

Determinación del sistema base para el análisis de recuperación de plata mediante el ion tiosulfato empleando reactivos de alta pureza: nitrato de plata, cloruro de plata y granalla metálica

Determination of the base system for silver recovery analysis by thiosulfate ion using high purity reagents: silver nitrate, silver chloride and metal shot

G. Cisneros-Flores ^{a,*}, A. M. Teja-Ruíz ^a, J. C. Juárez-Tapia ^a, E. J. Muñoz-Hernández ^a
M. Reyes-Pérez ^a, F. Legorreta-García ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

Durante las últimas décadas, el estudio del tiosulfato como alternativa al cianuro dentro del proceso de recuperación de metales preciosos ha tomado gran relevancia debido a la sustentabilidad que presenta. En este estudio se analizó el comportamiento de reactivos de alta pureza: granalla metálica, nitrato de plata y cloruro de plata para determinar un sistema base que sirva como punto de partida para futuras investigaciones en diversas áreas de aplicación por ejemplo la industria farmacéutica, fotográfica y metalúrgica empleando al tiosulfato como agente complejante ante el proceso de recuperación del metal precioso en diversas áreas de aplicación tales como la industria farmacéutica, fotográfica y minero – metalúrgico. Los reactivos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los mejores resultados se obtuvieron utilizando granalla metálica, obteniendo los mejores resultados bajo las siguientes condiciones experimentales: volumen de solución = 0.5 L, $[S_2O_3^{2-}] = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[NaOH] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Ag] = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, velocidad de agitación = 700 min^{-1} , temperatura = 298 K, pH = 10, Presión Parcial de Aire = 1 atm, tiempo de reacción = 24 h.

Palabras Clave:

Tiosulfato, lixiviación de plata, tamaño de partícula, solubilidad, recuperación de plata

Abstract

During the last decades, the study of thiosulfate as an alternative to cyanide in the precious metals recovery process has become highly relevant due to its sustainability. In this study, the behavior of high purity reagents was analyzed: metal shot, silver nitrate and silver chloride to determine a base system that serves as a starting point for future research in various application areas such as the pharmaceutical, photographic and metallurgical industry using thiosulfate as a complexing agent in the precious metal recovery process in various application areas such as the pharmaceutical, photographic and mining-metallurgical industries. The reagents were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The best results are obtained using metallic shot, obtaining the best results under the following experimental conditions: solution volume = 0.5 L, $[S_2O_3^{2-}] = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[NaOH] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Ag] = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, stirring speed = 700 min^{-1} , temperature = 298 K, pH = 10, Partial Pressure of Air = 1 atm, reaction time = 24 h.

Keywords:

Thiosulfate, silver leaching, particle size, solubility, silver recovery

1. Introducción

La extracción de metales preciosos tales como la plata y el oro ha sido por décadas una fuente primaria para la obtención de recursos para la industria minero metalúrgica. En México, las actividades de extracción de dichos metales ocupan el segundo y tercer lugar respectivamente de la producción bruta total de minerales extraídos (Estadística Mensual de la Industria Minero-metalúrgica de 2021. INEGI). Durante los últimos 100 años se ha empleado

como reactivo complejante dentro del proceso de lixiviación selectiva de metales preciosos al cianuro el cual produce un efecto altamente negativo hacia el medio ambiente y a la salud (Lapidus et al., 2000). Debido a los factores negativos que se presentan al emplear cianuro como reactivo complejante, Kuzugüdenli O.E. y Kantar C. (1999) estudiaron y sugirieron la aplicación de aditivos como el halógeno, tiourea y tiosulfato con las cuales sustituir al cianuro como reactivo complejante. El tiosulfato es estable en

*Autor para la correspondencia: ci336682@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: ci336682@uaeh.edu.mx (Gabriel Cisneros-Flores), ice9791@gmail.com (Aislinn Michelle Teja-Ruíz), jcjuarez@uaeh.edu.mx (Julio Cesar Juárez-Tapia), mu449806@uaeh.edu.mx (Erick Jesús Muñoz Hernández), mreyes@uaeh.edu.mx (Martín Reyes-Pérez), felegorreta@hotmail.com (Felipe Legorreta-García)

medio acuoso con pH básico y a temperaturas máximas de 55 °C. De igual manera, el tiosulfato es amigable al medio ambiente y no presenta un impacto negativo hacia la salud del factor humano por lo que se considera como una alternativa no tóxica al uso de cianuro (Jeffrey et al., 2002; Muir et al., 2005; Rivera, 2003). El proceso de recuperación de plata al utilizar como agente complejante al tiosulfato ha sido escasamente escalado a nivel industrial debido a la complejidad de la química de solución (Feng et al., 2007). Por lo antes descrito, se considera necesario continuar realizando estudios de ciencia básica a nivel laboratorio para encontrar las variables óptimas de experimentación y posteriormente llevar a cabo el escalamiento del proceso a nivel planta piloto y si es posible a nivel industrial. El objetivo de utilizar reactivos para la experimentación de la lixiviación de plata es conocer el impacto que tienen diversas variables de importancia tales como la concentración, temperatura, pH y tamaño de partícula (Teja et al., 2020). En esta investigación se llevó a cabo la comparación de diversas áreas de oportunidad en las que se puede implementar el proceso de lixiviación para la disolución de plata, utilizando al tiosulfato como agente complejante, razón por la cual, se propone el uso de nitrato de plata (industria fotográfica), cloruro de plata (industria farmacéutica) y granalla metálica (industria minero-metalúrgica) tratando de plantear un sistema base que sirva como iniciativa para el análisis del comportamiento del reactivo complejante.

2. Desarrollo experimental

3.

Mediante Difracción de Rayos X (DRX) se caracterizó tanto el reactivo de nitrato de plata como de cloruro de plata utilizando un difractómetro de Rayos X marca INEL modelo EQUINOX 2000 (Thermo Fisher Scientific, Ecublens, Suiza) Co-Ka1 (1.789010 Å), la radiación utilizada fue de 30 mA; voltaje de 20 KV y 220 V; y una resolución de 0.095 FWHM con el objetivo de corroborar que no presentaran algún tipo de contaminación en cada uno de ellos. Por lo que las muestras en polvo fueron acotadas a un tamaño inferior de 74 micras. La caracterización morfológica de la granalla metálica fue realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM 6701F (JEOL, Tokio, Japón) a 25 KV empleando un aumento de 80X con un potencial de 20 KV. La granalla fue embebida en resina epóxica y pulida hasta lograr un acabado espejo. El estudio termodinámico se llevó a cabo considerando los elementos que conforman los reactivos seleccionados con la presencia del ion tiosulfato mediante la construcción de diagramas Eh – pH (diagramas de Pourbaix) a 25 °C los cuales sirven como punto de partida para obtener las condiciones experimentales tanto de pH como de potencial. La experimentación preliminar consistió en montar un reactor de vidrio con capacidad de 0.5 L sobre la parrilla de calentamiento, proporcionando las condiciones experimentales que se observan en la tabla 1 y utilizando agua desionizada para asegurar la calidad de las disoluciones.

Tabla 1. Condiciones experimentales del sistema $S_2O_3^{2-}$ - Ag - O_2

Parámetros	Condiciones experimentales
$[S_2O_3^{2-}]$ ($g \cdot L^{-1}$)	10
$[Ag]$ ($g \cdot L^{-1}$)	2
Temperatura (K)	298
pH	10
Volumen de solución (L)	0.5
Velocidad de agitación (RPM)	700

P_p aire (atm)	1
$[NaOH]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	0.01
Tiempo de reacción (min)	1440

El aire fue inyectado a través de un difusor, el cual fue introducido en una de las boquillas del reactor. Posteriormente, se agregó la concentración de tiosulfato, seguido de los reactivos de alta pureza. Se tomaron alícuotas de 15 mL a distintos intervalos de tiempo en el transcurso de la reacción. El pH y la temperatura fueron monitoreados y controlados durante la reacción. Mediante la técnica de Análisis Químico por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplado por Inducción (ICP) se analizaron las alícuotas extraídas para determinar la fracción de plata disuelta en cada una de las alícuotas usando un Espectrofotómetro Perkin Elmer 3000.

4. Resultados y discusión

3.1 Difracción de Rayos X

En la figura 1 se presentan los difractogramas de los reactivos utilizados como fuente de extracción de plata junto con sus respectivas tarjetas de identificación: (figura 1a, cloruro de plata [96-901-1667]) y (figura 1b, nitrato de plata [96-210-5348]).

Tal como se observa en la figura 1, en ambos difractogramas se observan las señales características del cloruro de plata y nitrato de plata, confirmando la alta pureza de estos reactivos. Con base en la información obtenida, se corrobora la alta pureza con la que cuenta cada uno de los reactivos sometidos a caracterización.

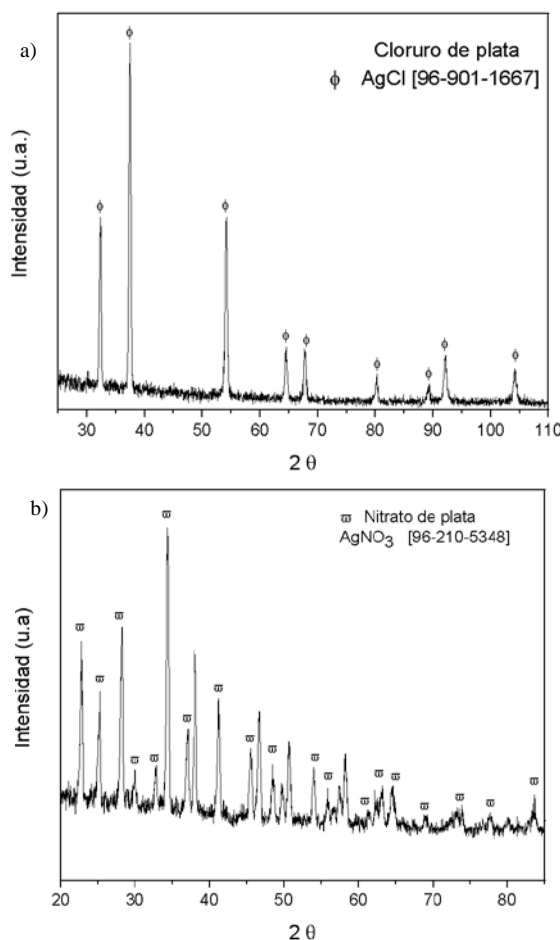


Figura 1. Difractogramas característicos de: a) cloruro de plata, b) nitrato de plata.

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Empleando el contraste en escala de grises se obtuvo la micrografía presentada en la figura 2 utilizando la técnica de electrones secundarios la cual se utilizó para revelar la morfología de la granalla. En dicha figura, se puede observar la forma irregular que presenta la granalla metálica de diámetro aproximado de 8.2 mm.

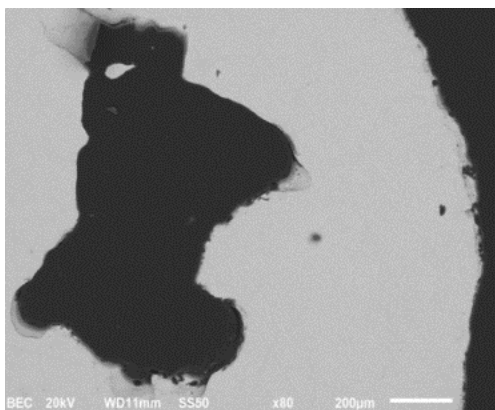


Figura 2. Micrografía granalla metálica con diámetro de 8.2 mm

4.3 Estudio termodinámico

Mediante la construcción de diagramas de Pourbaix se determinó el comportamiento teórico de cada uno de los reactivos. El cloruro de plata es bien conocido por su baja solubilidad en agua (520 µg por 100 mL de agua a 50 °C) el cual al ser sometido a la luz o calor produce plata y cloro gaseoso (González, 2016).

En la figura 3 se aprecia el diagrama Eh – pH para el sistema $\text{AgCl} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2$ a 25 °C. Analizando la información obtenida se observa que teóricamente no existe alguna especie estable en medio acuoso descartando así teóricamente el uso de AgCl como fuente de extracción de plata.

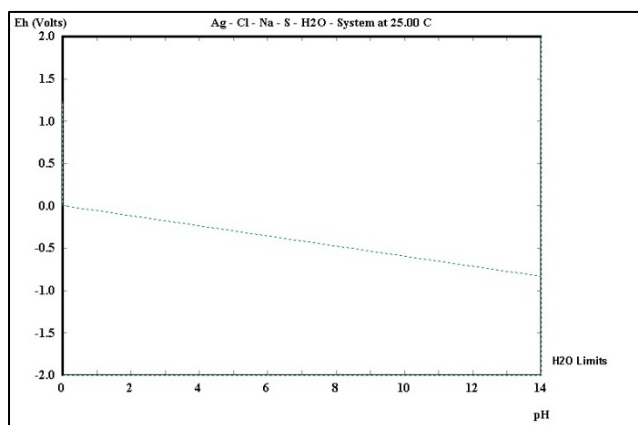


Figura 3. Diagrama Eh- pH del sistema $\text{AgCl} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2$

Realizando el estudio termodinámico empleando plata metálica (figura 4), se observó la estabilidad de 3 fases en medio acuoso. La especie AgS_2O_3 presenta un comportamiento consistente en un rango de pH desde 0 a 13 y a en un rango de potencial de voltaje el cual oscila entre 0.45 y 1.2 volts. La especie $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ es estable en un medio acuoso cuando se encuentra entre un potencial de voltaje de 0.15 y 0.45 mientras que el rango de pH esta desde 0 a 14. Finalmente, el ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ es estable a un pH de 0 a 14 y

potencial de voltaje de 0 a 0.15 volts. Por ello se determinó que, la plata en estado nativo resulta ser una alternativa viable para llevar a cabo el análisis del presente sistema.

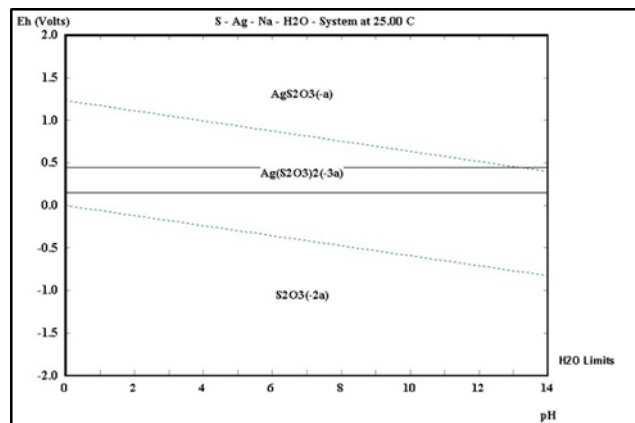


Figura 4. Diagrama Eh- pH del sistema $\text{Ag} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2$

El estudio termodinámico realizado con la adición de nitrato de plata se muestra en la figura 5. El AgNO_3 presenta una alta solubilidad igual a 245 gr en 100 ml de agua. Los usos que se le dan a dicho reactivo son variados destacando su aplicación en la industria fotográfica debido a la alta sensibilidad que presenta a la luz (Newhall y McCauley, 2002).

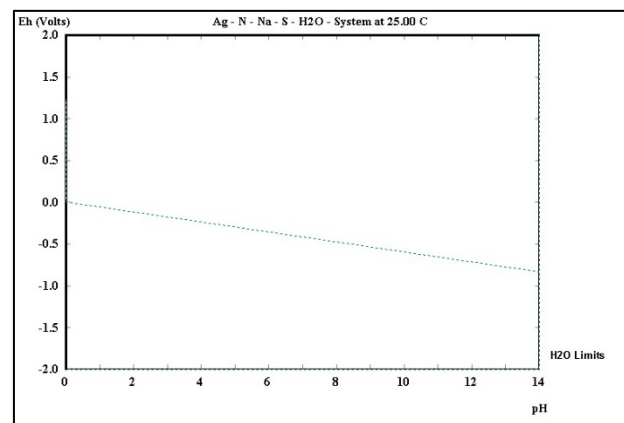


Figura 5. Diagrama Eh- pH del sistema $\text{AgNO}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2$

4.4 Pruebas experimentales preliminares

Con el fin de realizar el estudio del comportamiento de plata metálica, cloruro de plata y nitrato de plata ante el ion tiosulfato en el proceso de lixiviación selectiva del metal precioso, se llevó a cabo una serie de experimentos manteniendo constantes las condiciones experimentales que se muestran en la

Tabla 1.

La **Tabla 2** muestra la cantidad de plata recuperada empleando granalla metálica de diámetro igual a 8.2 mm donde se obtuvo una recuperación de plata igual a 6.4% a los 240 min transcurridos de la reacción. La baja cantidad de plata en solución, confirma la importancia de la morfología y el tamaño de partícula a utilizar en los procesos de lixiviación. Estudios anteriores proponen el uso del ion tiosulfato a altas temperaturas con la adición de ciertos reactivos que favorecen el pH alcalino y el medio oxidante que se requiere debido a la complejidad del sistema (Juárez et al., 2018), sin embargo, la relativa alta temperatura ha limitado el escalamiento técnico. Es por ello que las condiciones

experimentales en estas pruebas preliminares fueron propuestas a condiciones estándar, lo que implica el uso de bajas temperaturas en comparación con procesos pirometalúrgicos, con la finalidad de aproximarse a las condiciones de operación utilizadas a nivel industrial garantizando la reducción de costos.

Tabla 2. Porcentaje de plata recuperada empleando granalla (8.2 mm)

Tiempo (min)	$X_{[Ag]}$
0	0
5	0.068
10	0.071
15	0.046
30	0.054
60	0.055
90	0.041
120	0.056
180	0.048
240	0.064
300	0.054
360	0.039
480	0.044
600	0.041
720	0.051
1440	0.051

La representación gráfica de los datos mostrados en la *Tabla 2* se muestra en la figura 6. La curva de disolución del experimento muestra que la recuperación de plata inicia desde los primeros 5 minutos llegando a su punto máximo a los 240 minutos. Sin embargo, existe un comportamiento irregular en la estabilidad de la plata con el ion complejante, lo cual, es atribuido a la morfología heterogénea y tamaño de partícula, debido a que existe menor área superficial de la partícula de Ag, con la solución lixivante (Teja, 2018; Smith, 1991).

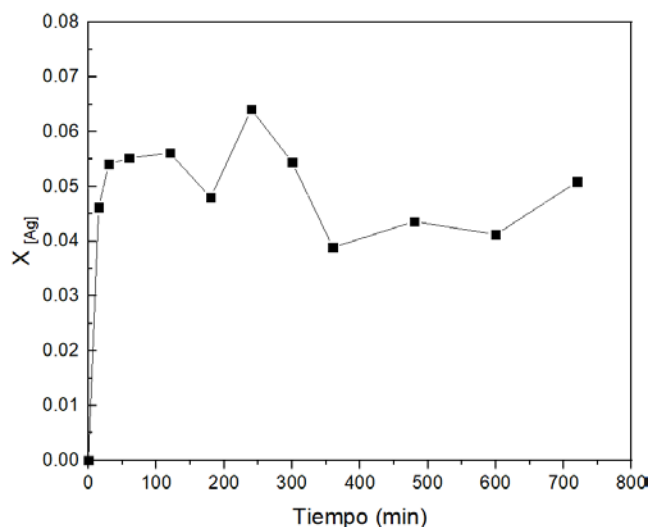


Figura 6. Fracción de Ag en solución empleando granalla metálica $d=8.2$ mm

El análisis de la cantidad de plata recuperada empleando cloruro de plata reporto una curva de disolución de mayor estabilidad en

comparación con la fuente de extracción anterior, además de que se alcanzó la máxima recuperación del metal precioso a los 1440 minutos de reacción (*Tabla 3*).

Tabla 3. Porcentaje de plata recuperada empleando cloruro de plata

Tiempo (min)	$X_{[Ag]}$
0	0
5	0.103
10	0.083
15	0.114
30	0.114
60	0.116
90	0.122
120	0.126
180	0.112
240	0.127
300	0.119
360	0.138
480	0.126
600	0.130
720	0.130
1440	0.142

La representación gráfica de los datos mostrados en la tabla 3 se observa en la figura 7. La curva de disolución muestra un periodo de inducción dentro de los primeros 5 minutos. Posterior a los 5 minutos, se presentó una recuperación de 12.7% a los 240 minutos seguidos de un periodo de estabilidad hasta el final de la reacción. El comportamiento de la curva de disolución empleando cloruro de plata se atribuye a la baja solubilidad que tiene el AgCl, por lo que se alcanza una fracción de plata en solución equivalente a 0.142.

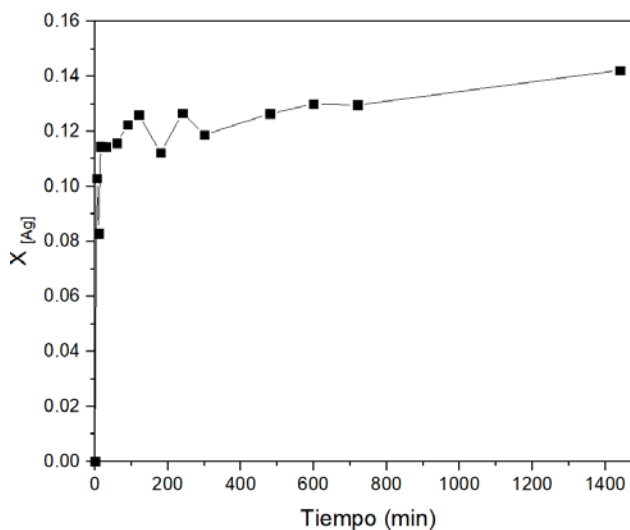


Figura 7. Fracción de Ag en solución empleando cloruro de plata.

Finalmente, al estudiar el comportamiento del nitrato de plata se observó una recuperación máxima de plata igual a 11.75% a los 600 minutos de la reacción (

Tabla 4).

Al analizar el comportamiento de la reacción (figura 8) se observa que la curva de disolución no tiene alguna tendencia marcada lo cual es atribuido a que el nitrato de plata es altamente sensible a la luz formando precipitados al entrar en contacto con la radiación lumínica.

Tabla 4 Porcentaje de plata recuperada empleando nitrato de plata.

Tiempo (min)	X _[Ag]
0	0.000
5	0.100
10	0.076
15	0.081
30	0.080
60	0.087
90	0.080
120	0.079
180	0.095
240	0.052
300	0.053
360	0.065
480	0.064
600	0.117
720	0.078
1440	0.097

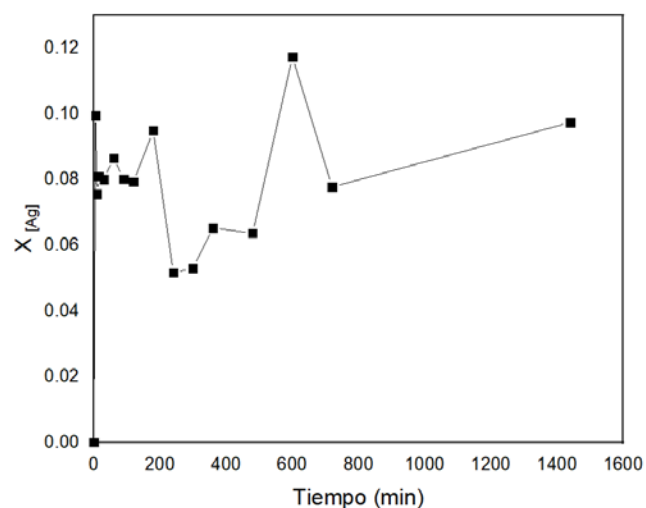


Figura 8. Fracción de Ag en solución empleando nitrato de plata.

5. Conclusiones

Los resultados obtenidos de la propuesta del estudio comparativo para la recuperación de plata dirigida al beneficio de los residuos de las industrias de la fotografía, farmacéutica y minero metalúrgica, sugieren un cambio en las condiciones experimentales, debido a que se alcanzaron bajas recuperaciones de Ag en ambos sistemas, lo anterior atribuible principalmente al carácter fotosensible del nitrato de plata cuya lixiviación presentó una competencia entre las concentraciones de la plata en solución disuelta y la plata precipitada. Por otro lado, al emplear el reactivo de cloruro de plata relacionado a los desechos de la industria

farmacéutica, se obtuvo una disolución de plata correspondiente a 14.2 % revelando la eficiencia del reactivo complejante a la baja solubilidad del cloruro de plata. Finalmente, el comportamiento de disolución de plata tan lento al utilizar granalla metálica, se atribuye al tamaño y la morfología de la muestra.

Agradecimientos

G. Cisneros agradece a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por la oportunidad de realizar estudios de posgrado y a CONACYT por la beca otorgada.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Briones, R., & Lapidus, G. T. (1998). The leaching of silver sulfide with the thiosulfate-ammonia-cupric ion system. *Hydrometallurgy*, 50(3), 243-260.
- Estadística Mensual de la Industria Minerometalúrgica de 2020. INEGI
- Feng, D., & Van Deventer, J. S. J. (2007). The role of oxygen in thiosulphate leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 85(2-4), 193-202.
- Jeffrey, M. L., Breuer, P. L., & Choo, W. L. (2001). A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate, and chloride systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32(6), 979-986.
- 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.
- Landero, I. R. (2003). Estudio cinético de la precipitación lixiviación de plata en el sistema O₂-S₂O₃²⁻-S₂O₄²⁻. Aplicación en efluentes industriales (Doctoral dissertation, Universitat de Barcelona).
- Luna, R. M., & Lapidus, G. T. (2000). Cyanidation kinetics of silver sulfide. *Hydrometallurgy*, 56(2), 171-188.
- Milla González, M. (2016). Equilibrios heterogéneos. Influencia de la complejación en la solubilidad. Solubilización del cloruro de plata en medio amoniacal.
- Muir, D. M., & Aylmore, M. G. (2004). Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing—issues and impediments. *Mineral processing and extractive metallurgy*, 113(1), 2-12.
- Newhall, B., & McCauley, A. (2002). Historia de la fotografía. Gustavo Gili.
- Smith, J.M.; Ingeniería de la Cinética Química, 1ra edición, Mc Graw-Hill, 1991, 7, 146-158.
- Teja, A. (2018). Estudio termodinámico y cinética de la selectividad de plata contenida en un concentrado de Zn empleando tiosulfato en medio NaOH y Ca(OH)₂. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- Teja-Ruiz, A. M., Reyes-Domínguez, I. A., Acevedo-Sandoval, O. A., Palacios-Beas, E. G., Flores-Guerrero, M. U., Pérez-Labra, M., & Juárez-Tapia, J. C. (2020). Silver leaching from miargyrite (AgSbS₂) sulfosalt in the system S₂O₃²⁻-Ca(OH)₂: Kinetic analysis and experimental design approach. *Hydrometallurgy*, 198, 105456.