

Estudio preliminar de lixiviación de Polibasita: efecto de la temperatura Preliminary study of polybasite leaching: effect of temperature

E.J. Muñoz-Hernandez ^a, A. M. Teja-Ruiz ^b, M. Perez-Reyes ^b, J. Á. Cobos-Murcia ^b, V. E. Reyes-Cruz ^b, J.C. Juárez-Tapia ^{a*}

^{a y b} Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

Resumen

El presente estudio evaluó el efecto de la temperatura en la lixiviación de plata (Ag) y cobre (Cu) contenidos en relaves, implementando el sistema Tiourea-Oxalato. El análisis químico realizado por la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) indica que la muestra contiene un promedio de 41 g t⁻¹ Ag y 111.5 g t⁻¹ Cu. Por otro lado el análisis mineralógico realizado por Difracción de Rayos x (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido con Análisis de Energía Dispersiva (MEB-EDS) revelaron la especie mineral que contiene la plata y el cobre correspondiendo a la sulfosal polibasita ((Ag, Cu)₁₆Sb₂S₁₁). Para los experimentos de lixiviación se utilizó 0.1 mol L⁻¹ de Tiourea (CH₄N₂S) y de Oxalato de Potasio (K₂C₂O₄·H₂O), el rango de temperaturas propuesto fue de 20, 25, 30 y 35 °C. Alcanzando una disolución máxima del 80% Ag y 39% Cu, a 20°C.

Palabras Clave: Tiourea-Oxalato, Plata-Cobre, relaves minerales.

Abstract

The present study evaluated the effect of temperature on the leaching of silver (Ag) and copper (Cu) contained in tailings, implementing the Thiourea-Oxalate system. The chemical analysis performed by the Atomic Absorption Spectrometry (AAS) technique indicates that the sample contains an average of 41 g t⁻¹ Ag and 111.5 g t⁻¹ Cu. On the other hand, the mineralogical analysis carried out by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy with Dispersive Energy Analysis (SEM-EDS) revealed the mineral species that contains silver and copper, corresponding to the polybasite sulfosalt ((Ag,Cu)₁₆Sb₂S₁₁). For the leaching experiments, 0.1 mol L⁻¹ of Thiourea (CH₄N₂S) and Potassium Oxalate (K₂C₂O₄·H₂O) were used, the proposed of temperature range was 20, 25, 30 and 35 °C. Reaching a maximum dissolution of 80% Ag and 39% Cu, at 20°C.

Keywords: Thiourea-Oxalate, Silver-Copper, mineral tailings.

1. Introducción

A nivel mundial México es el principal productor de plata (Economía, 2022). Ésta se encuentra asociada a sulfuros polimetálicos y sulfosales (Adams, 2016), los cuales aún se pueden encontrar en relaves minerales (Aislinn M. Teja-Ruiz *et al*, 2017, a,b). El método tradicional para su extracción es a través de la cianuración (Michael Nicol, *et al* 2022), sin embargo, el cianuro como agente lixivante, tiene selectividad limitada y una alta toxicidad (José Isaí Santamaría Roncancio, *et al*, 2013) (Ramírez, 2010), por lo que se buscan nuevas tecnologías de menor impacto ambiental y mayor eficiencia, por ejemplo el Tiosulfato (S₂O₃²⁻) y la Tiourea (TU, CS(NH₂)₂, CH₄N₂S) (M.G. Aylmore, 2016, S.Syed, 2016).

La lixiviación acidificada con Tiourea ha demostrado tener una tasa de lixiviación de hasta 99% para metales preciosos (Ahamed Ashiq, *et al* 2019), además de presentar una cinética mayor en comparación con el cianuro (Bandehzadeh Masoud, *et al* 2016) (J.D Miller, *et al* 2002).

Pero de acuerdo al estudio realizado por (D. Calla-Choque, *et al* 2016), indica que la presencia de los iones de Fe y Cu son perjudiciales en la estabilidad de la Tiourea, debido a que actúan como agentes oxidantes provocando su degradación y generando un alto consumo del reactivo.

Para evitar esta situación (G.T. Lapidus, *et al* 2020, 2021), implemento el uso del ion Oxalato (C₂O₄²⁻), debido a que tiene la capacidad de crear compuestos estables con estos iones.

Por otro lado (Xue-yi Guo, *et al* 2020) evaluaron el uso de la Tiourea y otros aditivos (sulfato, urea, SHMP

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

Correo electrónico: mu449806@uaeh.edu.mx (Erick de Jesús Muñoz Hernández), ice9791@gmail.com (Aislinn Michelle Teja Ruíz), mreyes@uaeh.edu.mx (Martín Reyes Pérez), jose_cobos@uaeh.edu.mx (José Ángel Cobos Murcia), profe_4948@uaeh.edu.mx (Víctor Esteban Reyes Cruz), juarez@uaeh.edu.mx (Julio César Juárez Tapia)

(hexametáfosfato de sodio) y CMN (lignosulfonato de sodio)), para extraer oro y plata a partir de la calcina de concentrado de oro refractario. Como resultado se obtuvo una extracción máxima de 84.4% Au y 44.2% Ag, a los 40°C sin ningún tipo de aditivo, también observa que al aumentar la temperatura a 60°C, la extracción disminuyó.

Posteriormente (M. Deniz Turan, *et al* 2021) estudiaron la lixiviación a presión de la calcopirita con ácido oxálico y peróxido de hidrógeno. Al evaluar el efecto de la temperatura, se determinó que a bajas temperaturas (318-378 K) el cobre precipitaba en forma de oxalato alcanzando únicamente el 1.73% de disolución. Sin embargo, cuando la temperatura aumentó a 443 K, la disolución de cobre alcanzada fue de 81%.

Por lo antes descrito el objetivo del presente estudio fue analizar el efecto de la temperatura en la lixiviación de la polibasita ((Ag,Cu)₁₆Sb₂S₁₁) contenida en relaves mineros, implementando el sistema Tiourea-Oxalato.

2. Metodología

La muestra proviene de los relaves mineros de la empresa “El Espíritu” ubicada en Zimapán, Hidalgo, México. Para realizar las pruebas experimentales, la muestra fue homogenizada y cuarteada hasta obtener 1 kg como muestra de cabeza, la cual se unificó a 37 micras aproximadamente. Posteriormente utilizando 1 gr de muestra se realizó la digestión con agua regia (3:1 de HCl y HNO₃, respectivamente), para determinar la concentración de Ag y Cu, utilizando la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), con un equipo Perkin Elmer-Analyst 200.

Con el objetivo de identificar las especies mineralógicas presentes, se analizaron los polvos por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido, usando un difractómetro modelo EQUINOX 2000 (Thermo Fisher Scientific, Ecublens, Suiza), radiación Co-Kα1 (1.789010 Å), operando a 30 mA, 20 kV y 220 V, y un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV, con Análisis de Energía Dispersiva (SEM-EDS) para confirmar la presencia de la especie mineralógica que contiene la Ag y Cu.

Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 0.5 L, el cual se colocó sobre una plancha de calentamiento marca Thermo Scientific HP88857190, con el objetivo de mantener las partículas en suspensión se utilizó un motor de agitación marca IKA modelo EW 20 con una propela de teflón, también se ocupó un potenciómetro marca Ultra Triode Combination Electrodes Thermo Scientific Orion conjuntamente con su electrodo de pH/ATC para monitorear el pH y la temperatura durante todo el proceso de disolución. El seguimiento de la reacción se realizó por la técnica de EAA.

3. Resultados y discusión

En esta sección, se muestran los resultados de las diferentes técnicas de caracterización aplicadas, así como las curvas de disolución correspondientes al análisis del efecto de la temperatura en el proceso de lixiviación.

3.1. Análisis químico por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

En la tabla 1 se muestran los resultados del análisis químico de cada una de las muestras, así como su promedio, el cual fue de 41 y 111.5 g t⁻¹ de Ag y Cu respectivamente. Estos valores son atractivos para el estudio y tratamiento de la muestra.

Tabla 1: Análisis elemental de Ag y Cu presentes en el relave.

Elemento	Ag (g t ⁻¹)	Cu (g t ⁻¹)
Muestra 1	41.0	99.0
Muestra 2	38.5	133.0
Muestra 3	43.5	102.5
Promedio	41.0	111.5

3.2. Análisis mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 1 se muestra el difractograma obtenido del análisis por la técnica de DRX. Para la caracterización de los picos se utilizó el software Match 3 con base de datos “Crystallography Open Database” (COD) Inorganic. Las especies mineralógicas identificadas fueron Pirita (FeS₂) [96-900-0596], Arsenopirita (FeAsS) [96-901-3409] y Esfalerita (ZnS) [96-900-0108], las cuales pertenecen a la familia de los sulfuros, también se identificaron el óxido de silice denominado Cuarzo (SiO₂) [96-900-0777] y una sulfosal de plata conocida como Polibasita ((Ag,Cu)₁₆Sb₂S₁₁) [96-901-3300], la cual es de interés para el presente estudio debido a que contiene Ag y Cu en su estructura cristalina.

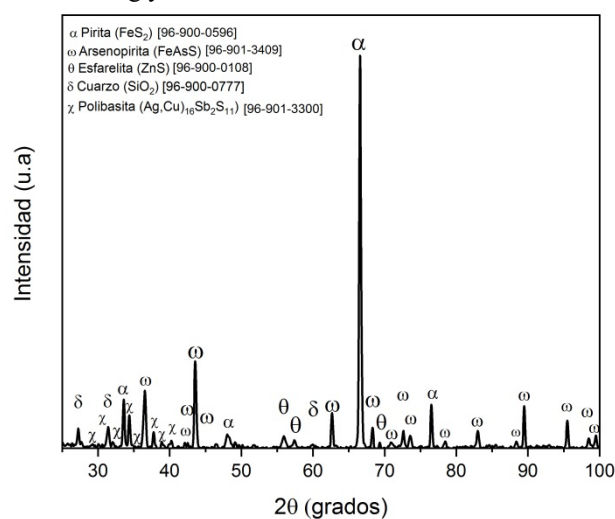


Figura 1: Patrón de difracción del relave.

3.3. Análisis mineralógico por Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis de Energía Dispersiva (MEB-EDS)

La presencia de la sulfosal se confirmó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Análisis de Energía Dispersiva (EDS). En la figura 2 (a) se muestra la micrografía obtenida con electrones secundarios, se observa que las partículas presentan una morfología irregular. Por otro lado, el espectro EDS (figura 2 (b)), indica la presencia de Ag, Cu, Sb y S elementos característicos de la sulfosal Polibasita, además de Zn, Fe y As, elementos atribuidos a la

Esfarelita y Arsenopirita, matriz donde se encuentra ocluida la sulfosal.

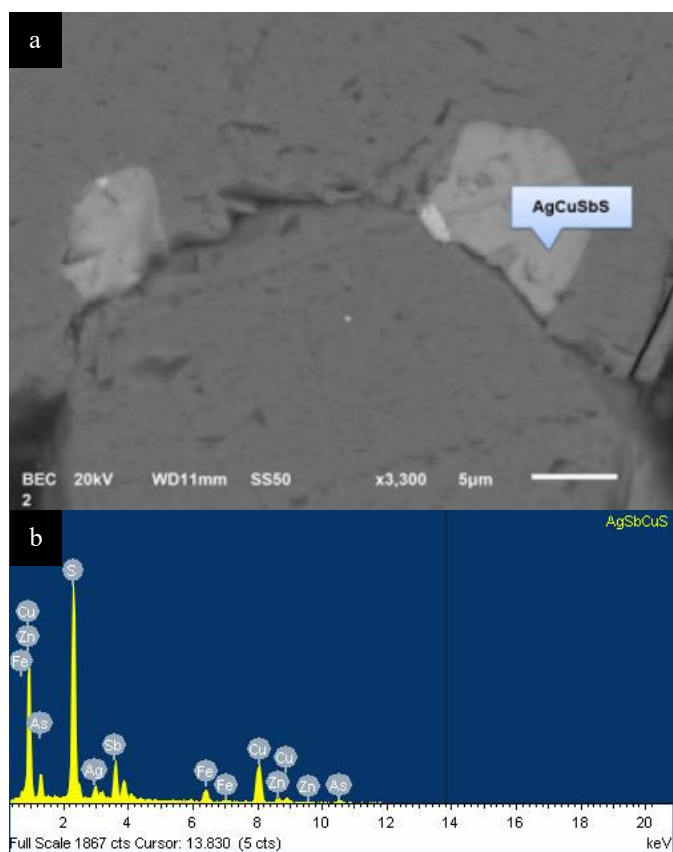


Figura 2: (a) Micrografía obtenida por electrones secundarios; (b) espectro EDS de la partícula identificada como Polibasita ((Ag,Cu)₁₆Sb₂S₁₁).

3.4. Análisis del efecto de la temperatura en la disolución de Ag y Cu

Para analizar el efecto de la temperatura en el sistema se tomaron en cuenta los estudios realizados por (Xue-yi Guo, *et al* 2020), (Miller, *et al* 2007, 2002), (Hendrix y Pyper, 1981) donde señalaron que la tiourea se consume rápidamente a temperaturas superiores a los 40°C. En la tabla 2 se presentan los parámetros y condiciones experimentales propuestas para el presente estudio.

Tabla 2: Parámetros y condiciones experimentales

Parámetros	Condiciones experimentales
[Tiourea] (mol L ⁻¹)	0.1
[Oxalato] (mol L ⁻¹)	0.1
Muestra (g)	10
pH	2
Temperatura (°C)	20, 25, 30, 35
Velocidad de agitación (ω) (min ⁻¹)	600
Volumen de solución (L)	0.5
Tiempo (min)	60
r ₀ (μm)	37

En la figura 4 y 5 se muestran las gráficas de los experimentos de lixiviación de Ag y Cu respectivamente.

En la figura 4 se muestran las curvas de disolución de la plata, se observa que conforme aumenta la temperatura el porcentaje de disolución disminuye. La máxima disolución obtenida para la plata fue de 80%, a partir de los 50 minutos, a una temperatura de 20°C. Cuando la temperatura es de 25, 30 y 35°C la disolución alcanzada fue de 52, 41 y 20% respectivamente, a los 60 minutos.

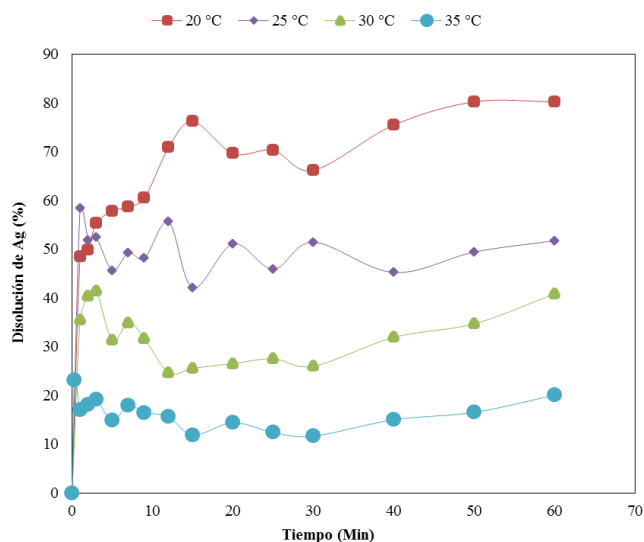


Figura 4: Curvas de disolución de Ag. [Tiourea]= 0.1 mol L⁻¹, [Oxalato] 0.1 mol L⁻¹, muestra 10 g, pH=2, T= 20, 25, 30 y 35 °C, ω = 600 min⁻¹, Volumen de solución de 0.5 L, r₀= 30 μm.

Por otra parte las curvas de disolución del cobre (figura 5) presentaron una etapa de conversión, hasta los 30 minutos, pasando este tiempo las reacciones entran a una fase de estabilidad. Al igual que el caso de la plata, la máxima disolución alcanzada se da al utilizar una temperatura de 20°C, siendo esta de 39%, a partir de los 30 minutos.

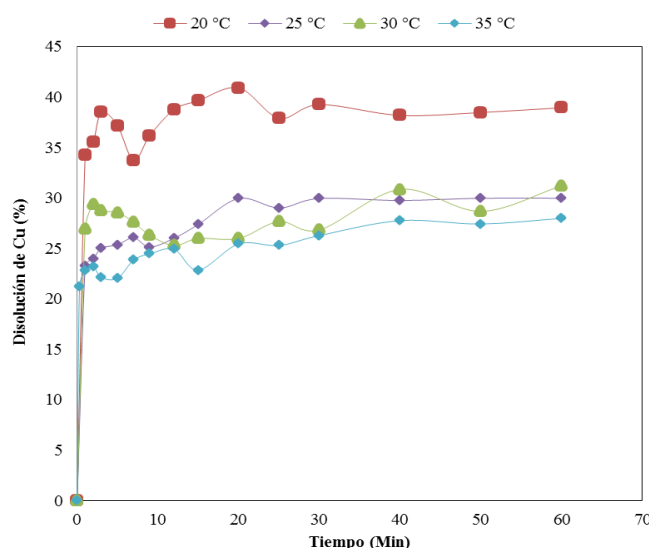


Figura 5: Curvas de disolución de Cu. [Tiourea]= 0.1 mol L⁻¹, [Oxalato] 0.1 mol L⁻¹, muestra 10 g, pH=2, T= 20, 25, 30 y 35 °C, ω = 600 min⁻¹, Volumen de solución de 0.5 L, r₀= 30 μm.

Al aumentar la temperatura a 25, 30 y 35°C, el porcentaje de disolución alcanzado fue de 30, 31 y 28%, respectivamente, desde los 40 minutos. La similitud en los porcentajes de disolución, se puede atribuir a la formación de

oxalato de cobre (A. Ruiz-Sanchez, *et al*, 2020) (Ikram Ul Hap y Farzana Haider, 2009) o posiblemente a la pasivación de la superficie de la Polibasita (R.P.Hack, *et al*, 1995), sin embargo el estudio del fenómeno queda fuera del alcance del presente trabajo.

4. Conclusiones

A través de las técnicas de DRX y MEB-EDS se reveló la especie mineral que contiene la Ag y Cu, la cual corresponde a una sulfosal conocido polibasita (mineral complejo).

Las concentraciones de Ag y Cu presentes en los relaves de Zimapán son adecuadas para llevar a cabo la recuperación de estos metales de alto valor económico.

Los experimentos de lixiviación indican que al aumentar la temperatura el porcentaje de disolución de Ag y Cu disminuyen, lo cual se puede atribuir a la degradación de la Tiourea, formación de Oxalato de cobre, o posible pasivación en la superficie de la polibasita.

Agradecimientos

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada a E. J. Muñoz-Hernández y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las facilidades para realizar el presente proyecto.

Referencias

- A. Ruiz-Sánchez I. Lázaro, G.T. Lapidus. Improvement effect of organic ligands on chalcopirite leaching in the aqueous medium of sulfuric acid hydrogen peroxide-ethylene glycol (2020). *Hydrometallurgy*. Vol. Volume 193. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105293>.
- Adams Mike, (2016). *Gold Ore Processing: Project Development and Operations*. Elsevier. ISBN 0444636706, 9780444636706.
- Ahamed Ashiq Janhavi Kulkarni, Meththika Vithanage, (2019). *Electronic Waste Management and Treatment Technology*. Chapter 10. *Hydrometallurgical Recovery of Metals From E-waste*. Vithanage Editors: Majeti Narasimha Vara Prasad and Meththika. Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816190-6.00010-8>. ISBN 978-0-12-816190-6.
- Aislinn M. Teja-Ruiz, Julio C. Juárez-Tapia, Leticia E. Hernández-Cruz, Martín Reyes-Pérez, Francisco Patiño-Cardona, Ivan A. Reyes-Dominguez, Mizraim U. Flores-Guerrero and Elia G. Palacios-Beas, (January 24, 2017a). Influence of Temperature on the Formation of Ag Complexed in a $S_2O_3^{2-}-O_2$ System. *Minerals*. MDPI. <https://doi.org/10.3390/min7020016>.
- Aislinn M. Teja Ruiz, Julio C. Juárez Tapia, Iván A. Reyes Domínguez, Leticia E. Hernández Cruz, Martín Reyes Pérez, Francisco Patiño Cardona and Mizraim U. Flores Guerrero, (September 30, 2017b). Kinetic Study of Ag Leaching from Arsenic Sulfosalts in the $S_2O_3^{2-}-O_2$ -NaOH. *Metals*. MDPI. <https://doi.org/10.3390/met7100411>.
- Bandehzadeh Masoud, Aryanimehr Amir, Rezai Bahram, (2016). Investigate of Effective Factors on Extraction of Silver from Tailings of Lead Flotation Plant Using Thiourea Leaching. *World Journal of Engineering and Technology*. Scientific Research Publishing. Vol. 4. <http://dx.doi.org/10.4236/wjet.2016.42031>. ISSN Online: 2331-4249.
- D.Calla-Choque, F Nava-Alonso, J.C.Fuentes-Aceituno, (November 5, 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*. Vol. 317. Pages 440-448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.085>. ISSN: 0304-3894.
- Economía Secretaría de Gobierno de México (Septiembre 2022, 01-Septiembre 02, 2022). Gobierno de México. Secretaría de Economía. <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>.
- G.T.Lapidus, D.Calla-Choque, (March 2020). Acid decomposition and silver leaching with thiourea and oxalate from an industrial jarosite sample. *Hydrometallurgy*. Vol. 192. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105289>.
- G.T.Lapidus, D.Calla-Choque, (March 2021). Jarosite dissolution kinetics in the presence of acidic thiourea and oxalate media. *Hydrometallurgy*. Vol. 200. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105565>.
- Ikram Ul Haq and Farzana Haider (2009). Synthesis and characterization of uniform fine particles of copper oxalate. *Materials Letters*. Vol. 63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.08.008>.
- J.D Miller, J Li, (March 2002). Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant. *Hydrometallurgy*. Vol. 63. pp. 215-223. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00212-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00212-2).
- José Isai Santamaría Roncancio, Robinson de Jesús Torres Gómez, Mario Parra Pinilla, César Armando Ortiz Otálora, (2013). Comparación de cianuro y tiourea como agentes lixiviantes de un mineral aurífero colombiano. *Revista Facultad de Ingeniería, UPTC*. Vol. 22. - ISSN 0121-1129.
- M. Deniz Turan, Zeynel Abidin Sari, Hasan Nizamoglu, (2021). Pressure leaching of chalcopirite with oxalic acid and hydrogen peroxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol. 118. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.021>.
- M.G. Aylmore, (2016). *Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores*. Gold Ore Processing, Project Development and Operations. Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00699-2>. - ISBN: 978-0-444-63658-4.
- Michael Nicol, Nicholas Welham, Gamini Senanayake, (2022). Leaching practice. Elsevier. Vol. 2. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-01803-4>.
- Miller J Li and JD, (March 2002). Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant. *Hydrometallurgy*. Vol. 63. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00212-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00212-2).
- Miller Jinshan Li and Jan D., (2007). Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy*. Vol. 89. pp. 279-288. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.07.015>.
- Pyper R. A. and Hendrix J. L., (1981). Extraction of gold from a Carlin-Type ore using thiourea. In *Gold and Silver: Leaching, Recovery and Economics*. American Institute of Mining and Metallurgy Engineers. pp. 93-108.
- Ramírez Augusto V., (2010). Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre. *Scielo Perú, Anales de la Facultad de Medicina*. vol.71, n.1. ISSN 1025-5583.
- RP Hackl DB Dreisinger, E. Peters, JA rey (1995). Passivation of chalcopirite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00023-A](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00023-A).
- S.Syed, (2016). Silver recovery aqueous techniques from diverse sources. *Hydrometallurgy in recycling*. Vol. 50. pp. 234-256. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.006>. ISSN 0956-053X.
- Xue-yi Guo, Lei Zhang, Qing-hua Tian, Hong Qin, (2020). Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea. *Hydrometallurgy*. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105330>.