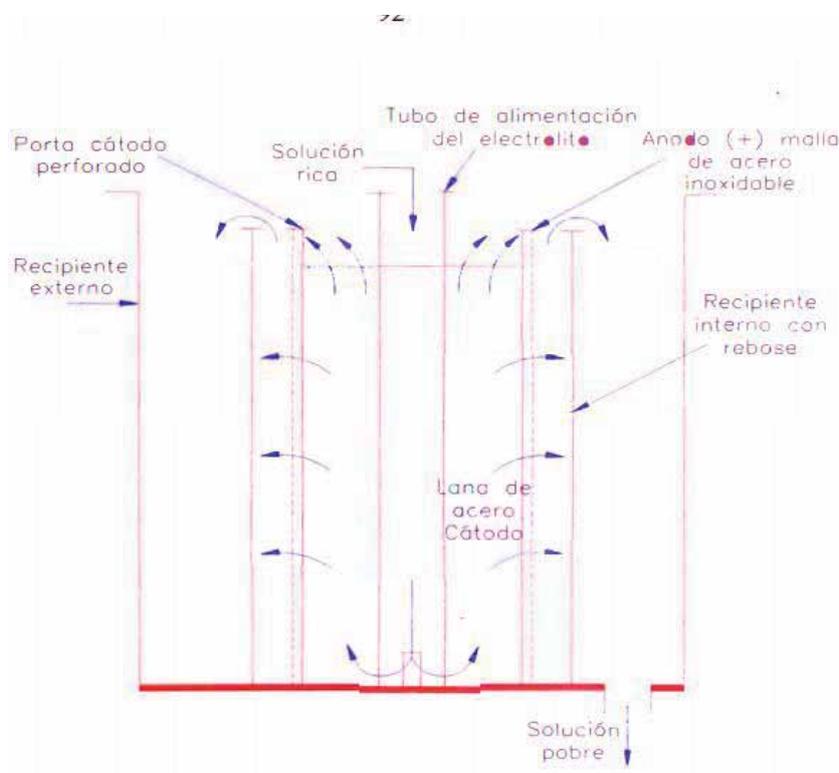


Figura N° 2.2 Celda electrolítica cilíndrica

Fuente: (Lazaro Yachachin, 2006)

2.4.6.5.2. Fundición

Los procesos de desorción y electrodeposición nos da como producto un cemento de oro, plata y otras impurezas (cobre, sílice, plomo, hierro, etc.), las cuales son sometidas al proceso de fundición, las cuales consisten: (Paz Rubio, 1998)

- Se realiza el secado del cemento.

- Se mezcla con carbonato de sodio y bórax para limpiar las impurezas y una pequeña cantidad de sílice para limpiar el hierro. Se realiza la fundición en un crisol a una temperatura superior a los 1000° C. Después de 1 hora, se realiza la colada del fundido en unos moldes de forma rectangular para 10 Kg. de metal. (Paz Rubio, 1998)

- Obteniéndose el bullón de oro.

- El bullón es sometido a la etapa de refinación.

Existen dos formas de refinar el bullón:

- Refinación química y Refinación electroquímica.

En la figura 2.3 Se muestra el diagrama de las etapas de proceso de la extracción de oro en una empresa minera.

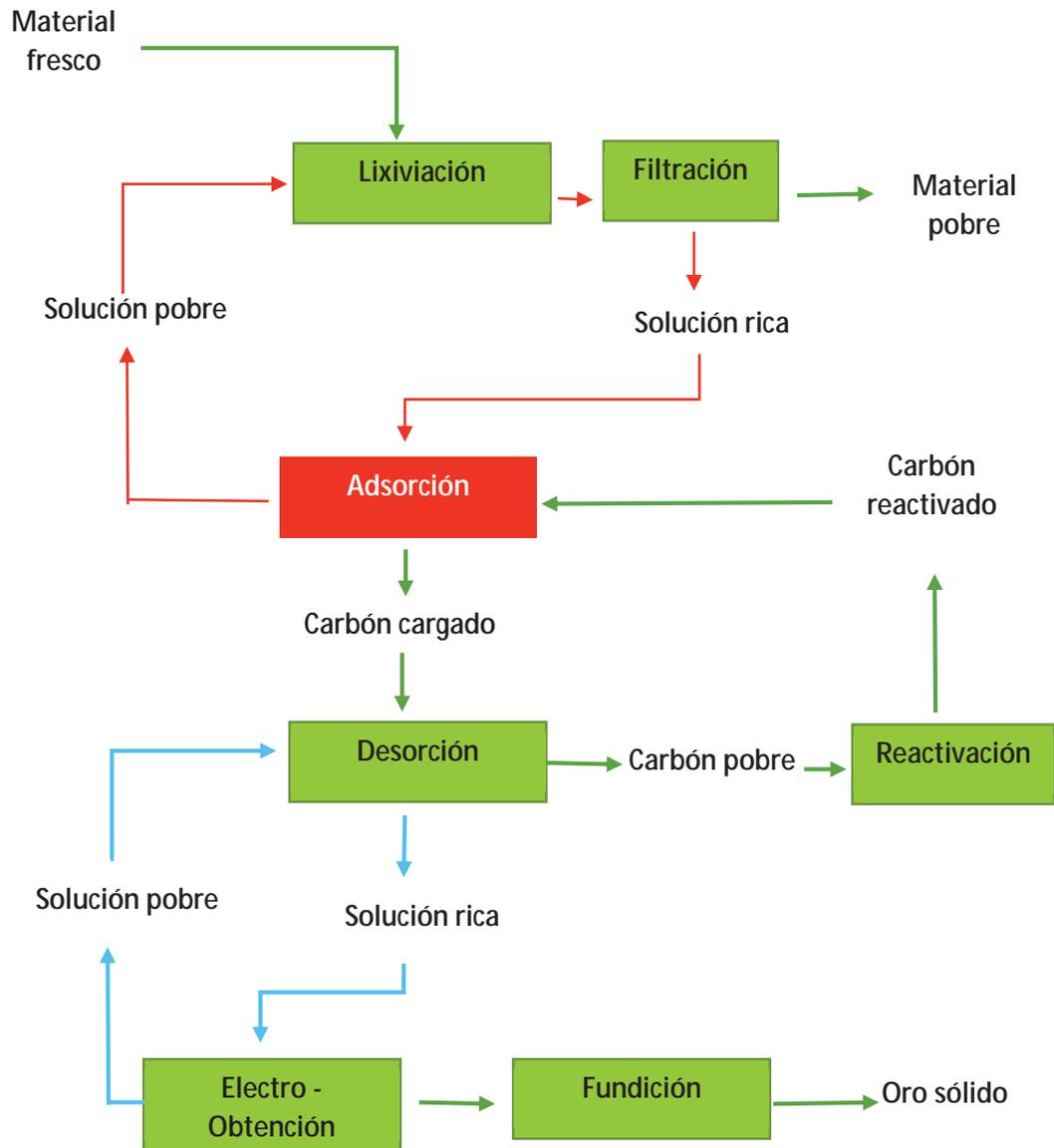


Figura 2.3. Diagrama de flujo de las etapas del proceso de la extracción del oro.

Fuente: (Asalde Horna, 2010)

2.5.DISEÑO FACTORIAL

Los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una respuesta. El efecto de un factor se define como cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor. Con frecuencia se llama efecto principal por que se refiere a los factores de interés primario en el experimento. (Montgomery, 2013)

Se supone que tres factores, A, B, y C, cada uno con dos niveles, son de interés. Al diseño se le llama diseño factorial 2^3 . Las combinaciones de los tratamientos en el orden estándar se escriben a, b, ab, c, ac, bc, y abc. Estos símbolos representan el total de la n observaciones hechas con esa combinación de tratamientos en particular. Cuando se realiza un experimento factorial de dos niveles, por lo general se anticipa el ajuste del modelo de primer orden o un modelo de segundo orden. (Montgomery, 2013)

Existe un método para hacer una réplica de ciertos puntos de un diseño factorial 2^k que ofrecerá protección contra la curvatura de los efectos de segundo orden a la vez permitirá una estimación independiente del error que va a obtenerse. (Montgomery, 2013). El método consiste en agregar puntos centrales en el diseño 2^k . Estos consisten en “n” replicas que se corren en los puntos $x_i=0$ ($i=1, 2, 3, \dots, k$). Una razón importante para agregar réplicas de las corridas en el centro del diseño es que los puntos centrales no afectan las estimaciones usuales de los efectos en un diseño 2^k . Cuando se agregan puntos centrales, se supone que los k factores son cuantitativos. (Montgomery, 2013)

2.6. NORMAS ASTM

Las normas de ASTM (American Society for Testing and Materials), se crea usando un procedimiento que adapta los principios del Convenio de barreras técnicas al comercio de la Organización Mundial del Comercio (World Trade Organization Technical Barriers to Trade Agreement). El proceso de creación de normas de ASTM es abierto y transparente, lo que permite que tanto individuos como gobiernos participen directamente, y como iguales, en una decisión global consensuada. Las normas de ASTM

International se usan en investigaciones y proyectos de desarrollo, sistemas de calidad, comprobación y aceptación de productos y transacciones comerciales por todo el mundo. Son uno de los componentes integrales de las estrategias comerciales competitivas de hoy en día. (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2017)

En la siguiente tabla se muestran los principales parámetros especificados para carbón activado granular y las normas de análisis.

Tabla 2.6. Principales parámetros con los que se especifica un carbón activado granular y normas de análisis

Parámetro	Unidades que se expresa	Rango de valores típicos	Ejemplo de una norma que se aplica
Numero de Yodo	mg/g	500 a 1200	ASTM D-4607
Humedad	%	2 a 15	ASTM D-2867
Ceniza	%	3 a 15	ASTM D-2866
Densidad aparente	g/cm ³	0.26 a 0.65	ASTM D-2854
pH del extracto acuoso	pH	2 a 11	ASTM D-3838
Rango del tamaño de partícula	Malla Estandar america (U.S. Std Stieve)	4x8 a 20x50	ANSI/AWWA B604-90
Volumen total de poro	Cm ³	0.2 a 1.0	ASTM C-699

Fuente: (Hernandez Ruiz, 2012)

CAPITULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Las pruebas de experimentación se ejecutaron en las instalaciones del Laboratorio de Espectrometría del Instituto de Minería y Medio Ambiente de la Universidad Nacional de Ingeniería, Laboratorio de Fenómenos de Transporte y Laboratorio de Materiales de la Escuela profesional de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

3.1. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

3.1.1. Muestra

Para la preparación del carbón activado en este proyecto de investigación se utilizó la cáscara de castaña.

3.1.2. Materiales

- Vasos de precipitados de 250 ml.
- Bagueta.
- Embudo.
- Papel filtro watman #42.
- Probeta de 1000 ml.
- Pipeta de 25 ml y 10 ml.
- Tubos de ensayo de 10 ml.
- Gotero.
- Bureta de 50 ml.
- Papel parafilm.
- Gradillas.
- Guantes.
- Crisol.
- Matraz 125 ml.
- Tamices (#malla 4, 6, 8, 12, 20).

3.1.3. Reactivos

- Gas Nitrógeno.
- Hidróxido de sodio al 10%.
- Agua Destilada.
- Solución Cianurada.
- Carbonato de Calcio.
- Ácido Fosfórico 85%
- Nitrato de plata 0.025 N
- Alcohol 5% v/v
- Jabón de glicerina.
- Yoduro de potasio al 10%.

3.1.4. Instrumentos de medición

- Cronómetro.
- Multímetro Marca Uni-t U33C
- Termocupla.
- Cinta métrica.
- Regulador de presión.
- Rotámetro Marca Flo-Rite 2A12
- Balanza analítica Marca sartorius 2354
- Papel indicador de pH pampeha.

3.1.5. Equipos

- Horno eléctrico.
- Reactor tubular de hierro negro.
- Agitador.
- Molino manual para granos. Marca Corona.
- Estufa.
- Plancha eléctrica con campana extractora de gases.

3.2. METODOLOGÍA

En esta investigación se realizó la caracterización de la muestra (cáscara de castaña), Luego se procedió a la preparación del carbón activado y finalmente se realizó las pruebas de adsorción para determinar la capacidad de adsorción de oro con carbón activado obtenido a partir de la cáscara de castaña.

3.2.1. Caracterización de la muestra (cáscara de castaña)

Los procedimientos utilizados para determinar el porcentaje de : humedad (ASTM 2867, 2014), materia volátil (ASTM 5832, 2014) y ceniza (ASTM 2866, 1999) son:

3.2.1.1.Determinación de humedad.

- Se trituró la muestra (cáscara de castaña) a tamaños más reducidos utilizando un molino de granos y luego se hizo pasar por una malla #4.
- Se tomaron dos crisoles secos y en cada uno se pesó 5 g de cáscara de castaña triturada (M1).
- Los crisoles se colocaron en una estufa a temperatura de 110°C por 1 hora.
- Luego se sacaron de la estufa y se pusieron en un desecador hasta que se enfriaron y se pesaron (M2).
- Finalmente se calculó el porcentaje de la humedad utilizando la ecuación 2.19.

3.2.1.2.Determinación de materia volátil

- Se tomó un crisol con muestra obtenido anteriormente y se puso a un horno a 700°C por 15 minutos.
- Se sacó, se enfrió en el desecador y se procedió a pesar (M3).
- Luego se calculó el porcentaje de material volátil utilizando la ecuación 2.20.

3.2.1.3._Determinación de cenizas

- El otro crisol con muestra fue llevado a un horno a 700°C durante 1 hora.
- Luego se sacó, se puso a enfriar en el desecador y se pesó (M4)
- Posteriormente se calculó el porcentaje de cenizas utilizando la ecuación 2.21.

3.2.1.4. Determinación de carbón fijo

- El carbón fijo se determinó utilizando la Ecuación 2.22.

En el siguiente diagrama de flujo se muestra el proceso de preparación del carbón activado:

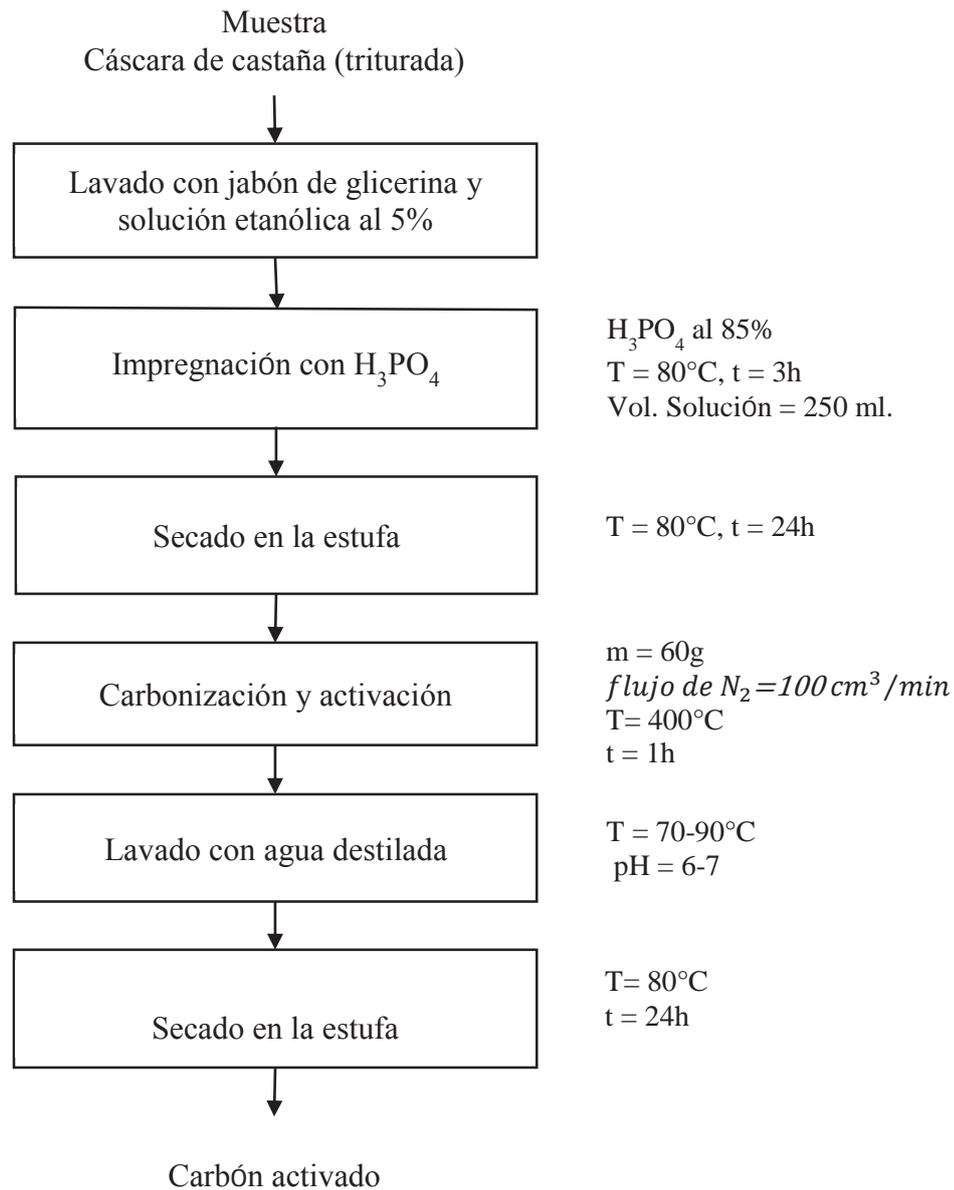


Figura 3.1. Diagrama de Flujo del proceso de preparación del carbón activado

Fuente: (Paredes Doig, 2011)

3.2.2. Preparación del carbón activado

Para una mejor activación de la cascara de castaña se procedió con el acondicionamiento de la muestra con los siguientes procedimientos, la muestra fue triturada a tamaño reducido con un molino de granos (100 gramos), seguidamente fue lavada con agua, jabón de glicerina y con una solución etanólica al 5%. Posteriormente se puso a secar en una estufa a 80 °C durante 1 hora. (Paredes Doig, 2011)

Después de su acondicionamiento se realizaron las siguientes etapas descritas a continuación:

3.2.2.1. Impregnación

Se pesó 60 g de la cáscara de castaña acondicionada. Luego, ésta se impregnó con 250 ml de solución de H_3PO_4 con una concentración conocida, detalladas en la tabla 3.1, la impregnación se realizó a temperatura constante. (Paredes Doig, 2011)

Tabla 3.1. Condiciones de preparación de los carbones activados

Condiciones de preparación	
Agente impregnante	H_3PO_4
Temperatura (°C)	80
Tiempo de contacto (h)	3
Masa del precursor(g)	60
Concentración de la solución (%)	85

Fuente: (Paredes Doig, 2011)

3.2.2.2. Secado

El secado del material impregnado se realizó a la temperatura de 90°C en una plancha eléctrica con campana extractora de gases durante 3 horas, luego se terminó de secar en la estufa a una temperatura de 80 °C por 24 horas. (Paredes Doig, 2011)

3.2.2.3. Carbónización y Activación

El material impregnado seco se colocó en un reactor tubular de fierro negro de 8 cm de diámetro interno y de longitud de 13.5 cm. Al reactor se conectó una termocupla y un multímetro para verificar la lectura de la temperatura en el interior. Luego el reactor se puso dentro de un horno eléctrico de cerámico para proceder a la carbónización. Durante todo el proceso de carbónización se trabajó bajo una atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 100 cm³/min. de N₂. (Paredes Doig, 2011)

La temperatura de carbónización y activación fue de 400°C durante de 1 hora.

3.2.2.4. Lavado y secado

El precursor carbónizado fue lavado varias veces con aproximadamente 250 ml de agua destilada caliente en el rango de temperatura de 70-90°C con agitación constante hasta que el pH de la solución de lavado fue cercana a neutro, en total se realizaron 5 lavados. Luego, se llevó el carbón a secar a la estufa a 80 °C por 24 horas. (Paredes Doig, 2011)

Finalmente el carbón activado se procedió a tamizar utilizando:

Malla 6x12 (pasó por la malla 12 y se retuvo en la malla 6), malla 4x8 y malla 8x20.

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

3.3.1. Porcentaje de humedad

El contenido de humedad se determinó de acuerdo a la norma ASTM (ASTM 2867, 2014)

- En un crisol se pesó 2 g (M1) de muestra de carbón activado.
- Se llevó a la mufla precalentada a 150 °C.
- Luego se procedió a secar por 3 horas y se pesó (M2).

Luego se obtuvo el porcentaje de humedad con la ecuación 2.19.

3.3.2. Porcentaje de ceniza

El contenido de ceniza se determinó de acuerdo a la norma ASTM (ASTM 2866, 1999)

- Se colocó la muestra de carbón activado (M2) en la mufla a una temperatura de 650 °C por 3 horas.
- Se retiró y se dejó enfriar en el desecador.
- Se pesó la muestra (M4).

Luego se obtuvo el porcentaje de cenizas con la ecuación 2.21.

3.3.3. Densidad aparente

Para determinar la densidad aparente se utilizó el siguiente procedimiento (Ataucuri & Huacarpuma, 2010):

- La muestra fue colocada en una probeta hasta enraizar 10 ml. (volumen ocupado por la muestra), luego se pesó la cantidad de muestra en una balanza analítica.
- Los valores de la densidad aparente fueron hallados con la ecuación 2.16.

3.3.4. Densidad real

Se determinó la densidad real mediante el siguiente procedimiento (Ataucuri & Huacarpuma, 2010):

- Se pesó una fiola de 250 mL en un balanza analítica (w_1)
- Se pesó 5 g de la muestra de carbón activado en un balanza analítica (w_2)
- Se colocó la muestra pesada (w_2) dentro de la fiola de 250 ml, se agregó agua destilada hasta la mitad de su volumen (aproximadamente 100 ml), se agitó y se dejó reposar por 24 horas.
- Transcurrido 24 horas se enrasó con agua destilada y se pesó (w_3).

Luego la densidad real se obtuvo con la ecuación 2.17.

3.3.5. Porcentaje de porosidad

Teniendo los resultados de la densidad aparente y la densidad real, se calculó el porcentaje de porosidad de acuerdo a la ecuación 2.18.

3.3.6. pH

El pH del carbón activado se determinó según la norma ASTM (ASTM 3838, 1999).

Se pesó 5 g de carbón en un vaso de precipitado de 250 mL, se añadió 100 mL de agua destilada, se tapó con una luna de reloj y se hizo hervir por 5 minutos en una plancha de calentamiento con campana extractora de gases.

- Se retiró de la plancha y se decantó la muestra durante 10 minutos.
- Se enfrió a temperatura ambiente y se finalmente se midió el pH con papel indicador.

3.4. ENSAYO DE ADSORCIÓN DE ORO

Antes de ser usado el carbón activado, se separó el material fino con el siguiente procedimiento (Beltrán Torres, 2012):

- Se lavó el carbón activado con agua destilada durante 30 minutos, con agitación constante de 489 rpm.
- Se filtró la solución para separar toda partícula fina y el sólido remanente fue retirado .
- Una vez finalizada la etapa de filtración, el carbón activado se colocó en una bandeja y se secó en una estufa a 80°C durante 24 horas.

3.4.1. Determinación de los parámetros de la solución cianurada más influyentes en la adsorción de oro

Se determinaron los parámetros de la solución cianurada que mas influyen en la adsorción de oro, como son la concentración de oro, concentración de plata, cianuro libre y pH.

3.4.1.1. Determinación de las concentraciones de oro y plata

Para determinar la concentración de oro y plata se tomó alícuotas de 10 ml de solución cianurada en tubos de ensayo de 15ml, éstas fueron analizadas en Laboratorio del Instituto de Minería y Medio Ambiente de La Universidad Nacional De Ingeniería por el método de absorción atómica.

3.4.1.2. Determinación de pH

Para la determinación de pH se tomó 100 ml de solución cianurada con una bureta, luego se vertió en un vaso de precipitado de 250 ml y se midió el pH haciendo uso del papel indicador pampeha.

3.4.1.3. Determinación de cianuro libre

Se determinó la cantidad de cianuro libre presente en la solución cianurada mediante el siguiente procedimiento (Pineda Quispe, 2015):

- Se tomó alícuota 5 ml de solución cianurada en un matraz de 25ml.
- Se añadió 3 a 4 gotas de yoduro de potasio al 10%.
- Se enrasó la bureta de 50 ml con solución de nitrato de plata 0.025 N.
- Luego se tituló con solución de nitrato de plata hasta cambio de viraje amarillo opalescente.
- Se anotó el volumen gastado de nitrato plata y finalmente se determinó el porcentaje de cianuro libre con la siguiente ecuación:

$$\%CN = \frac{V * N * me}{Vm} \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

Donde:

V: Volumen gastado de nitrato de plata (mL).

N: Normalidad de la solución de nitrato de plata.

me: Peso equivalente de cianuro de sodio. (g/meq)

V_m: Volumen de la muestra de la solución cianurada (mL).

La tabla 3.2 de muestra el resumen de los datos de la determinación de los parámetros de la solución cianurada más influyentes en la adsorción de oro:

Tabla 3.2. Parámetros de mayor influencia en la adsorción de oro de la solución cianurada

Parámetro	Unidad	Cantidad
Concentración de oro	mg/L	
Concentración de plata	mg/L	
Cianuro libre	%	
pH	Escala	

3.4.2. Determinación de la Dosis de partida de adsorbente

Para determinar la dosis se usó la capacidad de adsorción de un carbón comercial (CalgonCarbón) el cual es 10g Au/kg de carbón. La cantidad de adsorbente se determinó con la siguiente ecuación (Pineda Quispe, 2015):

$$\text{Dosis (g/L)} = \frac{C_{0Au} + C_{0Ag}}{q} \quad \text{Ecuación 3.2.}$$

Donde:

C_{0Au} : Concentración inicial de oro (mg/L).

C_{0Ag} : Concentración inicial de plata (mg/L).

q : Capacidad de adsorción del carbón comercial (mg/g).

3.4.3. Determinación del tiempo de contacto adsorbente/adsorbato mediante ensayos de adsorción

Para determinar el tiempo de contacto necesario se realizaron ensayos de adsorción hasta alcanzar el equilibrio en el proceso. Se usó una solución cianurada con una concentración inicial de 6.89 mg/l, dosis de carbón de 6 g/l, pH 11.5, granulometría 8x20, velocidad de agitación de 489 rpm y a una temperatura ambiente para todos los ensayos de adsorción.

3.4.4. Ensayo de cinética de adsorción

Para la determinación de la cinética de adsorción se siguió el siguiente procedimiento (Navarro & Vargas, 2010):

- Se realizaron 7 ensayos con los siguientes parámetros: dosis de partida 3.2765g/l (Por lo cuál se tomó 0.5175g de carbón activado y 200 ml de solución cianurada para cada ensayo), velocidad de agitación de 489 rpm, temperatura ambiente,

granulometría de 8x20 y a pH de 11.5, (este último se modificó agregando 5ml NaOH al 10%).

- El carbón activado se puso en contacto con la solución cianurada y luego se agitó durante 3 horas.
- Seguidamente se filtró la mezcla.
- Luego se tomaron alícuotas de 10ml y se analizaron en el laboratorio del instituto de minería y medio ambiente de la Universidad Nacional de Ingeniería por el método de absorción atómica.

Tabla 3.3. Matriz para cinética de adsorción

Tiempo (h)	Cf (mgAu/L)	qt (mgAu/g)

El término “qt” se determinó con la ecuación 3.3.

Para determinar el modelo matemático de la cinética de adsorción se ajustó los datos experimentales obtenidos a modelos matemáticos descritos en la ecuación 2.11 y 2.13.

3.4.4.1. Efecto de los parámetros en la cinética de adsorción

3.4.4.1.1. Efecto del pH

Para el estudio del efecto del pH se procedió a realizar pruebas de adsorción a pH de 10.5, 11 y 11.5 y se mantuvo constante los parámetros: granulometría, dosis de carbón y velocidad de agitación. El procedimiento fue el siguiente (Valenzuela & Leobardo, 2007)

- Se pesó en lunas de reloj 6 muestras de 1.2 g de carbón activado (malla 8x20) cada una.

- Se agregó cada muestra a un vaso de precipitado conteniendo 200ml de la solución cianurada.
- Se ajustó el valor de pH a 10.5 agregando 3ml de NaOH al 10% w/v.
- Se reguló la velocidad del agitador mecánico a 489 rpm.
- El tiempo adecuado fue determinada por la cinética de adsorción de la siguiente manera: La primera mezcla (vaso de precipitado más el carbón activado), se detuvo media hora después del inicio, el segundo 1 hora después y así sucesivamente hasta deducir el punto de equilibrio.
- Cada uno de las mezclas fue filtrada y se tomaron alícuotas de 10 mL para su posterior análisis en el laboratorio de espectrofotometría del instituto de minería y medio ambiente de la Universidad Nacional de Ingeniería por el método de absorción atómica.
- Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

El mismo método se utilizó para los valores de pH: 11 y 11.5.

Tabla 3.4. Porcentaje de adsorción a condiciones diferentes de pH

pH 10.5, 11 y 11.5						
Muestra	1	2	3	4	5	6
Tiempo (h)						
Concentración final de oro (mg/L)						
% Adsorción						

3.4.4.1.2. Efecto de la dosis del adsorbente

Para el estudio del efecto de la dosis del adsorbente se procedió a realizar las pruebas a 3 diferentes dosis: 0.5, 3.25 y 6 g/L. Se mantendrá constante los parámetros: granulometría, pH y velocidad de agitación. El procedimiento será el siguiente (Valenzuela & Leobardo, 2007)

- Se pesaron 6 muestras de 0.1 g del carbón activado de granulometría 8x20.

- Se agregó cada muestra a un vaso de precipitado conteniendo 200ml de la solución cianurada.
- Se ajustó el valor de pH a 11.5 con NaOH al 10% w/v.
- Se reguló la velocidad del agitador mecánico a 489 rpm.
- El tiempo adecuado fue determinada por la cinética de adsorción de la siguiente manera: La primera mezcla (vaso de precipitado más el carbón activado), se detuvo media hora después del inicio, el segundo 1 hora después y así sucesivamente hasta deducir el punto de equilibrio.
- Cada uno de las mezclas fue filtrada y se tomaron alícuotas de 10 mL para su análisis en el laboratorio del instituto de minería y medio ambiente de la Universidad Nacional de Ingeniería por absorción atómica.

El mismo procedimiento fue utilizado para dosis de 3.25 y 6 g/L.

Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Tabla 3.5. Porcentaje de adsorción a condiciones diferentes de dosis de carbón activado

Dosis del adsorbente (0.5, 3.25 y 6 g/L)						
Muestra	1	2	3	4	5	6
Tiempo (h)						
Concentración final de oro (mg/L)						
% Adsorción						

3.4.4.1.3. Efecto de la granulometría

Para el estudio del efecto de la granulometría, se procedió a realizar pruebas a 3 tipos de granulometrías (#malla) 8x20, 6x12 y 4x8 (Ortega Arica, 2009). Para cada una de las pruebas se tomaron 6 muestras. Se mantuvo constante los parámetros: dosis de carbón, pH y velocidad de agitación. El procedimiento (Valenzuela & Leobardo, 2007), fue el siguiente:

- Se pesaron 6 muestras de 6 g del carbón activado de granulometría 8x20.
- Se agregó cada muestra a un vaso de precipitado conteniendo 200ml de la solución cianurada.
- Se ajustó el valor de pH a 10.5 de la disolución con hidróxido de sodio.
- Se reguló la velocidad del agitador mecánico a 489 rpm.
- El tiempo adecuado fue determinada por la cinética de adsorción de la siguiente manera: La primera mezcla (vaso de precipitado más el carbón activado), se detuvo media hora después del inicio, el segundo 1 hora después y así sucesivamente hasta deducir el punto de equilibrio.
- Cada uno de las mezclas fue filtrada y se tomaron alícuotas de 10 mL para su análisis en el laboratorio del instituto de minería y medio ambiente de la Universidad Nacional de Ingeniería por absorción atómica.

El mismo método fue utilizado para el carbón con granulometrías de 6x12 y 4x8

Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente.

Tabla 3.6. Porcentaje de adsorción a condiciones diferentes de granulometrías

Granulometría (# malla 8x20, 6x12 y 4x8)						
Muestra	1	2	3	4	5	6
Tiempo (h)						
Concentración final de oro (mg/L)						
% Adsorción						

3.4.5. Diseño Experimental

En el presente estudio se elaboró un diseño factorial 2^3 más tres réplicas de los puntos centrales, con tres variables independientes y dos niveles. En la adsorción de oro con carbón activado obtenido a partir de la cáscara de castaña se ha considerado las variables independientes pH, granulometría del carbón activado y dosis del adsorbente.

Tabla 3.7. Niveles máximos y mínimos

Código	Factor	Unidad	Mínimo	Máximo
A	pH	Escala	10.5	11.5
B	Granulometría del adsorbente	#malla	8x20	4x8
C	Dosis del adsorbente	g/L	0.5	6

Fuente: elaboración propia en base a niveles máximos y mínimos

Para determinar los niveles de los factores que proporcionan una mayor adsorción de oro, se realizaron 11 combinaciones como se muestran en la siguiente tabla 3.8:

Tabla 3.8. Matriz del diseño factorial

Nº	pH	Granulometría	Dosis	X1	X2	X3	X1X2	X2X3	X1X3	q (mgAu/g)
1	10.5	8x20	0.5	-	-	-	+	+	+	Y1
2	11.5	8x20	0.5	+	-	-	-	-	+	Y2
3	10.5	4x8	0.5	-	+	-	-	+	-	Y3
4	11.5	4x8	0.5	+	+	-	+	-	-	Y4
5	10.5	8x20	6	-	-	+	+	-	-	Y5
6	11.5	8x20	6	+	-	+	-	-	-	Y6
7	10.5	4x8	6	-	+	+	-	-	+	Y7
8	11.5	4x8	6	+	+	+	+	+	+	Y8
9	11	6x12	3.25	0	0	0	0	0	0	Y9
10	11	6x12	3.25	0	0	0	0	0	0	Y10
11	11	6x12	3.25	0	0	0	0	0	0	Y11

Fuente: Elaboración propia

La ecuación obtenida es:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3$$

Donde:

Y = Variable de respuesta (q (mg de Au / g carbón activado)).

X1 = pH

X2 = Granulometría

X3 = Dosis del adsorbente (g de carbón activado / L de solución cianurada)

bo, b1, b2, b3, b4, b5, b6 y b7 coeficientes de correlación lineal.

3.4.6. Determinación de la isoterma de adsorción

Para la determinar de la isoterma de adsorción se siguió el siguiente procedimiento (Ortega Arica, 2009):

- Se pesaron 6 muestras (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.2 gramos)
- Se puso cada una de las muestras de carbón activado en contacto con cada muestra de 200 mL de solución cianurada.
- Se procedió a agitar cada una de las 6 muestras a 489 rpm, pH, granulometría y dosis de adsorbente más adecuados obtenidos anteriormente.
- El tiempo de la adsorción para cada una de las mezclas (adsorbente mas solución cianurada) fue obtenido por el tiempo de contacto.
-

Tabla 3.9. Matriz para la isoterma de adsorción

Muestra	Carga de carbón	Volumen (L)	Concentración inicial de solución cianurada (mg/L)	Concentración final de solución cianurada (mg/L)	Capacidad de adsorción del adsorbente (mg/g)
1	0.1	0.2			
2	0.2	0.2			
3	0.4	0.2			
4	0.6	0.2			
5	0.8	0.2			
6	1.2	0.2			

La capacidad de adsorción se determinó con la siguiente ecuación (Ortega Arica, 2009):

$$q_t = \frac{(C_f - C_i)V}{p} \quad \text{Ecuación 3.3.}$$

Donde:

q_i : Capacidad de adsorción (mg/g).

V : Volumen fijo de solución cianurada (L).

C_i : Concentración de oro inicial de la solución cianurada (mg/L).

C_f : Concentración de oro final de la solución cianurada (mg/L).

p : Peso del carbón activado (g)

Los resultados experimentales de las isothermas se correlacionaron con los modelos matemáticos de las isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Lineal. Los parámetros “m”, “b”, “K” y el coeficiente de correlación fueron determinados por las ecuaciones de regresión con Microsoft Excel.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA (CÁSCARA DE CASTAÑA)

Tabla 4.1. Resultados de la caracterización de la muestra (cáscara de castaña)

Muestra	% Humedad	% Materia volátil	% Cenizas	% Carbón fijo
Cáscara de castaña	9.92	84.21	0.84	5.03
Corteza de coco	8.6	79.2	1.4	10.8

Fuente:Elaboracion propia.

La tabla 4.1 muestra que la cáscara de castaña procedente del departamento de Madre de Dios, tiene un contenido de carbón fijo de 5.03%, éste es el más bajo en comparación a todos los materiales precursores estudiados por (Montoya, Gomez, & Aristobulo, 2013), la cual indica que el carbón activado de cáscara de castaña es un material precursor aceptable para la obtención de carbón activado.

El contenido de ceniza de 0.84% de la cascara de castaña es más bajo con respecto al de la corteza de coco 1.4% (Montoya, Gomez, & Aristobulo, 2013), lo que justifica su uso para la preparación de carbón activado.

El contenido de humedad (9.92%) no varía significativamente con la corteza de coco, la cual tiene 8.6% (Montoya, Gomez, & Aristobulo, 2013).

La materia volátil de la cáscara de castaña es 84.21% a diferencia de la corteza de coco, la cual tiene 79.2% (Montoya, Gomez, & Aristobulo, 2013), por tal razón la cáscara de castaña genera una mayor área superficial en su transformación en carbón activado. La cáscara de castaña es uno de los materiales precursores que cuenta con una mayor cantidad de materia volátil en comparación de otros materiales estudiados por (Montoya, Gomez, & Aristobulo, 2013).

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

Tabla 4.2. Resultados del carbón activado de cáscara de castaña

Muestra	Humedad %	Ceniza %	Densidad aparente (g/cc)	Densidad real (g/cc)	Porosidad %	pH
Carbón activado de cáscara de castaña	3.71	23.4	0.43	1.12	61.6	9
Carbón activado comercial	5	2	0.54	-	80	9-10

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 4.2 se puede apreciar que el porcentaje de humedad del carbón activado de cáscara de castaña no difiere significativamente del carbón activado comercial, por lo tanto este valor es aceptable para la adsorción de oro. El carbón activado de cáscara de castaña posee menos espacios libres que el carbón activado comercial.

El carbón activado de cáscara de castaña posee un alto contenido de cenizas con respecto al carbón activado comercial, este valor indica que se volatilizó la mayor cantidad de sustancias orgánicas y la otra parte se transformó en carbón por lo tanto se produjo una disminución de la cantidad de carbón fijo y cenizas.

La diferencia de contenido de ceniza hace que el carbón activado de cáscara de castaña tenga una menor temperatura de ignición respecto al carbón comercial, esta propiedad es muy importante para el almacenamiento del carbón activado.

Se puede apreciar en la tabla 4.2 que no hay diferencia significativa entre las densidades aparentes del carbón activado comercial y carbón activado de cáscara de castaña.

El pH del carbón activado de cáscara de castaña se encuentra en un rango en comparación al carbón activado comercial, esto se debe a la activación química que se hizo con el agente impregnante ácido fosfórico y para las pruebas realizadas.

El porcentaje de porosidad no es muy alta, esto puede ser por la cantidad de ácido fosfórico que se utilizó en la impregnación, la temperatura y tiempo que se utilizó para la activación del carbón a altas temperaturas.

4.3.ADSORCIÓN DE ORO CON CARBÓN ACTIVADO

4.3.1. Parámetros de la solución cianurada más influyentes en la adsorción de oro

Tabla 4.3. Parámetros de la solución cianurada más influyentes en la adsorción de oro

Parámetro	Unidad	Cantidad
Concentración de oro	mg/L	6.8901
Concentración de plata	mg/L	25.8750
Cianuro libre	%	0.12
pH	Escala	9

Fuente: Elaboracion propia.

El cianuro libre se determinó con los siguientes datos

Volumen gastado de AgNO₃: 4.15 mL

Normalidad del nitrato de plata AgNO₃: 0.025 N

Peso molecular CN⁻¹: 26g/mol

Volumen de la muestra de solución cianurada: 5 mL

$$\%CN = \frac{2.15 * 10^{-3} * 0.025 * 26/0.5}{5} * 100 = 0.12\%$$

En la tabla 4.3 se presentan los valores de los parámetros de la solución cianurada que mayor influencia tienen en la etapa de adsorción de oro con carbón activado de cáscara de castaña.

La tabla 4.3 muestra que la solución cianurada tiene una concentración baja de plata respecto a las concentraciones normales en las mineras, por tanto la influencia de la plata en la adsorción de oro con carbón activado es mínima para este estudio.

La cantidad de cianuro libre es baja, por tanto la formación de complejos aurocianuro será menor, esto indica que la adsorción de oro no fue afectada con significancia por este anión.

El pH de la solución cianurada es básico, éste es favorable ya que la adsorción de oro a pH básicos es mayor, se regulo la solución con Hidroxido de Sodio.

4.3.2. Dosis de partida de adsorbente

La dosis de partida del adsorbente que se determinó fue 3.2765 g/L. En este estudio la cantidad de solución cianurada requerida fue 0.2 litros por ende se utilizó 0.5175 g de carbón activado.

4.3.3. Tiempo de contacto mediante ensayos cinéticos

Tabla 4.4. Resultados de la cinética de adsorción de oro con carbón activado

Tiempo	Cf(mgAu/l)	qt(mgAu/g)	% Adsorción
0	6.89	0	0
0.5	4.95	0.59	28.15
1	3.48	1.04	49.46
1.5	3.01	1.18	56.35
2	2.79	1.25	59.44
2.5	2.66	1.29	61.46
3	2.59	1.31	62.37
3.5	2.75	1.26	60.04

Fuente: Elaboración propia.

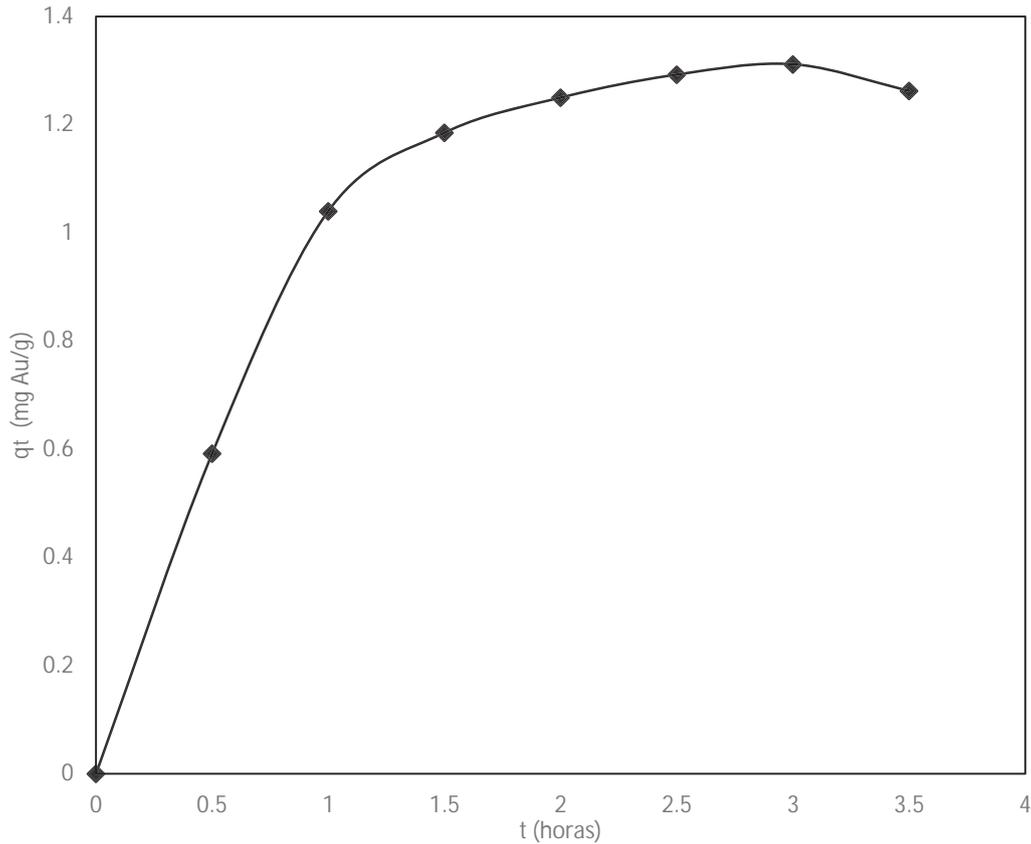


Figura 4.1. Curva cinética del proceso de adsorción de oro con carbón activado

Fuente: Elaboración propia.

Se puede apreciar en la figura 4.1 que se alcanza el equilibrio de adsorción de oro en un tiempo de 3 horas con una capacidad de adsorción de 1.31 mg/g, siendo su eficiencia 62.37%. Transcurrido el tiempo de tres horas la adsorción empieza a decaer produciéndose una desorción, esto se debe al enlace adsorbente – adsorbato débil, característica de una fisisorción.

4.3.4. Cinética de adsorción

Tabla 4.5. Resultados de la cinética de adsorción

Tiempo (h)	Cf (mgAu/L)	qt (mg/g)	% Adsorción
0	6.89	0	0
0.5	4.95	0.59	28.15
1	3.48	1.04	49.46
1.5	3.01	1.18	56.35
2	2.79	1.25	59.44
2.5	2.66	1.29	61.46
3	2.59	1.31	62.37

Fuente: Elaboracion propia.

En la tabla 4.5 se presentan los resultados de la capacidad de adsorción (qt), la eficiencia de adsorción en función del tiempo y la concentración final de la solución cianurada después del proceso de adsorción.

4.3.4.1. Modelo de pseudo primer orden

Tabla 4.6. Resultados de la cinética de adsorción de pseudo primer orden

Tiempo (h)	Cf (mg/L)	qt (mg/g)	ln(qe-qt)
0	6.8901	0	0.365
0.5	4.9509	0.59	-0.16
1	3.4825	1.04	-0.92
1.5	3.0077	1.18	-1.37
2	2.7949	1.25	-1.66
2.5	2.6556	1.29	-1.91
3	2.5929	1.31	-2.05

Fuente: Elaboracion propia.

Los estudios de regresión para el modelo de pseudo primer orden se realizaron con la ecuación 2.12.

Tabla 4.7. Resultado de regresión para la cinética de adsorción de pseudo primer orden

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.97057541
Coefficiente de determinación R ²	0.94201663
R ² ajustado	0.93041996
Error típico	0.24093299
Observaciones	7

Fuente: Elaboracion propia.

Tabla 4.8. Análisis de varianza de la cinética de adsorción de pseudo primer orden

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	4.71539057	4.71539057	81.2316208	0.00028077
Residuos	5	0.29024354	0.058048707		
Total	6	5.00563411			
	Coeficientes	Error típico			
Intercepción	0.13002556	0.16416816			
Variable X 1	-0.82074797	0.09106411			

Fuente: Elaboracion propia.

La ecuación de regresión está dada por:

$$\ln(q_e - q_t) = 0.13 - 0.82t$$

De donde por comparación con la ecuación 2.12. se puede obtener las constantes de la velocidad de adsorción:

K (h⁻¹): 0.82

q_e (mg/g): 1.14

La adsorción de pseudo primer orden de oro sobre carbón activado está representada por el siguiente modelo matemático:

$$q_t = q_e * (1 - e^{-kt})$$

Con un coeficiente de determinación de pseudo primer orden:

$$R^2 = 0.942$$

El modelo matemático en su forma diferencial de la velocidad de adsorción de pseudo primer orden que se ajusta a la adsorción de oro con carbón activado de la cáscara de castaña está dado por:

$$\frac{dq_t}{dt} = 0.82 * (1.14 - q_t)$$

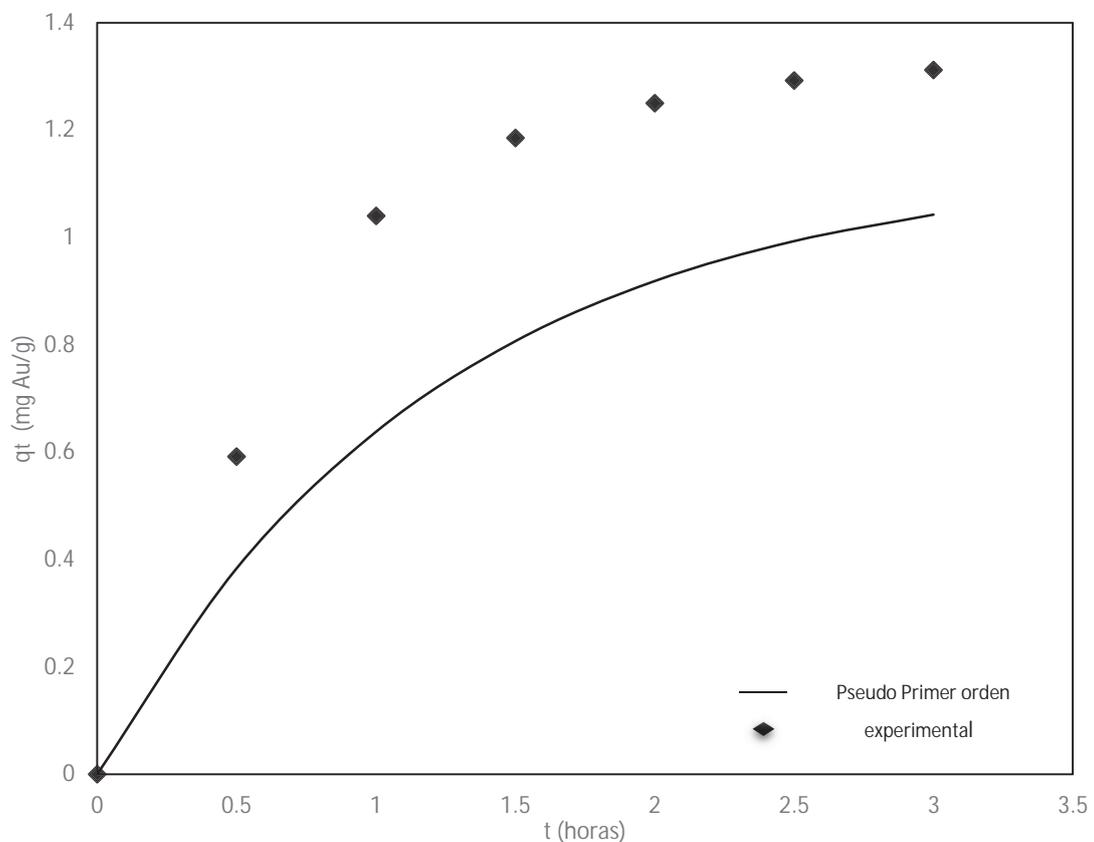


Figura 4.2. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo primer orden. Fuente: Elaboracion propia.

En la figura 4.2. se puede observar que durante 3 horas se produce la mayor adsorción de oro en el carbón activado de cáscara de castaña.

4.3.4.2. Modelo de pseudo segundo orden

Tabla 4.9. Resultados de la cinética de adsorción de pseudo segundo orden

Tiempo (h)	Cf (mgAu/L)	qt (mgAu/g)	t/qt
0	6.89	0	0
0.5	4.95	0.59	0.84
1	3.48	1.04	0.96
1.5	3.01	1.18	1.27
2	2.79	1.25	1.60
2.5	2.66	1.29	1.93
3	2.59	1.31	2.29

Fuente: Elaboracion propia.

Los estudios de regresión para el modelo de pseudo primer orden se realizaron con la ecuación 2.14.

Tabla 4.10. Resultado de regresión para la cinética de adsorción de pseudo segundo orden

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.98142778
Coefficiente de determinación R ²	0.96320048
R ² ajustado	0.95584057
Error típico	0.15991168
Observaciones	7

Fuente: Elaboracion propia.

Tabla 4.11. Análisis de varianza de la cinética de adsorción de pseudo segundo orden

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	3.34660851	3.34660851	130.87133	8.9388E-05
Residuos	5	0.12785873	0.025571747		
Total	6	3.47446724			
	Coeficientes	Error típico			
Intercepción	0.23344913	0.10896145			
Variable X 1	0.69143831	0.06044094			

Fuente: Elaboracion propia.

La ecuación lineal de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden está dado por:

$$\frac{t}{q_t} = 0.233 + 0.691t$$

Por comparación con la ecuación 2.14, los parámetros de la cinetica adsorción de pseudo segundo orden son:

K_2 (g/mg h): 2.048

q_e (mg/g): 1.446

La adsorción de pseudo segundo orden en función del tiempo de oro sobre carbón activado está representada por el siguiente modelo matemático:

$$q_t = \frac{6.197t}{1.446 + 4.285t}$$

Con un coeficiente de determinación de pseudo segundo orden:

$$R^2 = 0.963.$$

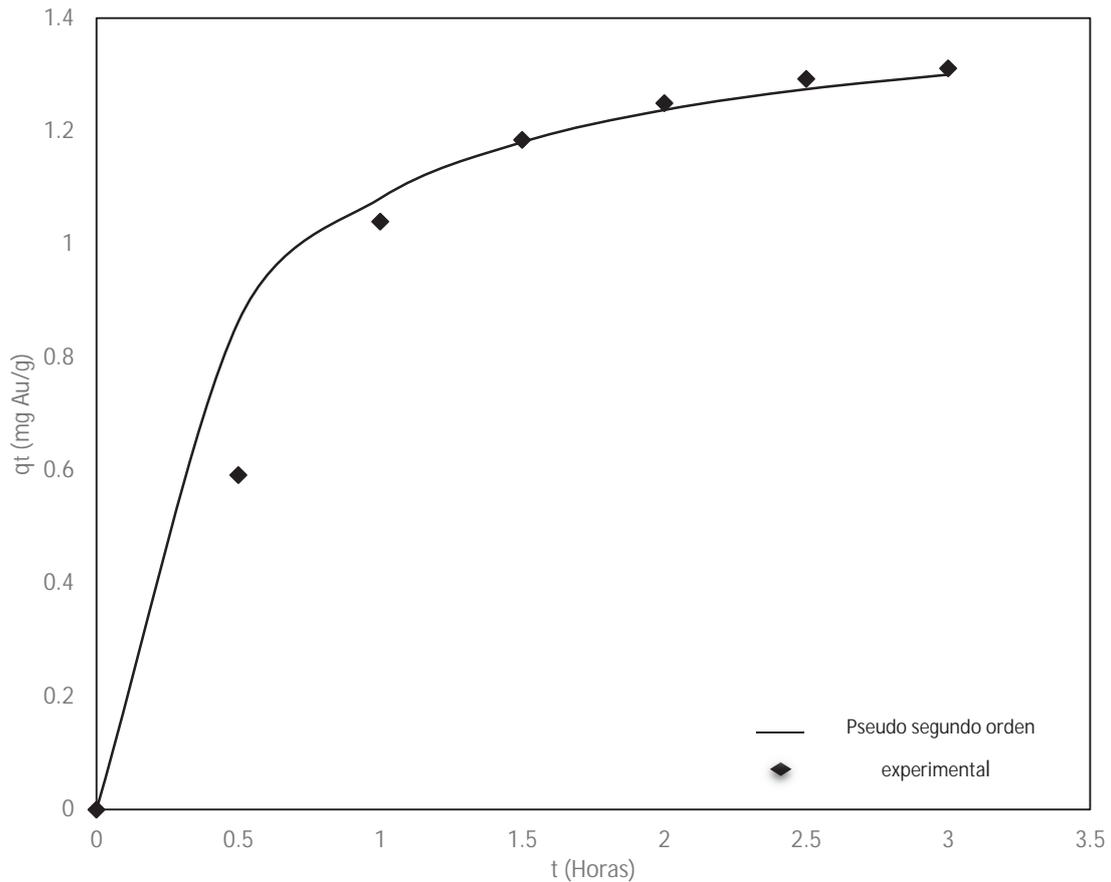


Figura 4.3. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden Fuente: Elaboración propia.

Se observa que el coeficiente de determinación de pseudo segundo orden: $R^2 = 0.963$. Es mayor que el coeficiente de determinación de pseudo primer orden: $R^2 = 0.942$, por lo tanto la velocidad de cinética de adsorción es de segundo orden.

Por ende el modelo matemático para la cinética de adsorción de oro con carbón activado de cáscara de castaña es el siguiente:

$$\frac{dq_t}{dt} = 2.048 * (1.446 - q_t)^2$$

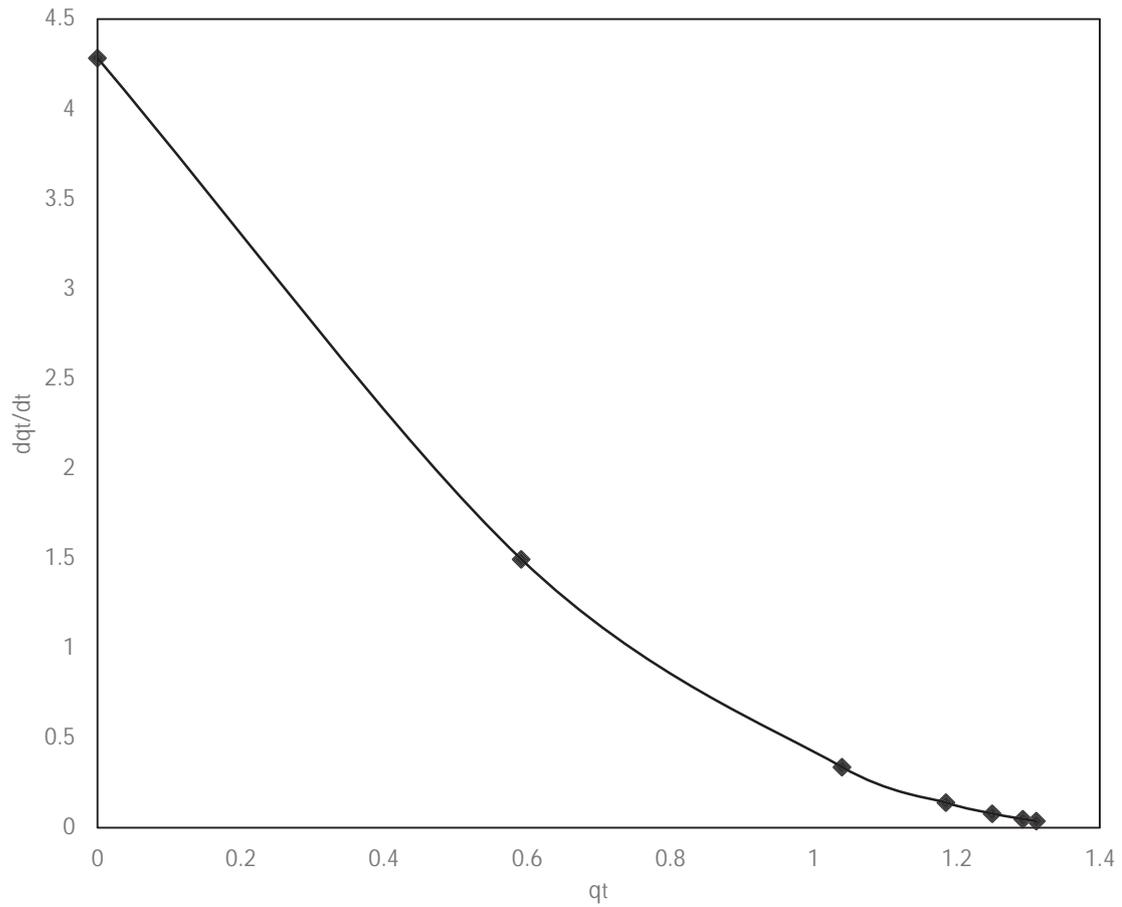


Figura 4.4. Curva de la cinética de adsorción de oro con carbón activado a partir de la cáscara de castaña Fuente: Elaboracion propia.

En la figura 4.4 se presenta la curva cinética de adsorción de oro con carbón activado de cáscara de castaña durante 3 horas .

4.3.5. Análisis del diseño Experimental

4.3.5.1. Tratamiento estadístico del diseño factorial

Tabla 4.12. Resultados de la matriz del diseño factorial

Nº	pH	Granulometría	Dosis	X1	X2	X3	X1X2	X1X3	X2X3	qt(mg Au/g)
1	10.5	8x20	0.5	-	-	-	+	+	+	1.47859
2	11.5	8x20	0.5	+	-	-	-	-	+	1.50395
3	10.5	4x8	0.5	-	+	-	-	+	-	1.46922
4	11.5	4x8	0.5	+	+	-	+	-	-	1.49513
5	10.5	8x20	6	-	-	+	+	-	-	0.14324
6	11.5	8x20	6	+	-	+	-	-	-	0.14864
7	10.5	4x8	6	-	+	+	-	-	+	0.14242
8	11.5	4x8	6	+	+	+	+	+	+	0.14687
9	11	6x12	3.25	0	0	0	0	0	0	0.24516
10	11	6x12	3.25	0	0	0	0	0	0	0.24673
11	11	6x12	3.25	0	0	0	0	0	0	0.24825

Fuente: Elaboracion propia.

Diseño base del diseño factorial

Número de corridas : 11 más tres puntos centrales por bloque

Número de factores experimentales : 3

Número de bloques : 1

Número de respuestas : 1

En la tabla 4.12 se observa la combinación de 3 factores sobre la adsorción de oro, en la cual se realizó 11 corridas, en un solo bloque. El orden de los experimentos se realizó aleatoriamente.

4.3.5.2. Análisis de varianza

Tabla 4.13. Análisis de varianza para la adsorción de oro

Fuente	Gl	Suma cuadrado	Cuadrado Medio	Valor F	Valor P
A: pH	1	4.728	4.728	35.49	0.027
B: Granulometría	1	0.401	0.401	3.01	0.225
C: Dosis	1	173.632	173.632	1303.21	0.001
AB	1	0.019	0.019	0.14	0.742
AC	1	0.738	0.738	5.54	0.143
BC	1	0.028	0.028	0.21	0.694
ABC	1	0.023	0.023	0.17	0.717
Curvatura	1	0.38	0.38	2.85	0.234
Error	2	0.266	0.133		
Total	10	180.214			

Fuente: Análisis de varianza elaborado por programa Minitab 17.

La tabla 4.13 se muestra la prueba de significancia estadística de cada efecto, en este caso se puede apreciar que el valor “p” para el pH y la dosis son menores a 0.05, indicando que estos efectos son significativos en la adsorción de oro, mientras que la granulometría no lo es, ya que el valor “p” es mayor a 0.05, estos datos están dados con un nivel de significancia del 95%.

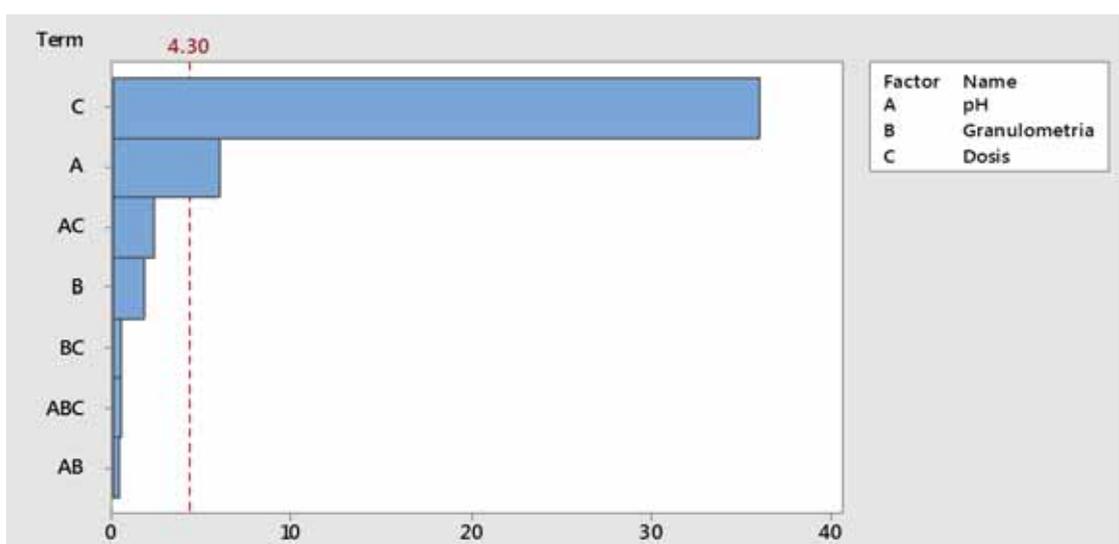


Figura 4.5. Diagrama de Pareto estandarizado Fuente: elaborado por programa Minitab 17.

En la figura 4.5 se puede apreciar el diagrama de Pareto la cual muestra los efectos de los factores en la adsorción de oro con carbón activado obtenido a partir de cáscara de castaña. El factor C (Dosis del adsorbente) tiene un mayor efecto en la recuperación de oro, seguida del factor A (pH), mientras que el factor B (granulometría del carbón) no tiene efecto significativo. Las interacciones no muestran efectos significantes en la adsorción de oro.

4.3.5.3. Efecto de las variables independientes sobre la variable de respuesta

Tabla 4.14. Efectos estimados para la adsorción de oro

Término	Efecto
A: Ph	1.538
B: Granulometría	-0.447
C: Dosis	9.318
AB	-0.097
AC	0.608
BC	-0.117
ABC	-0.107

Fuente: Efectos estimados por programa Minitab 17.

La tabla 4.14 se muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. Además se observa que la dosis de adsorbente, es uno de los factores que tiene mayor efecto sobre la adsorción seguida del pH.

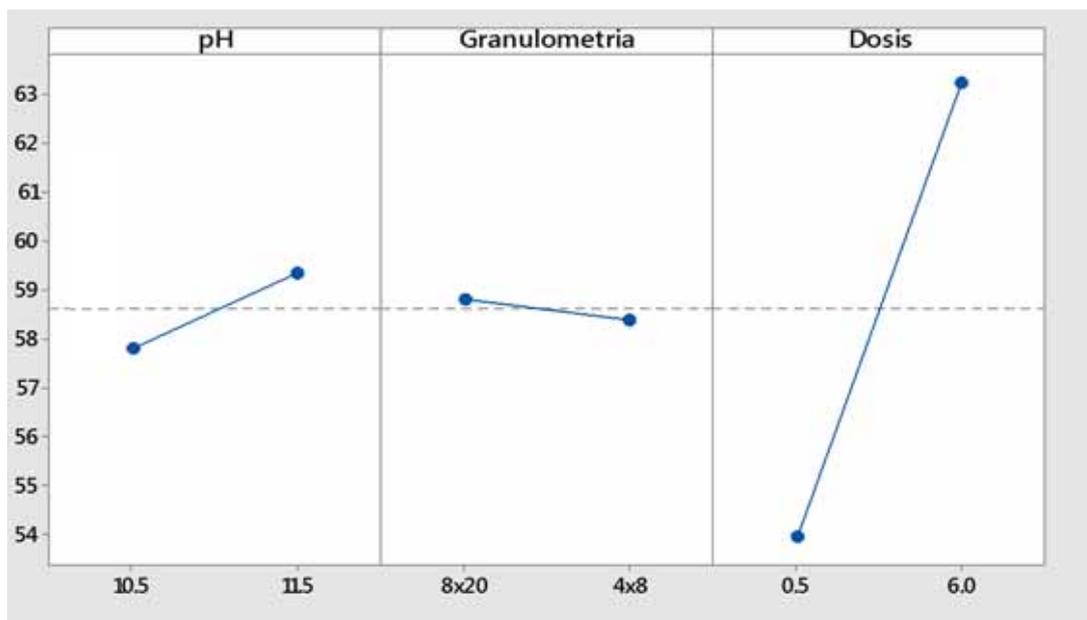


Figura 4.6. Efectos principales en la adsorción de oro

Fuente: Efectos principales por programa Minitab 17.

La figura 4.6 muestra los efectos principales de pH, granulometría y dosis de adsorbente. La adsorción de oro con carbón activado de cáscara de castaña es mayor cuando se incrementa el pH de 10.5 a 11.5, cuando el tamaño del adsorbente se aumenta de malla 8x20 a 4x8 el porcentaje de adsorción disminuye, mientras que cuando se aumenta la dosis de 0.5 a 6 g/l el porcentaje de recuperación aumenta rápidamente.

4.3.5.4. Modelo matemático de la adsorción de oro

Tabla 4.15. Coeficientes de regresión para la adsorción de oro

Factores	Coefficiente	VIF
Constante	0.912	
A: Ph	0.769	1.00
B: Granulometría	-0.224	1.00
C: Dosis	4.659	1.00
AB	-0.049	1.00
AC	0.304	1.00
BC	-0.059	1.00
ABC	-0.054	1.00

Fuente: Efectos estimados por programa Minitab 17.

La tabla 4.15 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También muestra los coeficientes estimados de cada uno de los efectos. El factor de inflación de varianza (VIF) para todos los efectos es 1, por tanto si existe colinealidad.

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Capacidad de Adsorción (mgAu/g)} = 0.912 + 0.769 * A + 4.659 * C + 0.304 * A * C$$

4.3.5.5. Factores que obtienen una mayor eficiencia en la variable de respuesta

Tabla 4.16. Niveles de los factores que obtienen una mayor eficiencia de adsorción

Factor	Bajo	Alto	Central	Optimo
pH	10.5	11.5	11	11.5
Granulometría del adsorbente (# malla)	8x20	4x8	6x12	8x20
Dosis de adsorbente (g/L)	0.5	6	3.25	6

Fuente: Elaboracion propia.

En la tabla 4.16 se puede apreciar los factores con los niveles y los puntos centrales, también se puede apreciar los niveles de los factores que permiten la máxima eficiencia de adsorción de oro con carbón activado de cáscara de castaña, la cual es 64.72%. Los parámetros pH, Granulometría y Dosis son 11.5, 8x20 y 6 respectivamente.

4.3.6. Isoterma de adsorción a partir de los datos experimentales

En la tabla 4.17 se muestran los datos experimentales obtenidos de los ensayos de adsorción.

Tabla 4.17. Resultados de la matriz isoterma de adsorción

Muestra	Carga (g)	Cf (mgAu/L)	W (mgAu/g)	Adsorción (%)
1	0.1	4.04	5.70	41.37
2	0.2	3.68	3.21	46.66
3	0.4	3.07	1.91	55.39
4	0.6	2.80	1.36	59.33
5	0.8	2.73	1.04	60.41
6	1.2	2.43	0.74	64.76

Fuente: Elaboracion propia.

La tabla 4.17 muestra que a una mayor carga de carbón activado el porcentaje de adsorción aumenta, el máximo porcentaje de adsorción se da a una carga de 1.2 g recuperando el 64.76%.

4.3.6.1. Isoterma Langmuir

Los resultados obtenidos para la determinación de la isoterma de Langmuir se muestran en la tabla 4.18

Tabla 4.18. Resultados de la matriz isoterma de Langmuir

Carga (g)	Cf (mgAu/L)	W (mgAu/g)	1/Cf	1/W	W Langmuir
0.1	4.04	5.70	0.25	0.18	9.14
0.2	3.68	3.21	0.27	0.31	3.60
0.4	3.07	1.91	0.33	0.52	1.56
0.6	2.80	1.36	0.36	0.73	1.16
0.8	2.73	1.04	0.37	0.96	1.08
1.2	2.43	0.74	0.41	1.34	0.81

Fuente: Elaboracion propia.

Para realizar el estudio de regresión lineal se utilizó la ecuación 2.7.

Tabla 4.19. Resultados de regresión de la isoterma de Langmuir

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.974022718
Coefficiente de determinación R ²	0.948720256
R ² ajustado	0.93590032
Error típico	0.109683501
Observaciones	6

Fuente: Elaboracion propia.

Tabla 4.20. Análisis de varianza de la isoterma de Langmuir

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	0.890297026	0.890297026	74.0035093	0.00100346
Residuos	4	0.048121882	0.01203047		
Total	5	0.938418908			
	Coeficientes	Error típico			
Intercepción	1.587623487	0.266803389			
Variable X 1	6.855396698	0.796904783			

Fuente: Elaboracion propia

Se puede apreciar en la tabla 4.20 que ajustando los datos experimentales al modelo de Langmuir da un coeficiente de correlación múltiple de 97.4% el cual es muy cercano a la unidad, este indica que solo un 2.6% de los datos incrementan el error.

La ecuación de regresión viene dada por

$$y = -1.587 + 6.855x$$

Comparando con la ecuación 2.7, se obtiene los parámetros de la isoterma de Langmuir.

$$b = 0.146$$

$$K = -0.232$$

La isoterma de Langmuir viene dada por el siguiente modelo matemático:

$$W = \frac{0.146 * Cf}{1 - 0.232 * Cf}$$

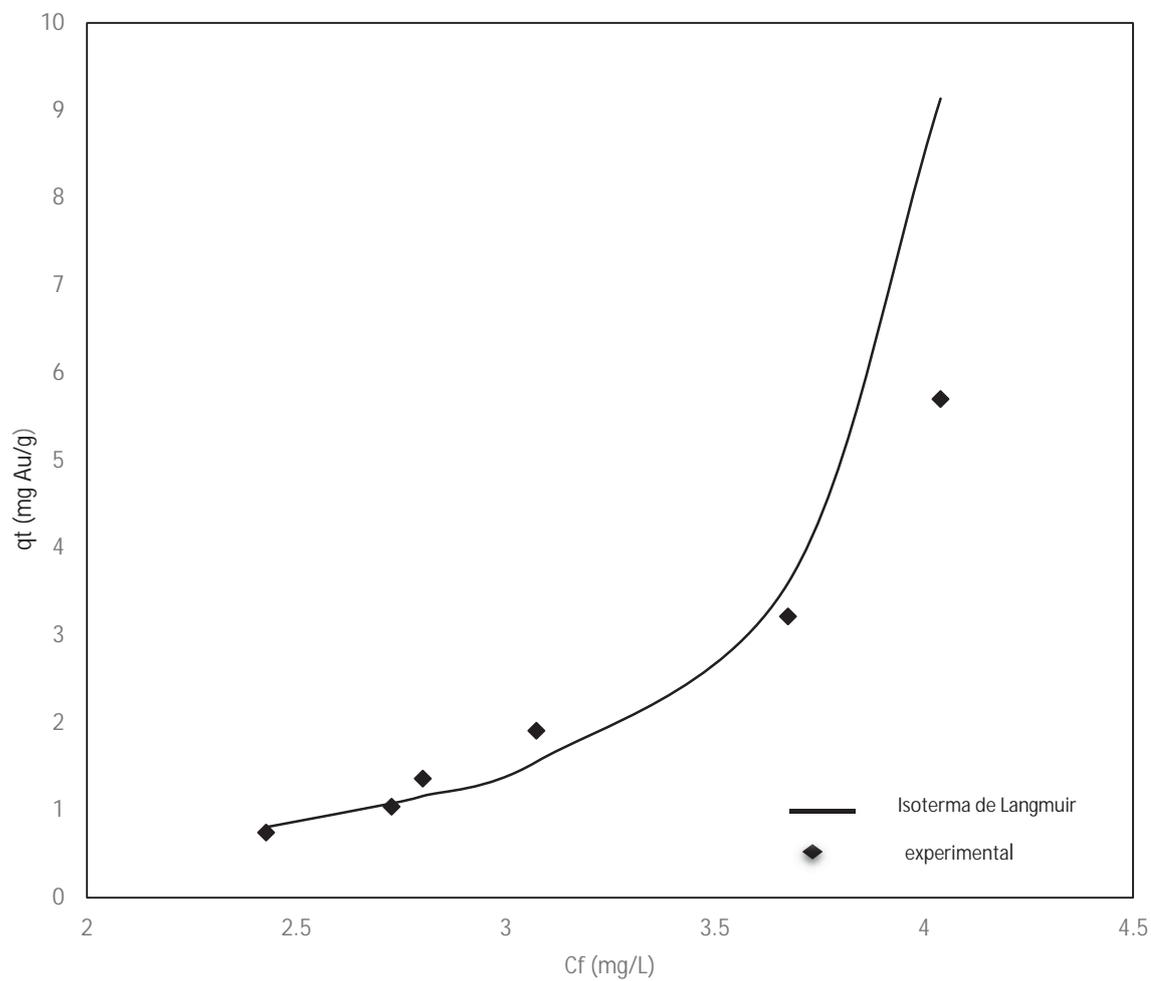


Figura 4.7. Isotherma de Langmuir

Fuente: Elaboración propia

4.3.6.2. Isoterma Lineal

Los resultados obtenidos para la isoterma Lineal se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.22. Resultados de la matriz isoterma Lineal

Carga (g)	Cf (mgAu/L)	W (mgAu/g)	W Lineal (mgAu/g)
0.1	4.04	5.70	5.00151354
0.2	3.68	3.21	3.937927296
0.4	3.07	1.91	2.180607711
0.6	2.80	1.36	1.38699899
0.8	2.73	1.04	1.168851193
1.2	2.43	0.74	0.293099904

Fuente: Elaboracion propia.

Para realizar el estudio de regresión se utilizó la ecuación 2.10.

Tabla 4.23. Resultados de regresión de la isoterma Lineal

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.961799888
Coefficiente de determinación R ²	0.925059025
R ² ajustado	0.906323781
Error típico	0.571599949
Observaciones	6

Fuente: Elaboracion propia.

Tabla 4.24. Análisis de varianza de la isoterma Lineal

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	16.1322319	16.13223194	49.3753394	0.002161
Residuos	4	1.30690601	0.326726502		
Total	5	17.439138			
	Coeficientes	Error típico			
Intercepción	-6.799314954	1.31979383			
Variable X 1	2.921394152	0.41575273			

Se puede apreciar en la tabla 4.23 que ajustando los datos experimentales al modelo de Lineal da un coeficiente de correlación múltiple de 96.18%, este es muy cercano a la unidad y que solo un 3.82% de los datos incrementan el error.

La ecuación lineal de regresión es el siguiente

$$y = -6.7993 + 2.9213x$$

Relacionando con la ecuación 2.10 se obtiene el valor de la constante de adsorción:

$$K = -6.7993$$

De donde la isoterma Lineal está representada por el siguiente modelo matemático:

$$y = -6.7993 * Cf$$

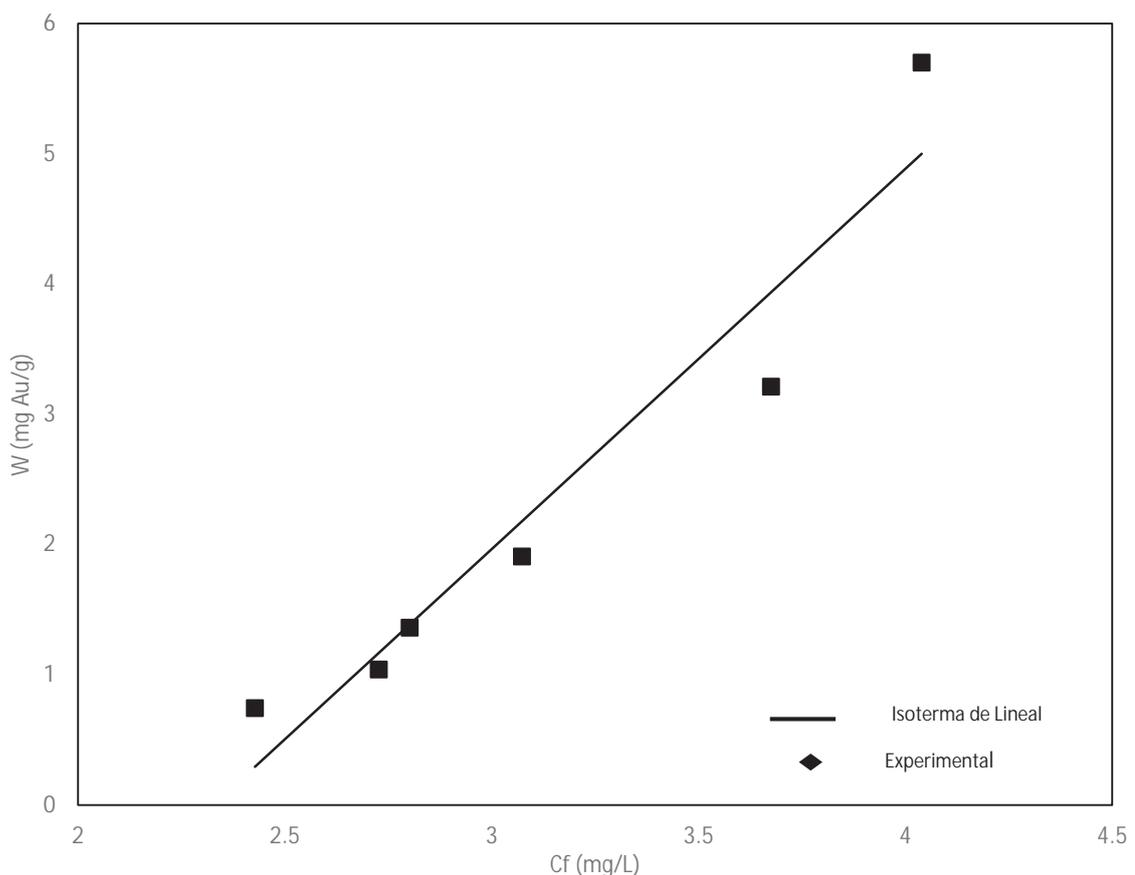


Figura 4.8. Isotherma Lineal

Fuente: Elaboracion propia.

4.3.6.3. Isoterma Freundlich

Los resultados obtenidos para la determinación de la isoterma de Freundlich se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.25. Resultados de la matriz isoterma de Freundlich

Muestra	Carga (g)	Cf (mgAu/L)	W exp (mgAu/g)	ln(Cf)	ln(W)	W Freundlich
1	0.1	4.04	5.70	1.40	1.74	5.25
2	0.2	3.68	3.21	1.30	1.17	3.64
3	0.4	3.07	1.91	1.12	0.65	1.82
4	0.6	2.80	1.36	1.03	0.31	1.27
5	0.8	2.73	1.04	1.00	0.04	1.14
6	1.2	2.43	0.74	0.89	-0.30	0.73

Fuente: Elaboracion propia.

Para realizar el estudio de regresión se utilizó la ecuación 2.9.

Tabla 4.26. Resultados de regresión de la isoterma de Freundlich

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.993114744
Coefficiente de determinación R ²	0.986276894
R ² ajustado	0.982846118
Error típico	0.09847783
Observaciones	6

Fuente: Elaboracion propia.

Tabla 4.27. Análisis de varianza de la isoterma de Freundlich

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	2.787939746	2.787939746	287.47921	7.09469E-05
Residuos	4	0.038791532	0.009697883		
Total	5	2.826731278			
	Coeficientes	Error típico			
Intercepción	-3.75942792	0.260312054			
Variable X 1	3.880974824	0.228895684			

Fuente: Elaboracion propia.

Se puede observar en tabla 4.26 que los datos experimentales se ajustan al modelo de Freundlich con un coeficiente de correlación múltiple de 99.31% el cual es muy cercano a la unidad, éste indica que solo un 0.69% de los datos no cumplen con este modelo matemático.

La ecuación de regresión viene dado por la siguiente ecuación

$$y = -3.759 + 3.88x$$

Realizando una comparación con la ecuación 2.9, se obtienen las constantes de la isoterma de Freundlich:

b: 0.023

m: 3.881

La isoterma de Freundlich está dado por el siguiente modelo matemático:

$$W = 0.023Cf^{3.881}$$

La figura 4.9 muestra la gráfica de la isoterma de adsorción de Freundlich comparado con los datos experimentales obtenidos en la adsorción de oro.

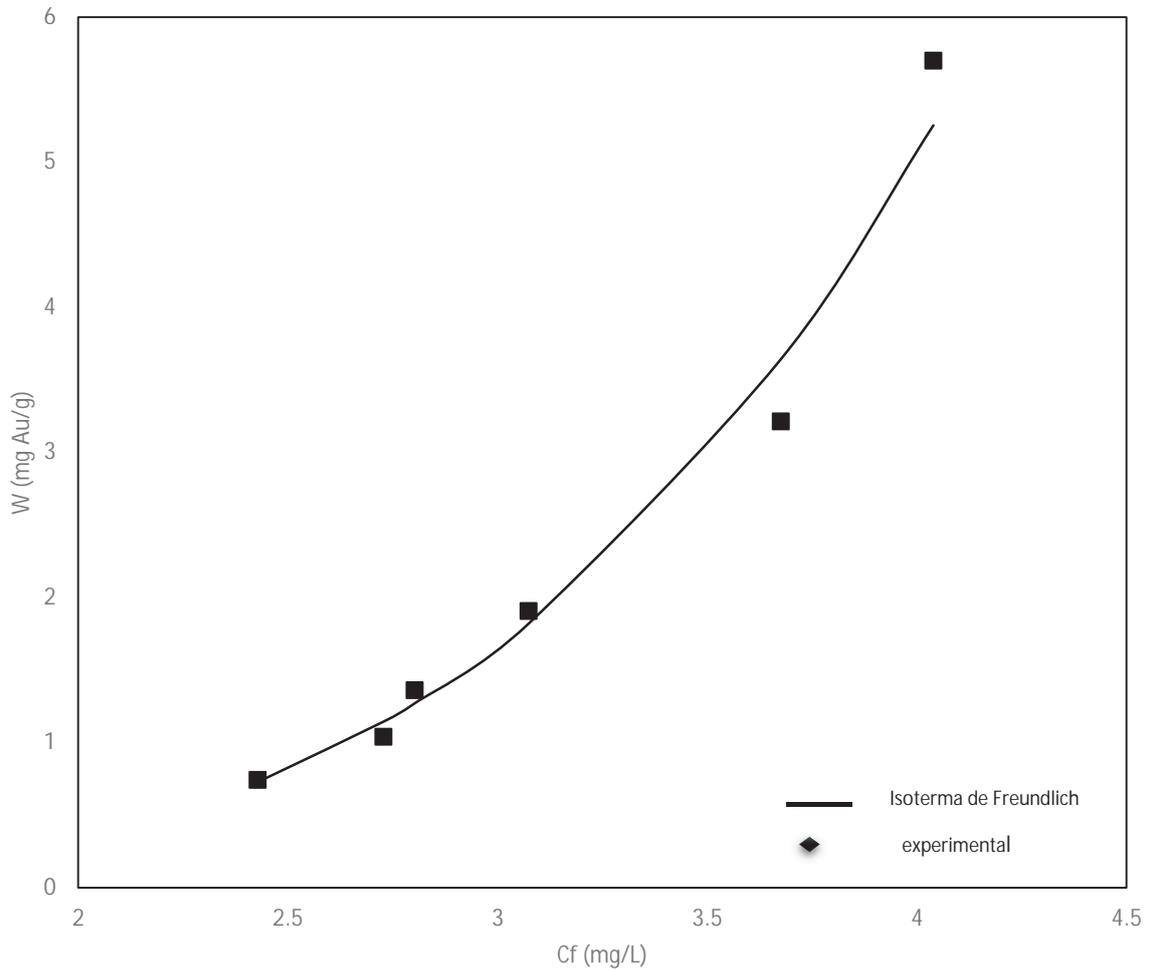


Figura 4.9. Isotherma de Freundlich

Fuente: Elaboracion propia.

Los resultados de equilibrio en la adsorción de Au muestran que se obtuvo buen ajuste con el modelo de Freundlich con valores del coeficiente de determinación R^2 de 0.986. De acuerdo con este modelo se obtuvo el parámetro de intensidad de adsorción de 3.88 y la afinidad del adsorbente por el adsorbato (b) 0.023, los cuales indican enlaces muy débiles entre el carbón activado y los iones de Au y se da una adsorción en multicapas, por tanto este tipo de adsorción es físico.

CONCLUSIONES

- La adsorción de oro con carbón activado obtenido a partir de la cáscara de castaña es favorable a las siguientes condiciones: 11.5 de pH, 6 g/L de dosis del adsorbente y granulometría malla 8x20 del carbón activado, además el tiempo de contacto favorable es de 3 horas, tiempo en el cual se adsorbe la mayor cantidad de oro.
- La isoterma de adsorción que mejor se ajusta a los datos experimentales, es la isoterma de Freundlich con un coeficiente de correlación de $R = 0.986$, el modelo matemático correspondiente es:

$$W = 0.023 * Cf^{3.881}$$

- La máxima cantidad de oro adsorbida con carbón activado, a partir de la cáscara de castaña obtenida en la presente investigación con las condiciones de operación y variables trabajadas es 0.74 mgAu/g de carbón, la cual corresponde a una eficiencia de adsorción de 64.76%
- El carbón activado obtenido a partir de la cáscara de castaña mediante la activación química presenta una baja eficiencia de adsorción de oro en comparación a los carbones activados comerciales.

RECOMENDACIONES

- Realizar ensayos de adsorción en soluciones con carbón activado a partir de la cáscara de castaña, a fin de comparar los resultados con los obtenidos en este trabajo.
- Se sugiere evaluar la influencia de otras variables en la etapa de adsorción como la temperatura, iones presentes, concentración de cianuro, etc.
- Se recomienda realizar ensayos de adsorción en columna a fin de comparar con los resultados obtenidos en la presente investigación.
- Utilizar un horno eléctrico automatizado para el mejor control de la temperatura en la pirolisis y activación para obtener un mejor resultado.
- Se recomienda realizar ensayos de adsorción para este tipo de trabajo utilizando carbón, activado por el método físico.
- Se sugiere utilizar este tipo de carbón para otro tipo de recuperaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Asalde Horna, R. M. (2010). *Optimización de un Proceso de Recuperación de Oro mediante Carbón Activado*. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería.
- ASTM 2866. (1999). Standard Test Methods for total Ash Content of Activated Carbon. *ASTM International*.
- ASTM 2867. (2014). Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon. *ASTM International*.
- ASTM 3838. (1999). Standar Test Methods For pH of Activated Carbon. *ASTM International*.
- ASTM 5832. (2014). Standard Test Methods for Volatile Matter Content of Activated Carbon samples. *ASTM Intenational*.
- ASTM. (1981). Standard Recommended Practice for iquid Phase Evaluation of Active Charcoal. *ASTM Intenational*, 22-26.
- Ataucuri, & Huacarpuma. (2010). *Obtención de carbón activado para la adsorción de cromo*. Cusco: Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.
- Beltrán Torres, S. (2012). *Cianuración de minerales auríferos y adsorción de oro y plata con carbón activado inmovilizado*. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
- Bolívar Grimaldos, R. (28 de 07 de 2017). Obtenido de Monografía:
<https://www.monografias.com/trabajos88/extraccion-oro-cianuracion/extraccion-oro-cianuracion.shtml>
- Buezo de Manzanedo Duran , L. (2005). *La minería artesanal de oro en el Perú*. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú .
- CalgonCarbon. (2013). *Produc Bolletin*. Recuperado el 22 de 07 de 2017, de <http://www.calgoncarbon.com/wp-content/uploads/product-literature/Gold-Plus.pdf>
- Caracela Yucra , P. G. (2017). *Efecto del carbón activado de lenteja de agua (Lenna sp.) en la remoción de cloro residual del agua en la industria de bebidas*. Puno: Universidad Nacional del Altiplano.
- Cardenas Oré, G. A., & Espinel Maque, H. (2016). *Diseño evaluativo y balance del proceso de desorción de oro en carbon activado y su recativacion en la U.M. Antonio Raimondi*. Arequipa: Universidad Nacional San Agustín .
- Clarimex S.A. (2016). Carbon activado granular. *Ficha tecnica*.
- Fernandez, E., Hugy, D., Lopez, M., & Stoeckli, F. (2003). *Lagmuir. Adsoption of phenol from dilute and conentrated Aqueous solutions by activated carbons*.
- Garcia Asenjo, N. (2014). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaiones ambientales*. Asturias: Universidad de Oviedo.
- Geankoplis, C. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias* . México: Compañía Editorial Continental.

- Haghseresht, F., Nouri, S., Finnerty, J. J., & Lu, G. Q. (2002). Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *Chem. B.*
- Haycarb LTD. (2012). Catálogo Haycarb HR5 ASTM 6/12 A.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-Second order model for sorption processes. En *Process Biochemistry* (págs. 451-465).
- Illanes Perez, J. (2016). *Diseño y evaluación de sustratos de bajo costo para la extracción de selenio desde residuos líquidos mineros via procesos de adsorción*. Santiago de Chile: Universidad de Chile.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (Enero de 2017). Erga Online. Madrid.
- Izquierdo Sañudo, C., Peral Fernandez, F., De La Plaza Perez, A., & Troitiño Nuñez, D. (2013). *Evolución Histórica de los Principios de la Química*. Madrid: Universidad Nacional de Educación.
- Jimenez Villadiego, M. E., & Padilla Gonzales, G. A. (2010). *Evaluación del potencial de adsorción del Aserrín para remover aceites pesados en cuerpos de agua a escala laboratorio*. Colombia: Universidad de Cartagena. Recuperado el 03 de 05 de 2017, de <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/9403/4.2.%20Densidad.pdf>
- La chira Martinez, R. R. (2010). *Columnas de Carbón Activado*. Obtenido de <https://es.slideshare.net/renatolachira/carbn-activado>
- Lagergren, S. (1898). En *Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe*. (págs. 1-39). Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens.: Handlingan.
- Lapo Alberca, J. A. (2014). *Reactivación química del carbón activado del tipo calgon americano 6*12 utilizado en la sociedad minera "PROMINE" para el proceso de adsorción de metales preciosos*. Machala: Universidad Técnica de Machala.
- Lazaro Yachachin, E. M. (2006). *Implementación de una planta de desorción a presión de carbón activado y electrodeposición de oro de 6 toneladas*. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería.
- López Chalarca, L. T. (2013). *Activación de carbones para aplicación en almacenamiento de gas natural vehicular (metano)*. Colombia : Universidad Nacional de Colombia.
- Martínez de Yuso Ariza, A. (2012). *Desarrollo de carbones activados a partir de materiales de residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de Tolueno y N- Hexano*. Villanueva de Gallego: Universidad San Jorge.
- McCabe, W. Smith, & Harriot. (1991). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. Mexico: McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A.
- Menéndez Dias, A. J. (7 de Abril de 2008). Curso de extensión universitaria. *Residuos de biomasa para la producción de carbones activos y otros materiales de interés tecnológico*. Oviedo.
- Ministerio de Comercio Exterior y Turismo. (2007). Plan operativo de castaña. Madre De Dios.

- Ministerio del Ambiente de Perú. (2014). Sistematización de experiencias de investigación y manejo de castaña (*Bertholletia excelsa*) en ecosistemas de terrazas altas en el Departamento de Madre de Dios. *La castaña amazónica*.
- Montgomery, D. (2013). *Design and analysis of experiments*. México: John Wiley & Sons Inc.
- Montoya, J. I., Gomez, C. A., & Aristobulo, J. (2013). *Pirólisis rápida de biomasa*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Muños Sánchez, J. E. (2011). Isoterma de Adsorción de Langmuir.
- Navarro, P., & Vargas, C. (2010). Efecto de las propiedades físicas del carbón activado en la adsorción de oro desde medio cianuro. *Revista metalúrgica*, 227-239.
- Navarro, R., & Wilkomirsky, L. (1999). Efecto del oxígeno disuelto en la adsorción de oro en carbón activado. *Revista de Metalurgia*, 304-307.
- Norit electronic. (s.f.). *Folleto Informativo Norit*. Recuperado el 21 de 07 de 17, de <http://www.norit.com/carbon-academy/what-is-adsorption/>.
- Oblitas Sotelo, D. D., & Martínez Aragón, K. (2012). *Estudio de la activación de la antracita y su aplicación en la adsorción de Pb y Cu en soluciones acuosas*. Cusco: Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.
- Ortega Arica, K. Y. (2009). *Recuperación de oro desde soluciones cianuradas por intercambio iónico en la compañía minera aurífera Santa Rosa S.A.* Lima: Universidad Nacional de Ingeniería.
- Palomino Hidalgo, A. E., & Ramos Ledesma, O. R. (2008). *Evaluación en la recuperación del oro y plata a partir de minerales sulfurados en una matriz de cuarzo*. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Paredes Doig, A. L. (2011). *Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña*. Lima: Pontificia Universidad la Católica del Perú.
- Pau Gamarra, J. (1994). *Equilibrio de adsorción de mezclas en tamices moleculares*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Paz Rubio, J. A. (1998). *Estudio de la implementación de adsorción en carbón en pulpa como complemento de la planta de cianuración Marañon para la compañía Minera Poderosa S.A.* Lima: Universidad Nacional de Ingeniería.
- Pazmiño Ayala, J. H. (2007). *Estudio de la adsorción de oro en carbón activado a diferentes condiciones, y modelado de cinética de adsorción en función del tamaño de partícula*. Quito: Universidad San Francisco de Quito.
- Pineda Quispe, L. (2015). *Recuperación de oro por resina de intercambio iónico de soluciones cianuradas*. Puno: Universidad Nacional del Altiplano.
- Reinoso Rodríguez, F. (2005). Carbón Activado: Estructura, preparación y aplicaciones. *Revista Uniandes*, 66-69.

- Rivas Paredes, C., & Nuñez Longoria, O. (2014). *Isoterma de Langmuir y Freundlich como modelo para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃*. Venezuela: Universidad del Oriente.
- Rosas Garcia, V. M. (28 de septiembre de 1999). Adsorción. México.
- Salager, L. J. (1998). *CUADERNO FIRP S160A*. Mérida: Universidad de los Andes. Recuperado el 23 de 05 de 17
- Salud sin Daño - America Latina. (s.f.). Pirólisis, una tecnica de tratamiento térmico no tradicional. Buenos Aires, Argentina, Argentina. Obtenido de <https://saludsindanio.org/sites/default/files/documents-files/1463/Pirolisis.pdf>
- Serrano Ortiz, F. M., & Rufo Rodriguez, R. (2014). *Ingelibre*. Recuperado el 27 de 02 de 17, de Análisis inmediato [dhttps://ingelibreblog.wordpress.com/2014/11/.../ analisis-inmediato-del-carbon-humed](https://ingelibreblog.wordpress.com/2014/11/.../ analisis-inmediato-del-carbon-humed)
- Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía. (7 de 11 de 2018). Inversiones mineras crecen 28% a US\$ 3,239 millones de enero a setiembre. *Diario Gestión*, págs. 1-2.
- Soto Paredes, F. J. (2007). *Evaluación Técnico Económica de una Planta de carbón activado*. Santiago de Chile: Universidad de Chile.
- Swiecki, R. (05 de 2011). *Exploración y Minería Aluvial*. Recuperado el 23 de 07 de 17, de http://www.minelinks.com/alluvial/goldChemistry_es.html
- Tómala Andrade, C. (2016). *Análisis de un sistema de adsorción y desorción de oro de carbón activado y su electrodeposición*. Guayaquil: Escuela Superior politécnica Del litoral.
- Universidad de Coruña. (2015). Fichas técnicas de etapas de proceso de plantas de tratamiento de aguas residuales de la industria textil. *Adsorción en carbón activo*. Coruña. Recuperado el 24 de 07 de 2017, de <http://studylib.es/doc/4663928/ft-ter-002>
- Universidad de las Americas Puebla. (2007). *La Catarina*. Recuperado el 28 de 06 de 17, de https://www.catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lim/davila_n_jr/capitulo6.pdf
- Valenzuela, A., & Leobardo, J. (2007). *Capacidad de adsorción y despojamiento de cobre presente en solución acuosa, utilizando la resina acuosa quelante, Dowex M-4195*. Mexico: Universidad Autonoma de Baja California.
- Varillas Sánchez, J. C. (2014). *Uso de resina AuRIX100 para optimizar la recuperación del oro de la planta de beneficio LaytaRuma*. Huancayo: Universidad del Centro del Perú.
- Vilches Granados, Y. (2013). *Adsorción de Pb(II) presente en solución acuosa sobre Hidroxipatitas de Calcio, Estroncio y Bario*. Toluca: Universidad Autonoma del Estado de Mexico.
- Wankat, P. (2008). *Ingeniería de Procesos de separación*. Mexico: Pearson Educación de Mexico, S. A. de C.V.
- Zamora Velazco, G. N. (2010). *Obtención de carbón activado a partir de semillas, de dos palmeras de la Amazonía Peruana, Shapaja (Atta/ea)*. Lima: Universidad Agraria La Molina.

APÉNDICE

Apéndice 1. Datos de la eficiencia de adsorción de oro ante el efecto del pH, granulometría y Dosis de adsorbente

Tabla 1.1. Datos de la eficiencia de adsorción ante el efecto del pH

Tiempo (h)	% Adsorción (pH=10,5)	% Adsorción (pH=11,5)	% Adsorción (pH=11)
0.00	0.00	0.00	0.00
0.25	19.23	22.55	23.46
0.50	31.74	32.56	33.28
1.00	48.32	52.97	53.68
1.50	54.46	59.01	57.26
2.00	56.52	61.38	60.85
3.00	61.88	64.22	62.79

Fuente: Elaboracion propia.

Tabla 1.2. Datos de la eficiencia de adsorción ante el efecto de la dosis de carbón activado

Tiempo(h)	% Adsorción (dosis=0.5 g/l)	% Adsorción (dosis=6 g/l)	% Adsorción (dosis=3.25 g/l)
0.00	0.00	0.00	0.00
0.25	17.95	21.86	18.88
0.50	29.97	32.13	31.27
1.00	46.55	51.90	50.95
1.50	51.68	59.44	57.00
2.00	52.76	61.09	58.65
3.00	54.79	64.36	60.89

Fuente: Elaboracion propia.

Tabla 1.3. Datos de la eficiencia de adsorción ante el efecto de la granulometría

Tiempo(h)	% Adsorción (# malla=8x20)	% Adsorción (# malla=4x8)	% Adsorción (# malla=6x12)
0.00	0.00	0.00	0.00
0.25	21.37	20.56	21.46
0.50	31.00	29.90	29.06
1.00	50.00	48.95	49.56
1.50	58.98	57.96	57.47
2.00	62.38	62.90	62.45
3.00	64.38	63.87	64.10

Fuente: Elaboracion propia.

Apéndice 2. Efecto del pH, dosis y granulometría en la cinética de adsorción de oro

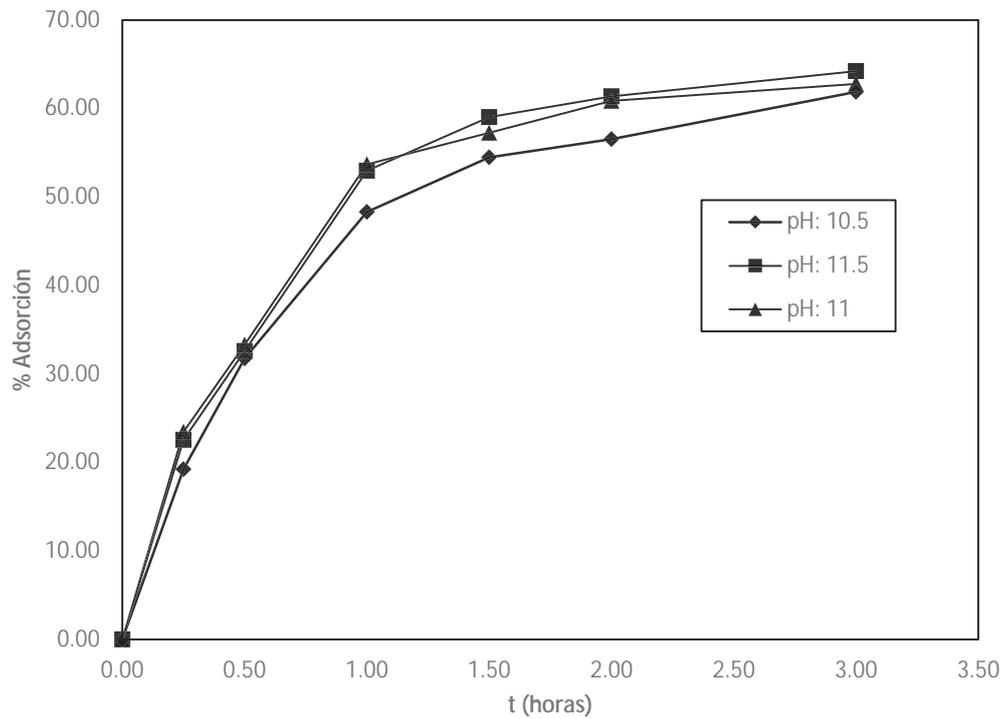


Figura 2.1. Efecto del pH en la cinética de adsorción

Fuente: Elaboración propia.

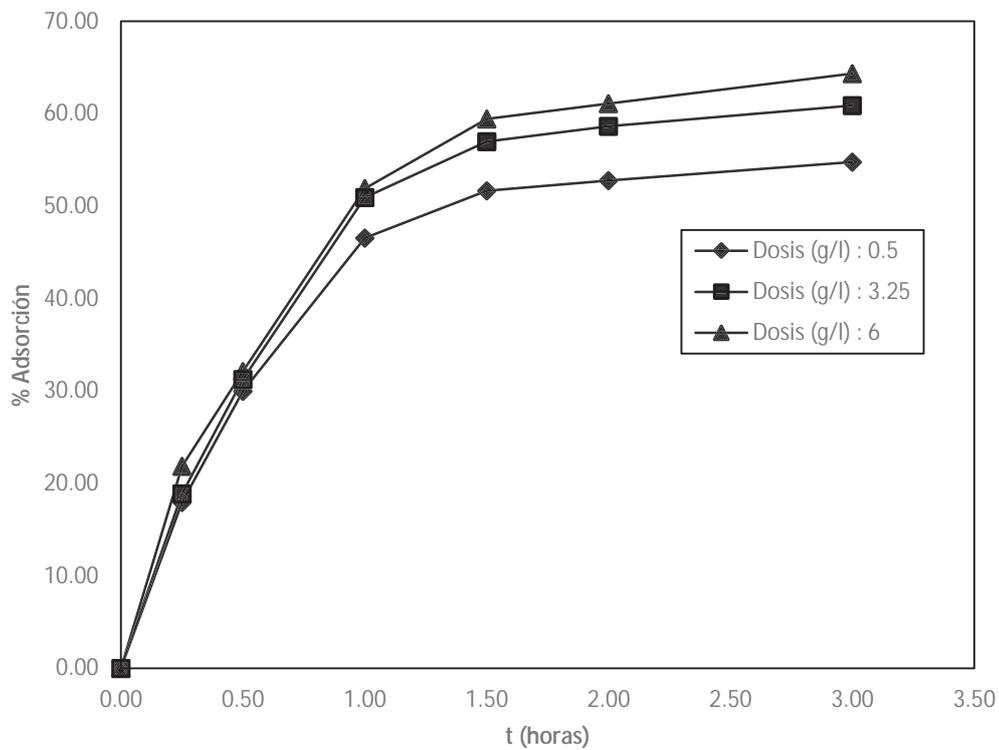


Figura 2.3. Efecto de la dosis del carbón activado en la cinética de adsorción

Fuente: Elaboracion propia.

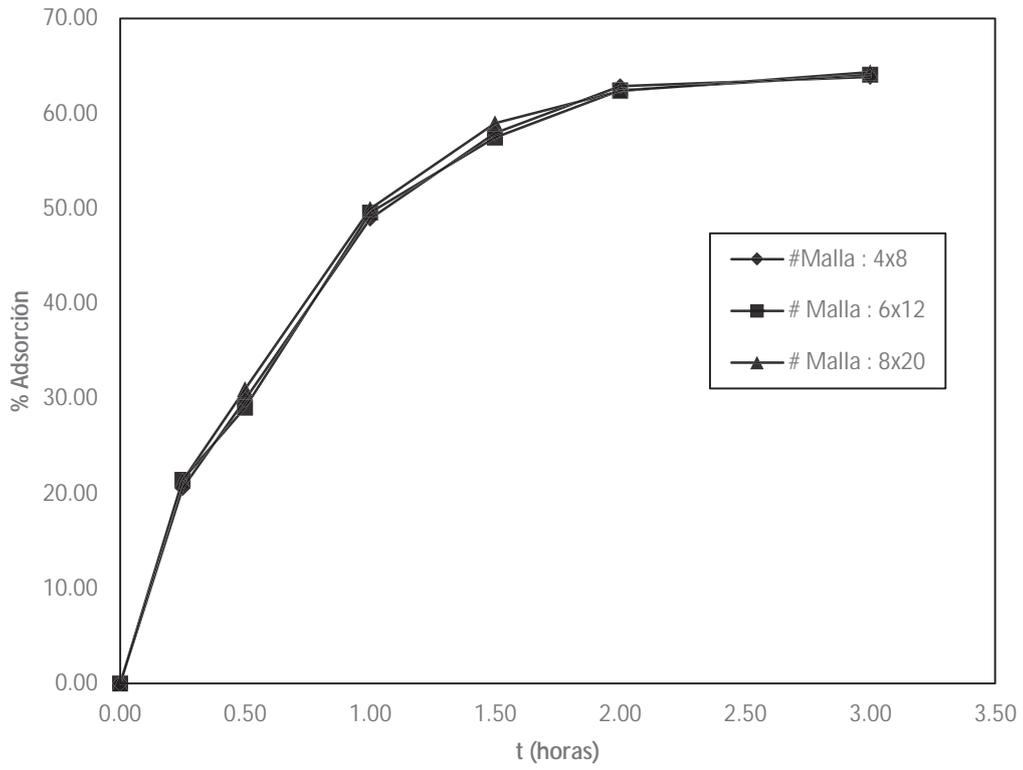


Figura 2.4. Efecto de la granulometría del carbón activado en la cinética de adsorción

Fuente: Elaboracion propia.

Apéndice 3. Imágenes de la metodología



Figura 3.1. Muestra (cáscara de castaña)



Figura 3.2. Lavado de la cáscara de castaña



Figura 3.3. Secado de la cáscara de castaña



Figura 3.4. Reactor con cáscara de castaña acondicionada



Figura 3.5. Carbónización y activación en sistema inerte generado por Nitrógeno



Figura 3.6. Carbón activado antes del tamizado



Figura 3.7. Carbón activado granular de cáscara de castaña



Figura 3.8. Determinación de la densidad real del carbón activado de cáscara de castaña



Figura 3.9. Solución cianurada (solución pregnant)



Figura 3.10. Determinación de cianuro libre por volumetría



a)

b)

Figura 3.11. a) Pesado del carbón activado de cáscara de castaña para realizar el proceso de adsorción, b) pesado de la cáscara de castaña



Figura 3.12. Proceso de adsorción de oro con carbón activado de cáscara de castaña por agitación.



Figura 3.13. Filtración de las muestras después del proceso de adsorción por 3 horas



Figura 3.14. Alícuotas tomadas del proceso de adsorción para su posterior análisis

ANEXOS

Anexo 1. Informe de análisis de la concentración final (Cf) de oro



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA
LABORATORIO DE ESPECTROMETRÍA

ANÁLISIS DE ORO EN 17 SOLUCIONES CIANURADAS

SOLICITADO POR: KATHERYNE ROSA BARAZORDA CUELLAR
PROCEDENCIA DE MUESTRAS: Proceso de Adsorción por carbón activado
RECEPCIÓN DE MUESTRAS: Lima, 21 de Septiembre del 2017

RESULTADO DEL ANÁLISIS DE ORO EN 17 SOLUCIONES

Muestra	Au (mg/L)	Muestra	Au (mg/L)
CA-1	4.9509	DF-1	3.1936
CA-2	3.4825	DF-2	3.1302
CA-3	3.0077	DF-3	3.2170
CA-4	2.7949	DF-4	3.1522
CA-5	2.6556	DF-5	2.5927
CA-6	2.5929	DF-6	2.4308
		DF-7	2.6175
		DF-8	2.4839
		DF-9	2.9062
		DF-10	2.8808
		DF-11	2.8559

Método utilizado: Absorción Atómica

Lima, 22 de Septiembre del 2017


MSc. ATILIO MENDOZA A.
Jefe Lab. Espectrometría



Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú

Central Telefónica: 4811070-Anexo: 4245/Teléf.: (511) 4824427

Email: labespectro@uni.edu.pe



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA
LABORATORIO DE ESPECTROMETRÍA

ANÁLISIS DE ORO EN 61 SOLUCIONES CIANURADAS

SOLICITADO POR: KATHERYNE ROSA BARAZORDA CUELLAR

PROCEDENCIA DE MUESTRAS: Proceso de Adsorción por carbón activado

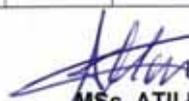
RECEPCIÓN DE MUESTRAS: Lima, 20 de Septiembre del 2017

RESULTADO DEL ANÁLISIS DE ORO EN 61 SOLUCIONES

Muestra	Au (mg/L)						
CR-1	4.0396	PB-1	5.2738	GB-1	5.4117	DB-1	5.5895
CR-2	3.6755	PB-2	4.5972	GB-2	4.8881	DB-2	4.7359
CR-3	3.0739	PB-3	3.1918	GB-3	3.4751	DB-3	3.3798
CR-4	2.8023	PB-4	2.9445	GB-4	2.9307	DB-4	2.9627
CR-5	2.7276	PB-5	2.6972	GB-5	2.5870	DB-5	2.8494
CR-6	2.4278	PB-6	2.5641	GB-6	2.4732	DB-6	2.6947
P-1	5.5649	G-1	5.4179	D-1	5.6536	SR-1	6.8901
P-2	4.7034	G-2	4.7542	D-2	4.8253		
P-3	3.5608	G-3	3.4451	D-3	3.6830		
P-4	3.1378	G-4	2.8266	D-4	3.3294		
P-5	2.9957	G-5	2.5923	D-5	3.2550		
P-6	2.6265	G-6	2.4542	D-6	3.1150		
PA-1	5.3366	GA-1	5.4732	DA-1	5.3842		
PA-2	4.6464	GA-2	4.8301	DA-2	4.6766		
PA-3	3.2407	GA-3	3.5171	DA-3	3.3144		
PA-4	2.8240	GA-4	2.8968	DA-4	2.7949		
PA-5	2.6611	GA-5	2.5564	DA-5	2.6806		
PA-6	2.4656	GA-6	2.4895	DA-6	2.4559		

Método utilizado: Absorción Atómica

Lima, 21 de Septiembre del 2017


MSc. ATILIO MENDOZA
 Jefe Lab. Espectrometría



Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú

Central Telefónica: 4811070-Anexo: 4245/Teléf.: (511) 4824427

Email: labespectro@uni.edu.pe