

# Recuperación de oro a partir de disoluciones de amoniaco y tiosulfato utilizando carbón activado\*

C. Vargas\*\*, P. Navarro\*\*, E. Araya\*\*, F. Pavez\*\* y F. J. Alguacil\*\*\*

## Resumen

Se estudió la recuperación de oro de disoluciones de tiosulfato y amoniaco, utilizando carbón activado en gránulos, evaluando las etapas de adsorción y desorción. En la etapa de adsorción se evaluaron la concentración de amoniaco, de tiosulfato y de impurezas como cobre y cinc. En las condiciones experimentales ensayadas se encontró que, en presencia de amoniaco, 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. Para la desorción se evaluó la concentración de amoniaco, de tiosulfato, el regulador de pH y la temperatura. El amoniaco 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.

## Palabras clave

Adsorción. Desorción. Oro. Carbón activado. Tiosulfato. Amoniaco.

# Recovery of gold from solutions with ammonia and thiosulfate using activated carbon

## Abstract

The recovery of gold from solutions containing thiosulfate and ammonia using granular activated carbon was studied, evaluating the adsorption and elution stages. The influence of ammonia and thiosulfate concentration and the presence of impurities such as copper and zinc were also evaluated. In the presence of ammonia there was a concentration which maximized the adsorption of gold, while thiosulfate and impurities presence was harmful for the adsorption of gold. During elution, ammonia and thiosulfate concentration, pH regulator and temperature were evaluated. Ammonia favored the process as long as thiosulfate showed a maximum starting from which the elution diminishes. The effect of the pH regulator was very important; It was revealed that when the pH was regulated with caustic ammonia, a synergic effect appeared which favored the elution. Temperature favored the elution process, with activation energy of 9.13 kJ/mol.

## Keywords

Adsorption. Elution. Gold. Activated carbon. Thiosulfate. Ammonia.

\* Trabajo recibido el día 13 de Octubre de 2005 y aceptado en su forma final el día 22 de marzo de 2006.

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

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

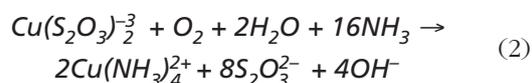
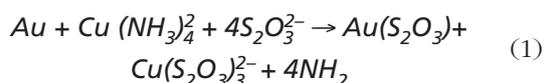
## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el proceso más utilizado para la disolución de oro es la lixiviación con cianuro<sup>[1 y 2]</sup>. Esto se debe a su alta eficiencia de extracción a partir de una gran variedad de menas y concentrados, bajo costo, química de reacción simple y estabilidad. Sin embargo, presenta algunas desventajas, como ser altamente tóxico, lo que le hace incompatible con las normas ambientales que regulan los vertidos de las plantas mineras en todo el mundo; además, presenta bajas velocidades de disolución con respecto a otros agentes lixiviantes, no es selectivo y forma compuestos complejos con una gran variedad de iones metálicos, como los llamados cianicidas, aumentando su consumo.

Por todo ello, en la década de los 80, se comienza a prestar considerable atención a nuevas alternativas para la lixiviación del oro con el fin de solucionar la problemática citada. Para ello, se buscan nuevos reactivos que mejoren la velocidad de lixiviación del oro que logren procesar menas refractarias, incluso como, por ejemplo, con presencia de cobre.

Uno de los agentes lixiviantes que minimiza los problemas anteriores es el tiosulfato, reactivo que en medio amoniacal aumenta la velocidad de disolución de oro, permitiendo el uso de reactores de lixiviación más pequeños, involucrando costes de capital más bajos y menor consumo de energía. El tiosulfato resulta ser menos tóxico, medioambientalmente menos dañino y más selectivo que el cianuro.

La disolución del oro en tiosulfato puede ser catalizada por el cobre y el amoniaco, siendo un posible mecanismo el siguiente<sup>[3]</sup>:



Recientemente, la lixiviación de oro con disoluciones de tiosulfato y amoniaco se ha investigado extensamente<sup>[4-9]</sup>, pero la recuperación de oro de estas disoluciones requiere estudios básicos adicionales.

Las técnicas usualmente utilizadas para la recuperación de oro de las disoluciones provenientes de la lixiviación son: cementación con polvo de cinc, adsorción en carbón activado, extracción por disolventes y adsorción en resinas de intercambio iónico. La cementación con cinc o cobre presenta elevados consumos de cinc o, alternativamente, la pasivación del sistema debido a la formación de sulfuro cupro-

so sobre la superficie cementante de cobre<sup>[10-14]</sup>. Por otro lado, el uso de carbón activado, extracción por disolventes y resinas de intercambio iónico, en medio tiosulfato-amoniaco, han sido poco estudiados y actualmente se encuentran en plena etapa de investigación y desarrollo<sup>[15-18]</sup>.

Con respecto a la utilización de carbón activado en la recuperación de oro desde disoluciones acuosas con tiosulfato y amoniaco, se han efectuado muy pocos estudios<sup>[19 y 20]</sup>. En ellos, se ha utilizado, principalmente, un carbón activado de tipo cilíndrico y no se ha estudiado el proceso de desorción.

Los principales resultados de estos estudios se pueden resumir en las siguientes conclusiones:

- La adsorción de oro se ve favorecida con el incremento de la cantidad de carbón activado. Para ello trabajaron con cantidades variables de la relación  $\frac{\text{volumen solución}}{\text{masa de carbón}}$  de 400 - 800 ml/g
- Al aumentar la concentración de oro inicial en solución, existe un aumento en la adsorción. Para ello trabajaron con concentraciones de oro iniciales de 1, 5 y 10 ppm.
- La adsorción se ve afectada negativamente con la temperatura. Al evaluar la adsorción a 10, 15, 25 y 35 °C encontraron que la cantidad de oro en la solución final aumenta conforme se eleva la temperatura. A su vez, se calculó la energía de activación del proceso, la cual se situó en 15,8 kJ/mol. Este valor de energía de activación concuerda con los publicados por otros autores.
- Existe una disminución en la adsorción conforme se eleva la concentración de hidróxido de amonio. Las concentraciones de hidróxido de amonio evaluadas fueron 1 M, 2 M, 3 M y 4 M.
- La presencia de cobre y de aniones como cloruro, nitrato y sulfato, disminuyen la cantidad de oro que se adsorbe.

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos al utilizar carbón activado en forma granular en la adsorción y desorción de oro a partir de disoluciones acuosas conteniendo tiosulfato y amoniaco.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

#### 2.1.1. Carbón activado

Tanto para los ensayos de adsorción como para los de desorción del oro se utilizó carbón activado comercial de forma granular, con un tamaño de poro mayor al de aquellos carbones utilizados, preferente-

**Tabla I.** Características del carbón activado.*Table I. Characteristic of the activated carbon.*

Propiedad	Valor
Superficie específica total, m <sup>2</sup> /g	987,2
Volumen de poros, cm <sup>3</sup> /g	0,54
Densidad real, g/cm <sup>3</sup>	3,34
Mesoporos, %	25 - 27
Microporos, %	73 - 75

mente, para la adsorción desde disoluciones con cianuro. Este carbón es diseñado para su uso en lechos fijos y móviles, para la purificación y decoloración de muchos líquidos acuosos y orgánicos. Se fabrica de hulla bituminosa combinada con ligantes apropiados, para dotarlo de una dureza superior y una larga vida útil. Las principales características físicas del carbón activado utilizado se presentan en la tabla I.

### 2.1.2. Disolución de oro

Las disoluciones de oro para las experiencias de adsorción y desorción fueron preparadas con agua bidestilada y desionizada, y reactivos químicos de grado analítico, tales como: tiosulfatoaurato de sodio [Na<sub>3</sub>(Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], tiosulfato de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], hidróxido de amonio [NH<sub>4</sub>OH], hidróxido de sodio [NaOH], sulfato de cobre pentahidratado [CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O] y sulfato de cinc heptahidratado [ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O].

## 2.2. Estudio experimental de la adsorción

Todos los ensayos se realizaron en un reactor de 500 ml de capacidad con agitación mecánica de 400 rpm, manteniendo constantes la razón  $\frac{\text{volumen solución}}{\text{masa carbón}}$  (800 ml/g) en una disolución acuosa de 400 ml, la concentración inicial de Au (10 ppm) la temperatura (25 °C) y el pH (9,5). Las variables estudiadas fueron las concentraciones de amoníaco, de tiosulfato de cobre y de cinc. En todos los casos, se evaluó el porcentaje de oro adsorbido sobre el carbón activado en función del tiempo. Los análisis químicos se realizaron por absorción atómica y posterior balance de oro a partir de las disoluciones. Las variables estudiadas y sus rangos de experimentación se muestran en la tabla II.

El procedimiento experimental fue similar para todos los ensayos, variando sólo las condiciones propias de cada ensayo. La metodología fue la siguiente:

**Tabla II.** Variables estudiadas y rangos de experimentación en la etapa de adsorción.*Table II. Variables studied and experimentation ranges in the adsorption stage.*

Variable	Rango experimental
Concentración de amoníaco	0,2-0,6-1,0 y 1,5 (M)
Concentración de tiosulfato	0,05-0,2-0,5 (M)
Concentración de cobre	0,0-0,1-0,3-0,6 y 1,0 (g/L)
Concentración de cinc	0,0-0,1-0,3-0,6 y 1,0 (g/L)

- Se agrega al reactor la disolución acuosa conteniendo oro, se ajusta la temperatura y se alcanza el valor de pH requerido.
- Se agrega el carbón activado y se agita mecánicamente para obtener una condición de mezcla perfecta.
- Se sacan muestras de la disolución, de aproximadamente 5 ml., cada cierto tiempo para análisis químico.
- De forma continua, se mide el pH y el potencial redox de la disolución acuosa.
- Una vez alcanzado el tiempo de 4 horas, se detiene la agitación y se separa el carbón de la disolución acuosa.

### 2.2.2. Estudio experimental de la desorción

Con el objetivo de acotar el estudio de la desorción de oro desde carbón activado en medio tiosulfato-amoníaco, se tomó como precedente al proceso de desorción en medio cianuro en donde la desorción se lleva a cabo con NaOH y cianuro a un pH bastante alcalino, generalmente entre 10 y 12. Se realizaron ensayos preliminares, en este sistema, utilizando NaOH como desorbente a diferentes valores de pH, pero los análisis químicos arrojaron la presencia de oro en cantidades muy pequeñas, apenas perceptibles por las técnicas de análisis químico. Por este motivo, en vez de utilizar el hidróxido de sodio como reactivo de desorción se utilizaron disoluciones acuosas con amoníaco y/o tiosulfato.

Por otra parte, se trabajó a un pH de 8,5; valor que de acuerdo a antecedentes bibliográficos<sup>[15 y, 22]</sup> ocasiona las peores condiciones de adsorción para el sistema en estudio. En el caso en que se estudió el efecto de la concentración de tiosulfato, el pH fue regulado con NaOH y NH<sub>4</sub>OH, como una manera de poder apreciar algún efecto sinérgico que pudiera producirse con el amoníaco y el tiosulfato.

Todas las experiencias se realizaron en un reactor de 400 ml de capacidad, agitado mecánicamente

**Tabla III.** Variables estudiadas y rangos de experimentación en la etapa de desorción.

Table III. Variables studied and experimentation ranges in the elution stage.

Variable	Rango experimental
Concentración de amoniacó	1-1,5-3,0 (M)
Concentración de tiosulfato	0,2-0,5-1,0 (M)
Temperatura	5-25-50-70 (°C)

con 400 rpm, manteniendo constante la razón volumen solución/masa carbón (400 ml/g) en una disolución acuosa de 240 ml y el pH 8,5. El carbón activado fue se cargado cargó previamente con 2,2 kg. oro/ton carbón. Las variables estudiadas fueron: concentraciones de hidróxido de amonio y de tiosulfato y la temperatura. En todos los casos, se evaluó el porcentaje de oro desorbido desde el carbón activado en función del tiempo. Los análisis químicos se realizaron por absorción atómica y posterior balance de oro a partir de las disoluciones. Las variables estudiadas y sus rangos de experimentación se muestran en la tabla III.

El procedimiento experimental fue similar para todos los ensayos, variando sólo las condiciones propias de cada ensayo:

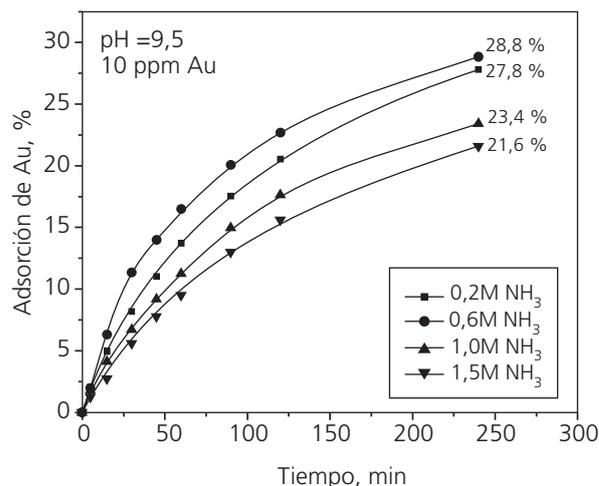
- Se agrega al reactor la disolución acuosa desorbente, se ajusta la temperatura y se alcanza el valor de pH requerido.
- Se agrega el carbón, previamente cargado en oro, y se agita mecánicamente para obtener una condición de mezcla perfecta.
- Se sacan muestras de disolución, de aproximadamente 2,5 ml., cada cierto tiempo, para análisis químico.
- De forma continua se mide el pH y el potencial redox de la disolución acuosa.
- Una vez alcanzadas las 4 horas, se detiene la agitación.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Adsorción

##### 3.1.1. Efecto de la concentración de NH<sub>3</sub>

El efecto de la concentración de amoniacó se evaluó bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración inicial de oro de 10 ppm y pH 9,5. En la figura 1 se observa que existe una concentración de amoniacó, a la cual se obtuvo la mayor adsorción, tras 4 horas. En este caso, esta concentración fue de



**Figura 1.** Efecto del amoniacó en la adsorción de oro.

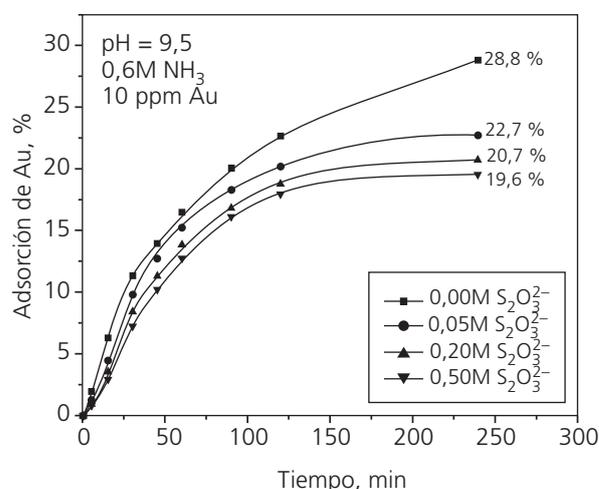
Figure 1. Effect of ammonia in gold adsorption.

0,6 M para alcanzar un porcentaje de adsorción del 28,83 %. Para valores superiores a 0,6 M la adsorción del oro en el carbón disminuyó, obteniéndose una adsorción del 21,6 % para 1,5 M de NH<sub>3</sub>.

##### 3.1.2. Efecto de la concentración de tiosulfato (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

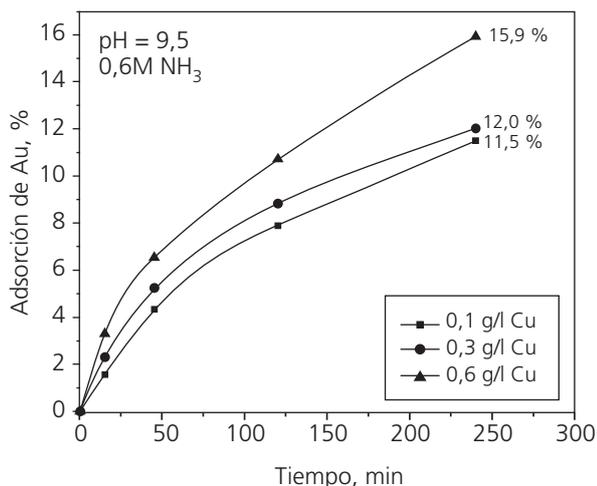
Las figura 2 muestra el efecto que tiene el tiosulfato sobre la adsorción de oro en el carbón activado con una concentración inicial de oro de 10 ppm. Se ensayaron concentraciones de tiosulfato desde 0 a 0,5 M, con una concentración de amoniacó de 0,6 M, manteniendo el pH en 9,5.

De las curvas obtenidas es importante destacar



**Figura 2.** Efecto del tiosulfato en la adsorción de oro.

Figure 2. Effect of thiosulphate in gold adsorption.



**Figura 3.** Adsorción de cobre en carbón activado para diferentes concentraciones de cobre.

Figure 3. Copper adsorption on activated carbon for different copper concentrations.

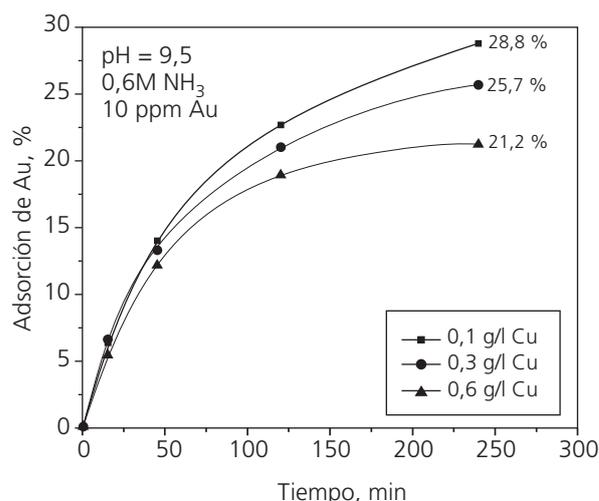
que su forma fue similar durante los primeros 50 minutos. Tras este tiempo, a las 2 horas de trabajo, tendieron a estabilizarse en un porcentaje de adsorción máximo, a diferencia de la curva sin tiosulfato que continuó aumentando, lo cual indica que el tiosulfato limita la adsorción. Es así como se obtuvo la mayor adsorción de oro en carbón activado tras 4 horas de contacto sin la presencia de tiosulfato, alcanzando un valor de 28,83 %.

### 3.1.3. Efecto de la presencia de cobre en la disolución

La figura 3 muestra la adsorción de cobre para diferentes concentraciones de esta impureza. Las condiciones de trabajo consideradas fueron aquellas en donde se obtuvo la mejor adsorción de oro. Es decir, se consideró un pH óptimo, de 9,5 y una concentración de amoníaco de 0,6 M.

Como se aprecia en la figura 3, la adsorción de cobre aumenta cuando la presencia de esta impureza se incrementa en la disolución. Así, después de 4 horas de contacto se obtuvieron porcentajes de adsorción del 11,49; 12,02 y 15,91 % partiendo de 0,1; 0,3 y 0,6 g/l de cobre, respectivamente.

La figura 4 muestra el efecto del cobre sobre la adsorción de oro. Las condiciones experimentales utilizadas fueron las mismas, descritas anteriormente, pero el rango de concentraciones de cobre considerado fluctuó entre 0 y 1 g/l. Se aprecia claramente que a medida que aumentó la presencia de cobre en la disolución, la adsorción de oro disminuyó. Específicamente, la adsorción disminuyó desde el



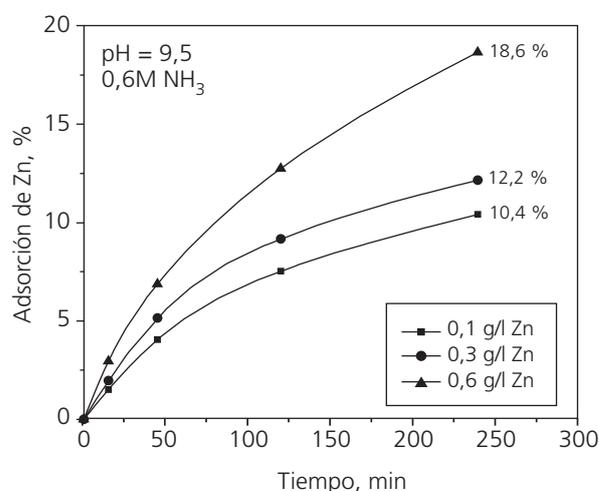
**Figura 4.** Efecto de la concentración de cobre sobre la adsorción de oro en carbón activado.

Figure 4. Effect of the copper concentration on the adsorption of gold on activated carbon.

28,83 %, para una disolución sin cobre, a 21,22 % para una disolución conteniendo 1,0 g/l de cobre.

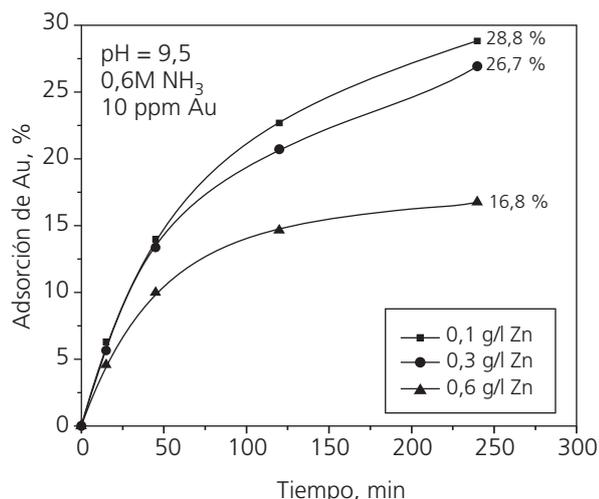
### 3.1.4. Efecto de la presencia de cinc en la disolución

En la figura 5 se muestra la adsorción de cinc sobre carbón activado, para diferentes concentraciones de esta impureza. Las condiciones de trabajo consideradas, fueron aquellas en donde se obtuvo la mejor adsorción de oro, es decir, pH 9,5 y concentración de amoníaco de 0,6 M.



**Figura 5.** Adsorción de cinc en carbón activado para diferentes concentraciones de cinc.

Figure 5. Adsorption of zinc on activated carbon for different concentrations of zinc.



**Figura 6.** Efecto de la concentración de cinc sobre la adsorción de oro en carbón activado.

Figure 6. Effect of zinc concentration on the adsorption of gold on activated carbon.

Como se aprecia en la figura 5, la adsorción de cinc va aumentando cuando la concentración de esta impureza es incrementada en la disolución. Así, después de 4 horas de contacto, se obtuvieron porcentajes de adsorción del 10,42; 12,15 y 18,65 % de cinc, considerando 0,1; 0,3 y 0,6 g/l de cinc, respectivamente.

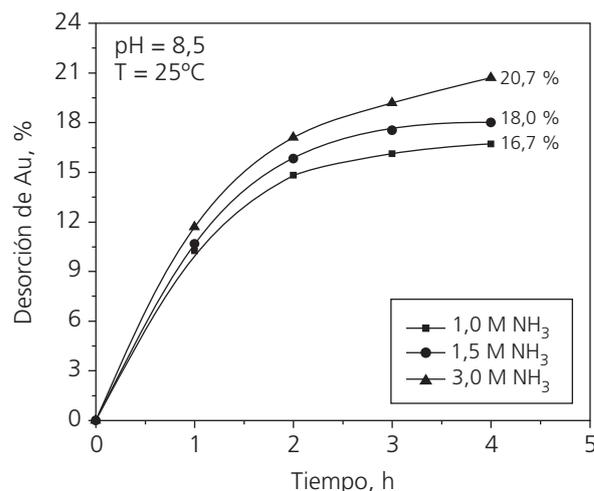
La figura 6 muestra la influencia del cinc sobre la adsorción de oro. Las condiciones experimentales utilizadas, fueron las mismas, descritas anteriormente, pero el rango de concentraciones de cinc considerado fluctuó entre 0 y 1 g/l.

De igual forma que en el caso del cobre, a medida que aumentó la presencia de cinc en la disolución, la adsorción de oro disminuyó. Específicamente, la adsorción disminuyó desde 28,83 % para una disolución sin cinc al 16,75 % para una disolución conteniendo 1,0 g/l de cinc.

### 3.2. Desorción

#### 3.2.1. Efecto de la concentración de amoníaco

En figura 7 se muestran los resultados obtenidos al estudiar el efecto del amoníaco en la desorción de oro a 25 °C. La mayor parte de la desorción ocurrió durante las primeras dos horas, para luego, continuar en aumentando en forma más lenta. Se puede observar que a mayor concentración de amoníaco mayor fue la desorción del oro presente en el carbón. Con este tipo de disoluciones se alcanzó una



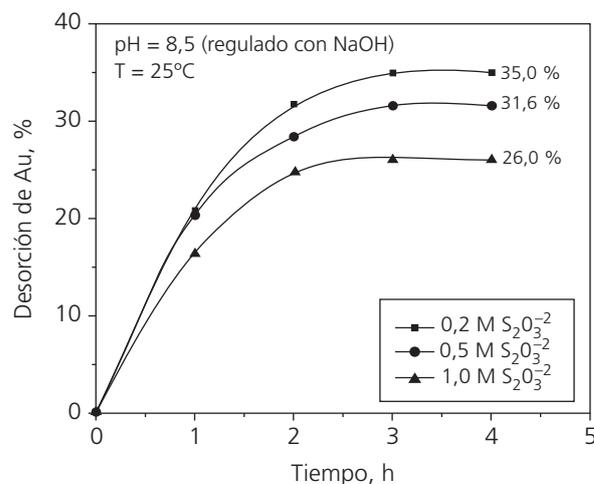
**Figura 7.** Efecto del amoníaco en la desorción de oro desde carbón activado.

Figure 7. Effect of the ammonia in the elution of gold from activated carbon.

desorción del 20,7 % para una concentración de 3,0 M de amoníaco y 4 horas de contacto.

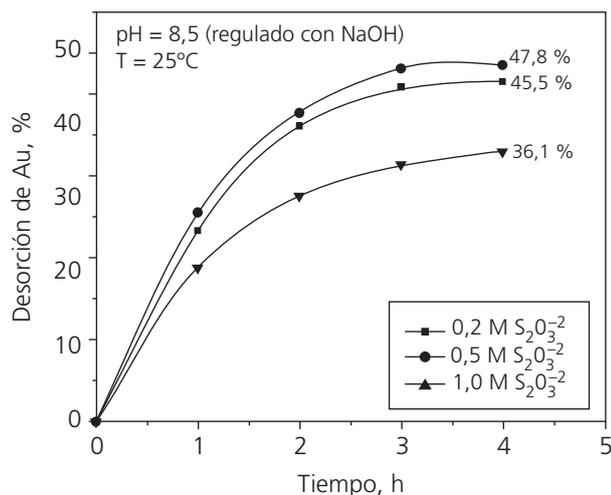
#### 3.2.2. Efecto de la concentración de tiosulfato (pH regulado con hidróxido de sodio)

En figura 8 se muestran los resultados obtenidos en la desorción de oro, a 25 °C, al estudiar el efecto del tiosulfato regulando el pH con hidróxido de sodio. Se observa que existió una relación inversa entre la



**Figura 8.** Efecto del tiosulfato en la desorción de oro desde carbón activado; pH regulado con NaOH.

Figure 8. Effect of thiosulphate in the elution of gold from activated carbon; pH regulated with NaOH.



**Figura 9.** Efecto del tiosulfato en la desorción de oro desde carbón activado; pH regulado con NH<sub>4</sub>OH.

Figure 9. Effect of thiosulphate in the elution of gold from activated carbon; pH regulated with NH<sub>4</sub>OH.

concentración de tiosulfato y la desorción de oro, es decir, a mayor concentración de tiosulfato en disolución, menor fue la desorción de oro. Se obtuvo un 35,03 % de desorción cuando se trabajó con disoluciones conteniendo 0,2 M de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

### 3.2.3. Efecto de la concentración de tiosulfato (pH regulado con hidróxido de amonio)

La figura 9 muestra los resultados obtenidos en la desorción de oro, a 25 °C, al estudiar el efecto del tiosulfato regulando el pH con hidróxido de amonio. La tendencia general fue la misma que en el caso anterior, lográndose un valor de 47,75 % cuando se trabajó con disoluciones 0,5 M de tiosulfato.

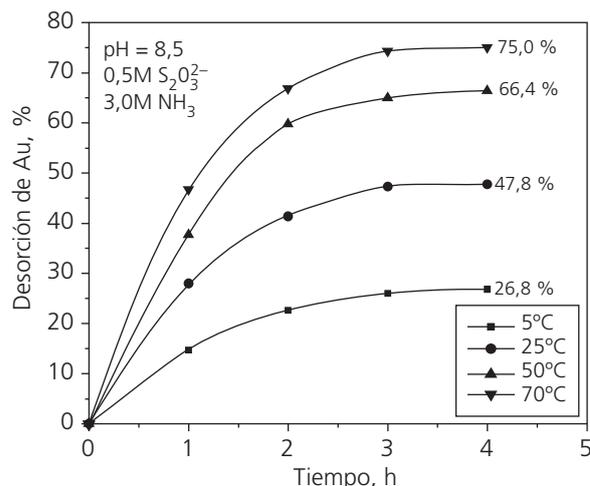
### 3.2.4. Efecto de la temperatura

Se puede visualizar la figura 10. Para lograr estos resultados se trabajó en las mejores condiciones de desorción, es decir, con disoluciones de tiosulfato (0,5 M) y amoníaco (3,0 M) a un pH de 8,5. Claramente, la temperatura favoreció el proceso de desorción, obteniéndose valores de hasta el 75 % al trabajar con disoluciones desorbentes conteniendo tiosulfato y amoníaco a 70 °C.

## 4. DISCUSIÓN

### 4.1. Adsorción

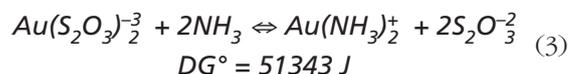
En la figura 1 se presentó el efecto del amoníaco en la adsorción de oro sobre carbón activado. Para



**Figura 10.** Efecto de la temperatura en la desorción de oro desde carbón activado.

Figure 10. Effect of temperature in the elution of gold from activated carbon.

explicar el comportamiento, primeramente, fue necesario determinar las especies involucradas en el sistema, identificando el complejo predominante frente a las modificaciones en la concentración de amoníaco. La reacción de equilibrio de los complejos de oro con tiosulfato y amoníaco se muestra a continuación:



De acuerdo a la reacción anterior, en presencia de tiosulfato y amoníaco la especie predominante sería el complejo Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-3</sup>.

El efecto negativo del amoníaco en la adsorción de oro, se puede atribuir a que su presencia por encima de una concentración determinada (en este caso, 0,6 M), hace disminuir la difusividad del complejo de oro hacia la superficie del carbón activado. Este mismo efecto fue obtenido por Xu *et al.* [20], los cuales atribuyen este efecto a que una mayor presencia de amoníaco produce una disminución en la actividad y difusividad del complejo oro-amoníaco presente en la disolución acuosa. Por otra parte, también se puede asociar este efecto negativo al aumento del ión amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en la disolución, el cual, de acuerdo con Xu *et al.*, también se adsorbe sobre el carbón, ocupando lugares activos de adsorción.

En la figura 2 se mostró el efecto de la concentración de tiosulfato en la adsorción de oro, habiéndose observado un efecto negativo del tiosulfato. Una posible explicación a este fenómeno es, que si el complejo de oro que se adsorbe en el carbón activa-

**Tabla IV.** Fracción de especies presentes para diferentes concentraciones de tiosulfato.

*Table IV. Fraction of present species for different thiosulphate concentrations.*

$S_2O_3^{2-}$	$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	$Au(NH_3)_2^+$
0 M	22%	78%
0,05 M	100%	0%
0,2 M	100%	0%
0,5 M	100%	0%

do es la auroamina, al aumentar la concentración de tiosulfato, éste provoca un desplazamiento de la reacción de equilibrio (1) hacia la formación del complejo oro- tiosulfato disminuyendo, por tanto, la adsorción.

Para verificar termodinámicamente la influencia que presenta el  $S_2O_3^{2-}$  sobre la adsorción de oro es necesario cuantificar las especies involucradas en el sistema y evaluar la influencia de las modificaciones en la concentración de tiosulfato. Para ello, se determinó la fracción de especies químicas presentes, considerando una constante de estabilidad para la reacción (1), de  $10^{-9}$ , valor obtenido de los trabajos publicados por Senanayake<sup>[8- y 9]</sup>.

La tabla IV muestra la fracción de especies químicas presentes considerando 10 ppm de oro, 0,6 M de  $NH_3$  y pH 9,5, para diferentes concentraciones de tiosulfato. Estos valores se obtuvieron utilizando software computaciones computacional para estudios de especiación.

Cuando no existe tiosulfato (o solo la cantidad asociada a la sal de oro utilizada), el sistema presenta un 78 % del complejo oro-amoniaco y, por tanto, un 22 % del complejo oro-tiosulfato; obteniéndose, en este caso, la mayor adsorción de oro y corroborándose que es el complejo oro-amoniaco el que se adsorbe, preferentemente, sobre el carbón. Al incrementar la concentración de tiosulfato, se observa que solo está presente la especie oro-tiosulfato, lo

cual indicaría que este complejo también es adsorbido por el carbón activado.

Por otro parte, otros investigadores<sup>[19-21]</sup> han encontrado que cuanto mayor sea la carga del ion + ó -, según sea el caso, menor es la posibilidad de ser adsorbido por carbón, debido directamente a que entre más grande es la molécula ó el radio iónico del complejo formado, la dificultad de poder acceder a los poros internos del carbón es mayor. Según estos investigadores, existe una relación directa entre la carga del ion y su tamaño de molécula.

En la tabla V se muestran diversos datos acerca de los complejos de oro involucrados y su accesibilidad a los poros del carbón activado. Se ha encontrado que la razón de tamaño de moléculas formada por los complejos  $Au(S_2O_3)_2^{3-}$  y  $Au(NH_3)_2^+$  es del orden de 1,5 veces, lo que indica que el tamaño del complejo es  $Au(S_2O_3)_2^{3-}$  1,5 veces más grande que el complejo formado con amoníaco  $Au(NH_3)_2^+$ . Esta podría ser una de las explicaciones por que al adicionar tiosulfato a la solución la adsorción de oro disminuye fuertemente, mientras que cuando se encuentra el oro en medio amoniacal se ve favorecido.

El efecto perjudicial que produjo la presencia de tiosulfato en la adsorción de oro puede ser atribuido a los siguientes factores:

- Carga de los complejos de oro. Mayor carga del complejo oro-tiosulfato en relación al complejo oro-amoniaco.
- Tamaño de los complejos de oro. El radio iónico del complejo oro-tiosulfato es 1,5 veces el radio iónico del complejo oro-amoniaco, lo cual le permite tener acceso al 55,87 % de los poros del carbón; en cambio, el complejo oro-amoniaco puede acceder al 51,07 %.
- Una elevada concentración de tiosulfato libre dificulta la movilidad del complejo hacia la superficie del carbón, además de constituir un competidor con el complejo de oro.

Tanto el cobre como el cinc son elementos que, probablemente, estén presentes en la disolución proveniente de la lixiviación de minerales de oro y,

**Tabla V.** Tamaño de los complejos involucrados y % de acceso hacia el interior del carbón activado.

*Table V. Size of the involved complexes and percent of access toward the interior of the activated carbon.*

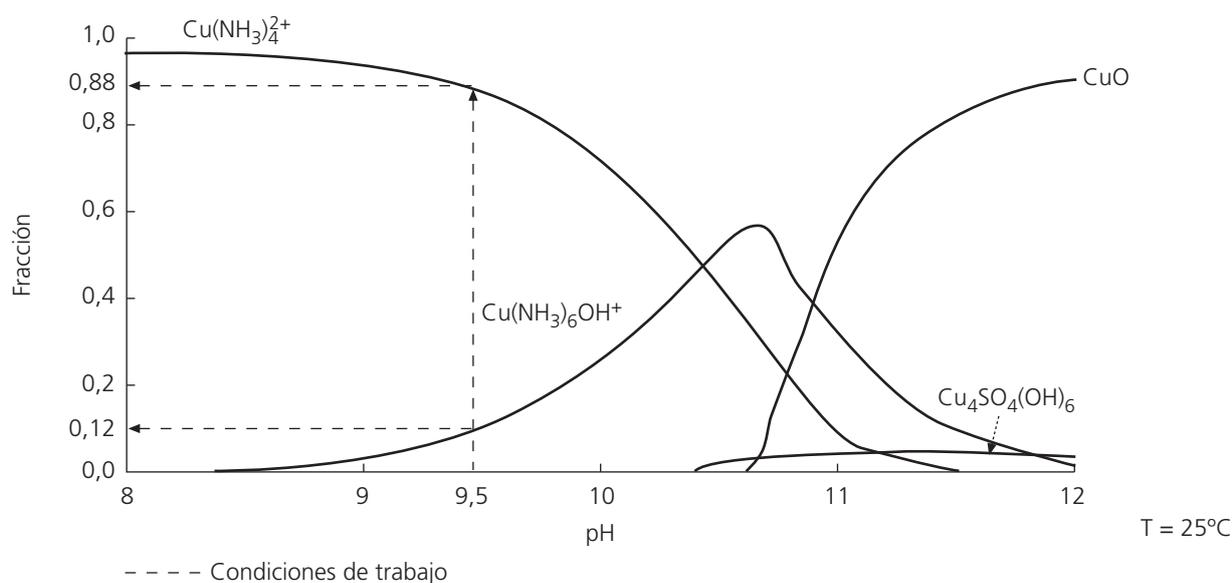
Especie	Carga	Radio Iónico nm(*)	Diámetro del ion nm(*)	Acceso a poros internos del carbón
$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	-3	1,306	2,612	51,07%
$Au(NH_3)_2^+$	1	0,85	1,700	58,77%

(\*)  $1 \text{ \AA} = 10 \text{ nm}$ .

**Tabla VI.** Tamaño de los complejos de cobre y zinc y % de acceso hacia el interior del carbón activado.

Table VI. Size of the copper and zinc complexes and percent of access toward the interior of the activated carbon.

Especie	Carga	Radio iónico nm(*)	Diámetro del ion nm(*)	Acceso a poros internos del carbón
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2+	0,256	0,512	100%
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2+	0,264	0,528	100%

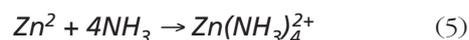
(\*)  $1\text{Å} = 10\text{ nm}$ .**Figura 11.** Especiación de los complejos de cobre para un sistema para un sistema con  $[\text{NH}_3]=0,6\text{M}$ ;  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 5,08 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ ;  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,6\text{g/l}$  y  $E_h = 0,2\text{V}$ .Figure 11. Copper complexes speciation for a system with  $[\text{NH}_3]=0,6\text{M}$ ;  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 5,08 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ ;  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,6\text{g/l}$  y  $E_h = 0,2\text{V}$ .

como se observó en las figuras 3 y 5, ambos elementos se adsorben en el carbón activado, incrementándose la adsorción de estos elementos cuando su presencia en la disolución acuosa fue mayor.

La disminución que se produce en el porcentaje de adsorción de oro cuando hay cobre y zinc presentes en la disolución, está relacionada con dos hechos fundamentales.

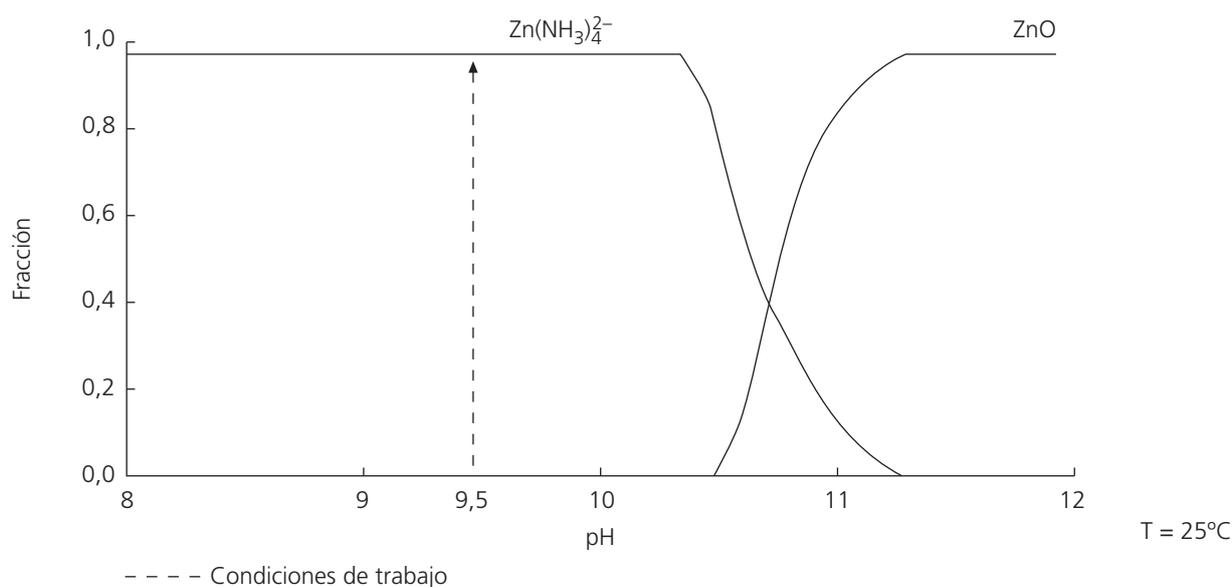
En primer lugar, el fenómeno de acomplejamiento con el amoníaco. Ambos elementos son inestables en disoluciones neutras y alcalinas, consumiendo amoníaco con el objeto de mantener su solubilidad. En las figuras 11 y 12 se presentan las especies de  $\text{Cu}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$  identificadas en el sistema a través de cálculos de especiación realizados con software computacional y considerando  $[\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}] = 0,6\text{ g/L}$ ,  $[\text{I}] = 5 \times 10^{-5}\text{ M}$ ,  $[\text{NH}_3] = 0,6\text{ M}$  y  $E_{\text{th}} = 0,2\text{ V/ENH}$ . Bajo las condiciones experimentales en estudio, la predominancia de especies para el cobre es: (88 %

y (12 %), y para el zinc: ( $\approx 100\%$ ). La formación de los principales complejos de cobre y zinc se produciría a través de las siguientes reacciones:



Lo anterior, significaría un consumo adicional del amoníaco libre, con lo cual disminuye el amoníaco libre presente en el sistema. Esta situación disminuye la estabilidad del complejo oro-amoníaco y, al existir, entonces, menos acomplejamiento del oro, menor es la adsorción de este elemento en el carbón activado.

En segundo lugar, destaca con mayor importancia la coadsorción de cobre y zinc, los cuales ocuparían lugares activos del carbón. La tabla VI presenta



**Figura 12.** Especiación de los complejos de cinc para un sistema con  $[\text{NH}_3]=0,6\text{M}$ ;  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]= 5,08 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{Zn}^{2+}]= 0,6\text{g/l}$  y  $E_h = 0,2\text{V}$ .

Figure 12. Zinc complexes speciation for a system with  $[\text{NH}_3]=0,6\text{M}$ ;  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]= 5,08 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{Cu}^{2+}]= 0,6\text{g/l}$  y  $E_h = 0,2\text{V}$ .

los tamaños de los complejos de cobre y cinc, así como su accesibilidad a los poros del carbón de acuerdo a su tamaño. Los complejos  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  y  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  tienen radios iónicos de 0,256 nm y 0,264 nm, respectivamente, siendo considerablemente más pequeños que los complejos de oro. Además, la accesibilidad a los poros del carbón es para ambos complejos del 100 % (tamaño de las especies son menores que los poros del carbón). Por esto, las especies de cobre y cinc se adsorben junto al oro en el carbón activado, haciendo disminuir la adsorción cuando se está en presencia de ellos.

## 4.2. Desorción

Con respecto al efecto de la concentración de amoníaco, se encontró que a mayor concentración aumenta la desorción de oro. En este caso, el amoníaco sería el principal causante de provocar la desorción por medio de un mecanismo de intercambio de iones; luego el carbón tendría mayor afinidad por este ión que por el oro complejado. Esta situación se corrobora con los estudios realizados por Xu *et al.*<sup>[20]</sup>, los cuales informaron que el carbón adsorbe iones amoníaco, además de adsorber iones tiosulfato.

Cuando se trabajó con disoluciones de tiosulfato, ya sea regulando el pH con hidróxido de sodio o hidróxido de amoníaco, los mejores resultados se obtuvieron utilizando disoluciones acuosas de hidróxi-

do de amoníaco. El mecanismo de desorción, en este caso, debiera ser similar al propuesto para el amoníaco, pudiéndose explicar este efecto por la mayor afinidad del carbón por los iones tiosulfato. Este ión ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) sería el encargado de reemplazar al complejo de oro en los sitios activos del carbón. Claramente, se observa que existe una concentración a la cual se maximiza la desorción, siendo en este caso de 0,5 M de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Para concentraciones de tiosulfato superiores a 0,5 M disminuyó la desorción de oro, lo cual puede ser atribuido a los siguientes factores:

- El aumento de tiosulfato aumenta la viscosidad de la disolución, disminuyendo la movilidad del complejo desorbente hacia la superficie del carbón.
- Al aumentar la concentración de tiosulfato, aumenta la cantidad de iones disueltos en la disolución, dificultando el flujo del complejo de oro desde el carbón hacia el seno de la disolución, lo que redundaría en un deterioro de la desorción.
- Un aspecto físico a destacar fue la observación de la precipitación de partículas muy finas cuando se trabajó con una concentración de 1 M de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Este precipitado, al ubicarse en la superficie o poros del carbón, disminuyó el transporte iónico desde el carbón hacia la disolución y de la disolución al carbón.

Al comparar los resultados para los dos tipos de disoluciones desorbentes con tiosulfato, se encontró

que la desorción fue mayor en para el caso en que se ajustaba el pH con hidróxido de amonio. Este efecto se pudiera podría explicar debido al efecto sinérgico que tendría este sistema, pues el oro intercambiaría lugares con el ion tiosulfato y el ion amonio, reflejándose esto en las mayores desorciones obtenidas en este caso.

La temperatura resultó beneficiosa para el proceso de desorción, encontrándose que a mayor temperatura mayor fue el porcentaje de desorción. Aumentar la temperatura implica un aumento en la difusividad de los iones y, por ello, un mayor flujo de iones hacia y desde la superficie del carbón, lo que produciría el incremento en la desorción del oro. Por otra parte, el aumento de temperatura aumenta la estabilidad del complejo de oro en disolución, lo cual ayuda a que el complejo no sea re-adsorbido por el carbón.

De los datos representados en la figura 10, se determinó la energía de activación<sup>[23]</sup> del proceso, que resultó ser 9,13 kJ/mol. Este valor implica que el proceso de desorción estaría controlado por el transporte de iones en la película de líquido que rodea a las partículas de carbón.

## 5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se obtuvieron en este estudio son:

### 5.1. Adsorción

- La presencia de amoníaco favorece la adsorción de oro, encontrándose el mejor comportamiento a una concentración 0,6 M de  $\text{NH}_3$ . A valores superiores la eficiencia del proceso se ve perjudicada.
- Se encontró que la presencia de tiosulfato desfavorece la adsorción de oro. Sin tiosulfato, se obtuvo un 24,73 % de adsorción mientras que con 0,5 M de tiosulfato, la adsorción disminuyó al 19,56 %.
- 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; además, su estabilización en la disolución acuosa hace disminuir el contenido de  $\text{NH}_3$  libre.

### 5.2. Desorción

- Se logró desorber el oro desde el carbón activado utilizando disoluciones concentradas de amoníaco y/o tiosulfato.

- Disoluciones 3,0 M de  $\text{NH}_3$  lograron desorber un 20,7 % del oro en el carbón, a 25 °C.
- Las disoluciones a base de tiosulfato, con hidróxido de sodio como regulador de pH, permitieron alcanzar valores de desorción superiores, en comparación con las disoluciones a base de hidróxido de amonio. A 25 °C, la mayor desorción fue del 35,03 % para  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  0,2 M.
- Los mejores resultados de desorción se obtuvieron cuando se trabajó con disoluciones a base de tiosulfato regulando el pH con hidróxido de amonio. A 25 °C, la mayor desorción fue del 47,75 %, cuando se trabajó con  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  0,5 M.
- La temperatura favoreció el proceso de desorción, lográndose un 75 % de desorción de oro con una disolución que contenía  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  (0,5 M) y  $\text{NH}_3$  (3,0 M), a 70°C.
- La energía de activación del proceso de desorción fue de 9,13 kJ/mol.

## 6. Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos por el patrocinio recibido de la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica a través del proyecto FONDECYT 1040180.

## 7. REFERENCIAS

- [1] C. ABBRUZZESE, P. FORNYARI, R. MASSIDDA, F. VEGLIO andy S. UBALDINI, *Hydrometallurgy* 39 (1995) 265-276.
- [2] W. T. YEN ET. AL., *Proc. EPD Congress, 1999-Extraction andy Processing Division*, B. Mishra (Ed.) San Diego, USA, 1999, pp. 441-455.
- [3] K.N. HAN andy M.C. FUERSTENAU, *Int. J. Miner. Process.* 58 (2000) 369-381.
- [4] M. G. AYLMORE andy D. M. MUIR, *Miner.Eng.* 14 (2001) 135-174.
- [5] A. VILLARROEL, Trabajo de Titulación, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (Chile), 2001.
- [6] P. NAVARRO, C. VARGAS, A. VILLARROEL and F. J. ALGUACIL, *Hydrometallurgy* 65 (2002) 37-42.
- [7] D. M. MUIR andy M. G. AYLMORE, *Mineral Miner. Processing. and Extractive Metallurgy C-113* (2004) C2-C12.
- [8] G. SENANAYAKE, *Hidrometallurgy* 75 (2004) 55-75.
- [9] G. SENANAYAKE, *Miner. Eng.* 17 (2004) 785-801.
- [10] E. GUERRA andy D. DREISINGER, *Hydrometallurgy* 51 (1999) 155-172.
- [11] R. ÁLVAREZ, Tesis de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (Chile), 2002.

- [12] P. NAVARRO, R. ÁLVAREZ, C. VARGAS andy F. J. ALGUACIL, *Miner. Eng.* 17 (2004) 825-831.
- [13] C. VARGAS, G. CIFUENTES, P. NAVARRO y P. ORREGO, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 101-108.
- [14] P. NAVARRO, C. VARGAS, R. ÁLVAREZ y F. J. ALGUACIL, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 12-20.
- [15] A. VILLARROEL, Tesis de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (Chile), 2003.
- [16] P. NAVARRO, C. VARGAS y F. J. ALGUACIL, *Proc. III Congreso Internacional de Minería, Metalurgia y Materiales-VIII. Encuentro Minero de Tarapacá*, J. P. IBÁÑEZ, J. IPINZA y X. Veloso (Eds.) Iquique, Chile, 2004, pp. 1-10.
- [17] M. NICOL andy G. O'MALLEY, *J. Metals* 54 (2002) 44-46.
- [18] C. FLEMING, J. McMULLEN, K. THOMAS andy J. WELLS, *Min. and Metall. Process.* 20 (2003) 1-9.
- [19] N. P. GALLAGHER andy J. L. HENDRIX, *Hydrometallurgy* 25 (1990) 305-316.
- [20] Q. XU, M. MENG andy K. HAN, *Min. and Metall. Process.* 13 (1996) 141-146.
- [21] M. ADAMS, *Hydrometallurgy* 25 (1990) 171-184.
- [22] E. ARAYA, Tesis de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (Chile), 2005.
- [23] F. PAVEZ, Tesis de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (Chile), 2005.