







## Disolución de plata en relaves: evaluación del sistema Tiourea-Oxalato Silver dissolution in tailings: evaluation of the Thiourea-Oxalate system

E. J. Muñoz-Hernández <sup>a\*</sup>, A. Ruiz-Sánchez <sup>b</sup>, E. G. Palacios-Beas <sup>c</sup>, M. Reyes-Pérez <sup>a</sup>, G. Urbano-Reyes <sup>a</sup>, J. C. Juárez-Tapia <sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad de México, México.

<sup>c</sup> Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México 07738, México.

### Resumen

Los residuos mineros también conocidos como colas, son desechos que se generan durante el proceso de extracción y beneficio de minerales, los cuales pueden contener elementos de interés económico como es el caso de la plata (Ag). En este estudio, se investiga la efectividad del sistema Tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) - Oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) para lograr una disolución eficiente de la Ag presente.

La muestra fue caracterizada mineralógicamente por la técnica de DRX y MEB-EDS, posteriormente para conocer el contenido de Ag, se realizó el análisis químico mediante EAA. Los parámetros evaluados en la disolución del metal precioso fueron la  $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}]$  y  $[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ , en un rango de 0.3 a 0.5 mol l<sup>-1</sup> y 0 a 0.0081 mol l<sup>-1</sup>, respectivamente. El seguimiento de la reacción se realizó por la técnica de EAA. Como resultado se obtuvo una disolución de 85.98% al utilizar 0.3 mol l<sup>-1</sup> de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  y 0.0081 mol l<sup>-1</sup> de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , a los 60 minutos.

**Palabras Clave:** Plata, Tiourea-Oxalato, Relaves mineros.

### Abstract

Mining waste, also known as tailings, is waste that is generated during the process of extraction and benefit of minerals, which may contain elements of economic interest, such as silver (Ag). In this study, the effectiveness of the Thiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) - Oxalate ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) system to achieve efficient dissolution of the Ag present is investigated.

The sample was characterized mineralogically by the XRD and SEM-EDS technique, subsequently to know the Ag content, the chemical analysis was carried out using EAA. The parameters evaluated in the dissolution of the precious metal were  $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}]$  and  $[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ , in a range of 0.3 to 0.5 mol l<sup>-1</sup> and 0 to 0.0081 mol l<sup>-1</sup>, respectively. The reaction was monitored using the EAA technique. As a result, dissolution of 85.98% was obtained by using 0.3 mol l<sup>-1</sup> of  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  and 0.0081 mol l<sup>-1</sup> of  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , after 60 minutes.

**Keywords:** Silver, Thiourea-Oxalate, Mine tailings.

### 1. Introducción

La actividad minera ha desempeñado un papel fundamental en el progreso económico de México (Economía, 2023). Sin embargo, como resultado de esta actividad, se generan diversos residuos, entre los cuales destacan los relaves mineros. Si no se les da el tratamiento adecuado, estos residuos pueden generar drenaje ácido de mina (AMD), debido a la oxidación de minerales tipo sulfuro presentes en ellos (Ruiz-Sánchez *et al.*, 2023). Por otro lado, los relaves mineros pueden contener concentraciones

significativas de plata (Ag), lo que representa una valiosa oportunidad (Salinas *et al.*, 2016).

Uno de los métodos hidrometalúrgicos más empleados para la disolución de Ag, es la cianuración (Habashi, 2018). No obstante, su alta toxicidad y baja cinética de lixiviación, ha generado la exploración de nuevas tecnologías (Seyed Hadi Banijamali *et al.*, 2021), como la biolixiviación (Leidy Rendón-Castrillón *et al.*, 2023) y el uso de agentes como el Tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) (Atefeh *et al.*, 2021), Glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) (Pelín *et al.*, 2020), Tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) (Sitando *et al.*, 2018) y Tiourea ( $\text{TU}$ ,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) (Lapidus *et al.*, 2020).

\*Autor para la correspondencia: mu449806@uaeh.edu.mx

**Correo electrónico:** mu449806@uaeh.edu.mx (Erick J. Muñoz-Hernández), angels@quimica.unam.mx (Ángel Ruiz-Sánchez), epalacios@ipn.mx (Elia G. Palacios-Beas), mreyes@uaeh.edu.mx (Martín Reyes-Pérez), gustavo\_urbano@uaeh.edu.mx (Gustavo Urbano-Reyes), jcuarez@uaeh.edu.mx (Julio C. Juárez-Tapia)

**Historial del manuscrito:** recibido el 20/09/2023, última versión-revisada recibida el 10/11/2023, aceptado el 12/11/2023, publicado el 15/12/2023. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v11iEspecial5.11702>

La lixiviación con Tiourea ofrece diversas ventajas en comparación con el cianuro, como una baja contaminación ambiental (Aylmore, 2016), alta selectividad (Yujie *et al.*, 2017) y rápida cinética de reacción (Ahamed *et al.*, 2019). Estas características hacen de la  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  una opción atractiva para ciertos procesos de lixiviación en la industria minera.

En la mayoría de los sistemas, es común encontrar la presencia de los iones de hierro (Fe) y cobre (Cu) debido a la naturaleza de la muestra. Estos iones suelen ser perjudiciales para la estabilidad de la  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , ya que tienen la facilidad de oxidarse y formar complejos con el reactivo, lo que provoca su degradación y genera un alto consumo (Calla-Choque *et al.*, 2016), (Lei *et al.*, 2022), (Muñoz-Hernández *et al.*, 2023). Un estudio reciente realizado por (Ke *et al.*, 2023) respalda esta observación al destacar la influencia significativa de la concentración de iones en la degradación de la Tiourea.

Para solucionar este problema autores como (Lapidus *et al.*, 2020), (Calla-Choque *et al.*, 2021) y (Muñoz-Hernández *et al.*, 2023), han implementado el uso del ion Oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) como ligando para este tipo de iones.

El objetivo principal de este estudio es evaluar la eficacia del sistema Tiourea-Oxalato en la disolución de la plata presente en relaves mineros, para ello se evaluaron diferentes concentraciones de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  y  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . La eficacia se midió en términos de la cantidad de plata disuelta en función de las concentraciones de estos reactivos y el tiempo de reacción. Además, se buscó determinar las condiciones óptimas para la máxima disolución de plata.

## 2. Desarrollo experimental

La muestra utilizada en este estudio se recolectó de los relaves mineros de la empresa "El Espíritu", ubicada en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo, México. Para obtener una muestra representativa, se cuarteó y homogeneizó hasta alcanzar un tamaño de partícula ( $r_o$ ) de aproximadamente 37 micras. A través de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), se analizaron los polvos del relave para esto se empleó un difractor de rayos X, marca EQUINOX 2000, con radiación Co-K $\alpha$ 1 (1.789010 Å) operando a 30 mA y a 20 kV.

Posteriormente los polvos de la muestra fueron colocados en una cita de carbono de doble cara y analizados por la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido con Análisis de Energía Dispersiva (MEB-EDS), utilizando un equipo marca JEOL modelo JSM-6010LA.

La concentración de Ag presente en la muestra se determinó mediante la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), siguiendo el protocolo detallado por (Muñoz-Hernández *et al.*, 2023), que implicó la toma de aproximadamente 1 gramo de los polvos. Los cuales fueron atacados químicamente con agua regia (HCL y  $\text{HNO}_3$  en proporción 3:1) durante 60 minutos, las soluciones resultantes fueron valoradas en un matraz de aforo de 100 ml.

El equipo empleado en los ensayos de lixiviación consistió en una placa calefactora de la marca Thermo Scientific HP88857190, en la cual se dispuso un reactor de 0.5 litros. Con el propósito de mantener las partículas en suspensión, se empleó un agitador magnético a 600 rpm.

Adicionalmente, se empleó un potenciómetro de la marca Ultra Triode Combination Electrodes Thermo Scientific Orion, junto con su electrodo de pH/ATC, para monitorear de manera continua el pH y la temperatura durante todo el proceso de disolución. La concentración de Ag en disolución fue determinada por la técnica de EAA.

Para evaluar el impacto de las concentraciones de Tiourea y Oxalato, se tomaron en cuenta las investigaciones previamente realizadas por (Muñoz-Hernández *et al.*, 2023), (Lei *et al.*, 2022), (Lapidus *et al.*, 2020), (Xue-yi, *et al.* 2020) y (Calla-Choque *et al.*, 2016). Basándonos en estos estudios, se diseñaron los parámetros y condiciones experimentales que se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros y Condiciones experimentales analizadas en el proceso de disolución.

Parámetros	Condiciones experimentales
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ [mol l <sup>-1</sup> ]	0.3, 0.4 y 0.5
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [mol l <sup>-1</sup> ]	0.0000, 0.0041 y 0.0081
$r_o$ ( $\mu\text{m}$ )	37
pH	1.5
Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ )	303.15
$\omega$ ( $\text{min}^{-1}$ )	600
V (L)	0.5
Tiempo (min)	60

## 3. Resultados y Discusión

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos a través de las diversas técnicas de caracterización empleadas, junto con las curvas de disolución correspondientes al análisis de la concentración de Tiourea y Oxalato durante el proceso de disolución.

### 3.1 Análisis mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X (Figura 1) indicó que la muestra se compone principalmente de trechmanita ( $\text{AgAsS}_2$ ) (96-900-8167), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (96-101-0963) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (96-901-3070). Especies mineralógicas que previamente han sido identificadas en la zona (Moreno Tovar *et al.*, 2009), (Moreno *et al.*, 2012), (Martínez *et al.*, 2020), (Muñoz-Hernández *et al.*, 2023). Para la identificación de los picos se utilizó el software Match 3 con base de datos "Crystallography Open Database" (COD) Inorganic.

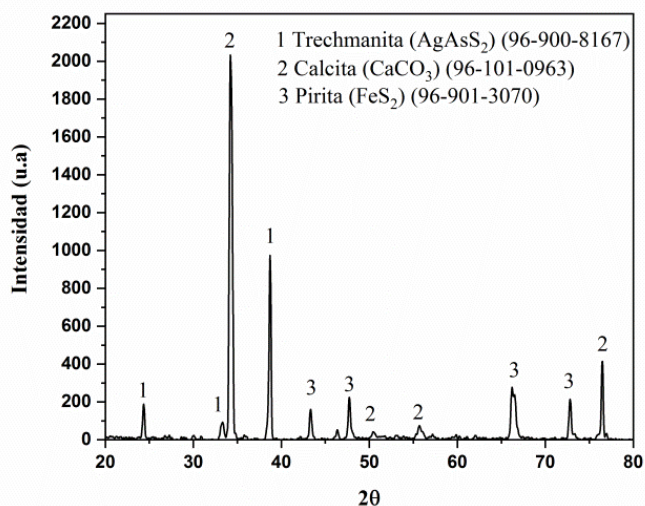
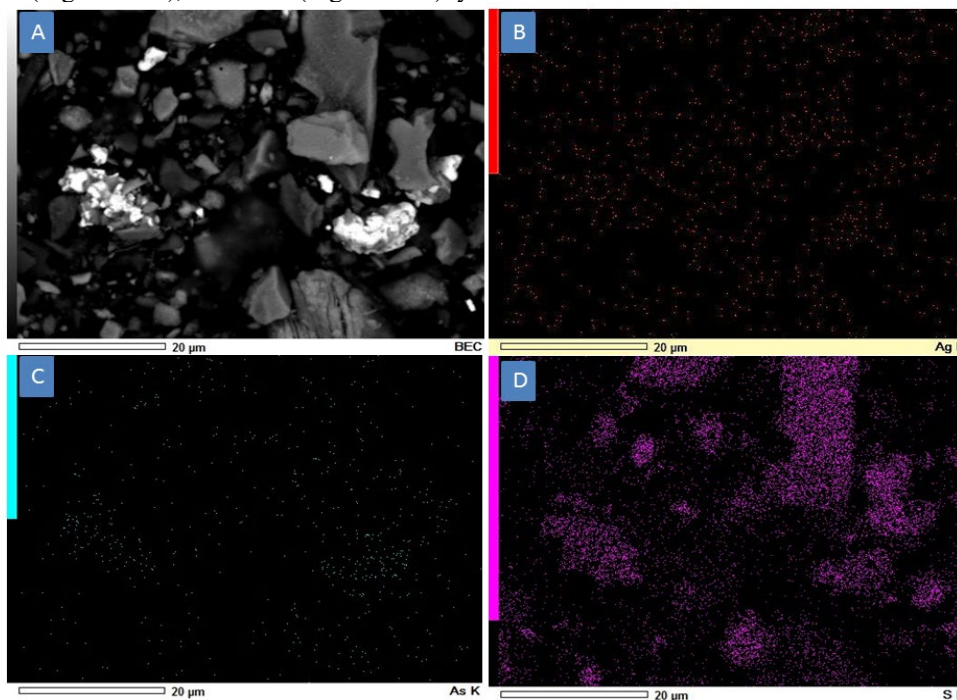


Figura 1. Difractograma del relave de la mina "El espíritu".

### 3.2 Análisis mineralógico por Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis de Energía Dispersiva (MEB-EDS)

La Figura 2 (A) muestra la micrografía obtenida a partir de un mapeo realizado en el relave, utilizando la técnica de electrones retrodispersados a una escala de 20  $\mu\text{m}$ . Además, mediante un mapeo EDS elemental, se confirma la presencia de elementos característicos de la trechmanita, destacando la presencia de plata (Figura 2 B), arsénico (Figura 2 C) y



azufre (Figura 2 D), siendo este último aparentemente el más abundante.

### 3.3 Análisis químico por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

El análisis cuantitativo del elemento plata (Ag) se presenta en la gráfica de la Figura 3. Este análisis se llevó a cabo en tres réplicas y se calculó un valor promedio a partir de los resultados obtenidos, siendo este de 41 g/t.

Figura 2. A) Micrografía obtenida mediante electrones retrodispersados. B) a D) mapeo elemental por EDS para Ag, As y S, respectivamente, realizado al relave.

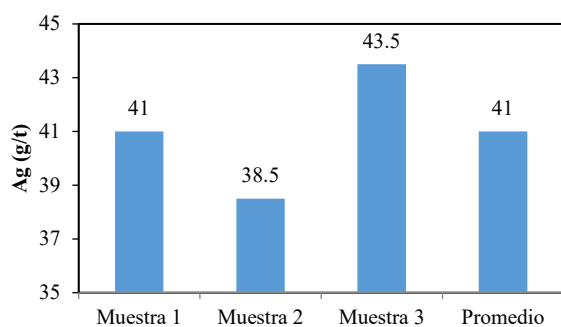


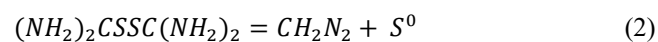
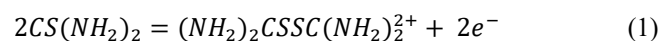
Figura 3: Análisis elemental de Ag presente en el relave.

### 3.4 Análisis del efecto de la concentración de Tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) en la disolución de Ag

En la Figura 4, se muestran los resultados obtenidos al analizar el efecto de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  en la disolución de la plata.

Las curvas de lixiviación presentan un periodo de conversión y posteriormente una etapa estabilidad. Los resultados de los ensayos de disolución sugieren que, al utilizar concentraciones relativamente altas de 0.4 y 5  $\text{mol l}^{-1}$  de Tiourea, se observa una disminución en el porcentaje de disolución. Este fenómeno parece ser consecuencia de la

degradación de la Tiourea en compuestos como el disulfuro de formamidina ( $(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2$ ) (Ecuación 1), que a su vez se descompone en cianamida ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) y azufre elemental ( $\text{S}^0$ ) (Ecuación 2) (Calla-Choque *et al.*, 2016), (Nava-Alonso *et al.*, 2020). Estos últimos compuestos, al ser poco solubles, pueden influir en los niveles de disolución observados (Carrillo *et al.*, 2014). Asimismo, es relevante destacar que este proceso de degradación y formación de compuestos poco solubles podría estar relacionado con los consumos elevados del reactivo que a menudo se experimentan en los sistemas de lixiviación.



La disolución máxima alcanzada fue de 85.98% al utilizar una concentración de 0.3  $\text{mol l}^{-1}$  de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , a partir de los 30 minutos.

### 3.5 Análisis del efecto de la concentración del ion Oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) en la disolución de Ag

En la gráfica de la Figura 5 se presentan los porcentajes de disolución en soluciones de Tiourea con y sin Oxalato. El

comportamiento de las curvas es similar al analizado en el efecto de la concentración de la Tiourea (Apartado 3.4).

En contraste con el efecto de la  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , se observa que a medida que aumenta la concentración de ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , se logra un mayor porcentaje de lixiviación, alcanzando un máximo del 85.98% con una concentración de  $0.0081 \text{ mol l}^{-1}$  (experimento base).

Resulta interesante notar que, cuando se elimina el Oxalato del proceso de disolución, la curva presenta una fase inicial de conversión y estabilidad, alcanzando un pico máximo de 25.94% a los 15 minutos, para luego disminuir al 21.06% a los 60 minutos. Este fenómeno podría atribuirse a la formación de complejos por parte de la  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  con iones metálicos que aún no han sido identificados (Ke Li *et al.*, 2023); sin embargo, el análisis detallado de este fenómeno queda fuera del alcance de este estudio. Aunado a ello, cuando la concentración de Oxalato es de  $0.0041 \text{ mol l}^{-1}$ , la disolución de Ag alcanza el 60.98% a partir de los 40 minutos.

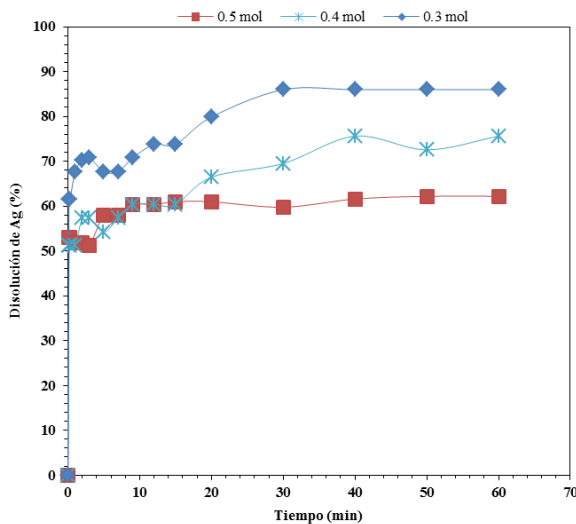


Figura 4: Curvas de disolución de Ag. [Tiourea]= 0.5, 0.4 y 0.3 mol l<sup>-1</sup>, [Oxalato] 0.0081 mol l<sup>-1</sup>, muestra 10 g, pH=1.5, T= 303.15 °K,  $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$ , Volumen de solución de 0.5 L,  $r_0 = 30 \mu\text{m}$ .

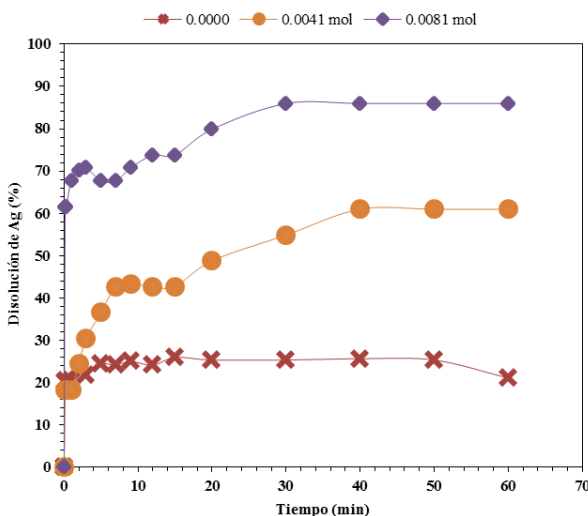


Figura 5: Curvas de disolución de Ag. [Tiourea]= 0.3 mol l<sup>-1</sup>, [Oxalato] 0.0081, 0.0041 y 0 mol l<sup>-1</sup>, muestra 10 g, pH=1.5, T= 303.15 °K,  $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$ , Volumen de solución de 0.5 L,  $r_0 = 30 \mu\text{m}$ .

#### 4. Conclusiones

Los relaves mineros de la mina "El Espíritu", contienen concentraciones significativas de plata. No obstante, resulta esencial llevar a cabo una evaluación a profundidad que suministre una visión detallada de la mineralogía y concentraciones de otros elementos que potencialmente puedan influir en la estabilidad de la  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ .

Los resultados de la investigación sugieren que el sistema Tiourea-Oxalato es altamente eficiente en la disolución de la plata contenida en los relaves mineros. No obstante, los resultados obtenidos podrían utilizarse para llevar a cabo un análisis más profundo de otros parámetros para establecer las condiciones óptimas de este proceso.

La eficacia del proceso de disolución está fuertemente influenciada por las concentraciones de Tiourea y Oxalato presentes en la solución.

Las condiciones óptimas para esta investigación, se lograron al emplear concentraciones de  $0.3 \text{ mol l}^{-1}$  de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  y  $0.0081 \text{ mol l}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , donde se alcanzó una disolución del 85.98% de la plata. Este rendimiento se mantuvo constante desde los 30 hasta los 60 minutos del experimento.

#### Agradecimientos

Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por la beca otorgada a E. J. Muñoz-Hernández (No. CVU: 1077834) y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las facilidades para realizar el presente proyecto.

#### Referencias

- Ruiz-Sánchez, J. C. (2023). Evaluation of acid mine drainage (AMD) from tailings and their valorization by copper recovery. (191)107979.
- Ahamed Ashiq, J. K. (2019). Electronic Waste Management and Treatment Technology. En E. M. Vithanage, Chapter 10 - Hydrometallurgical recovery of metals from e-waste (pp. 225-246). Butterworth-Heinemann.
- Atefeh Azizitorghabeh, J. W. (2021). A review of thiocyanate gold leaching – Chemistry, thermodynamics, kinetics and processing. (160)106689.
- Aylmore, M. (2016). Chapter 27 - Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores. Pages 447-484.
- Calla-Choque D., Nava-Alonso F., Fuentes-Aceituno J.C. (2016). Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system. Journal of Hazardous Materials, (317), 440–448.
- Carrillo, M. D. (2014). Lixiviación con tiourea de dos minerales auroargentíferos santandereanos. Revista colombiana de materiales (5),319–324.
- Calla-Choque D., (March 2021). Jarosite dissolution kinetics in the presence of acidic thiourea and oxalate media. (200)105565.
- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.085>
- Economía, S. D. (2023). Secretaría de Economía de México.



- <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>, (consulta 28 de junio de 2023)
- Salinas-Rodríguez E., (2016). Leaching of silver contained in mining tailings, using sodium thiosulfate: A kinetic study. 160, 6-11.
- Lapidus G.T., (2020). Acid decomposition and silver leaching with thiourea and oxalate from an industrial jarosite sample. G. Senanayake, Ed. Hydrometallurgy, 192 (105289).
- Habashi, F. (2018). Extractive Metallurgy. Quebec City, Canada: Elsevier Inc. All rights reserved.
- Ke Li, Y. Z. (2023). Role of foreign ions in the thiourea leaching of gold. *Minerals Engineering*, 202(108265).
- Lei Zhang, X.-y. G.-h.-p. (2022). Improved thiourea leaching of gold with additives from calcine by mechanical activation and its mechanism. *Minerals Engineering*, 178 (107403).  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107403>
- Rendón-Castrillón L., (2023). Bioleaching Techniques for Sustainable Recovery of Metals from Solid Matrices. *Sustainability*, MDPI, (15)13,1-32.
- Martínez R., (2020). Identificación de sulfuros complejos de plata (Sulfosales) contenidos en un concentrado de Pb, del distrito minero de Zimapán Hgo.,. *Tópicos de investigación en ciencias de la tierra y materiales*, (7)7,19-23.
- Moreno Tovar, R., (2009). Neoformación mineralógica en residuos mineros (jales) del distrito minero Zimapán, estado de Hidalgo, México. *Minería y Geología*, (25) 2, 1-31.
- Muñoz-Hernández E. J., Teja-Ruiz A. M. (2023). Estudio preliminar de lixiviación de Polibasita: efecto de la temperatura. *PÁDI Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, (10)20, 122-125.  
<https://doi.org/10.29057/icbi.v10i20.9951>
- Nava-Alonso, D., (2020). Thiourea determination for the precious metals leaching process by iodate titration. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* (19)1. DOI: 10.24275/rmiq/IA539
- 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.016>
- Pelin Altinkaya, Z. W. (2020). Leaching and recovery of gold from ore in cyanide-free glycine media. *Minerals Engineering*,158(106610).  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106610>
- Moreno Tovar R., (2012). Influencia de los minerales de los jales en la bioaccesibilidad de arsénico, plomo, zinc y cadmio en el distrito minero Zimapán, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 28(3), 203-218.
- Seyed H. B., (2021). Leaching behavior of silver sulfide in the sodium thiosulfate-copper sulfate- sodium metabisulfite system. *Minerals Engineering* 174(107275).  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107275>
- Xue-yi G., Lei Z., Qing-hua T., Hong Q., (2020). Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea. *Hydrometallurgy*.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105330>.
- Yujie G., (2017). A novel bio-oxidation and two-step thiourea leaching method applied to a refractory gold concentrate. *Hydrometallurgy*, 171(213-221).  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.023>