

Cementación de oro con polvo de cinc en soluciones de lixiviación con amoníaco-tiosulfato^(*)

P. Navarro*, C. Vargas*, R. Alvarez* y F.J. Alguacil**

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

Palabras clave Precipitación. Oro. Cementación. Cinc. Tiosulfato.

Gold cementation with zinc powder from leaching solutions with ammonia-thiosulphate

Abstract The cementation of gold with powder of zinc, from solutions with thiosulphate and ammonia, was studied. The variables evaluated were: thiosulphate concentration, ammonia concentration, pH, copper concentration and zinc concentration. The results have revealed the great importance of ammonia/thiosulphate relationship in this process and that the impurities presence like copper and zinc will to inhibit the cementation process.

Keywords Precipitation. Gold. Cementation. Cinc. Thiosulphate.

1. INTRODUCCION

En la actualidad, el cianuro es el agente lixivante mas usado en la extracción de metales preciosos, debido a su bajo costo y simplicidad química. Por otra parte, las velocidades de cianuración son relativamente lentas y, dado que el valor del metal es alto, son siempre convenientes pequeños incrementos en su recuperación. Dentro de los lixiviantes alternativos al cianuro se encuentra el tiosulfato, que presenta un comportamiento muy favorable para minerales que contienen cobre y cierta cantidad de materias carbonáceas, además de ser una alternativa no contaminante, en comparación con la alta toxicidad del cianuro.

Aunque la lixiviación de oro con tiosulfato se ha investigado extensamente^[1-5], la recuperación de oro desde estas disoluciones, aún, no ha sido estudiada adecuadamente. La recuperación de oro desde soluciones ricas provenientes de lixiviación

puede lograrse por técnicas convencionales, como las aplicadas a las disoluciones con cianuro, cementación con polvo de cinc ó adsorción en carbón activado seguido de electroobtención^[6-9].

La precipitación de un metal o sus sales, desde una disolución acuosa, mediante otro metal, se conoce como cementación, debido a que el metal precipitado, usualmente se deposita o "cemento" sobre el metal añadido. La diferencia de potencial electroquímico entre la reacción del elemento a cementar y la del agente cementante, permitirá determinar el medio cementante mas óptimo. En la tabla I se observan las diferencias de potencial electroquímico estándar para algunos sistemas de cementación.

De acuerdo a la tabla I, los mejores cementantes para el oro serían el aluminio y el cinc. Sin embargo, aunque los dos se han usado en procesos industriales, el que ha mostrado un mejor comportamiento ha sido el cinc, ya que el aluminio forma

(*) Trabajo recibido el día 14 de agosto de 2003 y aceptado en su forma final el día 4 de enero de 2005.

(*) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Avda. L.B. O'Higgins 3363, Casilla 10233, Santiago, Chile. E-mail: pnavarro@lauca.usach.cl

(**) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (SCIC), Avda. Gregorio del Amo 8, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, España.

Tabla I. Fuerza electromotriz para algunos sistemas de cementación

Table I. Electromotive force for any cementation systems

Par galvánico	ΔE° (V/ENH)
Au-Al	3,36
Au-Zn	2,45
Au-Fe	2,13
Au-Cu	1,35

un aluminato de calcio insoluble en medio cianuro. El hierro se descarta ya que se sabe que contamina, fuertemente, el producto final.

Se han realizado diferentes estudios^[10 y 11] para cementar oro con cobre en sistemas con amoniaco y tiosulfato, obteniéndose procesos muy lentos, en los cuales se obtuvieron recuperaciones aceptables a los 140 min de cementación.

Disoluciones acuosas provenientes de lixiviación de oro con tiosulfato, pueden contener diferentes concentraciones de amoniaco y de cobre, ya que este último elemento se usa, como agente oxidante, en el proceso de disolución de oro con tiosulfato. De igual forma, en estas disoluciones se puede presentar cinc disuelto, debido al carácter polimetálico de los minerales.

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos en el estudio cinético de la cementación de oro con polvo de cinc a partir de disoluciones acuosas con oro en medio tiosulfato-amoniaco, destacándose el efecto de los parámetros concentración de tiosulfato, concentración de amoniaco y pH, así como la importancia de la presencia de cobre y cinc en la disolución acuosa.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

2.1.1. Polvo de cinc

El polvo de cinc utilizado tiene un diámetro promedio de 2,8 μm , con un 68,1 % inferior a 3 μm , presentando un contenido de 6,7 % de oxígeno y 0,62 % de silicio. El área superficial del polvo de cinc utilizado fue de 0,94 m^2/g .

2.1.2. Disolución de oro

Para la preparación de las disoluciones de oro se utilizó agua bidestilada y desionizada y reactivos

químicos de grado analítico, tales como tiosulfato-aurato de sodio $[\text{Na}_3(\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, tiosulfato de sodio $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, hidróxido de amonio $[\text{NH}_4\text{OH}]$, sulfato de cobre pentahidratado $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ y sulfato de cinc heptahidratado $[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$.

2.2. Planificación

De acuerdo a ensayos de lixiviación con tiosulfato de amonio^[12-14] se han encontrado, en esta etapa, valores óptimos de parámetros, por lo que se evaluaron diversos parámetros cercanos a estos valores, con el fin de analizar su influencia en el proceso de cementación. En la tabla II se presentan los valores de las variables analizadas.

Para lograr lo anterior se realizó, primeramente, un análisis del sistema, evaluando el amoniaco, tiosulfato y pH, hasta encontrar el mejor estándar en estas condiciones. Se procedió, en segunda instancia, ya encontrados los parámetros que representen los mejores estándares de cementación, a estudiar el efecto de variables adicionales como cobre y cinc.

2.3. Estudio experimental de cementación

El procedimiento experimental seguido para todos los ensayos realizados fue el siguiente:

Después de preparada la disolución acuosa, de acuerdo a las condiciones experimentales a usar, se introdujo en un reactor de vidrio que se encontraba inmerso en un baño termostatzado. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se procedió a aplicar un flujo de nitrógeno al seno de la disolución de 2 l/min, por un tiempo aproximado de 5 min, para bajar la cantidad de oxígeno disuelto a valores inferiores a 1 mg/l.

Posteriormente, en cada ensayo, se agregó 1 g de polvo de cinc y el sistema se agitó mecánicamente para obtener un mezclado perfecto. Se sacaron muestras para análisis químico, a diferentes

Tabla II. Intervalo de variables analizadas en este estudio

Table II. Range of variables analyzed in this study

Variable	Valor referencial	Valores estudiados
pH	10	9 - 9,7 - 10,5
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (M)	0,1	0,05 - 0,2 - 0,4
NH_3 (M)	0,09	0,03 - 0,09 - 0,15 - 0,3
Cu^{2+} (M)	0,04	0,01 - 0,03 - 0,05
Zn^{2+} (M)	0,03	0,005 - 0,03 - 0,1

tiempos, y se mantuvo y controló la temperatura. La concentración de oxígeno se mantuvo a valores inferiores a 1 mg/l, estableciendo un flujo constante de nitrógeno durante todo el desarrollo del ensayo; el pH se controló mediante la adición de ácido sulfúrico o de sosa, según el caso. Al término de cada ensayo se filtró la disolución, se lavó el cemento con agua bidestilada y secó a una temperatura del orden de 45 °C.

Las condiciones experimentales en que se realizaron todos los ensayos de cementación fueron:

- Volumen de disolución: 450 ml.
- Masa de polvo de cinc: 1g.
- Oro en disolución: 8 mg/l.
- Temperatura: 25 °C.
- Velocidad de agitación: 300 rpm (Diámetro del agitador = 1/2 · Diámetro del reactor).
- Oxígeno disuelto: <1mg/l.

Los análisis de oro en disolución acuosa se realizaron usando espectrofotometría de absorción atómica y la medición de oxígeno disuelto se hizo mediante un electrodo de ión específico de oxígeno disuelto.

3. RESULTADOS

3.1. Efecto del pH, tiosulfato y amoniaco

Se procedió a evaluar distintos escenarios para estudiar el efecto de estas variables, denominándose altas o bajas concentraciones a aquellos valores de las variables según la planificación mostrada en tabla II.

3.1.1. Bajas concentraciones de tiosulfato (0,05 M) y amoniaco (0,03 M) para diferentes valores del pH

Los resultados experimentales indican que para estas condiciones la cinética de cementación más lenta se obtuvo a pH 9, con recuperaciones de oro cercanas al 50 %, después de 15 min. Por otro lado, se alcanzaron recuperaciones cercanas al 90 %, a valores de pH de 9,7 y 10,5, para tiempos de 15 min. Estos resultados se muestran en la figura 1.

3.1.2. Elevadas concentraciones de tiosulfato (0,4 M) y bajas de amoniaco (0,03 M) para diferentes valores de pH.

En estas condiciones para los diferentes pH de trabajo se obtuvo una baja recuperación de oro, pro-

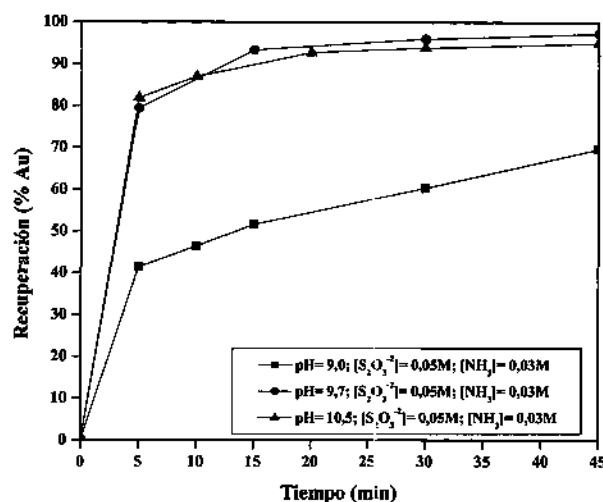


Figura 1. Recuperación de oro, variando el pH, a bajas concentraciones de amoniaco (0,03 M) y tiosulfato (0,05 M).

Figure 1. Gold recovery, varying the pH, at low concentrations of ammonia (0,03 M) and thiosulphate (0,05 M).

duciéndose un efecto de pasivación a partir de los 5 min, ya que en todos los casos a tiempos mayores la cementación de oro fue prácticamente nula. Las máximas recuperaciones de oro se obtuvieron a pH=9,7 (70%) a 5 min de proceso, esto se ilustra en la figura 2. De estas curvas se puede observar además que todas presentan recuperación constante a partir de los 5 min de cementación, o sea, un decrecimiento en la cinética y cantidad de oro cementado con una mayor concentración de tiosulfato.

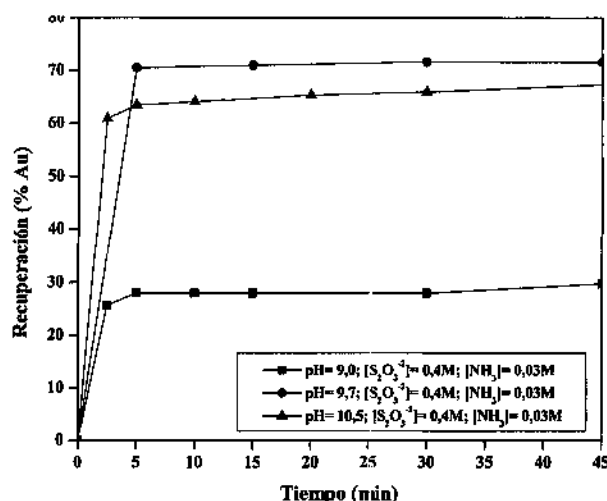


Figura 2. Recuperación de oro, variando el pH, a altas concentraciones de tiosulfato (0,4 M) y bajas concentraciones de amoniaco (0,03 M).

Figure 2. Gold recovery, varying the pH, at high thiosulphate concentrations (0,4 M) and low ammonia concentrations (0,03 M).

3.1.3. Elevadas concentraciones de amoníaco (0,09 M) y bajas de tiosulfato (0,05 M) para diferentes valores del pH

De las curvas cinéticas se observa una mejora en la recuperación de oro, en relación al caso anterior, marcándose más el efecto a valores de pH más básicos. Estos resultados se muestran en la figura 3.

3.1.4. Elevadas concentraciones de amoníaco (0,09 M) y tiosulfato (0,2 M) para diferentes valores del pH.

En estas condiciones, se observa que aun cuando la concentración de tiosulfato es alta, se logran recuperaciones aceptables a pH de 10,5, alcanzando recuperaciones de oro cercanas al 97% a 10 min de cementación. Esto, se ilustra en la Figura 4.

3.2. Efecto de la concentración de cobre

Se estudió el efecto de la presencia de cobre en la disolución de oro para valores de pH 9, 9,7 y 10,5. En la figura 5 se muestra, gráficamente, el porcentaje de oro cementado en el tiempo, a pH 9, para diferentes concentraciones de cobre disuelto. Se observa que, para una concentración de 0,01 M de cobre, la velocidad de cementación aumenta levemente en relación a una disolución sin cobre; en cambio, para concentraciones de 0,03M de cobre, la velocidad del proceso es extremadamente lenta,

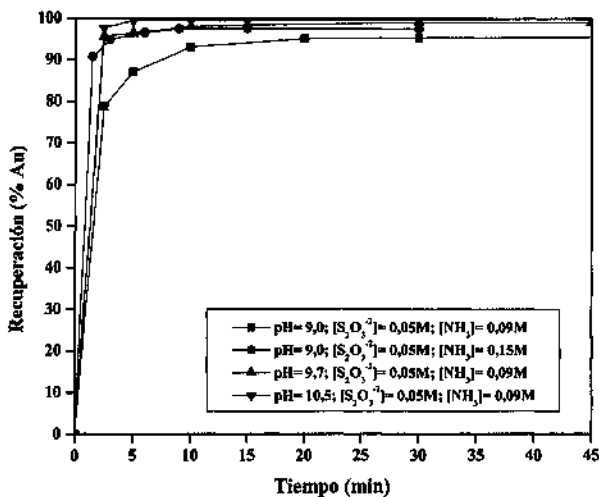


Figura 3. Recuperación de oro, variando el pH, a altas concentraciones de amoníaco (0,09 M) y bajas concentraciones de tiosulfato (0,05 M).

Figure 3. Gold recovery, varying the pH, at high ammonia concentrations (0,09 M) and low thiosulphate concentrations (0,05 M).

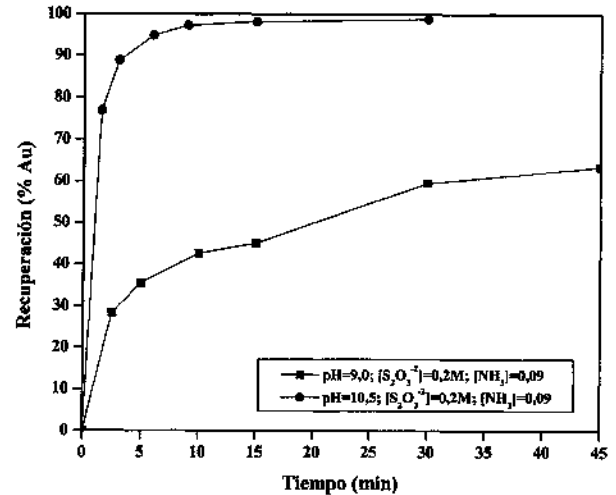


Figura 4. Recuperación de oro, variando el pH, a altas concentraciones de amoníaco (0,09 M) y tiosulfato (0,2 M).

Figure 4. Gold recovery, varying the pH, at high ammonia concentrations (0,09 M) and thiosulphate (0,2 M).

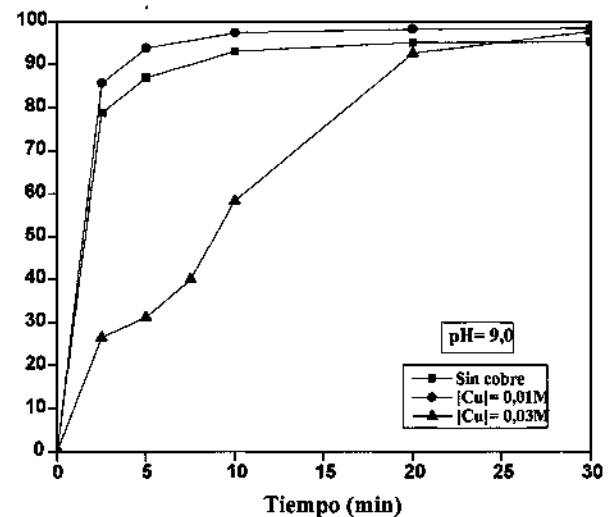


Figura 5. Recuperación de oro, variando la concentración de cobre, para las siguientes condiciones: pH = 9,0; $[S_2O_3^{2-}] = 0,05 M$; [amoníaco] = 0,09 M.

Figure 5. Gold recovery, varying the copper concentration, at the following conditions: pH = 9,0; $[S_2O_3^{2-}] = 0,05 M$; [ammonia] = 0,09 M.

a tiempos cortos, para alcanzar, finalmente, el mismo porcentaje de recuperación de oro a tiempos prolongados de 30 min.

Esta misma situación se mantiene a pH 9,7. Tal como se observa en la figura 6, con contenidos de 0,01 M de cobre no se altera la velocidad y cantidad de oro recuperado. En cambio, con 0,03 M de cobre, el proceso se hace más lento. En la figura 7 se muestra la recuperación de oro, a pH 10,5 y diferentes concentraciones de cobre en solución. Para esta condición, se encontró que la cinética de

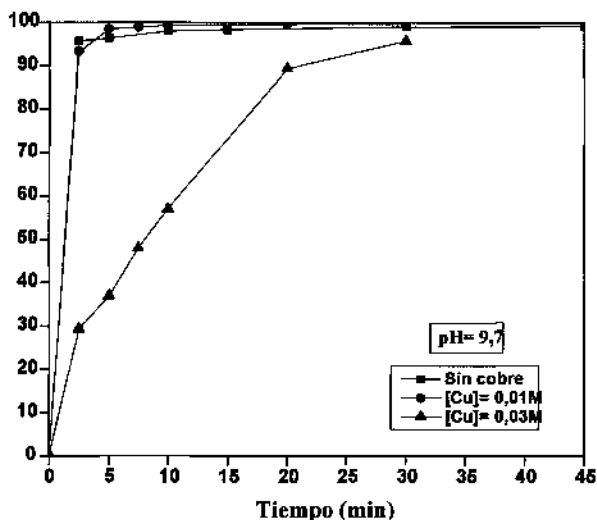


Figura 6. Recuperación de oro, variando la concentración de cobre, para las siguientes condiciones: pH = 9,7; $[S_2O_3^{2-}] = 0,05 M$; $[amoniaco] = 0,09 M$.

Figure 6. Gold recovery, varying the copper concentration, for the following conditions: pH = 9,7; $[S_2O_3^{2-}] = 0,05 M$; $[ammonia] = 0,09 M$.

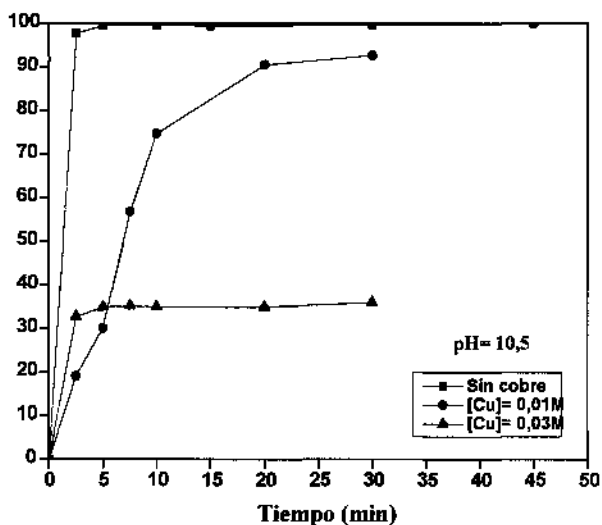


Figura 7. Recuperación de oro, variando la concentración de cobre, para las siguientes condiciones: pH = 10,5; $[S_2O_3^{2-}] = 0,05 M$; $[amoniaco] = 0,09 M$.

Figure 7. Gold recovery, varying the copper concentration, for the following conditions: pH = 10,5; $[S_2O_3^{2-}] = 0,05 M$; $[ammonia] = 0,09 M$.

cementación se ve seriamente afectada, alcanzándose recuperaciones de oro cercanas a 35 % en 10 min para una concentración 0,03 M de cobre en solución.

3.3. Efecto de la concentración de cinc

Se evaluó el efecto de la concentración de cinc disuelto, para valores de pH 9, 9,7 y 10,5.

3.3.1. Efecto de la concentración de cinc a pH 9

En figura 8 se muestra la recuperación de oro para diferentes condiciones, a pH 9. Es notoria la disminución de recuperación de oro para una concentración inicial de 0,005 M de cinc, en relación al caso, cuando no existe cinc en la disolución inicialmente, obteniéndose valores cercanos a 50 % de cementación de oro a los 10 min de proceso, con 0,005 M de cinc disuelto, comparado con una recuperación de 91 % al mismo tiempo cuando no existe cinc disuelto inicialmente.

3.3.2. Efecto de la concentración de cinc a pH 9,7

A pH más alcalino (9,7), la recuperación de oro se ve afectada en menor grado que el caso anterior. En la figura 9 se observa que, a los 10 min con 0,03 M de cinc en solución, se alcanza una recuperación de oro del orden de 92 %, comparado con el 98 % logrado cuando no existe cinc, inicialmente.

Por otra parte, queda claro en la figura 9 que, al seguir aumentando la concentración de cinc disuelto inicialmente, la velocidad de cementación de oro se ve fuertemente deteriorada (con 0,06 M de cinc, a los 10 min, se alcanza una recuperación de 90 % de oro).

3.1.3. Efecto de la concentración de cinc a pH 10,5

El efecto de la concentración inicial de cinc en la recuperación de oro, a pH 10,5, es fuertemente

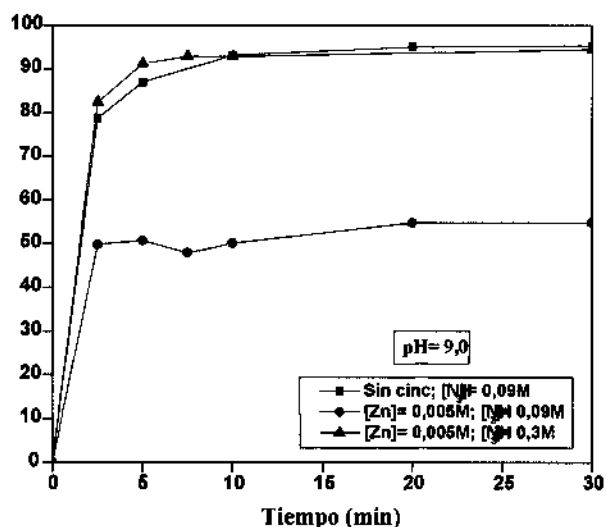


Figura 8. Recuperación de oro a pH 9; para diferentes concentraciones de cinc. $[amoniaco] = 0,09 M$; $[S_2O_3^{2-}] = 0,05 M$.

Figure 8. Gold recovery to pH=9; at different zinc concentrations. $[ammonia] = 0,09 M$; $[S_2O_3^{2-}] = 0,05 M$.

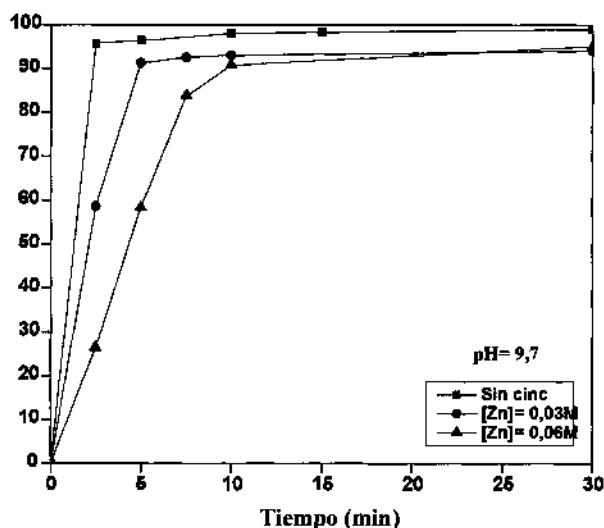


Figura 9. Recuperación de oro a pH 9,7; para diferentes concentraciones de cinc. [amoníaco] = 0,09 M; [S₂O₃²⁻] = 0,05 M.

Figure 9. Gold recovery to pH=9,7; at different zinc concentrations. [ammonia] = 0,09 M; [S₂O₃²⁻] = 0,05 M.

perjudicial, tal como se observa en la figura 10. Para concentraciones superiores a 0,005 M de cinc, se observó un efecto pasivante.

4. DISCUSION

4.1. Complejos de oro

De acuerdo con los resultados mostrados en las figuras 1-4, se hace evidente la gran influencia en la

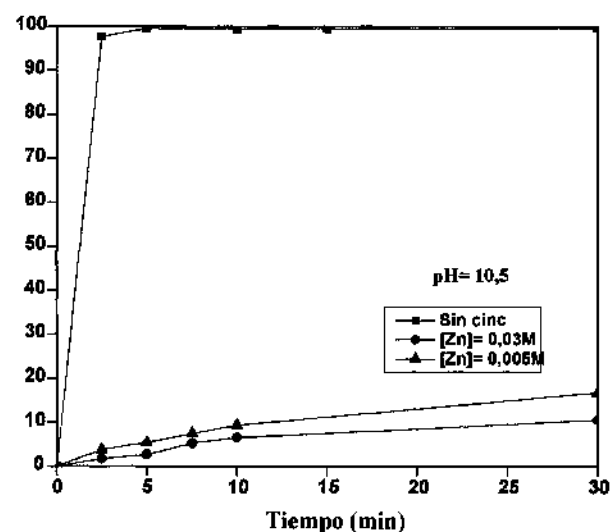
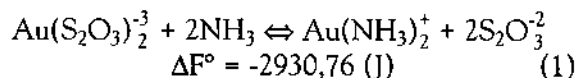


Figura 10. Recuperación de oro a pH 10,5; para diferentes concentraciones de cinc. [amoníaco] = 0,09 M; [S₂O₃²⁻] = 0,05 M.

Figure 10. Gold recovery to pH=10,5; for different zinc concentrations. [ammonia] = 0,09 M; [S₂O₃²⁻] = 0,05 M.

respuesta del sistema, de la cantidad de amoníaco y tiosulfato presentes. Tanto el amoníaco como el tiosulfato forman complejos con oro (Ec. 1), existiendo un equilibrio entre ellos, de acuerdo a la siguiente reacción:



Por tanto, de acuerdo a la ecuación (1), los complejos de oro-tiosulfato y oro-amoníaco, son susceptibles de existir en la disolución.

En función de los valores de variable evaluados y, dado que en este tipo de disoluciones se encontrarían presentes complejos, tanto de oro-amoníaco como de oro-tiosulfato, se determinaron las razones $\text{NH}_3 / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$, para pH de 9,7 (condición experimental en que se obtuvieron los mejores resultados), utilizando la constante de equilibrio, $K = 3,26$ (obtenida a partir de las energías libres de formación de las especies^[15]) de la reacción (1). En la tabla III, se muestran los valores de recuperación de oro para tiempos de 10 y 30 min, para pH = 9,7 y diferentes razones, $\text{NH}_3 / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$, calculadas, utilizándose concentraciones totales de amoníaco y tiosulfato. Al comparar la razón $(\text{NH}_3 / \text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ con la recuperación de oro, se encontró que a mayor valor en esta razón la recuperación en oro aumenta.

Al analizar la tabla III, se aprecia que las cinéticas más rápidas de cementación de oro ocurren cuando la concentración de amoníaco es mayor que la de tiosulfato. Si se analiza el diagrama de Pourbaix correspondiente para este sistema (Fig. 11), en el rango de pH y valores de potenciales medidos, el complejo predominante es el $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$, denotando que, un incremento de la cantidad de amoníaco en el sistema desplaza la presencia del complejo oro-amoníaco a valores

Tabla III. Relación entre complejos de oro con el pH a diferentes concentraciones de amoníaco y tiosulfato

Table III. Relationship between gold complexes with the pH at different ammonia and thiosulphate concentrations

pH	[NH ₃] [S ₂ O ₃ ²⁻]	Au(NH ₃) ₂ ⁺ Au(S ₂ O ₃) ₂ ⁻³	%	
			Recuperación t = 10 min	Recuperación t = 30 min
9,7	1,3	5,5094	97,9	98,9
9,7	0,4	0,5216	86,0	95,9
9,7	0,1	0,0326	70,0	70,8

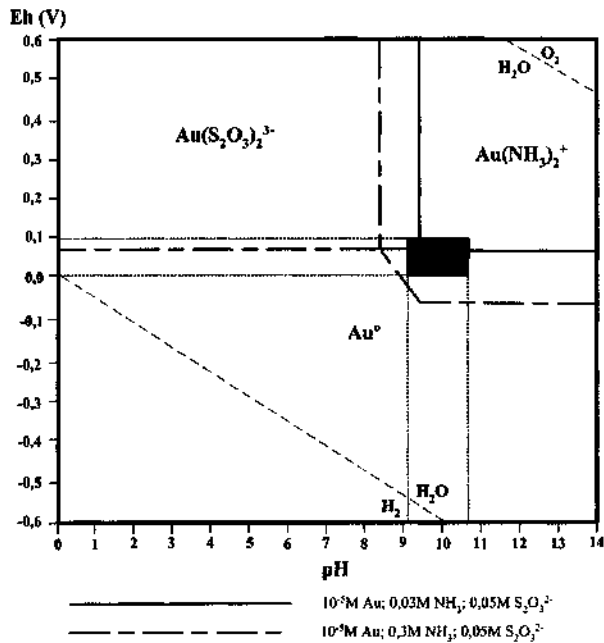


Figura 11. Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-Amónico-S₂O₃²⁻-H₂O a 25 °C.

Figure 11. Pourbaix diagram for the Au-Ammonia-S₂O₃²⁻-H₂O system to 25 °C.

Tabla IV. Constantes de estabilidad y volumen iónico de los complejos de oro^[15 y 16]

Table IV. Stability constants and ionic volume of gold complexes^[15 y 16]

Especie oro	Log(K)	Volumen iónico (Å)
Au(NH ₃) ₂ ⁺	26	3,22
Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	26,5	11,66

menos alcalinos. En la tabla IV se observa que las constantes de estabilidad, para ambos complejos, son del mismo orden de magnitud. Esto, apoyaría la hipótesis de que ambos complejos son susceptibles de existir en solución, situación que solo dependería de la cantidad de amoníaco/tiosulfato.

Es sabido, además, que la superficie del cinc, en ausencia de amoníaco, puede pasivarse por la deposición de otros compuestos. El tiosulfato puede descomponerse a una gran variedad de compuestos intermedios, entre los que se cuentan los politionatos y sulfatos. Además, el cinc en ambientes alcalinos también puede formar compuestos pasivantes, por lo que no se puede, aún, especular acerca de que tipo de fenómeno está actuando sobre la superficie de cementación, aunque si es claro que la falta de amoníaco y una mayor cantidad de tiosulfato perjudican la cinética de cementación de oro.

Una posible explicación sería suponer que el amoníaco cumple el papel de mitigar los efectos de pasivación posibles.

Así, no solo la mayor presencia del amoníaco (relación amoníaco/tiosulfato) mejora la cinética de cementación, sino que, además, puede prevenir la eventual descomposición/formación de compuestos sobre la superficie de reacción. Por otro lado, la presencia de sulfatos en solución no debería afectar mayormente la cinética de cementación, ya que la reducción de sulfatos es limitada por la baja cinética y la formación de iones sulfatos es considerada irreversible para todos los propósitos prácticos. Es de suponer la existencia de una tendencia a que al complejo oro-tiosulfato le fuera "difícil" llegar a la superficie de cementación; situación que explicaría que, ante un eventual incremento, en presencia de este complejo, disminuyera la cinética de cementación. Se realizaron cálculos tendientes a determinar el tamaño de los complejos, oro-amoníaco y oro-tiosulfato. De la tabla IV, se observa que la molécula oro-tiosulfato es, casi, cuatro veces más grande que la de oro-amoníaco y, por tanto, la movilidad de iones hacia la superficie del cinc sería, predominantemente, de iones Au(NH₃)₂⁺, dado su menor tamaño, con lo cual se adsorberían, preferencialmente, en la superficie del cinc. De ahí, que la mayor presencia de éste, por una mayor concentración en amoníaco disponible a acomplejar, mejoraría la cinética de cementación de oro con cinc.

4.2. Influencia del cobre

Para un sistema sin la presencia de cobre como impureza, se obtuvieron recuperaciones más altas, a valores de pH 9,7 y 10,5, siendo menor para pH 9,0.

Para una concentración de 0,01 M (0,64 g/l Cu²⁺) hay una clara tendencia del cobre a entorpecer la cementación de oro a pH 10,5. Sin embargo, a valores de pH 9,0 y 9,7 no presenta gran variación. A una concentración de cobre de 0,03 M (1,91 g/l de Cu²⁺), se observa que hay una clara tendencia a perjudicar más la cementación de oro, siendo mayor este efecto a pH 10,5.

Antecedentes bibliográficos^[15] han señalado que, en las condiciones estudiadas, el cobre puede formar compuestos tales como CuO y Cu₂O, dependiendo de la concentración de cobre en la disolución. Además, se ha referido la presencia de complejos de cobre con tiosulfato y amoníaco (CuS₂O₃⁻) y Cu(NH₃)₂⁺.

Lo anterior, podría explicar el efecto negativo del cobre, de dos maneras: que el consumo de amoníaco por formación de compuestos con cobre pueda, eventualmente, disminuir el efecto benéfico del amoníaco; y que la formación de precipitados de cobre entorpezca la transferencia de electrones durante el proceso de cementación.

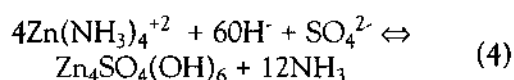
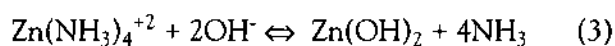
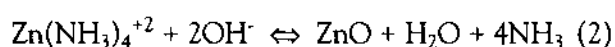
La formación de complejos con amoníaco puede tener un efecto negativo en la velocidad de cementación, por una disminución de la concentración del complejo oro-amina, $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$, debido a que habría un mayor consumo de amoníaco por acomplejamiento con cobre (se debe recordar que el cobre, aunque está en baja concentración, está más de 1.000 veces en mayor proporción al oro que hay en solución, por lo que al suponer que hay gran cantidad de cuprotetramina habrá muy poco amoníaco libre que influiría en la relación $\text{NH}_3/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ del sistema). Así, la relación $\text{NH}_3/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ disminuye fuertemente con el consiguiente efecto en la cementación del oro.

4.3. Influencia del 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. Al igual que en el caso de la impureza cobre, sin la presencia de cinc, se obtienen recuperaciones aceptables a pH 9,7 y 10,5; no así, a pH menos básicos (pH=9,0).

Para una concentración de 0,005 M (o 0,33 g/l Zn^{2+}), se encontró gran entorpecimiento en la recuperación de oro. Se evaluaron dos pH, 9,0 y 10,5, siendo mayor el efecto a pH=10,5. Una posible explicación estaría dada por la precipitación a pH básicos de algún hidróxido u óxido que pudiera estar actuando como barrera inhibidora del proceso. Se halló que la formación de un óxido de cinc (ZnO) es termodinámicamente favorable y estaría gobernado, en medio amoniacal, por la menor o mayor presencia de éste.

La formación de esta capa pasivante está fuertemente influenciada por la concentración de NH_3 y el pH del sistema, pudiendo formarse estos compuestos a partir de las siguientes reacciones:



En las condiciones en que se obtuvo baja recuperación, donde se observó el fenómeno de pasivación (pH 10,5, amoníaco 0,09M; tiosulfato 0,05M y $[\text{Zn}^{2+}] = 0,03\text{M}$), el análisis por Difracción y Fluorescencia de rayos X determinó las especies y elementos, mostrados en las tablas V y VI, respectivamente.

Al suponer que existe la presencia de algún hidróxido de cinc y, ajustando estos porcentajes a cada especie mineralógica, se obtienen los porcentajes de especies mostrados en la tabla VII.

Lo anterior, indica claramente que el efecto del cinc como impureza provoca una mayor generación de hidróxidos y de óxidos de cinc (~10 % en ambos compuestos) que pasivan la superficie del cinc, disminuyendo, e incluso cesando, la cinética de recuperación de oro, debido a la forma de la curva obtenida en estas condiciones. Es claro, además, que el efecto perjudicial de esta impureza también repercute en la precipitación de sulfatos en solución (~30 %). Con respecto a la formación

Tabla V. Resultados de difracción de rayos X para un cemento obtenido en las siguientes condiciones: pH = 10,5; amoníaco 0,09M; tiosulfato 0,05M y $[\text{Zn}^{2+}] = 0,03\text{M}$

Table V. X-Ray Diffraction for a cement obtained for the following conditions: pH = 10,5; ammonia 0,09M; thiosulphate 0,05M and $[\text{Zn}^{2+}] = 0,03\text{M}$

Nombre	Especie
Cinc	Zn
Azufre	S
Cincita	ZnO
Wurtzita	ZnS
Sulfito de cinc hidratado	$\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hidro-Sulfato de cinc hidratado	$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tabla VI. Resultado de Fluorescencia de rayos X para un cemento obtenido en las siguientes condiciones: pH = 10,5; amoníaco 0,09M; tiosulfato 0,05M y $[\text{Zn}^{2+}] = 0,03\text{M}$

Table VI. X-Ray Fluorescence for a cement obtained for the following conditions: pH = 10,5; ammonia 0,09M; thiosulphate 0,05M and $[\text{Zn}^{2+}] = 0,03\text{M}$

Elemento	%
Zn	73,3
S	3,4
O	23,0
Total	99,7

Tabla VII. % de especies en cemento obtenido en las siguientes condiciones: pH = 10,5; amoniaco 0,09M; tiosulfato 0,05M y $[Zn^{2+}] = 0,03M$

Table VII. Species quantity in cement obtained for the following conditions: pH = 10,5; ammonia 0,09M; thiosulphate 0,05M and $[Zn^{2+}] = 0,03M$

Especie	%
Zn	42,0
S	0,0
ZnO	9,3
Zn(OH) ₂	9,3
ZnS	0,0
ZnSO ₃ ·2H ₂ O	9,3
Zn ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·5H ₂ O	30,1
Total	100

de ZnO, puede ocurrir a temperaturas mayores a 20 °C, por lo que este compuesto pudo formarse durante el secado a 50 °C a través de la siguiente reacción: $Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO + H_2O$.

5. CONCLUSIONES

- A igual pH, al aumentar la cantidad de amoniaco inicial, aumenta la recuperación de oro.
- Cuando la cantidad de tiosulfato es alta y la de amoniaco baja, precipitan compuestos pasivantes que entorpecen la cementación de oro.
- La relación amoniaco/tiosulfato puede controlar la 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.
- Las cinéticas de cementación son rápidas, alcanzando una recuperación óptima (99,6 %) a los 10 min de cementación, a pH=9,7.
- Aumentos en la cantidad de cobre en solución disminuyen la cinética de cementación de oro, efecto más marcado a pH mas alcalinos.
- En presencia de altas cantidades de cobre, se produce la formación de precipitados de cobre pasivantes que inhiben la cinética de cementación de oro sobre el cinc.
- Aumentos en la concentración de cinc como impureza 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.

- El efecto del zinc como impureza provoca una mayor generación de hidróxidos de y de óxidos de zinc que pasivan la superficie del zinc, a bajas concentraciones de amoniaco.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos por el patrocinio recibido de la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica a través del proyecto FONDECYT 1020017.

REFERENCIAS

- [1] W.T. YEN ET. AL., *Proc. EPD Congress, 1999-Extraction and Processing Division*, B. Mishra (Ed.), San Diego, USA, 1999, pp. 441-455.
- [2] K.N. HAN, M.C. FUERSTENAU, *Int. J. Miner. Process* 58 (2000) 369-381.
- [3] D. ZIPPERIAN, S. RAGHAVAN, *Hydrometallurgy* 19 (1988) 361-375.
- [4] J.W. LANGHANS JR., K.P.V. LEI AND T.G. CARNAHAN, *Hydrometallurgy* 29 (1992) 191-203.
- [5] P. NAVARRO, C. VARGAS, A. VILLARROEL AND F.J. ALGUACIL, *Hydrometallurgy* 65 (2002) 37-42.
- [6] F.J. ALGUACIL, A. COBO Y C. CARAVACA, *Rev. Metal. Madrid* 29 (1993) 37-46.
- [7] F. J. ALGUACIL, *Rev. Metal. Madrid* 31 (1995) 182-191.
- [8] J.R. PARGA Y F.R. CARRILLO, *Rev. Metal. Madrid* 32 (1996) 254-261.
- [9] P. NAVARRO Y I. WILKOMIRSKY, *Rev. Metal. Madrid* 35 (1999) 301-307.
- [10] E. GUERRA AND D. DREISINGER, *Hydrometallurgy* 51 (1999) 155-172.
- [11] G.A. GELVES, V.A. ARIAS, AND J.E. PEDRAZA, *Proc. III International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry*, M. Sánchez y S. Castro (Eds.) Santiago, Chile, 1996, pp. 477-487.
- [12] J. ULLOA, Trabajo de Titulación, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (Chile), 2000.
- [13] A. VILLARROEL, Trabajo de Titulación, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (Chile), 2001.
- [14] H. HERRERA, Trabajo de Titulación, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (Chile), 2002.
- [15] R. ALVAREZ, Tesis de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (Chile), 2002.
- [16] D. M. MUIR Y M. G. AYLMOORE, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy C- 113* (2004) C2-C12.