



PERSPECTIVA DEL EMPLEO DE AGENTES LIXIVIANTE ALTERNATIVOS AL CIANURO PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA

Maylín Laurel Gómez, Marcela Figueredo Frías

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Ciudad de La Habana, Cuba, e-mail: maylin@cipimm.minem.cu, marcela@cipimm.minem.cu

RESUMEN

Existe una creciente preocupación en el mundo por las condiciones de seguridad en el uso del cianuro para lixiviar minerales de oro, lo que ha desatado mayor interés en la búsqueda de procedimientos alternativos para la recuperación de este preciado metal. Entre los lixiviantes alternativos al cianuro se encuentra el tiosulfato de amonio o sodio, el cual presenta un comportamiento muy favorable para minerales que contienen cobre y cierta cantidad de materias carbonáceas, además de constituir una alternativa no contaminante en comparación con la alta toxicidad del cianuro. El proceso requiere de la presencia de cobre y amoníaco en las soluciones de lixiviación con el fin de lograr velocidades adecuadas de lixiviación y que sean competitivas con las que se logra con el cianuro. El par iónico $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ (que corresponde a $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$) es el principal responsable de la oxidación del oro, pero también de la descomposición del tiosulfato. El comportamiento de ese par iónico es fuertemente influenciado por el contenido de amoníaco, la concentración de cobre, el pH y el potencial de la solución.

En el presente trabajo se ha realizado un estudio acerca del empleo del tiosulfato a nivel mundial en la obtención de oro a partir de diferentes minerales en los que se han logrado recuperaciones semejantes a las obtenidas con el cianuro. A pesar de que este proceso aún no ha logrado aplicabilidad industrial continúan desarrollándose métodos para recobrar el oro desde sus soluciones. Aplicar este método para recuperar oro en nuestro país podría resultar novedoso para nuestro país, pues de implementarse en la práctica minero-tecnológica del oro-plata, sobre todo su aplicación en aquellas menas auríferas cubanas que contienen cobre, cuya presencia influye de forma negativa en la recuperación del metal durante el proceso de cianuración.

ABSTRACT

There is growing concern in the world about the conditions of safe use of cyanide to leach gold ores, which has sparked increased interest in the search for alternative methods for the recovery of this precious metal. Among alternative to cyanide leaching is ammonium thiosulfate or sodium, which has a very favorable performance for ores that contain copper and certain amount of carbonaceous materials, in addition to being a non-polluting alternative compared to the high toxicity of cyanide. The process requires the presence of copper and ammonia leach solutions in order to achieve adequate leaching and to be competitive with those achieved with cyanide speeds. The ion pair $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ (corresponding to $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$) is mainly responsible for the oxidation of the gold, but also the decomposition of thiosulphate. The behavior of this ion pair is strongly influenced by the ammonia content, the copper concentration, the pH and the solution potential.

In the present work we have carried out a study on the use of ammonium thiosulfate worldwide in obtaining gold from different minerals in which there have been similar to those obtained with cyanide recoveries. Although this process has yet to industrial applicability continue to develop methods to recover gold from its solutions. Applying this method to recover gold in our country could be satisfactory mainly those minerals containing copper, which negatively influences the cyanidation process.

INTRODUCCION

Se ha sabido desde hace más de cien años que el oro puede ser lixiviado con tiosulfato, este fue el principal competidor del cianuro en la década de 1880 cuando se produjo un aumento en la investigación para mejorar la lixiviación del oro.



Procesos alternativos de lixiviación para la recuperación de oro se han investigado e implementado por cortos periodos y/o en pequeña escala, tales como el tiosulfato, la tiourea y los halogenuros, sin embargo el sistema que presenta mejores perspectivas tanto del punto de vista técnico como económico y ambiental es el sistema lixivante de tiosulfato.

A finales del año 1970 comenzaron a realizarse investigaciones serias sobre el uso del tiosulfato como alternativa al cianuro, intensificándose drásticamente en la década de 1990 como resultado del incremento de las preocupaciones sobre el uso del cianuro.

Las investigaciones actuales concuerdan en indicar que el tiosulfato es uno de los procesos con las mejores opciones como alternativa no tóxica para sustituir al cianuro [Ritchie et al, 2001]; consecuentemente se vienen haciendo esfuerzos significativos en el estudio de esta tecnología. Hasta hace poco tiempo, el uso de medios tiosulfato fue propuesto solamente para minerales y concentrados difíciles, como aquellos que contienen grandes cantidades de cobre que consumen cianuro, materiales carbonáceos que provocan el preg-robbins, minerales refractarios y productos de pre-tratamiento oxidante parcial (Ej.: oxidación biológica de sulfuros refractarios) los cuales contienen especies azufre que consumen cianuro. Uno de los impulsores para estas aplicaciones potenciales es que los minerales sulfuro reactantes y especies sulfuro solo reaccionan con tiosulfato a un grado limitado, y generalmente no consumen grandes cantidades de reactivos, a diferencia del cianuro.

El tiosulfato tiene la propiedad de acomplejar al oro y la plata, donde la presencia de cobre es necesaria para el proceso, la cual resulta perjudicial en el caso del cianuro. El complejo de oro – tiosulfato no se adsorbe por el carbón, lo que proporciona una ventaja frente a minerales de tipo carbonáceo.

Específicamente se ha propuesto el sistema tiosulfato para los siguientes casos:

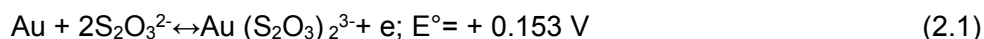
- Minerales de oro o plata que contienen especies de cobre solubles en cianuro. En estos casos si se utiliza el proceso de cianuración el consumo de cianuro será muy alto y las especies de cobre-cianuro que se forman complicarán la eficiencia del proceso adsorbiéndose en el carbón activado cuando se recuperan los metales por adsorción en carbón activado, o precipitando con el zinc cuando se utiliza el proceso Merrill-Crowe.
- Minerales que contienen materia orgánica. En estos casos si se utiliza cianuro el complejo aurocianuro se absorberá en el material carbonáceo y no podrá ser recuperado.
- Minerales que contienen cianicidas. Específicamente se ha encontrado que los materiales que generan iones sulfuro o los que consumen el oxígeno disuelto de la solución provocan que la cinética de la disolución de oro y plata por cianuro sea más lenta, y en algunos casos llegue a detenerse.

El objetivo del presente trabajo es brindar una panorámica de las acciones que se están realizando a nivel mundial para buscar sustitutos al cianuro en los procesos de obtención de oro, en este caso el tiosulfato, pues cada vez más son los países que prohíben las prácticas con esta sustancia altamente tóxica.



Química de la lixiviación de oro con tiosulfato de amonio.

El oro forma un complejo estable con las especies de tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) en soluciones acuosas, como se ve:



El oro se disuelve en soluciones de tiosulfato alcalino, utilizando oxígeno disuelto como oxidante, para formar complejos de Au (I), como el siguiente:



Teóricamente, basados en los datos de Eh-pH, la disolución debe producirse sobre un amplio rango de condiciones pH. Sin embargo, la reacción procede muy despacio con oxígeno, a falta de un catalizador adecuado. El Cu (II) es un catalizador muy efectivo para esta reacción, siempre que sea usado en combinación con el amoníaco, para estabilizar las especies de cobre en solución como tetramina de Cu (II) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) [Breuerand Jeffrey, 2003].

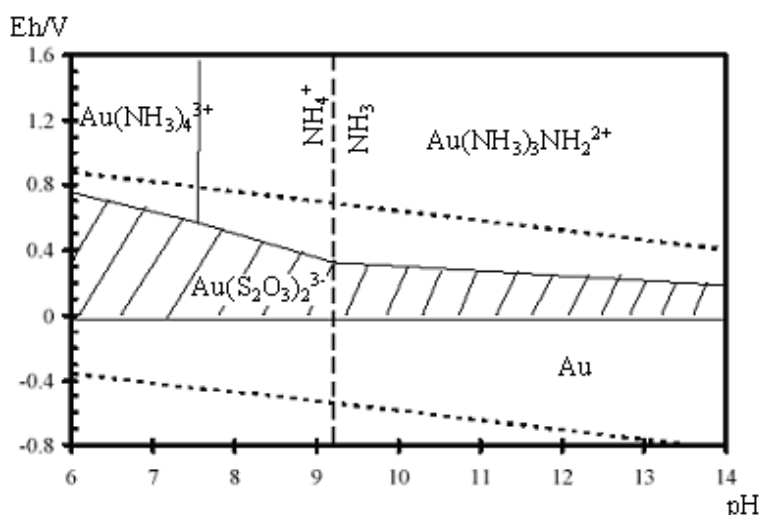
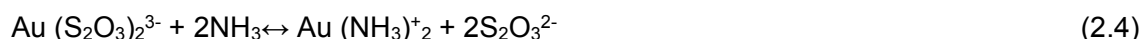


Figura 1. Diagrama Eh-pH para el sistema Au – NH₃ – S₂O₃²⁻ a 25°C; [Au⁺] = 10⁻⁵ M (~2ppm); [S₂O₃Na₂] = 0.1 M; [NH₃+NH₄⁺] = 1M; [Senanayakeet al, 2003].

El oro forma complejos estables en soluciones que contienen amoníaco por lo tanto, en una solución amoniacal de tiosulfato, tanto las especies de tiosulfato como de amonio, compiten para formar complejos, de acuerdo a la siguiente ecuación:



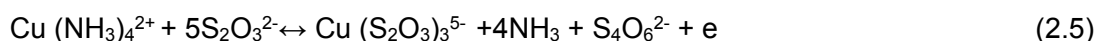
Sin embargo, los valores exactos de las constantes de estabilidad para los complejos de tiosulfato y amoníaco preferidos de oro son inciertos, y los dos valores son relativamente cercanos, causando una pérdida de claridad y certeza sobre las especies que predominan bajo condiciones aplicadas a la lixiviación del oro con tiosulfato. El consenso general es que el complejo de tiosulfato prevalece bajo las condiciones Eh-pH aplicadas a una lixiviación óptima (es decir, un compromiso entre la velocidad de disolución maximizada y la velocidad de oxidación del tiosulfato minimizado). El diagrama Eh-pH



que mejor representa los equilibrios más probables para el sistema (Figura 1) muestra que la disolución puede producirse sobre un amplio rango de valores pH [Senanayakeet al, 2003].

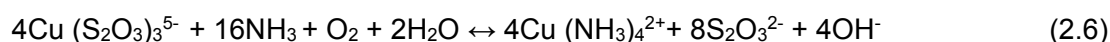
Típicamente, la lixiviación es llevada a cabo entre pH 9 y 11. Por debajo de pH 9, el complejo de triamina de Cu (I) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)^{+3}$) prevalece, volviendo menos efectivas las especies de cobre como catalizadores. Comúnmente, la investigación de tiosulfato es realizada utilizando una solución inicial de pH de 10.5 a 11, debido a que el pH disminuye durante la reacción en pruebas de lote. Sin embargo, es probable optimizar entre pH 9.0 y 10.0 los sistemas de tiosulfato que continuamente operan.

La química de los sistemas amoniacal cobre-tiosulfato es altamente compleja, y a pesar de las investigaciones y estudios, el mecanismo exacto de disolución del oro y la acción catalizadora de las especies de Cu (II) todavía no se comprenden por completo [Periy Han, 1999; Senanayakeet al, 2003; Lam and Dreisinger, 2003]. Todavía se considera que la principal reacción de reducción es de la siguiente manera:



Donde la especie de Cu (S_2O_3)₃⁵⁻ es más estable que el complejo de $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, bajo las condiciones aplicadas para una efectiva disolución del oro. La reducción de la especie tetramina Cu (II) es acompañada por la oxidación del tiosulfato a tetrationato.

La especie oxidante, Cu (II), es luego regenerada mediante la reducción de oxígeno, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Por lo tanto, la reacción total de disolución para el oro en soluciones amoniacales cobre-tiosulfato ha sido propuesto de la siguiente manera [Hiskey y Atluri, 1988]:



La presencia de amoníaco es crítica para estabilizar la especie de Cu (II) en solución como el ion tetramina Cu (II), para prevenir la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y prevenir la pasivación de la superficie del oro mediante una adsorción preferencial (es decir, evitar el recubrimiento con especies de sulfuro). El mecanismo de lixiviación del oro en un sistema amoniacal cobre-tiosulfato se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.2. [Yen et al, 1996] Propone una reacción redox electroquímica, para explicar la lixiviación del metal noble. Así por ejemplo, para la extracción de oro, considera que ocurre una reacción de corrosión del metal catalizada por Cu^{2+} y NH_4^+ en solución.

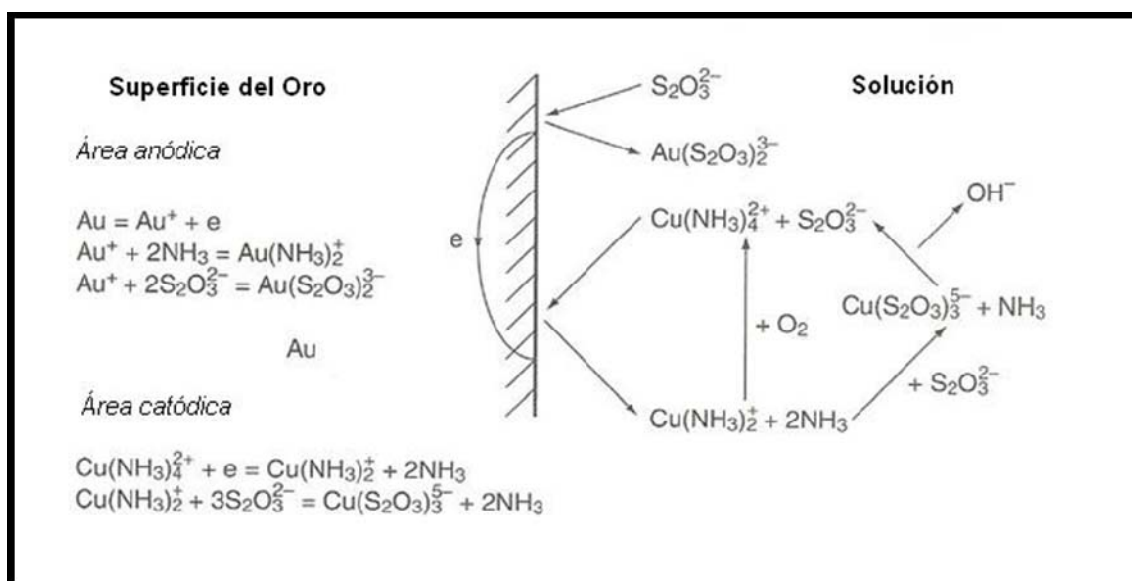
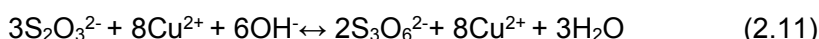
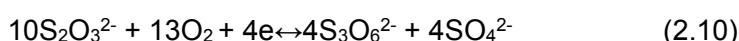
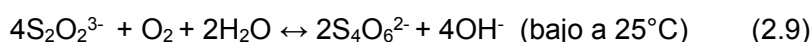
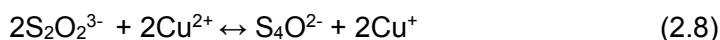


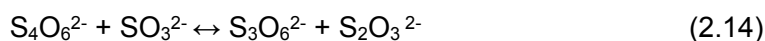
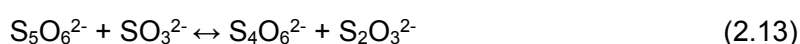
Figura 2. Modelo electroquímico de la disolución de oro con tiosulfato catalizado con cobre. Fuente: Navarro et al, 2001.

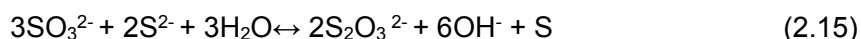
Las especies de tiosulfato se consumen mediante muchas reacciones posibles de oxidación y asociación. Dichas reacciones incluyen la formación de varias especies de sulfuro intermedias como tritionato ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$), tetracionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) y otros politionatos; y finalmente oxidación a sulfato (SO_4^{2-}) y, en algunos casos, sulfuro elemental [Aylmore y Muir, 2001; Lam y Dreisinger, 2003; Zipperian y Raghavan, 1986; Senanayake Perera, 2003].

Algunos ejemplos de las posibles reacciones de oxidación y asociación se proporcionan de la siguiente manera:



Los politionatos, y en particular las especies de tritionato y tetracionato, son muy perjudiciales para los procesos posteriores de recuperación del oro, ya que reducen significativamente la carga de tiosulfato de oro en carbón activado y resinas aniónicas de intercambio iónico. Por consiguiente, la formación y efectos de estas especies deben mitigarse, o utilizarse un método de recuperación alternativo. La especie de tiosulfato puede estabilizarse en cierta medida mediante la adición de pequeñas cantidades de iones sulfito (SO_3^{2-}), los cuales reaccionan con otros politionatos y especies sulfuro en el mineral, para poder regenerar el tiosulfato de la siguiente manera:





Se han investigado otros métodos para estabilizar el tiosulfato con diferentes grados de éxito. Dichos métodos incluyen el uso de ligandos multidentados como ligandos de poliamina de cadena abierta con 2 a 5 donantes de nitrógeno por ejemplo, tris[2-aminoetil] amina y tiourea para estabilizar el Cu (II) y oxalato para estabilizar Fe (III). La química de dichos sistemas es compleja y, en el caso de la tiourea, es más complicada por el hecho de que esta forma complejos estables con el oro [Brown et al, 2003].

Como el tiosulfato se oxida y la concentración de tiosulfato en solución disminuye, existe un riesgo de que el oro se vuelva a precipitar fuera de la solución sobre los componentes del mineral. Existe evidencia que sugiere que el oro permanecerá en solución mientras que el complejo de tiosulfato baja de 2 a 3 g/L de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; sin embargo, este depende de las condiciones específicas de la solución (Ej.: temperatura, pH, Eh, $[\text{NH}_3]$, etc.) [Ji et al, 2003].

Influencia de la concentración de los reactivos y la temperatura en la velocidad de disolución del oro.

La velocidad de disolución del oro depende de las concentraciones de tiosulfato y de Cu (II), hasta cierto punto. Las concentraciones de tiosulfato que varían de 0,05 a 2,0 M han sido utilizadas para investigaciones de sistemas de lixiviación del oro, pero la mayoría de las investigaciones se han enfocado en una concentración de tiosulfato que varía de 0,1 a 0,2 M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, es decir, de 11 a 22 g/L aproximadamente. Tanto el tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) como el tiosulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$) han sido utilizados como reactivos primarios.

Las concentraciones de cobre aplicadas en estas investigaciones varían de 0,0001 a 0,02 M; sin embargo, más comúnmente, se ha identificado la concentración de Cu (II) de 0,0005 a 0,002 M (es decir, 30 a 120 mg/L de Cu^{2+}). Desafortunadamente, la velocidad de oxidación de tiosulfato incrementa con el aumento de la concentración de Cu (II) cuando todos los otros parámetros se mantienen constantes, por lo tanto, desde un punto de vista práctico, este limita la concentración máxima de Cu (II) que puede aplicarse [Lamand Dreisinger, 2003].

La concentración de amoníaco no tiene un impacto en la velocidad de disolución del oro, pero sí tiene un gran impacto en la efectividad de todo el sistema, estabilizando el cobre y reduciendo la velocidad de oxidación del tiosulfato. Las concentraciones de amoníaco entre 0,2 y 0,4 M han sido aplicadas típicamente, pero hasta 2M de NH_3 han sido utilizados para trabajos de investigación.

El amoníaco se pierde por volatilización de una solución, la cual es exacerbada mediante la aspersion del aire u oxígeno dentro de la fase de la solución, y mediante reacciones de oxidación.

El incremento de la temperatura tiene un efecto beneficioso en la velocidad de extracción del oro, pero también aumenta la velocidad de oxidación del tiosulfato y la velocidad de pérdida de amoníaco de una solución mediante volatilización. La mayoría de los trabajos de investigación han sido realizados a temperaturas ambiente (es decir 15°C a 30°C). La operación elevada de temperatura ha sido investigada hasta en 80°C y se ha propuesto un proceso que utiliza tiosulfato a temperatura elevada de 60°C, junto con el uso de sulfito para estabilizar las especies de tiosulfato a altas temperaturas [Ji et al, 2003].

Se ha observado que la presencia de carbonatos y bicarbonatos en el mineral puede causar una oxidación excesiva del tiosulfato.



MATERIALES Y MÉTODOS

En la presente investigación los materiales empleados corresponden con literatura obtenida en INTERNET en la que se abordan diversas investigaciones realizadas, empleando tiosulfato como agente lixivante del oro. Los métodos empleados en el desarrollo de la investigación son los métodos teóricos de análisis y síntesis e inducción – deducción, y el método empírico de la observación científica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Uno de los agentes lixiviantes que mayormente se han estudiado para la obtención del oro con el objetivo de minimizar los problemas que ocasiona el cianuro, es el tiosulfato, reactivo que en medio amoniacal y en presencia del cobre aumenta la velocidad de disolución de oro. El tiosulfato resulta ser menos tóxico, medioambientalmente menos dañino y más selectivo que el cianuro.

Lixiviación de oro a partir de muestras de colas de flotación empleando tiosulfato de sodio.

Se ha aplicado tiosulfato como alternativa al cianuro para lixiviar oro de muestras de colas de flotación con una ley de oro de 0,61 g/t, donde se aprovechó el cobre contenido en ellas, como catalizador. El contenido de plata es de 8,58 g/t y el de cobre 0,1 %. Se utilizaron concentraciones variables de tiosulfato de sodio de 0,4; 0,6 y 0,8 M; hidróxido de amonio (0,4 M) y cobre como sulfato de cobre, en tres concentraciones: 0M; 0,05M y 0,075M. En el ensayo se estudiaron las siguientes variables experimentales:

- Concentración de tiosulfato (de sodio ó de amonio).
- Concentración de hidróxido de amonio (para los ensayos con tiosulfato de sodio).
- Concentración de ion cúprico.
- pH (en el rango de 10 a 11).
- Temperatura (ambiente).
- Razón sólido-líquido (50 % de sólidos).
- R.p.m. del agitador (80 rpm).
- Tiempo de contacto (24h)

Las recuperaciones obtenidas para las tres concentraciones ensayadas de tiosulfato de sodio, indican que se extrae en el orden del **70-80%** el Au y del **50%** para Ag. Los valores de recuperación de Au obtenidos, están en relación con la mineralogía de las colas, en las cuales el oro libre (73%) se recuperó totalmente, mientras que el oro asociado con ganga (27%) no se recupera. En este sentido, el oro ocluido en sulfuros, podría recuperarse mediante una biooxidación previa, con bacterias autóctonas para luego aplicar tiosulfato, conformando la dupla Bio-Tio, de la cual hay ejemplos de aplicación en el mundo (Ej.: Minas de Carlin, EEUU). [Torres et al, sa.]

Lixiviación de minerales auríferos empleando tiosulfato de amonio.

Se realizaron pruebas de lixiviación comparativas con el uso de cianuro y de tiosulfato en tres minerales diferentes. Dos de ellos de carácter oxidado: el primero con un contenido de cobre muy bajo, el segundo mineral con un contenido elevado de Cu (2,5%); el tercer mineral con bajo contenido de cobre y un contenido de azufre elevado (6,9 %). En la Tabla 1 se anota el análisis químico de los tres minerales.

Tabla I. Análisis químico de los tres minerales ensayados.



Elemento	Mineral 1 (Bajo contenido de Cu)	Mineral 2 (Elevado contenido de Cu)	Mineral 3 (Bajo contenido de Cu y elevado de S)
Au (g/t)	3,3	4,1	4,7
Ag (g/t)	12	10	19
Cu (%)	0,2	2,5	0,02
S (%)	0,11	0,064	6,90
Fe (%)	8,1	13,0	2,0

Tabla II. Especies minerales de las tres muestras.

Elemento	Mineral 1	Mineral 2	Mineral 3
Pirita; FeS_2	x	x	x
Pirrotita; $\text{Fe}(1-x)\text{S}$		x	
Hematita; Fe_2O_3	x		
Covelita; Cu_2S	x	x	
Calcopirita; CuFeS_2	x	x	
Bornita; Cu_5FeS_4		x	
Malaquita; $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$		x	

En el ensayo con tiosulfato se estudiaron las siguientes variables experimentales:

- Concentración de tiosulfato de amonio (0,2M).
- Concentración de NH_3 (3M).
- Concentración de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,001M).
- pH (en el rango de 10 a 11).
- Temperatura (ambiente).
- Razón sólido-líquido (33 % de sólidos).
- R.p.m. del agitador (800 rpm).
- Tiempo de contacto (24h)

Para las soluciones de cianuración se empleó una concentración de NaCN de 2,5 g/L e hidróxido de sodio, NaOH para obtener pH 11. En la tabla que aparece a continuación se resumen los resultados alcanzados en la investigación.

Tabla III. Resultados de las pruebas.

Parámetros	Mineral 1			Mineral 2		Mineral 3	
	cianuro	tiosulfato		cianuro	tiosulfato	cianuro	tiosulfato
Consumo de reactivos (kg/t)	0,82	0,7		4,9	30,3	4,5	3,6
Recuperación Au, %	88	91		27	93	89	75
Recuperación Ag, %	84	84		12	50	84	69

Como resultado se puede señalar que con los minerales 1 y 2 la recuperación de oro fue superior empleando tiosulfato, arrojando valores de 91 % y 93 % respectivamente, mientras que en el mineral 3 fue superior la recuperación de oro con cianuro, alrededor de 89 % con un consumo alto del



reactivo. Esto puede ser el resultado de la conversión de cianuro a tiocianato, CNS^- , dada la presencia de pirita y azufre elemental detectado.

Vale destacar que en el experimento de la muestra 2 la recuperación de oro con tiosulfato fue mucho más elevada que con cianuro siendo de un 27 %, debida fundamentalmente a la presencia del cobre en formas oxidadas y sulfuradas. Esto demuestra la ventaja del uso del tiosulfato frente al cianuro cuando el mineral contiene cobre. En el ensayo con tiosulfato, el contenido de cobre se elevó desde 0,063 g/L al inicio del ensayo hasta 5,0 g/L al final de la lixiviación. Esto a su vez explica el gran consumo de tiosulfato. No solo se consume el tiosulfato en la acomplejación del cobre, $(\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-})$, sino que el efecto del par $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ y la presencia de oxígeno disuelto en la solución contribuyen a la descomposición del tiosulfato. [Delgado y Michel, 2010].

De forma general se observa que en minerales que carecen de especies que consumen reactivos el tiosulfato es competitivo con el proceso de cianuración, en el caso de los minerales con alto contenido de cobre el tiosulfato es superior no siendo así en los minerales que contienen pirita.

Procesos para la recuperación de oro a partir de sus soluciones.

Aunque aún no se ha desarrollado un método adecuado para la recuperación de oro a partir de soluciones de tiosulfato, se demostró en diversas investigaciones a escala de laboratorio que este proceso es posible. Se han empleado para este fin, resinas aniónicas, carbón activado y el proceso de precipitación con polvo de cinc. Diversas pruebas a nivel de laboratorio dieron como resultado, rendimientos y cinéticas semejantes a la del proceso con cianuro [Michel, 2000].

Recuperación de oro a partir de disoluciones de amoníaco y tiosulfato utilizando carbón activado.

Se estudió la recuperación de oro desde disoluciones de tiosulfato y amoníaco, utilizando carbón activado en gránulos, evaluando las etapas de adsorción y desorción. En la etapa de adsorción se evaluaron la concentración de amoníaco, de tiosulfato y de impurezas como cobre y cinc. En las condiciones experimentales ensayadas se encontró que, en presencia de amoníaco, existe una concentración óptima que maximiza la adsorción de oro, mientras que la presencia de tiosulfato e impurezas, tales como cobre y cinc, es perjudicial para la adsorción de oro. En los diferentes casos de estudio la adsorción no superó el 30 %.

Para la desorción se evaluó la concentración de amoníaco, de tiosulfato, el regulador de pH y la temperatura. El amoníaco favoreció el proceso, en tanto que el tiosulfato presentó un máximo a partir del cual la desorción disminuyó. El efecto del regulador de pH fue muy importante, determinándose que cuando el pH era controlado con hidróxido de amonio, se presentaba un efecto sinérgico que favorecía la desorción. La temperatura favoreció el proceso de desorción, encontrándose una energía de activación de 9,13 kJ/mol.

La presencia de amoníaco favorece la adsorción de oro, a valores superiores de 0,6 M de NH_3 la eficiencia del proceso se ve perjudicada. Se encontró que la presencia de tiosulfato desfavorece la adsorción de oro. Las impurezas cobre y cinc disminuyen la adsorción de oro debido a que se adsorben sobre el carbón activado en forma proporcional a su contenido en la disolución. [Vargas et al, 2006]



Recuperación de oro desde un medio amoniaco-tiosulfato con resina de intercambio iónico Amberlite IRA-410.

Se estudió, a nivel de laboratorio, la adsorción y desorción de oro utilizando la resina de intercambio iónico Amberlite IRA-410 en medio tiosulfato-amoniaco. Los ensayos se realizaron en un reactor agitado, manteniendo constante la temperatura en 25 °C y con una razón volumen de disolución/masa de resina de 833,3 ml/g durante 3 h. Las variables evaluadas fueron las siguientes: pH de 9 a 11, concentración de tiosulfato de 0 a 0,5 M, concentración de amoniaco de 0 a 0,5 M y selectividad frente al ión cúprico. De los resultados obtenidos es posible destacar que la adsorción de oro fue rápida, la presencia de tiosulfato desfavoreció fuertemente la adsorción y la presencia de amoniaco, no la afectó mayormente. El cobre, que en cierta medida es un competidor del oro, actuó como catalizador de la reacción de oxidación del tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) a tetratiónato ($S_4O_6^{2-}$) y tritiónato ($S_3O_6^{2-}$), los cuales pueden provocar una desorción parcial del oro durante la etapa de carga. Se lograron valores de adsorción de oro durante el estudio entre un 90-98 %.

Además, se estudió el comportamiento de los eluyentes ClO_4^- , SO_3^{2-} y Cl^- en la desorción de oro y cobre. Estos ensayos también se realizaron en un reactor agitado, a temperatura constante de 25 °C, con una razón volumen de disolución/masa de resina de 200 ml/g y en un tiempo de 3 h. Los resultados demuestran que el cobre es eluido más rápidamente que el oro en todos los casos, además la elución del oro se incrementa con el aumento de la concentración de los eluyentes a tiempos cortos.

Para la resina cargada solo con oro se alcanzaron desorciones de oro en el rango de 40-50 % con los eluyentes estudiados, la cual puede alcanzar valores cercanos al 100 % al diseñar un proceso industrial; el poder de desorción fue el siguiente: $SO_3^{2-} > Cl^- > ClO_4^-$.

El comportamiento de la resina Amberlite IRA-410 para la adsorción de oro en medio tiosulfato-amoniaco resultó ser muy prometedor, lo cual sugiere que esta tecnología tiene posibilidades reales para futuras aplicaciones industriales. [Navarro et al, 2006].

Cementación de oro con polvo de cinc en soluciones de lixiviación con amoniaco-tiosulfato.

Se estudió la cementación de oro con polvo de cinc desde soluciones con tiosulfato y amoniaco, evaluando la influencia de las siguientes variables: concentración de tiosulfato, concentración de amoniaco, pH, concentración de cobre y concentración de cinc. Los resultados han permitido establecer la gran importancia que tiene, en este proceso, la relación amoniaco/tiosulfato y cómo la presencia de impurezas como cobre y cinc inhibe el proceso de cementación.

Como resultado de la investigación se obtuvo que el mayor porcentaje de recuperación, más de 97%, se obtuvo cuando se empleó alta concentración de amonio 0,09 M y baja concentración de tiosulfato 0,05 M, alcanzándose esta recuperación al cabo de los 10 minutos a un valor de pH igual a 10,7.

La relación amoniaco/tiosulfato puede controlarla cinética de cementación de oro, a cualquier pH en estudio, encontrándose que cuando la razón molar entre el amoniaco/tiosulfato es mayor a 1 se pueden alcanzar recuperaciones óptimas, a cualquier pH, para un sistema sin impurezas.

En cuanto a la influencia de la concentración de cobre y cinc se obtuvo que a mayor concentración de cobre 0,03 M y pH 10,5 se alcanzaba la más baja recuperación al cabo de los 10 minutos. En



presencia de altas cantidades de cobre, se produce la formación de precipitados de cobre pasivadores que inhiben la cinética de cementación de oro sobre el cinc.

Al analizar el efecto de la concentración de cinc sobre la cementación de oro, se encontró que aumentos en la concentración de cinc disminuyen la recuperación de oro en solución, efecto más marcado a valores de pH 9, 0 y 10,5 no así a pH=9,7. [Navarro et al, 2005]

Posibilidades de empleo de esta tecnología en Cuba.

En nuestro país, emplear el tiosulfato de sodio o amonio como proceso alternativo al cianuro puede constituir una buena perspectiva principalmente en aquellos minerales auríferos que contienen cobre en su composición química y otros en los que el contenido de cianidos es mínimo.

CONCLUSIONES

1. El proceso de tiosulfato es ciertamente superior al de cianuración frente aquellos minerales auríferos que contienen cobre, de hecho hasta el momento, parece ser el único método adecuado para tratar directamente este tipo de minerales.
2. El empleo del tiosulfato en la lixiviación del oro y plata, además de resolver la problemática ambiental del cianuro, representa una ventaja desde el punto de vista económico, pues su precio es aproximadamente un 50 % más barato que el del cianuro de sodio.
3. Se han investigado varios procesos para la recuperación del oro en medio tiosulfato-amoniaco en los que se obtuvieron resultados alentadores. Ej.: la resina Amberlite IRA-410 para la adsorción de oro resultó ser muy prometedora, lo cual sugiere que esta tecnología tiene posibilidades reales para futuras aplicaciones industriales.
4. Para tratar en nuestro país los minerales auríferos que contienen cobre pudiera emplearse esta tecnología, para lo cual se requieren profundos estudios a escala de laboratorio como un primer paso en la investigación.

BIBLIOGRAFIA

- Aylmore, M.G., and D.M. Muir. 2001. Thermodynamic analysis of gold leaching by ammoniacal thiosulfate using Eh/pH and speciation diagrams. *Mineral & Metallurgical Processing Journal* 18 4:221-227.
- Breuer, P.L., and M. I. Jeffrey. 2003. A review of the chemistry, electrochemistry and kinetics of the gold thiosulfate leaching process. *Hydrometallurgy 2003: Proceedings 5th International Symposium TMS*; pp. 139-154.
- Brown, T.; Fischmann, A; Spiccia, L and D.C. McPhail 2003. Alternative copper II catalysts for gold leaching: Use of multidentate ligands to control thiosulfate oxidation. *Hydrometallurgy 2003: Proceedings 5th International Symposium TMS*; pp. 213-226.
- Delgado, E.A.; Michel, D 2010. Lixiviación de minerales de oro con el uso de tiosulfato: tecnología alterna a la cianuración de minerales de oro. *Rev. del Instituto de Investigación RIIGEO, FIGMMG-UNMSM Vol. 13, N° 26*, pp. 67.
- Hiskey, J.B., and V.P. Atluri. 1988. Dissolution chemistry of gold and silver in different lixiviants. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review* 4:95-134.
- Ji, J., C.A. Fleming, P.G. West-Sells, and R.P. Hackl. 2003. A novel thiosulfate system for leaching gold without the use of copper and ammonia. *Hydrometallurgy 2003: Proceedings 5th International Symposium TMS*; pp. 227-244.
- Lam, A.E., and Dreisinger., D.B 2003. The importance of Cu II catalyst in the thiosulfate leaching of gold. *Hydrometallurgy 2003: Proceedings 5th International Symposium TMS*; pp. 195-211.
- Michel, D. 2000. Le procédé thiosulfate comme technologie alternative à la cyanuration des matières aurifères. Thesis Doctoral, Faculté des Sciences Appliquées, Université de Liège.
- Navarro, P.; Villarroel, A.; Alguacil, F. 2001. Lixiviación de oro con tiosulfato de amonio catalizado con ión cúprico desde un concentrado polimetálico. *Jornadas SAM-CONAMET – AAS*, 17-24.



- Navarro, P.; Vargas, C.; Álvarez, R.; Alguacil, F. J. 2005. Cementación de oro con polvo de cinc en soluciones de lixiviación con amoníaco-tiosulfato. *Rev. Metal. Madrid* 41, 12- 20.
- Navarro, P.; Vargas, C.; Reveco, V.; Orellana, J. 2006. Recuperación desde un medio amoníaco-tiosulfato con resina de intercambio iónico Amberlita IRA-410, *Revista de Metalurgia* 42 5, 354-366.
- Peri, K., G. Yuan, and K.N., Han. 1999. Dissolution behavior of gold in ammoniacal solutions with iodine as an oxidant. SME Preprint No. 99-117. Littleton, CO: SME
- Ritchie, I. M.; M. J. Nicol and W. P. Staunton. 2001. Are there realistic alternatives to cyanide as a lixiviant for gold at the present time? *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects; Annual meeting of TMS, New Orleans*; Edited by Courtney Young; TMS, The Minerals & Materials Society; pp. 427-440.
- Senanayake, G; Perera, W.; Nicol, M. 2003. Thermodynamic studies of the gold III/I/O redox system in ammonia-thiosulfate solutions at 25°C. *Hydrometallurgy 2003, Fifth International Conference; TMS*; pp. 155-168.
- Torres, F.; Mas M., Yampa J.M., Tua A., El tiosulfato como alternativo al cianuro en la lixiviación de oro. Instituto de Investigaciones Mineras IDIM-Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas, Universidad Nacional de Catamarca, Catamarca, Argentina.
- Vargas, C.; Navarro, P.; Araya, E.; Pavez, F.; Alguacil, F.J. 2006. Recuperación de oro a partir de disoluciones de amoníaco y tiosulfato utilizando carbón activado, *Revista de Metalurgia* 42 3, 222-233.
- Yen, et al. 1996. *Theory and Practice of Gold and Silver Extraction*, pp 32 – 50.
- Zipperian, D.; Raghavan, S and Wilson, J.P. 1986. Thiosulphate technology for precious metal recovery. Paper presented at 115th American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Convention, New Orleans, LA, Marzo 2-6.