

https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/aactm/issue/archive Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales

ISSN: 2395-8405

Publicación anual, Vol. 11, No. 11 (2024) 46-52

## Efecto sinérgico de tiosulfato de sodio y glicina en la lixiviación de plata, utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante y etilenglicol, en una muestra polimetálica de Zimapán: influencia de la temperatura

## Synergistic Effect of Sodium Thiosulfate and Glycine on Silver Leaching, Using Hydrogen Peroxide as Oxidant and Ethylene Glycol, in a Polymetallic Sample from Zimapán: Influence of Temperature

J.M. Huazo-Barrios <sup>(D)</sup><sup>a</sup>, G. Cisneros-Flores <sup>(D)</sup><sup>a,\*</sup>, J. C. Juárez-Tapia <sup>(D)</sup><sup>a</sup>, A. M. Teja-Ruíz <sup>(D)</sup><sup>a</sup>, O. J. Hernández-Ortiz <sup>(D)</sup><sup>a</sup>, F. Legorreta-García <sup>(D)</sup><sup>a</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

### Resumen

Este estudio evalúa la sinergia entre tiosulfato de sodio y glicina en la lixiviación de Ag, utilizando peróxido de hidrógeno y etilenglicol en un concentrado de cobre de Zimapán. Difracción de rayos X reveló la presencia de esfalerita y argentotetraedrita, portadoras de Fe<sup>2+</sup>, los cuales en medio alcalino catalizan la formación de radicales hidroxilo, resaltando la importancia de la composición mineral en la extracción eficiente de Ag desde subproductos mineros. UV - vis confirmó la interacción entre tiosulfato de sodio y glicina en una relación molar 2:1, mientras que, los experimentos de lixiviación indicaron que la estabilidad del complejante aumenta, alcanzando un 80% de plata disuelta en 90 minutos bajo las siguientes condiciones:  $[Na_2S_2O_3]= 0.3 \text{ M}$ ,  $[C_2H_5NO_2]= 0.15 \text{ M}$ ,  $[H_2O_2]= 0.25 \text{ M}$ , [EG]= 0.2 M, RPM=600 min<sup>-1</sup>, tr= 360 min, tamaño de partícula= 45 µm. El ORP confirmó que los valores óptimos de Eh oscilan entre 180 y 210 mV.

Palabras Clave:

Tiosulfato, glicina, lixiviación de plata, concentrado de cobre.

### Abstract

This study evaluates the synergy between sodium thiosulfate and glycine in the leaching of Ag, using hydrogen peroxide and ethylene glycol in a copper concentrate from Zimapán. X-ray diffraction revealed the presence of sphalerite and argentotetraedrite, carriers of Fe<sup>2+</sup>, which in alkaline medium catalyze the formation of hydroxyl radicals, highlighting the importance of mineral composition in the efficient extraction of Ag from mining by-products. UV-vis confirmed the interaction between sodium thiosulfate and glycine in a 2:1 molar ratio, while leaching experiments indicated that the stability of the complexing agent increases, achieving 80% dissolution of silver in 90 minutes under the following conditions:  $[Na_2S_2O_3]= 0.3$  M,  $[C_2H_5NO_2]= 0.15$  M,  $[H_2O_2]= 0.2$  M, RPM=600 min<sup>-1</sup>, reaction time= 360 min, particle size= 45 µm. The ORP confirmed that the optimal Eh values range between 180 and 210 mV.

Keywords:

Thiosulfate, glycine, silver leaching, copper concentrate.

### 1. Introducción

Recientes informes del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) indican un aumento en la producción de plata en 2024 respecto a 2023. Dicho aumento ha generado el agotamiento progresivo de fuentes de extracción primarias las cuales se forman directamente a partir de procesos geológicos (p. ej. depósitos epitermales, sedimentarios, magmáticos, sulfuros masivos, etc), lo que ha impulsado la necesidad de trabajar con subproductos mineros generados a partir del procesamiento de depósitos primarios, tales como concentrados, jales, lodos, etc., así como de fuentes secundarias provenientes del reciclaje y reprocesamiento de productos manufacturados y desechos industriales. Así mismo, el uso de estas fuentes de extracción genera una matriz polimetálica compleja (Salinas *et al.*, 2016; Bruez *et al.*, 2024; Sitando *et al.*, 2020).

En este contexto, el uso de tiosulfato como agente complejante en la lixiviación surge como una alternativa prometedora frente a los métodos tradicionales a base de cianuro. Esto se debe a la gran toxicidad asociada al cianuro, así como su capacidad para contaminar aguas subterráneas, resultando en la destrucción de ecosistemas. Además, las soluciones de cianuro no lixivian de manera efectiva los minerales complejos o carbonáceos debido a la interacción con iones metálicos presentes que reducen la



<sup>\*</sup>Autor para la correspondencia: ci336682@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: hu357842@uaeh.edu.mx (Juan Miguel Huazo-Barrios), ci336682@uaeh.edu.mx (Gabriel Cisneros-Flores), jcjuarez@uaeh.edu.mx (Julio César Juárez-Tapia), ice9791@gmail.com (Aislinn Michelle Teja-Ruiz), ojavier.hdez@gmail.com (Oscar Javier Hernández-Ortiz), felegorreta@hotmail.com (Felipe Legorreta-García)

eficiencia del proceso. Por otro lado, el tiosulfato presenta una toxicidad menor, ya que no afecta los sistemas enzimáticos, cruciales para la respiración celular en la medida que lo hace el cianuro; además de no formar gases tóxicos durante su uso, reduciendo los riesgos asociados con su manipulación y disposición. Por otra parte, la lixiviación de metales preciosos con tiosulfato ha reportado ser más rápida en comparación con estos métodos tradicionales, ofreciendo una alternativa eficiente y ambientalmente más segura para la recuperación de estos metales (Salinas *et al.*, 2016; Alymore & Muir, 2001).

Sin embargo, su rápida degradación debido a la complejidad de las reacciones químicas y su alto consumo, supone un reto significativo (Xu *et al.*, 2017). En respuesta a estos desafíos, numerosos estudios han explorado el uso de diferentes agentes oxidantes como oxígeno, peróxido de hidrógeno y ozono para potenciar la eficacia del tiosulfato en la lixiviación de metales preciosos (Roldán *et al.*, 2020; Oraby & Eksteen, 2015; Eksteen, J. & Oraby, 2015; Teja *et al.*, 2017; Salinas *et al.*, 2018). Adicionalmente, se ha investigado el uso de metales de transición como catalizadores de la reacción, junto con agentes orgánicos (EDTA, glicina, tartrato, citrato), los cuales evitan la formación de precipitados (Chen *et al.*, 2022; Munive *et al.*, 2020; Puente-Siller *et al.*, 2021; Juárez *et al.*, 2017; Roldan *et al.*, 2020).

La combinación de tiosulfato de sodio y glicina ha sido reportada para mejorar significativamente la lixiviación de metales preciosos como el oro y la plata, estabilizando al tiosulfato y aumentando su velocidad de disolución (Ramírez, 2018; Godigamuwa & Okibe, 2023). Sin embargo, se sigue sin enfatizar el motivo por el cual la combinación de dichos agentes complejantes presenta tales efectos.

El presente trabajo exploro el efecto sinérgico del tiosulfato de sodio y glicina empleando peróxido de hidrogeno con etilenglicol en el proceso de lixiviación de plata contenida en un concentrado de cobre proveniente del distrito minero de Zimapán. Se propuso el mecanismo de reacción de la lixiviación de plata en el sistema tiosulfato – glicina, siguiendo la hipótesis de que, dichos agentes lixiviantes interactúan entre sí, para después, complejar a la plata. Finalmente, la eficiencia del proceso de lixiviación fue evaluada mediante una serie de experimentos a distintas temperaturas empleando el sistema  $S_2O_3^{2^-} - C_2H_5NO_2 - H_2O_2 - EG$  para la disolución de plata a partir de un concentrado de cobre.

### 2. Desarrollo experimental

#### 2.1 Materiales

Las soluciones utilizadas en el presente estudio fueron preparadas con agua desionizada y los siguientes reactivos de grado analítico (MEYER): tiosulfato de sodio pentahidratado (99.5%), ácido amino acético (98.5%), etilenglicol (99%) y agua oxigenada marca JALOMA con un contenido de peróxido de hidrogeno de 3.34 gr por cada 100 mL.

### 2.2 Metodología

Para esta investigación se utilizó un concentrado de cobre proveniente de la mina Carrizal Mining, en el distrito minero de Zimapán. La caracterización mineralógica por Difracción de Rayos X se llevó a cabo utilizando un difractometro Bruker D8 Advance Da Vinci, Cu-K $\alpha$  (1.5418740 Å), un rango de 2 $\theta$ = 4 -90°, un step size=0.02°, time/step=0.36 segundos, el haz de Rayos X fue generado a 40KV y 35mA y la identificación de los compuestos cristalinos se realizó utilizando el software Diffrac EVA V5.2 con la base de datos PDF Release 2022.

Se realizó el análisis químico del concentrado mediante el análisis por Espectrometria de Emisión de Plasma Acoplado por

Inducción (ICP), digestando 0.1 gr de la muestra en 15 mL de agua regía y aforando en 100 mL con agua desionizada.

Mediante un análisis de absorbancia por UV – Vis se identificó la relación molar en la cual el tiosulfato de sodio y la glicina interaccionan preparando soluciones al 0.04 M de ambos reactivos, analizando la relación estequiométrica de tiosulfato:glicina en 1:0, 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5 y 1:3. Los espectros de absorción se obtuvieron mediante un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda XLS, usando celdas de cuarzo de 1 cm de paso.

Posteriormente, las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de 0.5 L a baño maría para homogenizar la temperatura en toda la solución usando una parrilla de calentamiento con agitación magnética. La temperatura fue variada en un rango de 20 a 45 °C manteniendo constantes las siguientes condiciones experimentales: [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 0.3 M, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]= 0.15 M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 0.25 M, [EG]= 0.2 M, RPM=600 min<sup>-1</sup>, tr= 360 min, tamaño de partícula= 45 µm (malla +325). El pH fue ajustado mediante la adición de cantidades controladas de una solución de KOH al 0.1 M. El progreso de la cantidad de Ag lixiviada se determinó a partir de la relación de la masa presente de plata en la solución a un tiempo establecido, con respecto a la ley de plata presente en la muestra (401.5 gr ton<sup>-1</sup>), monitoreándolo mediante un muestreo en tiempos definidos (0 a 360 min) durante el experimento, midiendo el ORP y el pH en cada alícuota las cuales se analizaron mediante la técnica de Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

### 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Caracterización del concentrado de cobre 3.2.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

El análisis por Difracción de Rayos X (DRX) del concentrado de cobre (figura 1) reveló qué está constituido mayoritariamente por calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) [PDF #00-037-0471] con un 89.3%. Además, se identificó un 1.8% de anglesita (PbSO<sub>4</sub>) [PDF #01-074-9742] y un 2.0% de yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) [PDF #00-033-0311]. Así mismo, con un 1.5% se identificó la fase esfalerita (Zn<sub>0.776</sub>Fe<sub>0.224</sub>)S [PDF #01-089-4937] la cual es portadora de iones Fe<sup>2+</sup>. Finalmente, se determinó que la plata se encuentra presente en la fase argentotetraedrita – Fe (Ag<sub>6</sub>Cu<sub>4</sub>(Fe<sup>2+</sup>,Zn)<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> en un 5.3%, lo cual está en consonancia con la mineralogía conocida de Zimapán. Este hallazgo subraya la importancia económica del yacimiento, destacando no solo la riqueza de cobre sino también el potencial de extracción de plata.



Figura 1: Difractograma de Rayos X del concentrado de cobre.

# 3.1.2 Análisis químico por ICP y granulometría del concentrado de cobre.

Para determinar la composición elemental del concentrado y el tamaño de partícula óptimo para el proceso de lixiviación, la muestra fue sometida a un análisis granulométrico. Aunque se realizó la digestión y análisis elemental de todas las fracciones de tamaño de partícula, los resultados más destacados se presentan para la malla +325 (>45  $\mu$ m). Esta fracción mostró la mayor ley de plata, alcanzando 401.5 gr ton<sup>-1</sup> (tabla 1). Así mismo, en la tabla 2 se muestra el contenido de los metales y semimetales presentes en la malla +325 donde se observa la presencia de cobre en un 29.41%, 24.75% de hierro, 4.05% de zinc y 3.54% de plomo.

Tabla 1: Ley de Ag a distintos tamaños de partícula.

No. Malla	-400	+400	+325	+270	+200	+140	+100
Ley de Ag (gr ton <sup>-1</sup> )	143.5	250	401.5	68.5	108	260	328

**Tabla 2**: Composición elemental del concentrado de<br/>cobre (malla +325).

Elemento	Composición, % peso	
Cu	29.41	
Fe	24.75	
Pb	3.54	
Zn	4.05	
As	0.68	
Sb	0.39	
Ca	1.23	
Mg	0.33	
Mn	0.01	

La distribución de Ag calculada respecto al peso retenido en cada malla se muestra en la tabla 3. Calculando el porcentaje acumulado de la distribución de plata, se observa que a un tamaño de 45  $\mu$ m se encuentra el 81.69% de plata (figura 2). Este notable agrupamiento de plata subraya la eficacia de enfocar los esfuerzos de lixiviación en este tamaño de partícula, potenciando significativamente la recuperación del metal y optimizando la eficiencia del proceso.

 Tabla 3: Distribución de Ag en el concentrado de cobre respecto al tamaño de partícula.

Tamaño de partícula (µm)	% de distribución de Ag	% acumulado de distribución de Ag
150	67.76%	67.76%
106	3.50%	71.27%
75	2.26%	73.53%
53	1.37%	74.90%

45	6.79%	81.69%
38	3.91%	85.60%
< 38	14.40%	100.00%



Figura 2: Distribución de Ag acumulada en el concentrado de cobre a distintos tamaños de partícula.

3.2 Mecanismo de reacción propuesto del sistema  $Na_2S_2O_3-C_2H_5NO_2\text{-}\,H_2O_2\text{-}\,EG$ 

En el siguiente apartado se presenta el mecanismo de reacción propuesto del sistema a emplear en el proceso de lixiviación de Ag.

### 3.2.1 Interacción entre el tiosulfato de sodio y glicina

El tiosulfato, un ligando bidentado, coordina metales a través de sus átomos de oxígeno y azufre, mientras que la glicina zwitteriónica utiliza sus grupos amino y carboxilato para la coordinación (Adams, 2016; Wade, 2012). Fleck & Bohatý, (2006) describieron la caracterización estructural y cristalográfica del compuesto ' $[Na_4(C_2H_5NO_2)(S_2O_3)_2(H_2O)_2]_n$ ', siendo este el resultado de la interacción entre la glicina en su forma zwitteriónica ('H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>) y tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En este compuesto, los átomos de sodio están coordinados por átomos de oxígeno de los grupos carboxilato de la glicina y átomos de azufre de los grupos tiosulfato. Los poliedros de coordinación formados por los átomos de sodio comparten vértices y aristas, creando una estructura tridimensional estable.

Tomando como referencia la información estructural reportada por Fleck & Bohatý, (2006) se propone la estequiometría del sistema tiosulfato – glicina en medio alcalino (1):

$$\frac{4Na^{+} + C_{2}H_{5}NO_{2} + 2S_{2}O_{3}^{2-} + 2H_{2}O \rightarrow}{Na_{4}(C_{2}H_{5}NO_{2})(S_{2}O_{3})_{2}(H_{2}O)_{2}]_{n}}$$
(1)

### 3.1.2 Análisis Espectroscópico UV-Vis de la Formación del Complejo Glicina-Tiosulfato

Tras proponer el mecanismo de reacción descrito por Fleck y Bohatý (1), es fundamental validar la interacción presente entre el tiosulfato y glicina en medio acuoso. Se empleó la espectroscopia UV-Vis para determinar la relación estequiométrica del posible complejo tal como ha sido reportado para otros complejos (Atiyah & Hussain, 2020; Islas *et al.*, 2023; Kaur *et al.*, 2021). Se midieron las absorbancias a 214 nm para cada relación estequiométrica propuesta. La variación en absorbancia se atribuye a la formación de un aducto entre el tiosulfato y la glicina, si el complejo exhibe un coeficiente de extinción molar o absortividad diferente a sus precursores se puede determinar el punto en el cual sucede dicho cambio. La concentración de tiosulfato se mantiene constante en cada uno de los sistemas analizados, la absorbancia varía con respecto a la adición de glicina hasta el punto en el que la formación del aducto tiene la misma concentración que el tiosulfato, es decir, el reactivo en exceso ahora es la glicina; a partir de este punto cualquier sistema con exceso de glicina tendrá una absorbancia similar a la presencia del complejo o con una tendencia lineal distinta a la que tenía antes del punto de equilibrio. Como resultado de lo anterior, podemos observar en la Figura 3, que cuando sólo está presente el tiosulfato (relación molar 1:0), se observa una absorbancia de 1.405, mientras que al adicionar la glicina al sistema la absorbancia aumenta rápidamente, alcanzando un pico de 1.505. Al considerar que las relaciones posteriores exhiben variaciones mínimas en la absorbancia, se puede afirmar que el complejo está totalmente formado en la relación 1:0.5 tiosulfato:glicina, es decir, presentan una relación 2:1, lo cual es consistente con lo reportado por Fleck & Bohatý, (2006).



Figura 3: Absorbancia UV-Vis por Relación Molar Tiosulfato-Glicina.

Posteriormente, la constante de extinción molar ( $\varepsilon$ ), que es la capacidad de una especie química de absorber fotones, fue calculada utilizando la ley de Lambert-Beer (Skoog *et al.*, 1996), considerando un camino óptico de 1 cm y una concentración de glicina de 0.00025 M (utilizada en la relación molar tiosulfato: glicina 2:1) (2):

$$\varepsilon = \frac{1.505}{(1 \ cm) \left(0.00025 \frac{mol}{L}\right)} = 6020 \ M^{-1} \ cm^{-1} \tag{2}$$

A su vez, la ecuación 3 describe el cálculo de la constante de formación del complejo tiosulfato – glicina (K):

$$K = \frac{0.00025M}{(0.0005M)^2(0.00025M)} \approx 4x10^6$$
(3)

La constante de formación de un complejo cuán más grande sea más estable será el mismo. Lo cual también se puede representar mediante la obtención del logaritmo natural de la constante de formación del complejo (4), indicando que la formación del complejo es termodinámicamente favorable:

$$\ln(K) = \ln(4x10^6) \approx 15.2 \tag{4}$$

Finalmente, con los resultados obtenidos, en la ecuación (5) se propone la estequiometría del compuesto tiosulfato – glicina en medio acuoso con una relación molar 2:1:

$$4Na^{+} + NH_{3}^{+}CH_{2}COO^{-} + 2S_{2}O_{3}^{2-} + 2H_{2}O$$

$$\rightarrow [Na_{4}(NH_{3}CH_{2}COO)(S_{2}O_{3})_{2}(H_{2}O)_{2}]_{sol}$$
(5)

### 3.1.3 Peróxido de hidrógeno y etilenglicol

El peróxido de hidrógeno es ampliamente reconocido por su potente capacidad oxidante utilizado en los procesos de lixiviación de metales y por su carácter ambientalmente benigno. En condiciones alcalinas, este compuesto se activa según se muestra en la ecuación (6), donde el peróxido de hidrógeno reacciona con un ion hidróxido para formar agua y un ion perhidroxilo. Esta activación es seguida por la descomposición del peróxido de hidrógeno, catalizada por el ion perhidroxilo, como se describe en (7), que produce agua, un ion hidróxido adicional, y oxígeno molecular. Este último participa activamente en la oxidación de los metales y en la generación de radicales hidroxilo (8):

$$H_2 O_2 + O H^- \to H_2 O + H O O^-$$
 (6)

$$H00^- + H_2 O_2 \to H_2 O + O H^- + O_2$$
 (7)

$$H_2 O_2 \to 2 \cdot OH \tag{8}$$

Por otro lado, la interacción entre el peróxido de hidrogeno y metales de transición, como el hierro favorece la formación de iones  $OH^-$  (Urbański *et al.*, 2000) (9):

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \rightarrow OH + OH^- + Fe^{3+}$$
 (9)

A su vez, la autooxidación de los iones metálicos ocurre cuando dichos iones reaccionan directamente con el oxígeno disuelto en el sistema (10):

$$O_2 + Fe^{+2} \to O_2^- + Fe^{3+}$$
 (10)

En esta reacción, el Fe<sup>2+</sup> es oxidado a Fe<sup>3+</sup> mientras que el O<sub>2</sub> es reducido a radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Aunado a esto, los radicales hidroxilo no solo fungen como agentes oxidantes dentro del proceso de lixiviación de metales preciosos, también, se genera lo que Nowicka, A y colaboradores en 2010 denominaron "pulido químico" el cual es un proceso que utiliza la alta reactividad de los  $OH^-$  para limpiar y alisar la superficie del metal precioso eliminado las irregularidades y las capas superficiales inertes, propiciando una mayor accesibilidad al área de contacto en las partículas y mejorando la reactividad de la solución lixiviante con el metal precioso, aumentando significativamente la tasa de disolución (Oraby & Eksteen, 2014).

Por otro lado, la rápida degradación del peróxido de hidrógeno ha representado un desafío significativo en diversas investigaciones que buscan mantener un medio oxidante estable y efectivo a lo largo del proceso de lixiviación de metales. En este contexto, el etilenglicol ha demostrado ser eficaz para minimizar la degradación del peróxido de hidrógeno. Además, se ha reportado que el uso de etilenglicol reduce la formación de capas de pasividad alrededor de las partículas a lixiviar mejorando la interacción entre la muestra mineral y la solución lixiviante (Ruíz & Lapidus, 2022).

### 3.1.4 Proceso de complejación de Ag con tiosulfato – glicina

Tomando como referencia la relación 2:1 reportada en la literatura (ec 1) con los iones espectadores Na<sup>+</sup>, la cual es consistente con los resultados presentados en la Figura 1, la ecuación (9) muestra

que el mecanismo propuesto mediante el cual el compuesto formado por tiosulfato – glicina empleando peróxido de hidrogeno como oxidante en medio alcalino y en presencia de iones ferrosos es capaz de complejar a la plata:

$$4Ag^{+} + [Na_{4}(NH_{3}CH_{2}COO)(S_{2}O_{3})_{2}(H_{2}O)_{2}]_{l} + H_{2}O_{2} \qquad (9) + Fe^{2+} \rightarrow [Ag_{4}(NH_{3}CH_{2}COO(S_{2}O_{3})_{2}(H_{2}O)_{2}]_{l} + 4Na^{+} + OH + Fe^{3+} + OH^{-}$$

3.3 Análisis de plata lixiviada contenida en el concentrado de cobre en el sistema tiosulfato  $- Gly^{-} - H_2O_2 - EG$ .

Para establecer la interacción existente de los agentes complejantes (tiosulfato y glicina) y el concentrado de cobre dentro del proceso de disolución de plata, se realizaron dos pruebas de lixiviación empleando los sistemas  $S_2O_3 - H_2O_2 - EG$  y  $C_2H_5NO_2 - H_2O_2 - EG$  a 25 °C bajo las condiciones experimentales indicadas en la sección 2.2.

Empleando tiosulfato de sodio como único agente complejante se logró lixiviar un 51.43% de plata a los 10 minutos de la reacción, sin embargo, conforme la reacción avanzaba también se observó un decremento en el porcentaje de disolución de plata llegando a un 42.38% a los 360 minutos. Por otro lado, empleando a la glicina como agente complejante sin la presencia de tiosulfato se lixivió un 2.15% de Ag a los 360 minutos de la reacción (figura 4). Tal como se observa, el proceso de lixiviación de Ag con glicina resulta no ser eficiente dado el bajo % de disolución de Ag. Así mismo, se observó que la selectividad al lixiviar el metal precioso es debido a la presencia de tiosulfato.



**Figura 4:** Lixiviación de plata en los sistemas tiosulfato – peróxido de hidrogeno – etilenglicol y glicina – peróxido de hidrogeno – etilenglicol a 25 °C.

Posteriormente, se realizaron experimentos para evaluar el efecto de la temperatura en un rango de 20 a 45 °C en el proceso de lixiviación utilizando la combinación tiosulfato – glicina con peróxido de hidrogeno y etilenglicol (figura 5). Los resultados indicaron que, independientemente de la temperatura, el porcentaje de plata disuelto superó el 30% durante los primeros minutos. Así mismo, la máxima disolución de Ag fue alcanzada durante los primeros 120 minutos en todos los experimentos. Notablemente, la temperatura de 25 °C fue la más efectiva, logrando un 83% de plata lixiviada a los 90 minutos de la reacción, seguido por un 77% a 35 °C. Sin embargo, se observó una disminución en el porcentaje de plata lixiviada, variando la temperatura tanto por debajo de 25 °C como por encima de 35 °C.

Esto se atribuye a una energía insuficiente para sostener el proceso a temperaturas más bajas y a la desestabilidad de la solución lixiviante a temperaturas altas. Por otra parte, se observó un decremento en la tasa de plata de lixiviada, después de alcanzar el valor máximo de disolución, lo que podría derivarse de la degradación del agente complejante o a la degradación del peróxido de hidrogeno.



Figura 5: Porcentaje de Ag lixiviada en el sistema tiosulfato – glicina – peróxido de hidrogeno – etilenglicol. Efecto de la temperatura.

En la Figura 6 se presenta la fracción de plata convertida durante el proceso de lixiviación usando el sistema tiosulfato, peróxido de hidrógeno y etilenglicol, con y sin la adición de glicina, a 25 °C. El periodo de inducción, que es la fase inicial donde los reactivos comienzan a interactuar y la velocidad de reacción no alcanza su mayor parámetro, no fue observable en este estudio. Esto sugiere que la reacción es lo suficientemente rápida como para demostrar el monitoreo únicamente del periodo de conversión, siendo la etapa en la que la reacción procede a una tasa máxima y se realiza la transformación efectiva de los reactivos en productos.

Usando únicamente tiosulfato, la unidad de conversión se alcanzó al minuto 10, mientras que empleando tiosulfato y glicina fue al minuto 60 de la reacción. Además, se observa que al utilizar únicamente tiosulfato la conversión completa de Ag fue más rápida que con la presencia de glicina. Sin embargo, se observó que sin glicina el decremento en la conversión fue más pronunciado, lo que sugiere una menor estabilidad del agente complejante en la solución lixiviante.



# **Figura 6:** Curvas de fracción de plata convertida en los sistemas tiosulfato – peróxido de hidrógeno – etilenglicol y glicina – peróxido de hidrógeno – etilenglicol a 25 °C.

Por otra parte, la figura 7a muestra el rango de pH (7.5 - 9) que se mantuvo durante la serie de experimentos realizados. Se observa que al tener un valor de 8 el proceso fue más eficiente. De igual manera, en la figura 7b se presenta el potencial observado en los experimentos de lixiviación donde se aprecia un ORP inicial promedio de 200 mVolts el cual, según lo reportado por Urzúa. D., et al 2018 es el potencial indicado para la disolución de plata en medio tiosulfato. Posteriormente, el ORP sufre un decremento seguido de un periodo de estabilidad hasta el final del experimento en un intervalo entre 145 mVolts a 150 mVolts. Debido a lo anterior, el efecto catalítico en el proceso de lixiviación es atribuido a los iones ferrosos presentes en la muestra, los cuales mediante la interacción con el peróxido de hidrogeno promueven la reacción tipo Fenton. Además, la combinación de glicina y tiosulfato aumentó la disolución de plata en un 31% en comparación con el uso de solo tiosulfato. Este hallazgo no solo indica una mayor eficiencia en la extracción de Ag, sino también una mayor estabilidad del agente complejante en la solución lixiviante.



Figura 7: a) monitoreo de pH en la serie de experimentos, b) ORP monitoreado durante las reacciones.

### 4. Conclusiones

La caracterización del concentrado de cobre mediante difracción de rayos X reveló la presencia de minerales como calcopirita y anglesita, así como calcio, esfalerita y argentotetraedrita. Las últimas dos fases son portadoras de iones ferrosos que tienen un papel importante en la formación de radicales hidroxilo. La identificación de fases de sulfato, específicamente PbSO<sub>4</sub> y CaSO<sub>4</sub>, y la ausencia de sulfuros como PbS y FeS, indican que el concentrado ha experimentado procesos de oxidación.

El análisis UV – vis demostró que el tiosulfato de sodio y la glicina interactúan en solución a partir de la coordinación mediante la formación de puentes con aniones metálicos. Dicho hallazgo explica lo que diversos artículos concluyen, como que el proceso de lixiviación con tiosulfato en presencia de glicina, reduce la degradación de tiosulfato, así como que la velocidad de reacción es alta. Este nuevo entendimiento podría servir como fundamento para optimizar los agentes lixiviantes, potenciando la eficiencia y sostenibilidad de los procesos de extracción.

Los resultados de las pruebas de lixiviación para evaluar los efectos individuales del tiosulfato y la glicina mostraron que la glicina, por sí sola, no es selectiva para la lixiviación de plata; en cambio, el tiosulfato actúa efectivamente como agente complejante del metal. Además, se observó que el porcentaje de disolución de plata fue menor al usar solo tiosulfato en comparación con la combinación de tiosulfato y glicina. Por lo tanto, se concluye que la glicina, aunque no actúa directamente en la lixiviación de la plata, contribuye a mejorar la estabilidad del agente complejante, el tiosulfato, lo que resulta en una mayor disolución del metal.

Las curvas de disolución de plata en el sistema  $Na_2S_2O_3 - C_2H_5NO_2 - H_2O_2 - C_2H_6O_2$ , revelaron una alta velocidad de lixiviación ya que no se identificó algún periodo de inducción, alcanzando los máximos porcentajes de disolución en los primeros 120 minutos de la reacción (periodo de conversión). Posteriormente (minuto 120 a 360), en el periodo el cual tendría que ser el periodo de estabilidad, la fracción de Ag disminuyó indicando que el tiempo de lixiviación puede acortarse, optimizando los recursos utilizados.

Durante el proceso de lixiviación, las mediciones del potencial de oxidación-reducción (ORP) demostraron que el uso de  $H_2O_2$  como oxidante alcanza valores óptimos de potencial redox (Eh) para la disolución de la plata en medio alcalino, entre 180 y 210 mV. Este rango es ideal debido a la formación de radicales hidroxilo, generados por la reacción de Fenton, que es catalizada por iones Fe<sup>2+</sup> en presencia de peróxido de hidrógeno.

### Agradecimientos

Juan Miguel H, agradece a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por la oportunidad de realizar los estudios de licenciatura y al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales por brindar los recursos necesarios para la elaboración de esta investigación.

### Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

### Referencias

- Atiyah, M. H., & Hussain, A. F. (2020). Spectrophotometric determination of micro amount of copper (II) using a new of (AZO) derivative, study of thermodynamic functions and their analytical application. Systematic Reviews in Pharmacy, 11(10), 171–181. https://doi.org/10.31838/srp.2020.10.29
- Aylmore, M. G., & Muir, D. M. (2001). Thiosulfate leaching of gold—A review. Minerals engineering, 14(2), 135-174.
- catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type. Minerals Engineering, 70, 36-42.
- Godigamuwa, K., & Okibe, N. (2023). Gold leaching from printed circuit boards using a Novel Synergistic Effect of Glycine and Thiosulfate. Minerals, 13(10), 1270.
- Islas, H., Flores, M. U., Juárez, J. C., Reyes, M., Blanco, A., Gutierrez, E. J., ... & Reyes, I. A. (2021). Silver leaching from jarosite-type compounds using cyanide and non-cyanide lixiviants: A kinetic approach. Minerals Engineering, 174, 107250.
- Islas-Rodríguez, N., Muñoz, R., Vázquez-García, R. A., Rodríguez, J. A., Reyes-Pérez, M., & Hernández-Ortiz, O. J. (2023). Selective colorimetric detection of cysteine based on phenylvinylbisquinoline for its potential implementation in optoelectronic sensors. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 34(13). https://doi.org/10.1007/s10854-023-10538-z
- Juárez Tapia, J. C., Patiño Cardona, F., Roca Vallmajor, A., Teja Ruiz, A. M., Reyes Domínguez, I. A., Reyes Pérez, M., ... & Flores Guerrero, M. U. (2018). Determination of Dissolution Rates of Ag Contained in Metallurgical and Mining Residues in the S2O32–-O2-Cu2+ System: Kinetic Analysis. Minerals, 8(7), 309.
- Kaur, G., Kaur, S., Pathak, T. K., Sharma, V., & Tyagi, K. (2021). Spectrophotometric Investigation of Complexation of Ferrous Ion with 3,5-Dintrosalicylic Acid. World Journal of Chemical Education, 9(3), 77–80. https://doi.org/10.12691/wjce-9-3-2
- Munive, G. T., Encinas, M. A., Salazar Campoy, M. M., Álvarez, V. E., Vazquez, V. M., & Choque, D. C. (2020). Leaching Gold and silver with an alternative system: Glycine and thiosulfate from mineral tailings. Jom, 72, 918-924.
- Nowicka, A. M., Hasse, U., Hermes, M., & Scholz, F. (2010). Hydroxyl radicals attack metallic gold. Angew. Chem. Int. Ed, 49(6), 1061-1063.
- Oraby, E. A., & Eksteen, J. J. (2015). The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine–peroxide solutions and their adsorption on carbon. Hydrometallurgy, 152, 199-203.
- Puente-Siller, D. M., Fuentes-Aceituno, J. C., Nava-Alonso, F., Uribe-Salas, A., Pérez-Garibay, R., & Martínez-Gómez, V. J. (2021). A phenomenological study of the silver sulfide passivation and oxidative degradation of thiosulfate in the thiosulfate-ammonia-copper-citrate leaching system. Hydrometallurgy, 200, 105547.
- Ramírez Garzon, M. A. (2018). Tiosulfato de sodio y glicina-tiosulfato de sodio en la lixiviación de un mineral oxidado con valores metálicos de oro y plata (Master's thesis, Ramirez Garzon, Manuel Arnulfo).
- Roldán-Contreras, E., Salinas-Rodríguez, E., Hernández-Ávila, J., Cerecedo-Sáenz, E., Rodríguez-Lugo, V., I. Jeldres, R., & Toro, N.

- Bruez, C., Rousseau, A., Lefèvre, G., & Monteux, C. (2024). Investigation of the use of foams for silver leaching using the thiosulfate-copper (II)ammonia system in the context of e-waste recycling. Hydrometallurgy, 225, 106279.
- Chen, J., Xie, F., Wang, W., Fu, Y., & Wang, J. (2022). Leaching of gold and silver from a complex sulfide concentrate in copper-tartrate-thiosulfate solutions. Metals, 12(7), 1152.
- Eksteen, J. J., & Oraby, E. A. (2015). The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of

(2020). Leaching of silver and gold contained in a sedimentary ore, using sodium thiosulfate; a preliminary kinetic study. Metals, 10(2), 159.

- Ruiz-Sánchez, A., & Lapidus, G. T. (2022). Electrochemical and leaching studies to better understand the role of ethylene glycol in the oxidative acid dissolution of chalcopyrite. Electrochimica Acta, 418, 140343.
- Salinas-Rodríguez, E., Hernández-Ávila, J., Cerecedo-Sáenz, E., Arenas-Flores, A., Reyes-Valderrama, M. I., Roldán-Contreras, E., & Rodríguez Lugo, V. (2018). Leaching of silver contained in mining tailings: A comparative study of several leaching reagents. Silver recovery from assorted spent sources: Toxicology of silver ions, 160, 6-11.
- Salinas-Rodríguez, E., Hernández-Ávila, J., Rivera-Landero, I., Cerecedo-Sáenz, E., Reyes-Valderrama, M. I., Correa-Cruz, M., & Rubio-Mihi, D. (2016). Leaching of silver contained in mining tailings, using sodium thiosulfate: A kinetic study. Hydrometallurgy, 160, 6-11.
- Sitando, O., Senanayake, G., Dai, X., Nikoloski, A. N., & Breuer, P. (2018). A review of factors affecting gold leaching in non-ammoniacal thiosulfate solutions including degradation and in-situ generation of thiosulfate. Hydrometallurgy, 178, 151-175.
- Sitando, O., Dai, X., Senanayake, G., Nikoloski, A. N., & Breuer, P. (2020). A fundamental study of gold leaching in a thiosulfate-oxygen-copper system in the presence of activated carbon. Hydrometallurgy, 192, 105232.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (1996). Fundamentals of analytical chemistry (Vol. 33, pp. 53-55). Fort Worth: Saunders College Pub.
- Teja-Ruiz, A. M., Juárez-Tapia, J. C., Hernández-Cruz, L. E., Reyes-Pérez, M., Patiño-Cardona, F., Reyes-Dominguez, I. A., ... & Palacios-Beas, E. G. (2017). Influence of Temperature on the Formation of Ag Complexed in a S2O32––O2 System. Minerals, 7(2), 16.
- Urbański, N., & Beręsewicz, A. (2000). Generation of OH initiated by interaction of Fe2+ and Cu+ with dioxygen; comparison with the Fenton chemistry. Acta Biochimica Polonica, 47(4), 951-962.
- Urzúa-Abarca, D. A., Fuentes-Aceituno, J. C., Uribe-Salas, A., & Lee, J. C. (2018). An electrochemical study of silver recovery in thiosulfate solutions. A window towards the development of a simultaneous electroleaching-electrodeposition process. Hydrometallurgy, 176, 104-117.7
- Xu, B., Kong, W., Li, Q., Yang, Y., Jiang, T., & Liu, X. (2017). A review of thiosulfate leaching of gold: Focus on thiosulfate consumption and gold recovery from pregnant solution. Metals, 7(6), 222.