



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA**

Tesis:

**Evaluación de la lixiviación de metales de valor económico
contenidos en jales minerales de Zimapán Hidalgo.**

Para obtener el grado de:

Doctor en ciencias de los materiales

Presenta:

Ing. Erick Jesús Muñoz Hernández

Director de tesis:

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia

Co-director:

Dr. Martin Reyes Pérez

Mineral de la Reforma, Hgo.

Septiembre 2025



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Director

Mineral de la Reforma, Hgo., a 04 de marzo de 2026

Número de control: ICBI-D/341/2026

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

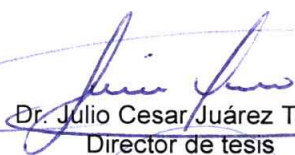
El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Evaluación de la lixiviación de metales de valor económico contenidos en jales minerales de Zimapán Hidalgo.”** realizado por el sustentante **Erick Jesús Muñoz Hernández** con número de cuenta **449806** perteneciente al programa del **Doctorado en Ciencias de los Materiales (directo)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial


Dr. Julio Cesar Juárez Tapia
Director de tesis


Dr. Martín Reyes Pérez
Codirector


Dr. Felipe Legorreta García
Titular


Dr. Miguel Pérez Labra
Suplente

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



GVR/IBO

“Amor, Orden y Progreso”

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo
Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P 42184

Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40001

direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx



uaeh.edu.mx

ÍNDICE

	Página:
RESUMEN	16
ABSTRACT	17
INTRODUCCIÓN	18
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
JUSTIFICACIÓN	21
OBJETIVO GENERAL	22
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
1. ESTADO DEL ARTE	23
1.1 Generalidades.....	23
1.2 Caracterización de residuos (Jales).....	25
1.3 Lixiviación de iones metálicos	26
1.3.1 Lixiviación ácida y alcalina.....	26
1.3.2 Reacciones heterogéneas.....	27
1.3.3 Velocidad de reacciones heterogéneas.....	28
1.3.4 Estudio de las variables en el proceso de la lixiviación	29
1.3.4.1 Efectos de la Temperatura.....	29
1.3.4.2 Efecto de la Concentración de reactivos.....	30
1.3.4.3 Efecto del Tamaño de la partícula.....	31
1.3.4.4 Efecto del porcentaje de sólidos.....	32
1.3.4.5 Efecto del PH.....	35
1.6 Antecedentes	36
1.6.1 Implementación del uso de tiourea para la lixiviación de plata.....	38
1.6.2 Implementación de ligandos orgánicos como aditivos en la lixiviación de plata con tiourea.....	42
2. Metodología experimental	44
2.1 Muestreo	45
2.2. Metodología para la caracterización física, química y mineralógica del jal	45
2.2.1. Determinación del pH, conductividad, salinidad y potencial óxido-reducción (ORP).....	45
2.2.2 Análisis químico por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplado por Inducción (ICP).....	45
2.2.3 Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	46
2.2.4 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX).....	46
2.2.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS).....	47
2.3 Metodología para el análisis granulométrico	47
2.4 Metodología para la extracción secuencial	48
2.5 Experimentos de Lixiviación	49
2.5.1 Reactivos y equipo experimental	49
2.5.2 Procedimiento experimental en la lixiviación	50
2.5.2.1 Ensayos de lixiviación.....	50
2.5.3 Estudio termodinámico (Diagramas de pourbaix)	50
2.5.4 Estudio de lixiviación	51

3. Análisis de Resultados y Discusión	52
3.1 Caracterización Física, Química, Mineralógica del Jal	52
3.1.1. Análisis de pH, conductividad, salinidad, potencial óxido-reducción (ORP), potencial de neutralización (NP) y potencial ácido (AP).....	52
3.1.2 Análisis por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP).....	53
3.1.3 Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	54
3.1.4 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX).....	54
3.1.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	55
3.2 Análisis granulométrico y contenido metálico	62
3.3 Extracción secuencial	64
3.3.1 Análisis químico de cada etapa por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción	65
3.3.2 Identificación de fases mineralógicas mediante Difracción de Rayos X.	66
3.4 Evaluación de la lixiviación de Ag y metales cianicidas (Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca) con tiourea	69
3.5 Evaluación del uso de aditivos para evitar la degradación de la tiourea	70
3.6 Estudio termodinámico del sistema Tiourea – Citrato	75
3.7 Estudio de lixiviación	87
3.7.1 Efecto de la concentración de Tiourea.....	87
3.7.2 Efecto de la concentración del Citrato.....	94
3.7.3 Efecto de pH.....	100
3.7.4 Efecto de la temperatura.....	107
4. Conclusiones	114
Apéndices	116
<i>Apéndice A. Cálculo del potencial de neutralización (NP) y potencial ácido (AP)</i>	116
<i>Apéndice B.- Procedimiento para la titulación de la Tiourea libre</i>	118
<i>Apéndice C.- Diagramas de Pourbaix para el ion oxalato</i>	119
<i>Apéndice D.- Resultados de las pruebas exploratorias de la lixiviación de Ag, Cu, Fe, Sb, Zn, Pb, As y Ca implementando a la Tiourea como agente lixivante</i>	124
<i>Apéndice E.- Resultados de las pruebas exploratorias de la lixiviación de Ag, Cu, Fe, Sb, Zn, Pb, As y Ca implementando al ion oxalato, citrato y fosfato como aditivos</i>	126
<i>Apéndice F.- Constantes de equilibrio (Log K) de reacciones redox y complejos relevantes utilizadas en el programa MEDUSA</i>	130
<i>Apéndice G.- Resultados de la lixiviación de Ag, Cu, Fe, Sb, Zn, Pb, As y Ca implementando el sistema Tiourea – Citrato</i>	131
<i>Apéndice G1.- Efecto de la Tiourea</i>	131
<i>Apéndice G2.- Efecto del Citrato</i>	145

<i>Apéndice G3.- Efecto del pH.....</i>	149
<i>Apéndice G4.- Efecto de la Temperatura.....</i>	153
Bibliografía.....	160

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura:		Página:
1	Áreas de estudios en metalurgia extractiva.....	23
2	Clasificación de residuos mineros de acuerdo NOM-157-SEMARNAT-2009.....	24
3	Caracterización del tamaño de las partículas.....	32
4	Diagrama de pourbaix para el sistema $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2^+] - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C . RSSR= Disulfuro de formamidina, $[\text{HRSSRH}]^{2+}$ = Disulfuro de formamidina protonada y RSH= Tiourea.....	41
5	Diagrama de flujo que muestra la metodología a desarrollar en el proyecto.....	44
6	Esquematización del sistema de equipo que se utilizará en las pruebas de lixiviación.....	49
7	Difractograma del jal de la mina El Espíritu (especies mineralógicas mayoritarias) con el difractor de rayos X marca INEL modelo EQUINOX 2000 con una radiación de Co-Ka1 (1.789010 Å).....	55
8	Pirita (FeS_2) identificada con color azul, en rojo tenemos la Esfalerita (ZnS), Arsenopirita (FeAsS) color verde y el resto son minerales tipo ganga.....	56
9	Micrografía obtenida mediante electrones retrodispersados de las especies de hierro y plomo identificadas en la muestra en polvo.....	56
10	Análisis de Energías Dispersivas de las especies minerales relacionadas con el contenido de hierro y plomo (A) Pirita (FeS_2). (B) Wustita (FeO). (C) Galena (PbS). (D) Cerusita (PbCO_3).....	57
11	Marmantita (ZnS). Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.....	58
12	Arsenopirita (FeAsS). Micrografía obtenida a los 100 μm por electrones retrodispersados. Espectro de energías dispersivas de rayos X de la Arsenopirita.....	58
13	Miargirita (AgSbS_2) encontrada en el jal. Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.....	59
14	Polibasita ($(\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$). Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.....	59
15	Argentita (Ag_2S). Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.....	60
16	Feldespato (fórmula genérica del grupo: $(\text{K, Na, Ca, Ba, NH}_4)(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$). Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.....	61
17	Calcita (CaCO_3). Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.....	61
18	Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.....	62
19	(a), (b), (c), (d). Distribución del contenido total de Ag, Sb, Cu, Fe, Pb, Zn, As y Ca en diferentes tamaños de partículas para la muestra de jales mineros.....	64
20	Porcentaje de metales disueltos en cada una de las etapas de la extracción secuencial.....	65

	de los relaves mineros.....	
21	Difractograma correspondiente al residuo de relaves mineros de la etapa 1.....	66
22	Difractograma correspondiente al residuo de relaves mineros de la etapa 2.....	67
23	Difractograma correspondiente al residuo de relaves mineros de la etapa 3.....	68
24	Difractograma correspondiente al residuo de relaves mineros de la etapa 4.....	68
25	Difractograma correspondiente al residuo de relaves mineros de la etapa 5.....	69
26	Curvas de lixiviación de Ag y iones “cianicidas” (Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca). [TU]= 0.13 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 g de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	70
27	Curvas de lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	71
28	Curvas de lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	72
29	Curvas de lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	72
30	Curvas de lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	73
31	Curvas de lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	74
32	Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	74
33	Curvas de lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	75
34	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de TU a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].....	77
35	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de TU con 1.089×10^{-5} M Ag a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].....	77
36	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M TU con 4.119×10^{-4} M Cu a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].....	78
37	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de TU con 2.863×10^{-2} M Fe a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].....	79
38	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de TU con 9.847×10^{-3} M Zn a 25°C. Diagrama	79

	generado con el programa MEDUSA©	
	[109].....	
39	Diagrama de Eh-pH para 1.30 M de TU con 9.847×10^{-3} M Zn a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	80
	[109].....	
40	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de TU con 8.833×10^{-4} M Pb a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	81
	[109].....	
41	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].....	81
42	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 1.089×10^{-5} M Ag a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	82
	[109].....	
43	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M Cit^{3-} con 4.119×10^{-4} M Cu a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	83
	[109].....	
44	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 2.863×10^{-2} M Fe a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	83
	[109].....	
45	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 9.847×10^{-3} M Zn a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	84
	[109].....	
46	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 8.833×10^{-4} M Pb a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	85
	[109].....	
47	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 1.5×10^{-3} M As a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	85
	[109].....	
48	Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 2.761×10^{-2} M Ca a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	86
	[109].....	
49	Curvas de lixiviación de Ag. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$	87
50	Porcentaje de tiourea consumida y ORP de la solución al finalizar cada experimento a los 60 minutos para las diferentes concentraciones de tiourea (0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M).....	88
51	Curvas de lixiviación de Cu. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$	88
52	Curvas de lixiviación de Fe. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$	89
53	Diagrama de distribución de especies para el Fe en función al potencial. Condiciones de análisis 2.86×10^{-2} M considerando una concentración de 0.39M de TU. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	90
	[109].....	
54	Diagrama de distribución de especies para el Fe en función al potencial. Condiciones de análisis 2.86×10^{-2} M considerando una concentración de 0.13M de Citrato. Diagrama generado con el programa MEDUSA©	90
	[109].....	
55	Curvas de lixiviación de Zn. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$	91
56	Curvas de lixiviación de Pb. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño	92

	de partícula = -53+37 μm	
57	Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	93
58	Curvas de lixiviación de Ca. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	94
59	Curvas de lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	95
60	Porcentaje de tiourea consumida y ORP de la solución al finalizar cada experimento (60 minutos), al utilizar diferentes concentraciones de Citrato (0.065, 0.13, 0.26 y 0.39 M).....	96
61	Curvas de lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	96
62	Curvas de lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	97
63	Curvas de lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	97
64	Diagrama de distribución de especies para el ion Zn en función al potencial. Condiciones de análisis 9.847×10^{-3} M considerando una concentración de 0.39M de Citrato. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].....	98
65	Curvas de lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	98
66	Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	99
67	Curvas de lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	100
68	Diagrama de distribución de especies para el Ca en función al pH. Condiciones de análisis 2.761×10^{-2} M Ca considerando una concentración de 0.39M de Citrato, una temperatura de 25°C y potencial de 0.15 V Vs SHE. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].....	100
69	Curvas de lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	101
70	Porcentaje de tiourea consumida y ORP de la solución al finalizar cada experimento (60 minutos), al evaluar diferentes valores de pH (1, 1.5, 2 y 3).....	102
71	Curvas de lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	102
72	Curvas de lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	103
73	Curvas de lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	104
74	Diagrama de distribución de especies para el Zn en función al pH. Condiciones de	104

	análisis 9.847×10^{-3} M Zn, considerando una concentración de 0.13M de Citrato y 0.13M de tiourea, una temperatura de 25°C y potencial de 0.14 V Vs SHE. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].	
75	Curvas de lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .	105
76	Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .	106
77	Curvas de lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .	107
78	Curvas de lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .	108
79	Porcentaje de tiourea consumida y ORP de la solución al finalizar cada experimento (60 minutos), al evaluar el efecto de la Temperatura (25°C, 30°C, 40°C y 50°C).	109
80	Curvas de lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .	109
81	Curvas de lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .	110
82	Curvas de lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .	111
83	Curvas de lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .	112
84	Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .	112
85	Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .	113
C1	Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Ag-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [Ag]= 10.89 μm a 25°C.	120
C2	Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Cu-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [Cu]= 0.41 μm a 25°C.	120
C3	Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Fe-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [Fe]= 28.63mM a 25°C.	121
C4	Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Zn-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [Zn]= 9.85 mM a 25°C.	121
C5	Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Pb-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [Pb]= 0.88 mM a 25°C.	122
C6	Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema As-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [As]= 1.50 mM a 25°C.	122
C7	Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Ca-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [Ca]= 27.61 mM a 25°C.	123

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla:	Página:
1 Ventajas y limitaciones del uso de tiourea como agente lixivante para metales preciosos [50, 52, 54-65]. Adaptación.....	39
2 Comparación de sistemas tiourea con diferentes ligandos orgánicos como aditivos en la lixiviación de plata.....	43
3 Parámetros y condiciones experimentales a desarrollar en la presente investigación.....	51
4 Parámetros físicos de la muestra inicial: pH, conductividad, salinidad y potencial óxido-reducción (ORP).....	52
5 Análisis del contenido de pirita presente en los relaves, mediante métodos químicos.....	53
6 Relación del potencial de neutralización y potencial de acidez.....	53
7 Composición química del jal de la mina “El Espíritu” determinada por ICP.....	53
8 Elementos mayoritarios y minoritarios presentes en el Jal.....	54
9 Análisis granulométrico del Jal del proveniente de la mina “El Espíritu”.....	63
10 Composición elemental del relave a diferentes tamaños de partículas.....	63
11 Composición metálica promedio del relave.....	64
12 Consumo de tiourea al finalizar las pruebas experimentales.....	71
13 Parámetros utilizados en la simulación termodinámica de tiourea con citrato.....	76
A1 Adición de HCl para la determinación de NP.....	116
C1 Parámetros utilizados para la simulación de los diagramas de Pourbaix.....	119
D1 Resultados de la lixiviación de Ag y Cu. [TU]= 0.13 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min ⁻¹ , tamaño de partícula = -53+37 μ m.....	124
D1 Resultados de la lixiviación de Fe y Zn. [TU]= 0.13 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min ⁻¹ , tamaño de partícula = -53+37 μ m.....	124
D3 Resultados de la lixiviación de Pb y As. [TU]= 0.13 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min ⁻¹ , tamaño de partícula = -53+37 μ m.....	125
D4 Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min ⁻¹ , tamaño de partícula = -53+37 μ m.....	125
E1 Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min ⁻¹ , tamaño de partícula = -53+37 μ m.....	126
E2 Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min ⁻¹ , tamaño de partícula = -53+37 μ m.....	126

E3	Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	127
E4	Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	127
E5	Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	128
E6	Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	128
E7	Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na ₃ PO ₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	129
G1.1	Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	131
G1.2	Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	132
G1.3	Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	133
G1.4	Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	134
G1.5	Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	135
G1.6	Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	136
G1.7	Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	137
G1.8	Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	138
G1.9	Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	139
G1.10	Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm	140
G1.11	Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de	141

	partícula = -53+37 μm	
G1.12	Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	142
G1.13	Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	143
G1.14	Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	144
G2.1	Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	145
G2.2	Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	146
G2.3	Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	146
G2.4	Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	147
G2.5	Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	147
G2.6	Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	148
G2.7	Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	148
G3.1	Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	149
G3.2	Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	149
G3.3	Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	150
G3.4	Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	150
G3.5	Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	151
G3.6	Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	151
G3.7	Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	152
G4.1	Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de	153

	partícula = -53+37 μm	
G4.2	Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	154
G4.3	Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	155
G4.4	Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	156
G4.5	Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	157
G4.6	Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	158
G4.7	Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min^{-1} , tamaño de partícula = -53+37 μm	159

Agradecimientos

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**, por brindarme las condiciones y el espacio necesarios para continuar mi formación profesional y desarrollar este proyecto académico.

A los integrantes del jurado:

Dr. Julio César Juárez Tapia,

Dr. Martín Pérez Reyes,

Dr. Felipe Legorreta García,

Dr. Miguel Pérez Labra,

Por el tiempo y la dedicación invertidos en la revisión de este trabajo, así como por sus valiosas observaciones y recomendaciones, que enriquecieron significativamente el contenido y la calidad de este estudio.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por el apoyo económico otorgado a través de la beca con número de registro **1077834**, el cual fue fundamental para la realización de mis estudios de doctorado.

Al **Dr. Ángel Ruiz**, por su compromiso, orientación y apoyo constante a lo largo de este proceso. Gracias por tu amistad y confianza.

A **mi madre**, por ser mi guía, mi fortaleza y mi inspiración inquebrantable. Gracias por enseñarme, con tu ejemplo, a no rendirme ante la adversidad.

A **mis hermanos**, por su acompañamiento, aliento y apoyo incondicional. Su presencia ha sido clave en cada paso de este camino.

RESUMEN

Los jales mineros representan uno de los principales pasivos ambientales en regiones con intensa actividad minera como Zimapán, Hidalgo. Sin embargo, estos residuos aún contienen metales de valor económico que pueden ser recuperados mediante técnicas adecuadas de lixiviación. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la viabilidad de recuperar dichos metales a través de un proceso integral que combine caracterización fisicoquímica y mineralógica, análisis granulométrico y ensayos de lixiviación química.

La caracterización inicial de los jales incluyó la medición de parámetros como pH, conductividad, salinidad, potencial de óxido-reducción (ORP), potencial ácido (AP) y potencial de neutralización (NP), con el fin de determinar su comportamiento geoquímico. Posteriormente, se aplicaron técnicas avanzadas como Emisión de Plasma Acoplado por Inducción (ICP), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplada a un sistema de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) para identificar la composición química, fases minerales presentes y morfología del material.

Asimismo, se realizó un análisis granulométrico con el propósito de evaluar la distribución de tamaños de partícula y su relación con la concentración de metales. El estudio incluyó también pruebas de extracción secuencial para evaluar la movilidad y especiación de los metales en las distintas fracciones del residuo. Adicionalmente, se exploró el uso de tiourea como agente lixivante, junto con la evaluación de diferentes aditivos para mejorar su estabilidad y eficiencia.

Finalmente, se llevó a cabo un análisis termodinámico para estudiar las especies químicas formadas durante el proceso de lixiviación, y se analizaron las variables críticas de la lixiviación dinámica con el fin de optimizar la recuperación de metales valiosos y evaluar el potencial técnico y económico del aprovechamiento de estos residuos.

Los resultados experimentales demostraron que el sistema tiourea–citrato representa una alternativa técnicamente viable para la recuperación de plata contenida en jales sulfurados. Se alcanzó una recuperación de Ag del 94.24 % utilizando $0.39 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de tiourea (TU) y $0.13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de citrato. Asimismo, una recuperación del 69.81 % fue obtenida con $0.13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TU y $0.39 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de citrato en tan solo un minuto, lo que evidencia la alta velocidad y eficiencia del proceso. Finalizando en el proceso de lixiviación con un 99.78% a los 60 minutos.

Palabras clave: Ciencia de los Materiales, Jales Mineros, Lixiviación, Tiourea, Plata.

ABSTRACT

Mine tailings represent one of the main environmental liabilities in regions with intensive mining activity, such as Zimapán, Hidalgo. However, these residues still contain economically valuable metals that can be recovered through appropriate leaching techniques. The objective of this study is to evaluate the feasibility of recovering such metals through an integrated process that combines physicochemical and mineralogical characterization, particle size analysis, and chemical leaching tests.

The initial characterization of the tailings included the measurement of parameters such as pH, conductivity, salinity, oxidation-reduction potential (ORP), acid potential (AP), and neutralization potential (NP), in order to determine their geochemical behavior. Subsequently, advanced techniques such as Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) were applied to identify the chemical composition, mineral phases, and morphology of the material.

A particle size distribution analysis was also conducted to assess the relationship between particle size and metal concentration. The study further included sequential extraction tests to evaluate the mobility and speciation of metals in different residue fractions. Additionally, the use of thiourea as a leaching agent was explored, along with the evaluation of various additives to enhance its stability and efficiency.

Finally, a thermodynamic study was carried out to analyze the chemical species formed during the leaching process, and critical variables of dynamic leaching were assessed to optimize the recovery of valuable metals and evaluate the technical and economic potential of utilizing these residues.

Experimental results showed that the thiourea–citrate system is a technically viable alternative for the recovery of silver contained in sulfidic tailings. A silver recovery rate of 94.24% was achieved using $0.39 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of thiourea (TU) and $0.13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of citrate. Similarly, a 69.81% recovery was obtained with $0.13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of TU and $0.39 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of citrate in just one minute, demonstrating the high speed and efficiency of the process. The leaching process ended with 99.78% completion after 60 minutes.

Keywords: Materials Science, Mining tailings, Leaching, Thiourea, Silver.

INTRODUCCIÓN

La actividad minera, ha generado a lo largo del tiempo una gran cantidad de residuos sólidos conocidos como *jales*, los cuales contienen minerales no recuperados durante los procesos convencionales de beneficio. En regiones con amplia tradición minera, como Zimapán, Hidalgo, estos residuos representan un doble desafío: por un lado, su impacto ambiental a largo plazo, derivado de fenómenos como el drenaje ácido y la liberación de metales pesados; por otro, su potencial económico latente, al albergar elementos de interés que pueden ser recuperados mediante tecnologías apropiadas.

En este sentido, la lixiviación, como proceso hidrometalúrgico basado en la disolución selectiva de metales, se posiciona como una alternativa viable para el aprovechamiento de jales, siempre que se comprendan adecuadamente las propiedades fisicoquímicas y mineralógicas del material, así como los factores que condicionan su reactividad. Particular atención ha cobrado en años recientes el uso de agentes no cianurados, como la tiourea, por sus menores impactos ambientales y su elevada afinidad por metales preciosos, especialmente la plata, cuya recuperación eficiente representa una oportunidad económica y ambiental significativa.

El presente estudio tiene como propósito evaluar la viabilidad técnica de recuperar plata contenida en jales de Zimapán, empleando un sistema de lixiviación basado en tiourea. Para alcanzar este objetivo, se desarrolló una metodología integral que considera:

- la caracterización física, química y mineralógica del residuo;
- el análisis granulométrico para correlacionar del tamaño de partícula con la distribución metálica;
- la evaluación de la movilidad y especiación metálica mediante pruebas de extracción secuencial;
- un análisis termodinámico del sistema tiourea, incluyendo la exploración de aditivos que favorezcan su estabilidad y rendimiento,
- y finalmente, el diseño y ejecución de ensayos de lixiviación, variando parámetros como pH, temperatura, tiempo y concentración de los reactivos.

La hipótesis central de este estudio sostiene que es posible recuperar eficientemente la plata contenida en jales mediante un sistema lixivante alternativo, ambientalmente amigable y técnicamente optimizable, basado en tiourea.

La investigación se enmarca en una estrategia de minería sustentable, en la que el aprovechamiento de residuos no solo contribuye a mitigar pasivos ambientales, sino también a revalorizar recursos subutilizados, con implicaciones positivas tanto para la industria como para las comunidades aledañas. Teóricamente, este estudio aporta conocimiento sobre la interacción entre la tiourea como lixivante alternativo al cianuro y elementos presentes en jales.

Este documento se estructura de la siguiente manera: en el **Capítulo I** se contextualiza el problema y se formulan los objetivos de investigación; el **Capítulo II** presenta el marco teórico y antecedentes técnicos; el **Capítulo III** describe la metodología empleada para la

caracterización y evaluación de los jales; en el **Capítulo IV** se exponen los resultados experimentales obtenidos; y finalmente, en el **Capítulo V**, se discuten las conclusiones.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La minería es una industria crucial a nivel mundial, generando miles de empleos y significativas ganancias económicas en las regiones donde se desarrolla. México se destaca como el principal productor de plata a nivel global y figura entre los diez mayores productores de minerales como bismuto, fluorita, celestita, wollastonita, cadmio, molibdeno, plomo, zinc, diatomita, sal, barita, grafito, yeso, oro y cobre. En 2024, el sector minero-metalúrgico en México contribuyó con el 8.6% del Producto Interno Bruto (PIB) industrial y el 2.05% del PIB total, según datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) [1-2].

El estado de Hidalgo ha sido un pilar en la industria minera, especialmente en el municipio de Zimapán, que cuenta con una superficie de 860.9 km² y una larga tradición de trabajos geológico-mineros. Estos procesos, aunque beneficiosos económicamente, han generado una gran acumulación de residuos, conocidos como relaves o jales, que son almacenados en presas. La presa de jales más grande en Zimapán, conocida como El Monte, se encuentra a 9.5 km al noreste del poblado de Zimapán y comprende ocho presas que ocupan un área total de 9.58 hectáreas. La última de estas presas estuvo en operación hasta el año 2000. Además, existen presas más antiguas, como San Miguel y Santa María, que tienen aproximadamente 50 años de antigüedad [3].

Los jales, al estar expuestos a la intemperie, sufren procesos de oxidación que liberan metales pesados como plomo, cadmio, zinc, arsénico, selenio y mercurio, así como metales de valor económico como oro, plata y cobre. Esta liberación puede provocar graves problemas de salud y ambientales, contaminando suelos, mantos acuíferos y la atmósfera.

A pesar del potencial económico de los jales mineros, su gestión y tratamiento siguen siendo un desafío. La lixiviación de plata desde estos residuos representa una oportunidad para recuperar recursos valiosos y reducir el impacto ambiental de los desechos mineros. Sin embargo, los métodos tradicionales de lixiviación, como el uso de cianuro, presentan serios riesgos ambientales y de seguridad, además de una baja selectividad.

La tiourea ha surgido como una alternativa potencialmente viable para la lixiviación de metales preciosos, debido a sus propiedades lixiviantes menos tóxicas en comparación con el cianuro. No obstante, la eficacia de la tiourea en la lixiviación de plata contenida en jales, como los del distrito minero de Zimapán, aún no ha sido suficientemente investigada.

Dado este contexto, el reprocesamiento de los jales para la recuperación de metales valiosos, especialmente la plata, podría representar una significativa contribución económica para el municipio de Zimapán. Además, la utilización de estos residuos permitiría liberar grandes extensiones de terreno, que podrían ser utilizadas para la construcción de viviendas y áreas de recreación, beneficiando el desarrollo urbano del municipio.

JUSTIFICACIÓN

De acuerdo con el INEGI en su último censo del 2023, México cuenta con 3272 establecimientos dedicados a la industria minera. Entre las actividades que destacan se encuentra la extracción de petróleo y gas, explotación de minerales metálicos y no metálicos, operaciones en pozos, entre otras [4].

El estado de Hidalgo contribuye con 131 establecimientos, agrupados según el tipo mineralización, yacimiento y litología. Así mismo, el estado destaca con 4 regiones de minerales metálicos (Zimapán, Jacala-Nicolás flores, Molango y Pachuca-Real del monte) y 12 regiones de no metálicas (la Huasteca, Pacula, San Nicolás, Zimapán, Cardonal, Zacualtipán, Huichapan-Tecozautla, Tepatepec-San miguel Acambay, Tula, Pachuca-Atotonilco Actopan, Agua Blanca y Tulancingo) [4-5].

El distrito minero de Zimapán es uno de los más prominentes en Hidalgo, destacándose por su producción de oro, plata, cobre, plomo y zinc. La historia minera de Zimapán comenzó en 1632 con el descubrimiento de minerales oxidados en el área "El Carrizal" y el desarrollo de la mina Lomo de Toro [5]. Sin embargo, este largo periodo de actividad minera ha generado residuos conocidos como jales, que no fueron tratados adecuadamente en su momento y, a pesar de numerosos estudios, aún no han sido rehabilitados o restaurados.

Por otra parte, este tipo de residuos, al ser producto de una extensa actividad minera, cuenta con una mineralogía variable y compleja, por lo que es necesario caracterizar, evaluar y estudiar su comportamiento para determinar un tratamiento o proceso de beneficio adecuado [3]. Además, son considerados como material secundario inerte, debido a que contienen metales valiosos, como es el caso de la plata, la cual no fue recuperada en su totalidad durante el proceso inicial de extracción.

En la actualidad, la demanda económica y social, ha impulsado la búsqueda de nuevas fuentes de obtención de minerales de alto valor, para la producción de materiales metálicos. El uso y reciclaje de este tipo de remanente, no solo ayudan a reducir la sobreexplotación de recursos naturales, sino que también mejoran las superficies donde se depositan los residuos, mitigando la presencia de minerales tóxicos.

Por lo tanto, la implementación de métodos sostenibles para la recuperación de metales valiosos de los jales mineros, como la lixiviación con tiourea, ofrece una solución viable y ecológica, contribuyendo al desarrollo económico y social del municipio de Zimapán y al mismo tiempo protegiendo el medio ambiente.

HIPÓTESIS

Los jales minerales del distrito de Zimapán contienen cantidades significativas de metales de valor económico que pueden recuperarse eficientemente mediante un proceso de lixiviación con tiourea, complementado con aditivos estabilizantes, permitiendo optimizar la extracción de plata y promover un manejo más sostenible de los residuos mineros.

OBJETIVO GENERAL

Establecer una metodología eficiente para la recuperación de plata a partir de los jales del distrito minero de Zimapán utilizando tiourea, optimizando la extracción de este valioso metal, promoviendo soluciones sostenibles para el manejo de residuos mineros.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar físicamente la muestra mediante la medición de parámetros como pH, conductividad eléctrica, salinidad, potencial de óxido-reducción (ORP), potencial de neutralización (NP) y potencial ácido (AP), utilizando técnicas estándar de caracterización ambiental, con el fin de determinar sus propiedades físico-químicas y su potencial de generación de drenaje ácido.
- Caracterizar química y mineralógicamente los residuos minero-metalúrgicos empleando técnicas instrumentales como Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDS), para identificar los elementos mayoritarios y traza, así como las fases minerales portadoras de metales de interés económico.
- Determinar la distribución de tamaños de partícula mediante un análisis granulométrico seguido de un análisis químico de cada fracción, con el propósito de conocer la distribución y concentración de los elementos metálicos en función del tamaño de partícula.
- Evaluar la movilidad y especiación de los metales presentes mediante un procedimiento de extracción secuencial en etapas, complementado con caracterización mineralógica por DRX de los residuos sólidos obtenidos en cada fase, para relacionar las formas químicas en las que se encuentran los metales y su potencial de liberación durante la lixiviación.
- Evaluar la eficiencia de la tiourea como agente lixivante y la influencia de diferentes aditivos estabilizantes, mediante pruebas de lixiviación en condiciones controladas, para identificar las combinaciones más efectivas en la recuperación de metales valiosos y minimizar la degradación del reactivo.
- Realizar un estudio termodinámico de la tiourea y del aditivo más eficiente, utilizando diagramas de estabilidad y modelación de especies acuosas, con el objetivo de identificar las especies predominantes y los mecanismos que controlan la disolución metálica.
- Analizar el efecto de las principales variables operativas (concentración de reactivos, pH y temperatura) en el proceso de lixiviación dinámica, con el fin de optimizar las condiciones que maximicen la recuperación de metales contenidos en los jales minerales.

1. ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se presentan los conceptos y antecedentes respecto a las generalidades, técnicas de caracterización para residuos mineros, procesos de lixiviación y precipitación de iones metálicos mediante la aplicación de técnicas electroquímicas.

1.1 Generalidades

La metalurgia extractiva es el arte y la ciencia de extraer metales de los minerales. El cual suele estar precedido por un proceso de beneficio y se divide a grandes rasgos en tres áreas:

- Hidrometalurgia. Usualmente estudia los procesos en medio acuoso son realizados en condiciones ambientales, pero también a veces en el punto de ebullición de la solución y bajo presión.
- Pirometalurgia. Generalmente analiza los procesos a alta temperatura y pueden implicar la fusión de la carga.
- Electrometalurgia. Estos son los procesos basados en el uso de corriente eléctrica para efectuar una transformación química en la recuperación o refinación de metales [6].

La metalurgia extractiva es el origen de la interacción de estudios en química, mineralogía e ingeniería (Figura 1).

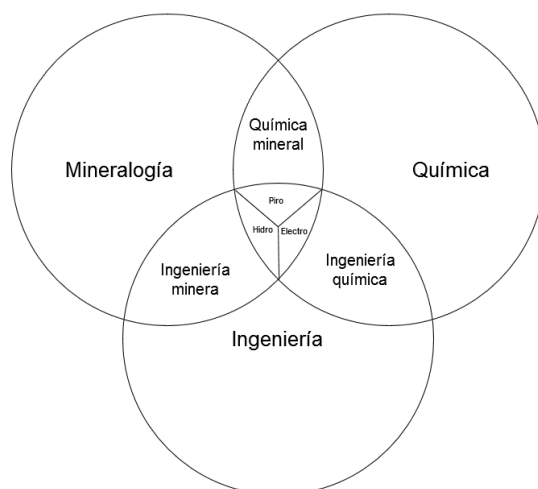


Figura 1. Áreas de estudios en metalurgia extractiva.

Muchas reacciones hidrometalúrgicas son de naturaleza electroquímica. Las reacciones electroquímicas involucran a los electrones como parte de la reacción; por lo tanto, se produce reducción y oxidación en las mismas [7]. Los métodos hidrometalúrgicos son de los más implementados para la recuperación de iones metálicos presentes en fuentes secundarias como es el caso de los jales.

Éstos son residuos sólidos generados después de la extracción de minerales, los cuales ocupan grandes superficies y todavía contienen valores de interés que pueden ser recuperados, además de que pueden ser muy útiles para diferentes aplicaciones [8].

De acuerdo con la norma NOM-157-SEMARNAT-2009 [9] este tipo de residuo es el resultado de la concentración de minerales y debido a los distintos procesos, tanto químicos como físicos a los que fueron sometidos. Los cuales pueden presentar una alteración en su granulometría, potenciales de oxidación, generación de drenaje ácido (DA) y elementos potencialmente tóxicos; generando un problema ambiental al convertirse en fuentes de contaminación por un manejo inadecuado, debido a que usualmente son usados para realizar presas de jales, en las que se encuentran sometidos a condiciones de degradación y/o fragmentación por su contacto con agentes externos de cada lugar, por lo que es importante analizar sus posibles implicaciones.

En la figura 2, se presenta un diagrama con la clasificación de residuos mineros de acuerdo a la norma NOM-157-SEMARNAT-2009 [9].

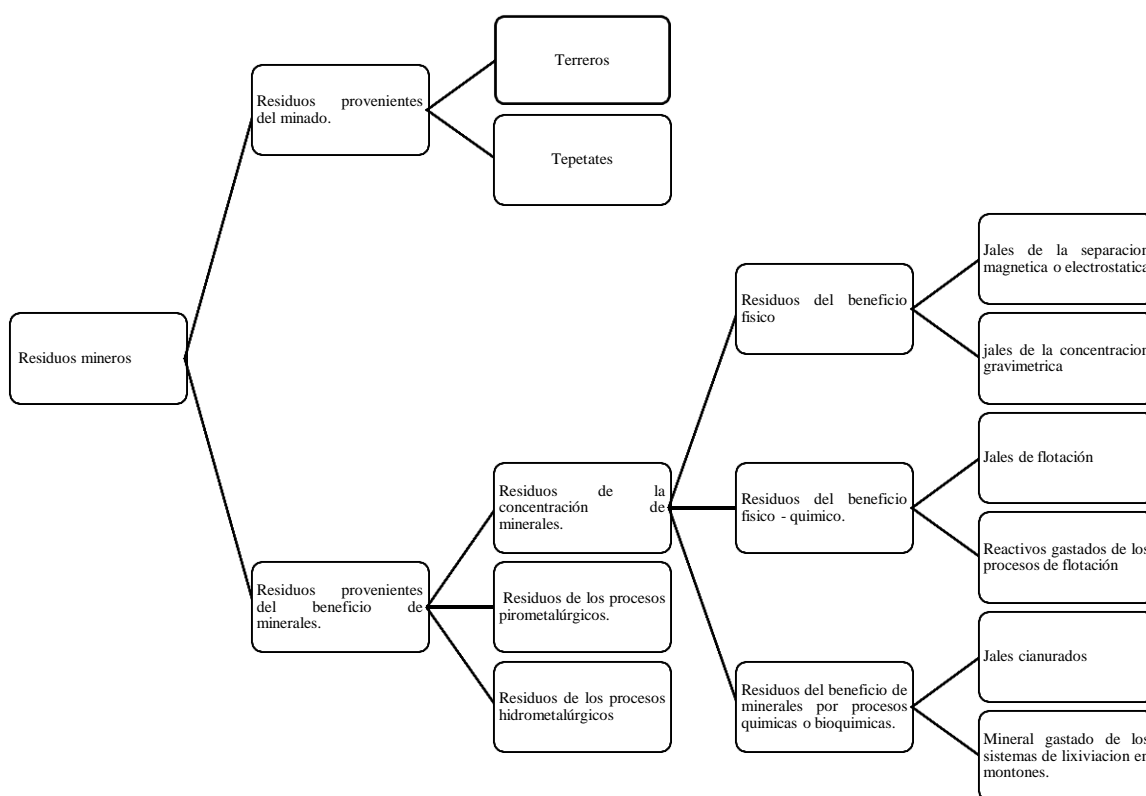


Figura 2. Clasificación de residuos mineros de acuerdo NOM-157-SEMARNAT-2009.

Al ser provenientes de un sistema de beneficio primario y concentración de minerales éstos tienen una mineralogía irregular, la cual cambia de acuerdo al proceso utilizado y aún pueden contener sulfuros, como pirita (FeS_2), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2), argentita (Ag_2S) y arsenopirita (FeAsS); silicatos como cuarzo (SiO_2), wollastonita ($\text{CaSiO}_3\text{-Ca}_3$), talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), enstatita (MgSiO_3), berilo ($(\text{Si}_6\text{O}_{18})\text{Al}_2\text{Be}_3$), olivino ($\text{SiO}_4(\text{Mg,Fe})_2$); óxidos como cuprita (Cu_2O), hematita (Fe_2O_3), rutilo (TiO_2), casiterita (SnO_2); hidróxidos como limonita ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$), bauxita ($\text{AlO}_3(\text{OH})$), psilomelana ($(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$), manganita ($\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$), brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); fosfatos como apatito ($(\text{PO}_4)_3\text{Ca}_5(\text{F,Cl,OH})$), piromorfita ($(\text{PO}_4)_3\text{Pb}_5\text{Cl}$), monacita ($\text{PO}_4(\text{Ce,La,Y,Th})$), trifilita

(PO_4LiFe), adelita ($\text{CaMgAsO}_4(\text{OH})$), halogenuros como la criolita (F_6AlNa_3), querargirita (ClAg), fluorita (F_2Ca), atacamita ($\text{ClCu}(\text{OH})_3$), carnalita ($\text{Cl}_2\text{KMg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$); y carbonatos como calcita (CO_3Ca), dolomita ($(\text{CO}_3)_2\text{CaMg}$), magnesita (CO_3Mg), siderita (CO_3Fe), aragonita (CO_3Ca); sulfosales como enargita (S_4AsCu_3), tetraedrita ($\text{S}_{13}\text{Sb}_4(\text{Cu,Fe,Zn,Ag})_{12}$), stefanita (S_4SbAg_5), pirargirita (S_3SbAg_3) y proustita (S_3AsAg_3), y una gran diversidad de otros tipos de minerales que de acuerdo a sus elementos y procesos químicos llegan a ser tóxicos para los seres humanos [10-12].

1.2 Caracterización de residuos (Jales)

Con frecuencia, la evaluación de un depósito mineral se limita al análisis químico general de los elementos de interés, dejando de lado el estudio detallado de las asociaciones mineralógicas. Sin embargo, este tipo de análisis no solo tiene un valor académico, sino que también resulta crucial para aumentar la rentabilidad de la explotación, así como para confirmar o descartar la viabilidad del yacimiento [13].

La caracterización mineralógica es fundamental para seleccionar el método más adecuado de beneficio y extracción, ya que depende de factores como la composición mineral, la disponibilidad de energía, la protección ambiental, los métodos de procesamiento y la diversidad metalúrgica [14].

Estas técnicas se clasifican en dos grupos: las convencionales, de menor costo y uso extendido, y las no convencionales, más costosas y menos accesibles [13]. Entre las técnicas convencionales más utilizadas en minería destacan:

- a) *Espectrometría de Absorción Atómica (EAA)*
- b) *Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplado por Inducción (ICP)*
- c) *Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)*
- d) *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS).*
- e) *Difracción de Rayos X (DRX).*
- f) *Fluorescencia de Rayos X (FRX).*
- g) *Microscopía Óptica de Polarización (MOP).*

Durante el proceso de extracción, la etapa de lixiviación genera diferentes soluciones que se clarifican antes de enviarse al proceso de precipitación, obteniendo así un lodo residual con una cantidad mínima de licor de proceso, que puede almacenarse o desecharse de manera segura. Generalmente, el licor se considera la fracción valiosa, mientras que los sólidos se tratan como residuos [15]. Por ello, la caracterización tanto de las soluciones como de los sólidos residuales es fundamental para identificar los elementos presentes, evaluar su posible recuperación y comprender la influencia de los tratamientos físicos y químicos aplicados previamente [16].

1.3 Lixiviación de iones metálicos

La lixiviación es definida como la separación de sustancias de otras insolubles mediante disolventes adecuados (naturales o artificiales) en medio acuoso.

1.3.1 Lixiviación ácida y alcalina

En la lixiviación se emplean distintas sustancias las cuales pueden ser ácidos o bases. Las reacciones de los metales con cada una de éstas es algo complicado ya que cada metal reacciona diferente a cada sustancia [17].

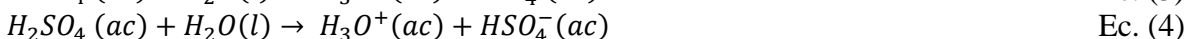
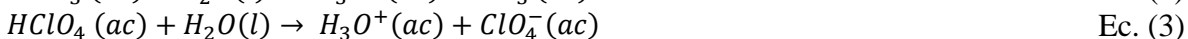
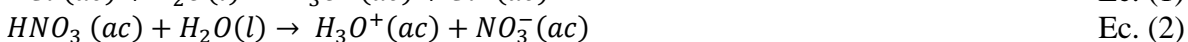
Existen diferentes reacciones de lixiviación, las cuales pueden clasificarse en las siguientes categorías generales:

1. Disolución física. En este proceso, un sólido se disuelve sin sufrir cambios químicos.
2. Disolución química. En este caso, el sólido tiene una baja solubilidad, a menudo debido a la presencia de un enlace covalente en la estructura cristalina, pero se vuelve soluble al reaccionar con agentes disueltos en el solvente (agua).
3. Disolución electroquímica. Este proceso se caracteriza por la ocurrencia de transferencia de electrones en la fase sólida, es decir, se involucra un par de reacción de reducción-oxidación (redox).

Es importante mencionar que todos los agentes lixiviantes deben satisfacer dos requisitos indispensables: selectividad y velocidad de lixiviación rápida. Las sustancias ácidas se caracterizan por tener un pH menor de 7, y al estar en contacto con agua producen cationes de hidrógeno (H^+), mientras que las bases, que también son conocidas como sustancias alcalinas, tienen un pH mayor de 7 y al estar en soluciones acuosas aportan iones (OH^-) al sistema [18,19].

En la **Lixiviación ácida** comúnmente se emplean ácidos fuertes que, para fines prácticos, se supone que se ionizan completamente en el agua. La mayoría de los ácidos fuertes son ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO_3), el ácido perclórico ($HClO_4$) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4) [19]. (19)

El comportamiento iónico de cada una de estas sustancias es expresado en las ecuaciones de la 1 a la 4.



El ácido sulfúrico se puede utilizar en minerales de óxido o silicato para extraer cobre, zinc y uranio. Este es preferible debido a su bajo costo y disponibilidad como subproducto de la fundición de sulfuros.

Otras propiedades favorables del ácido sulfúrico incluyen muy baja volatilidad y alta estabilidad química en soluciones acuosas. El uso de otros ácidos, como los ácidos nítrico o clorhídrico, se limita a sistemas específicos debido a propiedades indeseables como el alto costo, la volatilidad, la inestabilidad química y la corrosividad [20].

La lixiviación ácida se lleva a cabo comúnmente para métodos de lixiviación dinámica, estática o in situ [17].

Para el proceso de **Lixiviación alcalina** se emplean bases fuertes que ionizan el agua, los hidróxidos de los metales alcalinos y los de algunos metales alcalinotérreos son bases fuertes. Todos los hidróxidos de los metales alcalinos son solubles. En el caso de los hidróxidos de los metales alcalinotérreos, el hidróxido de berilio $\text{Be}(\text{OH})_2$ y el hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ son insolubles; hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e hidróxido de estroncio $\text{Sr}(\text{OH})_2$ son ligeramente solubles, y el hidróxido de bario $\text{Ba}(\text{OH})_2$ es soluble [19].

Algunos ejemplos de bases fuertes son los que se muestran en las ecuaciones siguientes de la 5 a la 7:



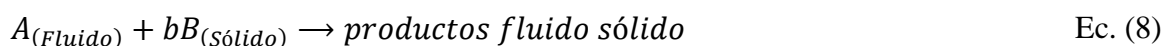
El agente lixivante alcalino más común es el hidróxido de sodio (NaOH) debido a que se utiliza en el proceso Bayer para refinar la bauxita a alúmina purificada. El amoníaco (NH_3) también se utiliza debido a su selectividad por ciertos metales como el níquel y el cobre y porque no es corrosivo. Algunas sales también pueden actuar como lixiviantes; por ejemplo, el cianuro (CN^-) alcalino se ha empleado durante mucho tiempo en la lixiviación de oro y plata [20].

La lixiviación alcalina principalmente se realiza de forma dinámica o bien en la modalidad de “in situ” [17].

1.3.2 Reacciones heterogéneas

Las reacciones químicas que se presentan en la lixiviación son variables y generalmente heterogéneas, las cuales son las más importantes en la metalurgia extractiva debido a que se estudian aspectos como las velocidades de reacción entre el flujo y el sólido, naturaleza de las sustancias, la cantidad de reactantes acuosos, área de interfase, temperatura, etcétera [21].

De manera general estas reacciones pueden estar representadas en la ecuación 8, de la siguiente forma:



Los procesos que se lleva a cabo dentro de las reacciones sólido-líquido son las siguientes:

1. Transporte de A a la superficie del sólido.
2. Transporte de A a través de la carga de productos sólidos Q.
3. Adsorción de A en la interfase.
4. Reacción química en la interfase.
5. Desorción de los productos de reacción.
6. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa Q de productos.
7. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida.

Si las etapas propiamente químicas del proceso son rápidas (etapa 3, 4 y 5), la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se tiene un control por transporte y por lo tanto las variables hidrodinámicas (velocidad del fluido, viscosidad, etc.) afectan a la velocidad de reacción. Por el contrario, si la velocidad en las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte, se tiene un control químico [22].

1.3.3 Velocidad de reacciones heterogéneas

La velocidad de reacción en los sistemas heterogéneos está presente en más de una fase y ésta se define a través de la unidad de superficie como se muestra en la ecuación 9.

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{\text{Cantidad de sustancia transportada}}{\text{Tiempo de reacción}} \quad \text{Ec. (9)}$$

Considerando un proceso general sólido-líquido, la velocidad de reacción de A y B queda representada en las ecuaciones 10 y 11 respectivamente:

$$\text{Velocidad de reacción de A} = -\frac{1}{s} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \quad \text{Ec. (10)}$$

$$\text{Velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{s} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = -b \left(\frac{1}{S} \right) \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde “s” es el área de la superficie, n_A es el número de moles de A, n_B es número de moles de B, t es el tiempo y b es el coeficiente estequiométrico. El signo negativo se produce para obtener velocidades positivas ya que dn_A y dn_B son siempre negativas.

Una ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas. Al menos, en ciertos intervalos de condiciones, estas expresiones toman una forma general, la cual es representada en la ecuación 12:

$$-\frac{1}{s} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = K \prod c^{ni} \quad \text{Ec. (12)}$$

En donde:

k= constante de velocidad

$\prod c$ = producto de las concentraciones de los reactantes fluidos

n_i = órdenes de reacción.

Debe de tenerse en cuenta que, en cinética heterogénea, una constante de velocidad puede ser:

- a) Una constante química de velocidad. En este caso cuantifica el efecto de la naturaleza de la sustancia, así como la naturaleza de la interfase.
- b) Una constante de transporte. En este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas.
- c) Una constante mixta cuando el transporte y la reacción química tiene lugar a velocidades comparables [22].

1.3.4 Estudio de las variables en el proceso de la lixiviación

Existen variables que influyen en el proceso de lixiviación debido a la composición mineralógica. Las más comunes son temperatura, la concentración de los reactivos, el tamaño de la partícula, porcentaje de sólidos y el pH.

1.3.4.1 Efectos de la Temperatura

La velocidad de separación en las reacciones químicas se ven afectadas en gran parte por los efectos de la temperatura, la cual es referida comúnmente a la noción del calor (movimiento atómico) [19, 23]. Sus efectos en los procesos metalúrgicos son de gran importancia debido a que las reacciones químicas suministran (endotérmica) o transfiere (exotérmica) calor en forma de energía hacia los alrededores que se considera para generar un diseño apropiado en el experimento [19, 23].

La termodinámica que es la ciencia que estudia la conversión del calor y los cambios en el sistema, permite también realizar el cálculo de la constante de equilibrio (K) a partir de la entalpía libre de Gibbs (G°) de las sustancias reaccionantes. Una forma de representarlo es como se muestra en la ecuación 13:

$$\Delta G^\circ = rG_r^\circ + sG_s^\circ + aG_A^\circ = -RT \ln K \quad \text{Ec. (13)}$$

La constante de equilibrio también puede estimar el rendimiento máximo de los productos de reacción [21].

El químico sueco de Arrhenius, sugirió que la dependencia de la velocidad y la temperatura se podrían correlacionar y es expresada en la ecuación 14, la cual define el comportamiento con la temperatura de la mayoría de las constantes de velocidad de reacción hasta donde permite la precisión experimental, dentro de intervalos de temperatura relativamente altos.

$$k_A(T) = Ae^{-E/RT} \quad \text{Ec. (14)}$$

Dónde:

K_A = reacción específica

A = factor preexponencial o factor de frecuencia

E = energía de activación, J/mol o cal/mol

R = constante de los gases cuyo valor es de 8.314 J/mol*K o 1.987 cal/mol*K

T = temperatura absoluta K

Al aplicar nociones logarítmicas la ecuación anterior quedaría de la siguiente forma (Ec. 15):

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ec. (15)}$$

Por lo tanto, la gráfica de la reacción específica K_A contra $1/T$ debe ser una línea recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación [23].

1.3.4.2 Efecto de la Concentración de reactivos

La concentración de los reactivos sobre la rapidez de la reacción es determinada por la dependencia de la rapidez inicial de las concentraciones en un principio. Es preferible medir los datos iniciales según procede la reacción, puesto que disminuyen las concentraciones de los reactivos y entonces resulta difícil medir los cambios con exactitud.

La ley de rapidez expresa la relación de una reacción con la constante de rapidez y la concentración de los reactivos elevados a alguna potencia [19].

La velocidad de la reacción $A + B \rightarrow C + D$ está representada por la cantidad del reactivo A o B, transformado en los productos de reacción en unidad de tiempo, y se representa de la siguiente forma (Ecuación 16):

$$v = -\frac{\Delta n}{\Delta t} \text{ o } -\frac{dc}{dt} \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde Δn es el cambio del número de moles de la reacción sustancia en el período de tiempo Δt y dc es un cambio de concentración infinitamente pequeño en el tiempo dt [24].

Durante una reacción, las concentraciones de los componentes iniciales disminuyen y, en consecuencia, la velocidad total de reacción también se reduce y después de cierto tiempo cae a cero. En este momento, la reacción se detiene porque la cantidad formada de cada componente es la misma que la que se descompone. El sistema está en equilibrio químico representado en la ecuación 17:

$$K_c = \frac{\bar{k}}{\bar{K}} = \left[\frac{c_P^p * c_R^r}{c_A^a * c_B^b} \right]_{\text{equilibrio}} \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde \bar{k} y \bar{K} son las constantes de velocidad de la reacción directa e inversa, y K_c es la constante de equilibrio y es idéntica a la constante de equilibrio termodinámico. Su valor es

independiente de concentración porque las constantes de velocidad \vec{k} y \bar{k} no dependen de esta constante.

Según las concentraciones cinéticas, la reacción no se interrumpe en el equilibrio químico, sino que tiene lugar a las mismas velocidades en ambas direcciones el sistema está en equilibrio dinámico.

La concentración de las sustancias que reaccionan de acuerdo con la reacción está vinculada por las ecuaciones 18-21 de balance de masa:

$$c_A = c_{A0} - ax \quad \text{Ec. (18)}$$

$$c_B = c_{B0} - bx \quad \text{Ec. (19)}$$

$$c_P = c_{p0} - px \quad \text{Ec. (20)}$$

$$c_R = c_{R0} - rx \quad \text{Ec. (21)}$$

La reacción química, se puede resumir en la ecuación 22:

$$c_i = c_{i0} - v_i x \quad i = 1 \ 2 \ \dots \ n \quad \text{Ec. (22)}$$

Donde c_{i0} son las concentraciones iniciales, es decir, concentraciones en el tiempo $t=0$, n es el número de sustancias que participan en la reacción y v_i son los coeficientes estequiométricos, negativos para las sustancias iniciales y positivos para los productos de reacción.

Usando las ecuaciones de balance de masa, la ecuación (23) cinética de una reacción simple se puede escribir en una nueva forma:

$$a \frac{dx}{dt} = k_A (c_{A0} - ax)^a (c_{B0} - bx)^b \dots \quad \text{Ec. (23)}$$

Esto da la ecuación diferencial entre una única variable dependiente x y una variable independiente t . La condición inicial es $x=0$ y tiempo $t=0$.

1.3.4.3 Efecto del Tamaño de la partícula

El tamaño de partícula influye directamente en la velocidad de extracción por diversas razones. Cuanto más pequeño es el grano, mayor es el área de contacto entre el sólido y el líquido, lo que incrementa la velocidad de transferencia de masa. Además, al disminuir el tamaño de partícula, se reduce la distancia que el soluto debe recorrer dentro del sólido, favoreciendo una disolución más rápida.

No obstante, si el material es demasiado fino, la superficie disponible puede no aprovecharse de manera eficiente. Esto se debe a que la circulación del líquido se dificulta, complicando la separación sólido-líquido y el escurrido del residuo. Por ello, se recomienda mantener una distribución estrecha de tamaños de partícula, de modo que cada una requiera un tiempo de extracción similar. Es particularmente importante evitar la generación de excesivo material fino, ya que este puede alojarse en los intersticios de las partículas mayores, obstruyendo el flujo del disolvente [25].

Existen diversas formas de caracterizar el tamaño de partículas irregulares (Figura 3). Por ejemplo, se puede determinar el tamaño de la abertura por la que la partícula pasa (tamaño

de tamiz) o estimar su diámetro equivalente mediante el tiempo de sedimentación en un fluido, expresándolo como el diámetro de una esfera con la misma velocidad de caída (diámetro de Stokes).

Cuando no se requieren mediciones individuales, es posible obtener rangos de tamaño aproximados mediante tamizado. Cuanto más estrechos sean estos rangos, mayor será la precisión en la determinación del tamaño real de las partículas retenidas entre tamices consecutivos. Este método es suficiente para la mayoría de los procesos metalúrgicos, ya que el tamizado es la técnica más común para determinar el tamaño de partícula.

Las dimensiones medidas por métodos ópticos están limitadas a tamaños mayores de 100 μm , mientras que el microscopio electrónico permite determinar tamaños tan pequeños como 0.001 μm . Por su parte, los métodos de sedimentación por gravedad requieren partículas superiores a 1 μm [23].

Para sólidos a granel, como los minerales, se utilizan generalmente tamaños de partícula promedio entre 1 mm y 100 μm (finos), incluyendo fracciones menores a 20 μm (ultrafinos) [26].

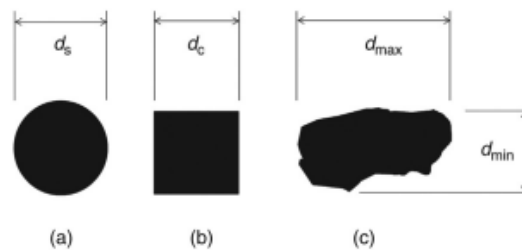


Figura 3. Caracterización del tamaño de las partículas.

1.3.4.4 Efecto del porcentaje de sólidos

La extracción es un proceso para la separación de uno o más componentes a través del contacto íntimo con un segundo líquido inmiscible llamado disolvente. El porcentaje de sólidos es la proporción entre la fase sólida y fluida de la pulpa y se puede expresar como relación líquido-sólido o como gravedad específica. Lo que puede ser perturbador es que estas propiedades dependen del tiempo, y se ven afectadas por las condiciones del agua y el envejecimiento de la densidad de la pulpa de los materiales en la lixiviación.

Para determinar la idoneidad de los procesos de separación por gravedad para un tipo de mineral en particular, se utiliza comúnmente un criterio de concentración [27-29]. El criterio de concentración (CC) se puede definir como se muestra en la ecuación 24:

$$\text{Criterio de concentración} = \frac{SG \text{ de mineral pesado} - SG \text{ de fluido}}{SG \text{ de mineral ligero} - SG \text{ de fluido}} \quad \text{Ec. (24)}$$

Donde SG = gravedad específica (o densidad), y el fluido suele ser agua o aire.

El factor de asentamiento de la forma es la relación de la velocidad terminal de dos partículas de la misma densidad, del mismo tamaño, pero de diferente forma, quedando representado como se muestra en la ecuación 25:

$$\text{Factor de asentamiento de forma} = \frac{V_{T(\text{particula})}}{V_{T(\text{esfera})}} \quad \text{Ec. (25)}$$

Donde V_T = velocidad terminal

La separación de minerales por gravedad se fundamenta en la diferencia en las tasas de sedimentación de las partículas dentro de un fluido.

La velocidad terminal de una partícula esférica sólida que se asienta en un medio líquido puede describirse mediante dos modelos principales: la Ley de Stokes, aplicable a partículas finas, y la Ley de Newton, adecuada para partículas gruesas. Ambas ecuaciones 26 y 27 consideran factores como la densidad de la partícula y el tamaño de la misma, los cuales determinan el comportamiento sedimentario del material [30].

$$V_T = \frac{g(p_S - p_F)d^2}{18\mu} \quad \text{para resistencia viscosa (ley de Stokes)} \quad \text{Ec. (26)}$$

$$V_T = \sqrt{\frac{4g(p_S - p_F)d}{3C_D\rho_F}} \quad \text{para resistencia turbulenta (Ley de Newton)} \quad \text{Ec. (27)}$$

Dónde

g = aceleración gravitacional

ρ_S, ρ_F = densidad de sólido y fluido respectivamente

d = diámetro de partícula

C_D = el coeficiente de arrastre

μ = viscosidad del fluido y

d = diámetro de la partícula (supuestamente esférico)

Se dice que la ecuación de Stokes se aplica a condiciones ideales donde la partícula es esférica y el número de Reynolds es menor que 1. La ecuación de Newton se aplica para números de Reynolds > 1000.

Las fuerzas que actúan sobre una partícula que se asienta en un fluido en condiciones de libre asentamiento son la gravedad, la flotabilidad en el fluido y la resistencia. Por lo tanto quedaría como se muestra en la ecuación 28:

$$m_s a_p = F_g - F_B - F_D = M_s g - M_s \left(\frac{\rho_F}{\rho_S}\right) g - F_D \quad \text{Ec. (28)}$$

Donde

M_s = masa del sólido

$M_s \left(\frac{\rho_F}{\rho_S}\right)$ = masa de fluido desplazada por la partícula

A_p = la aceleración de partículas

F_D, F_g, F_B = las fuerzas de arrastre, gravitación y flotabilidad respectivamente.

Si al dividir la ecuación anterior por la masa del sólido se obtiene la ecuación 29:

$$a_p = \frac{dv}{dt} = g \left(1 - \frac{p_f}{p_s} \right) - \frac{F_D}{M_s} \quad \text{Ec. (29)}$$

La fuerza de arrastre aumenta con el aumento de la velocidad de la partícula y finalmente equilibra las otras fuerzas que actúan sobre la partícula para producir una velocidad constante de caída, la velocidad terminal [31].

La fuerza de arrastre viene dada por la ecuación 30:

$$\frac{F_D}{M_s} = \frac{C_D v^2 A_c \rho_F}{2M_s} \quad \text{Ec. (30)}$$

Dónde

C_D = coeficiente de arrastre

v = velocidad de la partícula

A_C = área de la sección transversal de la partícula

Para una partícula esférica viene dada por la ecuación 31 y 32:

$$M_s = \frac{\pi d^3 \rho_s}{6} \text{ y } A_c = \frac{\pi d^2}{4} \quad \text{Ec. (31)}$$

$$\frac{F_D}{M_s} = \frac{3C_D v^2 \rho_F}{4d\rho_s} \quad \text{Ec. (32)}$$

A bajas velocidades de partícula, para una partícula esférica, C_D viene dado por la ecuación 33:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} = \frac{24\mu}{vd\rho_F} \quad \text{Ec. (33)}$$

Dónde

μ = viscosidad del fluido y

d = diámetro de partícula

Así si sustituimos la ecuación 33 en la ecuación 29 obtiene la ecuación 34:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{g(p_s - p_F)}{p_F} - \frac{18\mu v}{d^2 p_s} \text{ para } Re_p < 1 \quad \text{Ec. (34)}$$

A velocidades más altas, C_D se toma como 0.44 para partículas esféricas y la ecuación 35 quedaría de la siguiente forma:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{g(p_s - p_F)}{p_F} - \frac{(0.44 \times 3)v^2 p_F}{4d p_s} \text{ para } Re_p > 1000 \quad \text{Ec. (35)}$$

1.3.4.5 Efecto del PH

El pH es una propiedad fundamental en medios acuosos y sistemas sólidos-líquidos, ya que influye directamente en la solubilidad, movilidad y especiación de los metales, así como en la estabilidad de las fases minerales. En particular, el pH controla el equilibrio ácido-base en soluciones acuosas y regula fenómenos como la disolución o precipitación de especies metálicas y minerales secundarios.

En medios minerales, el pH afecta significativamente las reacciones superficiales, como la adsorción o desorción de iones metálicos sobre minerales como óxidos de hierro, aluminio o manganeso, así como filosilicatos. En condiciones ácidas, muchos metales pesados tienden a permanecer en solución debido a la mayor solubilidad de sus formas iónicas. Por el contrario, en ambientes neutros a básicos, es común la formación de hidróxidos metálicos insolubles o complejos que favorecen su precipitación o inmovilización [32–35].

La medición del pH del agua o soluciones lixiviantes es esencial en estudios de interacción mineral-líquido, ya que valores extremos de pH pueden promover fenómenos como la corrosión, la disolución mineral acelerada, o la formación de fases secundarias que alteran la movilidad metálica.

De acuerdo con la norma NMX-AA-008-SCFI-2016 [36] el pH se define en términos de la actividad relativa de los iones de hidrógeno en la disolución y es representado por la ecuación 36:

$$pH = -\log a_H = -\log\left(\frac{m_H \gamma_H}{m^\circ}\right) \quad \text{Ec. (36)}$$

Donde

a_H = actividad relativa del ión hidrógeno (en base molar);

γ_H = coeficiente de actividad molar

m_H , = molalidad del ion H^+

m° = molalidad estándar.

La medición del pH se realiza mediante una celda electroquímica y un potenciómetro adecuado (pH-metro). Dado que el equilibrio de disociación del agua depende de la temperatura, es indispensable registrar este valor conjuntamente con el pH, para asegurar la validez de los resultados H [36].

1.6 Antecedentes

En México, la extracción y procesamiento de minerales ha sido una fuente importante de riqueza desde la época colonial. El distrito minero de Zimapán se encuentra ubicado en la zona oeste del estado de Hidalgo, se ha dividido en cuatro áreas mineras: El Carrizal, El Monte, San Pascual Santa Gorgonia y La Luz-La Cruz.

Está ubicado en la confluencia de la quebrada Sierra Madre Oriental y el Cinturón Volcánico Transmexicano y se encuentra en la provincia metalogénica Pb-Zn-Ag. La naturaleza de los minerales en esta región, se encuentran asociados a diferentes minerales sulfurosos tales como pirita, pirrotita, marcasita, entre otros. Muchos de estos minerales son altamente refractarios y no pueden ser satisfactoriamente tratados por cianuración convencional, constituyendo un serio problema, debido a los elevados consumos de cianuro y las recuperaciones limitadas.

En consecuencia, de las actividades que se realizaron se generó la acumulación de residuos mineros o relaves también conocidos como jales. Los relaves se componen de la roca hospedante del suelo, minerales de ganga, minerales no recuperados y productos químicos.

Estos desechos pueden liberar metales y metaloides debido a las altas concentraciones de Pb, As, Cd y Zn contaminan el agua y los suelos. También son considerados como una de las fuentes más importantes de metales y metaloides al medio ambiente [37-39].

Es muy importante que estos residuos mineros se han caracterizados, con la finalidad de encontrar y proponer algunas aplicaciones reales, al respecto, Katrin Matern, *et al.* (2016) realizó la caracterización del residuo de procesamiento de mineral de cromita (COPR), el cual es un residuo peligroso en la India mediante un método de digestión total por microondas modificado, difracción de rayos X en polvo (DRXP) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar sus propiedades químicas y naturaleza mineralógica.

Mediante el uso de digestión por microondas con mezclas ácidas de HNO_3 , H_3PO_4 y HBF_4 , la COPR se disolvió completamente y se encontraron contenidos de elementos similares a los obtenidos por fluorescencia de rayos X. El contenido total de Cr de los dos COPR representó 81 y 74 g kg^{-1} , de los cuales 20 y 13% estaban presentes en la forma carcinógena hexavalente (CrVI).

Los principales desafíos al tratar estos residuos COPR eran mejorar la efectividad del procesamiento del mineral de cromita y prevenir la migración de Cr (VI) a los cuerpos de agua [40].

Por otro lado, Lois K. Ongley, *et al.* (2007), mediante técnicas de análisis determinaron las concentraciones de arsénico de 73 muestras de suelo recolectadas en el valle semiárido de Zimapán, las cuales varían de 4 a 14700 mg As kg^{-1} . Las concentraciones de arsénico en el suelo disminuyen con la distancia a las minas y relaves y montones de escoria y exceden los 400 mg kg^{-1} solo dentro de los 500 m de estas fuentes de arsénico. Las concentraciones de arsénico en el suelo presentan una correlación positiva con las de Cu, Pb y Zn, lo que indica una estrecha relación con las fases minerales características de la región.

Algo de As se asoció con oxihidróxidos de Fe y Mn, esta asociación es menor para las muestras contaminadas que para las no contaminadas. Se encontró muy poco As en las fracciones móviles solubles en agua o intercambiables. Los suelos no están contaminados con arsénico a profundidades superiores a 100 cm por debajo de la superficie. Aunque gran parte del arsénico en los suelos está asociado con fases sólidas relativamente inmóviles, esto representa una fuente de arsénico a largo plazo para el medio ambiente [41].

También se han llevado a cabo varios estudios enfocados a la recuperación de valores metálicos contenidos en minerales o fuentes secundarias como jales entre otros. Uno de esos estudios fue realizado por Ömer E. Kuzugüdenli, *et al.* (1999), quienes mencionan que la lixiviación con cianuro ha sido la técnica más aplicada para recuperar oro durante más de un siglo. Las crecientes preocupaciones ambientales y de salud sobre el uso de cianuro han dado lugar a una legislación de estrictas reglas o prohibiciones, así como a la presión pública contra el uso de cianuro en el procesamiento de oro en todo el mundo. Existe un interés creciente en encontrar nuevas opciones o mejorar los procesos previamente probados por lo que se evalúan las alternativas a la recuperación de oro mediante lixiviación con cianuro [42].

Por otra parte, F. Nava-Alons, *et al.* (2007) realizaron una revisión de los principales métodos de análisis químicos disponibles para el cianuro: volumetría, electrodo específico y destilación, presentando las interferencias y problemas asociados a cada técnica, con el objetivo de interpretar con mayor precisión los resultados obtenidos mediante cada método [43].

Mientras que G. Senanayake, (2008), muestra los datos de concentración por unidad de superficie de las aleaciones de oro, plata y oro-plata basados en la disolución electroquímica o química de discos giratorios o láminas de superficie constante en soluciones de cianuro aireado a temperatura ambiente se analizan sobre la base de la ecuación de Levich. El estado actual del mecanismo de reacción también se revisa y actualiza sobre la base de la distribución de especies y los diagramas de pH potencial, factores estequiométricos y especies químicas provisionales de oro (I), plata (I) y plomo (II) [44].

C.C. Lv, *et al.* (2015), establecieron que el relave de cianuración proveniente de la provincia de Shandong, China. Contení metales valiosos en forma de calcopirita, galena, esfalerita y piritita. Durante la etapa de pretratamiento, se utilizó hipoclorito de sodio alcalino como regulador, comprobando que desempeñaba dos funciones en la pulpa de flotación: actuar como agente oxidante y como regulador de pH. Además, este compuesto oxida el cianuro, eliminando así su efecto negativo sobre el medio ambiente. Como resultado, se obtuvo un concentrado de cobre con una ley de 13.17 % [45].

Posteriormente se llevaron a cabo algunas investigaciones con agentes lixiviantes alternativos al cianuro, entre los que se puede mencionar el realizado por Ata Akcil, *et al.* (2015), quienes reportaron cómo se han desarrollado varios procesos de lixiviación sin cianuro considerando la naturaleza tóxica y los problemas de manejo de éste este reactivo, proponen agentes lixiviantes menos tóxicos como tiourea, tiosulfato, agua regia y yodo.

Asimismo, se refieren al desarrollo de varias tecnologías de reciclaje utilizando métodos de lixiviación para recuperar metales preciosos y valiosos [46, 47].

1.6.1 Implementación del uso de tiourea para la lixiviación de plata

La tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) (TU) es un compuesto orgánico cristalino que se presenta en el sistema rómbico. Sus cristales son solubles en agua, formando soluciones estables en medio ácido capaces de reaccionar con iones metálicos de transición para generar complejos catiónicos estables gracias a la presencia del átomo de azufre en su estructura.

La reacción general (Ec. 61) de complejación con un metal (Me) de valencia v puede representarse como:



Donde M_e es el metal, v es la valencia, TU es la tiourea, x es el número de coordinación estequiométrico y k_f es la constante de formación total.

La tiourea funde a $149\text{ }^\circ\text{C}$, es estable en aire húmedo y su solubilidad aumenta con la temperatura. Es soluble en agua, metanol, etanol, isopropanol, butanol y pentanol, pero insoluble en éter, hidrocarburos clorados, benceno y tolueno.

Su versatilidad le ha permitido aplicaciones en áreas biológicas, medicinales, textiles y farmacéuticas, así como en colorantes, plásticos, resinas sintéticas, vulcanización de caucho, películas fotográficas y regulación de la glándula tiroides.

Su uso como agente lixivante alternativo al cianuro se ha estudiado desde hace décadas. Sin embargo, no es hasta que, Moir (1930s) demostró que, en condiciones ácidas y con oxidantes adecuados, la velocidad de disolución con tiourea era elevada [48, 49]. Sin embargo, su potencial no se explotó de forma industrial hasta finales del siglo XX, siendo especialmente atractiva para minerales refractarios y concentrados de flotación, con potencial aplicación futura en menas de baja ley [50].

Estudios como los realizados por Bruckard, *et al.* (1993) y Celik (2004) han demostrado recuperaciones de oro superiores al 90 % y de plata variables entre 28 % y 96 %, dependiendo de las condiciones de lixiviación y la mineralogía de la muestra [51–53].

En la Tabla 1, se presenta las principales ventajas y limitaciones del uso de tiourea como agente lixivante, las cuales permiten comprender su potencial y restricciones para la recuperación de metales preciosos.

Tabla 1. Ventajas y limitaciones del uso de tiourea como agente lixiviante para metales preciosos [50, 52, 54-65]. Adaptación.

Ventajas	Limitaciones del reactivo
Baja sensibilidad frente a metales básicos considerados como cianicidas (Fe, Pb, Cu, Sb, As, Zn).	Reactivo más costoso que el cianuro
Posibilidad de regeneración y recirculación de la solución lixiviante.	Inapropiada para menas carbonatadas, materiales fuertemente oxidantes o minerales que adsorben el complejo Au/Ag-TU (p. ej., carbón activo, algunas arcillas).
Baja toxicidad y menor riesgo ambiental que el cianuro.	Clasificada como posible sustancia cancerígena.
Alta velocidad de disolución (10 veces superior al cianuro) y elevada selectividad para Ag y Au.	Número bajo de instalaciones que realizan lixiviación con tiourea; por lo tanto, el proceso no se comprende completamente.
Operación en condiciones ácidas sin necesidad de neutralización previa.	Alto consumo debido a su degradación, especialmente a pH superiores a 3.0 y temperaturas mayores a los 40 °C.

Su aplicación exitosa depende del cuidado, optimización y control de pH, potencial redox, concentración y tiempo de lixiviación. Los parámetros críticos para la lixiviación con tiourea, coinciden con diversos autores [48, 50, 66] son: pH entre 1–3, el óptimo 1.4 ajustado con H₂SO₄, potencial redox máximo de 150–500 mV/SHE, concentración de tiourea de 1%, consumo de tiourea de 2 kg/t, y un tiempo de lixiviación de 10-15 min.

Un claro ejemplo es el trabajo de Deschênes, *et al.* (1988) donde estudiaron a detalle la lixiviación de tiourea de plata a partir de un concentrado de calcopirita. Las variables para el sistema de lixiviación, fueron la concentración de tiourea y oxidante (sulfato férrico, peróxido de hidrógeno), pH, temperatura, densidad de la pulpa, prelavado con ácido H₂SO₄ diluido y adición de SO₂. Extracciones máximas de plata por debajo del óptimo las condiciones de lixiviación fueron 85,4% [52, 67].

Por otro lado, Groenewald (1976), al evaluar la viabilidad de la tiourea como agente lixiviante, estudió su comportamiento en presencia de distintos oxidantes. Concluyendo que [68]:

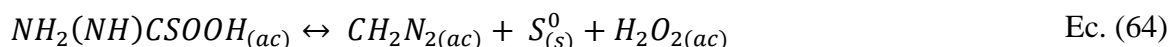
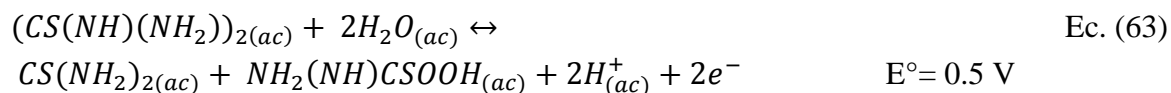
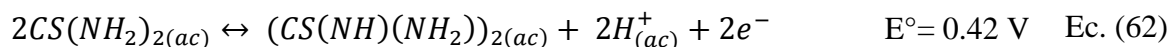
- 1) El ion Fe³⁺ se considera un agente oxidante poco atractivo en cualquier sistema de lixiviación de minerales basado en el uso de tiourea, ya que aunque genera velocidades de disolución altas al inicio de la reacción, esta pronto disminuye a causa de la formación de un complejo muy estable ([FeSO₄(CS(NH₂)₂)⁺], log β_m= 6.64) con la

pequeña diferencia entre los potenciales redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ = 0.771 \text{ V/SHE}$) y del par DFSA/TU ($E^\circ = 0.42 \text{ V/SHE}$), resultando un consumo excesivo de tiourea.

- 2) El peróxido de hidrógeno resultó ser el mejor agente oxidante y favorece velocidades de reacción más altas, a costa de un excesivo consumo de tiourea.
- 3) Cinéticamente, la velocidad de disolución de la tiourea está en función de la concentración de esta y del oxidante.
- 4) Hay bajas recuperaciones de plata, hecho atribuido al compuesto sulfínico que favorece la formación de sales poco solubles y que se precipitan.

Si bien, el uso de tiourea (TU) en procesos de lixiviación involucra la formación de disulfuro de formamidina (FDS, $(\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2))_2$), el cual desempeña un papel clave como agente oxidante en presencia de oxígeno disuelto [69, 70]. De hecho, se ha planteado la hipótesis de que el $(\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2))_2$ podría ser, en realidad, el agente activo responsable de la disolución de metales preciosos en la mayoría de los sistemas lixiviantes que emplean tiourea [68].

El $(\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2))_2$ se forma por la oxidación parcial de la tiourea, tal como se describe en la ecuación (62). Sin embargo, el $(\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2))_2$ es un intermedio químicamente inestable y, como se indica en la ecuación (63), puede sufrir una descomposición para regenerar tiourea y generar un compuesto sulfínico intermedio $(\text{NH})\text{CSOOH}$. Este compuesto, a su vez, según la ecuación (64), se transforma en productos finales como cianamida (CH_2N_2) y azufre elemental (S^0).



La presencia de azufre elemental es particularmente problemática, ya que este tiende a depositarse sobre la superficie de las partículas minerales formando capas pasivadoras que reducen significativamente la velocidad de disolución de la plata y otros metales preciosos. En consecuencia, aunque el FDS cumple inicialmente un rol favorable como oxidante, su inestabilidad y los productos de su degradación representan un factor limitante para la eficiencia global del proceso de lixiviación con tiourea. La velocidad y el alcance de estas reacciones dependen, entre otros factores, del valor de pH, potencial redox y la temperatura [60, 68-72].

El diagrama Pourbaix (figura 4) para el sistema tiourea– H_2O a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (299K) (Preisle et al., 2001; Berger, 1947) muestra la estabilidad relativa de tiourea y sus productos de oxidación,

con un potencial de oxidación de 0.42 V/SHE en una solución que contiene ácido clorhídrico [69, 70].

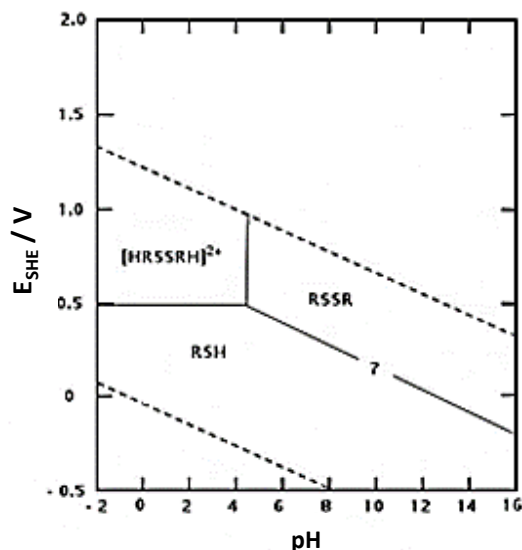
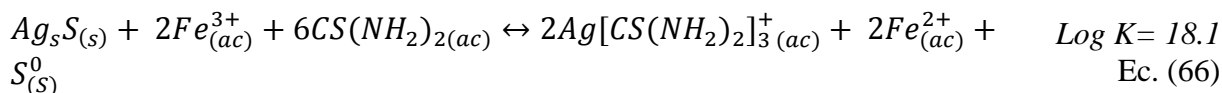
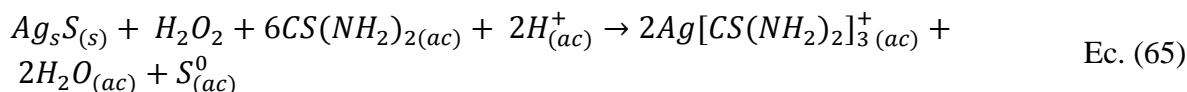
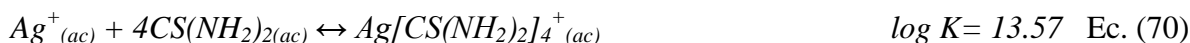
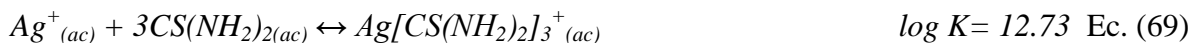
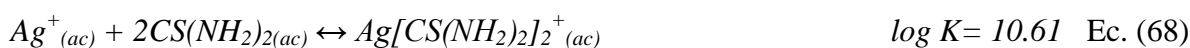


Figura 4. Diagrama de pourbaix para el sistema $[CS(NH_2)_2]^+ - H_2O$ a $25^\circ C$. RSSR= Disulfuro de formamidina, $[HRSSRH]^{2+}$ = Disulfuro de formamidina protonada y RSH= Tiourea.

Por lo general, la plata suele encontrarse en minerales sulfurosos, principalmente en forma de acantita (Ag_2S), la cual puede reaccionar con la tiourea en presencia de agentes oxidantes, tal como se observa en las ecuaciones 65 y 66 [73]:



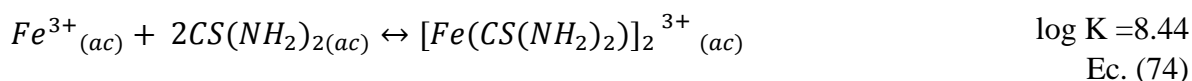
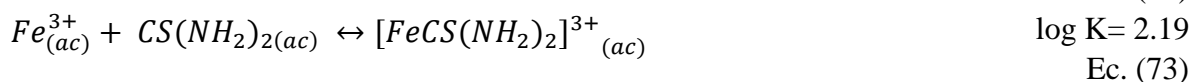
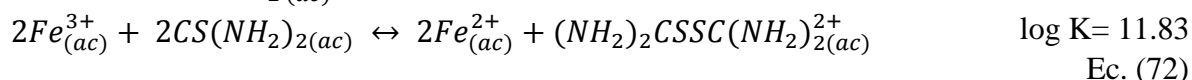
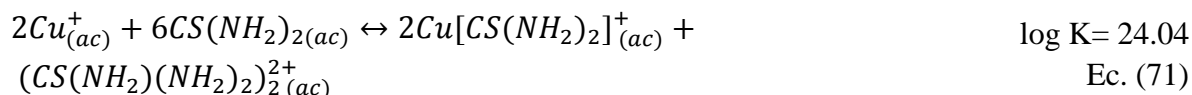
Las reacciones de complejación de plata con tiourea [74] se muestran en las ecuaciones 67-70:



La presencia de iones férricos (Fe^{3+}) y cúpricos (Cu^{2+}) en los sistemas de lixiviación con tiourea resulta particularmente desfavorable, ya que compiten con la plata por la formación de complejos y, al mismo tiempo, catalizan la degradación del reactivo [74, 75]. Diversos

estudios han demostrado que el Cu^{2+} ejerce un efecto oxidante más intenso que el Fe^{3+} (Ec. 71–74) [52, 76].

Groenewald (1976) señaló que, aunque el Fe^{3+} oxida lentamente la tiourea, se puede formar de complejos estables como $[\text{FeSO}_4 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2]^+$, el cual provoca un consumo excesivo del reactivo. En contraste, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se considera un oxidante más eficiente, aunque su uso acelera la degradación de la tiourea [68].



Diversos estudios posteriores han explorado estrategias para mejorar el proceso. Chang et al. (2017) encontraron que la recuperación de plata aumenta con mayores concentraciones de tiourea, reducción del tamaño de partícula y elevación de la temperatura, alcanzando hasta 89.9% bajo condiciones óptimas (75–96 μm , 50 °C, 22 g/L TU, 300 rpm) [77].

Además, la lixiviación asistida por ultrasonido elevó la recuperación al 95%, con energías de activación más bajas que en el proceso convencional [77]. Por su parte, Baláž et al. (2003) demostraron que un pretratamiento mecanoquímico de un concentrado de sulfuro de plata permitió incrementar la extracción de 5% a 90% en apenas 10 minutos, debido a la degradación de la tetraedrita y al aumento del área superficial [78, 51].

La cinética de disolución de la plata con tiourea puede describirse mediante la expresión:

$$-\ln(1 - \varepsilon_{\text{Ag}}) = Kt_L \quad \text{Ec. (66)}$$

En conjunto, la evidencia sugiere que la tiourea constituye una alternativa prometedora a la cianuración, al formar complejos solubles y estables con la plata. Sin embargo, su eficiencia depende críticamente de las condiciones operativas, la elección del oxidante y la presencia de iones que compiten por la complejación o catalizan su degradación.

1.6.2 Implementación de ligandos orgánicos como aditivos en la lixiviación de plata con tiourea

Como se mencionó previamente, la estabilidad de la tiourea en medios ácidos se ve seriamente afectada por la presencia de iones metálicos como Fe^{3+} y Cu^{2+} , los cuales

catalizan su degradación. En este sentido, la combinación de tiourea con otros ligandos orgánicos se ha planteado como una estrategia para mejorar la estabilidad química del sistema y favorecer la disolución selectiva de la plata.

Entre los ligandos orgánicos más estudiados en combinación con la tiourea se encuentran el oxalato, EDTA, citrato y tiosulfato. En la Tabla 2 se presenta una síntesis bibliográfica que recopila los principales resultados obtenidos con estas combinaciones, así como sus efectos en el rendimiento del proceso.

Tabla 2. Comparación de sistemas tiourea con diferentes ligandos orgánicos como aditivos en la lixiviación de plata.

Sistema	Mecanismo de acción	Ventajas	Limitaciones	Referencias
Tiourea-Oxalato	El oxalato actúa como reductor y estabilizador, disminuyendo la oxidación prematura de la tiourea	Incrementa la recuperación de Ag en residuos con alto contenido de azufre; formación de complejos más estables.	Posible incremento en consumo de reactivo bajo condiciones extremas	[79-83].
Tiourea-EDTA	Promueve la formación de complejos con los iones metálicos, principalmente con Fe ³⁺ y Cu ²⁺ , lo que incrementa la estabilidad del sistema.	Mayor estabilidad del sistema; mayor selectividad hacia Ag en matrices complejas	El EDTA puede elevar costos y requiere control del pH	[84, 85]
Tiourea-Citrato	Funciona como buffer y agente complejante en medios ácidos.	Estabiliza TU; evita degradación rápida; útil en residuos con carbonatos	Cinética más lenta en comparación con otros sistemas	[86, 87]
Tiourea-Tiosulfato	La tiourea facilita la complejación inicial y el tiosulfato estabiliza las especies portadoras de plata.	Mejora cinética de disolución; sinergia entre ambos reactivos	Alta sensibilidad a iones Cu ²⁺ que catalizan la descomposición del tiosulfato	[62, 88, 89]

2. Metodología experimental

En este capítulo se presenta la metodología que se llevara a cabo durante el desarrollo del proyecto, describiendo las características del muestreo, técnicas utilizadas en la caracterización química-mineralógica de los residuos, licores de lixiviación, residuos sólidos del proceso de lixiviación, como se puede observar en la Figura 5, que representa el diagrama de flujo experimental.

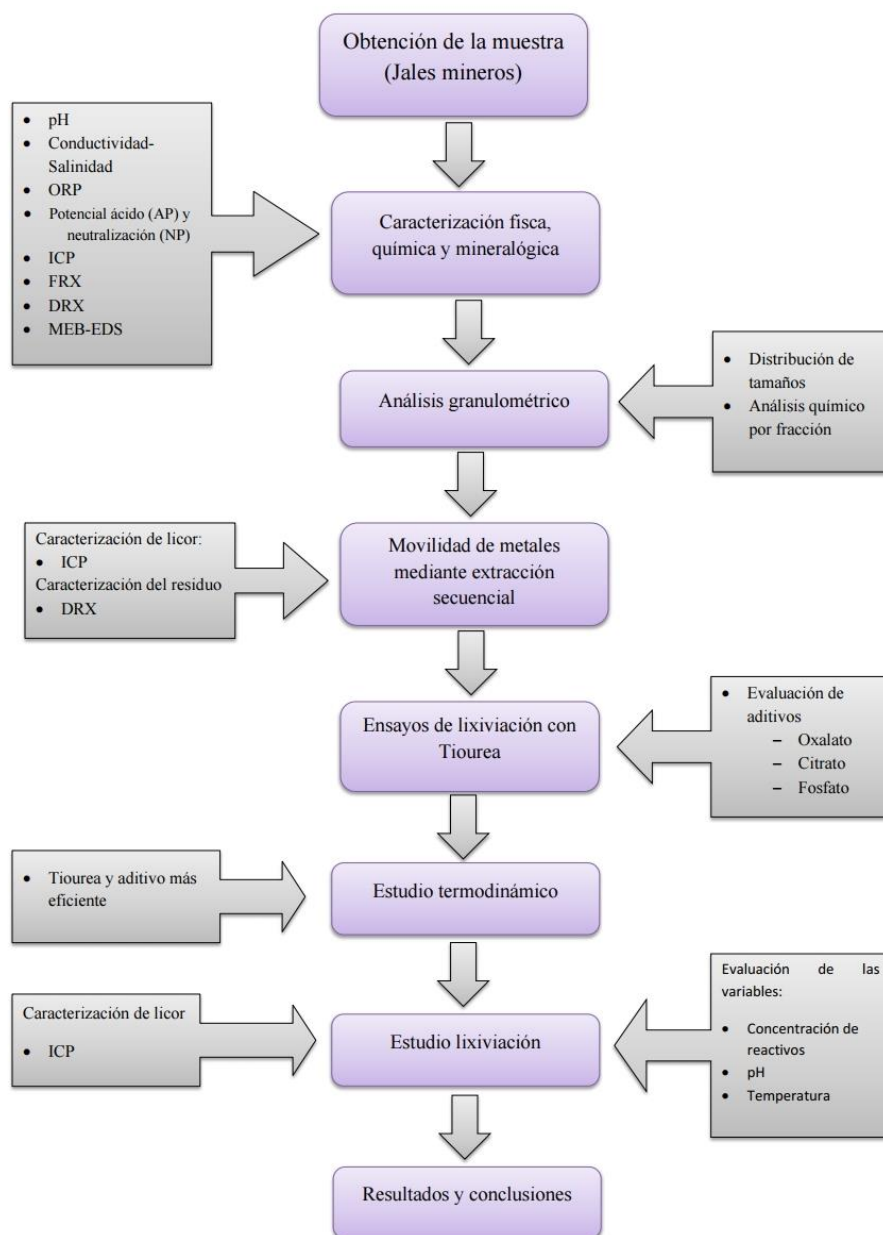


Figura 5. Diagrama de flujo que muestra la metodología a desarrollar en el proyecto.

2.1 Muestreo

La muestra utilizada en la presente investigación fue obtenida de la presa de relaves perteneciente a la planta de beneficio de la mina “El Espíritu”, ubicada en el distrito minero de Zimapán, estado de Hidalgo. Dicha planta se especializa en el procesamiento de minerales mediante el método de flotación, a través del cual se obtienen concentrados de plomo, cobre y zinc como productos principales.

La muestra corresponde a jales generados en dicha planta, los cuales fueron secados a temperatura ambiente, homogeneizados y cuarteados para obtener una porción representativa. Posteriormente, esta muestra fue caracterizada y utilizada para el estudio hidrometalúrgico.

2.2 Metodología para la caracterización física, química y mineralógica del jal

El propósito de esta sección es proporcionar una descripción detallada y completa de las características inherentes presentes en la muestra, así como explorar su naturaleza física, química y mineralógica.

La comprensión detallada de estos aspectos es crucial para evaluar los posibles riesgos ambientales y para desarrollar estrategias efectivas de gestión y mitigación.

2.2.1. Determinación del pH, conductividad, salinidad y potencial óxido-reducción (ORP).

EL pH, la conductividad, salinidad y potencial óxido-reducción, se calcularon de la siguiente manera: en un vaso de precipitado de 100 ml, se agregaron 5 g de la muestra con 50 ml de agua desionizada, posteriormente fue colocada en una parrilla de agitación. Con el propósito de mantener las partículas suspensión, se empleó un agitador magnético a 600 rpm. Finalmente la mezcla fue filtrada, el licor resultante se recogió para medir el pH, conductividad, salinidad y potencial óxido reducción utilizando un medidor de pH/conductividad de mesa Orion® Star A325 previamente calibrado. El estudio se realizó por triplicado y se promedió.

2.2.2 Análisis químico por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplado por Inducción (ICP)

La espectrometría comprende un conjunto de técnicas analíticas que utilizan la interacción de la luz con la materia para determinar concentraciones químicas, ya que el analito puede experimentar procesos de absorción, emisión o luminiscencia [90–93].

Una de las técnicas más empleadas es la espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP), utilizada para determinar la concentración elemental de una amplia variedad de muestras en solución. Su principal ventaja radica en la capacidad de analizar simultáneamente múltiples elementos en una sola muestra y en periodos relativamente cortos.

En esta técnica, la muestra líquida se introduce de forma continua en un sistema de nebulización que genera un aerosol. Este aerosol es transportado por un flujo de argón

hacia la antorcha del plasma, el cual es acoplado inductivamente mediante radiofrecuencia. En el plasma, las altas temperaturas permiten la atomización e ionización de los analitos, generando espectros de emisión atómica con líneas características para cada elemento. Posteriormente, estos espectros se dispersan mediante una red de difracción y un detector sensible a la luz mide la intensidad de las líneas espectrales. Finalmente, la información obtenida es procesada por un sistema informático.

El equipo empleado consiste en una fuente de ionización de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) acoplada a un espectrofotómetro de emisión óptica (OES). Para el análisis químico elemental de los residuos se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer modelo 8300, realizando cada determinación por triplicado para asegurar la precisión y reproducibilidad de los resultados.

2.2.3 Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) se empleó debido a su capacidad para identificar y cuantificar prácticamente todos los elementos de la tabla periódica, abarcando desde sodio hasta uranio, incluidos elementos electronegativos como cloro, fósforo, azufre, bromo e yodo [94, 95].

En esta técnica, la muestra se expone a un haz primario de Rayos X que induce la emisión de un haz secundario de Rayos X fluorescentes, característico de los elementos presentes. El espectrómetro utilizado consta de tres secciones principales, encargadas de la excitación, dispersión y detección de la radiación, lo que permite un análisis preciso. Esta metodología resulta especialmente útil para la caracterización de materias primas y el control de procesos extractivos, ya que puede aplicarse a una amplia variedad de muestras.

El estudio se llevará a cabo de forma cualitativa y cuantitativa, con el objetivo de determinar la concentración de cada elemento y clasificarlo como mayoritario, minoritario o traza. Para ello, se empleará un equipo portátil Bruker, modelo Titan S1, provisto de espectro-membranas de la marca Chemplex

2.2.4 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

Este método consiste en el bombardeo de rayos X a una muestra para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. La preparación de la muestra involucra una disminución en tamaño para después ser compactada y acoplada a un dispositivo giratorio con el objetivo de orientar los granos en distintas direcciones.

Esta técnica se basa en que cada fase cristalina tiene un espectro de difracción característico. El haz de rayos X incide sobre la muestra, cuando se satisface la condición de Bragg para determinadas muestras y el haz es difractado al detector donde la información obtenida se refiere únicamente a la composición mineralógica [96, 97].

Para el análisis de los polvos minerales se utilizará un difractómetro de rayos X marca INEL modelo EQUINOX 2000 con una radiación de Co-Ka1 (1.789010 Å), el cual operará bajo las siguientes condiciones 30 mA y 20 KV, voltaje de 220 V y resolución de 0.095 FWHM.

2.2.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite observar las muestras a niveles de aumentos muy superiores con respecto a la microscopía óptica, además la profundidad de campo es excelente lo que la convierte en una técnica fundamental para la caracterización de la morfología y la superficie de las partículas [97]. Por otra parte, los dispositivos de microanálisis de rayos X (EDS) acoplados permiten identificar la composición de las fases en la muestra.

El microscopio electrónico implementado para el presente estudio fue de la marca JEOL, modelo JSM-6610LV. Durante el análisis se empleó un tamaño spot de 10^{-2} a 10^{-5} Å y un voltaje de aceleración de 30 kV. Para la observación de las partículas se utilizó un detector de electrones retrodispersados (BSE), lo que permitió obtener imágenes con buen contraste composicional. Además, mediante Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), equipada con un detector Thermo, fue posible identificar de manera semicualitativa la composición química de las fases presentes en la muestra.

Para la preparación de las muestras se realizó en resina epóxica, las cuales fueron desbastadas y pulidas hasta acabado espejo, finalmente se recubrieron con una capa de carbono para hacerlas conductoras y poderlas observar al microscopio electrónico.

2.3 Metodología para el análisis granulométrico

El análisis granulométrico se puede definir como la relación de porcentajes de la muestra en función del tamaño de sus partículas los cuales pueden ser determinados por tamizado [98]. (98)

En la técnica se implementa una serie de recipientes cilíndricos con mallas de diferentes tamaños (tamices), los cuales son colocados de mayor a menor apertura.

Estos tamices son normalizados por la American Society of Testing Materials (ASTM) y el proceso reside en situar la muestra en la parte superior del juego de tamices, posteriormente se realiza el vibrado que puede ser de manera manual o mecánica, lo que genera que las partículas queden retenidas en los diferentes tamaños de mallas.

Para el presente estudio se va a utilizar una muestra de 100 gramos y se colocará en la serie de tamices propuestos, los cuales estarán dispuestos de mayor a menor abertura de malla, con la finalidad de conocer la distribución de las partículas presentes en los residuos mineros, posteriormente se utilizará un gramo de muestra de cada peso retenido para llevar a cabo la digestión en medio ácido y su posterior análisis por ICP, y de esta manera conocer

los contenidos de valores metálicos en cada tamaño de partícula. Cabe mencionar que el análisis se realizó por vía húmeda tal como se menciona en la norma M-MMP-2-02-020/18 (99).

2.4 Metodología para la extracción secuencial

Para evaluar la movilidad de la plata (Ag) y de los elementos comúnmente considerados como “cianicidas” (Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca), se aplicó un procedimiento de extracción secuencial selectiva, técnica ampliamente utilizada para estudiar la especiación de elementos en suelos, sedimentos y residuos mineros [100-104]. Este método tiene como finalidad simular la liberación de elementos potencialmente tóxicos (EPT), permitiendo analizar su movilidad y bioaccesibilidad. La metodología empleada se basó en el protocolo descrito por Parviainen (2009) [105], con las modificaciones propuestas por Ruiz-Sánchez et al. (2023) [106].

En este estudio, la extracción se desarrolló de manera secuencial en cinco etapas consecutivas:

- Etapa 1. Se pesaron 20 g de relave y se agitaron en 1 L de agua desionizada a temperatura ambiente durante una hora, con el objetivo de solubilizar minerales fácilmente disueltos en agua, como el yeso.
- Etapa 2. El residuo sólido se trató con 0.5 L de una solución tampón preparada con ácido acético (0.15 mol) y acetato de sodio (0.26 mol) a pH 5, agitándose durante seis horas a temperatura ambiente. Esta etapa permitió la liberación de iones adsorbidos o intercambiables, asociados principalmente a carbonatos.
- Etapa 3. Los residuos obtenidos se expusieron a 0.4 L de oxalato de amonio 0.2 mol (pH 3), agitándose durante una hora a temperatura ambiente. Este tratamiento favoreció la disolución de fases amorfas de Fe(III), como schwertmannita, ferrihidrita, goethita, jarosita, así como óxidos de manganeso.
- Etapa 4. Se aplicó nuevamente oxalato de amonio a pH 3, pero bajo condiciones más agresivas (80 °C durante dos horas), lo que permitió disolver remanentes de precipitados de Fe(III) y óxidos cristalinos de Fe(II), como magnetita y hematita.
- Etapa 5. Los residuos de la etapa anterior se sometieron a un tratamiento oxidante con 15 g de clorato de potasio, 0.3 L de HCl concentrado y 0.2 L de HNO₃, calentados a 90 °C en baño María durante 20 minutos, con el fin de disolver sulfuros primarios y secundarios.

En cada etapa se realizó una filtración cuidadosa para evitar la pérdida de fracciones sólidas no disueltas. Los licores obtenidos fueron analizados por ICP con el propósito de cuantificar las concentraciones de los elementos de interés. Los residuos sólidos recuperados se secaron en una estufa a 60 °C durante 24 h, y posteriormente se tomó una fracción representativa de aproximadamente un gramo de cada etapa, para su análisis mineralógico mediante DRX.

2.5 Experimentos de Lixiviación

2.5.1 Reactivos y equipo experimental

Para los experimentos de lixiviación, se utilizaron los siguientes reactivos: tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y fosfato de sodio (Na_3PO_4) como agentes complejantes. El pH se reguló mediante ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%) e hidróxido de sodio (NaOH). Todos los reactivos fueron de grado analítico, y se empleó agua desionizada ultrapura ($18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

Las pruebas de lixiviación se realizaron en un reactor de vidrio Pyrex de 0.5 L, provisto de cuatro bocas destinadas a la instalación del impulsor, sensor de temperatura, electrodo de pH y electrodo de ORP (Figura 6). El reactor se colocó sobre una placa de agitación con control automático de temperatura, lo que garantizó la operación en condiciones isotérmicas. Para mantener una suspensión completa de las partículas y favorecer una mezcla homogénea que asegurara la interacción simultánea de todos los componentes, se empleó un sistema de agitación magnética.

El pH y la temperatura se midieron con un electrodo combinación pH/ATC (Ultra Triode, Thermo Scientific Orion, modelo 8302BNUMD-ROSS), mientras que el potencial redox (ORP) se determinó con un electrodo Epoxy Sure-Flow (Thermo Scientific Orion, modelo 9678BNWP). Todos los valores de ORP se reportaron con respecto a un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).

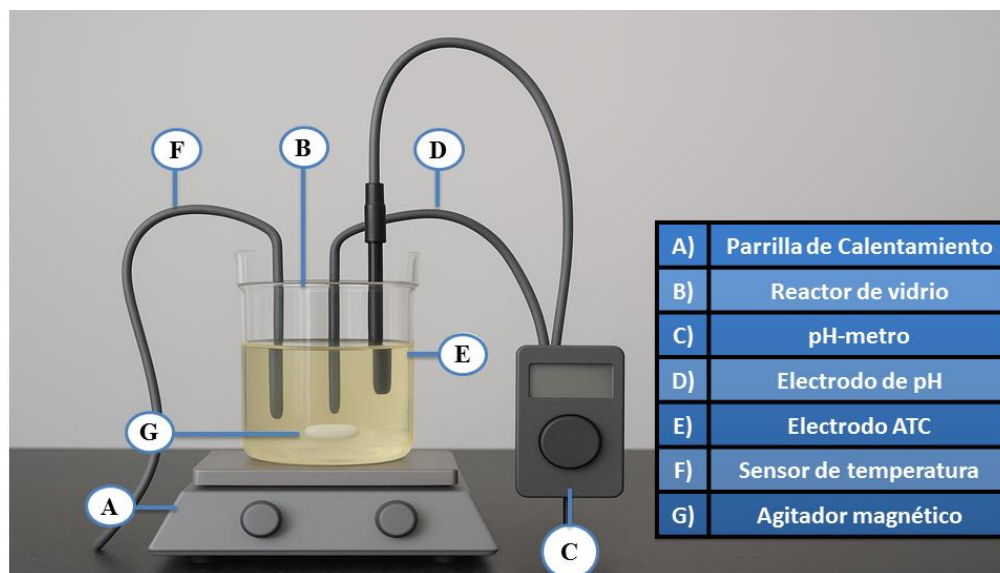


Figura 6. Esquematzación del sistema empleado en las pruebas de lixiviación.

2.5.2 Procedimiento experimental en la lixiviación

2.5.2.1 Ensayos de lixiviación

Con el propósito de evaluar el efecto de la tiourea en el sistema de lixiviación, se optó por analizar exclusivamente la fracción de tamaño de partícula -53+37 μm . Esta selección se realizó con el fin de obtener una muestra representativa que contenga una concentración más elevada de los metales conocidos como cianicidas (Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca) (ver apartado 3.2) en comparación con la plata.

Para esta prueba, se agregaron 0.13 mol de tiourea, 10 g de la muestra, 0.5 L de agua desionizada. Para no generar turbulencias desfavorables se implementó una velocidad de agitación (ω) de 600 min^{-1} . Conforme a lo analizado en los antecedentes, se consideró una temperatura de 25°C y un pH de 2. El tiempo de reacción fue de 4 horas. Para regular el pH se utilizó H_2SO_4 concentrado.

Posteriormente, se evaluó el uso de oxalato, citrato y fosfato como aditivos para mejorar la eficiencia del proceso. Las condiciones de ensayo fueron: $[\text{TU}] = 0.13 \text{ mol}$, $[\text{Ox}]/[\text{Cit}]/[\text{Fosfato}] = 0.26 \text{ mol}$, $\text{pH} = 2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 0.5 \text{ L}$, $m = 10 \text{ g}$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula -53+37 μm y 4 h de reacción.

El seguimiento de la reacción se realizó mediante la extracción de alícuotas de 10 mL en distintos intervalos, definidos según la duración de cada ensayo. Cada alícuota fue filtrada con papel Whatman sin ceniza No. 40, separando los sólidos del licor. La evolución de la lixiviación se evaluó mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-OES), técnica que permitió identificar y cuantificar con alta precisión los elementos liberados.

El porcentaje de lixiviación se calculó con la Ec. (15) [107, 108].

$$X_m = \frac{C_E \cdot V}{M \cdot x} \times 100 \% \quad \text{Ec. (15)}$$

Donde C_E es la concentración del elemento medida por ICP-OES (mg/L) en el reactor de lixiviación, V es el volumen total de solución (L), x es la fracción de masa del metal (%), M es la masa del polvo utilizada durante la lixiviación (g).

2.5.3 Estudio termodinámico (Diagramas de pourbaix)

Los diagramas de Pourbaix se construyeron con el software Hydra-Medusa [109] para los elementos de interés (Ag, Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca), con el objetivo de establecer un marco de referencia sobre la interacción de la tiourea con el aditivo orgánico más favorable. Este análisis sirvió como guía para el estudio de lixiviación. Las concentraciones utilizadas corresponden a la composición metálica promedio calculada en la Sección 3.2.

2.5.4 Estudio de lixiviación

La preparación de las soluciones se realizó agregando los reactivos al agua desionizada en el siguiente orden: aditivo, ácido sulfúrico (para regular el pH) y tiourea (en sus concentraciones correspondientes). Una vez estabilizado el pH, se incorporó la muestra de jales y se inició el conteo del tiempo de reacción.

En la Tabla 4 se presentan los parámetros y condiciones analizadas durante el proceso de lixiviación. El monitoreo y seguimiento de la solución, así como el cálculo del porcentaje de lixiviación, se efectuaron conforme al procedimiento descrito en el apartado 2.2.2.1.

A partir de los resultados experimentales, se calcularon las curvas de disolución de plata, así como de los metales denominados “cianicidas” (Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca), con el fin de evaluar el comportamiento de cada variable en las pruebas iniciales.

Tabla 3. Parámetros y condiciones experimentales a desarrollar en la presente investigación.

Parámetros	Condiciones experimentales
Tiourea [mol]	0, 0.033, 0.13, 0.26, 0.39
Aditivo [mol]	0.065, 0.13, 0.26 y 0.39
pH	1, 1.5, 2, 3
Temperatura (°C)	25, 30, 40 y 50°
Velocidad de agitación (min^{-1})	600
V (L)	0.5
Radio de partícula (r_o) (μm)	-53 +37
Time (min)	60 minutos
Muestra (g)	10

3. Análisis de Resultados y Discusión

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el presente trabajo; implementando la metodología, parámetros y técnicas mencionadas en el capítulo 2.

3.1 Caracterización Física, Química, Mineralógica del Jal

En el siguiente apartado, se presentan la información obtenida mediante diferentes técnicas de caracterización que permiten cuantificar los elementos y determinar las diferentes especies que conforman la muestra del Jal.

3.1.1. Análisis de pH, conductividad, salinidad, potencial óxido-reducción (ORP), potencial de neutralización (NP) y potencial ácido (AP).

Antes de someter el jal a procesos de lixiviación, es necesario conocer las condiciones físicas en las que viene la muestra. En la tabla 4 se muestran los resultados de cada una de las pruebas, así como el promedio; obteniendo un pH de 7.72, el grado de conductividad es de 2140 $\mu\text{s}/\text{cm}$, la salinidad es del 0.10% y el potencial óxido-reducción (ORP) es de 133 mV. De acuerdo con la norma NOM-021-SEMARNAT-2000 [110] la muestra del relave se clasifica como medianamente alcalina y salina.

Posteriormente se calculó del NP y AP, el procedimiento se muestra en el Apéndice A. Como resultado se observó que el grado de efervescencia fue fuerte, no obstante, al adicionar la cantidad de HCl al tiempo indicado en la tabla A1, la muestra presentó una sobresaturación. Por ende se tuvo que repetir la prueba agregando solamente un 1 ml durante todo el proceso. Como resultado se obtuvo que el potencial de neutralización fue de 116.5 g CaCO_3 /kg (tabla 5).

Tabla 4. Parámetros físicos de la muestra inicial: pH, conductividad, salinidad y potencial óxido-reducción (ORP).

Datos:	pH	Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Salinidad %	ORP (mV)
Prueba 1	8.69	2100.00	0.10	141.00
Prueba 2	7.30	2160.00	0.10	122.00
Prueba 3	7.16	2160.00	0.10	136.00
Promedio:	7.72	2140.00	0.10	133.00

Como resultado de agregar 0.25 ml de HCl al 25% v/v para el cálculo del NP se observó que el grado de efervescencia fue fuerte, lo que indica la presencia importante de especies alcalinas como la calcita (CCaO_3) y microclina ($\text{Al}_{1.03}\text{K}_{0.986}\text{Na}_{0.014}\text{Si}_{2.97}\text{O}_8$) las cuales se muestran en la sección 3.1.4 y 3.1.5. En ese sentido, el potencial de neutralización fue de 116.5 g CaCO_3 /kg (Tabla 6). Además, el contenido de piritita determinado por los métodos químicos (Tabla 5) muestra resultados comparables con una diferencia de aproximadamente el 1%. Esta discrepancia podría atribuirse a la mayor agresividad del agua regia, que puede disolver una mayor cantidad de hierro o a la heterogeneidad de la muestra. Sin embargo, es importante destacar que la muestra contiene al menos un 8% de

pirita. Como resultado de ello el potencial de acidez calculado fue de 140 g CaCO₃ /kg (Tabla 6).

La relación NP/AP fue de 0.83 (Tabla 6), de acuerdo con la norma (NOM-141-SEMARNAT-2003) [111] los jales tienen potencial generador de drenaje ácido por lo que es importante estudiar la disolución de metales y establecer una manera de aprovechar estos residuos materia prima y después agregar algún agente neutralizante (CaCO₃, Ca(OH)₂, CaO, Al(OH)₃, Na₂CO₃ o NaOH) (Ilhwan Park, 2019) [112].

Tabla 5. Análisis del contenido de pirita presente en los relaves, mediante métodos químicos.

Contenido de hierro (%)			
Agua regia	HCl	Hierro pirítico	Contenido de pirita (%)
4.3	0.6	3.8	8.1
HNO ₃	HCl	Hierro pirítico	Contenido de pirita (%)
3.9	0.6	3.3	7.1

Tabla 6. Relación del potencial de neutralización y potencial de acidez.

Parámetro	Valor
NP (g CaCO ₃ /kg)	116.5
AP (g CaCO ₃ /kg)*	140
Relación NP/AP	0.83
*Estimación considerando 8.1% FeS ₂ obtenido por método químico.	

3.1.2 Análisis por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP)

En la tabla 7 se muestran los resultados de cada una de las pruebas realizadas a la muestra representativa, así como el promedio en g·t⁻¹ y en porcentaje. Como se mencionó en la metodología los experimentos se realizaron por triplicado para detectar la concentración de los elementos Ag, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, Ti, As, Sb, Ca, Tl y Zn.

Los resultados indican que el contenido promedio de Plata es 68.93 g t⁻¹. Este valor es atractivo para el estudio y tratamiento de la muestra. Por otra parte el análisis químico indica que el Hierro (5.95%), Plomo (0.27%), Magnesio (0.20%), Manganeso (0.12%), Arsénico (0.62%), Calcio (2.35%), Zinc (2.07%) y Cobre (0.05%), son de los elementos con mayor abundancia. Mientras que el Níquel (7.77 g·t⁻¹), Titanio (51.83 g·t⁻¹), Antimonio (100.83 g·t⁻¹) y Talio (12.03 g·t⁻¹) se encuentran presentes en menor cantidad.

Tabla 7. Composición química del jal de la mina “El Espíritu” determinada por ICP.

Elemento	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Contenido promedio en g·t ⁻¹	Contenido promedio en %
Ag	66.70	65.80	74.30	68.93	--
Cu	506	464.3	503.9	491.40	0.05
Fe	61140	58100	59310	59516.67	5.95
Pb	385.1	3128	4601	2704.70	0.27
Mg	2002	2107	2002	2037.00	0.20
Mn	1183	1198	1192	1191.00	0.12

Ni	8.1	8.2	7	7.77	--
Ti	41.7	62.5	51.3	51.83	--
As	6771	5708	6055	6178.00	0.62
Sb	93.6	100.8	108.1	100.83	0.01
Ca	9465	31340	29650	23485.00	2.35
Tl	10	12.3	13.8	12.03	--
Zn	21780	19940	20300	20673.33	2.07

3.1.3 Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Los resultados cuantitativos obtenidos por la técnica de Fluorescencia de Rayos X, se describen en la tabla 8, donde se distinguen los elementos mayoritarios (Fe, S, Ca, Mg, Zn, Si, Al, Pb y As) y los minoritarios (K, Mn, Cu, Ti, Cd, Co, Sb, Zr, Sr, Ag y Hg).

Tabla 8. Elementos mayoritarios y minoritarios presentes en el Jal.

Elemento	Concentración en %	Elemento	Concentración en g·t ⁻¹
Fe	30.33 ± 0.06	K	3853 ± 51
S	29.24 ± 0.04	Mn	2865 ± 82
Ca	13.52 ± 0.02	Cu	1365 ± 66
Mg	5.29 ± 0.27	Ti	475 ± 2
Zn	5.06 ± 0.02	Cd	360 ± 51
Si	4.69 ± 0.04	Co	241 ± 87
Al	1.49 ± 0.06	Sb	178 ± 6
Pb	1.29 ± 0.01	Zr	94 ± 5
As	1.05 ± 0.01	Sr	73 ± 4
		Ag	52 ± 3
		Hg	32 ± 11

3.1.4 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

La mayoría de los jales al ser materias secundarias, muestran una mineralogía variable. En la figura 7 se muestra el difractograma obtenido por la técnica de DRX. Para la identificación de los picos se utilizó el software Match 3 con base de datos “Crystallography Open Database” (COD) Inorganic. Las especies mineralógicas identificadas fueron Piritita (FeS₂) [96-901-3070], Esfarelita (Zn_{0.66}Fe_{0.34}S) [96-901-1234], Yeso (CaSO₄·2H₂O) [96-901-3169], Calcita (CaCO₃) [96-901-5067], Dolomita (Ca_{1.08}Mg_{0.92} C₂O₆) [96-900-4929], Calcita con manganeso (Ca_{0.936}Mg_{0.064}CO₃) [96-900-1298] (especie que se formó debido a un proceso metamórfico ajustando su composición química y estructura cristalina que bajo ciertas condiciones como la temperatura, presión o alguna actividad química por fluidos modifican la roca original [113, 114]), Cuarzo (SiO₂) [96-900-5018], Cerusita (PbCO₃) [96-901-3804] y Microclina (AlKO₈Si₃) [96-900-0702]. La ausencia de las fases de la plata se puede atribuir a las bajas concentraciones que tiene la muestra en comparación con las especies mayoritarias.

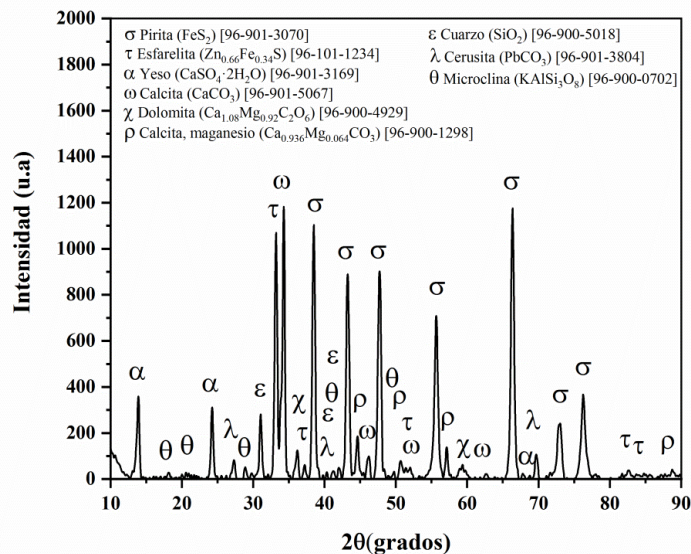


Figura 7. Difractograma del jal de la mina El Espíritu (especies mineralógicas mayoritarias) con el difractor de rayos X marca INEL modelo EQUINOX 2000 con una radiación de Co-Ka1 (1.789010 Å).

3.1.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).

Para confirmar y determinar la composición aproximada de los minerales presentes en la muestra, se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en conjunto con Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) acoplado al mismo equipo.

Cabe destacar que, en el espectro de EDS, las letras K, L y M hacen referencia a los diferentes niveles electrónicos internos de los átomos, los cuales emiten radiación característica al ser excitados por el haz de electrones, permitiendo así la identificación cualitativa de los elementos presentes.

En la figura 8, se muestra un mapa obtenido mediante electrones secundarios, donde se identificaron los minerales mayoritarios, incluyendo Pirita (FeS_2) (en azul), Esfalerita (ZnS) (en rojo) y Arsenopirita (FeAsS) (en verde), todos pertenecientes a la familia de los sulfuros. Las dos primeras especies también fueron identificadas mediante la técnica de difracción de rayos X.

Posteriormente, mediante un análisis puntual, se tomaron diversas micrografías. Como se observa en la micrografía de la figura 9, se encontró un asociado metálico que incluía cuatro especies minerales relacionadas con el contenido de hierro y plomo. La primera en ser reconocida fue la pirita (FeS_2), seguida de la wustita (FeO), galena (PbS) y cerusita (PbCO_3). En la figura 10 se presentan los análisis EDS de rayos X.

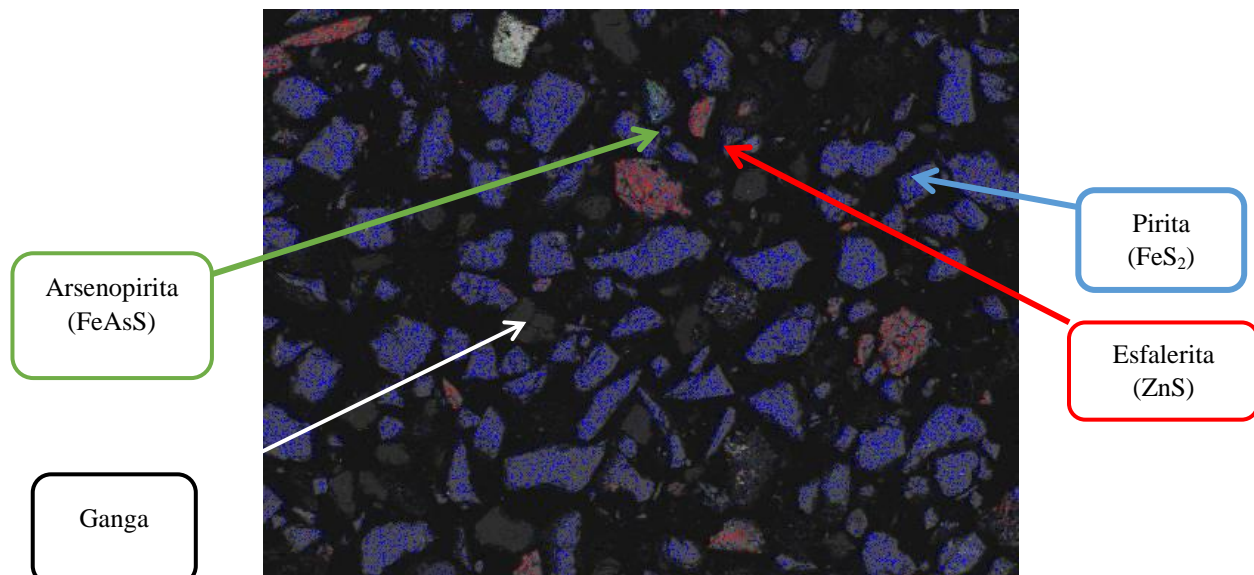


Figura 8. Pirita (FeS₂) identificada con color azul, en rojo tenemos la Esfalerita (ZnS), Arsenopirita (FeAsS) color verde y el resto son minerales tipo ganga.

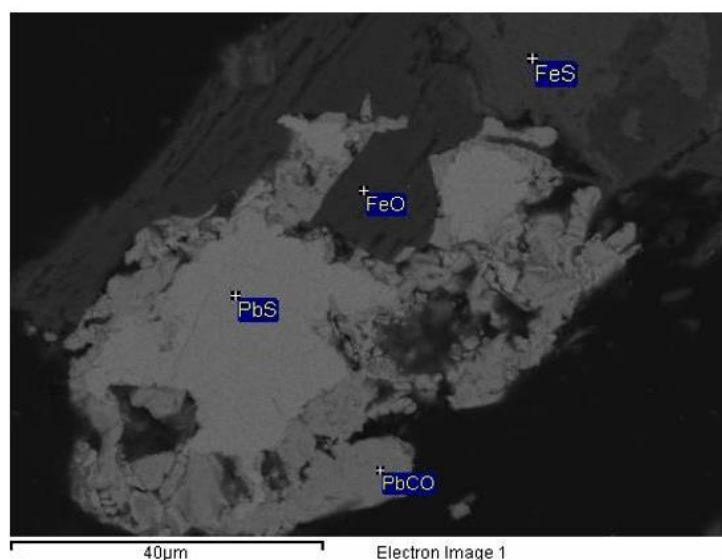


Figura 9. Micrografía obtenida mediante electrones retrodispersados de las especies de hierro y plomo identificadas en la muestra en polvo.

Es notable la oxidación de los sulfuros galena a cerusita y pirita a wustita, inducida por el cambio de pH en la superficie del mineral. Este fenómeno ejemplifica la oxidación e intercambio iónico que pueden experimentar los diferentes sulfuros cuando están expuestos a diversos agentes ambientales, generando la formación de drenaje ácido, caracterizado por altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos y bajos valores de pH [106].

Asimismo, se aprecia a un sulfuro de Zn y Fe conocido como marmantita (ZnFe)S (figura 11), el cual es un tipo de esfalerita [114] y concuerda con lo identificado en los estudios realizados por DRX, además de ser una de las especies mayoritarias.

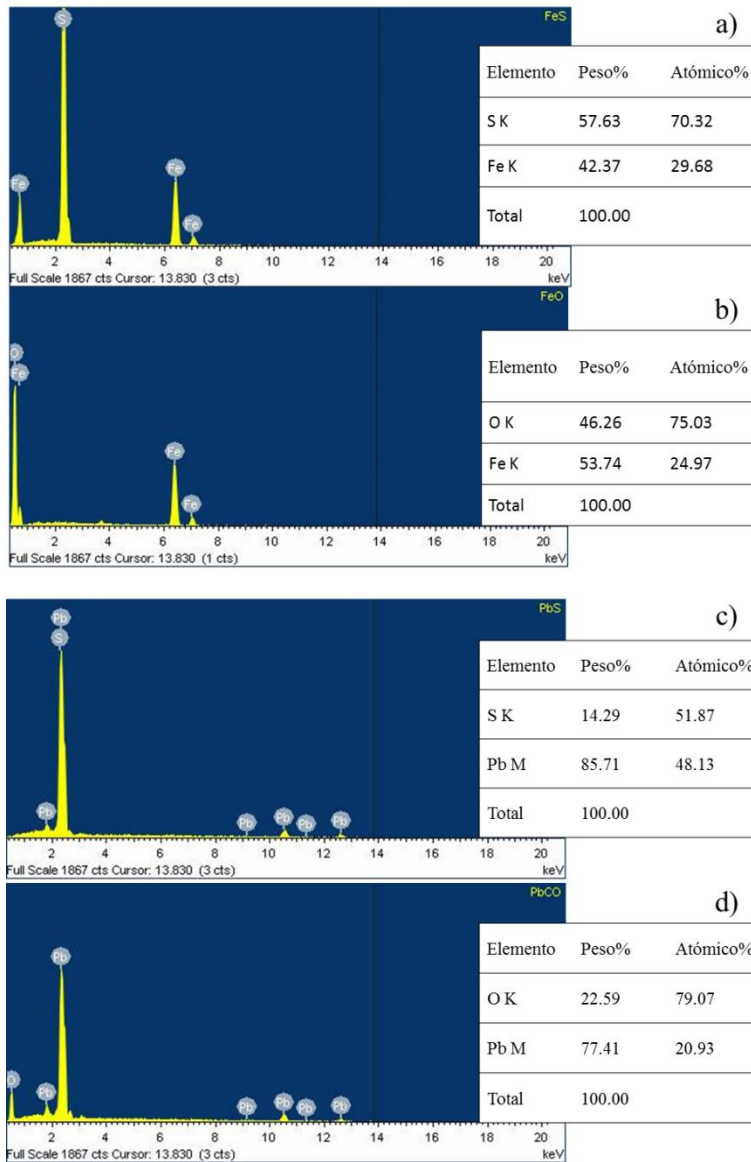


Figura 10. Análisis de Energías Dispersivas de las especies minerales relacionadas con el contenido de hierro y plomo (A) Pirita (FeS_2). (B) Wustita (FeO). (C) Galena (PbS). (D) Cerusita (PbCO_3).

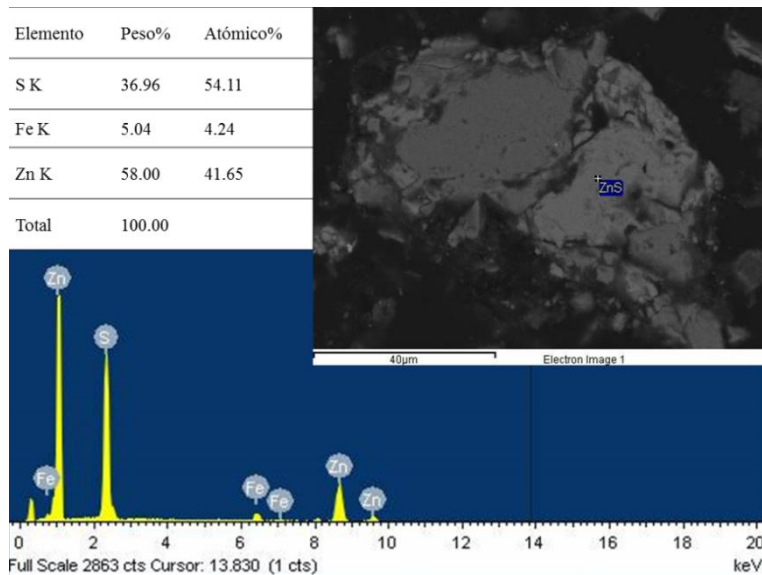


Figura 11. Marmantita (ZnS). Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.

En la figura 12, se reconoce la presencia de un mineral identificado como arsenopirita (FeAsS), el cual es considerado como la principal mena de arsénico. La micrografía, fue tomada a los 100 µm.

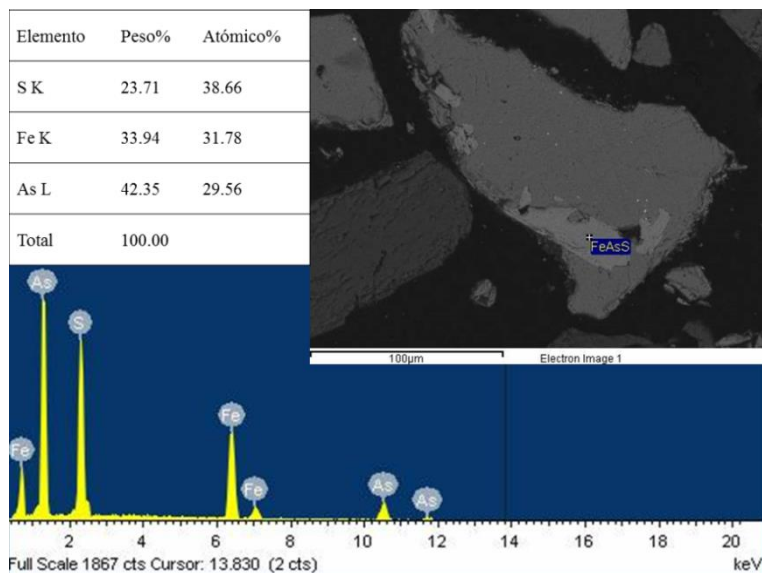


Figura 12. Arsenopirita (FeAsS). Micrografía obtenida a los 100 µm por electrones retrodispersados. Espectro de energías dispersivas de rayos X de la Arsenopirita.

En la figura 13, de acuerdo con la composición elemental obtenida por EDS, se puede inferir que la partícula señalada corresponde a una sulfosal de plata, conocida como miargirita (AgSbS_2), con un tamaño aproximado de 8 µm, según la micrografía registrada [115]. Asimismo, en la Figura 14 se identificó otra sulfosal de plata, polibasita

$((\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11})$, la cual suele encontrarse en depósitos con presencia de plata y asociada a minerales como galena, cuarzo, calcita o calcopirita [116].

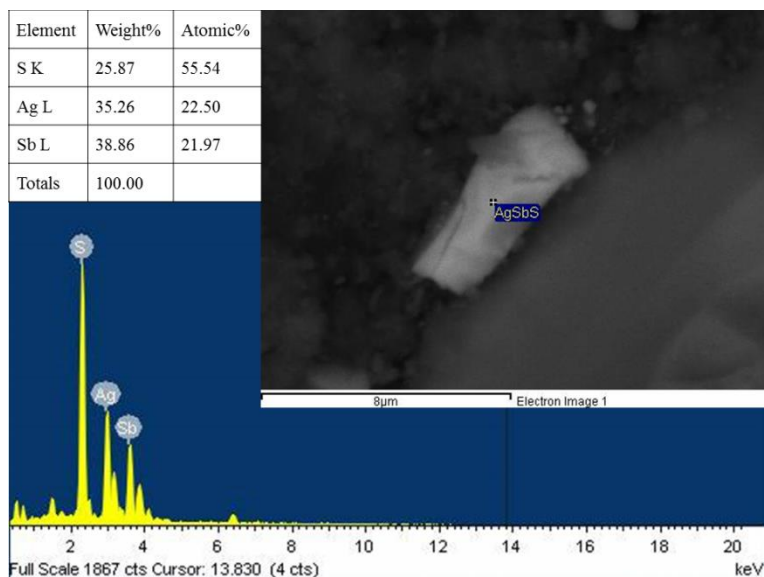


Figura 13. Miargirita (AgSbS_2) encontrada en el jal. Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.

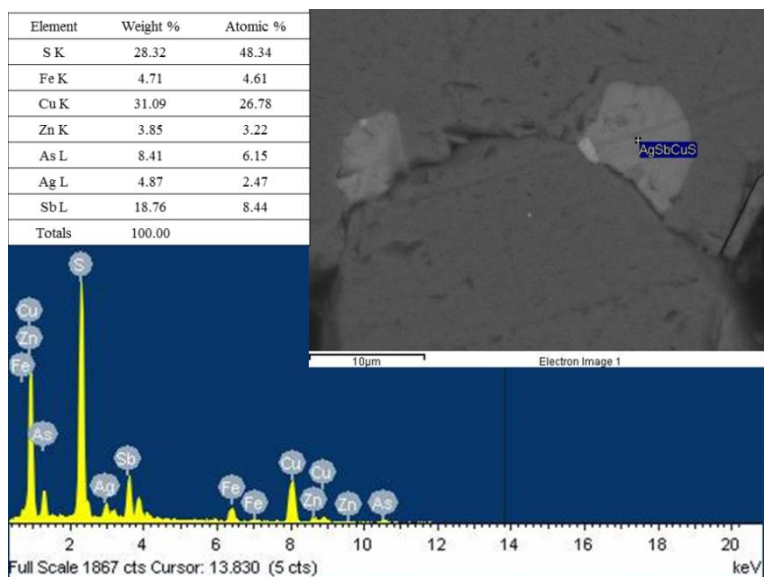


Figura 14. Polibasita ($((\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11})$). Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.

En la figura 15, se observa una especie mineral con contenido de plata en su estructura. El análisis EDS permite inferir que se trata de argentita (Ag_2S), clasificada dentro de la familia de los sulfuros. En el espectro de energías dispersivas de rayos X, también se registraron señales de Cu, Fe, As y Sb, las cuales se atribuyen a la asociación de este mineral con otros sulfuros, entre ellos pirita, arsenopirita y polibasita.

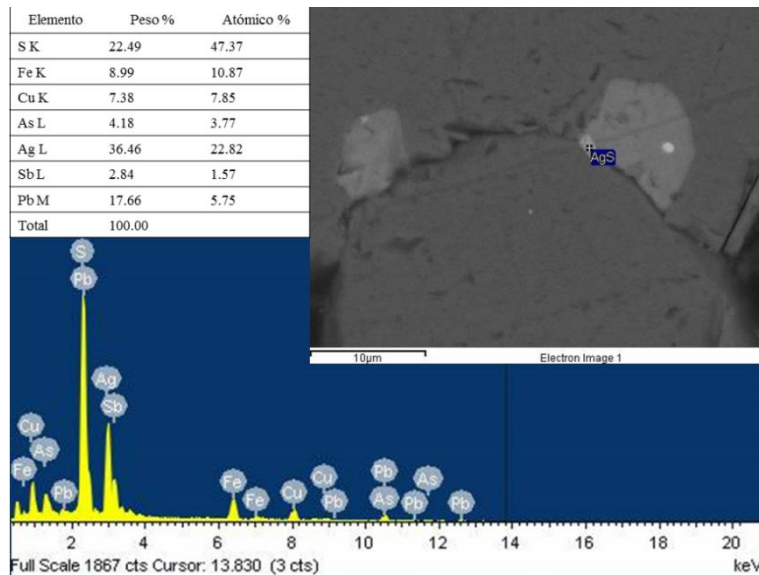


Figura 15. Argentita (Ag_2S). Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.

En la figura 16, y de acuerdo al análisis por EDS, se identificó la presencia de feldespato (fórmula genérica del grupo: $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{NH}_4)(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$). La muestra que corresponde a la variedad potásica (KAlSi_3O_8), en la cual destaca el contenido de Al, confirmado mediante el análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Este mineral presenta múltiples aplicaciones industriales, principalmente en la fabricación de vidrio, cerámica y alfarería, así como en la producción de pinturas, recubrimientos plásticos y de caucho, selladores, adhesivos y electrodos de soldadura.

Por otro lado, las micrografías y análisis de espectro de rayos X presentados en la figura 17 evidencian la presencia de calcita (CaCO_3), mientras que en la figura 18, se identificó dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ambas correspondientes a la familia de los carbonatos. La dolomita, un carbonato doble de calcio y magnesio, se utiliza en aplicaciones refractarias y como fundente en la metalurgia. Una diferencia notoria entre la calcita y la dolomita es su reactividad frente al ácido clorhídrico (HCl), siendo la calcita más reactiva que la dolomita.

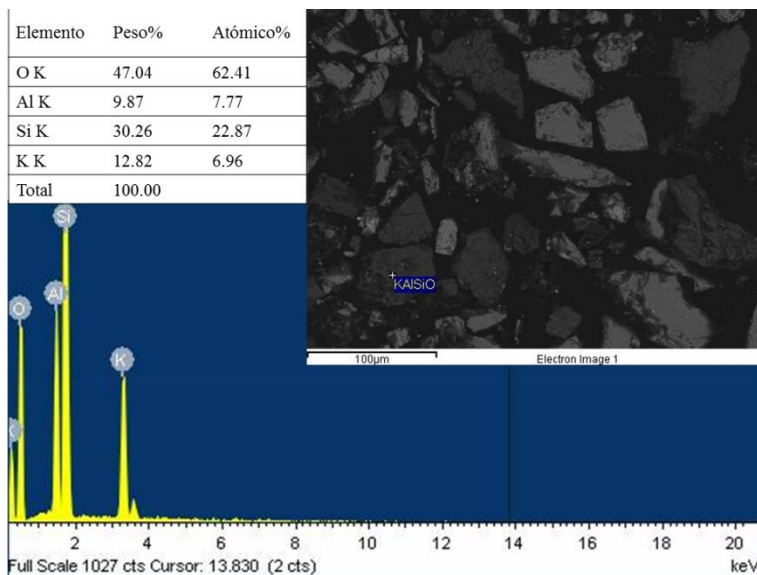


Figura 16. Feldespato (fórmula genérica del grupo: $(K, Na, Ca, Ba, NH_4)(Si, Al)_4O_8$). Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.

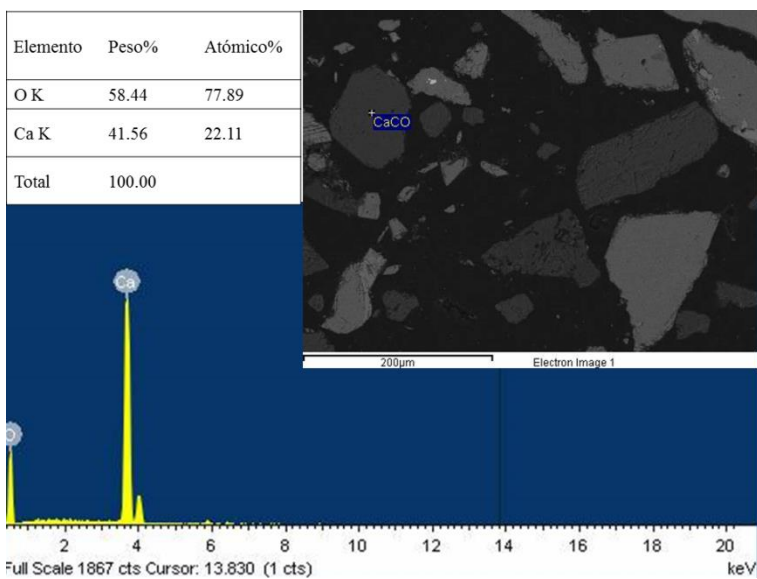


Figura 17. Calcita ($CaCO_3$). Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.

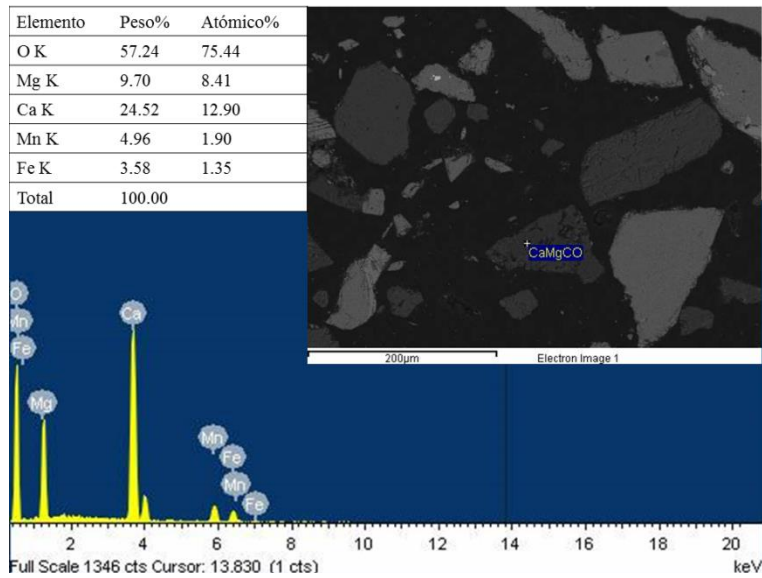


Figura 18. Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Micrografía obtenida por electrones retrodispersados y espectro de energías dispersivas de rayos X.

3.2 Análisis granulométrico y contenido metálico

La etapa más costosa en el procesamiento de minerales suele ser la reducción del tamaño de partícula. Sin embargo, en el caso de la muestra estudiada, no fue necesario realizar ninguna reducción de tamaño, dado que presentaba una distribución amplia. Esta característica hace que el tratamiento de la muestra sea más rentable, especialmente en términos de extracción de metales valiosos como la plata.

Los resultados del análisis granulométrico, se detallan en la tabla 9, donde se muestran los porcentajes de retención y acumulación del jal minero en cada tamiz durante la evaluación de la muestra. Se identificó la presencia de partículas de tamaño superior a $150\ \mu\text{m}$. Además, se observa que las partículas más pequeñas, con un tamaño inferior a $37\ \mu\text{m}$, representan el 12.6% del peso retenido. Esta fracción de tamaño reducido plantea inquietudes, ya que su dispersión a través del viento podría representar un riesgo para la salud humana, subrayando la importancia del manejo seguro de este tipo de remanentes.

Aunque previamente se realizaron análisis químicos para identificar los diversos elementos presentes en las muestras (ver Secciones 3.1.1 y 3.1.2), en este apartado nos enfocamos exclusivamente en la plata y en los elementos conocidos como “cianicidas” (Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca) más comunes. Estos elementos fueron analizados en cada tamaño de partícula, como se detalla en la Tabla 10. La información recopilada resulta fundamental para comprender la distribución de estos elementos en los relaves.

Tabla 9. Análisis granulométrico del Jal del proveniente de la mina “El Espíritu”.

Número de Malla	d _o (μm)	Retenido (Distribución parcial)		% Retenido acumulado	% Acumulativo
		en g	en %		
>100	>150	27.11	27.11	27.11	72.89
140	105	26.74	26.74	53.85	46.15
200	74	11.91	11.91	65.76	34.24
270	53	12.51	12.51	78.27	21.73
400	37	9.13	9.13	87.4	12.6
<400	<37	12.6	12.6	100	0

Tabla 10. Composición elemental del relave a diferentes tamaños de partículas.

Elemento	Número de malla					
	100	140	200	270	400	<400
Ag (g t ⁻¹)	29.00	21.00	19.30	74.90	122.80	177.50
Cu (%)	0.11	0.10	0.08	0.05	0.27	0.27
Fe (%)	6.57	7.86	7.85	6.84	15.24	7.38
Zn (%)	3.86	2.78	2.21	1.63	4.90	4.08
Pb (%)	0.49	0.48	0.48	0.17	2.33	2.86
As (%)	0.25	0.44	0.48	0.86	1.30	0.73
Ca (%)	7.90	4.62	3.55	0.79	10.56	5.33

La amplia variabilidad en la concentración de los elementos analizados, así como en el tamaño de las partículas, es un reflejo de la heterogeneidad presente en los jales. Ante esta diversidad, resulta fundamental realizar una ponderación de la composición metálica promedio. Esta estrategia se vuelve crucial para aplicaciones a gran escala, ya que la distribución completa del tamaño de las partículas requiere una concentración promedio que facilite un proceso eficiente.

Para ello se utilizó la ecuación (80) [117], donde **n** corresponde a cada uno de los 6 tamaños de partículas, % **w_j** es el porcentaje de masa retenido en cada tamaño de partícula fijo **n** (Tabla 8) presente en el relave, y **wt_j** representa la composición metálica para cada tamaño de partícula (Tabla 9) [118]. En la Tabla 10, se muestran los resultados de la estimación, siendo de 58.72 g·t⁻¹, 0.13%, 7.99%, 3.22%, 0.92%, 0.56 % y 5.53% para Ag, Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca, respectivamente.

$$\% \bar{w}t_j = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\% w_j}{100} \right) (wt_j) \quad \text{Ec. (80)}$$

Posteriormente, con base en los resultados obtenidos de la composición metálica promedio (Tabla 11), se estimó la distribución de metales a diferentes tamaños de partículas (Figura 19 (a), (b), (c), (d)).

Tabla 11. Composición metálica promedio del relave.

Elemento	Contenido metálico
Ag (g t ⁻¹)	58.72
Cu (%)	0.13
Fe (%)	7.99
Zn (%)	3.22
Pb (%)	0.92
As (%)	0.56
Ca (%)	5.53

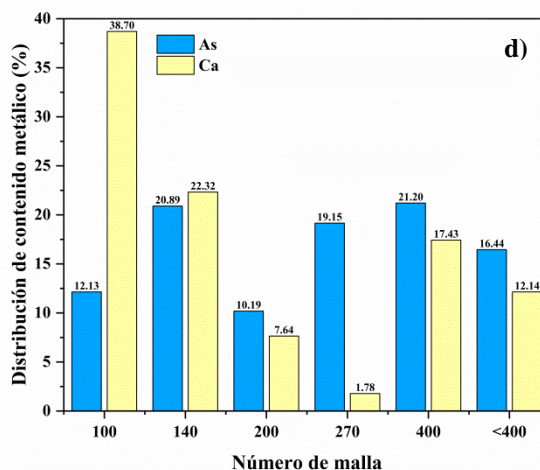
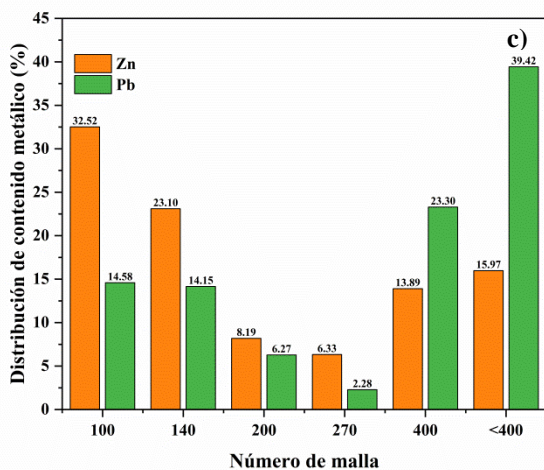
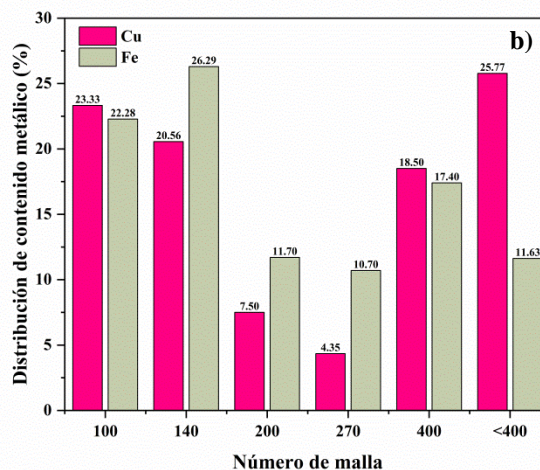
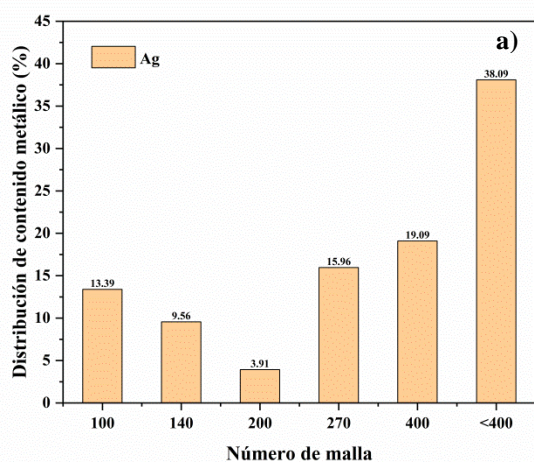


Figura 19. (a), (b), (c), (d). Distribución del contenido total de Ag, Sb, Cu, Fe, Pb, Zn, As y Ca en diferentes tamaños de partículas para la muestra de jales mineros.

3.3 Extracción secuencial

La extracción secuencial es una técnica analítica utilizada en diversas disciplinas, como la química analítica, la geoquímica y la metalurgia, para caracterizar la distribución y especiación de elementos químicos en una muestra compleja. Esta metodología se basa en

la idea de que los elementos están presentes en diferentes formas químicas o fases en una muestra, y la extracción secuencial permite aislar y cuantificar estos componentes de manera ordenada. En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos de la extracción secuencial.

3.3.1 Análisis químico de cada etapa por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción

En la figura 20 se muestran los porcentajes de metal total disuelto en cada una de las etapas correspondientes a la extracción secuencial. En la etapa 1, solamente Ag y Ca presentaron disolución siendo esta de 2.02 y 9.46%, respectivamente. Dicho fenómeno podría atribuirse a una posible contaminación de la muestra con algún reactivo residual proveniente del proceso de lixiviación [119]. Al entrar en contacto con el agua desionizada, dicho reactivo reacciona nuevamente, generando el comportamiento observado. En la etapa 2, se disolvió 9.34% de plata, 10.32% de zinc, 41.04% de plomo y 74.41% calcio. Su disolución indica que las especies se encuentran asociadas a fases en forma de carbonato. En la etapa 3, se disolvió 5.97% de plata, 9.39% de cobre, 6.74% de hierro, 3.79% de Zinc, 21.41% de Plomo, 7.58% de Arsénico y 0.13% de calcio. En comparación con la etapa uno y dos, esta se empezó a disolver el cobre y hierro lo que indica que las especies están asociadas a óxidos. En la etapa 4, se utilizó la misma solución que en la etapa 3 pero a mayor temperatura alcanzado a disolver 5.68%, 10.80%, 7.20%, 3.95%, 22.9%, 8.07 % y 0.14% de Ag, Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca, respectivamente. En la etapa 5, 76.98% de plata, 79.80% de cobre, 86.05% de hierro, 81.86% de zinc, 14.65% de plomo, 84.36% de arsénico y 13.85% calcio.

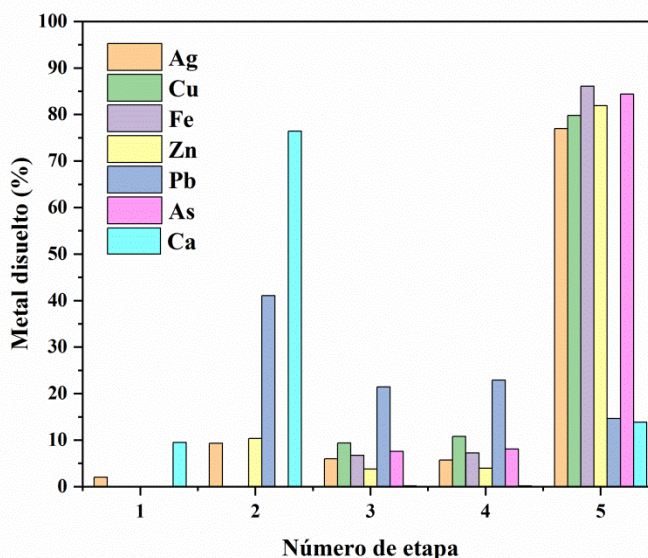


Figura 20. Porcentaje de metales disueltos en cada una de las etapas de la extracción secuencial de los relaves mineros.

En la etapa 3, se disolvió 5.97% de plata, 9.39% de cobre, 6.74% de hierro, 3.79% de Zinc, 21.41% de Plomo, 7.58% de Arsénico y 0.13% de calcio. En comparación con la etapa uno y dos, esta se empezó a disolver el cobre y hierro lo que indica que las especies están asociadas a óxidos. En la etapa 4, se utilizó la misma solución que en la etapa 3 pero a mayor temperatura alcanzado a disolver 5.68%, 10.80%, 7.20%, 3.95%, 22.9%, 8.07 % y 0.14% de Ag, Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca, respectivamente. En la etapa 5, 76.98% de plata, 79.80% de cobre, 86.05% de hierro, 81.86% de zinc, 14.65% de plomo, 84.36% de arsénico y 13.85% calcio.

3.3.2 Identificación de fases mineralógicas mediante Difracción de Rayos X

Para identificar especies mineralógicas presentes en cada una de las etapas de la extracción secuencial se utilizó el programa Match 3. En la figura 21, se muestra el análisis del difractograma correspondiente a la etapa 1, en esta etapa se identificó wollastonita (CaSiO_3) [96-900-5779], periclasa (MgO) [96-900-6476], cuarzo (SiO_2) [96-900-0778], pirita (FeS_2) [96-901-0012], polibasita ($\text{Ag}_{31}\text{As}_{0.203}\text{CuSb}_{3.797}\text{S}_{22}$) [96-900-3300], tetrahedrita ($\text{Cu}_{10.02}\text{Sb}_4\text{S}_{12.88}$) [96-900-4150], bornita (Cu_2FeS_2) [96-900-3725] y esfalerita (ZnS) [96-500-0089].

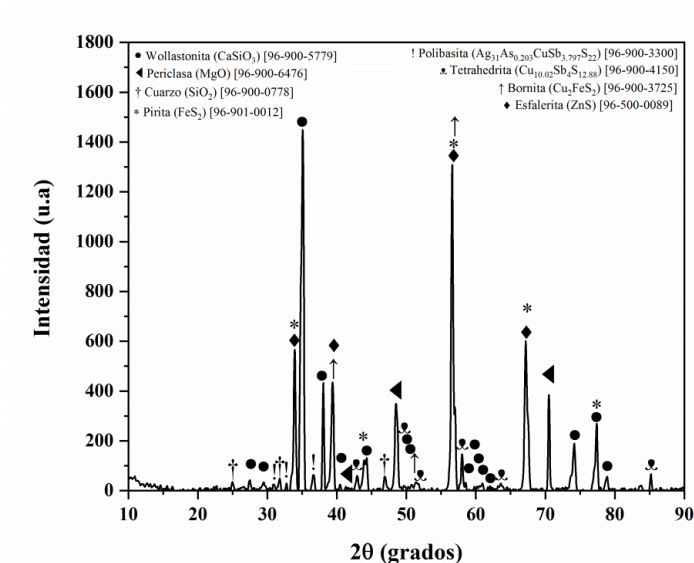


Figura 21. Difractograma correspondiente al residuo de relaves mineros de la etapa 1.

Como resultado de la etapa 2 (figura 22), se identificó clorargirita (AgCl) [96-901-1971], pirita (FeS_2) [96-901-0012], Cuarzo (SiO_2) [96-901-2602], periclasa (MgO) [96-900-7059], dolomita (CaMgC_2O_6) [96-900-1417]. En el caso de la AgCl , esta suele estar asociada a especies como cerusita, cuarzo, óxidos de Fe-Mn, entre otras [120]. Sin embargo, su origen también puede derivarse de la degradación de reactivos que contengan cloruros, implementados durante los procesos de extracción y beneficio.

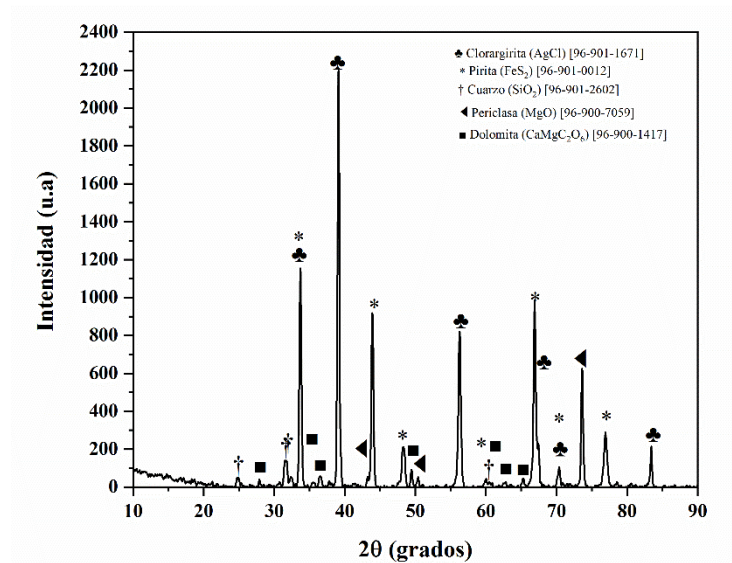


Figura 22. Difractograma correspondiente al residuo de relaves mineros de la etapa 2.

En la etapa 3 (véase la figura 23), se identificaron nuevamente minerales como la pirita (FeS_2) [96-901-0012], esfalerita (ZnS) [96-500-0089], clorargirita (AgCl) [96-901-1971] y cuarzo (SiO_2) [96-900-8094]. Así mismo, se reconoció a la Freibergita ($\text{Ag}_{4.2}\text{Cu}_{5.82}\text{Fe}_{1.56}\text{Zn}_{0.42}\text{Sb}_{3.88}\text{S}_{13}$) [96-900-9469]. En la etapa 4 (figura 24), se hallaron sulfuros como la pirita (FeS_2) [96-901-0012], polibasita ($\text{Ag}_{31}\text{As}_{0.203}\text{CuSb}_{3.797}\text{S}_{22}$) [96-900-3300], bornita (Cu_2FeS_2) [96-900-3725] y pentlandita ($\text{Co}_{5.571}\text{Fe}_{1.629}\text{Ni}_{1.818}\text{S}_8$) [96-900-0431]. Además se registró la presencia de un feldespato conocido como microclina (KAlSi_3O_8) [96-900-0702].

Finalmente, en la etapa 5 (figura 25), durante el análisis de los residuos, se identificaron feldespatos como la microclina ($\text{KAl}_{0.93}\text{Si}_{3.07}\text{O}_8$) [96-900-0190] y leucita (KAlS_2O_6) [96-90-1796]. También se lograron registrar óxidos de sílice con calcio, como la wollastonita (CaSiO_3) [96-900-5779] y sin calcio como la Cristobalita (SiO_2) [96-901-6250] y cuarzo (SiO_2) [96-900-5020].

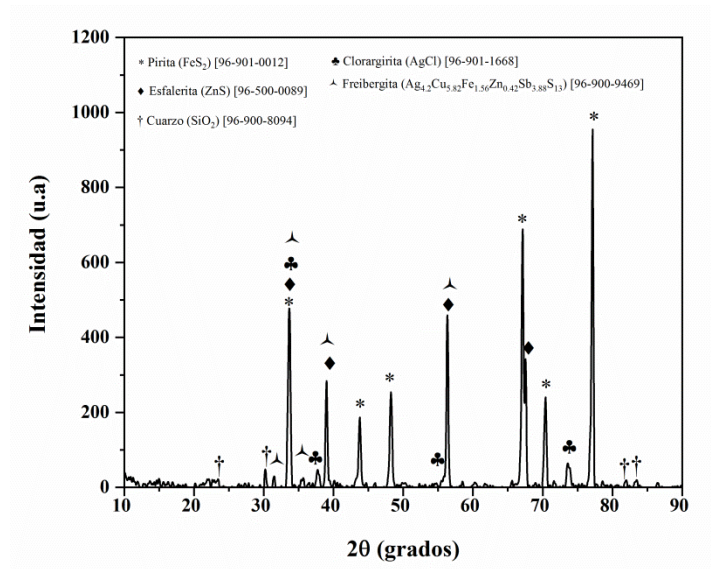


Figura 23. Difractograma correspondiente al residuo de relaves mineros de la etapa 3.

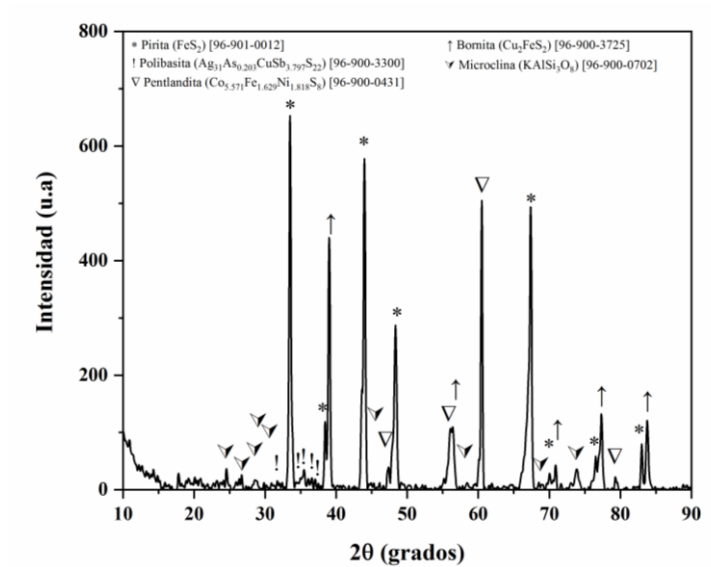


Figura 24. Difractograma correspondiente al residuo de relaves mineros de la etapa 4.

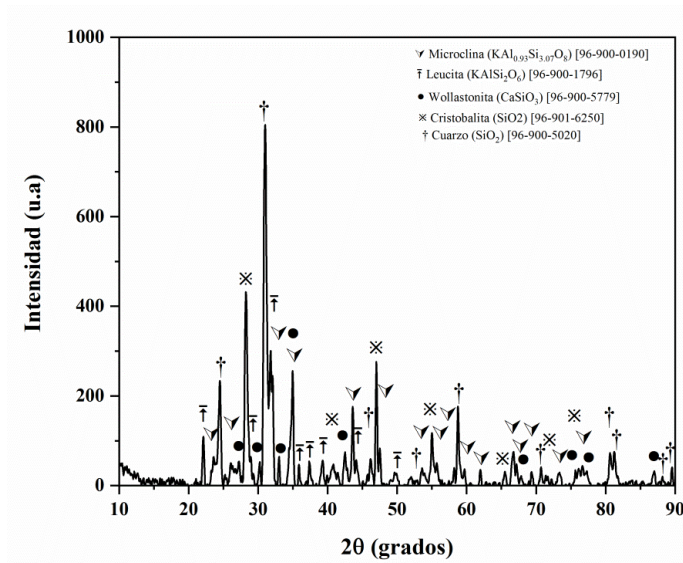


Figura 25. Difractograma correspondiente al residuo de relaves mineros de la etapa 5.

3.4 Evaluación de la lixiviación de Ag y metales cianicidas (Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca) con tiourea.

Siguiendo la metodología previamente descrita en la sección 2.2.2.1 y con el propósito de evaluar el efecto de la tiourea en el sistema de lixiviación, en la figura 26, se presentan los porcentajes de lixiviación de los iones analizados durante el experimento. Para el caso de la plata, se alcanzó una lixiviación máxima del 11.44% a los 30 minutos de la reacción, manteniéndose prácticamente estable hasta el final del experimento. Asimismo, la lixiviación de Cu, Fe, Zn y As fue de 6.12%, 8.49%, 6.26% y 7.20%, respectivamente, a las 4 horas, mostrando un comportamiento similar al de la plata.

Por otro lado, el comportamiento del Ca y Pb difiere de los otros iones. Inicialmente se registró un 23.82% y 6.28%, en los primeros 10 minutos de reacción, disminuyendo a 12.59% y 1.81%, respectivamente, al término del experimento. Esto podría explicarse porque los iones Ca y Pb (ver sección 3.1.5) se encuentran inicialmente en forma de carbonato, lo que permite una mayor recuperación en los primeros minutos al entrar en contacto con el medio ácido.

Los resultados obtenidos confirman que es necesario agregar algún tipo de aditivo para mejorar la eficacia del proceso al utilizar a la tiourea como agente lixivante. Ya que como se observa esta tiene afinidad por los iones Cu, Fe, Zn, Pb y As, confirmando lo descrito en las investigaciones realizadas por Calla-Choque D. et al, 2016 [121], Ken li et al, 2023, 2024 [122, 123]. Además, la disminución en la lixiviación de Ca y Pb a lo largo del tiempo de reacción podría indicar una limitación en la capacidad de la tiourea para lixiviar a la plata, ya que se encuentran en forma de carbonato.

El consumo de tiourea sin presencia de algún aditivo fue 95%. La metodología para calcular el consumo de tiourea se muestra en el Apéndice B

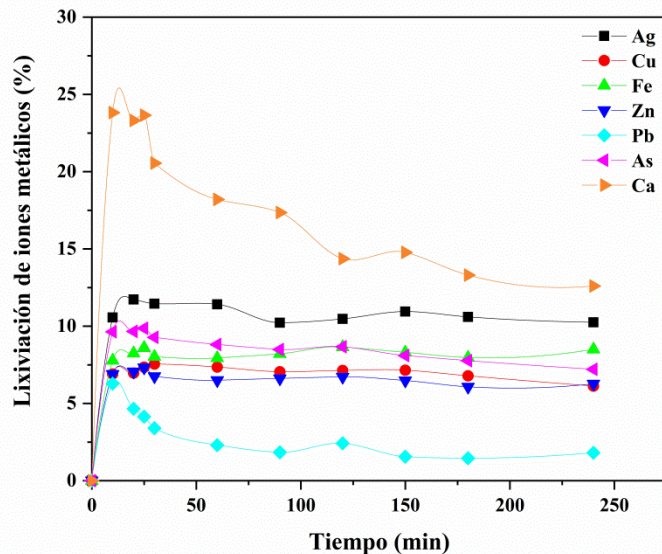


Figura 26. Curvas de lixiviación de Ag y iones “cianicidas” (Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca). [TU]= 0.13 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 g de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

3.5 Evaluación del uso de aditivos para evitar la degradación de la tiourea.

Debido a la complejidad de la muestra, la cual incluye una gran variedad de iones que podrían afectar la estabilidad de la tiourea, es fundamental considerar el adicionar algún agente quelante para prevenir dicho deterioro. Entre las alternativas más prometedoras se encuentra el ion oxalato, sin embargo, como se muestra en el estudio termodinámico del Apéndice C, este tiende a formar complejos insolubles con algunos de los iones analizados para el presente estudio, lo que plantea desafíos adicionales.

En esta sección, se evaluó la utilización de los iones oxalato, citrato y fosfato con el propósito de mejorar la eficacia del sistema. Siguiendo la metodología descrita en la sección 2.2.2.1, se examinó el impacto de estos aditivos utilizando las siguientes condiciones: concentraciones de tiourea ([TU]), oxalato ([Ox]), citrato ([Cit]) y fosfato ([Na_3PO_4]) de 0.13 M, 0.26 M, 0.26 M y 0.26 M respectivamente. El pH se mantuvo constante en 2, la temperatura a 25°C, el volumen de solución utilizado fue de 0.5 L, se emplearon 10 g de muestra, la velocidad de agitación fue de 600 min^{-1} y el tamaño de partícula fue de $-53+37 \mu\text{m}$. El tiempo propuesto también fue de 4 horas.

Los resultados presentados en la figura 27 revelan los porcentajes de lixiviación de plata obtenidos al incorporar los diversos aditivos. Se observa que, a partir de los 30 minutos de reacción, tanto el citrato como el oxalato muestran porcentajes de lixiviación similares, siendo de 21.87% y 21.62%, respectivamente. Mientras que el fosfato alcanzó un máximo de 18.39%, a los 60 minutos.

Estos resultados indican que, a partir de los 60 minutos, se alcanza una estabilidad en los porcentajes de lixiviación, por ende no es necesario extender la duración de las pruebas hasta las 4 horas.

Por otro lado, el consumo de tiourea fue del 70.74% para el oxalato, 75.79% para el citrato y del 78.32% para el fosfato (Tabla 12). Estos valores son inferiores en comparación con el uso exclusivo de tiourea (Ver sección 3.4).

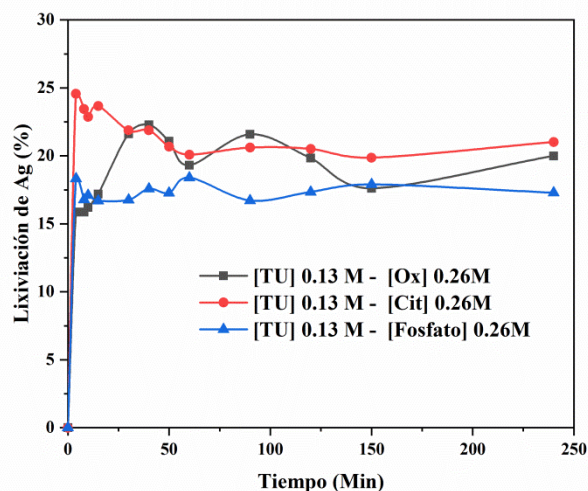


Figura 27. Curvas de lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = - 53+37 μm .

Tabla 12. Consumo de tiourea al finalizar las pruebas experimentales.

Sistema	Tiourea consumida (%)
[TU] 0.13 M - [Ox] 0.26 M	70.74
[TU] 0.13 M - [Cit] 0.26 M	75.79
[TU] 0.13 M-[Fosfato] 0.26 M	78.32

Los resultados de la lixiviación de cobre (Figura 28) revelan recuperaciones similares al emplear los tres aditivos diferentes. A partir de los 60 minutos de reacción, se alcanzaron porcentajes de 10.21%, 9.96% y 9.98% para el oxalato, citrato y fosfato, respectivamente. Estos valores se mantuvieron prácticamente constantes hasta el final del período de experimentación. En cuanto al hierro (Figura 29), se observa una mayor recuperación al utilizar el ion oxalato, alcanzando un máximo del 18.30% a los 30 minutos y disminuyendo a 14.32% después de 4 horas. Por otro lado, el citrato y el fosfato muestran un comportamiento más estable, con recuperaciones del 15.39% y 14.19%, respectivamente.

Por otra parte, la lixiviación de Zn (figura 30) mostró un comportamiento más estable en presencia de los iones citrato y fosfato, alcanzando valores máximos de 8.07 % a los 15 minutos y 7 % a los 90 minutos, respectivamente. En contraste, cuando se empleó oxalato como ligando, la lixiviación alcanzó un máximo de 8.82 % a los 30 minutos, pero posteriormente el porcentaje disminuyó, lo cual se atribuye a la formación de complejos sólidos de Zn-oxalato (Apéndice C).

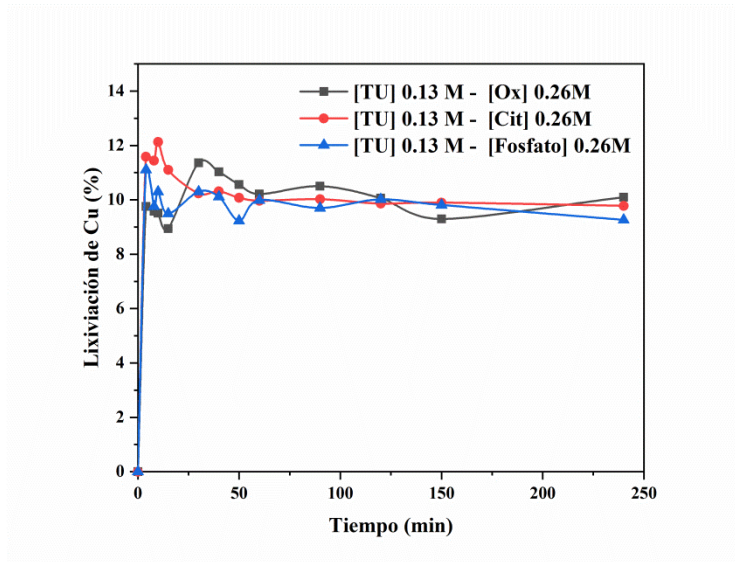


Figura 28. Curvas de lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = - 53+37 μm .

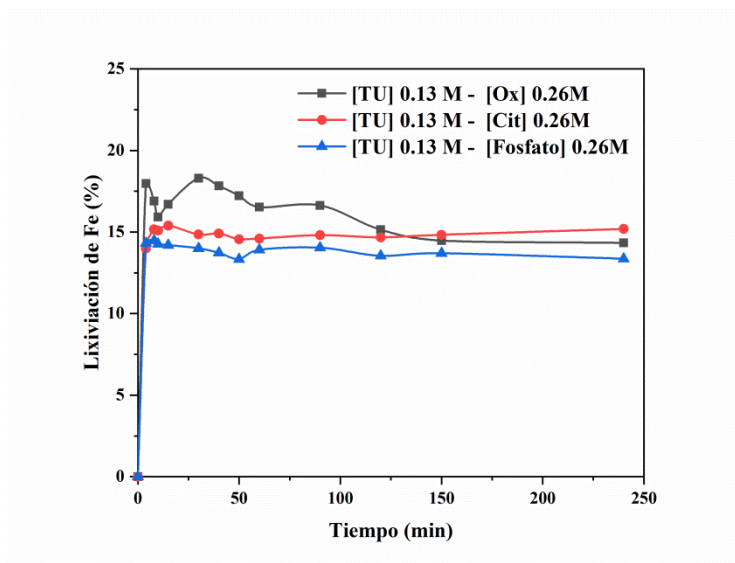


Figura 29. Curvas de lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = - 53+37 μm .

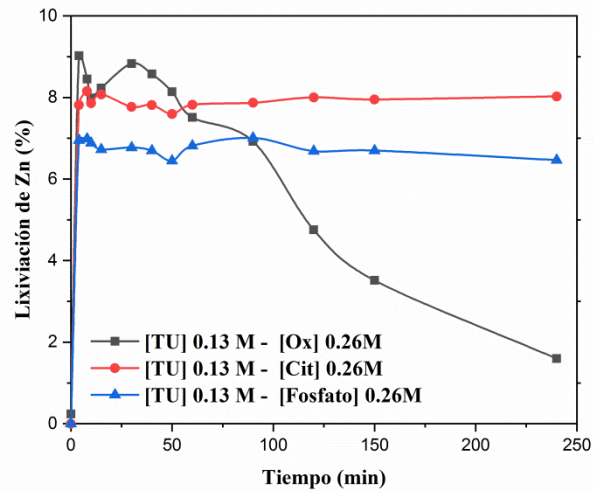


Figura 30. Curvas de lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = - 53+37 μm .

En la figura 31, se muestran los resultados de la lixiviación del plomo, donde se observa un comportamiento similar al utilizar cualquiera de los tres diferentes ligandos. Inicialmente, se registra un alto porcentaje de lixiviación, seguido de una disminución gradual con el tiempo hasta alcanzar una fase de estabilidad. Este fenómeno puede atribuirse a la presencia de dos especies minerales que contienen plomo: la cerusita, en forma de carbonato, que es fácilmente lixiviable, y la galena, en forma de sulfuro, que es mucho más resistente a la lixiviación (Ver Secciones 3.1.4 y 3.1.5). Al finalizar el tiempo propuesto de 4 horas los resultados de lixiviación obtenidos fueron de 7.27 para el oxalato, 3.93% para citrato y 2.44% para el fosfato.

En cuanto a la lixiviación de arsénico (Figura 32), se observó un comportamiento similar al del ion Fe, hasta los 120 minutos de reacción, logrando recuperaciones similares de aproximadamente 13.12% para el oxalato, 12.16% para el citrato y 11% para el fosfato. Pasando este tiempo el comportamiento prácticamente es estable.

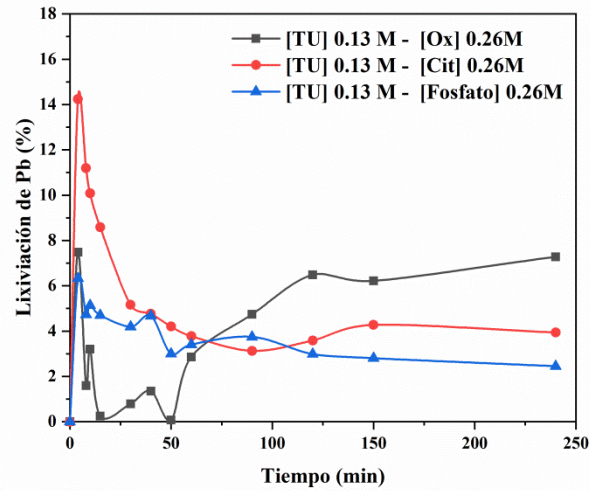


Figura 31. Curvas de lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = - 53+37 μm .

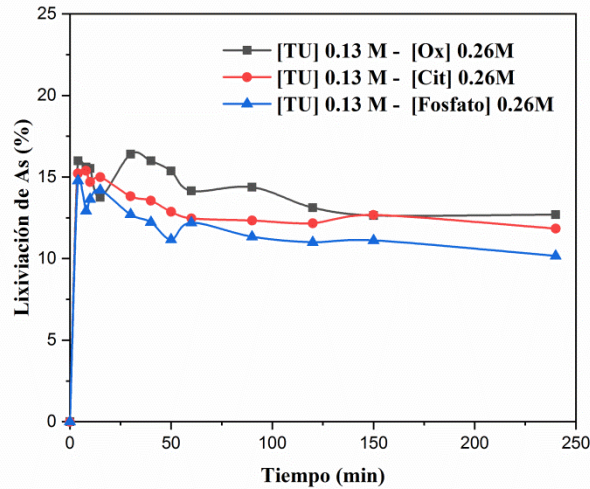


Figura 32. Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = - 53+37 μm .

Por último, la lixiviación del calcio (figura 33) mostró comportamientos similares al emplear los iones citrato y fosfato, alcanzando al inicio de la reacción un 43.09% y 32.54%, respectivamente. Finalizando con un 25.37% para el citrato y 15.99% para el Fosfato. No obstante, al implementar al ion Oxalato, la reacción presentó un comportamiento de estabilidad durante todo el experimento. Consiguiendo lixiviar al final del experimento un 2.65%

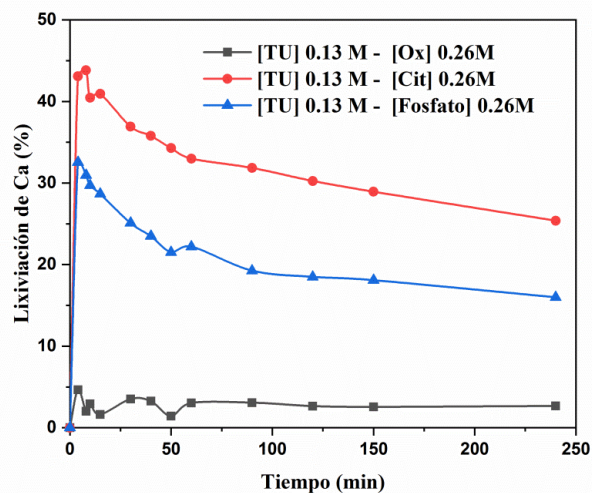


Figura 33. Curvas de lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 10 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

3.6 Estudio termodinámico del sistema Tiourea – Citrato

Como se mostró previamente en el apartado 3.5, al implementar el ion citrato se obtuvo una mayor recuperación de plata. La sinergia entre estos dos compuestos (Tiourea-Citrato) podría ofrecer ventajas significativas en términos de eficacia de la lixiviación y estabilidad de la solución. Además se debe tener en cuenta que la muestra de jal minero es heterogénea en composición mineralógica y química, lo que añade complejidad al proceso de lixiviación.

En este contexto, el presente estudio se centra en el análisis termodinámico de la combinación de tiourea y citrato para la recuperación de Ag, así como analizar el comportamiento de algunos iones conocidos como cianicidas (Cu, Fe, Zn, Pb, As y Ca). Para ello, se utilizó el programa Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA©) y la base de datos del software Hydrochemical log K Database (HYDRA©) [109]. Cabe señalar que la base de datos de HYDRA©, no contiene los datos termodinámicos relacionados con las especies de TU, por ende se recopilaron (ver Apéndice F) y se agregaron utilizando el método avanzado.

Los parámetros analizados en este estudio se presentan en la Tabla 13. Las concentraciones utilizadas para el sistema Tiourea-Citrato fueron calculadas en moles, conforme a la composición metálica promedio de los relaves mineros, como se detalla en la Tabla 10. A menos de que se indique lo contrario, se consideró una concentración de 0.13M para los agentes lixiviantes.

Tabla 13. Parámetros utilizados en la simulación termodinámica de tiourea con citrato.

Parámetro	Medida (M)
Ag	1.089E-05
Cu	4.119E-04
Fe	2.863E-02
Zn	9.847E-03
Pb	8.833E-04
As	1.500E-03
Ca	2.761E-02
[TU]	0.13
[Cit]	0.13
pH	1-3
Eh	-1 a 1 Volts

En la Figura 34 se presenta el diagrama de Eh-pH de la tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) (TU) en un medio acuoso. Este compuesto es estable en un rango de pH de 1.5 a 3 y a un potencial menor de 0.45 V vs. SHE. En un ambiente ácido, la tiourea se protona formando tiourea protonada ($\text{HCS}(\text{NH}_2)_2^+$), la cual se mantiene estable en un pH de 1 a 1.5 y, al igual que en el caso anterior, a un potencial menor de 0.45 V vs SHE.

Además, se observa que el disulfuro de formamidina ($[\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2]$) se protona en condiciones ácidas, formando $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+}$. Este ion es un oxidante que, desde un punto de vista termodinámico, puede promover la disolución de la plata (Ag). Este fenómeno ha sido confirmado por la investigación realizada por Li y Miller, 2006 [52].

Con respecto al diagrama de Eh-pH de la TU con plata (Ag) en condiciones ácidas, representado en la Figura 35, se observa que el ion plata (Ag^+) es estable a potenciales elevados independientemente del pH dentro del rango considerado.

La tiourea tiene la capacidad de formar tres complejos estables con plata:

- $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^+$: Este complejo es estable en un rango de potencial de 0.55 a 0.85 V vs SHE.
- $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$: Este complejo es estable en un rango de potencial de 0.53 a 0.55 V vs SHE.
- $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$: Este complejo es estable en un rango de potencial de 0.53 a 0 V vs SHE.

Todos estos complejos son estables en un rango de pH de 1 a 3.

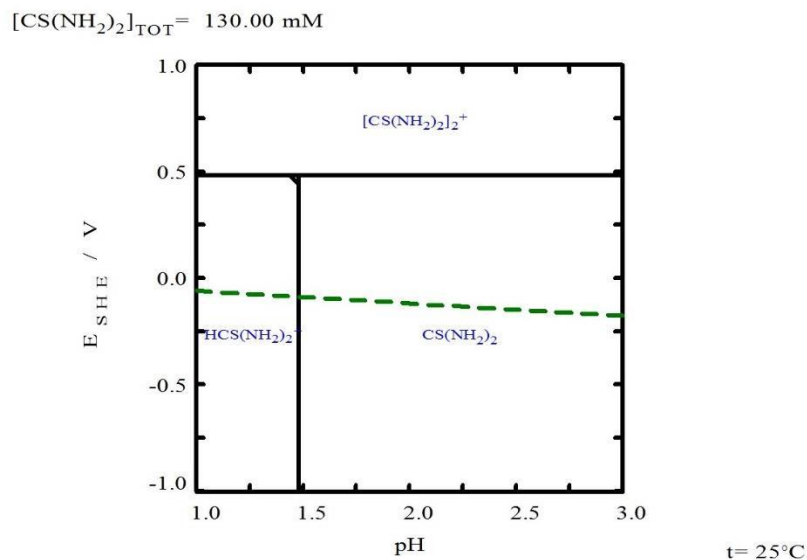


Figura 34. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de TU a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

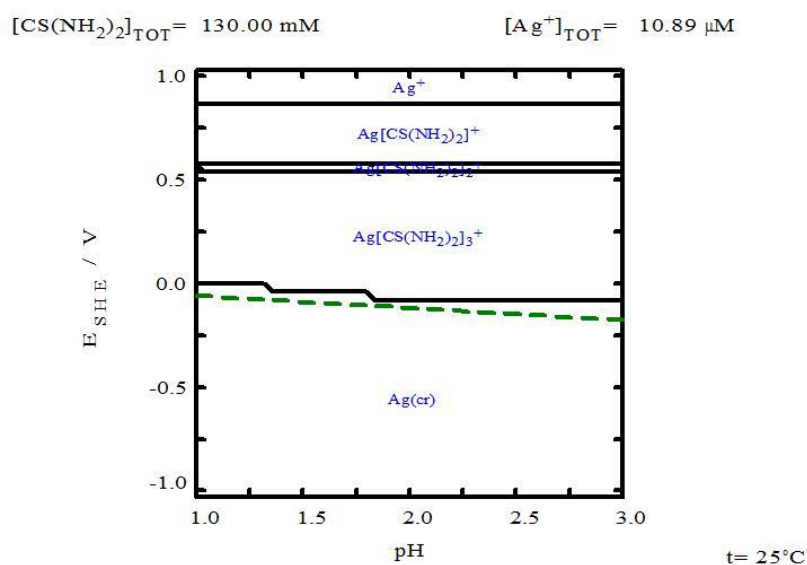


Figura 35. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de TU con 1.089×10^{-5} M Ag a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

Los complejos de TU con cobre (Cu), se muestran en la figura 36, al igual que en el caso de la Tu-Ag, se observa la formación de 3 complejos. El primero en ser identificado es el complejo $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$, el cual es estable a potenciales de 0.53 a 0.26 V vs SHE y en un rango de pH de 1 a 3.

La especie $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$, se observa que tiene mayor predominancia cuando el pH va de 1 a 1.4, teniendo potenciales 0.26 a -0.15 V vs SHE. No obstante, su predominancia cambia cuando se tienen un pH de 1.4 a 3, reduciéndose a su zona de estabilidad que va de 0.26 a 0.20 V vs SHE

Finalmente, se da la formación de la especie $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_4^+$, la cual se encuentra en un pH de 1.4 a 3 y en potenciales que van de 0.20 a -0.20 V vs SHE.

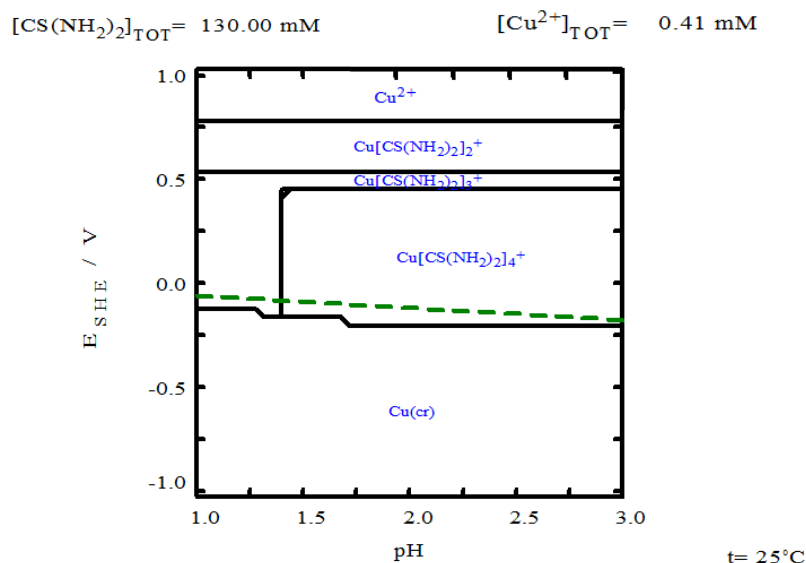
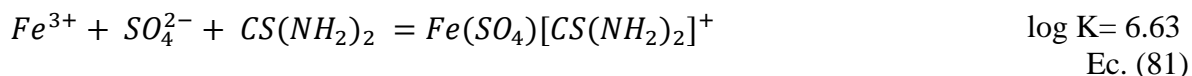


Figura 36. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M TU con 4.119×10^{-4} M Cu a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

Por otra parte en la figura 37, se aprecia el diagrama de Eh-PH del ion Fe con la TU. Cabe señalar que la única especie que se forma con la tiourea es $\text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^{3+}$. Esta se encuentra en a partir de un pH de 1.5 y a un potencial menos a 0.5 V vs SHE. No obstante esta especie no es muy estable por lo que tiende a transformarse a Fe^{2+} . Además, es importante señalar que el ion Fe^{3+} , se puede descomponer en un óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), Fe^{2+} y en hierro cristalino ($\text{Fe}_{(\text{cr})}$).

De acuerdo con la investigación realizada por Li y Miller, 2006 [52], la reacción redox entre la tiourea y el ion Fe^{3+} en soluciones acidificadas y en presencia de sulfato es considerada lenta. Esto se debe a que el ion férrico, la tiourea y el sulfato forman complejos estables, tal y como se muestra en la ecuación 81.



Para analizar el comportamiento del zinc (Zn) en presencia TU, se realizaron dos diagramas de Eh-pH. El primero de estos se muestra en la figura 38, considerando una concentración estándar de 0.13 M de TU y 9.847×10^{-3} M Zn. Para este caso no se alcanza a percibir ninguna zona de estabilidad entre los complejos que forman el Zn y la tiourea.

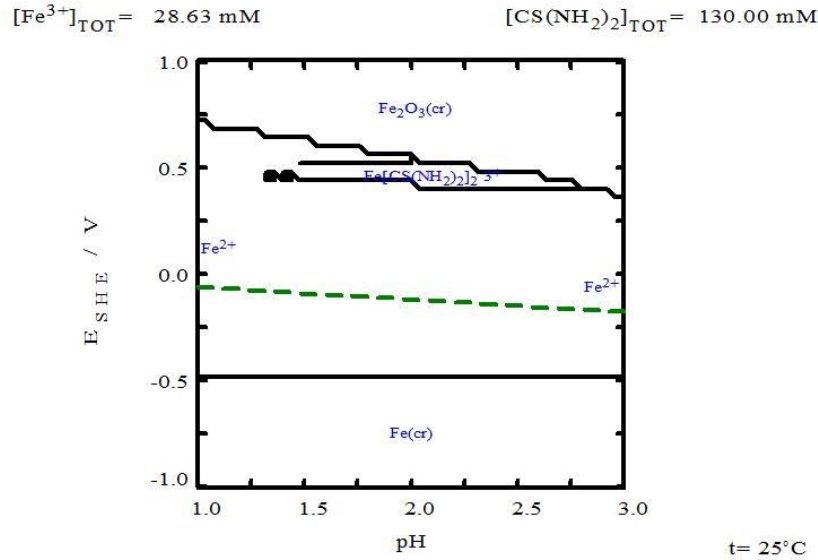


Figura 37. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de TU con 2.863×10^{-2} M Fe a 25°C . Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

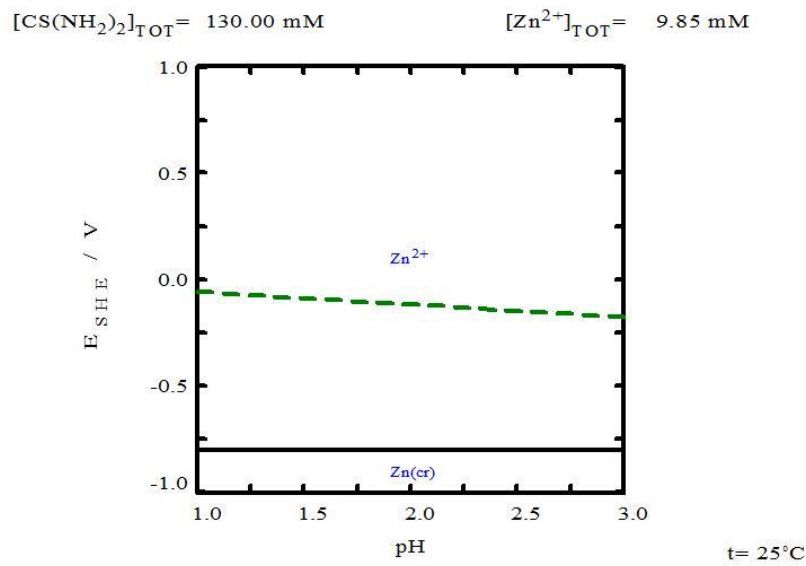


Figura 38. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de TU con 9.847×10^{-3} M Zn a 25°C . Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

En el segundo diagrama (Figura 39), se consideró aumentar la concentración a 1.30 M de TU y mantener constante la concentración de 9.847×10^{-3} M de Zn. El análisis revela que el ion Zn^{2+} es estable a potenciales mayores a 0.45 V vs SHE, mientras que el zinc cristalino ($\text{Zn}_{(\text{cr})}$) predomina a potenciales inferiores a -0.85 V vs SHE. Ambas especies prevalecen a pH que van de 1 a 3.

Este aumento permitió observar la formación de tres complejos diferentes entre Zn y TU. El primer complejo, $\text{Zn}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$, se forma en un rango de pH de 1.0 a 1.28. El segundo complejo, $\text{Zn}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+}$, se forma en un pH de 1.28 a 1.68. Finalmente, el tercero

complejo, $Zn[CS(NH_2)_2]^{2+}$, se forma en un pH de 1.68 a 3.0. Las tres especies se encuentran en potenciales que van de 0.45 a 0.85 V vs SHE.

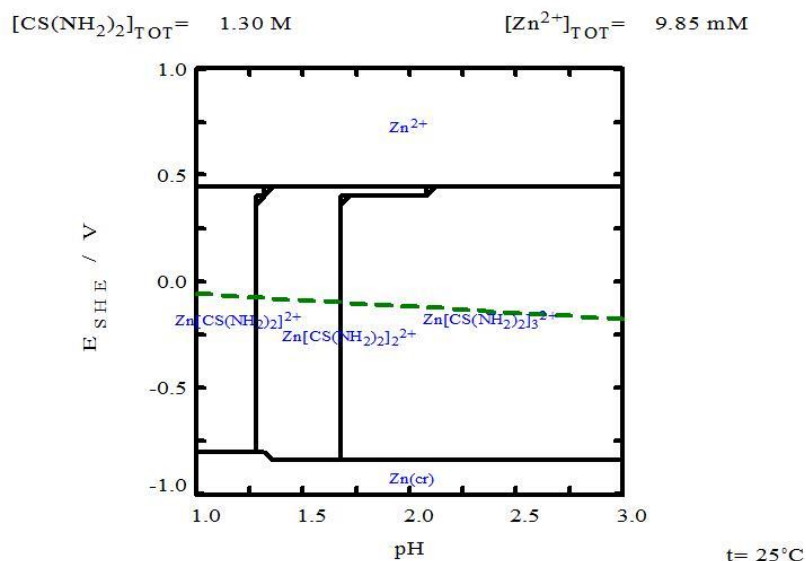


Figura 39. Diagrama de Eh-pH para 1.30 M de TU con 9.847×10^{-3} M Zn a 25°C. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

En la Figura 40 se presenta el diagrama de Eh-pH para el plomo (Pb) en presencia de tiourea (TU). Según el análisis, el ion Pb^{2+} es estable a potenciales superiores a 0.53 V vs SHE, mientras que el plomo cristalino ($Pb_{(Cr)}$) lo podemos encontrar en potenciales inferiores a -0.33 V vs SHE. Ambas especies las encontramos en un rango de pH de 1 a 3.

Se observa que la única especie que forma entre en las condiciones propuestas entre la tiourea y el ion Pb es $Pb[CS(NH_2)_2]_4^{2+}$, la cual es estable en el rango de pH previamente mencionado y a potenciales de 0.53 a -0.33 V vs SHE.

Para el caso de ion As y Ca, no se encontró en la bibliografía consultada información sobre las constantes de formación entre la Tu y los iones anteriormente mencionados.

Sin embargo, según la investigación realizada por Ke Li, *et al.* (2023, 2024) el As (V) puede oxidar a la tiourea a FDS, reduciéndose a As (III). Por otro lado, el ion Ca tiende a ser inestable en soluciones que contiene TU y son acidificadas con H_2SO_4 a un pH menor de 2, lo que provoca una reacción entre el H_2SO_4 y la fase mineralógica que contiene calcio [123, 124].

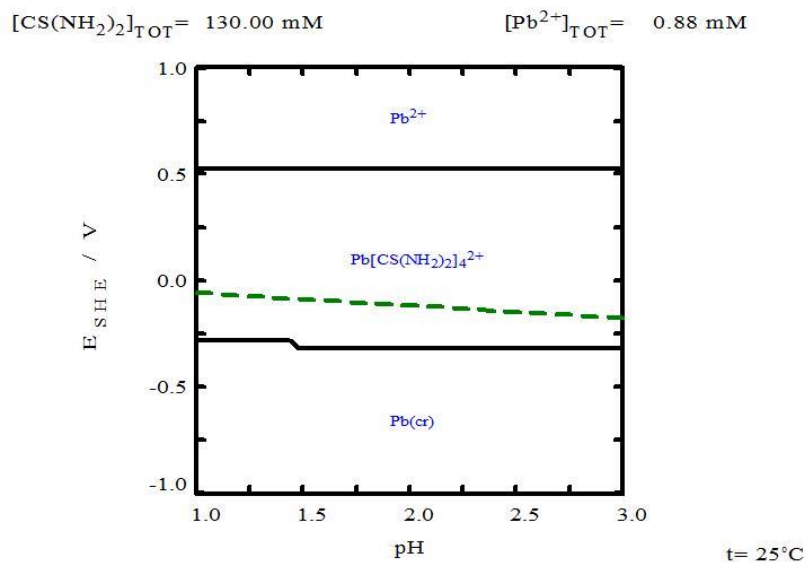


Figura 40. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de TU con 8.833×10^{-4} M Pb a 25°C . Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

En la Figura 41 se presenta el diagrama de Eh-pH del ion citrato (Cit^{3-}). Este al igual que la tiourea es estable en un medio ácido, formándose la especie $\text{H}_3(\text{Cit})$ en todo el rango de pH propuesto así como en el potencial.

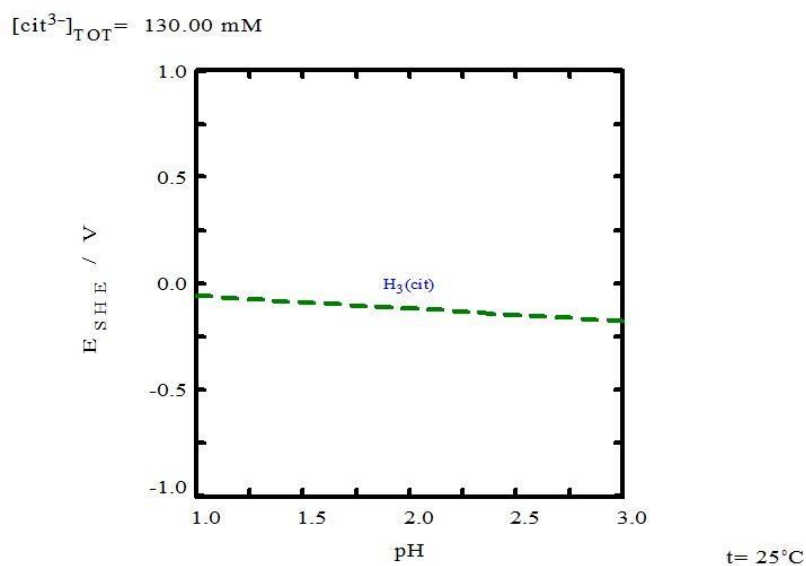


Figura 41. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} a 25°C . Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

En la Figura 42 se presenta el diagrama de Eh-pH para el ion citrato (Cit^{3-}) y el ion plata (Ag^+) a 25°C . Según el diagrama, el ion Ag^+ es estable a potenciales superiores a 0.5 V vs SHE en todo el rango de pH propuesto, de 1 a 3. Por otro lado, el $\text{Ag}(\text{cr})$ es estable a potenciales menores a 0.5 V en el mismo rango de pH. Además, se observa que la plata y el citrato no forman ningún tipo de complejo.

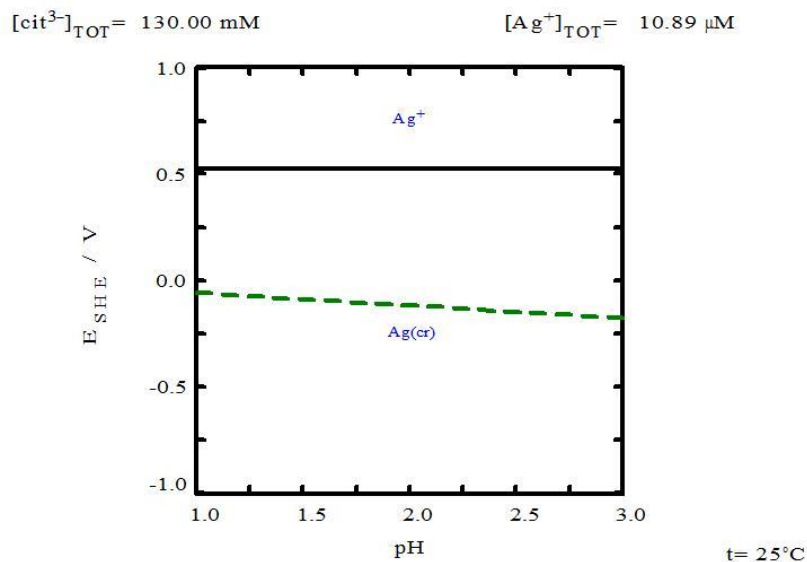


Figura 42. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 1.089×10^{-5} M Ag a 25°C . Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

El diagrama de Eh-pH de la Figura 43 muestra la interacción entre el cobre y el citrato a 25°C . Se observa que el único complejo que se forma es $\text{Cu}_2(\text{Cit})_2^{2-}$, el cual es estable a potenciales superiores a 0.25 V vs SHE y en un rango de pH de 2.83 a 3. Además, se evidencia que el ion Cu^{2+} es estable en un amplio rango de pH, desde 1 hasta 2.83, a potenciales superiores a 0.25 V vs SHE. Mientras tanto, el cobre cristalino ($\text{Cu}(\text{cr})$) es estable a potenciales menores a 0.25 V vs SHE en todo el rango de pH analizado.

A diferencia de lo observado en los diagramas Eh-pH de los sistemas Ag y Cu con citrato, el comportamiento del hierro en presencia de citrato resulta más complejo (figura 44), ya que se identifican diversas especies de coordinación. En particular, se detectaron los complejos $\text{Fe}(\text{Hcit})^+$, $\text{Fe}(\text{cit})$, $\text{Fe}_2(\text{cit})_2(\text{OH})_2^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{Hcit})$, los cuales destacan por su notable estabilidad a lo largo de casi todo el rango de pH evaluado. Esto indica que el citrato actúa como un ligando eficaz para mantener al hierro en solución en forma de especies complejadas.

Adicionalmente, se observó la posible formación de la fase sólida $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, la cual resulta estable únicamente bajo condiciones específicas: en un intervalo de pH estrecho, comprendido entre 1.24 y 1.79, y a potenciales relativamente altos, mayores a 0.70 V vs SHE. Este hallazgo sugiere que, en determinadas condiciones, el hierro tiende a precipitar como un óxido, lo que limita su permanencia en solución.

Por otra parte, también se identificó la especie soluble Fe^{2+} , predominante en un rango intermedio de pH de 1.0 a 2.26 y en un intervalo de potenciales que va de 0.76 hasta -0.49 V vs. SHE. La presencia de este ion indica que, bajo condiciones de acidez moderada y potenciales más reductores, el hierro permanece en solución en forma bivalente. Finalmente, el hierro metálico sólido ($\text{Fe}(\text{cr})$) constituye la fase estable en condiciones de pH muy ácido y a potenciales negativos, representando el estado más reducido del sistema

y confirmando la posibilidad de mantener al hierro en forma elemental bajo condiciones reductoras extremas.

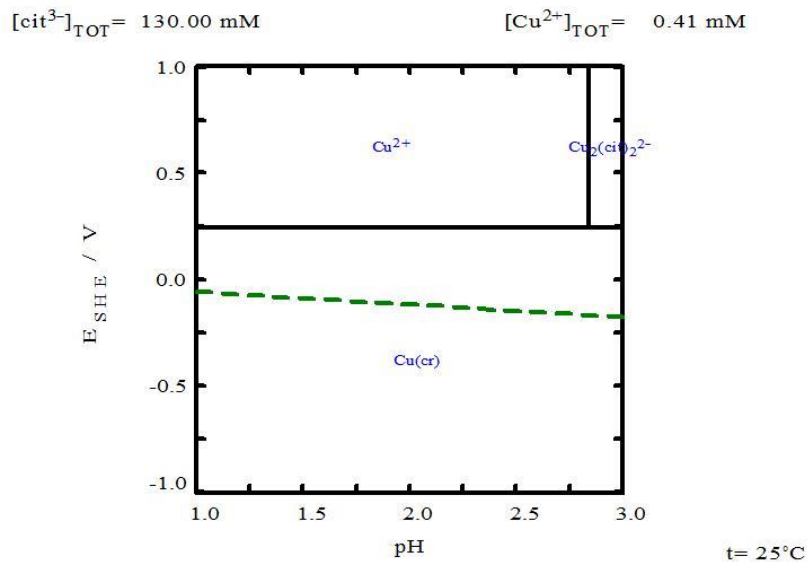


Figura 43. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M Cit^{3-} con 4.119×10^{-4} M Cu a 25°C . Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

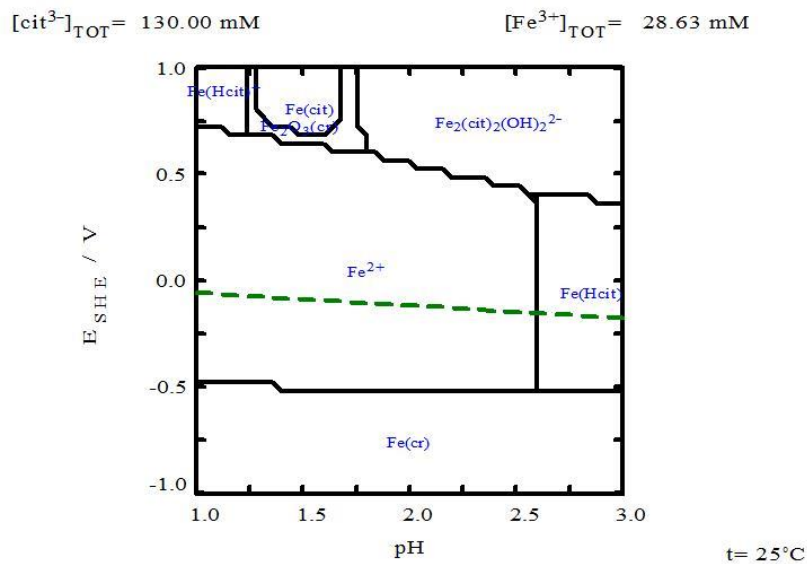


Figura 44. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 2.863×10^{-2} M Fe a 25°C . Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

En la Figura 45, se presenta el diagrama de Eh-pH para la interacción entre el zinc (Zn) y el citrato a 25°C . La especie soluble con mayor predominancia es Zn^{2+} , la cual prevalece en un rango de pH de 1 a 2.5. Además, se observa que el único complejo que se forma entre Zn y Cit^{3-} es $\text{Zn}(\text{Hcit})$, el cual se encuentra a un pH superior a 2.5. Ambas especies son

estables a potenciales superiores a -0.80 V vs SHE. El zinc cristalino ($Zn_{(cr)}$) es estable en todo el rango de pH analizado y a potenciales inferiores a -0.80 V vs SHE.

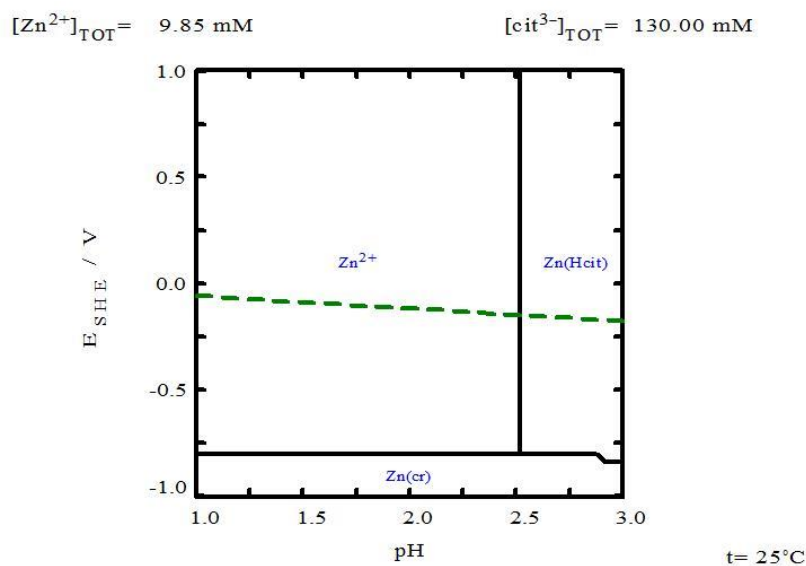


Figura 45. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 9.847×10^{-3} M Zn a $25^\circ C$. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

El diagrama de Eh-pH presentado en la figura 46, ilustra el sistema entre el Plomo (Pb) y el citrato a $25^\circ C$. La concentración considerada de Pb^{4+} es de 8.833×10^{-4} M mientras que la concentración de Cit^{3-} es de 0.13 M.

El Pb^{4+} suele oxidarse al pasar a Pb^{2+} la cual es una especie soluble y predominante en un pH de 1 a 1.75. La combinación entre el plomo y el citrato da como resultado la formación de dos especies, la primera es $Pb(H_2cit)^+$ (es estable en un rango de pH de 1.75 a 2.27) y la segunda $Pb(Hcit)$ especie que es constante a un pH mayor a 2.27.

Para el caso de estas 3 especies el potencial al cual son estables es superior al -0.23 . Cuando el potencial es inferior a -0.23 se forma el plomo cristalino ($Pb_{(cr)}$), el cual es persistente en el rango de pH de 1 a 3.

El diagrama de Eh-pH presentado en la figura 47, ilustra el sistema entre el arsénico (As) y el citrato a $25^\circ C$, considerando una concentración de AsO_4^{3-} de 1.50 mM y una concentración de citrato (Cit^{3-}) de 130.00 mM. No se observa la formación de ninguna especie compleja entre el arsénico y el citrato.

Por otra parte, se identificaron varias especies de arsénico que predominan en diferentes rangos de pH y potencial. La primera en ser identificada fue H_3AsO_4 la cual predomina en un rango de pH de aproximadamente 1.0 a 2.27, seguida de $H_2AsO_4^-$ que es estable en un rango de pH de aproximadamente 2.27 a 3, ambas especies se encuentran a potenciales superiores a 0.5 V.

La tercera especie en formarse es $\text{As}(\text{OH})_3$ la cual predomina a potenciales que van de 0.5 a 0.05 V vs SHE. La cuarta especie es el arsénico cristalino ($\text{As}_{(\text{cr})}$) con un rango de potencial cercano que va 0.05 a -0.3 V vs SHE. Finalmente, AsH_3 predomina a potenciales inferiores a -0.3 V. Es importante resaltar que estas 3 especies se encuentran estables en todo el rango de pH analizado.

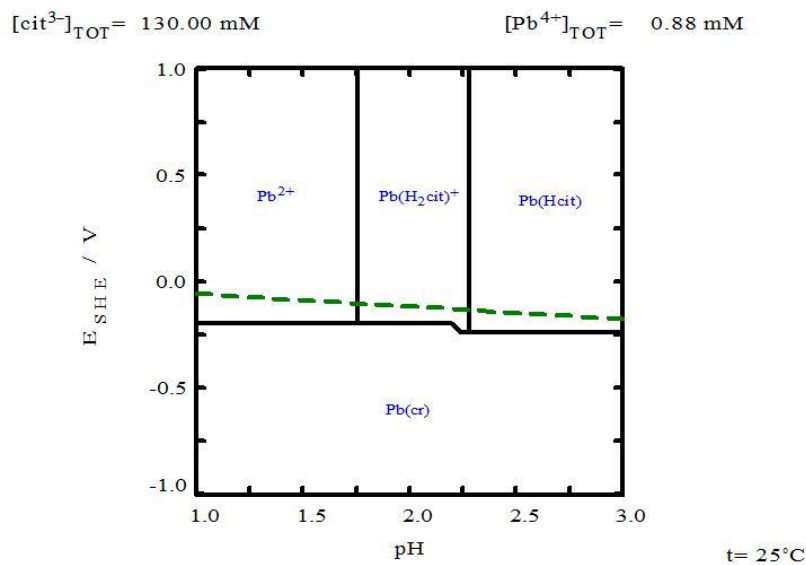


Figura 46. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 8.833×10^{-4} M Pb a 25°C . Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

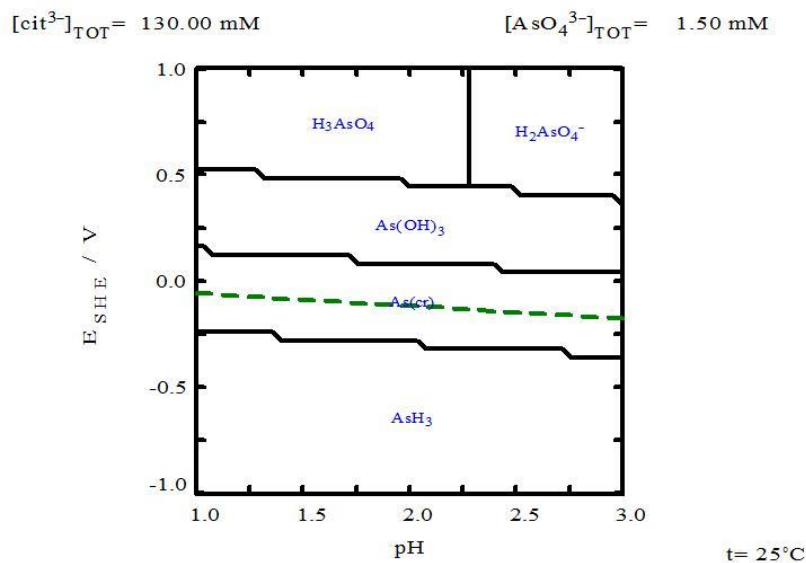


Figura 47. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 1.5×10^{-3} M As a 25°C . Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

La imagen de la figura 48 muestra un diagrama de Eh-pH para el sistema entre el ion calcio (Ca^{2+}) y el citrato (Cit^{3-}) a una temperatura de 25°C . En el diagrama se observa que el ion Ca^{2+} mantiene su estabilidad en un medio ácido, predominando en un intervalo de pH

aproximado de 1.0 a 2.8. La única especie que se forma entre el calcio y la concentración considerada de Cit^{3-} , es $\text{Ca}(\text{H}_2\text{Cit})^+$, que aparece en un rango de pH de aproximadamente 2.8 a 3.0. Para ambos casos, las dos especies se encuentran en todo el rango de potencial analizado.

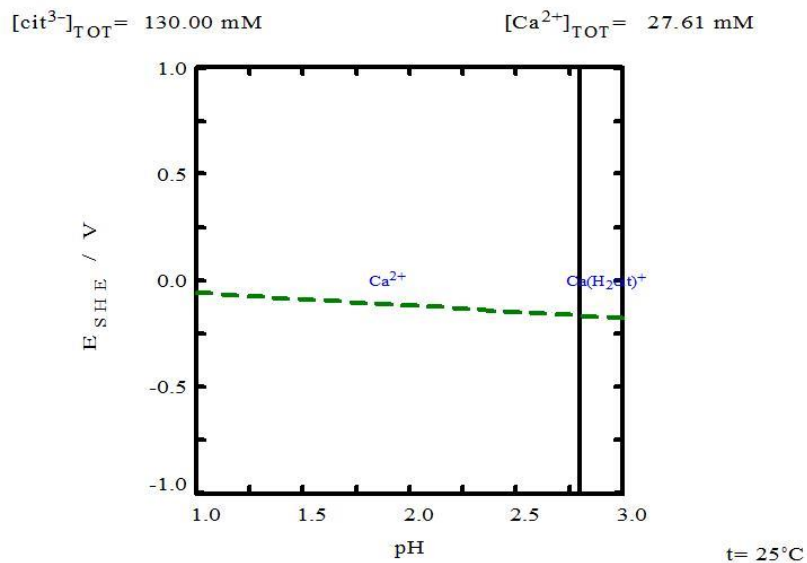


Figura 48. Diagrama de Eh-pH para 0.13 M de Cit^{3-} con 2.761×10^{-2} M Ca a 25°C . Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

3.7 Estudio de lixiviación

En esta sección se presentan los resultados de las condiciones y variables que influyen en la eficiencia del proceso de lixiviación de la plata contenida en jales, tales como la concentración de tiourea y citrato, la temperatura, el pH y el potencial redox. De acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado 3.4 y 3.5, se consideró reducir el tiempo de reacción a 1 hora (60 minutos).

3.7.1 Efecto de la concentración de Tiourea

En la figura 49 se muestran los perfiles correspondientes a los porcentajes de lixiviación de plata. Como se puede observar el porcentaje de lixiviación aumenta conforme se incrementa la concentración de TU. Los valores máximos alcanzados a los 60 minutos es de 0, 9.15, 30.38, 53.71 y 99.78% para 0 M, 0.033 M, 0.13M, 0.26 M, 0.39 M de Tu, respectivamente. En cuanto al consumo de tiourea (figura 50) fue de 0%, 88.6%, 90.42%, 76.54% y 74.42% para las mismas concentraciones.

Es importante mencionar que conforme aumenta la concentración de tiourea el potencial del sistema disminuye lo que confirma su poder reductor. El ORP registrado al término de cada experimento es menor que 0.45 V frente al SHE, lo que, de acuerdo al diagrama de Eh-pH de TU-Ag, de la figura 81, la especie que se puede formar es $\text{Ag} [\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$.

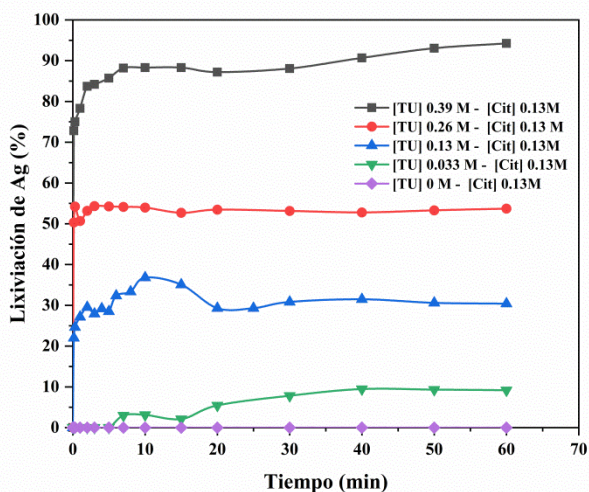


Figura 49. Curvas de lixiviación de Ag. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

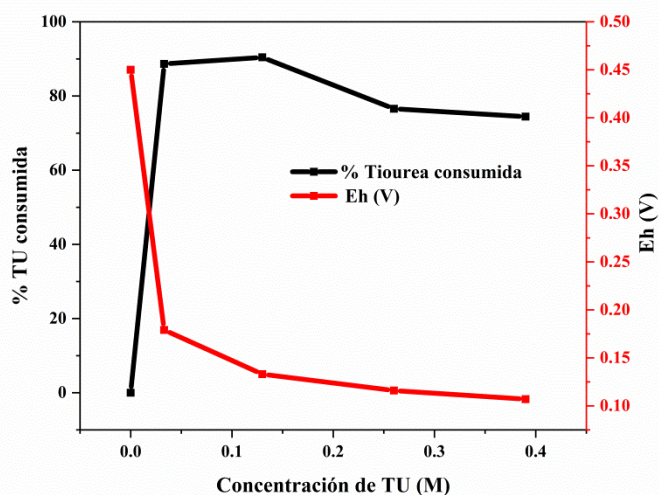


Figura 50. Porcentaje de tiourea consumida y ORP de la solución al finalizar cada experimento a los 60 minutos para las diferentes concentraciones de tiourea (0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M).

En las figuras 51 y 52, se muestran los perfiles de lixiviación de Cobre (Cu) y Hierro (Fe), respectivamente. Para el Cu, el porcentaje mínimo alcanzado fue de 1.37% a los 60 minutos con una concentración de 0.13 M de Citrato, mientras que el máximo alcanzado fue de 5.77% a partir de los 20 minutos de reacción al utilizar una concentración de TU de 0.39 M. Este aumento se debe a la capacidad de la tiourea para formar complejos con los iones de cobre, como se describe en las ecuaciones del Apéndice F, facilitando la lixiviación del cobre.

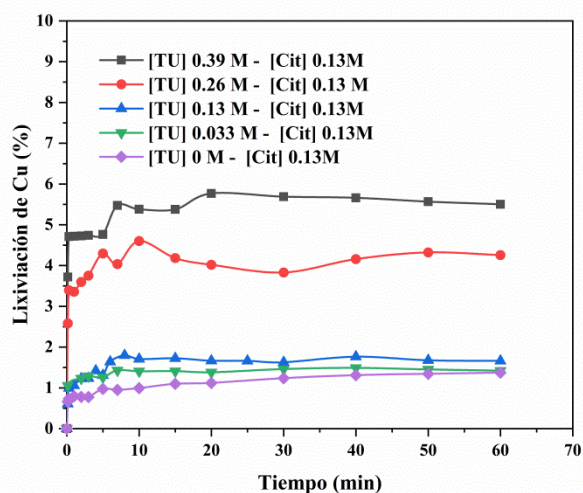
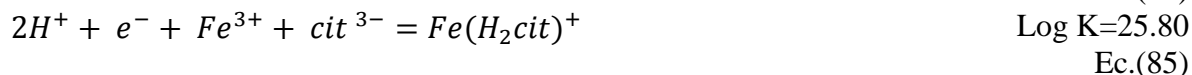
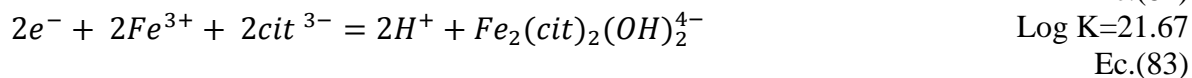


Figura 51. Curvas de lixiviación de Cu. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Los porcentajes de lixiviación de hierro obtenidos (Figura 52) fueron de 1.99%, 6.77%, 3.65%, 8.81% y 9.59% para concentraciones de TU de 0 M, 0.033 M, 0.13 M, 0.26 M y 0.39 M, respectivamente. Sin embargo, a medida que la concentración de TU aumentó, el potencial del sistema disminuyó, reduciendo la probabilidad de formación del complejo $Fe(CS(NH_2)_2)_2^{3+}$ (Figura 53). De acuerdo con el diagrama de distribución de especies de la Figura 38, la formación de este complejo requiere potenciales superiores a 0.2 V vs SHE, lo que comprueba que su presencia en solución es poco probable bajo las condiciones estudiadas.

No obstante, una posible explicación para este aumento en el porcentaje de lixiviación es que este formando disulfuro de formamidina (FDS, $[(NH_2)_2CSSC(NH_2)_2]^{2+}$). Este junto con el oxígeno disuelto en el medio, actuarían como oxidantes, generando la liberación de los iones de hierro los cuales al estar en contacto con el ion citrato, forman los complejos descritos en las ecuaciones 82 -85.



El diagrama de distribución de especies entre el ion Fe^{3+} y el ion citrato (Figura 54) muestra que, durante gran parte del proceso, las especies predominantes son $Fe(Hcit)$ y $Fe(H_2cit)^+$, las cuales son estables en un rango de potencial de 0 a 0.5 V vs SHE. Este comportamiento sugiere que el citrato juega un papel clave en la estabilización del hierro lixiviado, evitando su precipitación como hidróxidos o sulfuros y favoreciendo su permanencia en solución.

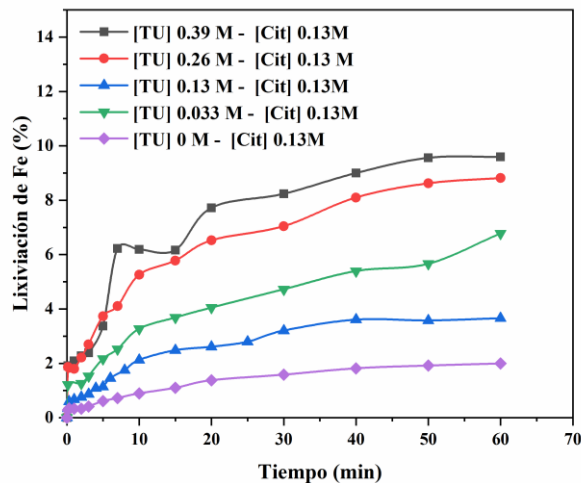


Figura 52. Curvas de lixiviación de Fe. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

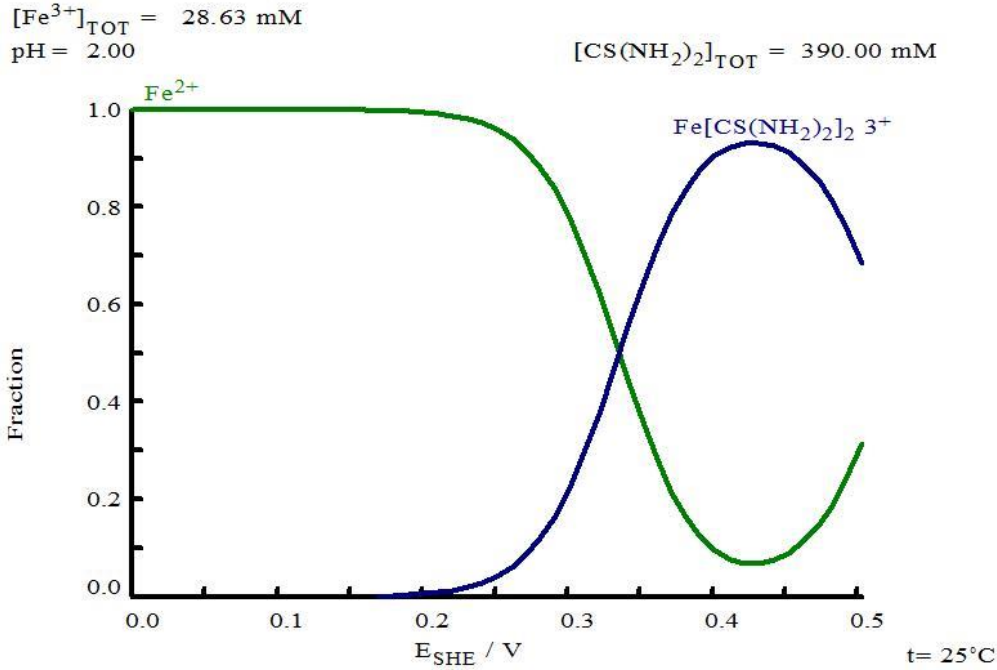


Figura 53. Diagrama de distribución de especies para el Fe en función al potencial. Condiciones de análisis $2.86 \times 10^{-2} \text{ M}$ considerando una concentración de 0.39M de TU. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

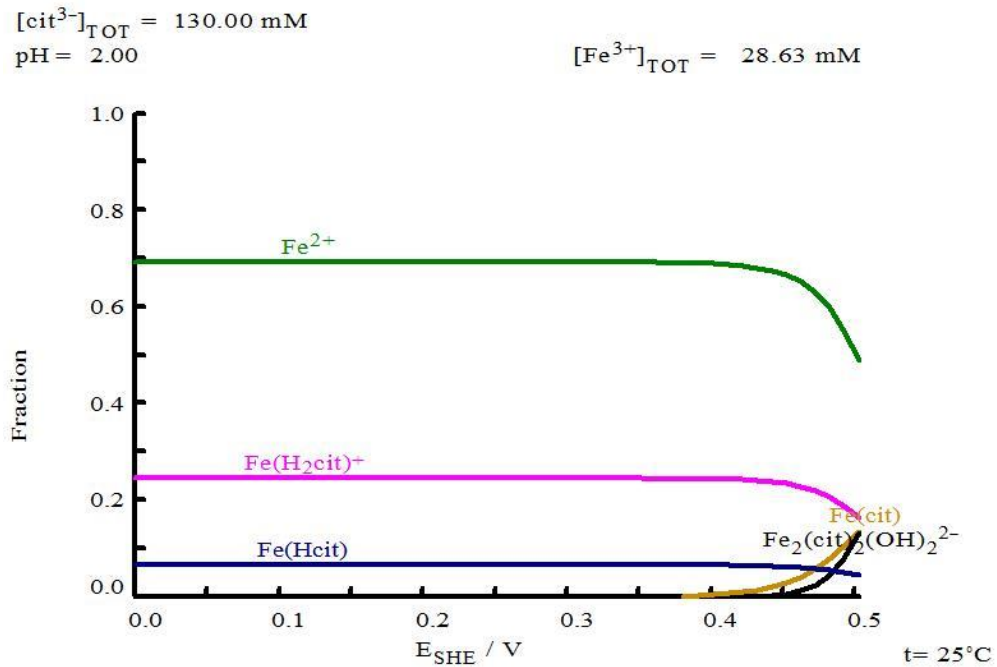


Figura 54. Diagrama de distribución de especies para el Fe en función al potencial. Condiciones de análisis $2.86 \times 10^{-2} \text{ M}$ considerando una concentración de 0.13M de Citrato. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

En la figura 55, se muestran los perfiles de lixiviación de zinc obtenidos al aplicar diferentes concentraciones de tiourea. Se aprecia que, a medida que aumenta la

concentración de Tu, también lo hace el porcentaje de disolución, alcanzándose un valor máximo de 5.57% a los 20 minutos con 0.39 M de TU. En contraste, la solución que únicamente contenía 0.13 M de citrato registró un valor un máximo de 1.14% a los 60 minutos de reacción.

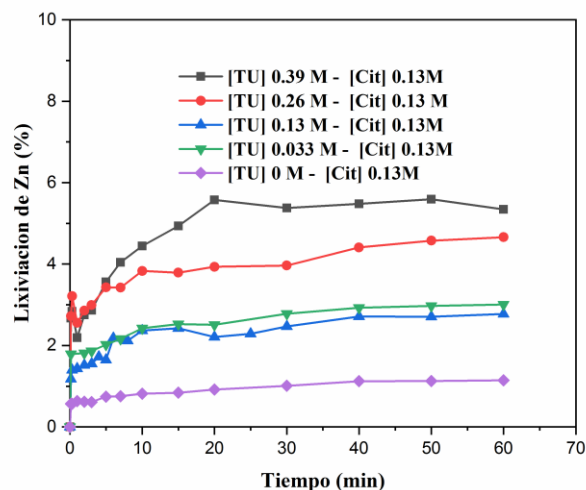


Figura 55. Curvas de lixiviación de Zn. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

La Figura 56 presenta los porcentajes de lixiviación obtenidos para el ion Pb. Los resultados muestran que la eficiencia de disolución aumenta progresivamente conforme se incrementa la concentración de Tu, alcanzando un valor máximo de 31.67% a los 20 minutos, cuando la concentración de Tu es de 0.39 M. Este comportamiento puede explicarse a partir del diagrama Eh-pH del sistema Plomo-Tiourea (Figura 86) y de los potenciales electroquímicos registrados (Figura 96), los cuales indican que bajo dichas condiciones se favorece la formación del complejo $\text{Pb}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_4^{2+}$. La presencia de este complejo estable facilita la movilización del plomo en solución, al mantenerlo en forma soluble y evitar su precipitación, lo que explica el incremento en la lixiviación observado.

Por otra parte, cuando solamente se tiene al ion citrato en el sistema el porcentaje de lixiviación alcanzado fue de 2.83% a los 50 minutos de reacción. Esto es, gracias a que ion citrato tiene la capacidad de formar complejos con este tipo de iones, tal y como se muestra en el diagrama de Eh-pH de la figura 92.

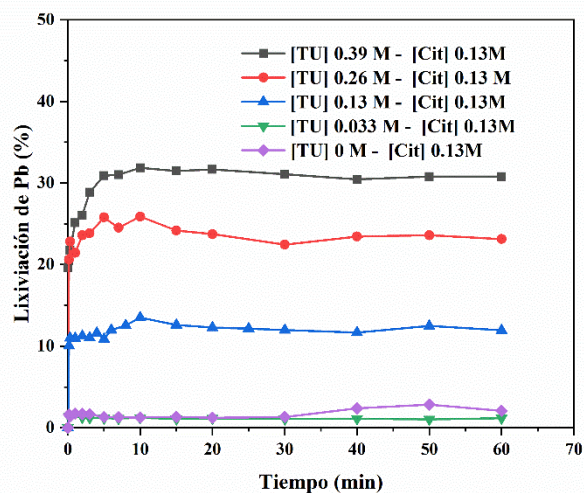
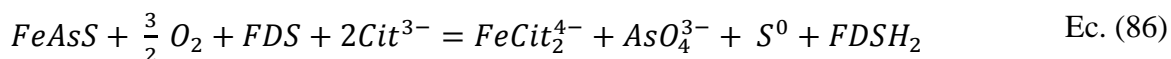


Figura 56. Curvas de lixiviación de Pb. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

En cuanto al ion arsénico, las curvas de lixiviación se muestran en la Figura 57. Estas presentan un comportamiento similar al observado el ion hierro (Figura 52), lo que podría atribuirse a la lixiviación de arsenopirita. El porcentaje máximo de lixiviación alcanzado fue del 8.49% a los 50 minutos, utilizando una concentración de 0.39 M de TU. Mientras que el menor fue de 2.84% a los 60 minutos en ausencia de TU en el sistema.

Es evidente que la presencia de la tiourea favorece la disolución del arsénico ya que como se mencionó anteriormente existe la posibilidad de que se esté formando FDS durante el proceso de extracción, haciendo que la lixiviación de arsenopirita sea posible a los potenciales reportados.

Dicho proceso se describe en la ecuación 86, en donde el FDS actúa como un oxidante suave, permitiendo la formación de complejos con el hierro, mientras que el arsénico se puede oxidar a arsenato (AsO_4^{3-}) y el azufre permanece en su forma elemental.



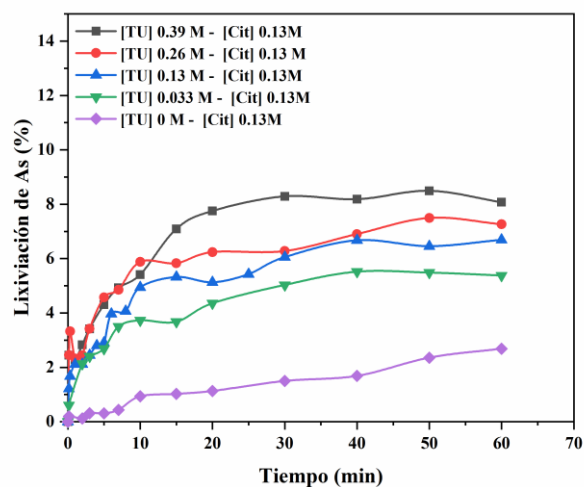
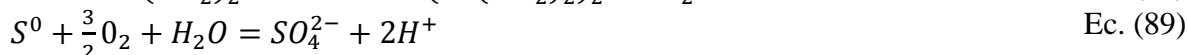
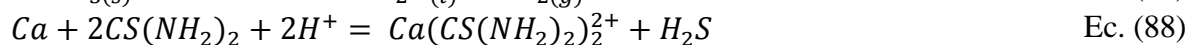
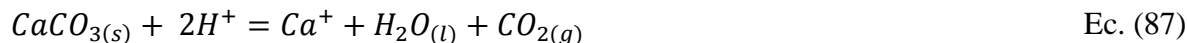


Figura 57. Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

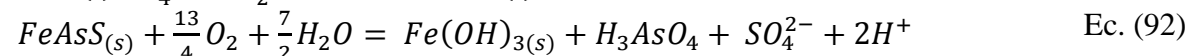
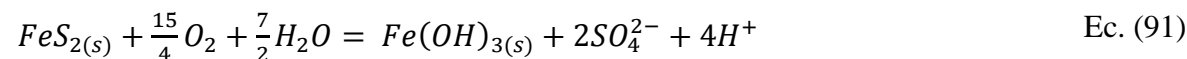
En la figura 58, se presentan los perfiles de lixiviación correspondientes al ion Ca. Se observa un comportamiento similar en todas las curvas: al inicio de la reacción existe un incremento en la disolución seguido de una disminución progresiva de la concentración en solución.

Este efecto puede atribuirse a la disolución rápida de carbonatos de calcio en un medio ácido (ecuación 87), el cual al encontrarse con la TU se puede formar el complejo $\text{Ca}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^{2+}$ (ecuación 88), el cual muestra la relación entre la tiourea y calcio en un medio ácido. Sin embargo, la TU al degradarse genera disulfuro de formamidina (FDS, $[(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2^{2+}]$), generando la liberación de azufre elemental (S^0), el cual se posteriormente se puede oxidar en a sulfato (SO_4^{2-}), como se indica en la ecuación 89.

El anión sulfato presenta mayor afinidad por el calcio que la TU, desplazando progresivamente a la tiourea del complejo y favoreciendo la precipitación de la fase estable de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (s)$) (yeso) (ecuación 90).



Adicionalmente, la oxidación de sulfuros como piritita y arsenopiritita constituye otra fuente relevante de sulfato en el sistema. Por ejemplo, la piritita (FeS_2) se oxida liberando (SO_4^{2-}), y generando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ecuación 91), mientras que la arsenopiritita (FeAsS) produce además ácido arsénico (H_3AsO_4) (Ec. 92), el cual puede representar un contaminante secundario



Este mecanismo explica la disminución en las concentraciones de Ca disuelto: aunque la TU promueve inicialmente la complejación, la estabilidad termodinámica del yeso en condiciones ácidas, reforzada por el aporte adicional de sulfato proveniente de la oxidación de sulfuros, termina por dominar el equilibrio y precipitar el calcio. Así, cuando se emplea una concentración de TU de 0.39 M, se alcanza un máximo de 57.95% de lixiviación a los 15 minutos, disminuyendo posteriormente a 46.63% a los 60 minutos.

Finalmente, en ausencia de TU ocurre un proceso análogo, ya que el medio acidificado con H_2SO_4 y la liberación de sulfato proveniente de sulfuros permiten igualmente la formación de yeso (Ec. 93). Sin embargo, en este caso, el citrato también contribuye a mantener parcialmente al calcio en solución mediante la formación de complejos, como se observa en el diagrama de distribución de especies (Figura 68, sección 3.8.2).

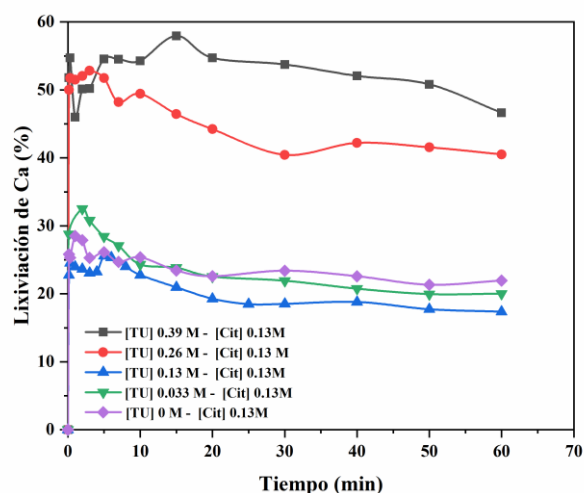
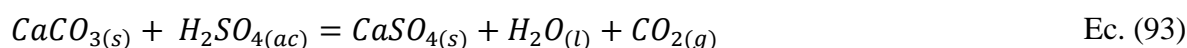


Figura 58. Curvas de lixiviación de Ca. [TU]= 0, 0.033, 0.13, 0.26 y 0.39 M, [Cit]= 0.13 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

3.7.2 Efecto de la concentración del Citrato

Para evaluar el efecto del ion citrato en el sistema, se fijó una concentración de tiourea (TU) de 0.13 M, manteniendo los parámetros establecidos en la metodología.

La Figura 59 muestra los porcentajes de lixiviación del ion plata (Ag) a diferentes concentraciones de citrato. Se observó que, durante el primer minuto de reacción, se alcanzó un máximo del 69.81 % de lixiviación con una concentración de citrato de 0.39 M. Sin embargo, a los 15 minutos, este valor disminuyó a 61.86 % y se estabilizó a partir de ese momento.

Se presume que este comportamiento se debe a una menor disponibilidad de tiourea, la cual es consumida por otros iones presentes en el sistema. No obstante, aunque el consumo de tiourea fue similar en todos los experimentos (aproximadamente 90 %, Figura 60), la recuperación de plata resultó ser mayor tras incrementar la concentración de citrato, lo que sugiere que este ion, en combinación con la tiourea, favorece la extracción de plata, haciendo mucho más selectivo el sistema, evitando utilizar altas concentraciones de tiourea.

En cuanto a la lixiviación de Cu (figura 61), los porcentajes obtenidos fueron del 1.12%, 1.66%, 4.29% y 4.68% al emplear concentraciones de citrato de 0.065, 0.13, 0.26 y 0.39 M, respectivamente, tras 60 minutos de reacción. Estos resultados son similares a los observados al evaluar el efecto de la concentración de tiourea en el medio (ver sección 3.8.1, figura 97).

De acuerdo con el potencial registrado (figura 60), este fenómeno puede explicarse por la formación de complejos entre la tiourea y el ion Cu^{2+} . Según el diagrama de Eh-pH (figura 35), estos complejos se forman en un rango de potenciales entre 0.53 V y -0.2 V vs SHE, en un pH de 1 a 3. A diferencia de lo observado con el citrato, que forma exclusivamente el complejo $\text{Cu}_2(\text{Cit})_2^{2-}$, el cual, es estable a potenciales superiores a 0.25 V vs SHE y en un rango de pH de 2.83 a 3 (figura 43).

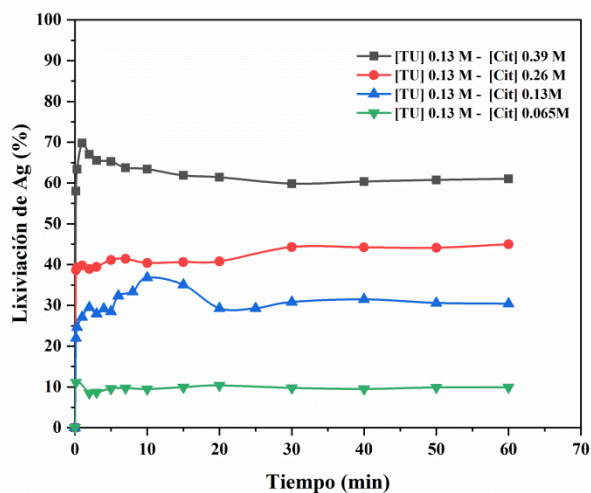


Figura 59. Curvas de lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

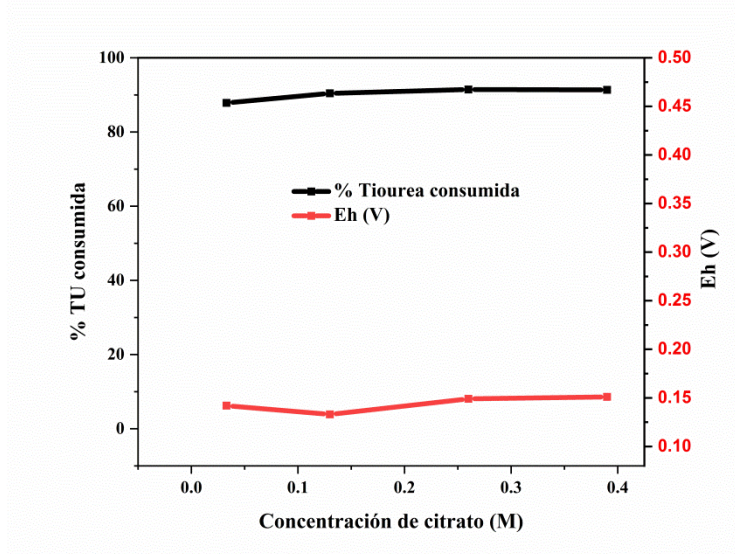


Figura 60. Porcentaje de tiourea consumida y ORP de la solución al finalizar cada experimento (60 minutos), al utilizar diferentes concentraciones de citrato (0.065, 0.13, 0.26 y 0.39 M).

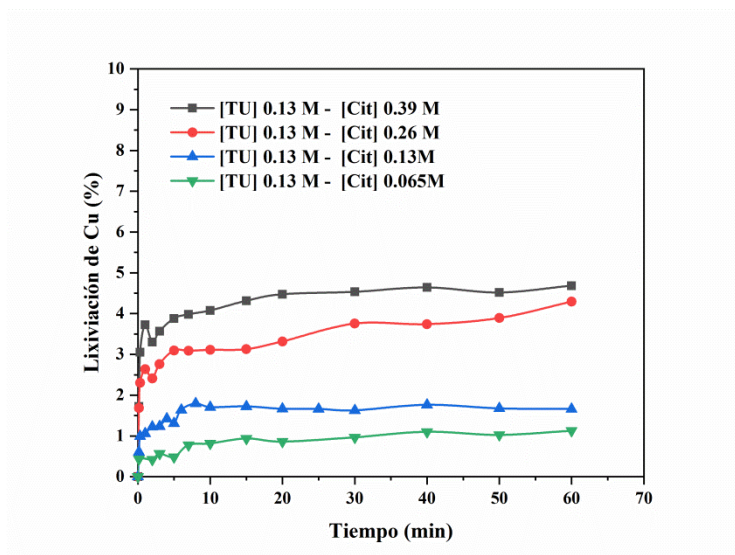


Figura 61. Curvas de lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

La Figura 62 muestra el perfil de lixiviación de hierro (Fe) en función de diferentes concentraciones de citrato en el sistema. A los 60 minutos de reacción, los porcentajes de lixiviación obtenidos fueron de 2.07 %, 3.65 % (experimento base), 4.53 % y 6.81 % para concentraciones de citrato de 0.065 M, 0.13 M, 0.26 M y 0.39 M, respectivamente.

Estos resultados indican que la presencia de citrato influye en la lixiviación de hierro. Lo que podría tener implicaciones en la estabilidad química de la solución y en la selectividad del proceso de lixiviación.

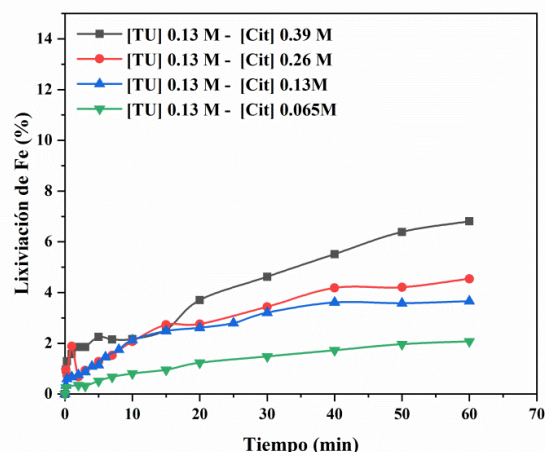


Figura 62. Curvas de lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Respecto a la lixiviación de zinc (Figura 63), el porcentaje máximo de lixiviación alcanzado fue de 4.19 % al emplear una concentración de 0.39 M de citrato. De acuerdo con el diagrama de Pourbaix (Figura 38), al utilizar una concentración de 0.13 M de tiourea, esta no tiene la capacidad de formar complejos con el ion Zn. Sin embargo, según el diagrama de distribución de especies (Figura 64), al emplear una concentración de 0.39 M de citrato, se forman los complejos $\text{Zn}(\text{Hcit})$ y $\text{Zn}(\text{cit})^-$, los cuales son estables a un potencial de 0.15 V, valor similar al registrado durante la experimentación (Figura 60), y en un rango de pH de 1 a 3. Este comportamiento sugiere que el citrato juega un papel crucial en la estabilización y lixiviación del zinc bajo las condiciones experimentales evaluadas, no obstante, los porcentajes de lixiviación son muy bajos en comparación con la lixiviación de Pb (figura 65).

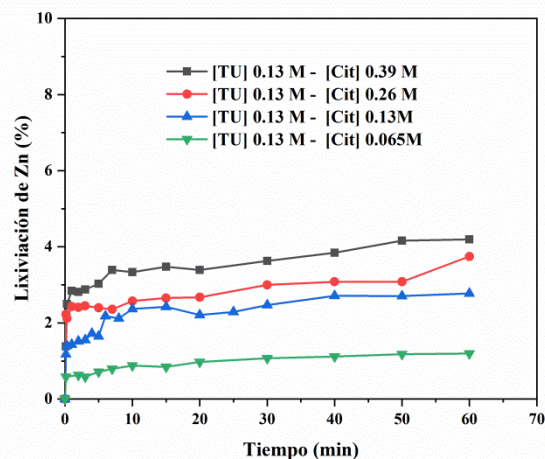


Figura 63. Curvas de lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

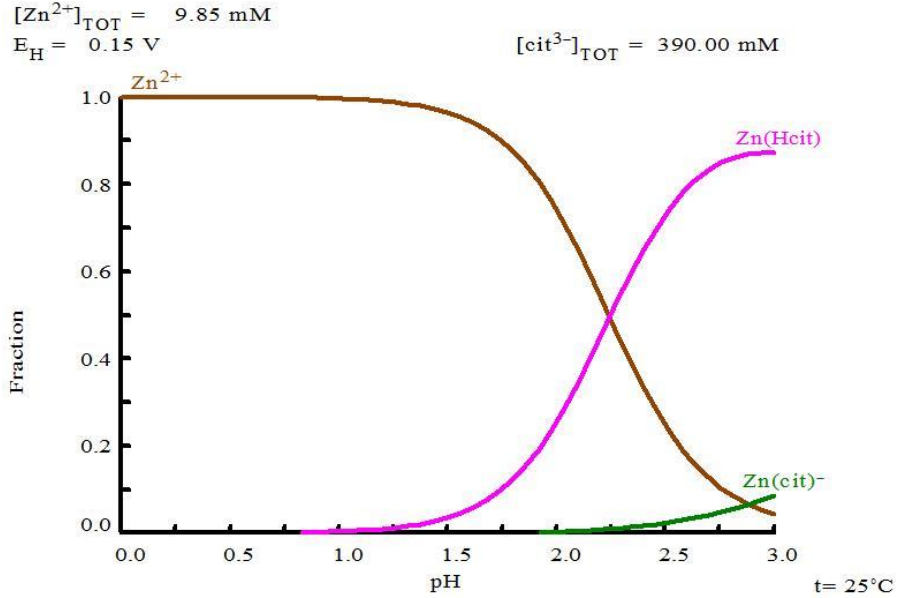


Figura 64. Diagrama de distribución de especies para el ion Zn en función al potencial. Condiciones de análisis $9.847 \times 10^{-3} \text{ M}$ considerando una concentración de 0.39M de Citrato. Diagrama generado con el programa MEDUSA© (109).

Por otro lado, la lixiviación de Pb (Figura 65) mostró un comportamiento similar al observado cuando se utilizaron concentraciones equivalentes de tiourea en combinación con citrato (0.26 M y 0.39 M de tiourea con 0.13 M de citrato en cada caso). Los porcentajes de recuperación de plomo fueron comparables, alcanzando un 35.72 % a los 50 minutos con una concentración de 0.39 M, y un 27.45 % a los 60 minutos con una concentración de 0.26 M de citrato. Estos resultados indican que, bajo las condiciones evaluadas, tanto el citrato como la TU, mejoran la lixiviación del plomo.

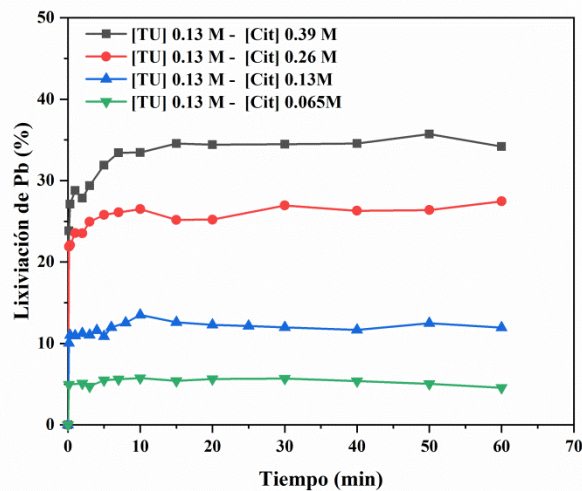


Figura 65. Curvas de lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

La Figura 66 muestra los porcentajes de lixiviación del ion arsénico al evaluar el efecto del ion citrato en el sistema. Se alcanzó un porcentaje máximo de lixiviación del 8.88 % al utilizar una concentración de 0.39 M de citrato a los 60 minutos de reacción, un valor comparable al obtenido en la evaluación del efecto de la concentración de tiourea (TU) en el sistema (ver sección 3.8.1).

Finalmente, la lixiviación del ion calcio (Figura 67) también se vio favorecida, alcanzando porcentajes de disolución que varían desde un 11.65% con una concentración de citrato de 0.065 M, hasta un 41% al emplear 0.39 M, esto al término de los experimentos.

Este comportamiento es similar al observado al evaluar el efecto de la concentración de tiourea (sección 3.8.1), lo que sugiere una posible relación entre los mecanismos de disolución. No obstante, el aumento en la disolución se atribuye a la formación de complejos solubles de calcio con citrato, principalmente $\text{Ca}(\text{H}_2\text{Cit}^+)$ y $\text{Ca}(\text{HCit})$, los cuales se estabilizan en un ambiente ácido, como se observa en el diagrama de distribución de especies de la Figura 68. Las reacciones asociadas a su formación se presentan en las ecuaciones 94 y 95.



No obstante, al igual que en el sistema con TU, las condiciones ácidas y la presencia de azufre elemental (S^0), puede generar nuevamente la presencia de yeso, tal como se discutió previamente en el apartado 3.8.1.

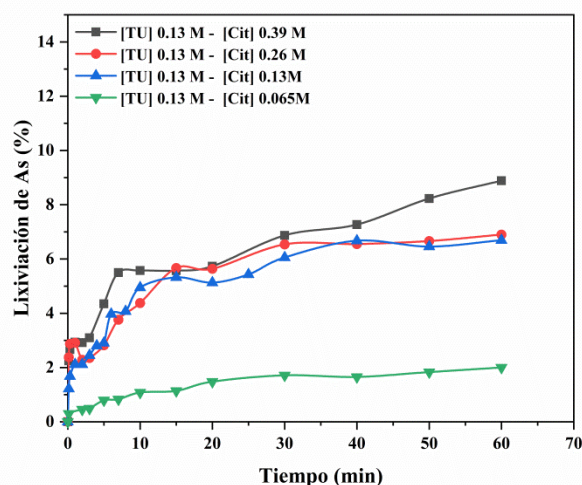


Figura 66. Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

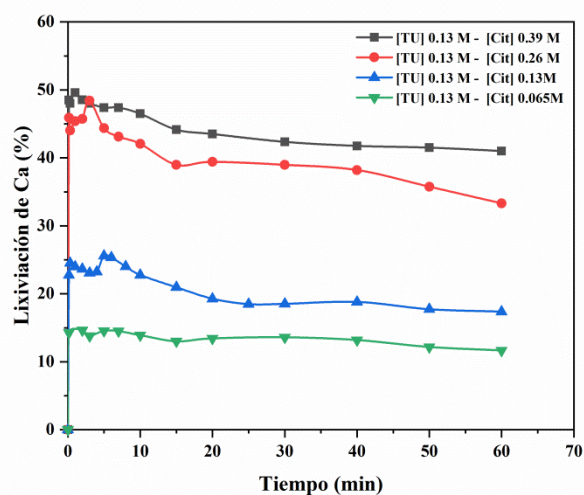


Figura 67. Curvas de lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.065, 0.13, 26 y 0.39 M pH= 2, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

$$[\text{cit}^{3-}]_{\text{TOT}} = 390.00 \text{ mM}$$

$$E_{\text{H}} = 0.15 \text{ V}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{TOT}} = 27.61 \text{ mM}$$

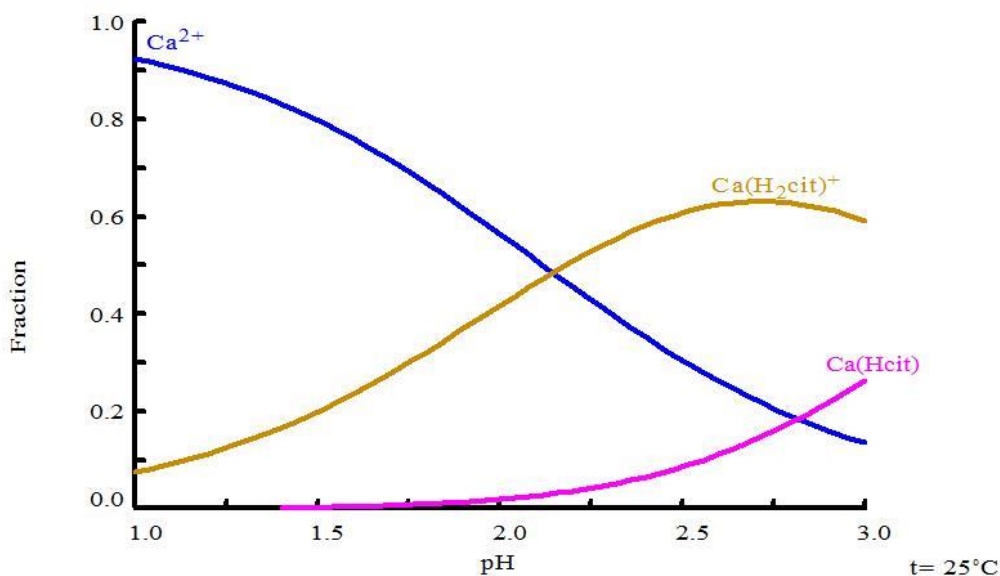


Figura 68. Diagrama de distribución de especies para el Ca en función al pH. Condiciones de análisis $2.761 \times 10^{-2} \text{ M}$ Ca considerando una concentración de 0.39M de Citrato, una temperatura de 25°C y potencial de 0.15 V Vs SHE. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

3.7.3 Efecto de pH

Con el fin de optimizar las condiciones de lixiviación de plata a partir de residuos mineros, se estudió el efecto del pH sobre la disolución de Ag, Cu y Fe en un sistema basado en tiourea (TU) y citrato (Cit). Los experimentos se realizaron bajo condiciones controladas, utilizando una concentración de [TU] = 0.13 M y [Cit] = 0.13 M, a 25°C, con un volumen

de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, velocidad de agitación de 600 min^{-1} y un tamaño de partícula de $-53+37 \mu\text{m}$.

En la Figura 69 se presentan los perfiles de lixiviación de Ag a diferentes valores de pH. Se observa que el pH más favorable para la disolución de plata fue 1.5, alcanzando un porcentaje máximo de lixiviación de 45.55%. En contraste, los porcentajes de lixiviación finales para pH 1.0, 2.0 y 3.0 fueron de 28.30%, 30.38% y 33.53%, respectivamente, mostrando comportamientos relativamente similares entre sí. Este resultado sugiere que el pH 1.5 permite alcanzar un equilibrio óptimo entre la estabilidad de la tiourea, la generación de especies oxidantes como el disulfuro de formamidina (FDS) y la disponibilidad de especies solubles de plata. A pH 1.0, la degradación prematura de la TU parece ser más pronunciada, reduciendo su eficacia como agente complejante. En cambio, a valores de pH mayores o iguales a 2.0, el sistema presenta una ligera disminución en el potencial redox y en la capacidad de oxidación, limitando así la disolución de Ag.

La Figura 70 muestra el porcentaje de tiourea consumida y los potenciales de oxidación (Eh) registrados al término de cada experimento. Se observa que el porcentaje de TU consumida varió ligeramente, desde 94.23% en pH 1.0 hasta 90.12% en pH 3.0. De manera similar, los potenciales de oxidación oscilaron entre 0.133 V y 0.128 V vs SHE. Estos resultados indican que la estabilidad de la TU es relativamente buena en el rango de pH estudiado, aunque a pH 1.5 se alcanza un balance más adecuado entre la oxidación de TU y la eficiencia del proceso de lixiviación de plata.

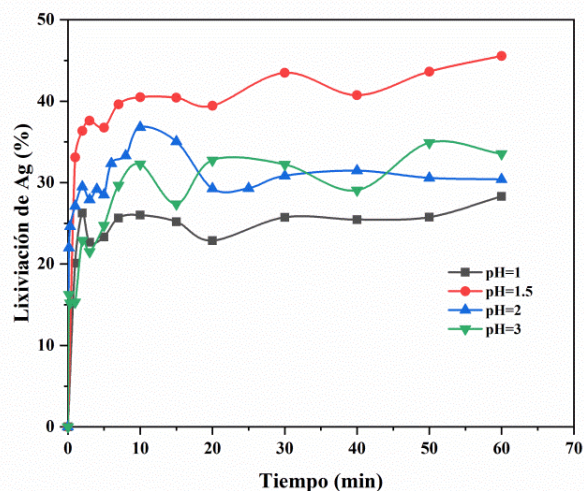


Figura 69. Curvas de lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

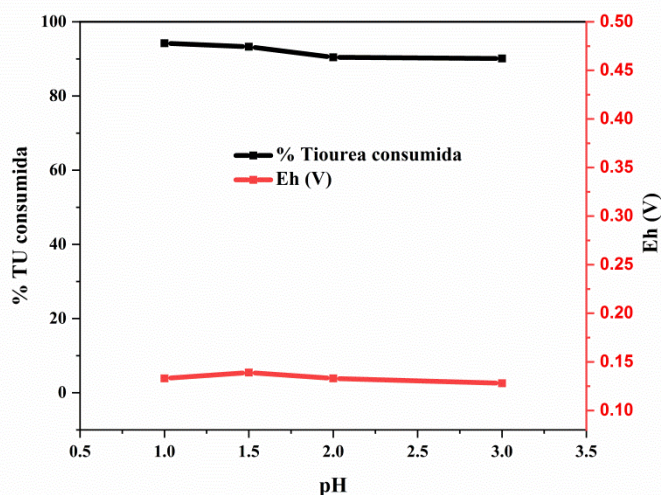


Figura 70. Porcentaje de tiourea consumida y ORP de la solución al finalizar cada experimento (60 minutos), al evaluar diferentes valores de pH (1, 1.5, 2 y 3).

Respecto a la disolución de Cu, los resultados presentados en la Figura 71 muestran que la lixiviación de Cu se incrementa al disminuir el pH, alcanzando un máximo de 3.31% a los 60 minutos en pH 1. Esta tendencia puede atribuirse a la formación del complejo $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$, cuya constante de formación ($\log K = 14.30$ (Apéndice F; Figura 36)) favorece su estabilidad en condiciones ácidas. Por otro lado, a pH 3.0, se observa una lixiviación de Cu del 2.90%, posiblemente relacionada con la formación de los complejos $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_4^+$ ($\log K = 15.53$) y $\text{Cu}_2(\text{Cit})_2^{2-}$ ($\log K = 17.27$), tal como lo predicen los diagramas de Pourbaix del sistema (Figuras 36 y 43). La presencia de estas especies complejas sugiere una ligera pérdida de selectividad en condiciones de pH más elevadas.

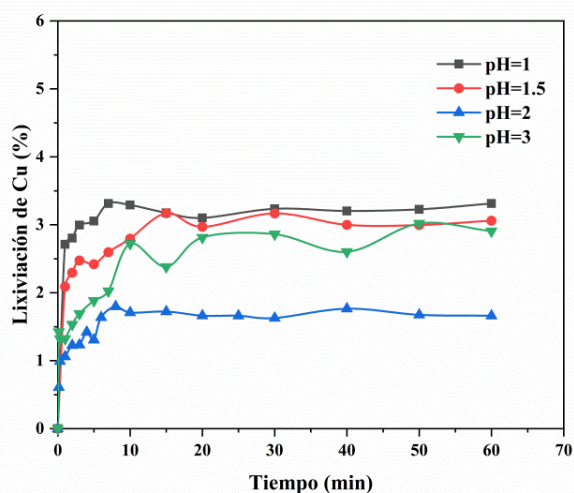


Figura 71. Curvas de lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

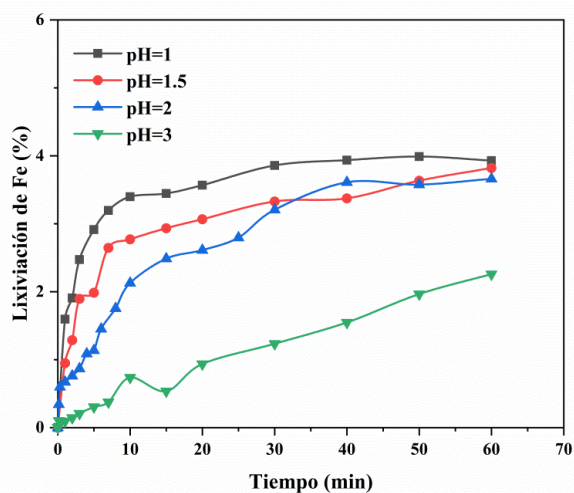


Figura 72. Curvas de lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

En cuanto, a la lixiviación de hierro (Figura 72) mostró un comportamiento dependiente del pH. Para pH de 1, 1.5 y 2, los porcentajes de extracción de Fe al término de 60 minutos fueron similares, alcanzando valores entre 4% y 3.5%.

Se observó que las mayores tasas de disolución ocurrieron en los primeros 10 minutos, especialmente a pH 1, donde el proceso fue más rápido y eficiente. A partir de los 20 minutos, la lixiviación tendió a estabilizarse, indicando una posible pasivación de la superficie o una limitación en la disponibilidad de especies reactivas. En contraste, a pH 3 la lixiviación de hierro fue considerablemente menor, alcanzando el 2% después de 60 minutos, lo cual sugiere que un entorno menos ácido reduce significativamente la solubilidad del hierro bajo las condiciones estudiadas. Estos resultados evidencian que un pH bajo favorece la disolución inicial del Fe, aunque el incremento en el tiempo no mejora sustancialmente su extracción después de la etapa inicial.

Por su parte, la lixiviación de zinc (Figura 73) mostró una tendencia creciente con el aumento del pH, alcanzando un máximo de 3.62% a pH 3.0, frente a un mínimo de 1.67% a pH 1.0. Según el diagrama de distribución de especies (Figura 74), a pH 1.0 predomina la especie $\text{Zn}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+}$, mientras que a pH 1.5 coexisten $\text{Zn}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+}$ y $\text{Zn}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+}$. A medida que el pH se incrementa, la especie $\text{Zn}(\text{HCit})$ ($\log K=10.26$) se vuelve dominante, favoreciendo la solubilización del zinc en el sistema TU–Cit.

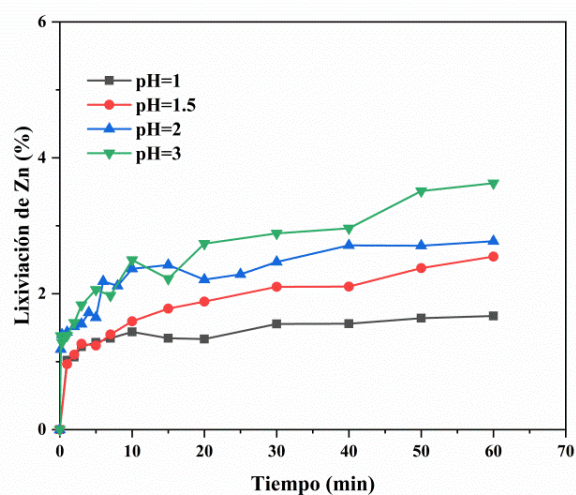


Figura 73. Curvas de lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

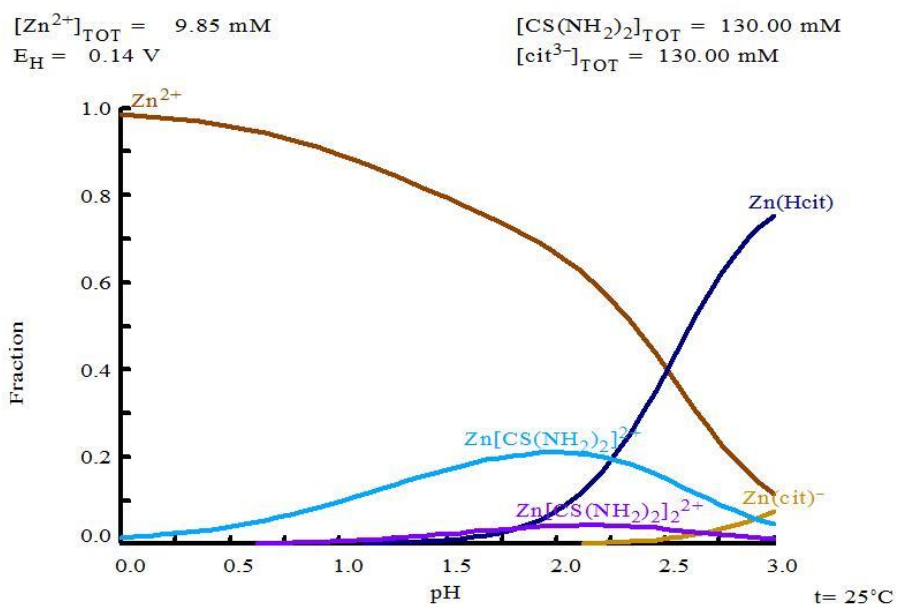


Figura 74. Diagrama de distribución de especies para el Zn en función al pH. Condiciones de análisis $9.847 \times 10^{-3} \text{ M}$ Zn, considerando una concentración de 0.13M de Citrato y 0.13M de tiourea, una temperatura de 25°C y potencial de 0.14 V Vs SHE. Diagrama generado con el programa MEDUSA© [109].

Adicionalmente, la lixiviación de plomo mostró una tendencia creciente con el incremento del pH (Figura 75). El porcentaje mínimo de disolución fue de 3.01% a los 60 minutos cuando el pH se mantuvo en 1.0, resultado similar al observado a un pH de 1.5. En contraste, el porcentaje máximo de lixiviación alcanzado fue de 15.33% a los 60 minutos cuando el pH se incrementó a 3.0.

Este comportamiento puede explicarse mediante el análisis de las especies químicas formadas. De acuerdo con el diagrama de distribución de especies de la Figura 40, a un pH

entre 1.0 y 1.5 la tiourea promueve la formación del complejo $\text{Pb}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_4^{2+}$ ($\log K = 8.3$; Apéndice F). Conforme el pH aumenta, es probable la formación de especies adicionales como $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Cit})^+$, que según el diagrama de Pourbaix de la Figura 46 se estabiliza a pH cercanos a 2.0, y $\text{Pb}(\text{HCit})$, cuya estabilidad se incrementa a pH de 3.0. La presencia de estos complejos solubles explica el incremento en la disolución de plomo observado a pH más altos.

Aunado a lo anterior, la tendencia de lixiviación observada revela un comportamiento característico: durante los primeros minutos de reacción se registra una rápida liberación de plomo, seguida de una disminución progresiva en el porcentaje de lixiviación, la cual se recupera posteriormente. Esta tendencia puede atribuirse a la disolución inicial de fases más fácilmente solubles, como la cerusita (PbCO_3) (sección 3.1.5), cuya estructura carbonatada favorece una cinética de reacción más rápida en medio ácido. Posteriormente, la exposición de minerales sulfurados más refractarios, como la galena (PbS) (sección 3.1.5), cuya lixiviación requiere condiciones más oxidantes o potenciales electroquímicos más altos, limita la continuidad del proceso. Este fenómeno explica la caída observada en los perfiles de lixiviación a tiempos de reacción más prolongados.

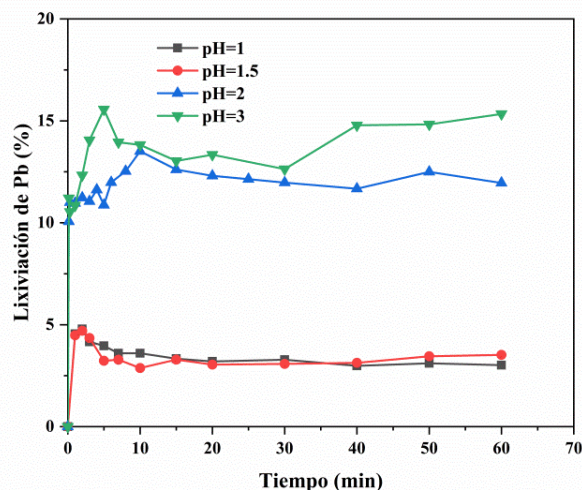


Figura 75. Curvas de lixiviación de Pb. $[\text{TU}] = 0.13 \text{ M}$, $[\text{Cit}] = 0.13 \text{ M}$ pH= 1, 1.5, 2, 3, $T = 25^\circ\text{C}$, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

En la Figura 76 se presentan los perfiles de lixiviación del ion arsénico (As^{3+}) bajo diferentes condiciones de pH. Los resultados muestran un comportamiento similar al observado para el ion hierro (Fe^{3+}), lo que sugiere que ambos provienen principalmente de la disolución de minerales como la arsenopirita (FeAsS), identificada previamente en la Sección 3.1.5.

Cuando el pH se mantuvo en valores de 1.0, 1.5 y 2.0, los porcentajes de lixiviación de arsénico fueron bastante similares, alcanzando valores de 6.76%, 6.88% y 6.68%,

respectivamente. En contraste, al incrementar el pH a 3.0, se observó una disminución en la disolución, obteniéndose un porcentaje mínimo de 5.70%.

Esta ligera disminución a pH más altos puede estar relacionada con la menor solubilidad de las especies de arsénico oxidado o con la formación de complejos menos estables en estas condiciones de pH y potencial redox.

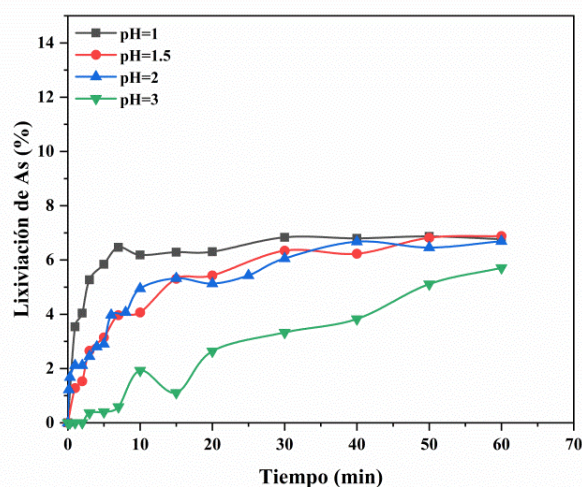


Figura 76. Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

Finalmente, en la Figura 77 se presentan los perfiles de lixiviación del ion calcio (Ca^{2+}) al evaluar el efecto del pH. Se observa que la disolución de calcio aumenta notablemente al incrementar el pH del sistema, alcanzando un porcentaje máximo de lixiviación de 26.56% a los 10 minutos cuando el pH fue ajustado a 3.0. A partir de ese punto, aunque se presenta una ligera disminución, los valores se mantienen superiores al 20% hasta el final del experimento.

Este comportamiento puede explicarse considerando la formación de complejos solubles de calcio con especies orgánicas presentes, como el citrato (Cit^{3-}), donde predominan complejos como $\text{Ca}(\text{H}_2\text{Cit})^+$ y $\text{Ca}(\text{HCit})$. De acuerdo al diagrama de distribución de especies de la Figura 124, estas especies predominan y son estables en un intervalo de pH (2.5–3.0), lo que favorece la solubilidad y movilidad del calcio en solución acuosa.

En contraste, a pH más bajos (1.0, 1.5 y 2.0), los porcentajes de lixiviación se mantuvieron prácticamente constantes, con valores promedio cercanos al 19%. Esta baja variabilidad sugiere que la eficiencia del sistema en condiciones fuertemente ácidas se encuentra limitada.

Una posible explicación a esta disminución está relacionada con la menor estabilidad de los complejos citrato-cálcicos en medios muy ácidos, así como con la potencial precipitación de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, yeso), cuya solubilidad se ve influenciada

por la acidez del medio y la presencia de azufre elemental (S^0) derivado de la degradación de la tiourea (FDS).

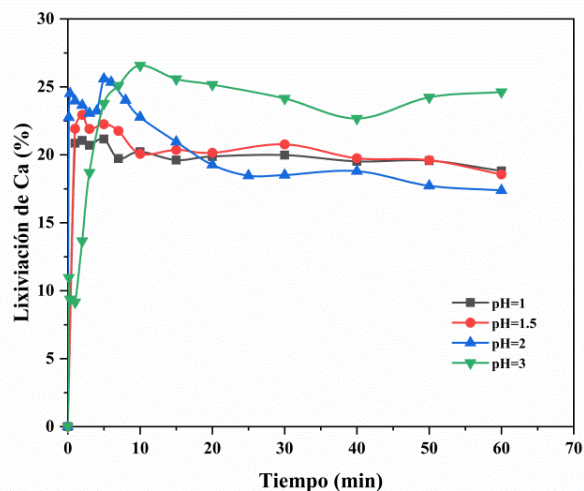


Figura 77. Curvas de lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M pH= 1, 1.5, 2, 3, T= 25°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

3.7.4 Efecto de la temperatura

En la Figura 78 se presentan los perfiles de lixiviación de plata al evaluar el efecto de la temperatura en el sistema TU–Cit. Los resultados muestran de manera clara que el incremento de la temperatura tiene un efecto positivo en la eficiencia de disolución del metal, evidenciado por el aumento progresivo en los porcentajes de lixiviación conforme se incrementa la temperatura del sistema.

A temperatura ambiente (25°C), se observa una disolución limitada, con un valor máximo cercano al 30% al término del experimento (Experimento base). En contraste, al elevar la temperatura a 30°C y 40°C, los porcentajes de lixiviación aumentan significativamente hasta alcanzar valores del 53.94% y 61.63%, respectivamente. El efecto más notorio se presenta a 50°C, donde se alcanza un porcentaje máximo de 76.32%, estabilizándose prácticamente desde los primeros 10 minutos del proceso.

Este comportamiento puede explicarse por el aumento en la energía cinética del sistema, lo que favorece tanto la velocidad de reacción como la formación de especies oxidantes, particularmente el disulfuro de formamidina (FDS), derivado de la degradación controlada de la tiourea. El FDS actúa como un oxidante suave que permite la conversión de plata mineral que se encuentra en el relave a plata iónica (Ag^+), facilitando así su posterior complejación.

Cabe destacar que, si bien temperaturas superiores a 60 °C pueden inducir la descomposición acelerada de la tiourea, generando productos como cianamida y azufre

elemental [125, 126], dicho límite no fue alcanzado en el presente estudio, por lo que no se observaron efectos adversos sobre la estabilidad del agente complejante.

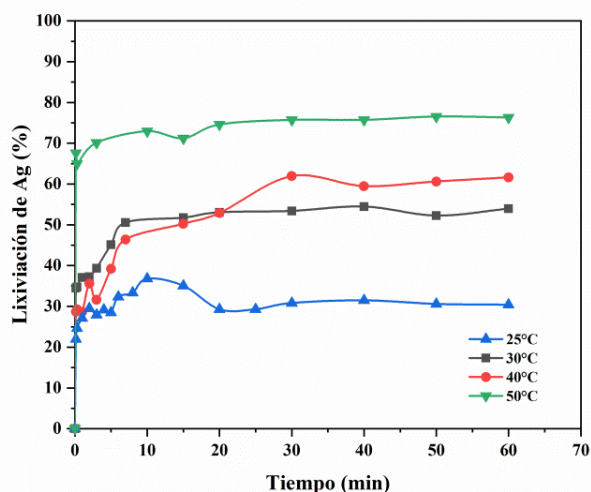


Figura 78. Curvas de lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

Aunado a ello, en la Figura 79 se observa que el consumo de tiourea fue elevado en todos los experimentos, alcanzando aproximadamente un 90%, lo cual indica una participación activa y sostenida del agente complejante en el proceso de disolución. Asimismo, el potencial de óxido-reducción (Eh) aumentó con el incremento de la temperatura, registrándose un valor máximo de 0.178 V vs SHE a 50 °C. Este incremento en el potencial redox sugiere un ambiente más oxidante, lo que favorece la oxidación de la plata que se encuentra en forma mineral a su forma soluble (Ag^+), mejorando así la eficiencia global de la lixiviación.

En la Figura 80 se presentan los perfiles de disolución de cobre (Cu) en función de la temperatura. Se observa que la lixiviación de cobre aumenta progresivamente al incrementar la temperatura del sistema. A 25 °C, la disolución de Cu fue limitada, alcanzando apenas un 1.66% (experimento base) al término de 60 minutos. En contraste, a temperaturas de 30 °C, 40 °C y 50 °C, los porcentajes de lixiviación aumentaron de manera significativa, registrándose valores de 4.24%, 4.50% y 5.02%, respectivamente.

Este comportamiento sugiere que el aumento de la temperatura favorece la cinética de disolución del cobre, probablemente debido a una mayor velocidad de reacción y a la formación más estable de especies complejantes como $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ y $\text{Cu}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_4^+$, que predominan en medios ácidos moderados. Cabe destacar que, a 50 °C, la disolución de Cu alcanza un estado casi estacionario a partir de los primeros 10 minutos, lo que indica una interacción rápida y sostenida entre el cobre y el sistema TU–Cit, sin evidencia de descomposición acelerada de los reactivos.

No obstante, este incremento en la disolución de cobre podría representar una desventaja operativa, ya que Cu^{2+} puede competir con Ag^+ por los sitios de coordinación de la tiourea, disminuyendo así la selectividad hacia la plata. Por lo tanto, aunque el aumento de temperatura mejora la eficiencia y la cinética general del proceso, es fundamental establecer un compromiso entre la máxima recuperación de plata y la minimización de la lixiviación de metales no deseados.

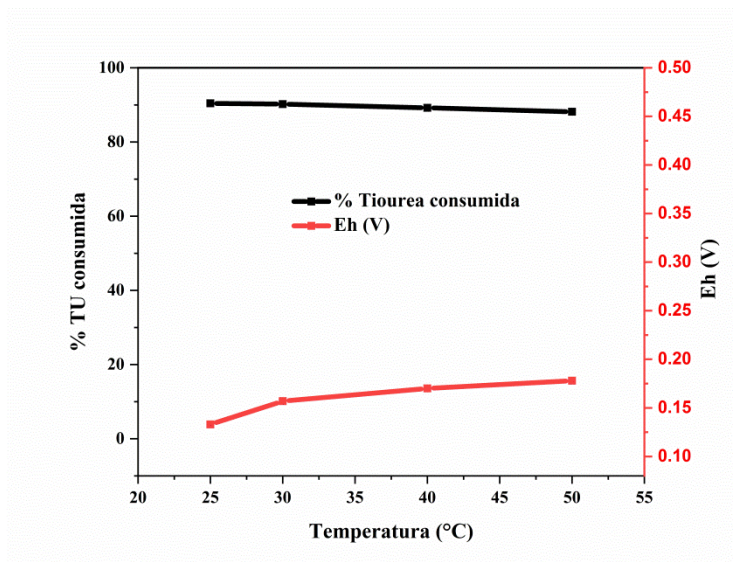


Figura 79. Porcentaje de tiourea consumida y ORP de la solución al finalizar cada experimento (60 minutos), al evaluar el efecto de la Temperatura (25°C, 30°C, 40°C y 50°C).

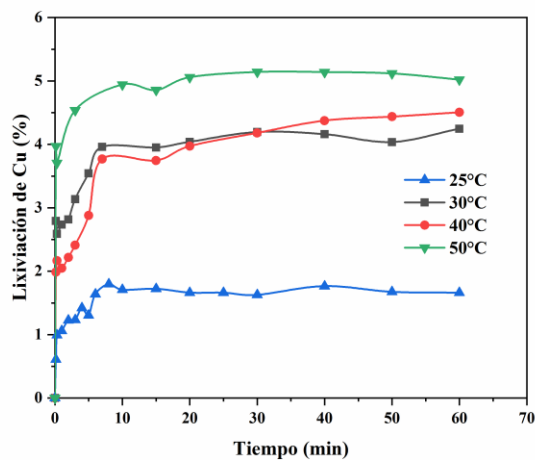


Figura 80. Curvas de lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Por otra parte, en la Figura 81 se presentan los perfiles de lixiviación del hierro. Se observa que su disolución también se incrementa conforme aumenta la temperatura, alcanzando un valor máximo de 10.09% a los 50 minutos cuando la temperatura fue de 50 °C. A

temperaturas menores, la disolución fue de 3.65%, 6.34% y 7.36% para 25 °C, 30 °C y 40 °C, respectivamente, a los 60 minutos. Este comportamiento puede atribuirse a una mayor actividad del FDS en medios más cálidos y a una aceleración de la cinética de disolución. Sin embargo, un incremento excesivo en la solubilización del Fe^{3+} podría ser contraproducente, ya que este ion puede actuar como oxidante secundario y contribuir a la degradación no deseada de la tiourea, afectando la eficiencia global del sistema de lixiviación.

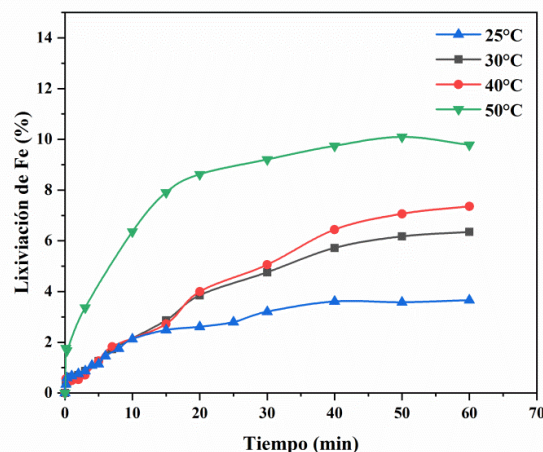


Figura 81. Curvas de lixiviación de Fe. $[\text{TU}] = 0.13 \text{ M}$, $[\text{Cit}] = 0.13 \text{ M}$, $\text{pH} = 2$, $T = 25^\circ\text{C}$, 30°C , 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

Adicionalmente, la Figura 82 muestra los perfiles de lixiviación de zinc al evaluar el efecto de la temperatura en el sistema TU–Cit. Se observa una clara tendencia ascendente en los porcentajes de disolución a medida que se incrementa la temperatura, alcanzando un valor máximo de 4.89% a los 50 minutos cuando la temperatura fue de 50 °C. En comparación, a 25 °C, 30 °C y 40 °C los valores fueron de 2.77%, 3.14% y 3.49%, respectivamente, a los 60 minutos.

Este comportamiento puede explicarse por una mayor velocidad de reacción a temperaturas más elevadas, que facilita tanto la formación de especies solubles de zinc como la desestabilización de fases minerales que lo contienen. De acuerdo con el diagrama de distribución de especies de Zn^{2+} en presencia de citrato (Figura 120), a pH 2 predominan especies como $\text{Zn}(\text{HCit})^+$ y $\text{Zn}(\text{Cit})^-$, cuya formación se ve favorecida a temperatura ambiente. Estas especies permiten una mayor solubilización del zinc desde la matriz sólida hacia la fase líquida.

Cabe señalar que, al igual que ocurre con el cobre, el zinc puede formar complejos estables con la tiourea, como $\text{Zn}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+}$, aunque con menor afinidad en comparación con el citrato. Esta dualidad en el comportamiento químico refuerza la hipótesis de que el citrato desempeña un papel importante no solo como agente regulador de pH, sino también como ligando competidor, que amplía el espectro de metales solubilizados en el sistema TU–Cit.

Desde el punto de vista operativo, este incremento en la disolución de Zn puede representar un reto en términos de selectividad del proceso, ya que una mayor movilización de elementos no valiosos podría generar un aumento en el consumo de reactivos o requerir etapas adicionales de purificación. No obstante, también representa una oportunidad para la co-recuperación de metales secundarios en matrices polimetálicas complejas como los relaves.

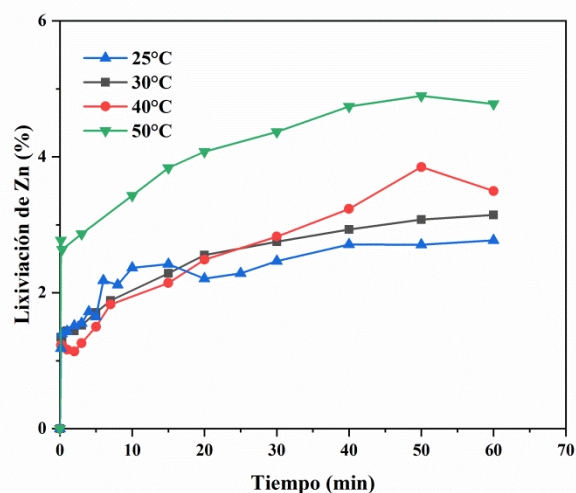


Figura 82. Curvas de lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Asimismo, en la Figura 83 se muestran los perfiles de lixiviación del plomo (Pb) en función de la temperatura. Se observa una clara tendencia ascendente en la disolución del metal a medida que aumenta la temperatura. A 30 °C, el porcentaje máximo de extracción alcanzó 19.10% en los primeros 7 minutos, mientras que a 40 °C y 50 °C se obtuvieron valores de 26.98% y 34.85%, respectivamente, al término del experimento. Esta mejora significativa en la recuperación de Pb puede atribuirse al aumento en la velocidad de reacción y a la formación de especies solubles como $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Cit})^+$ y $\text{Pb}(\text{HCit})$, cuya estabilidad se ve favorecida a temperaturas elevadas.

Por otro lado, la Figura 84 presenta la lixiviación del arsénico (As), que también mostró un incremento significativo con la temperatura. A 30 °C y 40 °C los valores aumentaron a 9.38% y 10.76%, respectivamente, a los 60 minutos. Mientras que a 50 °C el máximo alcanzado fue de 13.69%, a partir de los 40 minutos. Este comportamiento se relaciona con la mayor oxidación de arsenopirita (FeAsS) y otros sulfuros arsenicales en medios más oxidantes, efecto favorecido por temperaturas elevadas.

La participación del disulfuro de formamidina (FDS), como especie oxidante intermedia derivada de la degradación de la tiourea, también podría estar contribuyendo a este efecto, especialmente en combinación con el oxígeno disuelto en el medio. Esto facilita la

liberación del ion As^{3+} , que puede oxidarse posteriormente a especies más estables como AsO_4^{3-} en solución.

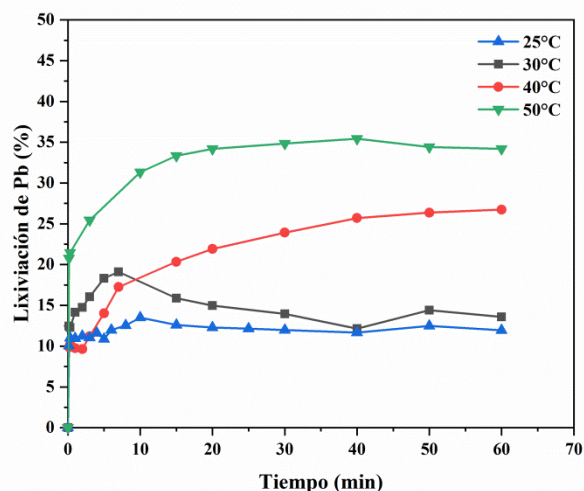


Figura 83. Curvas de lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

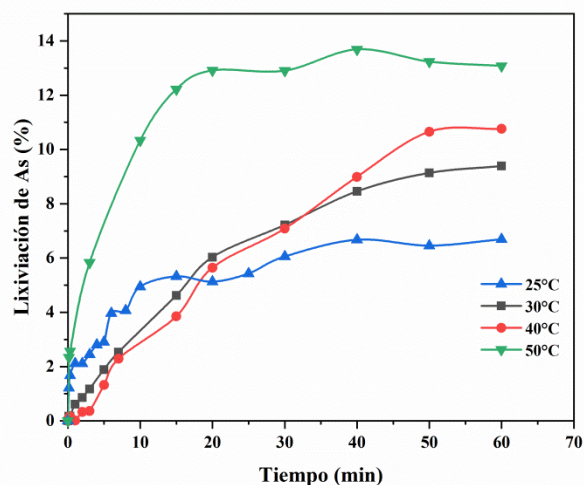


Figura 84. Curvas de lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13M, pH= 2, T= 25°C, 30°C, 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Finalmente, la Figura 85 muestra los perfiles de lixiviación de calcio (Ca^{2+}) a diferentes temperaturas. Se observa una marcada influencia positiva de la temperatura sobre la solubilización del ion, alcanzando porcentajes máximos de 96.98% a los 3 minutos cuando la temperatura fue de 50 °C. A 40 °C, la lixiviación se estabilizó en torno al 80%, a los 30 minutos, mientras que a 30 °C, los valores oscilaron entre 65% y 60% durante el transcurso

del experimento. En contraste, a 25 °C se registró el menor porcentaje de disolución, con una tendencia ligeramente decreciente, estabilizándose alrededor del 16%.

Este comportamiento puede explicarse por la formación de complejos estables de calcio con citrato, tales como $\text{Ca}(\text{H}_2\text{Cit})^+$ y $\text{Ca}(\text{HCit})$, los cuales presentan una mayor estabilidad y solubilidad a temperaturas elevadas y en condiciones de pH ácido, tal y como se ha descrito previamente. Además, el incremento de la temperatura puede evitar la precipitación de fases como el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que es termodinámicamente más probable a temperaturas más bajas y en presencia de azufre elemental derivado de la degradación de la tiourea. Por tanto, el aumento de temperatura favorece no solo la cinética de disolución, sino también la permanencia del calcio en solución.

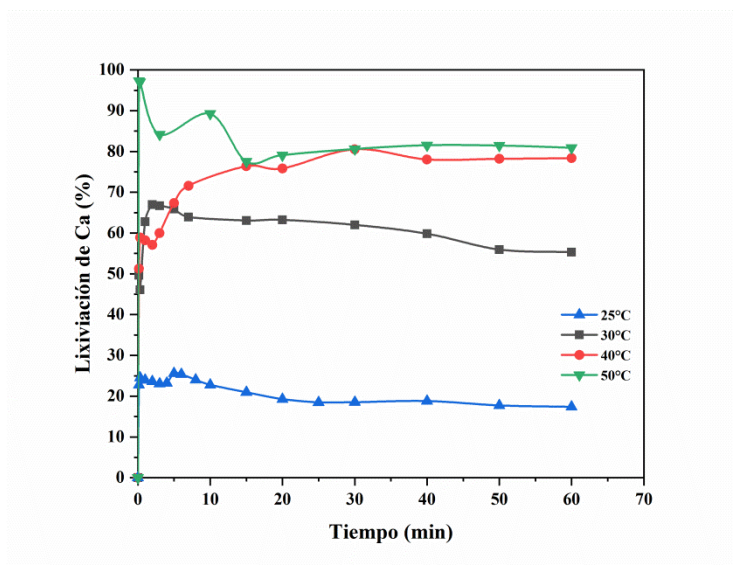


Figura 85. Curvas de lixiviación de As. $[\text{TU}] = 0.13 \text{ M}$, $[\text{Cit}] = 0.13 \text{ M}$, $\text{pH} = 2$, $T = 25^\circ\text{C}$, 30°C , 40°C y 50°C volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = $-53+37 \mu\text{m}$.

4. Conclusiones

El presente estudio permitió caracterizar física, química y mineralógicamente los jales mineros de la mina “El Espíritu”, así como evaluar su potencial para la recuperación de metales valiosos, principalmente plata, mediante técnicas de extracción secuencial y lixiviación con tiourea. Los análisis iniciales revelaron una muestra con pH ligeramente alcalino, conductividad elevada y una alta capacidad de neutralización, aunque con un potencial generador de drenaje ácido ($NP/AP = 0.83$). Los análisis por ICP y FRX confirmaron un contenido significativo de Ag ($68.93 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ por ICP y $52 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ por FRX), además de altos niveles de Fe, Zn, Pb, As y Ca, lo que refuerza la presencia de especies cianidas que podrían interferir en procesos de recuperación convencionales.

La caracterización mineralógica por DRX, MEB-EDS evidenció la presencia de sulfuros como pirita, esfalerita, arsenopirita y bornita, así como sulfosales de plata, incluyendo miargirita, polibasita y argentita. Estas fases explican la complejidad mineralógica del residuo y su comportamiento heterogéneo durante la lixiviación.

El análisis granulométrico mostró que más del 60 % del material posee un tamaño inferior a $106 \mu\text{m}$, lo que favorece los procesos de disolución sin necesidad de molienda adicional. Asimismo, se encontró una distribución variable del contenido metálico según el tamaño de partícula, lo que confirmó la heterogeneidad del jal.

Los estudios de extracción secuencial revelaron que los metales se encuentran distribuidos en múltiples fases químicas, desde carbonatos hasta sulfuros resistentes. En particular, más del 75 % de Ag, Cu y Fe se liberó en la última etapa, lo que indica que se encuentran mayoritariamente en fases refractarias.

El sistema de lixiviación basado únicamente en tiourea mostró una recuperación máxima de plata del 11.44 %, mientras que el Cu y el Fe, los cuales son considerados los principales tiourecidas presentaron un máximo de 89.01% y 46.19%. Además, la tiourea presentó un alto grado de degradación (de alrededor del 95 %) durante los ensayos de lixiviación.

Para mitigar este efecto, se evaluaron distintos aditivos (oxalato, citrato y fosfato), siendo el citrato el más efectivo para reducir su consumo, aunque sin mejorar significativamente la recuperación de plata.

Los diagramas de Pourbaix generados para el sistema TU–Cit permitieron predecir las especies predominantes bajo condiciones ácidas, confirmando la necesidad de mantener el pH bajo control para estabilizar los complejos metálicos y evitar la descomposición de la tiourea.

El sistema tiourea–citrato se mostró como una alternativa técnicamente viable para la recuperación de plata contenida en jales sulfurados. La recuperación de Ag alcanzó un 99.78 % con $0.39 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Tu y $0.13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras que con $0.13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Tu y $0.39 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de citrato, se alcanzó un 69.81 % en solo 1 minuto, lo que evidencia un proceso rápido y eficiente.

Además de mejorar la recuperación de plata, el citrato permitió reducir el consumo de tiourea y estabilizar el sistema mediante la formación de complejos solubles con metales cianicidas como Fe, Pb, Zn y Cu, optimizando la eficiencia sin necesidad de altas concentraciones de Tu.

La lixiviación de metales cianicidas fue considerablemente menor respecto a la plata, lo que evidencia una adecuada selectividad del sistema TU–Cit. Sin embargo, elementos como Fe, Pb y As mostraron una afinidad moderada, lo cual deberá considerarse en futuros diseños de sistemas de recuperación selectiva.

Las variables operativas como pH, concentración de reactivos, temperatura y potencial redox tuvieron una influencia significativa en la eficiencia de extracción. Se determinó que el pH óptimo fue 2, ya que favoreció la formación de especies estables sin la aparición de precipitados inhibitorios.

El uso del software MEDUSA para generar diagramas de Eh–pH permitió correlacionar los datos experimentales con la formación de especies como $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$, $\text{Pb}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_4^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{H}_2\text{Cit})^+$, lo que facilitó la interpretación de los resultados y la comprensión del comportamiento del sistema.

Aunque se obtuvieron altos porcentajes de recuperación de plata, el consumo de tiourea sigue siendo un aspecto crítico a resolver para mejorar la viabilidad económica del proceso. Además, se observó un comportamiento no lineal en la lixiviación de Ca y Pb, atribuido a su presencia en fases carbonatadas y su posterior precipitación como sulfatos.

Este estudio aporta una nueva perspectiva sobre la aplicación del sistema Tiourea–Citrato en residuos mineros complejos, y demuestra su potencial como alternativa sustentable para la recuperación de metales valiosos a partir de pasivos ambientales. La integración de estudios experimentales y termodinámicos ofrece una base sólida para su evaluación a escala piloto y futura implementación industrial.

Apéndices

Apéndice A. Cálculo del potencial de neutralización (NP) y potencial ácido (AP)

Para determinar el potencial de neutralización (NP) y el potencial de ácido (AP), se realizó la prueba ácido-base modificada (PM-ABA) establecida en la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 [112] y sugerida por A. Ruiz-Sanchez et al, 2022 [118].

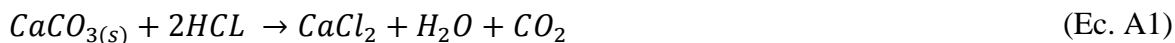
En el caso del NP se realizó la cuantificación de carbonatos, para ello se colocó un gramo de la muestra representativa sobre un vidrio de reloj y se agregaron 0.25 ml de HCl al 25% v/v, después se observó y registró su grado de efervescencia (producto de la reacción del carbonato cálcico con el HCL) como nulo, bajo, moderado o fuerte.

Posteriormente se colocaron 2 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 ml con 90 mL de agua destilada con un agitador magnético a 400 rpm. Y de acuerdo al grado de efervescencia registrada en punto anterior, agrega los volúmenes de HCL 1 N en los tiempos indicados en la tabla A1. Después de 22 horas se detiene la agitación y se mide el pH, si el pH es mayor a 2.5, se añade más HCl para reducir la acidez a un valor de 2. Sin embargo, si el pH medido es menor a 2.0 después de 24 horas, se debe repetir la medición debido a una posible adición excesiva de HCl al inicio del procedimiento. Finalmente, se completa la titulación con hidróxido de sodio (NaOH) a 0.1 N.

Tabla A1. Adición de HCl para la determinación de NP.

Grado de efervescencia (Neutralización de carbonatos)	Volumen de HCL 1 N (mL)	
	0 horas	2 horas
Nulo	1	1
Bajo	2	1
Moderado	2	2
Fuerte	3	2

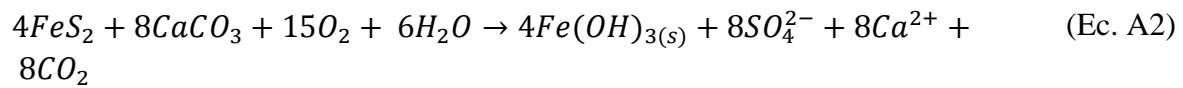
El valor de NP (g CaCO₃ /kg) se determinó a partir de la estequiometría correspondiente a la reacción de la ecuación A1, la cual indica una proporción de 1.37 g de CaCO₃ por gramo de HCl consumido al neutralizar un kilogramo de relaves mineros.



Por otro lado, para determinar el potencial de ácido (AP) se tomó en cuenta las investigaciones realizadas por Petersen, 1969 [127], Edwards, 1982 [128], A. Ruiz-Sanchez et al, 2022 [118]. En donde se determina el contenido de pirita presente en relaves mineros mediante tres técnicas de digestión diferentes. Primero, se digirió 0.2 g de la muestra representativa con agua regia (HCl y HNO₃ en proporción 3:1), posteriormente se tomaron otros 0.2 g de la muestra representativa el cual fue digerido con ácido clorhídrico (HCL) con el fin de eliminar todo el hierro excepto la pirita y el azufre orgánico. La diferencia entre las concentraciones se consideró como hierro pirítico.

A continuación, se digirió 0.2 g con ácido nítrico (HNO₃) para disolver todas las formas de hierro, incluida la pirita y el azufre. De acuerdo a la norma NMX-B-021-1982 [129] la diferencia de lecturas de la digestión con HNO₃ y HCl es considerada como pirita. El valor

de AP (g CaCO₃/kg) se determinó a partir del contenido de pirita y la estequiometría de la reacción (Ec. A2), la cual indica que una relación de 1.67 g CaCO₃ por gramo de FeS₂ por cada kilogramo de relaves mineros.



Apéndice B.- Procedimiento para la titulación de la tiourea libre.

Para determinar la concentración de tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) presente en el medio se implementó el método por titulación propuesto por D. Calla, *et al.* (2016, 2021) [76, 130], usando como titulante al yodato de potasio (KIO_3) y como indicador una solución acuosa de almidón. El principio de esta técnica se basa en la oxidación de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ para dar disulfuro de formamidina (FDS, $[(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$) e iones de yoduro (Ec. C1).



El punto final de la titulación se determina mediante un cambio de color, pasando de incoloro a azul intenso.

Apéndice C.- Diagramas de Pourbaix para el ion oxalato

Con el objetivo de establecer un marco de referencia, se llevó a cabo la construcción de diagramas de Pourbaix (Eh-pH), los cuales permiten analizar la interacción de los iones Ag, Cu, Fe, Pb, Zn, As y Ca con el ion oxalato en el medio acuoso. Estos diagramas proporcionan información crucial sobre las especies estables durante los procesos redox y de complejación. Además, se utilizaron diagramas de distribución de especies para determinar la fracción de cada componente en función de variables como el pH y el potencial. En la tabla C1 se muestran los parámetros utilizados para la construcción de los diagramas.

En la figura C1 se muestra el diagrama de Eh-pH para la lixiviación de Ag en presencia del ion oxalato. Se aprecia la formación del oxalato de plata ($\text{Ag}(\text{OX})^{-2}$), en un rango de potenciales de 0.54 a 1 V y a partir de un pH de 2.33 a 3. Por otro lado, el ion plata (Ag^+) está presente en el rango de potenciales de 0.54 a 1V, con un pH de 2.33 a 0. Ambas especies se encuentran por encima de la zona de reducción del agua. Asimismo, se observa la presencia de $\text{Ag}(\text{cr})$ en un rango de potenciales de 0.54 a -1V y a un pH de 0 a 3.

Tabla C1. Parámetros utilizados para la simulación de los diagramas de Pourbaix

Parámetro	Medida
Ag	1.089E-05 mol
Cu	4.119E-04 mol
Fe	2.863E-02 mol
Zn	9.847E-03mol
Pb	8.833E-04 mol
As	1.500E-03 mol
Ca	2.761E-02 mol
[Ox]	0.1 mol
pH	1 a 3
Eh	-1 a 1 Volts

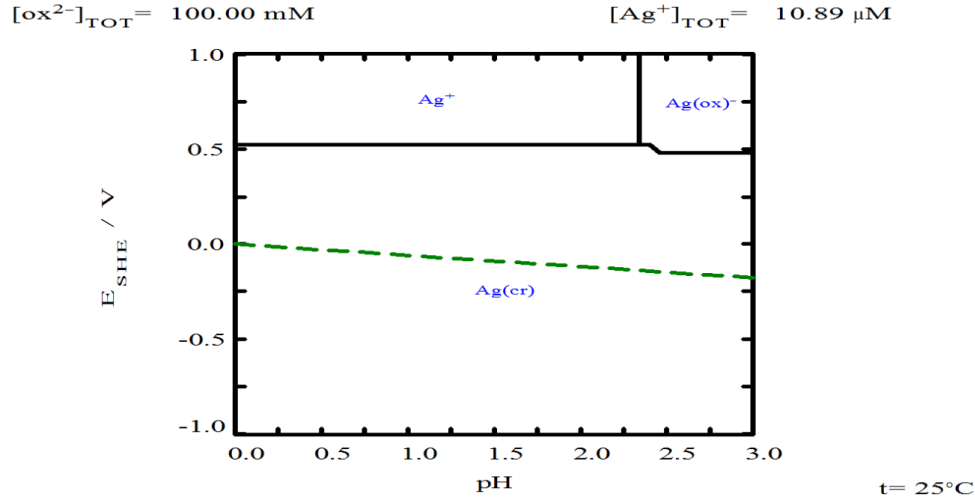


Figura C1. Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Ag-Oxalato. Las condiciones del sistema son: $[\text{OX}] = 100 \text{ mM}$ (0.1 M) considerando una $[\text{Ag}] = 10.89 \text{ } \mu\text{M}$ a 25°C [109].

De acuerdo con el diagrama de Eh-pH del cobre (Figura C2), se identificó la formación de dos especies con el ion oxalato: $\text{Cu}(\text{Ox})(\text{s})$ y $\text{Cu}(\text{Ox})_2^{2-}$. Estas especies se forman en un rango de pH de 0 a 3, con potenciales de 0.22 a 1 V para $\text{Cu}(\text{Ox})(\text{s})$ y de 0.08 a 1 V para $\text{Cu}(\text{Ox})_2^{2-}$.

En la figura C3 se muestran los complejos que forma el hierro con el ion oxalato. Estos complejos, identificados como $\text{Fe}(\text{Ox})^{2-}$, $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{Ox})$, los cuales son localizados en un rango de pH de 0 a 3, además de abarcar desde condiciones oxidativas hasta reductivas. Asimismo el ion Fe_2^+ y la especie $\text{Fe}(\text{Ox})$ se encuentran en la zona de reducción del agua.

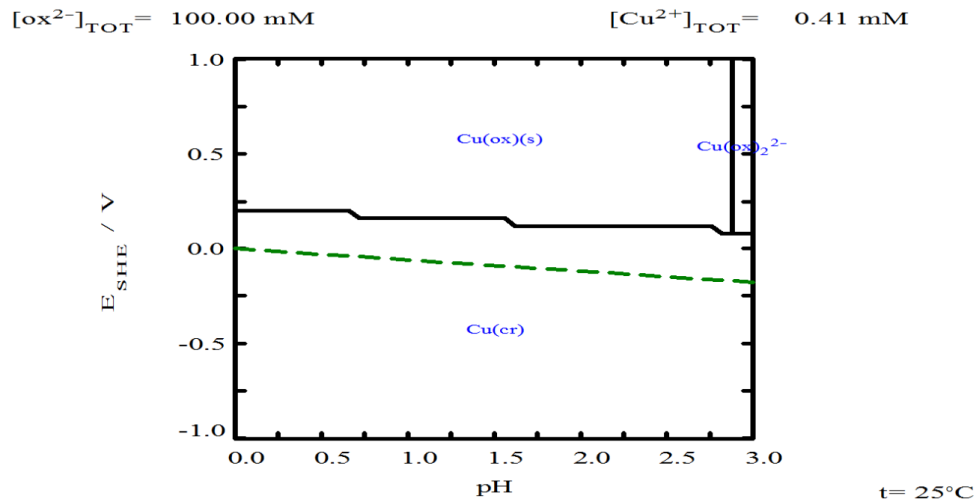


Figura C2. Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Cu-Oxalato. Las condiciones del sistema son: $[\text{OX}] = 100 \text{ mM}$ (0.1 M) considerando una $[\text{Cu}] = 0.41 \text{ } \mu\text{M}$ a 25°C [109].

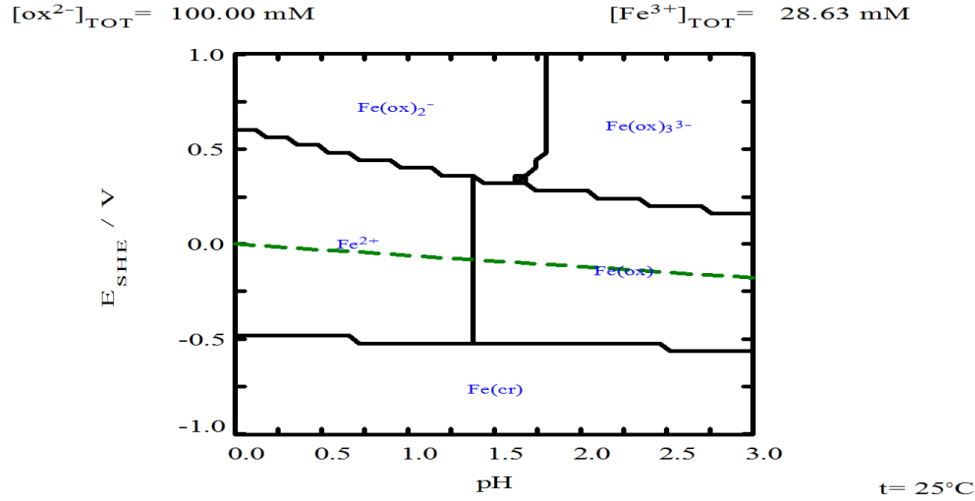


Figura C3. Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Fe-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [Fe]= 28.63mM a 25°C [109].

Por otro lado, el diagrama de pH-Eh del ion Zn con el ion oxalato (Figura C4) indica la formación de una especie identificada como $\text{Zn}(\text{Ox})_{(s)}$, la cual predomina en un rango de pH de 1 a 3 y se encuentra tanto en regiones oxidativas como reductivas. Asimismo, el diagrama de Pourbaix del Pb con el ion oxalato (Figura C5) muestra la formación del complejo $\text{Pb}(\text{Ox})_{(s)}$, que también abarca potenciales en regiones tanto oxidativas como reductivas.

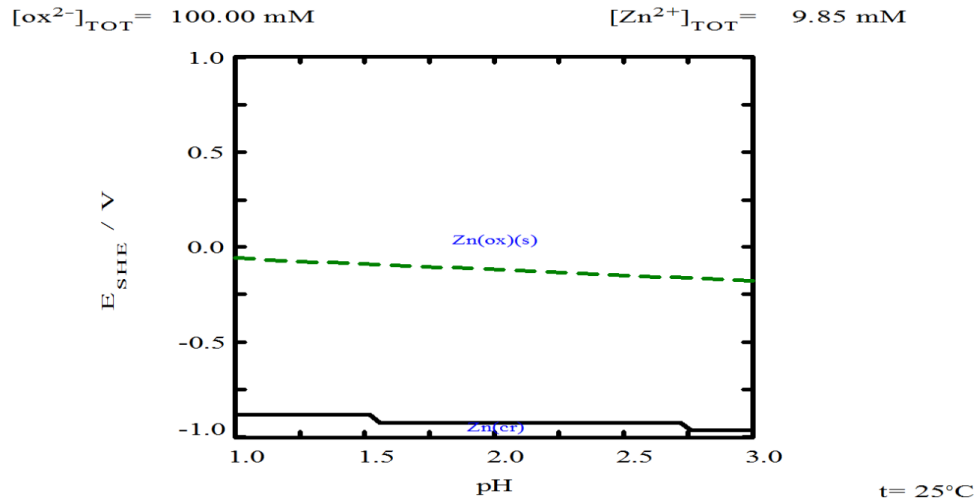


Figura C4. Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Zn-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [Zn]= 9.85 mM a 25°C [109].

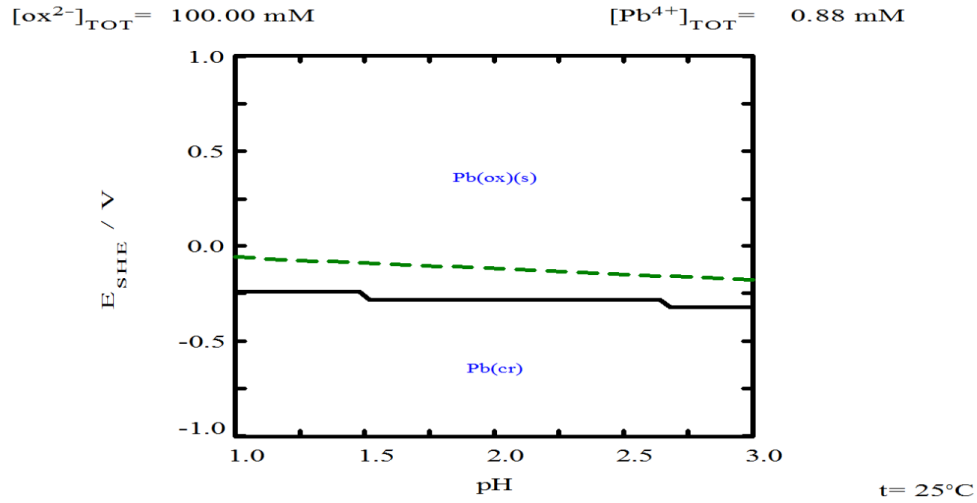


Figura C5. Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Pb-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [Pb]= 0.88 mM a 25°C [109].

En la figura C6 y C7 se muestran los diagramas de Eh-pH de ion As y Ca con el ion oxalato, respectivamente. Para el caso del As no existe la formación de complejos con el ion oxalato, sin embargo, para el caso del ion Ca, se observa la formación del complejo $\text{Ca}(\text{ox}) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, el cual está presente en todos los rangos de pH y parte de un potencial de -1 hasta 1 V.

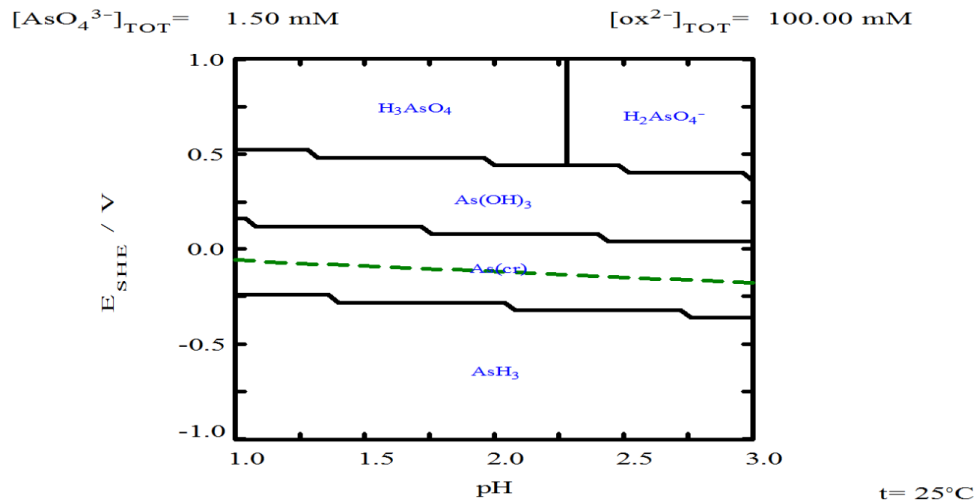


Figura C6. Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema As-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [As]= 1.50 mM a 25°C [109].

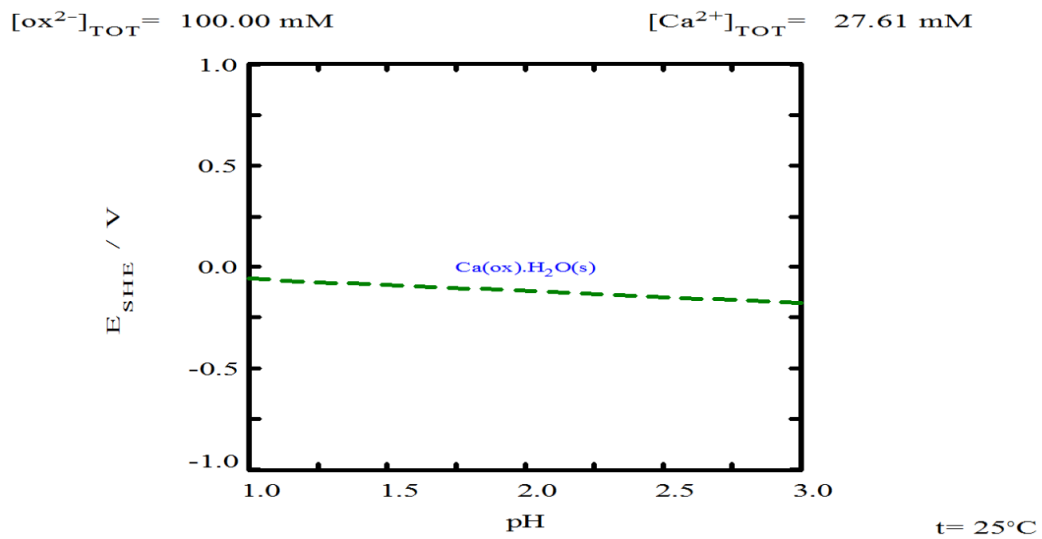


Figura C7. Diagrama de tipo Eh-pH para el sistema Ca-Oxalato. Las condiciones del sistema son: [OX]= 100 mM (0.1 M) considerando una [Ca]= 27.61 mM a 25°C [109].

Apéndice D.- Resultados de las pruebas exploratorias de la lixiviación de Ag, Cu, Fe, Sb, Zn, Pb, As y Ca implementando a la tiourea como agente lixivante.

Tabla D1. Resultados de la lixiviación de Ag y Cu. [TU]= 0.13 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M			[TU]= 0.13 M		
Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)	Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)
0	0	0.00	0	0	0.00
10	0.150	10.56	10	2.185	6.90
20	0.175	11.73	20	2.315	6.96
30	0.180	11.45	30	2.645	7.55
60	0.195	11.41	60	2.800	7.35
90	0.180	10.22	90	2.765	7.05
120	0.190	10.47	120	2.885	7.13
150	0.205	10.94	150	2.985	7.15
180	0.205	10.60	180	2.925	6.78
240	0.205	10.25	240	2.730	6.12

Tabla D2. Resultados de la lixiviación de Fe y Zn. [TU]= 0.13 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M			[TU]= 0.13 M		
Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)
0	0	0.00	0	0	0.00
10	150.365	7.78	10	53.650	6.89
20	167.465	8.24	20	57.700	7.05
30	171.615	8.02	30	58.200	6.75
60	184.765	7.94	60	60.900	6.50
90	196.815	8.21	90	63.850	6.61
120	213.765	8.65	120	66.850	6.72
150	211.715	8.30	150	66.500	6.48
180	209.715	7.96	180	64.350	6.07
240	231.465	8.50	240	68.750	6.27

Tabla D3. Resultados de la lixiviación de Pb y As. [TU]= 0.13 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M			[TU]= 0.13 M		
Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)	Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)
0	0	0.00	0	0	0.00
10	13.895	6.28	10	13.095	9.64
20	10.815	4.65	20	13.800	9.66
30	8.310	3.39	30	13.960	9.28
60	6.135	2.30	60	14.410	8.81
90	5.040	1.84	90	14.310	8.49
120	6.855	2.42	120	15.055	8.67
150	4.525	1.55	150	14.520	8.10
180	4.370	1.45	180	14.380	7.77
240	5.645	1.81	240	13.800	7.21

Tabla D4. Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M		
Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)
0	0	0.00
10	318.745	23.82
20	327.795	23.31
30	304.495	20.56
60	293.095	18.20
90	287.895	17.35
120	245.645	14.36
150	260.695	14.77
180	242.445	13.30
240	237.445	12.60

Apéndice E.- Resultados de las pruebas exploratorias de la lixiviación de Ag, Cu, Fe, Sb, Zn, Pb, As y Ca implementando al ion oxalato, citrato y fosfato como aditivos.

Tabla E1. Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Ox]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Fosfato]= 0.26M		
Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)	Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)	Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)
0	0.000	0.00	0	0.000	0.00	0	0.000	0.00
4	0.210	15.86	4	0.330	24.56	4	0.240	18.33
8	0.220	15.87	8	0.330	23.43	8	0.230	16.78
10	0.230	16.20	10	0.330	22.87	10	0.240	17.10
15	0.250	17.18	15	0.350	23.66	15	0.240	16.70
30	0.340	21.63	30	0.350	21.87	30	0.260	16.76
40	0.360	22.28	40	0.360	21.89	40	0.280	17.57
50	0.350	21.07	50	0.350	20.68	50	0.250	15.26
60	0.330	19.30	60	0.350	20.09	60	0.310	18.40
90	0.380	21.58	90	0.370	20.60	90	0.290	16.72
120	0.360	19.83	120	0.380	20.51	120	0.310	17.34
150	0.330	17.62	150	0.380	19.87	150	0.330	17.90
240	0.400	19.99	240	0.430	21.02	240	0.310	15.76

Tabla E2. Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Ox]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Fosfato]= 0.26M		
Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)	Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)	Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)
0	0.000	0.00	0	0.000	0.00	0	0.000	0.00
4	2.880	9.76	4	3.470	11.59	4	3.240	11.10
8	2.960	9.58	8	3.590	11.44	8	2.980	9.76
10	3.010	9.51	10	3.900	12.13	10	3.220	10.30
15	2.900	8.94	15	3.660	11.10	15	3.040	9.49
30	3.980	11.36	30	3.650	10.24	30	3.560	10.30
40	3.970	11.03	40	3.780	10.31	40	3.590	10.11
50	3.910	10.56	50	3.800	10.08	50	3.370	9.23
60	3.890	10.21	60	3.870	9.97	60	3.750	9.99
90	4.120	10.50	90	4.010	10.02	90	3.750	9.70
120	4.070	10.06	120	4.070	9.86	120	3.990	10.02
150	3.880	9.29	150	4.220	9.90	150	4.030	9.81
240	4.500	10.09	240	4.460	9.78	240	4.060	9.26

Tabla E3. Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Ox]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Fosfato]= 0.26M		
Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)
0	0.000	0.00	0	0.000	0.00	0	0.000	0.00
4	323.970	17.97	4	255.800	13.98	4	255.290	14.32
8	318.970	16.90	8	290.800	15.17	8	270.090	14.48
10	307.670	15.92	10	296.400	15.09	10	272.590	14.27
15	330.870	16.70	15	310.000	15.40	15	277.790	14.20
30	391.670	18.30	30	323.400	14.85	30	295.590	14.00
40	391.970	17.82	40	333.800	14.91	40	297.690	13.72
50	389.570	17.23	50	335.400	14.56	50	297.390	13.34
60	384.470	16.52	60	346.400	14.60	60	318.990	13.91
90	398.570	16.63	90	362.000	14.81	90	331.390	14.03
120	374.070	15.14	120	370.000	14.67	120	329.390	13.54
150	368.970	14.47	150	386.000	14.82	150	343.790	13.70
240	390.270	14.33	240	423.000	15.19	240	357.890	13.36

Tabla E4. Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Ox]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Fosfato]= 0.26M		
Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)
0	0.000	0.00	0	0.000	0.00	0	0.000	0.00
4	65.490	9.02	4	57.580	7.82	4	49.890	6.95
8	64.260	8.45	8	62.940	8.15	8	52.470	6.98
10	62.190	7.99	10	62.160	7.86	10	52.950	6.88
15	65.660	8.23	15	65.500	8.08	15	53.010	6.73
30	76.100	8.83	30	68.170	7.77	30	57.590	6.77
40	75.930	8.57	40	70.470	7.81	40	58.500	6.70
50	74.150	8.14	50	70.470	7.60	50	57.900	6.45
60	70.390	7.51	60	74.700	7.82	60	62.960	6.82
90	66.810	6.92	90	77.470	7.87	90	66.650	7.01
120	47.320	4.75	120	81.270	8.00	120	65.510	6.68
150	36.090	3.51	150	83.390	7.95	150	67.690	6.70
240	17.510	1.60	240	90.020	8.02	240	69.700	6.46

Tabla E5. Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Ox]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Fosfato]= 0.26M		
Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)	Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)	Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)
0	0.000	0.00	0	0.000	0.00	0	0.000	0.00
4	15.440	7.48	4	29.830	14.24	4	12.920	6.33
8	3.450	1.60	8	24.560	11.19	8	10.100	4.73
10	7.080	3.20	10	22.670	10.08	10	11.240	5.14
15	0.550	0.24	15	19.780	8.58	15	10.530	4.70
30	1.930	0.79	30	12.870	5.16	30	10.130	4.19
40	3.400	1.35	40	12.220	4.77	40	11.600	4.67
50	0.180	0.07	50	11.080	4.20	50	7.640	2.99
60	7.610	2.86	60	10.250	3.77	60	8.930	3.40
90	13.000	4.74	90	8.750	3.13	90	10.120	3.74
120	18.340	6.48	120	10.340	3.58	120	8.310	2.98
150	18.140	6.21	150	12.740	4.27	150	8.050	2.80
240	22.700	7.28	240	12.550	3.94	240	7.510	2.45

Tabla E6. Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

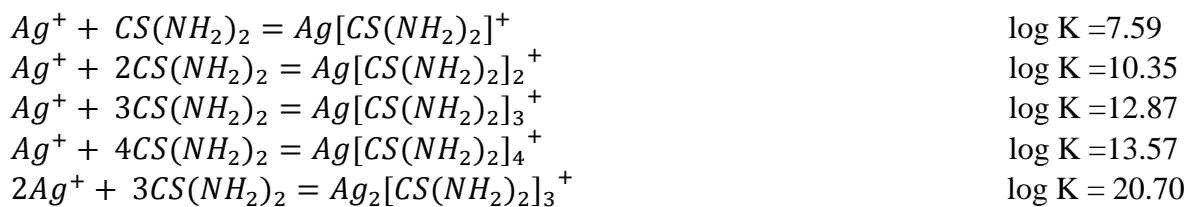
[TU]= 0.13 M - [Ox]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Fosfato]= 0.26M		
Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)	Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)	Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)
0	0.000	0.00	0	0.000	0.00	0	0.000	0.00
4	20.270	16.00	4	19.580	15.23	4	18.510	14.77
8	20.710	15.61	8	20.740	15.39	8	16.950	12.93
10	21.090	15.52	10	20.300	14.70	10	18.320	13.64
15	19.150	13.75	15	21.230	15.00	15	19.530	14.20
30	24.670	16.40	30	21.160	13.82	30	18.860	12.70
40	24.720	15.99	40	21.340	13.56	40	18.650	12.23
50	24.430	15.37	50	20.840	12.87	50	17.500	11.16
60	23.140	14.14	60	20.790	12.47	60	19.670	12.20
90	24.220	14.37	90	21.190	12.33	90	18.830	11.34
120	22.800	13.13	120	21.570	12.17	120	18.820	11.00
150	22.660	12.64	150	23.190	12.67	150	19.610	11.11
240	24.300	12.69	240	23.190	11.84	240	19.140	10.17

Tabla E7. Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Ox]= 0.26 M, [Cit]= 0.26 M y [Na₃PO₄]= 0.26 M, pH= 1.5, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min⁻¹, tamaño de partícula = -53+37 μ m.

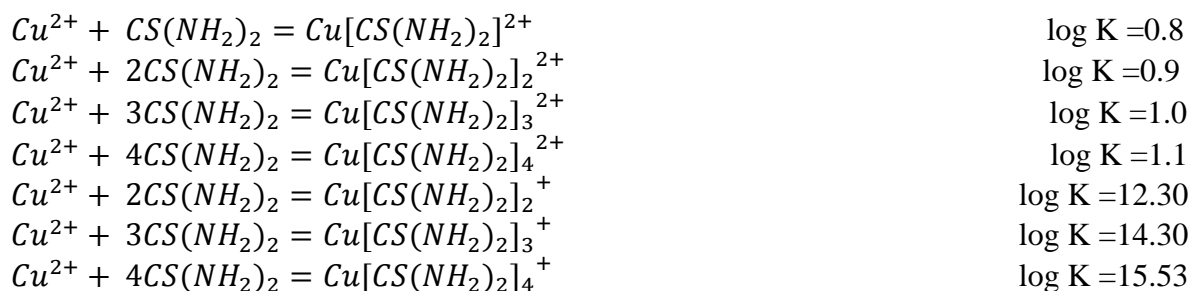
[TU]= 0.13 M - [Ox]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Fosfato]= 0.26M		
Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)	Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)	Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)
0	0.000	0.00	0	0.000	0.00	0	0.000	0.00
4	57.860	4.64	4	545.600	43.09	4	401.520	32.55
8	26.170	2.00	8	581.500	43.83	8	399.920	30.97
10	38.980	2.91	10	550.100	40.47	10	393.020	29.73
15	22.360	1.63	15	570.400	40.93	15	388.320	28.67
30	51.970	3.51	30	556.700	36.93	30	366.820	25.09
40	49.440	3.25	40	554.600	35.79	40	352.520	23.48
50	22.220	1.42	50	546.700	34.29	50	332.120	21.52
60	48.760	3.03	60	541.700	33.00	60	352.420	22.20
90	51.010	3.07	90	538.800	31.84	90	314.620	19.25
120	45.140	2.64	120	528.000	30.25	120	311.520	18.50
150	44.850	2.54	150	521.400	28.93	150	314.120	18.08
240	50.040	2.65	240	489.200	25.38	240	296.420	15.99

Apéndice F.- Constantes de equilibrio (Log K) de reacciones redox y complejos relevantes utilizadas en el programa MEDUSA [52, 122, 131-135].

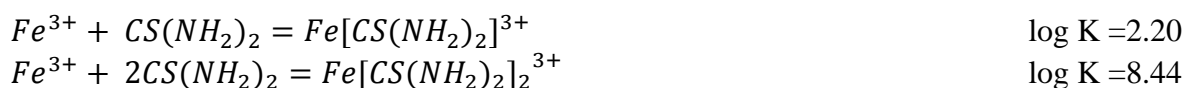
Tiourea con Plata



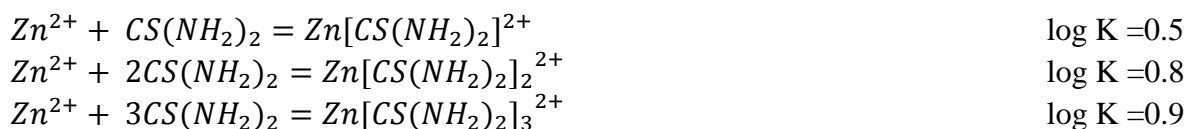
Tiourea con cobre



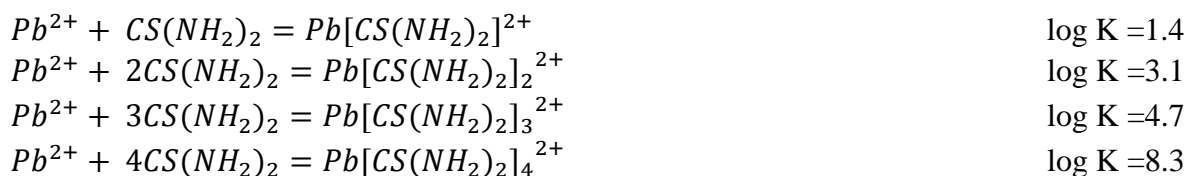
Tiourea con Hierro



Tiourea con Zinc



Tiourea con Plomo



Apéndice G.- Resultados de la lixiviación de Ag, Cu, Fe, Sb, Zn, Pb, As y Ca implementando el sistema Tiourea – Citrato.

Apéndice G1.- Efecto de la Tiourea.

Tabla G1.1. Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.39 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.26 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.13 M (Experimento base)		
Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)	Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)	Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	0.87	72.82	0.15	0.60	50.32	0.15	0.26	21.99
0.3	0.92	75.03	0.3	0.66	54.23	0.3	0.30	24.62
1	0.98	78.29	1	0.63	50.69	1	0.34	27.13
2	1.07	83.70	2	0.60	53.16	2	0.38	29.50
3	1.10	84.19	3	0.71	54.33	3	0.36	27.90
5	1.14	85.71	5	0.72	54.26	4	0.39	29.17
7	1.20	88.18	7	0.74	54.13	5	0.39	28.51
10	1.23	88.29	10	0.75	53.96	6	0.45	32.34
15	1.26	88.29	15	0.75	52.68	8	0.48	33.33
20	1.28	87.17	20	0.78	53.46	10	0.54	36.80
30	1.32	88.05	30	0.80	53.14	15	0.53	35.05
40	1.40	90.68	40	0.81	52.76	20	0.45	29.27
50	1.47	93.05	50	0.84	53.28	25	0.46	29.30
60	1.53	94.24	60	0.87	53.71	30	0.50	30.82
						40	0.53	31.47
						50	0.53	30.58
						60	0.54	30.39

Tabla G1.2. Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min⁻¹, tamaño de partícula = -53+37 μ m.

[TU]= 0.033 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0 M - [Cit]= 0.13 M		
Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)	Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)
0	0.00	0	0	0.00	0.00
0.15	0.00	0	0.15	0.00	0.00
2	0.00	0	0.3	0.00	0.00
3	0.00	0	1	0.00	0.00
5	0.00	0	2	0.00	0.00
7	0.04	2.98	3	0.00	0.00
10	0.04	3.13	5	0.00	0.00
15	0.03	2.11	7	0.00	0.00
20	0.08	5.44	10	0.00	0.00
30	0.12	7.81	15	0.00	0.00
40	0.15	9.47	20	0.00	0.00
50	0.15	9.31	30	0.00	0.00
60	0.15	9.15	40	0.00	0.00
			50	0.00	0.00
			60	0.00	0.00

Tabla G1.3. Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.39 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.26 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.13 M (Experimento base)		
Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)	Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)	Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	0.99	3.72	0.15	0.70	2.63	0.15	0.17	0.62
0.3	1.28	4.71	0.3	0.94	3.47	0.3	0.28	1.01
1	1.31	4.72	1	0.95	3.43	1	0.30	1.08
2	1.34	4.73	2	1.04	3.68	2	0.36	1.25
3	1.38	4.76	3	1.11	3.84	3	0.37	1.26
5	1.37	4.62	5	1.30	4.40	4	0.43	1.45
7	1.66	5.47	7	1.25	4.13	5	0.41	1.34
10	1.67	5.38	10	1.46	4.71	6	0.67	2.16
15	1.71	5.38	15	1.36	4.29	8	0.59	1.84
20	1.88	5.77	20	1.34	4.12	10	0.70	2.15
30	1.90	5.69	30	1.31	3.93	15	0.69	2.07
40	1.94	5.66	40	1.46	4.27	20	0.54	1.56
50	1.96	5.57	50	1.56	4.44	25	0.57	1.61
60	1.99	5.50	60	1.58	4.38	30	0.61	1.67
						40	0.68	1.82
						50	0.66	1.72
						60	0.68	1.71

Tabla G1.4. Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.033 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0 M - [Cit]= 0.13 M				
Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación Cu (%)	de	Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación Cu (%)	de
0	0.00	0.00		0	0.00	0.00	
0.15	0.28	1.05		0.15	0.18	0.66	
2	0.35	1.23		0.3	0.20	0.74	
3	0.37	1.29		1	0.22	0.79	
5	0.37	1.26		2	0.22	0.78	
7	0.43	1.43		3	0.22	0.77	
10	0.44	1.41		5	0.29	0.97	
15	0.45	1.41		7	0.29	0.95	
20	0.45	1.38		10	0.31	0.99	
30	0.49	1.46		15	0.35	1.10	
40	0.51	1.49		20	0.36	1.12	
50	0.51	1.45		30	0.41	1.24	
60	0.51	1.42		40	0.45	1.31	
				50	0.47	1.34	
				60	0.50	1.37	

Tabla G1.5. Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min⁻¹, tamaño de partícula = -53+37 μ m.

[TU]= 0.39 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.26 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.13 M (Experimento base)		
Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	31.05	1.91	0.15	30.96	1.91	0.15	5.67	0.35
0.3	31.37	1.89	0.3	30.94	1.87	0.3	10.11	0.61
1	35.42	2.09	1	31.08	1.84	1	11.61	0.69
2	39.43	2.28	2	39.12	2.26	2	13.45	0.78
3	42.24	2.39	3	48.68	2.76	3	15.70	0.89
5	61.09	3.37	5	69.07	3.82	4	20.10	1.11
7	115.30	6.22	7	77.65	4.20	5	21.52	1.16
10	117.45	6.19	10	101.90	5.39	6	28.15	1.49
15	119.80	6.17	15	114.80	5.92	8	34.88	1.80
20	153.70	7.72	20	132.90	6.69	10	43.40	2.18
30	168.00	8.23	30	147.20	7.23	15	52.00	2.55
40	188.40	9.00	40	173.80	8.32	20	56.10	2.68
50	205.60	9.56	50	190.10	8.86	25	61.70	2.87
60	212.00	9.59	60	199.90	9.07	30	72.80	3.30
						40	84.35	3.71
						50	86.10	3.68
						60	90.85	3.77

Tabla G1.6. Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.033 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0 M - [Cit]= 0.13 M		
Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	19.75	1.21	0.15	4.61	0.28
2	21.78	1.26	0.3	5.73	0.35
3	27.12	1.53	1	5.69	0.34
5	39.18	2.16	2	5.69	0.33
7	46.70	2.52	3	7.39	0.42
10	62.02	3.27	5	11.02	0.61
15	71.51	3.69	7	13.32	0.72
20	80.55	4.05	10	16.96	0.90
30	96.32	4.72	15	21.34	1.10
40	112.85	5.39	20	27.37	1.38
50	121.646	5.66	30	32.29	1.59
60	149.576	6.77	40	37.99	1.82
			50	41.16	1.92
			60	44.04	2.00

Tabla G1.7. Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min⁻¹, tamaño de partícula = -53+37 μ m.

[TU]= 0.39 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.26 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.13 M (Experimento base)		
Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	17.51	2.67	0.15	18.14	2.77	0.15	7.89	1.21
0.3	18.97	2.84	0.3	21.90	3.28	0.3	9.55	1.43
1	14.95	2.19	1	17.79	2.61	1	10.00	1.47
2	19.21	2.75	2	20.32	2.92	2	10.81	1.55
3	20.41	2.86	3	21.79	3.06	3	11.31	1.59
5	25.98	3.56	5	25.53	3.51	4	12.83	1.76
7	30.18	4.04	7	26.07	3.50	5	12.58	1.69
10	33.96	4.45	10	29.90	3.92	6	17.05	2.23
15	38.60	4.93	15	30.31	3.88	8	16.95	2.17
20	44.72	5.58	20	32.26	4.03	10	19.44	2.43
30	44.20	5.38	30	33.36	4.07	15	20.42	2.49
40	46.23	5.48	40	38.11	4.53	20	19.10	2.27
50	48.44	5.59	50	40.63	4.70	25	20.33	2.35
60	47.59	5.35	60	42.56	4.79	30	22.56	2.54
						40	25.53	2.79
						50	26.25	2.79
						60	27.73	2.86

Tabla G1.8. Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min⁻¹, tamaño de partícula = -53+37 μ m.

[TU]= 0.033 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0 M - [Cit]= 0.13 M				
Tiempo (Min)	[Zn] en ppm	Solución	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] en ppm	Solución	Lixiviación de Zn (%)
0	0.00		0.00	0	0.00		0.00
0.15	11.72		1.79	0.15	3.72		0.57
2	12.65		1.81	0.3	3.77		0.57
3	13.28		1.86	1	4.32		0.63
5	14.76		2.02	2	4.32		0.62
7	16.14		2.16	3	4.34		0.61
10	18.50		2.42	5	5.41		0.74
15	19.75		2.53	7	5.61		0.75
20	20.10		2.51	10	6.21		0.81
30	22.85		2.78	15	6.56		0.84
40	24.65		2.92	20	7.36		0.92
50	25.71		2.97	30	8.30		1.01
60	26.72		3.00	40	9.45		1.12
				50	9.74		1.13
				60	10.18		1.15

Tabla G1.9. Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min⁻¹, tamaño de partícula = -53+37 μ m.

[TU]= 0.39 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.26 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.13 M (Experimento base)		
Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)	Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)	Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	36.56	19.63	0.15	39.12	21.05	0.15	19.11	10.27
0.3	38.82	20.42	0.3	44.20	23.30	0.3	21.34	11.24
1	42.28	21.78	1	42.42	21.90	1	21.72	11.20
2	49.87	25.15	2	47.71	24.11	2	22.74	11.48
3	52.85	26.07	3	49.30	24.38	3	22.89	11.30
5	59.82	28.86	5	54.59	26.39	4	24.61	11.89
7	65.56	30.91	7	53.11	25.10	5	23.58	11.13
10	67.37	31.03	10	57.43	26.51	6	31.62	14.58
15	70.89	31.87	15	54.97	24.78	8	28.53	12.84
20	71.75	31.48	20	55.35	24.34	10	31.54	13.85
30	74.01	31.68	30	53.73	23.04	15	30.21	12.94
40	74.50	31.07	40	57.60	24.07	20	25.27	10.55
50	74.97	30.45	50	59.59	24.25	25	25.70	10.44
60	77.89	30.78	60	60.05	23.79	30	26.12	10.33
						40	26.23	10.09
						50	24.44	9.13
						60	23.97	8.70

Tabla G1.10. Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min⁻¹, tamaño de partícula = -53+37 μ m.

[TU]= 0.033 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0 M - [Cit]= 0.13 M		
Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)	Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	2.56	1.38	0.15	3.02	1.63
2	2.55	1.29	0.3	2.66	1.40
3	2.46	1.22	1	3.34	1.72
5	2.45	1.18	2	3.34	1.69
7	2.42	1.14	3	3.34	1.65
10	2.67	1.23	5	2.70	1.31
15	2.40	1.08	7	2.72	1.28
20	2.56	1.13	10	2.72	1.26
30	2.55	1.09	15	2.95	1.33
40	2.67	1.11	20	2.78	1.22
50	2.49	1.01	30	3.06	1.31
60	2.96	1.17	40	5.68	2.37
			50	6.96	2.83
			60	5.21	2.06

Tabla G1.11. Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min⁻¹, tamaño de partícula = -53+37 μ m.

[TU]= 0.39 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.26 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.13 M (Experimento base)		
Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)	Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)	Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	2.80	2.45	0.15	2.85	2.50	0.15	1.42	1.24
0.3	2.86	2.45	0.3	3.95	3.39	0.3	2.00	1.71
1	2.71	2.27	1	2.82	2.37	1	2.57	2.16
2	3.44	2.83	2	3.03	2.49	2	2.63	2.16
3	4.25	3.41	3	4.34	3.49	3	3.12	2.51
5	5.48	4.31	5	5.94	4.68	4	3.65	2.87
7	6.41	4.92	7	6.46	4.97	5	3.87	2.97
10	7.21	5.41	10	8.01	6.02	6	5.42	4.07
15	9.68	7.09	15	8.14	5.98	8	5.69	4.17
20	10.85	7.75	20	8.93	6.40	10	7.09	5.07
30	11.89	8.29	30	9.22	6.44	15	7.83	5.46
40	12.05	8.19	40	10.41	7.09	20	7.75	5.26
50	12.84	8.49	50	11.62	7.70	25	8.43	5.58
60	12.54	8.07	60	11.58	7.47	30	9.67	6.23
						40	10.97	6.87
						50	10.93	6.65
						60	11.68	6.90

Tabla G1.12. Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.033 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0 M - [Cit]= 0.13 M		
Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)	Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	1.39	0.61	0.15	0.23	0.20
2	5.20	2.14	0.3	0.14	0.12
3	5.98	2.40	1	0.38	0.32
5	6.84	2.69	2	0.38	0.31
7	9.11	3.50	3	0.54	0.44
10	9.93	3.73	5	1.19	0.94
15	10.03	3.68	7	1.33	1.02
20	12.18	4.36	10	1.50	1.13
30	14.42	5.03	15	2.04	1.50
40	16.23	5.52	20	2.36	1.69
50	16.57	5.48	30	3.38	2.36
60	16.70	5.38	40	3.95	2.69
			50	4.14	2.74
			60	4.40	2.84

Tabla G1.13. Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.39, 0.26 y 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, ω = 600 min⁻¹, tamaño de partícula = -53+37 μ m.

[TU]= 0.39 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.26 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.13 M (Experimento base)		
Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)	Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)	Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	583.00	51.79	0.15	573.30	51.03	0.15	261.14	23.22
0.3	628.80	54.72	0.3	605.70	52.82	0.3	287.34	25.03
1	539.70	45.99	1	616.00	52.61	1	282.04	24.06
2	600.90	50.12	2	636.40	53.20	2	289.39	24.16
3	615.10	50.20	3	660.40	54.01	3	283.59	23.17
5	683.30	54.53	5	661.90	52.94	4	297.49	23.77
7	699.00	54.52	7	631.20	49.34	5	285.44	22.29
10	712.30	54.27	10	663.00	50.63	6	390.34	29.77
15	779.20	57.95	15	638.60	47.61	8	330.49	24.61
20	754.00	54.72	20	623.50	45.36	10	371.34	26.98
30	759.10	53.74	30	584.90	41.49	15	353.44	25.04
40	754.50	52.05	40	626.70	43.33	20	286.54	19.78
50	756.50	50.82	50	634.20	42.70	25	282.24	18.98
60	713.30	46.63	60	635.70	41.65	30	290.89	19.03
						40	303.99	19.34
						50	295.29	18.25
						60	298.54	17.91

Tabla G1.14. Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.033 y 0 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.033 M - [Cit]= 0.13 M			[TU]= 0 M - [Cit]= 0.13 M		
Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)	Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)
0	323.96	0.00	0	0.00	0.00
0.15	389.76	28.78	0.15	290.16	25.82
2	377.56	32.51	0.3	290.44	25.32
3	356.06	30.81	1	333.92	28.50
5	347.16	28.42	2	333.92	27.90
7	318.66	27.09	3	309.20	25.28
10	320.06	24.31	5	326.56	26.11
15	310.06	23.83	7	316.04	24.69
20	309.36	22.53	10	332.32	25.37
30	300.46	21.92	15	314.44	23.44
40	296.66	20.74	20	310.48	22.58
50	305.86	19.95	30	329.88	23.40
60	323.96	20.01	40	326.76	22.58
			50	316.88	21.33
			60	335.24	21.96

Apéndice G2.- Efecto del Citrato

Tabla G2.1. Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.39 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.065 M		
Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)	Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)	Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00
0.15	0.71	58.01	0.15	0.47	38.64	0.15	0.14	11.09
0.3	0.79	63.40	0.3	0.49	39.24	2	0.11	8.48
1	0.89	69.81	1	0.51	39.77	3	0.12	8.67
2	0.87	67.03	2	0.51	38.93	5	0.13	9.57
3	0.87	65.55	3	0.53	39.41	7	0.14	9.71
5	0.89	65.27	5	0.56	41.10	10	0.14	9.48
7	0.89	63.76	7	0.58	41.40	15	0.15	9.94
10	0.91	63.41	10	0.58	40.42	20	0.16	10.36
15	0.91	61.86	15	0.60	40.63	30	0.15	9.77
20	0.92	61.41	20	0.61	40.78	40	0.15	9.52
30	0.92	59.84	30	0.68	44.28	50	0.16	9.88
40	0.96	60.35	40	0.70	44.22	60	0.17	9.91
50	0.99	60.74	50	0.72	44.11			
60	1.02	61.03	60	0.75	44.98			

Tabla G2.2. Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.39 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.065 M		
Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)	Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)	Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00
0.15	0.47	1.72	0.15	0.46	1.69	0.15	0.12	0.43
0.3	0.85	3.05	0.3	0.64	2.30	2	0.12	0.42
1	1.06	3.73	1	0.75	2.64	3	0.16	0.57
2	0.96	3.30	2	0.70	2.41	5	0.14	0.48
3	1.06	3.57	3	0.82	2.76	7	0.23	0.78
5	1.18	3.88	5	0.94	3.10	10	0.25	0.82
7	1.24	3.98	7	0.96	3.09	15	0.29	0.94
10	1.30	4.08	10	0.99	3.11	20	0.27	0.86
15	1.41	4.31	15	1.02	3.13	30	0.31	0.96
20	1.50	4.47	20	1.11	3.32	40	0.37	1.10
30	1.56	4.53	30	1.29	3.76	50	0.35	1.02
40	1.64	4.64	40	1.32	3.74	60	0.41	1.13
50	1.64	4.52	50	1.41	3.89			
60	1.75	4.68	60	1.60	4.29			

Tabla G2.3. Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.39 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.065 M		
Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00
0.15	15.98	0.96	0.15	15.81	0.95	0.15	4.30	0.25
0.3	21.97	1.29	0.3	12.35	0.73	2	6.05	0.35
1	27.31	1.57	1	32.63	1.88	3	5.57	0.32
2	32.86	1.85	2	12.05	0.68	5	9.31	0.52
3	33.70	1.86	3	16.93	0.93	7	12.36	0.67
5	41.90	2.26	5	23.76	1.28	10	15.25	0.81
7	40.94	2.15	7	28.98	1.53	15	18.54	0.96
10	42.18	2.17	10	40.22	2.07	20	24.45	1.23
15	50.55	2.53	15	54.40	2.73	30	30.19	1.48
20	75.78	3.70	20	56.37	2.76	40	36.05	1.72
30	97.14	4.62	30	72.16	3.44	50	43.31	1.97
40	119.00	5.51	40	90.10	4.18	60	47.05	2.08
50	141.70	6.39	50	93.12	4.21			
60	155.40	6.81	60	103.38	4.54			

Tabla G2.4. Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.39 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.065 M		
Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00
0.15	9.28	1.38	0.15	14.95	2.23	0.15	3.73	0.56
0.3	17.09	2.50	0.3	14.51	2.12	2	4.38	0.63
1	19.87	2.84	1	17.02	2.43	3	4.16	0.59
2	20.14	2.82	2	17.24	2.41	5	5.21	0.72
3	21.05	2.88	3	17.87	2.45	7	5.91	0.79
5	22.69	3.03	5	17.92	2.40	10	6.70	0.88
7	25.98	3.39	7	18.03	2.36	15	6.61	0.85
10	26.18	3.34	10	20.17	2.57	20	7.79	0.97
15	27.95	3.48	15	21.30	2.65	30	8.78	1.07
20	27.99	3.39	20	22.02	2.67	40	9.38	1.11
30	30.74	3.63	30	25.34	3.00	50	10.46	1.18
40	33.44	3.85	40	26.74	3.08	60	10.91	1.19
50	37.16	4.16	50	27.49	3.08			
60	38.58	4.20	60	34.37	3.75			

Tabla G2.5. Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.39 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.065 M		
Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)	Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)	Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00
0.15	45.44	23.84	0.15	41.71	21.88	0.15	9.61	4.96
0.3	52.81	27.13	0.3	43.00	22.09	2	10.10	5.10
1	57.26	28.79	1	46.84	23.55	3	9.56	4.73
2	56.63	27.85	2	47.81	23.53	5	11.38	5.50
3	61.10	29.39	3	51.80	24.95	7	11.86	5.60
5	67.84	31.89	5	54.76	25.79	10	12.49	5.76
7	72.79	33.42	7	56.74	26.10	15	11.98	5.40
10	74.61	33.45	10	59.00	26.50	20	12.84	5.65
15	79.04	34.57	15	57.48	25.19	30	13.25	5.68
20	80.72	34.42	20	59.01	25.21	40	12.91	5.40
30	82.97	34.48	30	64.74	26.95	50	12.75	5.05
40	85.41	34.56	40	64.88	26.30	60	11.86	4.57
50	90.75	35.73	50	66.89	26.38			
60	89.36	34.20	60	71.59	27.46			

Tabla G2.6. Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.39 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.065 M		
Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)	Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)	Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00
0.15	2.63	2.25	0.15	2.06	2.38	0.15	0.35	0.30
0.3	3.18	2.66	0.3	1.66	1.88	2	0.55	0.45
1	3.58	2.93	1	3.54	3.91	3	0.61	0.49
2	3.64	2.92	2	2.11	2.28	5	1.01	0.79
3	3.95	3.09	3	2.22	2.35	7	1.07	0.83
5	5.68	4.35	5	2.72	2.82	10	1.43	1.08
7	7.35	5.50	7	3.72	3.76	15	1.55	1.14
10	7.63	5.57	10	4.43	4.37	20	2.06	1.48
15	7.82	5.57	15	5.88	5.66	30	2.45	1.71
20	8.25	5.73	20	6.00	5.64	40	2.42	1.65
30	10.15	6.87	30	7.14	6.54	50	2.83	1.83
40	11.03	7.27	40	7.35	6.55	60	3.19	2.00
50	12.83	8.23	50	7.68	6.66			-
60	14.25	8.88	60	8.18	6.90			-

Tabla G2.7. Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.39, 26 y 0.065 M, pH= 2, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.39 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.26 M			[TU]= 0.13 M - [Cit]= 0.065 M		
Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)	Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)	Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00
0.15	559.00	48.51	0.15	528.83	45.90	0.15	166.98	14.26
0.3	565.10	48.02	0.3	518.23	44.04	2	175.21	14.65
1	596.40	49.60	1	545.73	45.39	3	168.48	13.78
2	596.40	48.52	2	561.73	45.73	5	182.01	14.56
3	603.50	48.02	3	607.63	48.41	7	185.48	14.50
5	609.40	47.38	5	569.63	44.37	10	182.08	13.90
7	624.00	47.39	7	566.43	43.10	15	174.48	13.01
10	626.90	46.49	10	566.33	42.07	20	184.71	13.44
15	610.10	44.14	15	537.93	38.99	30	191.78	13.60
20	616.70	43.50	20	557.53	39.40	40	190.91	13.20
30	616.10	42.35	30	565.73	38.96	50	185.64	12.17
40	623.90	41.76	40	569.63	38.20	60	182.84	11.66
50	637.10	41.49	50	548.03	35.76			-
60	647.60	41.00	60	525.03	33.31			-

Apéndice G3.- Efecto del pH

Tabla G3.1. Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Tiempo (Min)	pH= 1		Tiempo (Min)	pH= 1.5		Tiempo (Min)	pH= 3	
	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)		[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)		[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
1	0.24	20.11	1	0.41	33.10	0.15	0.19	0.19
2	0.33	26.26	2	0.46	36.37	0.3	0.19	0.19
3	0.29	22.66	3	0.49	37.59	1	0.19	0.19
5	0.30	23.31	5	0.49	36.76	2	0.29	0.29
7	0.34	25.65	7	0.54	39.61	3	0.28	0.28
10	0.35	26.00	10	0.56	40.49	5	0.33	0.33
15	0.35	25.19	15	0.58	40.42	7	0.41	0.41
20	0.33	22.88	20	0.58	39.44	10	0.45	0.45
30	0.38	25.74	30	0.65	43.47	15	0.39	0.39
40	0.38	25.46	40	0.63	40.74	20	0.48	0.48
50	0.40	25.75	50	0.69	43.64	30	0.49	0.49
60	0.45	28.31	60	0.74	45.56	40	0.45	0.45
						50	0.55	0.55
						60	0.55	0.55

Tabla G3.2. Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Tiempo (Min)	pH= 1		Tiempo (Min)	pH= 1.5		Tiempo (Min)	pH= 3	
	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)		[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)		[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
1	0.74	2.71	1	0.58	2.09	0.15	0.38	1.42
2	1.25	4.50	2	0.65	2.29	0.3	0.36	1.32
3	0.85	3.00	3	0.72	2.47	1	0.37	1.32
5	0.88	3.05	5	0.72	2.42	2	0.44	1.53
7	0.98	3.31	7	0.79	2.60	3	0.49	1.69
10	1.00	3.29	10	0.87	2.79	5	0.56	1.88
15	0.98	3.17	15	1.01	3.17	7	0.62	2.02
20	0.98	3.10	20	0.97	2.97	10	0.85	2.72
30	1.05	3.24	30	1.06	3.17	15	0.76	2.38
40	1.07	3.20	40	1.03	3.00	20	0.92	2.81
50	1.10	3.23	50	1.28	3.65	30	0.96	2.86
60	1.16	3.31	60	1.32	3.66	40	0.90	2.60
						50	1.07	3.02
						60	1.06	2.90

Tabla G3.3. Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

pH= 1			pH= 1.5			pH= 3		
Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
1	26.45	1.60	1	16.10	0.95	0.15	1.66	0.10
2	32.28	1.91	2	22.29	1.29	0.3	1.61	0.10
3	42.76	2.47	3	33.45	1.89	1	1.58	0.09
5	51.48	2.91	5	35.84	1.98	2	2.52	0.15
7	57.76	3.20	7	48.85	2.64	3	3.69	0.21
10	62.84	3.40	10	69.87	2.77	5	5.54	0.30
15	65.20	3.44	15	87.42	2.93	7	6.98	0.38
20	69.16	3.57	20	101.42	3.07	10	14.04	0.74
30	76.60	3.86	30	123.12	3.33	15	10.42	0.53
40	80.16	3.94	40	128.07	3.37	20	18.69	0.94
50	83.36	3.99	50	149.82	3.63	30	25.30	1.23
60	84.32	3.93	60	161.87	3.82	40	32.54	1.55
						50	42.44	1.96
						60	50.12	2.26

Tabla G3.4. Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

pH= 1			pH= 1.5			pH= 3		
Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
1	6.81	1.60	1	6.58	0.96	0.15	9.07	1.38
2	7.28	1.91	2	7.70	1.10	0.3	8.60	1.28
3	8.50	2.47	3	8.98	1.26	1	9.49	1.39
5	9.13	2.91	5	9.00	1.24	2	11.02	1.57
7	9.78	3.20	7	10.43	1.40	3	13.12	1.83
10	10.72	3.40	10	12.15	1.59	5	15.06	2.06
15	10.26	3.44	15	13.89	1.78	7	14.77	1.97
20	10.40	3.57	20	15.07	1.89	10	19.14	2.50
30	12.44	3.86	30	17.22	2.10	15	17.44	2.22
40	12.78	3.94	40	17.70	2.10	20	22.02	2.74
50	13.81	3.99	50	20.53	2.38	30	23.84	2.89
60	14.46	3.93	60	22.61	2.55	40	25.10	2.96
						50	30.55	3.51
						60	32.44	3.63

Tabla G3.5. Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Tiempo (Min)	pH= 1		Tiempo (Min)	pH= 1.5		Tiempo (Min)	pH= 3	
	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)		[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)		[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
1	8.64	4.55	1	8.70	4.48	0.15	20.93	11.20
2	9.28	4.79	2	9.32	4.70	0.3	20.10	10.54
3	8.23	4.16	3	8.79	4.35	1	21.13	10.85
5	8.02	3.96	5	6.68	3.23	2	24.54	12.33
7	7.45	3.60	7	6.94	3.28	3	28.58	14.05
10	7.62	3.60	10	6.22	2.87	5	32.38	15.57
15	7.23	3.33	15	7.29	3.29	7	29.69	13.95
20	7.10	3.20	20	6.92	3.04	10	30.12	13.82
30	7.46	3.28	30	7.18	3.08	15	29.09	13.03
40	6.96	2.98	40	7.48	3.13	20	30.52	13.34
50	7.43	3.11	50	8.48	3.45	30	29.65	12.63
60	7.42	3.02	60	8.88	3.52	40	35.60	14.78
						50	36.67	14.83
						60	39.00	15.34

Tabla G3.6. Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Tiempo (Min)	pH= 1		Tiempo (Min)	pH= 1.5		Tiempo (Min)	pH= 3	
	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)		[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)		[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
1	4.12	3.54	1	1.53	1.28	0.15	0.00	0.00
2	4.81	4.04	2	1.87	1.53	0.3	0.00	0.00
3	6.40	5.27	3	3.29	2.65	1	0.00	0.00
5	7.26	5.84	5	3.99	3.14	2	0.00	0.00
7	8.22	6.47	7	5.15	3.97	3	0.46	0.37
10	8.04	6.18	10	5.40	4.07	5	0.51	0.40
15	8.37	6.29	15	7.22	5.31	7	0.76	0.58
20	8.59	6.30	20	7.58	5.43	10	2.58	1.93
30	9.54	6.84	30	9.08	6.34	15	1.52	1.11
40	9.73	6.80	40	9.15	6.23	20	3.70	2.64
50	10.09	6.87	50	10.28	6.82	30	4.79	3.33
60	10.21	6.77	60	10.66	6.88	40	5.66	3.82
						50	7.76	5.11
						60	8.91	5.71

Tabla G3.7. Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 1,1.5 y 3, T= 30°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Tiempo (Min)	pH= 1		Tiempo (Min)	pH= 1.5		Tiempo (Min)	pH= 3	
	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)		[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)		[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
1	239.21	20.85	1	257.10	21.90	0.15	123.78	10.96
2	246.65	21.05	2	266.60	22.25	0.3	108.06	9.38
3	247.74	20.70	3	265.85	21.76	1	107.70	9.15
5	258.79	21.15	5	250.73	20.06	2	164.25	13.66
7	246.72	19.72	7	260.23	20.35	3	229.81	18.69
10	258.86	20.22	10	263.60	20.14	5	298.86	23.77
15	256.89	19.61	15	278.35	20.77	7	322.86	25.09
20	266.68	19.87	20	271.23	19.74	10	349.98	26.57
30	274.60	19.97	30	276.10	19.60	15	345.18	25.58
40	275.18	19.52	40	268.23	18.56	20	348.06	25.16
50	283.07	19.57	50	286.73	19.32	30	342.54	24.15
60	279.43	18.81	60	273.85	17.95	40	330.06	22.67
						50	362.22	24.22
						60	378.30	24.62

Apéndice G4.- Efecto de la Temperatura

Tabla G4.1. Resultados de la lixiviación de Ag. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Temperatura= 25 °C			Temperatura= 40 °C			Temperatura= 50 °C		
Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)	Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)	Tiempo (Min)	[Ag] Solución en ppm	Lixiviación de Ag (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	0.26	21.99	0.15	0.13	28.68	0.15	0.81	67.59
0.3	0.30	24.62	0.3	0.13	29.22	0.3	0.80	64.98
1	0.34	27.13	1	0.13	28.61	3	0.92	70.12
2	0.37	29.50	2	0.17	35.56	10	1.02	72.95
3	0.36	27.90	3	0.15	31.65	15	1.02	71.22
4	0.39	29.17	5	0.19	39.22	20	1.10	74.59
5	0.39	28.51	7	0.23	46.40	30	1.14	75.71
6	0.45	32.34	15	0.26	50.24	40	1.17	75.71
8	0.47	33.33	20	0.28	52.90	50	1.22	76.55
10	0.54	36.80	30	0.33	61.93	60	1.25	76.33
15	0.53	35.05	40	0.33	59.47			
20	0.45	29.27	50	0.34	60.62			
25	0.46	29.30	60	0.36	61.64			
30	0.50	30.82						
40	0.53	31.47						
50	0.52	30.58						
60	0.54	30.39						

Tabla G4.2. Resultados de la lixiviación de Cu. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Temperatura= 25 °C			Temperatura= 40 °C			Temperatura= 50 °C		
Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)	Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)	Tiempo (Min)	[Cu] Solución en ppm	Lixiviación de Cu (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	0.16	0.61	0.15	0.53	1.98	0.15	1.06	3.97
0.3	0.27	0.99	0.3	0.59	2.16	0.3	1.01	3.70
1	0.29	1.06	1	0.57	2.05	3	1.32	4.54
2	0.35	1.23	2	0.63	2.22	10	1.54	4.94
3	0.36	1.23	3	0.70	2.41	15	1.55	4.86
4	0.42	1.42	5	0.86	2.88	20	1.66	5.06
5	0.40	1.31	7	1.15	3.77	30	1.73	5.14
6	0.51	1.64	15	1.17	3.75	40	1.77	5.14
8	0.57	1.80	20	1.27	3.97	50	1.81	5.12
10	0.56	1.71	30	1.37	4.18	60	1.83	5.02
15	0.57	1.72	40	1.47	4.37			
20	0.57	1.66	50	1.53	4.44			
25	0.58	1.66	60	1.59	4.50			
30	0.59	1.63						
40	0.66	1.76						
50	0.64	1.67						
60	0.65	1.66						

Tabla G4.3. Resultados de la lixiviación de Fe. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Temperatura= 25 °C			Temperatura= 40 °C			Temperatura= 50 °C		
Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)	Tiempo (Min)	[Fe] Solución en ppm	Lixiviación de Fe (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	5.55	0.34	0.15	9.09	0.56	0.15	28.85	1.77
0.3	9.90	0.60	0.3	7.75	0.47	0.3	27.92	1.68
1	11.36	0.67	1	8.36	0.49	3	59.77	3.36
2	13.16	0.76	2	9.26	0.53	10	120.97	6.36
3	15.35	0.87	3	12.63	0.71	15	154.12	7.91
4	19.64	1.09	5	22.92	1.26	20	172.27	8.62
5	21.02	1.14	7	33.87	1.83	30	188.67	9.21
6	27.48	1.45	15	51.70	2.72	40	204.92	9.74
8	34.03	1.75	20	77.75	4.00	50	218.02	10.09
10	42.32	2.13	30	100.85	5.06	60	217.22	9.78
15	50.67	2.49	40	131.70	6.44			
20	54.63	2.61	50	169.30	8.06			
25	60.04	2.79	60	158.70	7.36			
30	70.79	3.21						
40	81.95	3.61						
50	83.58	3.58						
60	88.11	3.66						

Tabla G4.4. Resultados de la lixiviación de Zn. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Temperatura= 25 °C			Temperatura= 40 °C			Temperatura= 50 °C		
Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)	Tiempo (Min)	[Zn] Solución en ppm	Lixiviación de Zn (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	7.73	1.18	0.15	8.06	1.23	0.15	18.22	2.77
0.3	9.35	1.40	0.3	8.26	1.23	0.3	17.67	2.63
1	9.79	1.44	1	7.98	1.16	3	20.50	2.87
2	10.57	1.52	2	7.95	1.14	10	26.28	3.43
3	11.06	1.55	3	9.01	1.26	15	30.14	3.84
4	12.53	1.72	5	10.97	1.50	20	32.80	4.08
5	12.28	1.65	7	13.66	1.83	30	36.06	4.37
6	16.64	2.18	15	16.41	2.15	40	40.17	4.74
8	16.53	2.12	20	19.49	2.49	50	42.60	4.90
10	18.95	2.37	30	22.71	2.83	60	42.74	4.78
15	19.89	2.42	40	26.64	3.23			
20	18.60	2.21	50	32.56	3.85			
25	19.77	2.29	60	30.37	3.50			
30	21.93	2.47						
40	24.80	2.71						
50	25.47	2.71						
60	26.88	2.77						

Tabla G4.5. Resultados de la lixiviación de Pb. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Temperatura= 25 °C			Temperatura= 40 °C			Temperatura= 50 °C		
Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)	Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)	Tiempo (Min)	[Pb] Solución en ppm	Lixiviación de Pb (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	18.72	10.06	0.15	18.43	9.87	0.15	38.81	20.78
0.3	20.89	11.00	0.3	19.49	10.22	0.3	40.89	21.45
1	21.26	10.96	1	19.00	9.76	3	51.75	25.45
2	22.25	11.23	2	19.19	9.65	10	68.30	31.34
3	22.38	11.05	3	22.76	11.20	15	74.45	33.35
4	24.05	11.62	5	29.15	14.04	20	78.25	34.20
5	23.03	10.87	7	36.64	17.25	30	81.75	34.84
6	25.98	11.98	15	44.25	20.34	40	85.35	35.44
8	27.83	12.53	20	48.84	21.92	50	85.10	34.41
10	30.75	13.51	30	54.64	23.93	60	86.90	34.18
15	29.44	12.61	40	60.19	25.70			
20	29.47	12.30	50	63.39	26.37			
25	29.87	12.14	60	65.99	26.74			
30	30.25	11.97						
40	30.34	11.67						
50	33.43	12.49						
60	32.94	11.95						

Tabla G4.6. Resultados de la lixiviación de As. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Temperatura= 25 °C			Temperatura= 40 °C			Temperatura= 50 °C		
Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)	Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)	Tiempo (Min)	[As] Solución en ppm	Lixiviación de As (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	1.39	1.22	0.15	0.13	0.11	0.15	2.68	2.33
0.3	1.95	1.68	0.3	0.20	0.17	0.3	3.00	2.56
1	2.52	2.11	1	0.02	0.01	3	7.29	5.83
2	2.57	2.12	2	0.40	0.33	10	13.83	10.33
3	3.05	2.45	3	0.46	0.36	15	16.74	12.21
4	3.56	2.80	5	1.69	1.32	20	18.14	12.91
5	3.78	2.90	7	2.99	2.29	30	18.59	12.90
6	5.29	3.97	15	5.15	3.86	40	20.25	13.69
8	5.55	4.07	20	7.72	5.64	50	20.11	13.24
10	6.91	4.95	30	9.94	7.09	60	20.41	13.08
15	7.63	5.32	40	12.93	8.99			
20	7.54	5.13	50	15.73	10.65			
25	8.20	5.43	60	16.31	10.76			
30	9.40	6.05						
40	10.65	6.67						
50	10.61	6.45						
60	11.32	6.69						

Tabla G4.7. Resultados de la lixiviación de Ca. [TU]= 0.13 M, [Cit]= 0.13 M, pH= 2, T= 25, 40 y 50°C, volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de muestra, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, tamaño de partícula = -53+37 μm .

Temperatura= 25 °C			Temperatura= 40 °C			Temperatura= 50 °C		
Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)	Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)	Tiempo (Min)	[Ca] Solución en ppm	Lixiviación de Ca (%)
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
0.15	255.83	22.75	0.15	578.63	51.25	0.15	1098.92	97.33
0.3	281.37	24.51	0.3	678.63	58.88	0.3	1117.92	96.99
1	280.95	23.97	1	685.13	58.20	3	1034.92	84.17
2	283.12	23.64	2	686.13	57.08	10	1487.44	89.26
3	282.20	23.05	3	736.63	59.98	15	1046.42	77.54
4	290.75	23.23	5	845.13	67.33	20	1093.92	79.09
5	327.67	25.58	7	919.63	71.60	30	1143.42	80.60
6	332.27	25.34	15	1004.13	76.36	40	1186.92	81.52
8	322.46	24.01	20	1021.63	75.85	50	1217.92	81.45
10	313.34	22.77	30	1111.63	80.52	60	1243.42	80.91
15	295.69	20.95	40	1105.13	78.05			
20	279.03	19.27	50	1136.13	78.19			
25	274.65	18.47	60	1169.13	78.34			
30	282.85	18.51						
40	295.35	18.79						
50	286.65	17.72						
60	289.54	17.37						

Bibliografía

1. **Economía, Secretaría De.** Secretaría De Economía. Secretaría De Economía. [En Línea] 22 De Septiembre De 2020. <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria#:~:Text=M%C3%A9xico%20en%20el%20mundo,%2c%20yeso%2c%20oro%20y>.
2. **López, Ing. Javier Solana.** Inventario Físico De Los Recursos Minerales Del Municipio Zimapán, Estado De Hidalgo. [En Línea] Marzo De 2008. https://mapserver.sgm.gob.mx/informestecnicos/inventariosminerosweb/T1308solj0004_01.pdf.
3. Influencia De Los Minerales De Los Jales En La Bioaccesibilidad De Arsénico, Plomo, Zinc Y Cadmio En El Distrito Minero Zimapán, México. **Raúl Moreno Tovar, Jesús Téllez Hernández Y Marcos G. Monroy Fernández.** 2012, Revista Internacional De Contaminación Ambiental, Scielo, Issn 0188-4999, Págs. 203-2018.
4. **Inegi.** Inegi. Inegi. [En Línea] 2020. <http://cuentame.inegi.org.mx/economia/secundario/mineria/default.aspx?tema=E..>
5. **Mexicano, Servicio Geológico.** Panorama Minero Del Estado De Hidalgo. S.L.: Servicio Geológico Mexicano, 2019.
6. **Habashi, Fathi.** Extractive Metallurgy, Materials Science And Materials Engineering. S.L. : Elsevier Reference Collection, 2018.
7. **Marsden, J., & House, I.** The Chemistry Of Gold Extraction. S.L. : Sme, 2006.
8. Profepa. Nom-141-Semarnat-2003. Norma Oficial Mexicana. [En Línea] 2003 De Septiembre De 17. <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1317/1/nom-141-semarnat-2003.pdf>.
9. **Naturales., Secretaría De Medio Ambiente Y Recursos.** Diario Oficial De La Federación. Semarnat. [En Línea] 04 De Diciembre De 2009. http://www.diariooficial.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5206928&fecha=30/08/2011.
10. **Rosales, Evelina De La Luz Ambrocio.** Uso De Residuos Mineros Como Relleno En Minas Subterráneas Y Criterios Para Un Marco Regulatorio. S.L.: Universidad Nacional Autónoma De México, 2017.
11. **Cornelius S. Hurlbut, Jr., Cornelis Klein, James Dwight Dana.** Manual De Minerología Vol. I Y Vol. Ii. S.L.: Editorial Reverté, 2011.
12. **Baird, Colin.** Química Ambiental. S.L.: Reverte, 2001.
13. Técnicas De Caracterización Mineral Y Su Aplicación En Exploración Y Explotación Minera. **Joan Carles Melgarejo, Joaquín A. Proenza, Salvador Galí Y Xavier Llovet.** No.1, México: Sociedad Geológica Mexicana, A.C., 2009, Sociedad Geológica Mexicana, Vol. Vol.62, Págs. Vol.62. 1405-3322. 1405-3322.
14. **Lan Ying Jiang,** Escuela De Metalurgia Y Medio Ambiente, Universidad Central Sur, Changsha, Provincia De Hunan, China. Membrane-Based Separations Of Metallurgy. S.L.: Elsevier, 2017.
15. **Chase, Trevor Sparks And George.** Section 5 - Solid-Liquid Filtration – Examples Of Processes. Filters And Filtration Handbook (Sixth Edition). S.L. : Butterworth-Heinemann And Elsevier,, 2016, Págs. 297-359.
16. **Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holler.** Principios De Analisis Instrumental. S.L.: Cengage Learning, 2008.
17. **Álvarez, Ma Cruz Álvarez.** Yacimientos Y Obtención Del Uranio. S.L.: Universidad De Oviedo, 1995.
18. **Brian Cane, James Sellwood.** Sustancia Y Sus Cambios. S.L.: Reverte, 1994.
19. **Raymond Chang, Kenneth A. Goldsby.** Química. S.L.: Mcgraw-Hill, 2016.

20. **Yongsohn, Hong.** Hydrometallurgical Principles, Encyclopedia Of Materials: Science And Technology. S.L.: Elsevier, 2017.
21. **Levenspiel, Octave.** Ingenieria De Las Reacciones Quimicas. S.L.: Reverte, 1986.
22. **Antonio Ballester, Luis Felipe Verdeja, José Sancho.** Metalurgia Extractiva, Volumen 1, Fundamentos. S.L.: Sintesis S.A, 2000.
23. **Fogler, H. Scott.** Elementos De Ingenieria De Las Reacciones Quimicas. S.L.: Pearson Educación, 2001.
24. **Havlik, Tomáš.** Kinetics Of Heterogeneous Reactions Of Leaching Processes. S.L.: Woodhead Publishing, 2008.
25. **John Metcalfe Coulson, John Francis Richardson, J. R. Backhurst.** Ngenieria Quimica: Operaciones Basicas, Volumen 2. S.L.: Reverte, 1981.
26. **Duroudier, Jean Paul.** 1 - Grinding: Principles And Theories. Size Reduction Of Divided Solids. S.L.: Iste Press - Elsevier, 2016, Págs. 1-51.
27. **James R. Couper, W. Roy Penney, James R. Fair, Stanley M. Walas.** Extraction And Leaching. Chemical Process Equipment (Third Edition). S.L.: Butterworth-Heinemann And Elsevier, 2012, Págs. 487-528.
28. **España, Instituto Tecnológico Geominero De.** Minería Química. S.L.: Igme, 1991.
29. **Chow, W.** Modeling Of Countercurrent Moving-Bed Gas-Solid Reactors. S.L.: Elsevier, 1997.
30. **Af, Taggart.** Handbook Of Mineral Dressing. New York: Wiley Engineering Handbook Series, 1945.
31. **Yan, Ashok Gupta And Denis.** Chapter 16 - Gravity Separation. Mineral Processing Design And Operations. S.L.: Elsevier, 2016, Págs. 563-528.
32. **W., Gerriste R.G. Y Van Driel.** The Relationship Between Adsorption Of Trace. S.L.: Journal Of Environmental Quality, 1984.
33. **Naidu R., Bolan N.S., Kookana R.S. Y Tiller K.G.** Ionic-Strength And Ph Effects On The Sorption Of Cadmium And The Surface Charge Of Soils. S.L.: J. Soil Sci, 1994.
34. **Lincoln Taiz, Eduardo Zeiger.** Fisiología Vegetal. S.L.: Universitat Jaume I, 2006.
35. **Mudd, Gavin M. Mining And Water Resources.** Editors-In-Chief Michael I. Goldstein And Dominick A. Dellasala. Encyclopedia Of The World's Biomes. S.L.: Elsevier, 2020, Págs. 45-54.
36. **Normas, Secretaría De Economía.** - Subsecretaría De Competitividad Y Normatividad.- Dirección General De. La Norma Mexicana Nmx-Aa-008-Scfi-2016. Diario Oficial De La Federación. [En Línea] 09 De 09 De 2016. https://www.dof.gob.mx/Nota_Detalle.php?Codigo=5452147&Fecha=09/09/2016.
37. Geochemical Processes And Mobilization Of Toxic Metals And Metalloids In An As-Rich Base Metal Waste Pile In Zimapán, Central Mexico. **M.A. Armienta, G. Villaseñor, O. Cruz, N. Ceniceros, A. Aguayo, O. Mortona.** 2012, Applied Geochemistry, Págs. 2225-2237.
38. Arsenic In Soil And Groundwater Environment. **P. Bhattacharya, A. B. Mukherjee, J. Bundschuh, R. Zevenhoven, R. H. Loeppert.** 2007, Trace Metals And Other Contaminants In The Environment, Págs. Volume 9, 473-498.
39. Mejora Del Proceso De Cianuración De Oro Y Plata, Mediante La Preoxidación De Minerales Sulfurosos Con Ozono. **Eleazar Salinas, Isauro Rivera, F. Raúl Carrillo, Francisco Patiño, Juan Hernández Y Leticia E. Hernández.** 4, Ciudad De México: Scielo, Revista De La Sociedad Química De México, 2004, Vol. 48. 0583-7693.
40. Chemical And Mineralogical Characterization Of Chromite Ore. **Katrin Matern, Holger Kletti, Tim Mansfeldt.** 2016, Chemosphere, Págs. 188-195.

41. Arsenic In The Soils Of Zimapán, Mexico. **Lois K. Ongley, Leslie Sherman, Aurora Armienta, Amy Concilio And Carrie Ferguson Salinas.** 2007, Environmental Pollution, Pág. 793e799.
42. Alternates To Gold Recovery By Cyanide Leaching. Kantar, Ömer E. Kuzugüdenli And Çetin. 1999, **Erc. Üniv. Fen Bil. Derg.**, Págs. 119-127.
43. Análisis Químico De Cianuro En El Proceso De Cianuración: Revisión De Los Principales Métodos*. **F. Nava-Alonso, E. Elorza-Rodríguez, A. Uribe-Salas Y R. Pérez-Garibay.** 2007, Centro De Investigación Y De Estudios Avanzados Del Ipn., Págs. 20-28.
44. A Review Of Effects Of Silver, Lead, Sulfide And Carbonaceous Matter On Gold Cyanidation And Mechanistic Interpretation. **Senanayake, G.** 2008, Hydrometallurgy, Págs. 46-73.
45. Comprehensive Recovery Of Metals From Cyanidation Tailing. **C.C. Lv, J. Ding, P. Qian, Q.C. Li, S.F. Ye, Y.F. Chen.** 2015, Minerals Engineering, Págs. 141-147.
46. Cyanidation Of Mercury-Rich Tailings In Artisanal And Small-Scale Gold Mining: Identifying Strategies To Manage Environmental Risks In Southern Ecuador. **Patricio C. Velásquez-López, Marcelo M. Veiga, Bern Klein, Janis A. Shandro And Ken Hall.** 2011, Journal Of Cleaner Production, Págs. 1125-1133.
47. Precious Metal Recovery From Waste Printed Circuit Boards Using Cyanide And Non-Cyanide Lixiviants – A Review. **Ata Akcil, Ceren Erust, Chandra Sekhar Gahan, Mehmet Ozgun, Merve Sahin And Aysenur Tuncuk.** 2015, Waste Management, Págs. 258-271.
48. Leaching Of Dominican Gold Ores In Iodide Catalysed Thiocyanate Solutions. **Monhemius, A. J., & Ball, S. P.** 104:C117-24, S.L.: Transactions Of The Institution Of Mining And Metallurgy, 1995.
49. Cyanide Alternatives: Alternatives For Cyanide In The Gold Mining . Action., Mine. S.L.: Reno: **Great Basin Mine Watch**, (2000).
50. Modern Trends In Gold Processing Overview. **Prasad, M. S., Mensah-Biney, R., & Pizarro, R. S.** 1991, Minerals Engineering, Págs. 4(12), 1257–1277. Doi: 10.1016/0892-6875(91)90171-Q.
51. Gold And Silver Extraction From Hellyer Lead-Zinc Flotation Middlings Using Pressure Oxidation And Thiourea Leaching. **W.J.Bruckard, G.J.Sparrow And J.T.Woodcock.** 1-2, Pages 17-41, S.L.: Hydrometallurgy, 1993, Vol. 33. [https://doi.org/10.1016/0304-386x\(93\)90003-V](https://doi.org/10.1016/0304-386x(93)90003-V).
52. A Review Of Gold Leaching In Acid Thiourea Solutions. **Li, J., & Miller, J. D.** 2006, Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review, Págs. 27(3), 177–214. Doi:10.1080/08827500500339315.
53. Extraction Of Gold And Silver From A Turkish Gold Ore Through Thiourea Leaching. **Celik, H. S.L.:** Mining, Metallurgy & Exploration, 2004, Vols. 21, Pages144–148 . <https://doi.org/10.1007/Bf03403316>.
54. Cementation Behavior Of Gold And Silver Onto Zn, Al, And Fe Powders From Acid Thiourea Solutions. **Lee, H., Kim, S., & Oh, J.** 1997, Canadian Metallurgical Quarterly, Págs. 36(3), 149–155. Doi:10.1016/S0008-4433(97)00004-9.
55. Gold Electrowinning From Thiourea Solutions. **Juarez, C. M., & Dutra, A. J. B.** 2000, Minerals Engineering,, Págs. 13(10-11), 1083–1096. Doi:10.1016/S0892-6875(00)00092-3.
56. Enhancement Of Gold Extraction From Biooxidation Residues Using An Acidic Sodium Sulphite-Thiourea System. **Deng, T. ., Liao, M. ., Wang, M. ., Chen, Y.-W., & Belzile, N.** 2001, Minerals Engineering,, Págs. 14(2), 263–268. Doi:10.1016/S0892-6875(00)00181-3.
57. Design Of Multistage Extraction System For Simultaneous Separation Of Silver And Gold From Thiourea Solutions. **Z.Gamiño-Arroyo, D.Pareau, A.Buch, F.I.Gomez-Castro, L.E.Sánchez-Cadena, M.Stambouli, J. El Bekri, M.Avila-Rodriguez.** 108391, S.L. : Chemical Engineering And Processing - Process Intensification, El Sevier, July 2021, Vol. Volume 164. <https://doi.org/10.1016/J.Cep.2021.108391>.

58. Thiourea Leaching Of Gold In A Continuous Pilot Plant. **Allgood, Rein Raudsepp And Robert.** Pages 87-95, S.L.: Proceedings Of Metallurgical Society Of Canadian Institute Of Mining And Metallurg. Published By Elsevier, 1987. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-035882-6.50015-7>.
59. Extraction Of Gold From A Carlin-Type Ore Using Thiourea. In *Gold And Silver: Leaching, Recovery And Economics*, (W. J. Schlitt, W. C. Larson, And J. B. Hiskey, Eds.). **Pyper R. A., And Hendrix J. L.** 1981, New York: American Institute Of Mining And Metallurgy Engineers, Págs. 93-108.
60. Gold And Silver Leaching From An Oxidized Gold Ore With Thiourea Under Controlled Conditions. . **Bilston, D.W., La Brooy, S.R. Y Woodcock, J.T.** 1984, In: *Vmc: Division Of Mineral Chemistry Ext Vmc: Division Of Mineral Chemistry Murdoch Univ., Wa Mining And Metallurgy, Melbourne.* November, Editor/S. Symposium On Extractive Metallurgy, Págs. 51-60; [Http://hdl.handle.net/102.100.100/281546?index=1](http://hdl.handle.net/102.100.100/281546?index=1).
61. Review Of Gold Extraction From Ores. **Brooy, S. R., Linge, H. G., & Walker, G. S.** 1994, *Minerals Engineering*, Págs. 7(10), 1213–1241. [Doi:10.1016/0892-6875\(94\)90114-7](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90114-7).
62. **Chen, X.** Associated Sulfide Minerals In Thiosulfate Leaching Of Gold: Problems And Solutions (Thesis Of Degree Of Doctor Of Philosophy). Canada: Queen's University, 2008.
63. Leaching Of Silver From Solid Waste Using Ultrasound Assisted Thiourea Method. **Oncel, M.** 2005, *Ultrasonics Sonochemistry*, Págs. 12(3), 237–242. [Doi:10.1016/J.Ultsonch.2003.10.007](https://doi.org/10.1016/J.Ultsonch.2003.10.007).
64. Reaction Chemistry Of Gold Leaching In Thiourea Solution For A Turkish Gold Ore. **Örgül, S., & Atalay, Ü.** 2002, *Hydrometallurgy*, Págs. 67(1-3), 71–77. [Doi:10.1016/S0304-386x\(02\)00136-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386x(02)00136-6).
65. Research Status And Prospect Of Gold Leaching In Alkaline Thiourea Solution. **Zheng, S., Wang, Y., & Chai, L.** 2006, *Minerals Engineering*, Págs. 19(13), 1301–1306. [Doi:10.1016/J.Mineng.2005.12.009](https://doi.org/10.1016/J.Mineng.2005.12.009).
66. Cyanide Substitutes. **T., McNulty.** 2001, *Mining Magazine*, Págs. 184(5): 256-61.
67. Leaching Of Gold From A Chalcopyrite Concentrate By Thiourea. Deschênes, **G., & Ghali, E.** 1988, *Hydrometallurgy*, Págs. 20(2), 179–202. [Doi:10.1016/0304-386x\(88\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0304-386x(88)90051-5).
68. The Dissolution Of Gold In Acidic Solutions Of Thiourea. . Groenewald, T. 1976, *Hydrometallurgy*, Págs. 1(3), 277–290. [Doi:10.1016/0304-386x\(76\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0304-386x(76)90004-9).
69. Enhancement Of Gold Extraction From Biooxidation Residues Using An Acidic Sodium Sulphite-Thiourea System. **Preisler, P. W., & Deng, T. , Liao, M. , Wang, M. , Chen, Y.-W., & Belzile, N.** 2001, *Minerals Engineering*, Págs. 14(2), 263–268. [Doi: 10.1016/S0892-6875\(00\)00181-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00181-3).
70. Oxidation-Reduction Potentials Of Thiol-Dithio Systems: Thiourea-Formamidine Disulfide 1. **Berger, L.** 1947, *Journal Of The American Chemical Society*, Págs. 69(2), 322–325. [Doi:10.1021/Ja01194a048](https://doi.org/10.1021/Ja01194a048).
71. Electrochemical Studies On Gold Electrodes In Acidic Solutions Of Thiourea Containing Gold (I) Thiourea Complex Ions. **Groenewald, T.** 1975, *Journal Of Applied Electrochemistry*, Págs. 5(1), 71–78. [Doi: 10.1007/Bf00625961](https://doi.org/10.1007/Bf00625961).
72. A Study Of The Leaching Of Gold And Silver By Acidothioureation. **Chen, C. K., Lung, T. N., & Wan, C. C.** 1980, *Hydrometallurgy*, Págs. 5(2-3), 207–212. [Doi: 10.1016/0304-386x\(80\)90039-0](https://doi.org/10.1016/0304-386x(80)90039-0).
73. **Gregorio Vázquez, L.** Recuperación De Metales Base Y Preciosos De Minerales Complejos. (Tesis Para Obtener El Grado De Maestría En Ciencias (Ingeniería Química). México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2015.
74. **T., Lapidus G.** Modelado Matemático De La Lixiviación De Argentita Con Sulfato Férrico Y Tiourea (Tesis De Doctorado En Ciencias De Ingeniería Química). México, D.F.: Uam-I, 1993. Págs. Uam-I.
75. **M. Valcárcel Cases, A. Gómez Hens.** Técnicas Analíticas De Separación, S.L.: Reverte, 1994.
76. Acid Decomposition And Thiourea Leaching Of Silver From Hazardous Jarosite Residues: Effect Of Some Cations On The Stability Of The Thiourea System. **Calla-Choque D., Nava-Alonso, F., & Fuentes-**

- Aceituno, J. C. S.L.:** Journal Of Hazardous Materials, 2016, Journal Of Hazardous Materials, Págs. 317, 440–448. . Doi:10.1016/J.Jhazmat.2016.05.085.
77. A Comparison Of Ultrasound-Augmented And Conventional Leaching Of Silver From Sintering Dust Using Acidic Thiourea. **Jun Chang, Er-Dong Zhang, Li-Bo Zhang, Jin-Hui Peng, Jun-Wen Zhou, Srinivasakannandchang-Jiangyangb.** S.L.: Ultrasonics Sonochemistry, January 2017, Pages 222-231, Vol. 34. <https://doi.org/10.1016/J.Ulsonch.2016.05.038>.
78. Silver Leaching From A Mechanochemically Pretreated Complex Sulfide Concentrate. **Peter Baláz, Jana Ficeriová And Carlos Villachica Leon.** Issues 1–3,, S.L. : Hydrometallurgy, July 2003, Vols. Volume 70, Pages 113-119. [https://doi.org/10.1016/S0304-386x\(03\)00051-3](https://doi.org/10.1016/S0304-386x(03)00051-3).
79. The Crystal Structure Of Sodium Oxalate. **Jeffrey, G. A., & Parry, G. S.** 1954, Journal Of The American Chemical Society, Págs. 76(21), 5283–5286. Doi: 10.1021/Ja01650a007.
80. Solubility Of Sodium Oxalate In Concentrated Electrolyte Solutions. **Hefter, G., Tromans, A., May, P. M., & Königsberger, E.** 2018, Journal Of Chemical & Engineering Data, Págs. 63(3), 542–552. Doi: 10.1021/Acs.Jced.7b00690.
81. Production Of Oxalate By The Oxidation Of Coal With Oxygen In A Concentrated Sodium Hydroxide Solution. **Okuwaki, A., Sutoh, N., Furuya, H., Amano, A., & Okabe, T.** 1984, Industrial & Engineering Chemistry Product Research And Development, Págs. 23(4), 648–651. Doi: 10.1021/I300016a028.
82. Effect Of Different Cooking Methods On Vegetable Oxalate Content. **Chai, W., & Liebman, M.** 2005, Journal Of Agricultural And Food Chemistry, Págs. 53(8), 3027–3030. Doi: 10.1021/Jf048128d.
83. Extraction Of Extracellular Polymeric Substances From Activated Sludge Using Sodium Oxalate. **Sajjad, M., & Kim, K. S.** 2016, International Journal Of Environmental Scienceand Technology, Págs. 13(7), 1697–1706. Doi: 10.1007/S13762-016-1004-5.
84. **Barton, Charles C.** EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid). 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00692-8>.
85. **G.Anderegg.** Critical Survey Of Stability Constants Of Edta Complexes. [Aut. Libro] Critical Survey Of Stability Constants Of Edta Complexes. G.Anderegg. 1997, Págs. 1-36.
86. Leaching Of Waste Battery Paste Components. Part 1: Lead Citrate Synthesis From PbO And PbO₂. **R.V.Kumar, M.S.Sonmez And.** Issues 1–2, 2009, Hydrometallurgy, Vol. 95, Págs. Pages 53-60. <https://doi.org/10.1016/J.Hydromet.2008.04.012>.
87. Base Metal Citrate Pretreatment Of Complex Ores To Improve Gold And Silver Leaching With Thiourea. **Robinson Torres, Gretchen T. Lapidus.** 105461, S.L.: Hydrometallurgy, Elsevier , November 2020, Vol. 197. Doi.Org/10.1016/J.Hydromet.2020.105461.
88. Study Of Silver Leaching With The Thiosulfate–Nitrite–Copper Alternative System: Effect Of Thiosulfate Concentration And Leaching Temperature. **G. Alvarado Macías, J. C. Fuentes Aceituno, F.Nava Alonso.** 2016, Minerals Engineering, Vol. 86, Págs. 140-148. <https://doi.org/10.1016/J.Mineng.2015.12.011>.
89. A Fundamental Study Of Ferric Oxalate For Dissolving Gold In Thiosulfate Solutions. **I. Chandra, M.I. Jeffrey.** 3-4, 2005, Hydrometallurgy, Vol. 77. <https://doi.org/10.1016/J.Hydromet.2004.12.002>.
90. **Harris, Daniel C.** Análisis Químico Cuantitativo. S.L.: Reverte, 2007.
91. **Editores, Icb.** Calidad De Aguas: Usos Y Aprovechamiento. S.L.: Icb Editores, 2017.
92. **Luisa Fernández Sánchez, María.** Atomic Emission Spectrometry, Inductively Coupled Plasma. Encyclopedia Of Analytical Science (Third Edition). S.L. : Elsevier, 2019, Págs. 169-176.
93. **Suleyman Akman, Birsen Demirata-Ozturk, Nilgun Tokman.** Chapter 17-Atomic Absorption Spectroscopy. Food Toxicants Analysis. S.L.: Elsevier Science, 2007, Págs. 637-665.

94. **Kouichi Tsuji, Jasna Injuk, René Van Grieken.** X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. S.L.: John Wiley & Sons, 2005.
95. **Kouichitsuji.** X-Ray Fluorescence And Emission, X-Ray Fluorescence Theory. Encyclopedia Of Analytical Science (Third Edition). S.L.: Elsevier, 2019, Págs. 471-481.
96. **Slaughter, M.** X-Ray Analysis In Mineral Exploration. Developments In Economic Geology, Nuclear Methods In Mineral Exploration And Production. S.L.: Elsevier, 1977, Chapter 3, Págs. 37-92.
97. **M.Abd Mutalib, M.A.Rahman, M.H.D.Othman, A.F.Ismail, J.Jaafar.** Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (Sem) And Energy-Dispersive X-Ray (Edx) Spectroscopy. Membrane Characterization. S.L. : Elsevier, 2017, Págs. 161-179.
98. **Caballero, Matilde González.** El Terreno. S.L.: Univ. Politèc. De Catalunya, 2001.
99. **SCT.** Mmp. Métodos De Muestreo Y Prueba De Materiales. [En Línea] 2025. <https://Normas.Imt.Mx/Storage/Normativa/M-Mmp-2-02-020-18.Pdf>.
100. Recovery Of Zinc And Lead From Yahyali Non-Sulphide Flotation Tailing By Sequential Acidic And Sodium Hydroxide Leaching In The Presence Of Potassium Sodium Tartrate. **Sait Kursunoglu, Soner Top, Muammer Kaya.** 12, December 2020, Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China, Vol. 30, Págs. 3367-3378. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65468-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65468-1).
101. Sequential Extractions Versus Alpha Autoradiography: Mutually Complementary For The Identification Of U- And Ra-Bearing Minerals In Mine Tailings. **Sophie Billon, Sébastien Savoye, Paul Sardini, Martine Gérard, Catherine Beaucaire, Nathalie Coreau, Michael Descostes.** 2024, Journal Of Geochemical Exploration. <https://doi.org/10.1016/J.Gexplo.2023.107368>.
102. A Review Of The Different Methods Applied In Environmental Geochemistry For Single And Sequential Extraction Of Trace Elements In Soils And Related Materials. **Sánchez, C. R. M. Rao & A. Sahuquillo & J. F. Lopez.** 2008. Doi: 10.1007/S11270-007-9564-0.
103. More Aggressive Sequential Extraction Procedure To Access Stable Forms Of Pb And As In Clay Minerals Of Soils. **Ah Batista, Vf Melo, Tasa Aw, A. Uhlmann, R. Gilkes.** 2018, Applied Clay Science. <https://doi.org/10.1016/J.Clay.2017.05.020>.
104. Leaching Of Heavy Metals From Lead-Zinc Mine Tailings And The Subsequent Migration And Transformation Characteristics In Paddy Soil. **Rongguo Sun, Yue Gao, Yang Yang.** 132792, March De 2022, Chemosphere, Vols. Volume 291, Part 1. <https://doi.org/10.1016/J.Chemosphere.2021.132792>.
105. Tailings Mineralogy And Geochemistry At The Abandoned Haveri Au-Cu Mine, **Sw Finland. Parviainen, Annika.** 2009, Mine Water And The Environment . <https://doi.org/10.1007/S10230-009-0088-2>.
106. Evaluation Of Acid Mine Drainage (Amd) From Tailings And Their Valorization By Copper Recovery. **A. Ruiz-Sanchez, Julio C. Juarez Tapia, G.T. Lapidus.** S.L.: Sciencedirect , 2023, Minerals Engineering. <https://doi.org/10.1016/J.Mineng.2022.107979> .
107. Monosodium Glutamate As Selective Lixiviant For Alkaline Leaching Of Zinc And Copper From Electric Arc Furnace Dust. **Prasetyo, E., et al.** 2020, Metals. <https://doi.org/10.3390/Met10050644>.
108. Selective Complexation Leaching Of Copper From Copper Smelting Slag With The Alkaline Glycine Solution: An Effective Recovery Method Of Copper From Secondary Resource. **Yukun Huang, Dasong Wang, Hongtu Liu, Guixia Fan, Weijun Peng, Yijun Cao.** 124619, 2023, Separation And Purification Technology, Vol. 326. <https://doi.org/10.1016/J.Seppur.2023.124619>.
109. **Puigdomenech, I.** 2001. Medusa: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. S.L. : Inorganic Chemistry, 2004.
110. **Norma Oficial Mexicana.** Nom-021-Semarnat-2000. (Semarnat), Secretaría De Medio Ambiente Y Recursos Naturales. 2002.

111. **Semarnat**, Secretaría De Medio Ambiente Y Recursos Naturales. 2002.
112. Nom-141-Semarnat-2003, Norma Oficial Mexicana. **Norma Oficial Mexicana**. Nom-141-Semarnat-2003, Que Establece El Procedimiento Para Caracterizar Los Jales, Así Como Las Especificaciones Y Criterios Para La Caracterización Y Preparación Del Sitio, Proyecto, Construcción, Operación Y Postoperación De Presa. Diario Oficial De La Federación. [En Línea]
113. **S.K. Haldar**, The Mining Geological And Metallurgical Institutes (Mgmi), Kolkata, West Bengal, India Y (Igc), The Indian Geological Congress. Introduction To Mineralogy And Petrology (Second Edition). S.L. : Elsevier, 27th July 2020. Pág. 436.
114. **S.K.Halda, Josip Tišljär**. Chapter 1 - Rocks And Minerals. Introduction To Mineralogy And Petrology. S.L. : Elsevier, 2014, Págs. 1-37. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408133-8.00001-8>.
115. Kinetic Study Of Ag Leaching From Arsenic Sulfosalts In The S₂O₃²⁻-O₂-Naoh System. **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**. S.L.: MDPI, 30 De September De 2017, Metals. <https://doi.org/10.3390/Met7100411>.
116. Identificación De Sulfuros Complejos De Plata (Sulfosales) Contenidos En Un Concentrado De Pb, Del Distrito Minero De Zimapán Hgo., **Martínez Rojo, E., Teja Ruiz, A. M., Reyes Pérez, M., Pérez Labra, M., Reyes Urbano, G., Barrientos Hernández, F. R., & Juárez Tapia, J. C.** 05 De 10 De 2020, Tópicos De Investigación En Ciencias De La Tierra Y Materiales, Págs. 19-23. <https://doi.org/10.29057/Aactm.V7i7.6175>.
117. Improvement Effect Of Organic Ligands On Chalcopyrite Leaching In The Aqueous Medium Of Sulfuric Acid Hydrogen Peroxide-Ethylene Glycol. **A. Ruiz-Sánchez, I. Lázaro, G.T. Lapidus**. 105293, 2020, Hydrometallurgy, Vol. Volume 193. <https://doi.org/10.1016/J.Hydromet.2020.105293>.
118. Evaluation Of Acid Mine Drainage (Amd) From Tailings And Their Valorization By Copper Recovery. **A. Ruiz-Sanchez, Julio C. Juárez Tapia, G.T. Lapidus**. 107979, 10 De December De 2022, Vol. 191. <https://doi.org/10.1016/J.Mineng.2022.107979>.
119. Biological Treatment For The Degradation Of Cyanide: A Review. **Angélica Alvillo-Rivera, Sofía Garrido-Hoyos, Germán Buitrón, Pandiyan Thangarasu-Sarasvathi, Genoveva Rosano-Ortega**. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.Jmrt.2021.03.030>.
120. **Pracejus, Bernhard**. Iii/A - Simple Halogenides Without Water, Metal: Halogen = 1: 1. The Ore Minerals Under The Microscope An Optical Guide. S.L. : Elsevier, 2014.
121. Acid Decomposition And Thiourea Leaching Of Silver From Hazardous Jarosite Residues: Effect Of Some Cations On The Stability Of The Thiourea System. **Calla-Choque, D., Nava-Alonso, F., & Fuentes-Aceituno, J. C.** S.L.: Journal Of Hazardous Materials, 2016, Journal Of Hazardous Materials, Págs. 317, 440-448. . [Doi:10.1016/J.Jhazmat.2016.05.085](https://doi.org/10.1016/J.Jhazmat.2016.05.085).
122. Role Of Foreign Ions In The Thiourea Leaching Of Gold. **Ke Li, Yan Zhang, Qian L, Xiaoliang Liu, Yongbin Yang, Tao Jiang**. 108265, 2023, Minerals Engineering, Vol. 202. <https://doi.org/10.1016/J.Mineng.2023.108265>.
123. Thiourea Leaching Of Gold: Elucidating The Mechanism Of Arsenopyrite Catalyzed Thiourea Oxidation By Fe³⁺ And The Beneficial Role Of Oxalate Through Experimental And Density Functional Theory (Dft) Investigations. **Ke Li, Qian Li, Yan Zhang, Xiaoliang Liu, Yongbin Yang, Tao Jiang**. 2024, Minerals Engineering. <https://doi.org/10.1016/J.Mineng.2023.108550>.
124. Improved Thiourea Leaching Of Gold From A Gold Ore Using Additives. **Ke Li, Qian Li, Yan Zhang, Xiaoliang Liu, Yongbin Yang, Tao Jiang**. S.L.: Hydrometallurgy, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.Hydromet.2023.106204>.

125. Gold Leaching Using Thiourea From Uranium Tailing Material, Gabal El-Missikat, Central Eastern Desert, Egypt. **Mohammed R. Ahmed, Hesham S. Mohammed, Mohamed G. El-Feky & Yasser K. Abdel-Monem.** 2020, Journal Of Sustainable Metallurgy. <https://doi.org/10.1007/S40831-020-00295-2>.
126. Thiourea Leaching: An Update On A Sustainable Approach For Gold Recovery From E-Waste. **Daniel A. Ray, Mahsa Baniasadi, John E. Graves, Alan Greenwood & Sebastien Farnaud.** 2022, Journal Of Sustainable Metallurgy . <https://doi.org/10.1007/S40831-022-00499-8>.
127. Chemical Determination Of Pyrite In Soils. **Petersen, Leif.** 1969, Acta Agriculturae Scandinavica , Págs. 40-44. <https://doi.org/10.1080/00015126909433179>.
128. **Edwards, J.T.** Patent And Trademark Office. No. 4,334,882. Washington, Dc: U.S, 1982.
129. Nmx-B-021-1982, Norma Mexicana. Determinación De Las Formas De Azufre En El Carbón. Dirección General De Normas. **Secretaría De Comercio Y Fomento Industrial.**
130. Jarosite Dissolution Kinetics In The Presence Of Acidic Thiourea And Oxalate Media. **D. Calla-Choque, G.T. Lapidus.** 105565, S.L.: Hydrometallurgy, Elsevier, March 2021, Vol. 200. [Doi.Org/10.1016/J.Hydromet.2021.105565](https://doi.org/10.1016/J.Hydromet.2021.105565).
131. **M.G. Aylmore.** Alternative Lixiviants To Cyanide For Leaching Gold Ores. Singapore Editors: Mike D. Adams And Fugue Pte Ltd. Gold Ore Processing, Project Development And Operations. S.L.: Elsevier Science, 2016, Pages 447-484. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00699-2>.
132. Critical Stability Constants. Volume 6: Second Supplement. **Martell, A. E., Smith, R. M. S.L.:** Plenum Press, 1974.
133. Critical Stability Constants: Volume 2: Amines. **Smith, R. M., Martell, A. E. S.L.:** Springer Science & Business Media., 1975.
134. Electrodeposition Of A Silver-Gold Alloy (Dore) From Thiourea Solutions In The Presence Of Other Metallic Ion Impurities. **M.E. Poisot-Diaz, I. Gonzalez, G.T. Lapidus.** 2008, Hydrometallurgy, Págs. 23-29. <https://doi.org/10.1016/J.Hydromet.2008.02.015>.
135. **Poisot, M. E.** Estudio De La Naturaleza De La Electrodeposición De Metales Preciosos En Función De La Composición De Soluciones Complejas De Thiourea (Tesis De Maestría En Ingeniería Química). Iztapalapa, México : Universidad Autónoma Metropolitana, 2006.