



UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA
MINERO-METALURGICA**

TESIS

**Lixiviación de metales: Cu y As en un sistema
 $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ - SCN^{-1} - H_2O**

Para obtener el título de

Licenciado en Ingeniería Minero-Metalúrgica

Presenta

BRIAN GONZALEZ TELLEZ

Director

Dr. Martín Reyes Pérez

Co – director

Dr. Miguel Pérez Labra

Comité tutorial

Dr. Gustavo Urbano Reyes

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Dirección

Office of the Director

Mineral de la Reforma, Hgo., a 20 de abril de 2026

Número de control: ICBI-D/827/2026

Asunto: Autorización de impresión.

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

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado al egresado de la Licenciatura en Ingeniería Minero Metalúrgica **Brian González Téllez**, quien presenta el trabajo de titulación "**Lixiviación de metales: Cu y As en un sistema $S_2O_3^{2-}$ - SCN^{-} - H_2O .**", ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. Miguel Pérez Labra

Secretario: Dr. Julio Cesar Juárez Tapia

Vocal: Dr. Martín Reyes Pérez

Suplente: Dr. Gustavo Urbano Reyes

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI

GVR/MMM

"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

Contenido

Resumen.....	3
Abstract.....	4
Agradecimientos.....	5
Capítulo I introducción.....	6
I.2 Justificación.....	10
I.3 Objetivo general.....	11
I.4 Objetivos particulares.....	11
Capítulo II Marco teórico.....	12
II.1 Teoría del proceso de lixiviación con Tiosulfato.....	12
II.2 Antecedentes del proceso.....	19
II.3 Estrategias para mejorar la lixiviación de oro con tiosulfato.....	22
II.4 Química del tiocianato.....	24
II.5 El papel del tiocianato en la lixiviación.....	26
Capítulo III Experimentación.....	28
III.1 Materiales, reactivos y equipo.....	28
III.2 Procedimiento experimental.....	30
Capítulo IV Resultados y Discusión.....	31
IV.1 Análisis químico del mineral.....	31
IV.2 Difracción de rayos X (DRX).....	36
IV.3 Efecto de la proporción de $S_2O_3^{2-}$ en la lixiviación de Cu y As.....	37
IV.4 Lixiviación de Cu y As con tiocianato SCN^-	44
IV.5 Efecto del pH en la lixiviación de Cu y As sistema con $S_2O_3^{2-}$ - SCN^-	47
Conclusiones.....	52
Referencias.....	54

Resumen

La disolución de metales preciosos con agentes de lixiviación diferentes al cianuro no se ha podido efectuar satisfactoriamente en escala piloto o industrial, algunos proyectos que han iniciado se han tenido que detener debido a bajas eficiencias de disolución y alto consumo del agente principal de disolución como el tiosulfato, este aspecto conduce a la necesidad de explorar el comportamiento de la lixiviación de Ag pero con la visión de determinar la lixiviación de metales tipo ganga como el cobre de la malaquita o el arsénico de la arsenopirita en un amplio rango de valores de pH.

En este trabajo se evalúa el comportamiento de la lixiviación de metales como el cobre (Cu) y (As) en un sistema $S_2O_3^{2-}$ - SCN^{-1} - H_2O , empleando un mineral polimetálico, variando en un amplio rango las concentraciones de tiosulfato y tiocianato, así como el pH de lixiviación. Los resultados obtenidos muestran que la presencia de solo tiosulfato en concentración de 0.1 M a pH alcalino de 9.0 disuelve el 6.5 % de cobre mayores (0.15 M) y menores molaridades (0.0125, 0.025, 0.05) de $S_2O_3^{2-}$, no permiten solubilizar mayor cantidad de este metal. La adición de diversas concentraciones de tiocianato (0.025, 0.05, 0.1 y 0.15 M) a pH 9.0 en presencia de 0.1 M de tiosulfato causa una ligera disminución del cobre en solución encontrado valores de 5.5 a 6.0 % V/V de Cu el tiocianato permite obtener una homogeneidad de las curvas de lixiviación siendo bastante similar para todas las concentraciones usadas a diferencia de las pruebas con solo tiosulfato. El pH de lixiviación neutro 7.0 causa un mayor % V/V de cobre en solución, mientras que el pH 11.0 reduce a menos de la mitad el porcentaje de cobre en solución.

En lo que respecta al arsénico el sistema con solo tiosulfato disuelve alrededor del 4.29 y 4.4 % V/V con concentraciones de 0.0125 y 0.025 M respectivamente a pH 9.0 mayor presencia de tiosulfato 0.05 M no aumenta la disolución de As quedando en solución 2.9 % V/V después de 540 minutos, la disolución de arsénico con el tiosulfato influye de manera contraria al comportamiento de lixiviación de cobre, la adición de diferentes concentraciones de tiocianato SCN^{-1} disminuye el porcentaje As en solución con 0.1 de $S_2O_3^{2-}$ y 0.05 M de tiocianato causa que el 2.4 % de As se disuelva en tanto un pH 7.0 genera el menor porcentaje V/V de arsénico en solución siendo 1.7 % V/V. Por lo que la disolución de arsénico en presencia de tiosulfato y tiocianato se favorece a pH alcalino mientras que la del cobre a pH neutro la presencia de estos iones en solución y sus medios de complejación indican su estabilidad termodinámica en función del pH. en tanto la plata se lixivia en mayor proporción a pH 7.0.

Abstract

The dissolution of precious metals with leaching agents other than cyanide has not been successfully carried out on a pilot or industrial scale. Some projects that have been initiated have had to be stopped due to low dissolution efficiencies and high consumption of the main dissolving agent, such as thiosulfate. This leads to the need to explore the leaching behavior of silver (Ag) with the aim of determining the leaching of gangue metals, such as copper from malachite or arsenic from arsenopyrite, over a wide range of pH values.

This work evaluates the leaching behavior of metals such as copper (Cu) and (As) in an $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - SCN^- - H_2O system, using a polymetallic ore. The concentrations of thiosulfate and thiocyanate, as well as the leaching pH, were varied over a wide range. The results obtained show that the presence of thiosulfate alone at a concentration of 0.1 M at an alkaline pH of 9.0 dissolves 6.5% of the copper. Higher (0.15 M) and lower (0.0125, 0.025, 0.05) molarities of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ do not allow for the solubilization of a greater amount of this metal. The addition of various concentrations of thiocyanate (0.025, 0.05, 0.1, and 0.15 M) at pH 9.0 in the presence of 0.1 M thiosulfate causes a slight decrease in copper in solution, with values of 5.5 to 6.0% v/v Cu. Thiocyanate allows for homogeneity in the leaching curves, which are quite similar for all concentrations used, unlike the tests with thiosulfate alone. A neutral leaching pH of 7.0 results in a higher % v/v copper in solution, while pH 11.0 reduces the percentage of copper in solution to less than half.

Regarding arsenic, the system with only thiosulfate dissolves around 4.29 and 4.4% V/V with concentrations of 0.0125 and 0.025 M respectively at pH 9.0. A higher concentration of thiosulfate (0.05 M) does not increase the dissolution of As, leaving 2.9% V/V in solution after 540 minutes. The dissolution of arsenic with thiosulfate has an adverse effect on the copper leaching behavior. The addition of different concentrations of SCN-1 thiocyanate decreases the percentage of arsenic in solution. With 0.1 M of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and 0.05 M of thiocyanate, 2.4% of arsenic dissolves, while a pH of 7.0 generates the lowest percentage V/V of arsenic in solution, being 1.7% V/V. Therefore, the dissolution of arsenic in the presence of thiosulfate and thiocyanate is favored at alkaline pH, while that of copper is favored at neutral pH. The presence of these ions in solutions and their complex media indicate their thermodynamic stability as a function of pH. Meanwhile, silver leaches to a greater extent at pH 7.0.

Agradecimientos

Agradecimiento al Dr. Martín Reyes Pérez por su guía, asesoría y acompañamiento durante el desarrollo de la parte experimental de esta tesis. Su conocimiento y orientación fueron fundamentales para la culminación de este trabajo.

La presente investigación está dedicada con profundo cariño a mi padre, Demetrio González Martínez, por el esfuerzo y sacrificio que realizó para brindarme la oportunidad de cursar una carrera profesional, así como por ser un pilar fundamental en mi formación personal y académica.

De igual manera, agradezco a mi amiga Valeria de Jesús Cabrera por su constante respaldo a lo largo de mi trayectoria académica, por su disposición incondicional y por su valiosa amistad.

Finalmente, expreso mi agradecimiento a mi novia, Adhi Danae, por su comprensión, paciencia, por ser una persona que siempre me escucha y por su invaluable acompañamiento emocional durante este proceso.

Capítulo I introducción

Debido a que existe mayor conciencia y preocupación sobre el medio ambiente en la metalurgia extractiva se investiga sustituir al agente de lixiviación más común en la disolución de metales preciosos es decir al cianuro por un reactivo no contaminante y del cual se ha realizado abundantemente investigación y es el tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [1].

No obstante, la aplicación industrial de este reactivo lixivante es, todavía escasa debido a la falta de información sobre la disolución de metales contenidos en sulfuros que acompañan a los metales de valor y de interés económico tal como el arsénico plomo cobre entre otros [2].

Además, otros efectos que influyen en la lixiviación de metales preciosos con el ion tiosulfato $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ y son considerados como limitantes del proceso es la pasivación de la plata y oro durante la disolución y el alto consumo de este lixivante [2].

La disolución de los metales de los minerales asociados influye en la lixiviación de plata y oro [3]. Por ejemplo, la piritita cataliza y pasiva la disolución de oro y plata, a la vez esto por efecto de la formación de una capa de especies como el sulfuro cuproso, azufre, hidróxido de hierro entre otros en sistemas de lixiviación $\text{NH}_4^+(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ [4].

Se ha mencionado en la bibliografía que los metales de los minerales reaccionan con tiosulfato compitiendo con el oro o la plata por unirse con el anión tiosulfato y formar compuestos acuosos de $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ con Cu, Pb, As, entre otros [4].

Por ejemplo, la arsenopiritita tiene un efecto nocivo en la lixiviación de oro empleando tiosulfato debido a que inhibe la lixiviación y consume reactivo [5, 6]. Diversas investigaciones se han realizado pero el tema sigue siendo controversial es decir debido a que motivó la arsenopiritita Inhibe la disolución de oro y plata con tiosulfato.

Comparado con la pirita que se asocia con los metales de valor Au, Ag la arsenopirita presenta un comportamiento redox por efecto de la alta concentración de arsénico (As), promoviendo la descomposición del ion tiosulfato.

En un sistema de lixiviación Cu^{2+} — NH_3 — $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ se generan los productos FeOOH , Cu_2S y FeAsO_4 , los cuales forman una capa superficial de pasivación, causando una pobre lixiviación se ha mencionado en la literatura que este efecto podría mitigarse usando una tostación en dos etapas, pero este proceso es muy contaminante del medio ambiente [7,8].

El éxito del proceso de lixiviación de oro y plata con tiosulfato no sólo es función del mecanismo de disolución sino además del impacto en la disolución de los minerales asociados [9]. Los minerales como la pirita, calcopirita, esfalerita y otros sulfuros de cobre pueden disolverse en diferentes proporciones en soluciones oxidativas de tiosulfato, además influyen en la estabilidad del $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ por efecto de propiedades semiconductoras de estos minerales [10].

Por lo que el estudio del efecto de los minerales asociados en la lixiviación de metales preciosos con tiosulfato es de gran importancia [11]. La presencia de galena no es favorable para la lixiviación de metales preciosos con tiosulfato debido a variaciones en el potencial redox [11].

La disolución de metales preciosos en soluciones con tiosulfato impulsada por el oxígeno disuelto es una reacción lenta y para lograr una velocidad de lixiviación adecuada se requiere la catálisis por el ion Cu (II) y amonio [12]. Se ha citado que se genera la reducción de los complejos de tiosulfato de cobre (II) a tiosulfato de Cu (I) . Un proceso complementario a lo antes descrito es la oxidación anódica de los metales preciosos Au, Ag para formar tiosulfato de Ag o de Au [12].

El tiosulfato de cobre (I) puede ser nuevamente oxidado a cobre (II) mediante la reducción de cobre (II) catalizando la reacción de oro con oxígeno [12]. La química de

lixiviación de metales preciosos en la solución de tiosulfato amoniacal es muy compleja, en especialmente cuando se usan aditivos como el EDTA el cual se usa para estabilizar los metales disueltos en el sistema $\text{NH}_4^+(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$. El plomo es co-extraído en estas soluciones y es una fuente que consume EDTA disminuyendo la capacidad de disolución de los metales preciosos Au, Ag [13].

El ion cobre es una especie catalizadora en el sistema de lixiviación con tiosulfato. Para sustituir al cobre se han empleado otros sistemas con níquel, cobalto, ion férrico para catalizar la lixiviación y sustituir al cobre esto con la finalidad de reducir el consumo de tiosulfato [14, 15].

Además, el sistema de lixiviación tiosulfato –oxígeno; tiosulfato cobre; tiosulfato-cobre-EDTA ion férrico- oxalato-tiosulfato se han desarrollado para eliminar el efecto secundario del ion amonio [15]. La importancia de considerar seriamente el uso del tiosulfato en lugar de cianuro para la lixiviación de metales preciosos obedece a varios criterios, políticos, legislaciones, medioambientales, costos, riesgos latentes con el manejo del cianuro, mientras que el tiosulfato es un reactivo seguro, cumple con los criterios químicos y toxicológicos y es poco corrosivo.

Especialmente se emplea el tiosulfato cuando el mineral a lixiviar contiene minerales tipo carbonatos, muchos yacimientos de cobre de especies como malaquita, azurita, tenorita, cuprita contienen oro y plata en su matriz mineralógica en este tipo de minerales el tiosulfato puede sustituir muy bien al cianuro.

En minerales oxidados el consumo de cianuro es elevado. Es necesario además considerar que si bien el ion cobre puede actuar como oxidante es decir contribuye a que los metales en estado elemental pierdan electrones de su último nivel de energía y una vez oxidados se asocian con el agente lixivante y forman una especie acuosa estable.

Sin embargo, el cobre también incrementa la degradación del tiosulfato y por tal incrementa el consumo durante la lixiviación [16], por tal razón es necesario introducir un

agente que complete al cobre en solución y su concentración en estado acuoso (Cu II) sea menor [16].

Comúnmente se usa amonio (NH_4) para estabilizar el cobre, sin embargo, es difícil mantener al cobre en solución y se absorbe a las especies minerales cuando el mineral contiene sulfuro, como resultado es necesario introducir reactivos que mantengan o aporten en la estabilización del cobre en la solución [17].

Debido a esto se ha llevado a cabo el empleo de EDTA etilendiamina tetra ácido el cual disminuye el efecto catalítico de los potenciales de equilibrio redox cúprico/cuproso y este reduce el consumo de tiosulfato [18], sin embargo, estos complejos acuosos reaccionan intensamente con el EDTA [19].

Los aportes científicos anteriormente descritos permiten establecer que si bien el ion tiosulfato disuelve a los metales como oro y plata hay otras situaciones inmersas en la lixiviación por ejemplo el consumo de tiosulfato, no obstante hay algunos tópicos que no se han contemplado en estas investigaciones por ejemplo cuál es el porcentaje de disolución de iones, como el arsénico, el cobre en soluciones donde no se emplea catalizador cual es el comportamiento en la disolución de plomo y otros metales.

En este trabajo de tesis se investiga el comportamiento de lixiviación de un mineral oxidado contenido múltiples fases mineralógicas empleando tiosulfato y usando como medio estabilizador al ion tiocianato SCN^- además se analiza el porcentaje de disolución de metales como el arsénico, cobre, plomo entre otros en función del tiempo empleado en un proceso de lixiviación dinámico, así también se emplea el potencial óxido reducción referido al electrodo estándar de hidrógeno para conocer el comportamiento óxido reducción del proceso experimental estudiado.

I.2 Justificación

Debido a las asociaciones mineralógicas de los minerales con valores de plata y oro el consumo de tiosulfato y por tal la concentración necesaria para la mayor lixiviación impacta al proceso por lo cual el estudio de estos efectos representa un gran valor científico en la investigación.

Las extensas contribuciones científicas reportadas en la bibliografía se centran en estudiar la disolución de metales preciosos oro y plata abundantemente más para el Au y además se presentan amplios reportes para hacer eficiente el proceso, en sistemas de lixiviación con tiosulfato-Cu-Amonio-EDTA-Ni-Co.

Además, se ha establecido que el sistema de lixiviación con tiosulfato no se ha escalado a nivel industrial significativamente debido a la descomposición de este y alto consumo del reactivo por efecto de los múltiples metales que se acompañan a los minerales de valor ya sean sulfuros u óxidos.

Los diferentes datos en la bibliografía no consideran o no incluyen en sus investigaciones reportar el porcentaje de disolución de metales diferentes al Au o Ag en las soluciones de lixiviación. Por tal razón en esta investigación se determina el % V/V de metales lixiviados, diferentes a la plata en pruebas de disolución variando la concentración de tiosulfato, tiocianato y el pH en condiciones de disolución dinámica y en un tiempo de reacción de 6 h determinando por ICP metales tales como el As, Cu.

I.3 Objetivo general

Investigar la disolución de cobre y arsénico, con tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) y tiocianato (SCN^-), mediante pruebas de lixiviación dinámica evaluando diferentes concentraciones de reactivos y pH's para determinar su influencia en la solubilización de metales que no son de valor económico.

I.4 Objetivos particulares

- Recolectar, tamizar y caracterizar el mineral oxidado proveniente de Zimapán Hidalgo, México empleando el tamizado en húmedo, digestión ácida y análisis en el espectrómetro de plasma por introducción acoplado (ICP) para determinar la composición química del mineral en diferentes tamaños de partícula.
- Analizar la lixiviación de As, Cu con tiosulfato mediante la incorporación de una amplia variedad de concentraciones de ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) para determinar la óptima disolución de metales.
- Evaluar el efecto de la concentración de tiocianato SCN^- durante la lixiviación con ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) mediante la incorporación del tiocianato a la solución de lixiviación para encontrar la concentración de mayor disolución de los metales analizados.
- Determinar la influencia del PH de lixiviación de Cu y As mediante la modificación del potencial de iones de hidrógeno con NaOH para encontrar el pH de mayor disolución de metales pesados.

Capítulo II Marco teórico

II.1 Teoría del proceso de lixiviación con Tiosulfato

Los sistemas de lixiviación con tiosulfato se han investigado exhaustivamente durante varias décadas como posibles alternativas a la cianuración para la extracción de metales preciosos de menas y concentrados. Actualmente, diversas revisiones bibliográficas dedicadas a la lixiviación con tiosulfato en la minería convencional enfatizan la importancia el conocimiento previo de la composición mineralógica de las menas y concentrados en la extracción de metales.

Se mencionan algunos factores comunes, como la concentración de tiosulfato, el ion amonio, los iones Cu (II), el oxígeno disuelto, y se comparan con minerales y concentrados, cuando corresponde.

El ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), uno de los grupos aniónicos del azufre que contienen oxígeno, es una analogía estructural de los iones sulfato (SO_4^{2-}), con un átomo de oxígeno reemplazado por un átomo de azufre. La Figura 1 ilustra la estructura del ion tiosulfato, que consiste en una estructura tetraédrica irregular S—SO₃ con un S central y un S periférico [19].

El tamaño atómico del S es mayor que el del O, formando un enlace más débil. Además, el enlace S—S es más largo que el del enlace S—O [19]. Las propiedades químicas de los iones tiosulfato, como la reducibilidad, la fuerte capacidad de formación de complejos y la capacidad de formar sulfuros, están dominadas por los átomos de S periféricos, similares a los sulfuros [20].

Por lo tanto, los iones tiosulfato tienen una fuerte capacidad de formar complejos con iones metálicos y generan fuertes enlaces con ellos, mientras que los átomos de S periféricos actúan como ligandos [21].

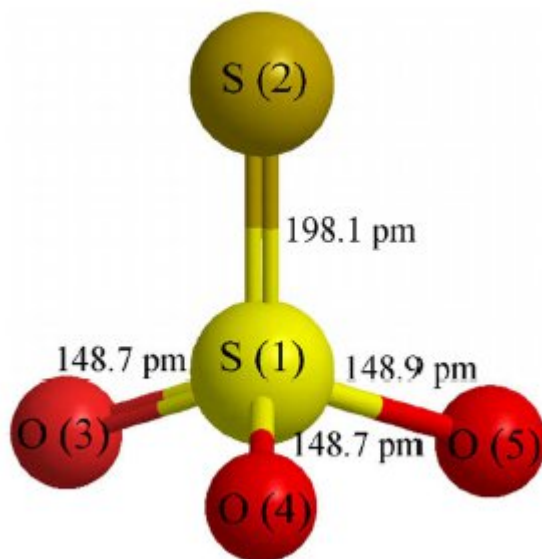
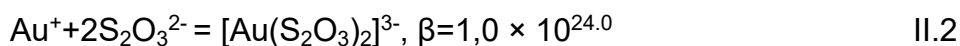
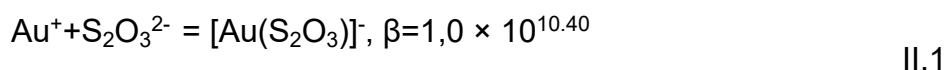


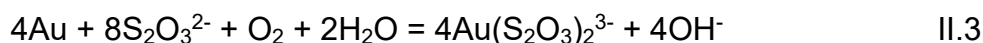
Figura 1 Diagrama estructural del ion tiosulfato [19].

Además, los iones tiosulfato pueden formar complejos con muchos iones metálicos, como oro, plata, platino, cobre, hierro, níquel y cobalto [21]. En soluciones simples de tiosulfato (como el tiosulfato de sodio), el Au(I) puede reaccionar con iones tiosulfato para formar diferentes complejos de oro-tiosulfato como indican las reacciones II.1 y II.2 las cuales además presentan la constante de estabilidad global:



El complejo estable que se forma entre los iones de oro(I) y los iones tiosulfato en solución acuosa es el ion ditiosulfato aurato(I). El complejo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ es mucho más estable y suele ser la especie dominante en soluciones de tiosulfato [22]. El análisis de muestra que los iones del complejo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ están compuestos por la coordinación de un átomo de Au con dos átomos de S (S — Au — S) [19].

La energía de disociación indica que el enlace Au—S pertenece a un enlace metal—S fuerte en soluciones acuosas [23]. La Figura 2 ilustra los diagramas Eh-pH de los sistemas oro-agua y oro-tiosulfato-agua. La lixiviación de oro en soluciones alcalinas de oxígeno-tiosulfato se demuestra como indica la reacción II.3, mucha de la investigación realizada se centra en el estudio de la lixiviación de metales preciosos y excluyen informar cual es el efecto del tiosulfato en la disolución de metales que se encuentran presentes en los minerales ganga. En cuestión de la disolución de los metales diferentes al Au o Ag tal como el As, Cu, Pb se espera tengan un comportamiento muy aproximado al de los metales preciosos.



Termodinámicamente, la presencia de iones tiosulfato puede reducir considerablemente el potencial de oxidación del oro en solución acuosa, y el complejo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ puede existir de forma estable en la región estable del agua, lo que demuestra aún más la viabilidad de la lixiviación de metales con soluciones de tiosulfato [24, 25].

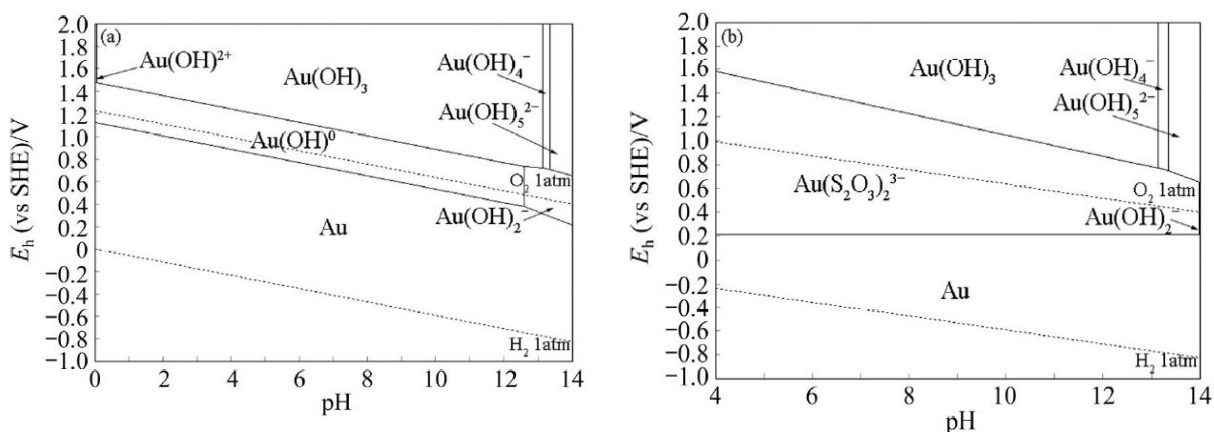
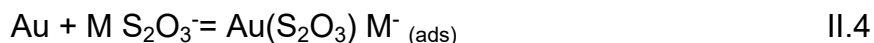


Figura 2 Diagramas Eh-pH para el sistema oro-agua (a) y el sistema oro-tiosulfato-agua (b) (298 K, 1 atm, $[\text{Au}] = 0,001 \text{ mol/L}$, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,1 \text{ mol/L}$) [26].

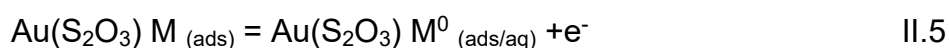
Considerando que el comportamiento de disolución de los metales en solución de tiosulfato puede describirse como un proceso electroquímico. [27] El análisis detallado

de la cinética de oxidación anódica del metal en solución de tiosulfato, indica se realiza por la adsorción de pares iónicos $MS_2O_3^-$ (M^+ representa Na^+ , K^+ y NH_4^+). Los principales procesos de reacción se muestran a continuación ecuaciones II.4, II.5 y II.6:

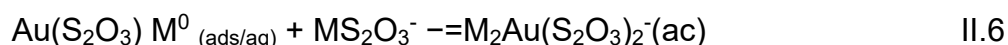
Adsorción:



Oxidación anódica:



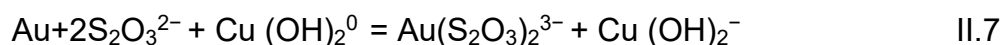
Desorción:

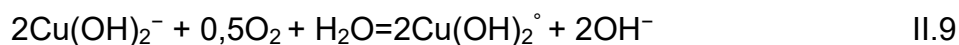
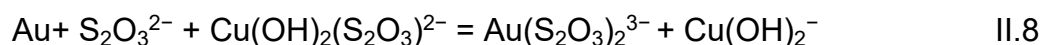


La disolución de metales en soluciones de tiosulfato presenta una cinética lenta debido a la limitación del oxígeno disuelto como indica la reacción de lixiviación que se muestra en la ecuación II.3. Por lo tanto, se introducen iones de cobre en la solución de lixiviación para actuar como oxidante.

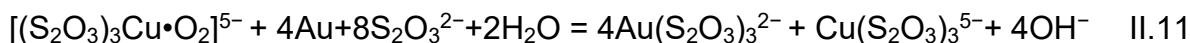
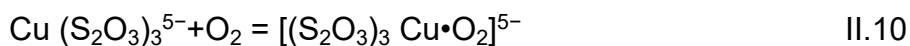
Los resultados experimentales indicaron que el Cu^{2+} puede acelerar la velocidad de disolución del oro en soluciones de tiosulfato incluso a temperatura ambiente ($25^\circ C$) [28]. Los estudios electroquímicos sugirieron que el aumento de la concentración de iones de cobre puede promover la disolución de los metales en la zona anódica de las soluciones de tiosulfato.

Cuando el potencial se mantiene en $+0.3 V$, la velocidad de disolución es mucho más rápida [29, 30] el autor consideró el mecanismo de lixiviación en solución de tiosulfato de cobre, como se indica en las ecuaciones II.7 a II.9:





El metal se oxida catalíticamente para formar $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ en la solución por las especies que contienen cobre $\text{Cu}(\text{OH})_2^\circ$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ y el oxígeno disuelto los autores consideran que la lixiviación del metal en solución de tiosulfato de cobre se realiza mediante el producto intermedio $[(\text{S}_2\text{O}_3)_3\text{Cu}\cdot\text{O}_2]^{5-}$ como lo expresan las ecuaciones II.10 a II.12 [29].



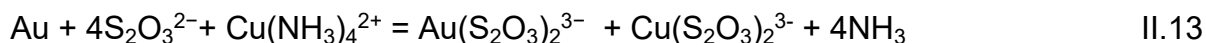
Sin embargo, aunque la disolución de los metales en soluciones de tiosulfato se promueve con la presencia de cobre, el consumo de tiosulfato también aumenta debido al efecto catalítico de los iones de cobre en su descomposición [31]. Para estabilizar eficazmente las soluciones de tiosulfato, se introduce amoníaco como ligando de cobre en el sistema de lixiviación de tiosulfato o bien podría ser otro ion estabilizador en este trabajo de tesis se plantea usar tiocianato de sodio.

Anteriormente, se han publicado numerosos estudios para analizar el mecanismo de lixiviación en soluciones de cobre, amoníaco y tiosulfato [32]. Se cree que el $\text{Au}(\text{I})$ puede formar complejos tanto con NH_3 como con $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ para formar $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ y $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ en soluciones de cobre-amoníaco-tiosulfato. Otros autores destacan que el metal existe principalmente en forma de complejo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ en sistemas de lixiviación de cobre-amoníaco-tiosulfato [24].

Los iones cobre ($\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$) pueden formar diversos complejos con amoníaco, tiosulfato e hidroxilo en las soluciones de cobre-amoníaco-tiosulfato, incluyendo complejos monovalentes de cobre-amoníaco ($\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$), complejos divalentes de cobre-amoníaco ($\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, complejos monovalentes de cobre-tiosulfato ($\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$, $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ y $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ y complejos divalentes de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, etc. [32].

Según los diagramas Eh–pH del sistema cobre-amoníaco-tiosulfato-agua figura 3 y el diagrama de distribución de especies de los complejos de cobre figura 4, el complejo $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ y el complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ son la fase dominante de los iones cobre monovalentes y divalentes, respectivamente, en soluciones de cobre-amoníaco-tiosulfato en las condiciones especificadas [26].

Por lo tanto, el mecanismo de lixiviación de metales en una solución de tiosulfato de cobre-amoníaco puede describirse como indican las reacciones II.13 y II.14:



El mecanismo de lixiviación electroquímico del metal en una solución de tiosulfato de cobre-amoníaco, que se muestra en la figura 5, es generalmente aceptado por los investigadores indicando un comportamiento explícito de disolución del metal en soluciones de tiosulfato de cobre-amoníaco [24, 32]. Generalmente, en el sistema de lixiviación de cobre-amoníaco-tiosulfato, el amoníaco estabiliza los iones de cobre formando un complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, mientras que los iones de cobre actúan como agente oxidante.

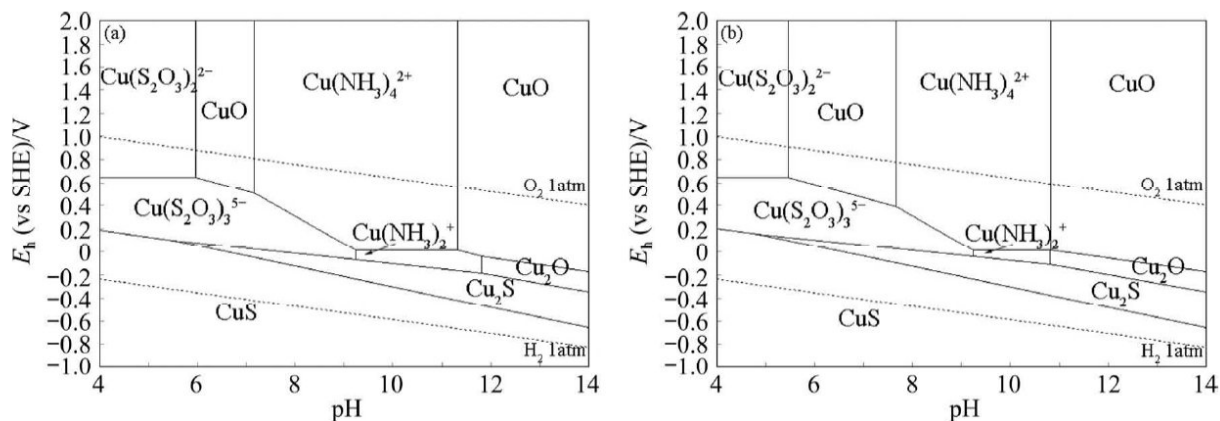


Figura 3 Diagramas E_h -pH para el sistema cobre-amoníaco-tiosulfato-agua (298 K, 1 atm, $[\text{NH}_3]_T = 1,0$ mol/L, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_T = 0,1$ mol/L): (a) $[\text{Cu}]_T = 0,01$ mol/L; (b) $[\text{Cu}]_T = 0,1$ mol/L) [26]

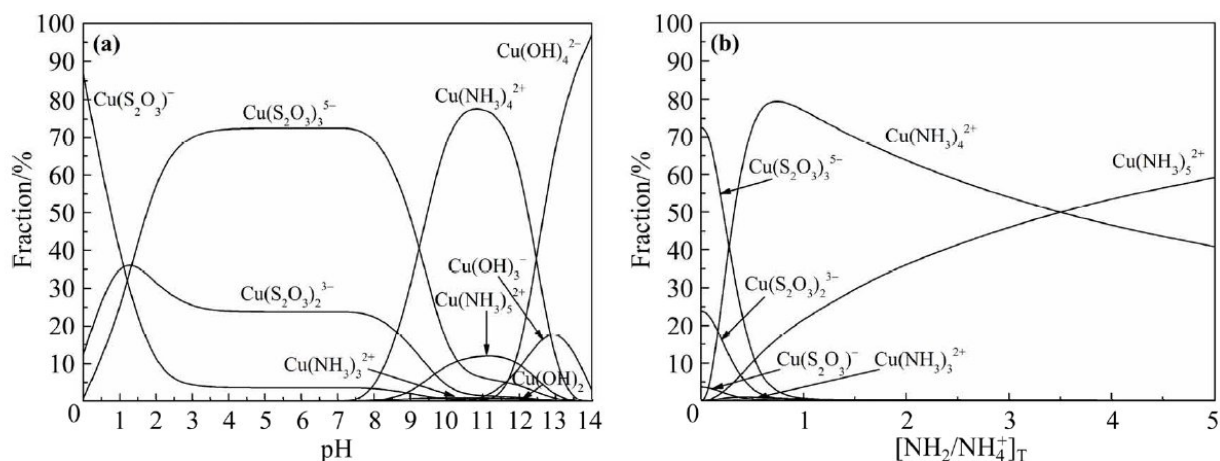


Figura 4. Diagramas de distribución de especies de complejos de cobre a diferentes pH y concentraciones de amoníaco (298 K, 1 atm, $[\text{Cu}]_T = 0,01$ mol/L, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_T = 0,1$ mol/L): (a) $[\text{NH}_3/\text{NH}_4^+]_T = 0,5$ mol/L; (b) pH = 10,0 [26].

Se observa que el potencial electroquímico de oxidación del metal para formar iones $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ en presencia de iones cobre (0,10 mol/L) es de tan solo aproximadamente 0 V (en comparación con la SHE) en soluciones de amoníaco-tiosulfato [33]. De acuerdo con el mecanismo de lixiviación descrito anteriormente, las especies que incluyen cobre, amoníaco, tiosulfato y oxígeno desempeñan un papel crítico en el sistema de lixiviación.

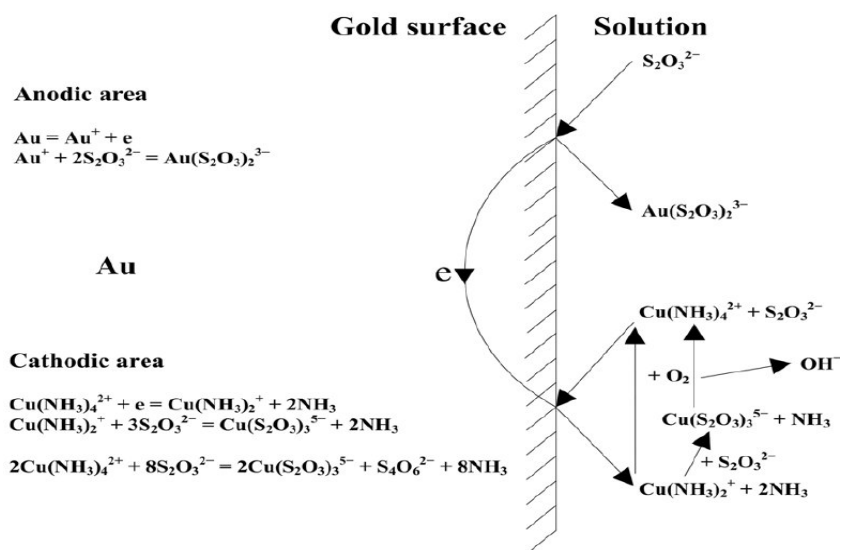


Figura 5 Mecanismo electroquímico de la lixiviación de oro en el sistema cobre-amoniaco-tiosulfato [24].

Algunos investigadores afirman que, además de su función como oxidantes, los iones de cobre en el sistema de lixiviación con tiosulfato también pueden: Competir con el oro en los sitios de adsorción en la superficie de los minerales asociados, reduciendo así la pérdida de metal causada por la adsorción en la superficie del mineral [34]. Además, formará sulfuro, óxido y otras sustancias pasivantes en la superficie del metal [35].

II.2 Antecedentes del proceso

El tiosulfato forma complejos con muchos iones metálicos. Estas propiedades del tiosulfato están relacionadas con el átomo de azufre similar al de los sulfuros. Como se muestra en la Tabla 2-1, el ion Au(I) forma un complejo fuerte con el tiosulfato, el cual es más estable que los complejos de tiourea y tiocianato.

El tiosulfato se reportó por primera vez como lixiviante de plata en el siglo XIX. Tras una tostación por cloración, el mineral de plata se lixivia con tiosulfato de sodio. La plata disuelta se recuperó posteriormente mediante Na_2S como sulfuro de plata [35].

Tabla 2.1 Constantes de estabilidad (K) de complejos de Au(I) [35].

Ligando	Log K
Cianuro	38.3
Tiocianato	17.0
Tiourea	23.3
Amoníaco	26.0
Tiosulfato	28.0

Previamente se describió un proceso de lixiviación con tiosulfato de amonio (TSA) en condiciones atmosféricas sobre un residuo de lixiviación oxidativa (LO) a presión con amoníaco. Se extrajo hasta un 95 % y un 98 % de oro y plata en un plazo de 2 a 4 horas a 0,4-0,8 mol/L de TSA, a 40-60 °C [36]. El proceso de LO se patentó usando sulfito como estabilizador. Las pruebas de laboratorio tuvieron éxito utilizando una condición de lixiviación de 1,2 mol/L de TSA, 1-4 g/L de Cu(II), >0,05 % de sulfito y un pH >7,5 (con amoníaco), pero el proceso falló a escala de producción [37].

Otros autores han propuesto mejorar el proceso con tiosulfato aumentando el pH a 9.5 o revelando la importancia de utilizar un catalizador de cobre en condiciones atmosféricas [38]. En otro estudio se empleó un mineral cuprífero lixiviado con 2 mol/L de TSA, 4.1 mol/L de NH₃, 6 g/L de Cu(II) y 50 °C en 2 horas. Para evitar la precipitación del ion Cu como Cu₂S, sugirieron mantener un pH > 10 y un Eh superior a +200 mV. El consumo total de tiosulfato, en su trabajo, fue de aproximadamente el 50 % [39].

En un estudio reciente de lixiviación con TSA de un concentrado de sulfuro con cobre [40], se utilizó una alta concentración siendo 0.8 mol/L, 4 M de NH₃, pH 10.2, 0.05 M de Cu (II), se lixivió el 96 % de oro. Sin embargo, el consumo de TSA alcanzó entre 36 y 165 kg/t [39].

La lixiviación de metales requiere sólo pequeñas cantidades de cobre como catalizador para estabilizar el tiosulfato, la concentración de cobre debe minimizarse y controlarse cuidadosamente [40]. La lixiviación de oro requiere solo una pequeña cantidad de oxígeno disuelto (OD 0,3 ppm). La extracción de oro no se vio afectada significativamente al reducir el nivel de OD de 8,6 a 0,3 ppm. Sin embargo, al limitar la concentración de oxígeno disuelto, se puede minimizar el consumo de tiosulfato [41].

Para el control de las especies de cobre en la solución de lixiviación y para minimizar la oxidación del tiosulfato por la amina Cu (II), se pueden utilizar ligandos de cobre, distintos del amoníaco, como aditivos químicos para minimizar el consumo de tiosulfato. Dos ejemplos de estos ligandos de cobre probados son el EDTA y el NTA [42]. El ion estabilizador en este estudio de investigación se propuso ser el ion tiocianato.

Por ejemplo, la lixiviación con tiosulfato funciona mejor en minerales de óxido cuando se usa Cu (II) como catalizador sin adición de amoníaco, mientras que los minerales de sulfuro exhiben una cinética de lixiviación de Au más rápida que minerales de óxido en soluciones de tiosulfato-oxígeno [43].

Sin embargo, a diferencia de los mecanismos y condiciones de reacción, el conocimiento que depende de la estructura del mineral en la lixiviación basada en tiosulfato no se puede aplicar directamente a materiales manufacturados como placas de circuitos impresos (PCB), teléfonos móviles, chips de memoria de acceso aleatorio (RAM) y computadoras personales (PC) [44].

Se ha descrito que la velocidad de disolución del oro en diferentes soluciones de tiosulfato sigue el orden $K^+ > NH_4^+ > Na^+$ y el orden $Ca^{2+} > NH_4^+ > Na^+$ cuando hay amoníaco [41, 42] Informaron que la velocidad de disolución del oro en soluciones de tiosulfato de calcio (0,1 mol/L) o de cobre (2 mmol/L)-tiosulfato de calcio (0,1 mol/L) fue mayor que en soluciones de tiosulfato de sodio y de cobre-tiosulfato de sodio con la misma concentración [44].

Sin embargo, [43] consideraron que la velocidad de disolución del oro en solución de tiosulfato de calcio (0,1 mol/L) era más rápida que la de la solución de tiosulfato de sodio (0,1 mol/L) en ausencia de iones de cobre, mientras que en presencia de 2 mmol/L de iones de cobre, la velocidad de disolución del oro en ambas soluciones de tiosulfato era similar.

Previamente se ha propuesto que los iones de calcio pueden promover la disolución del oro para formar el complejo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ al estabilizar el producto intermedio $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}\text{Ca}$. Según el mecanismo de oxidación del oro en solución de tiosulfato propuesto los cationes como Na^+ , K^+ y NH_4^+ también pueden estabilizar los productos intermedios de oxidación del oro [45].

II.3 Estrategias para mejorar la lixiviación de oro con tiosulfato

De las estrategias propuestas para mejorar la lixiviación de metales con tiosulfato, una es la composición de los reactivos, como el tiosulfato de amonio e hidróxido de amonio y cobre como sulfato de cobre. En presencia de minerales perjudiciales, es necesario ajustar la composición de los reactivos. En el caso de tiosulfato una concentración reducida dará lugar a una condición termodinámica desfavorable para la disolución de los metales en el caso del oro el potencial de reducción de $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ se desplaza es decir la estabilidad de este complejo se debilitará a pesar de que la condición oxidativa de la suspensión se mantenga constante [45].

Si el potencial de reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ disminuye resulta en un menor poder oxidativo de este catalizador de oxidación. Por otro lado, el tiosulfato es un agente reductor; las adiciones excesivas de tiosulfato competirán cada vez más con el metal a disolver en las reacciones con oxidantes, como la amina cúprica o el oxígeno disuelto. Los productos de oxidación del tiosulfato, como los politionatos, también tienen efectos perjudiciales en la lixiviación de los metales [45].

En general, existe un rango de concentraciones de tiosulfato para un rendimiento óptimo en la lixiviación de oro. Y puede tener amplias variaciones según la composición de los minerales asociados. Los principales factores por considerar son que el tiosulfato puede competir con los sulfuros en el consumo de oxidante, el anión tiosulfato libre puede ser consumido por ciertos iones metálicos, como el Pb, Zn y Cu, además el tiosulfato puede mejorar la lixiviación de ciertos minerales, como la galena, por lo que la concentración óptima de tiosulfato puede variar según la muestra de mineral [44, 45].

La concentración de cobre es un factor crítico en la lixiviación del tiosulfato. El ion cúprico forma un complejo con el amoníaco, el cual actúa como oxidante. Por lo tanto, es necesario mantener una concentración óptima de cobre. Por otro lado, la presencia de más oxidante de cobre también acelerará la oxidación del tiosulfato; el consumo total de reactivo será mucho mayor. Por lo tanto, no se recomienda añadir una cantidad excesiva de cobre.

En presencia sulfuros, como la pirita, pirrotita, calcopirita y arsenopirita, el cobre puede reducirse y co - precipitarse, o absorberse en la superficie de los sulfuros, la amina cúprica también será consumida por la superficie del sulfuro reductor. Por lo tanto, en presencia de estos minerales, se requiere cobre adicional para mantener la velocidad de oxidación de los metales preciosos. En la superficie de algunos sulfuros, como la pirita y la pirrotita, la oxidación del tiosulfato se acelera debido a fenómenos de catálisis superficial. El aumento de la concentración de cobre acelera aún más la descomposición del tiosulfato en la superficie de estos minerales. Es difícil lixiviar minerales sulfurosos complejos sin una cantidad excesiva de reactivos, lo que encarece el proceso (43, 45).

Para reducir la oxidación del tiosulfato, se debe mantener una condición oxidativa más suave. Existen dos opciones teóricas para introducir una condición oxidativa más suave en el sistema de lixiviación de tiosulfato, con el potencial de la solución y con el control del oxígeno limitando el suministro de aire al tanque de agitación, inyectando gases inertes, por ejemplo, nitrógeno, o elevando la temperatura de la suspensión. La reducción

de la concentración de oxígeno disuelto en la solución de lixiviación resultará en una reducción del potencial de la suspensión [46].

II.4 Química del tiocianato

El cianuro se ha utilizado como el lixivante predominante para la extracción de oro de minerales y concentrados durante más de cien años [47]. Sin embargo, el proceso de cianuración ha enfrentado dudas e inconvenientes incluso desde su inicio debido a su alta toxicidad, que puede amenazar seriamente el medio ambiente local y la seguridad humana [22].

Ante la creciente preocupación y concienciación sobre la seguridad pública y la protección del medio ambiente, numerosos investigadores se han dedicado al desarrollo de nuevos lixivantes ecológicos para la extracción de oro que sustituyan a la cianuración [36]. En los últimos años se han investigado ampliamente más de 20 tipos de lixivantes de lixiviación sin cianuro, como tiourea, tiosulfato, halógeno, tiocianato y polisulfuro, entre otros [12].

Un factor clave que influye en el éxito comercial final es la estabilidad del lixivante y del complejo de oro en las soluciones [9]. La tiourea marcada como un carcinógeno potencial se considera con un futuro desalentador [41]. El sistema de lixiviación con haluros es comparativamente menos atractivo debido a la fuerte alcalinidad del lixivante [45].

La limitada disponibilidad de tiocianato a la temperatura y el pH de la solución constituye una restricción significativa en la lixiviación de oro, además el tiocianato se afecta por la oxidación a cianato y sulfato, esto incrementa aún más los costos operativos [11]. Además, generalmente se requiere una concentración relativamente alta de polisulfuro para una alta extracción de oro [12].

Entre estos lixivantes, el tiosulfato se considera la alternativa más prometedora al cianuro debido a su costo relativamente bajo, su ausencia de toxicidad, su rápida cinética

de lixiviación y su excelente rendimiento potencial en el tratamiento de minerales de oro carbonáceos y cupríferos [8]. Se creía que el amoníaco acelera la disolución de metales preciosos y estabiliza el tiosulfato y el pH de la solución. Desafortunadamente, la planta de oro basada en las patentes de Kerley no logró operar con éxito en México posteriormente [16].

Se han realizado numerosos trabajos sobre el sistema de lixiviación con tiosulfato en relación con la termodinámica, la cinética de lixiviación, la distribución de la especiación, así como la estabilidad del tiosulfato y diversas opciones de recuperación de oro [13]. Sin embargo, el sistema tradicional de cobre-amoníaco-tiosulfato no se ha logrado aplicar comercialmente a gran escala debido al alto consumo de tiosulfato y a la sensibilidad del amoníaco a las condiciones de lixiviación [15].

Además, generalmente se requiere una alta concentración de amoníaco para reducir el consumo o la descomposición del tiosulfato debido a su inestabilidad en la solución de lixiviación [16]. Esto no solo aumenta el costo de operación, sino que también causa inevitablemente contaminación ambiental con la emisión de aguas residuales y relaves con amoníaco y nitrógeno.

Por lo tanto, se desarrollaron algunos sistemas de lixiviación sin amoníaco basados en tiosulfato para la extracción de oro [18]. Además, algunos investigadores realizaron una serie de estudios utilizando catalizadores a base de níquel, cobalto y hierro para sustituir el cobre con el fin de reducir el consumo de tiosulfato debido a su baja reactividad al mismo.

II.5 El papel del tiocianato en la lixiviación.

El anión tiocianato puede formar compuestos covalentes con una amplia gama de especies. Su estructura de Lewis es lineal, con un átomo de carbono en el centro, el tiocianato presenta dos estructuras electrónicas mesoméricas: (1) S-tiocianato, SCN^- , y (2) N-tiocianato, NCS^- (isotiocianato), que se muestran en la Figura II.6 [48].

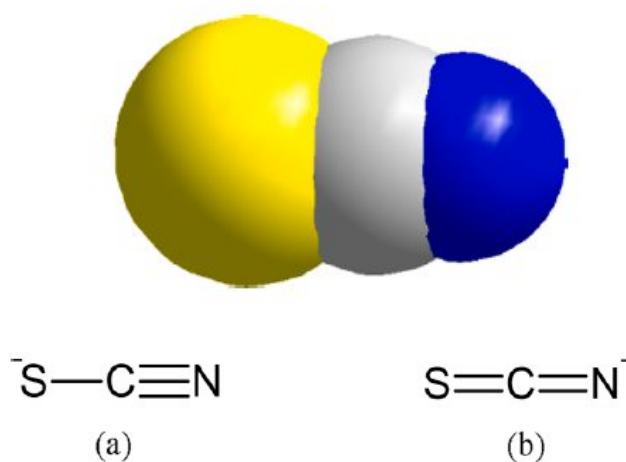


Figura II.6 Estructura 3D del anión tiocianato y estructuras químicas de tiocianato: (a) tiocianato y (b) isotiocianato.

En consecuencia, la existencia de dos átomos donantes diferentes en el tiocianato da lugar a la coordinación con metales mediante S o N (como tipo terminal), o ambos (como tipo puente); por lo que a menudo se le denomina ligando ambientado [14].

El tiocianato alterna fácilmente entre sus dos estructuras. La coordinación del tiocianato puede verse alterada por diversos factores, la mayoría de los cuales dependen de su entorno, como se indica a continuación. Naturaleza del metal central (p. ej., Au vs. Fe), por la naturaleza de los ligandos restantes dentro de la esfera de coordinación: ligandos aceptores y donador. El tamaño iónico del otro ligando, como los ligandos bidentados que tienen una funcionalidad donadora (p. ej., una amina) y una funcionalidad de enlace (p. ej., fosfina) [14]. Así como la naturaleza del disolvente [12],

Según la teoría ácido-base el SCN^- es un ion que se une con los metales de la segunda y tercera fila de metales de transición de la tabla periódica, como Au y Ag [13]. Sin embargo, los metales de transición (Fe, Mn, Cu, Zn y Ni) forman preferentemente un enlace ácido duro con el nitrógeno [44]. El tipo de isomería de enlace (terminal o puente) también depende de los mismos parámetros efectivos para el modo de coordinación.

En este sentido, el ion tiocianato, como ligando blando, puede formar complejos metálicos representados como $\text{M}(\text{SCN})_n$, mientras que el isotiocianato, como ligando duro, forma $\text{M}(\text{NCS})_q$. Además, también se pueden formar complejos de tipo puente con metales en los que los átomos de S y N donan electrones [45].

Capítulo III Experimentación

III.1 Materiales, reactivos y equipo

Para llevar a cabo el proyecto de lixiviación de metales: cobre (Cu) y arsénico (As) en un sistema $S_2O_3^{2-}$ - SCN^{-1} - H_2O se empleó un mineral polimetálico proveniente de la región minera de Zimapán Hidalgo México; el material donado por la compañía Purísima S.A de S.R.L alrededor de 25 kg, de apariencia física granular arenoso se tamizo completamente en húmedo, usando una serie de tamices marca Tyler # 400, 270, 200, 170, 100 (37, 53, 75, 90, 150 mm respectivamente).

El mineral retenido en cada tamiz se secó a temperatura ambiente y se almacenó en recipientes de plástico para su posterior uso. Una muestra representativa de cada tamiz (1 gramo), se empleó para la digestión de la muestra con agua regia (tres partes de ácido por una parte de ácido nítrico) a 250 ° C.

La muestra digestada se filtró y aforó en un matraz de 100 ml. Se preparó además una dilución tomando 300 microlitros (ml) aforando en 100 ml, la preparación de estas pruebas se hizo por triplicado. Todas las soluciones preparadas (digestión y pruebas de lixiviación) se analizaron en un espectrómetro de plasma por inducción acoplada (ICP) marca Perkin Elmer modelo 8300.

Los reactivos empleados para realizar la disolución de metales en sistemas mineral-agua-tiosulfato y con tiocianato fueron de grado analítico. La tabla III.1 muestra la pureza y marca de las sustancias empleadas. Para la totalidad de los experimentos se utilizó agua destilada.

Tabla III.1 reactivos químicos empleados

Nombre del reactivo	Marca	Fórmula	Pureza %
Tiosulfato de sodio	J.T Baker	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99
Tiocianato de sodio	J.T Baker	NaSCN	99
Hidróxido de sodio	J.T Baker	NaOH	99
Ácido sulfúrico	J.T Baker	H_2SO_4	99

Las partículas de mineral de la malla 200 (75 μm) se caracterizaron en un equipo de difracción de rayos x (DRX) marca Equinox modelo 2000, usando una fuente de radiación de Cobalto $\text{K}\alpha_1$ (1.789010 Å), un amperaje de 30 mA, un voltaje de 20 kV. Para la identificación de las fases cristalinas mayoritarias presentes en la muestra se usó una base de datos PDF2, del centro internacional para datos de difracción con sus siglas en inglés (ICDD the International centre for diffraction data).

El monitoreo del potencial de iones de hidrógeno pH, y del potencial óxido reducción durante las pruebas de lixiviación de Cu, As, en sistemas de disolución $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - SCN^{-1} - H_2O , se realizó con un equipo Thermo Scientific Orion 3 star equipado con un electrodo de vidrio de solución interna de yoduro de potasio KI, y sensor de temperatura. Para agitar la pulpa se empleó un motor de agitación a 500 rpm y una propela de 4 aspas de material de polipropileno (inerte al sistema de lixiviación).

Todos los pesos usados en este proyecto de investigación se registraron en una balanza analítica de precisión (0.001 g $\pm$ 0.0005 g).

III.2 Procedimiento experimental

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo usando 5 gr de mineral malla 400 (37 μm), un reactor de borosilicato de 1 L, agitados continuamente a 500 rpm, empleando diferentes concentraciones de tiosulfato de sodio 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1 y 0.15 M. En pruebas independientes tiocianato de sodio 0.025, 0.05, 0.1 y 0.15 M.

En experimentos adicionales se evaluó el pH de la pulpa de lixiviación (7, 8, 9, 10 y 11) manteniendo constante la concentración de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y del SCN^{-1} , el pH se ajustó después de adicionar los agentes lixiviantes. El pH y el potencial óxido reducción se monitoreo y se mantuvo constante adicionando solución diluida de NaOH o H_2SO_4 0.1 M según se necesitara, esto durante toda la prueba de lixiviación de 9 horas.

Al inicio de la prueba de lixiviación en el tiempo cero antes de agregar el mineral se tomó una alícuota de 10 ml, posteriormente se tomaron porciones representativas de la prueba de lixiviación (mineral más agua 10 ml) en tiempos de 5, 60, 120, 180, 240, 300, 420, 480 y 540 minutos cada una de las muestras se filtró y se recibió en frascos para el almacenaje, posteriormente se analizaron las muestras en sus concentraciones de Cu, As, en el equipo de ICP. Los datos obtenidos se procesaron y se graficaron.

Capítulo IV Resultados y Discusión

IV.1 Análisis químico del mineral

El mineral usado en este trabajo experimental se analizó químicamente por un lado en su concentración de arsénico (As), cobre (Cu), cobalto (Co) y níquel (Ni) en el equipo de espectrometría de plasma por inducción acoplada (ICP) para los diferentes tamaños de partícula obtenidos en el tamizado siendo los números, malla caracterizados la 170 (90 μm), 200 (75 μm), 270 (53 μm), -400 (-37 μm).

Cabe recordar que el objetivo principal de este trabajo consiste en determinar la influencia del sistema tiosulfato agua, y tiosulfato-tiocianato-agua $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{SCN}^{-1} - \text{H}_2\text{O}$ en la lixiviación de metales diferentes a la plata es decir los elementos no deseados presentes en el mineral.

Los resultados obtenidos del análisis por triplicado se muestran en la tabla 4.1 estos, corresponden a la lectura obtenida en el ICP, el %, los kg/ton y gr/ton (ppm), para obtener estas lecturas en ICP se pesó un gramo y se atacó con 10 ml de agua regia, se calienta a alta temperatura (180° C), se lleva a sequedad, se agrega nuevamente agua regia, se calienta hasta que ebulle durante 10 minutos y se deja enfriar.

Posteriormente se filtra para separar lo soluble de lo insoluble en un matraz aforado de 100 ml, de esta solución se obtienen 300 microlitros y se aforan nuevamente en 100 ml, obteniendo un factor de dilución (fd) de 333.3333, el cual se obtiene dividiendo el volumen del aforo entre el volumen de la alícuota. El porcentaje de cada elemento en la muestra mineral se obtuvo usando la ecuación IV.1

$$\% = \frac{\text{Lectura} * \text{Aforo} * \text{Dilución} \frac{\text{Aforo}}{\text{Alícuota}}}{W \text{ muestra} * 10,000} \quad \text{IV.1}$$

Donde L es la lectura obtenida en el ICP con unidades de mg/L (ppm), aforo es el volumen del aforo de la separación soluble e insoluble y dilución es la alícuota tomada de la muestra concentrada (300 microlitros en 100 mililitros, W muestra es el peso de la muestra en gramos y 10000 es un factor de conversión de unidades.

Tabla 4.1 Lectura en ICP de cobre (Cu), en %, Kg/Ton, ppm para los diferentes tamaños de partícula.

Cobre					
Malla (#)	Tamaño de partícula μm	Lectura. ICP	%	Kg/Ton	ppm
170	>90 <106	0.3008	0.8338	8.3383	8338.33
200	>75 <90	0.2957	0.5664	5.6645	5664.4989
270	>53 <75	0.3579	1.0139	10.1386	10138.6177
-400	<37	0.2710	0.9033	9.0332	9033.2430

Los resultados obtenidos para este elemento muestran un mineral típico de cobre con un promedio de 0.83 % w/w donde la principal fase es la malaquita de fórmula $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ la cual tiene un 57 % de cobre esta especie cristalina se identificará y se corrobora su presencia mediante el análisis en difracción de rayos X. Este mineral con alto contenido de cobre se puede concentrar por flotación para aumentar su grado en cobre. Sin embargo, no es el tema de investigación de este trabajo.

La tabla 4.2 muestra las lecturas obtenidas en ICP del elemento arsénico, se observa un alto contenido 1.51% w/w en promedio de este elemento su presencia se atribuye al mineral de arsenopirita FeAsS fase que se identifica por rayos x.

La presencia de este elemento en el concentrado mineral es severamente penalizada en la industria de procesamiento de minerales por lo cual no es elegible para realizar flotación debido a su naturaleza altamente hidrofóbica lo que llevaría a su flotación junto con el mineral de interés.

Por lo cual estos resultados son un indicativo de la razón de llevar a cabo lixiviación directa sin concentrarlo previamente. Cabe resaltar que este trabajo de investigación es parte de 2 áreas de tratamiento de minerales conteniendo plata, la primera es acerca de la máxima disolución de plata en los sistemas de disolución antes mencionados. Esta tesis contempla la influencia de los elementos Cu, As, Cd y Ni en el consumo de tiosulfato y tiocianato y sus porcentajes % v/v lixiviación durante el proceso.

Del trabajo correspondiente a la lixiviación de materiales preciosos se estableció que este mineral contiene alrededor del 19.6 % w/w Fe. La presencia de estos elementos de este mineral es una fuente clara de la presencia de arsenopirita.

Tabla 4.2 Lectura en ICP de arsénico (As), en %, Kg/Ton, ppm para los diferentes tamaños de partícula.

Arsénico					
Malla (#)	Tamaño de partícula μm	Lectura ICP	%	Kg/Ton	ppm
170	>90 <106	0.5070	1.6899	16.899	16899.99
200	>75 <90	0.8033	1.5008	15.0076	15007.62
270	>53 <75	0.6666	1.6526	16.5265	16526.48
-400	<37	0.4530	1.5100	15.0998	15099.84

Durante el desarrollo del trabajo de lixiviación se establecerá la participación de este elemento durante la lixiviación, formación de complejos acuoso-estables de tiosulfato-arsénico, tiocianato-arsénico, así como el consumo de estos reactivos por efecto de la formación de las especies estables antes mencionadas.

Se determinó químicamente además la presencia de elementos minoritarios como el cobalto y el níquel. Las tablas 4.3 y 4.4 muestran los g/Ton (ppm) obtenidos del procedimiento de cálculo y de las lecturas obtenidas en ICP, cabe recalcar que debido a su bajo contenido estos elementos se detectaron en las soluciones de digestión sin

necesidad de dilución, así también son el resultado del análisis por triplicado. El elemento con menor presencia en el mineral es el cobalto en promedio de alrededor de 26.6 ppm, mientras que el níquel es en promedio el 139.2 mg/L p g/t.

Tabla 4.3 Lectura en ICP de cobalto (Co), en %, Kg/Ton, ppm para los diferentes tamaños de partícula.

Cobalto					
Malla (#)	Tamaño de partícula μm	Lectura ICP	%	Kg/Ton	ppm
170	>90 <106	0.2671	0.0027	0.0267	26.71
200	>75 <90	0,2893	0.0029	0.0267	28.93
270	>53 <75	0.2553	0.0026	0.0255	25.52
-400	<37	0.2540	0.0025	0.0254	25.40

Tabla 4.4 Lectura en ICP de níquel (Ni), en %, Kg/Ton, ppm para los diferentes tamaños de partícula.

Níquel					
Malla (#)	Tamaño de partícula μm	Lectura ICP	%	Kg/Ton	ppm
170	>90 <106	1.2908	0.0129	0.1291	129.07
200	>75 <90	1.3268	0.0133	0.1226	132.67
270	>53 <75	1.2786	0.0128	0.1279	127.85
-400	<37	1,6710	0,0167	0,1671	167,1000

La composición completa del mineral empleado se obtuvo a partir de las especies cristalinas mayoritarias detectadas en DRX empleándolas como referencia para el análisis químico de los elementos que constituyen el mineral. La tabla 4.5 muestra los porcentajes de los metales más abundantes, tales como el cobre (Cu), hierro (Fe), plomo (Pb), arsénico (As), zinc (Zn). Los valores tabulados son el resultado del promedio de

tres muestras analizadas y para los tamaños de partícula de $-37\ \mu\text{m}$, $+73\ \mu\text{m}$ y $+90\ \mu\text{m}$. En lo que respecta a especies minoritarias como la plata (Ag), cobalto (Co) y níquel (Ni), los resultados encontrados se expresan en g/t (PPM).

El hierro en el mineral tiene una composición del 19.65 %; es el elemento más abundante en las partículas de $-37\ \mu\text{m}$, derivado de las fases de arsenopirita, pirita y goethita. El zinc de la esfalerita se encuentra en 6.44 % es igualmente un elemento muy abundante; el plomo de la galena se detectó en 3.0 %, arsénico 1.51 % y en menor proporción el cobre 0.89 % correspondiente a la fase sólida de la malaquita. La plata presente en el mineral y que es el objeto de evaluación de este estudio de investigación se encontró en 396.1 g/t esto para las partículas de $-37\ \mu\text{m}$, tamaño usado para las pruebas de lixiviación debido a su mayor abundancia.

Tabla 4.5 Composición elemental (%) de los metales mayoritarios y minoritarios que constituyen el mineral polimetálico.

Elemento	Tamaño de partícula (μm)		
	-37	+73	+90
	%		
Cu	0.83	0.72	0.84
Fe	19.65	11.76	13.56
Pb	3.02	1.91	2.29
As	1.51	1.5	1.3
Zn	6.44	8.21	5.37
Elemento	Tamaño de partícula (μm)		
	-37	+73	+90
	Concentración g/t		
Co	25.4	28.93	26.71
Ni	1316	793	952
Ag	396.1	445.8	309.4

IV.2 Difracción de rayos X (DRX)

La figura 4.1 muestra el espectro de difracción de rayos x del mineral empleado correspondiente al tamaño de partícula de la malla 200 (75 μm) este se obtuvo de una velocidad de barrido 2θ de 15 a 100 ° con un tamaño y tiempo de paso de 0.02 ° y 0.65 s respectivamente. Las principales fases detectadas como minerales de valor es la especie malaquita con un número de PDF del ICDD número 96-900-7491, con una estructura cristalina monoclinica.

Del análisis químico se detectó un porcentaje elevado tanto de arsénico como de hierro, elementos principales de la arsenopirita identificada con el PDF 96-101-0914, con una estructura cristalina triclinica.

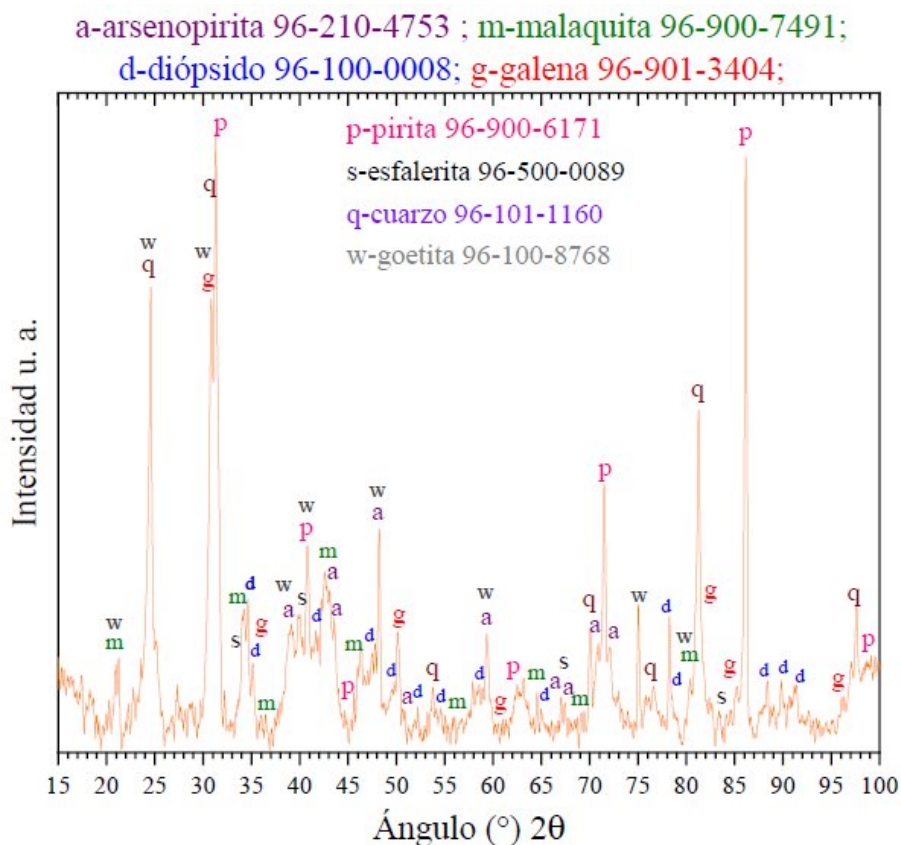


Figura 4.1 Espectro de difracción de rayos x del mineral usado para la lixiviación.

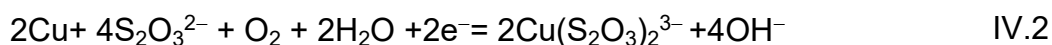
Como impureza no metálica más abundante se detectó a la especie diópsido $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ este es un mineral tipo piroxeno común en rocas ultramáficas y máficas como el basalto de estructura cristalina monoclinica. La figura 4.1 muestra el espectro obtenido y la identificación de las principales fases detectadas. Está constituido además por galena 96-901-3404, pirita 96-900-6171, esfalerita 96-500-0089, cuarzo 96-101-1160 y goethita 96-100-8768, especies mayoritarias detectadas por DRX; sin embargo, existen fases que están en baja concentración y no se pueden identificar por esta técnica, tal como las fases de plata, níquel o cobalto. Esta caracterización confirma la naturaleza del mineral polimetálico.

IV.3 Efecto de la proporción de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en la lixiviación de Cu y As.

El agente de lixiviación tiosulfato de sodio es un reactivo alternativo a la disolución con cianuro, previamente se ha evaluado que este puede disolver al oro y a la plata eficientemente, sin embargo, los metales que acompañan a los minerales de Au y Ag como los óxidos de cobre, ya sea malaquita, azurita, tenorita, cuprita pueden consumir tiosulfato durante la lixiviación, en este apartado se evalúa el % v/v de lixiviación de cobre y arsénico durante el proceso de lixiviación, además de estos elementos se monitorea la disolución de plata pero los resultados son parte de un producto alternativo a esta tesis.

Las curvas de la eficiencia de lixiviación de cobre contenido en un mineral polimetálico y empleando un sistema tiosulfato, evaluando diferentes concentraciones a pH 9.0 se muestran en la figura 4.2. Estas tienen forma similar, se observa que en los primeros minutos de reacción la lixiviación es lenta, escasamente disuelve valores metálicos y avanza progresivamente con el tiempo, por ejemplo, para la curva obtenida con 0.025 M de $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, se obtiene una extracción de cobre de alrededor del 2.2 % en un tiempo de 540 minutos; posteriormente, no aumenta la disolución. Esto se atribuye al consumo del tiosulfato y a su descomposición cuando se emplean bajas concentraciones, tal como se ha descrito previamente [5]. Con mayores concentraciones de $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, la lixiviación de cobre incrementa con el tiempo, necesitando 540 min para la máxima extracción, así con 0.1 M de $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ a pH 9.0 y 5 g de mineral polimetálico se logra una lixiviación de

cobre con tiosulfato del 6.5 %. La reacción que se lleva a cabo es la ecuación IV.2. Cabe mencionar que los elementos níquel y cobalto planeados analizar durante la lixiviación no se detectaron por la técnica de ICP. Respecto a la disolución de plata que se alcanza el



La figura 4.2 muestra el comportamiento de la lixiviación de cobre presente en la malaquita cabe mencionar que esta fase se detectó por DRX, se observa que el comportamiento de disolución incrementa con las diferentes concentraciones de tiosulfato, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1 M, a pH 9.0 y un potencial de pulpa de +370 mV, muestreando el proceso continuamente durante 9 horas, en intervalos de 1 hora.

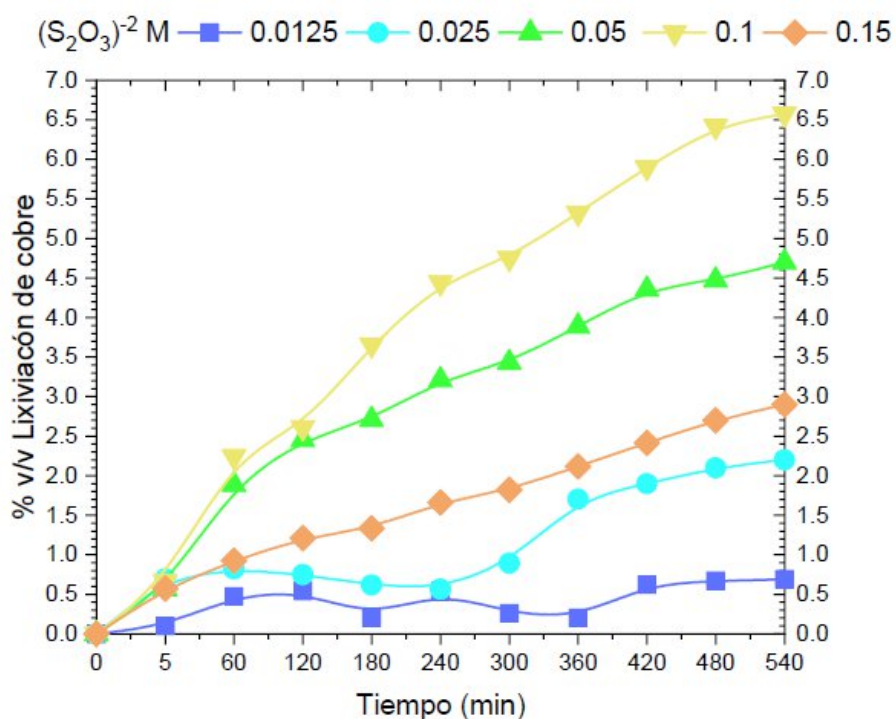
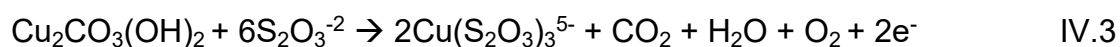


Figura 4.2 % v/v de lixiviación de cobre en función del tiempo de reacción en condiciones de 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1 y 0.15 M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a pH 9.0.

La menor presencia de cobre en solución se obtuvo para la concentración de 0.0125 M, y la extracción del metal del mineral aumenta con la concentración del tiosulfato hasta alcanzar el 6.5 % v/v con 0.1 M de $S_2O_3^{2-}$ la especie formada de cobre y tiosulfato es $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ acuoso, reacción IV.3 sin descartar la descrita en la ecuación IV.2. Es decir, alrededor de 587 g/t (PPM) de cobre están en solución, por lo cual se puede establecer que el agente de lixiviación no es totalmente selectivo para la disolución de metales preciosos. En un trabajo paralelo se evaluó la lixiviación de plata con tiosulfato encontrando la mayor extracción en condiciones de 0.1 M de tiosulfato a pH 9.0 los autores indican una recuperación del 96 % después de 480 minutos de reacción [48].



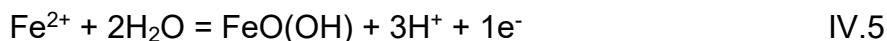
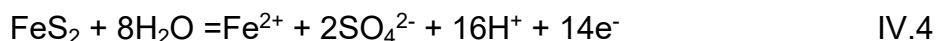
El aumento de la concentración del tiosulfato a 0.15 M durante la lixiviación no contribuye a incrementar el Cu en solución y al finalizar las 9 horas de reacción sólo se tiene alrededor del 3 %. Menores concentraciones de 0.1 molar de tiosulfato presentan menores proporciones de extracción respecto a esta, tal como se observa en la figura 4.2

La disolución de cobre con tiosulfato puede formar diferentes complejos acuosos de tiosulfato de cobre su estabilidad en solución y su presencia dependen directamente del equilibrio termodinámico y del potencial de reducción estándar (Eh V). La especie acuosa estable es la que se presenta en la reacción IV.3. sin descartar la presentada en la reacción IV.2 se considera que esta, aunque necesita mayor energía termodinámica de formación no se puede descartar su presencia tal como se describe en la bibliografía [13].

Además de la estabilidad de las especies de tiosulfato de cobre en solución, se debe considerar durante el proceso, la estabilidad del anión tiosulfato cabe mencionar que es un ion metaestable y que experimenta descomposición química en función del Eh y del pH cuando el cobre se encuentra en solución este se considera un catalizador de la reacción.

El tiosulfato se puede descomponer en sulfito SO_3^{2-} , ditionato $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, tritionato $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, tetracionato, sulfuros, polisulfuros S_n^{2-} dependiendo del potencial de pulpa Eh (V). Esta descomposición del tiosulfato a diferentes especies que no tienen efecto en la disolución puede ser en motivo de la baja lixiviación de cobre presente en la minera, situación descrita previamente [41].

En la literatura se reportan resultados similares, indicando eficiencias de separación del 8.5 % en alrededor de 9 horas de reacción [42]. Los autores además reportan el incremento del consumo de tiosulfato con el tiempo de reacción. no importando que la lixiviación no incremente. De la reacción IV.2 se tiene que dos moles de cobre lixiviado necesitan 4 moles de tiosulfato y 2 moles de electrones y estos provienen de las reacciones de oxidación y precipitación de los metales contenidos en las especies mineralógicas del mineral polimetálico, por ejemplo, la oxidación de los elementos de la pirita, reacciones (IV.4) y (IV.5).



En tanto el arsénico de la arsenopirita al pH de lixiviación 9.0 y un potencial de pulpa medido con el potenciómetro y referido al electrodo estándar de hidrógeno en el cual al valor del potencial óxido-reducción medido de -0.072 V, se le añadió + 0.242 V, así el potencial de la pulpa fue + 0.170 V. En estas condiciones y del diagrama Eh – pH del sistema As- H_2O a 25 °C y 1×10^{-6} M de arsénico y azufre, las especies más estables son HAsO_3^- y SO_4^{2-} como se observa en la figura 4.3 la cual muestra el diagrama de Eh – pH. La reacción que se puede llevar a cabo es la (IV.6).



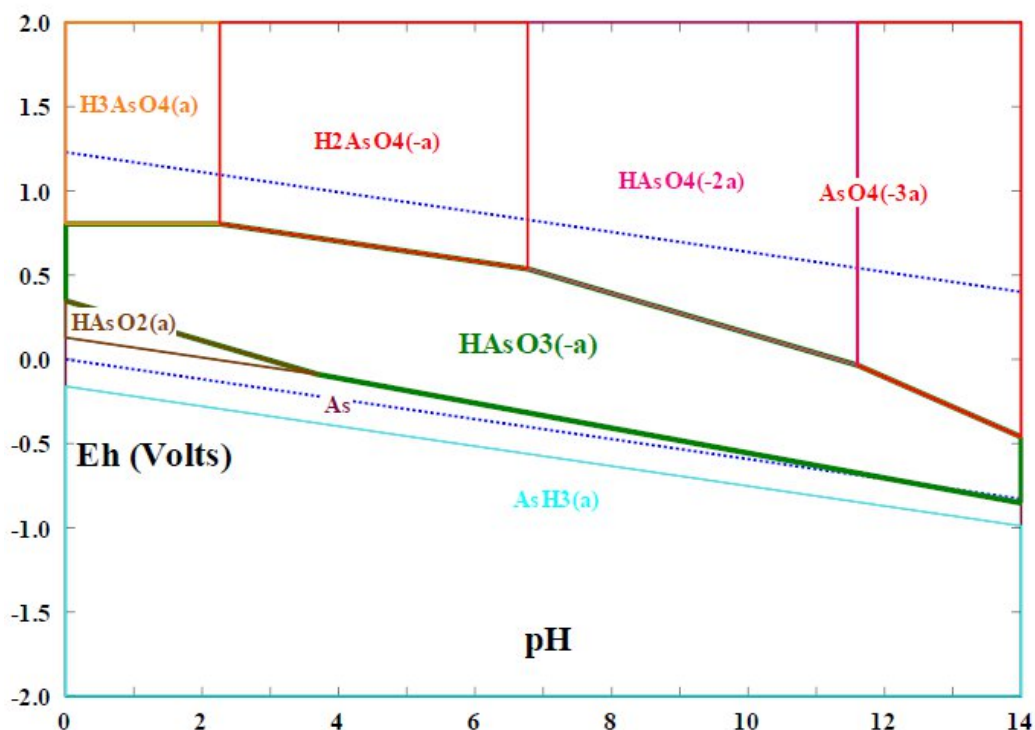


Figura 4.3: Diagrama Eh – pH del sistema As -H₂O a 25 °C y 1X10⁻⁶ M de As y S

Este trabajo actual de tesis se enfoca en evaluar el efecto del tiosulfato en la lixiviación de los elementos como el cobre durante la lixiviación de plata, este es efectuado a la par, de otro similar en el cual se evalúa la disolución de plata, así, la influencia del tiosulfato en la solubilización de elementos que consumen agente lixivante como el cobre o el arsénico es un aspecto no abordado en la revisión bibliográfica.

De esta manera en un trabajo similar, la máxima extracción de plata fue del 96% v/v esto es del total de la plata presente en el mineral alrededor de 383 g/Ton está en disolución reportado en la literatura [48]. Es decir, el cobre se lixivia o se encuentra en solución respecto a la plata en relación de 1.5 veces más que esta, esto se puede atribuir a la abundante presencia del cobre de la malaquita que lo contiene y está presente en el mineral.

Además del cobre se monitoreo en la lixiviación la presencia de arsénico en la solución en función del tiempo de disolución y concentración de tiosulfato similares a las descritas en el caso del cobre. La figura 4.3 muestra las curvas de disolución del arsénico en función del tiempo, se observa que el %v/v de As en solución aumenta progresivamente con el tiempo y es mayor para las concentraciones de 0.0125 y 0.025 M, con un % de extracción de 4.4 %v/v.

Cabe recordar que el mineral empleado para llevar a cabo esta experimentación contiene alrededor de 1.51 % v/v (15099.9 mg/l) de arsénico este alto contenido corresponde al mineral de arsenopirita, este representa el 100% de arsénico que puede pasar a solución. De la prueba de lixiviación con tiosulfato se determinó que a las 9 horas de reacción se obtuvo el 4.29 %v/v de extracción de As.

Es decir, realizando el método de proporción se tiene que alrededor de 664 g/Ton (ppm, mg/l) de arsénico están en solución, por ejemplo, respecto a la plata como se describió anteriormente proporcionalmente el arsénico se lixivia respecto a la plata 1.7 veces más y respecto al cobre el arsénico se disuelve con tiosulfato después de 9 horas de reacción 1.13 veces más.

En el mineral la naturaleza química de las especies portadoras de arsénico como la arsenopirita el cual contiene enlaces iónicos Fe-S y As-S indica que el tiosulfato oxida, lixivia y compleja en mayor proporción al arsénico. Concentraciones de 0.0125 y 0.025 M de tiosulfato disuelven mayor cantidad de arsénico respecto a las concentraciones de 0.05 y 0.1 M, como se muestra en la figura 4.4.

Las reacciones IV.7 y IV.8 muestran el mecanismo químico de disolución de la arsenopirita con tiosulfato, se observan que la reacción necesita el oxígeno disuelto para que se efectúe la reacción de lixiviación, además necesita reacciones alternas de oxidación que favorezcan la presencia de electrones durante el proceso. Dos especies se pueden formar durante la lixiviación y son $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{-5}$, $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$.

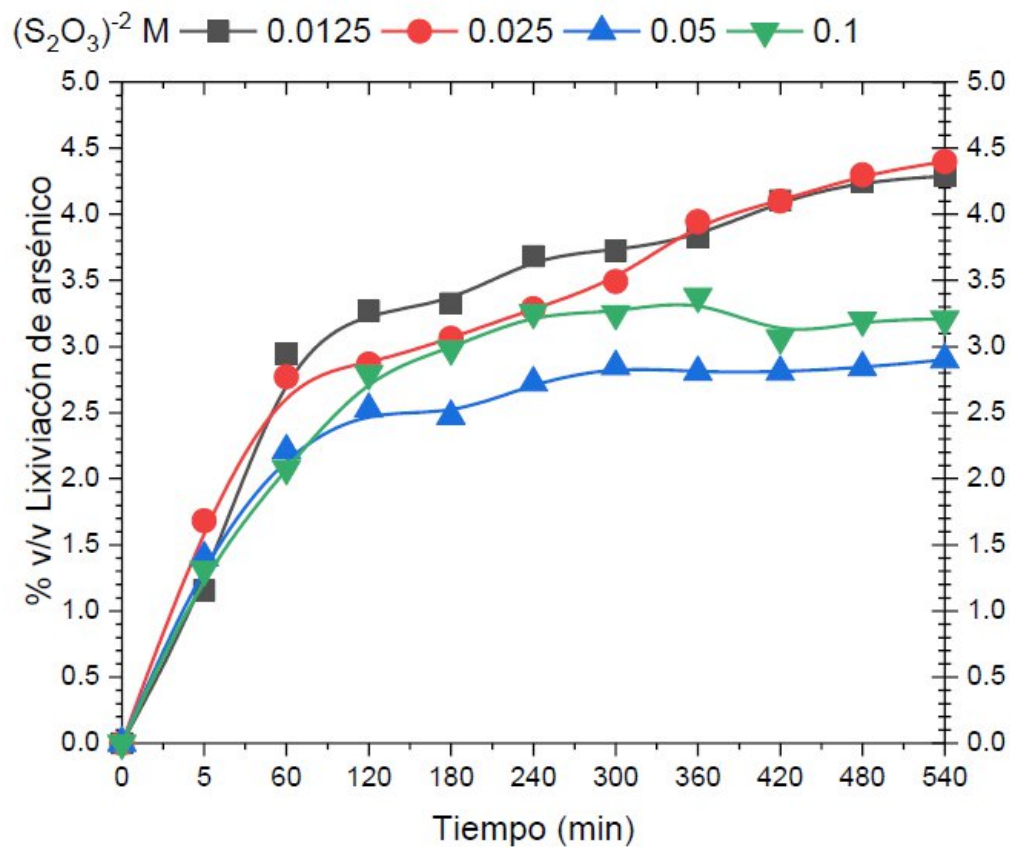
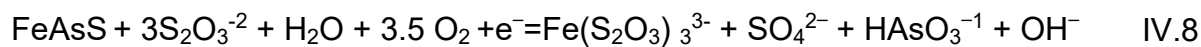
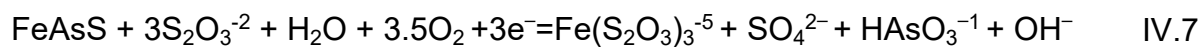


Figura 4.4 % v/v de lixiviación de arsénico en función del tiempo de reacción en condiciones de 0.025, 0.05, 0.1 y 0.15 M $S_2O_3^{2-}$ pH 9.0.



IV.4 Lixiviación de Cu y As con tiocianato SCN^-

El sistema de lixiviación con tiosulfato es un proceso eficiente para un mineral polimetálico; sin embargo, se necesita un tiempo de reacción de alrededor de 9 horas para alcanzar la máxima extracción de cobre como se observa en la figura IV.2. Esto se atribuye a la formación de una capa de pasivación en torno a las partículas a ser lixiviadas tal como se ha descrito previamente en la literatura [11].

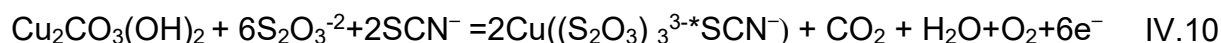
Por lo que, con la finalidad de mejorar el proceso de lixiviación, se evalúa la influencia del uso de un aditivo. Previamente se describe el uso de hidróxido de amonio o glicina, así como el ion cobre para mejorar la lixiviación de plata [18-21]. En este trabajo se plantea el uso de tiocianato de sodio. La figura 4.5 muestra el comportamiento de la lixiviación de cobre en función de la concentración de ion tiocianato (SCN^-), manteniendo constante el pH de disolución y la concentración de tiosulfato de sodio en 0.1 M; estas condiciones se establecieron en base a lo reportado en la figura 4.3.

Se evaluó el efecto de la concentración de tiocianato SCN^- en presencia de 0.1 M de tiosulfato a pH 9.0 y en función de tiempo de lixiviación de cobre, en total fueron 9 horas de reacción. La figura 4.5 muestra las curvas de lixiviación de cobre en estas condiciones, se observa para todas las concentraciones de SCN^- que muestran un comportamiento similar donde el cobre en solución aumenta con el tiempo de reacción hasta alcanzar un máximo de alrededor del 6.0 % v/v de cobre.

Respecto a la lixiviación con solo tiosulfato la presencia de cobre en solución es ligeramente mayor siendo la máxima extracción de 6.5% como se observa en la figura 4.4. En las pruebas de lixiviación donde solo contiene tiosulfato la disolución de cobre depende fuertemente de la concentración $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (ver figura 4.2).

Mientras que soluciones de lixiviación conteniendo 0.1 M de tiosulfato y 0.025, 0.05, 0.1 y 0.15 M de tiocianato la extracción de cobre mantiene el mismo comportamiento y la misma velocidad de lixiviación.

El tiocianato en conjunto con el tiosulfato homogeniza el comportamiento de las curvas de lixiviación, presentando formas similares como se observa en la figura 4.4. Se espera que ambos aniones forman un complejo estable acuoso de tiosulfato y tiocianato de cobre como muestran las reacciones IV.9 y IV.10 [36].



La presencia de diferentes concentraciones de tiocianato en las soluciones de lixiviación conteniendo 0.1 M tiosulfato no contribuyen a incrementar la extracción de cobre del mineral, inclusive el % v/v de lixiviación de cobre es menor al de la prueba con solo tiosulfato sin embargo lo que sí hace el tiocianato es proveer similares velocidades de reacción esto se observa en la homogeneización en las curvas de lixiviación (figura 4.4).

Al inicio de la reacción de lixiviación tiosulfato y tiocianato la velocidad de disolución del cobre es rápida y esto se mantiene en la primera hora de reacción, posteriormente la reacción procede más lenta es decir la cantidad de cobre que pasa a solución disminuye en proporción al cobre lixiviado en la primera hora de lixiviación como se observa en la figura 4.5. En lo que respecta a la disolución de arsénico con soluciones 0.1 M de tiosulfato y 0.025, 0.05, 0.1 y 0.15 M de tiocianato la figura 4.5 presenta las curvas de disolución, se observa que la presencia de los 2 agentes lixiviantes causa que la máxima cantidad de arsénico disuelto a las 9 horas de reacción sea ligeramente menor a la prueba con solo tiosulfato.

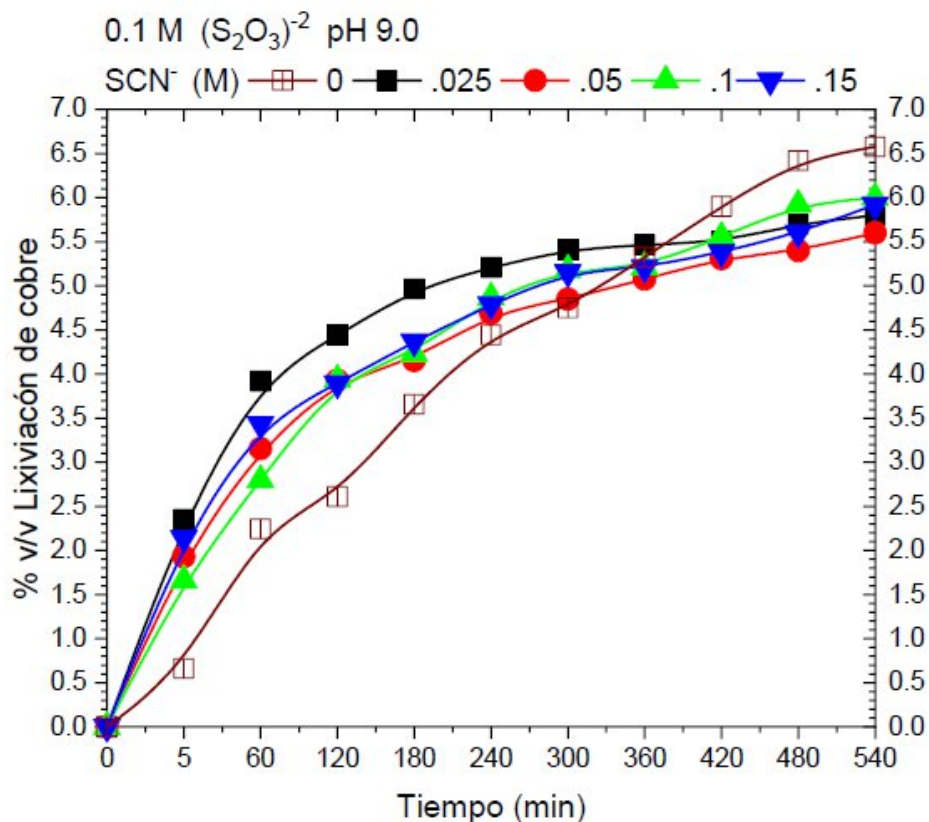


Figura 4.5 % v/v de lixiviación de cobre en función del tiempo de reacción en condiciones de 0.1 M de tiosulfato y 0.025, 0.05, 0.1 y 0.15 M SCN⁻ pH 9.0.

El efecto del tiocianato presentar un mismo comportamiento para todas las concentraciones de SCN⁻ en comparación de las pruebas de solo tiosulfato. Ligeramente la concentración de 0.15 M y 0.025 M de tiocianato presenta las mayores extracciones de arsénico siendo alrededor de 2.9 % v/v en un tiempo de 9 horas. Para todas las pruebas la velocidad de disolución de arsénico es mayor en una hora de reacción posteriormente la extracción es lenta.

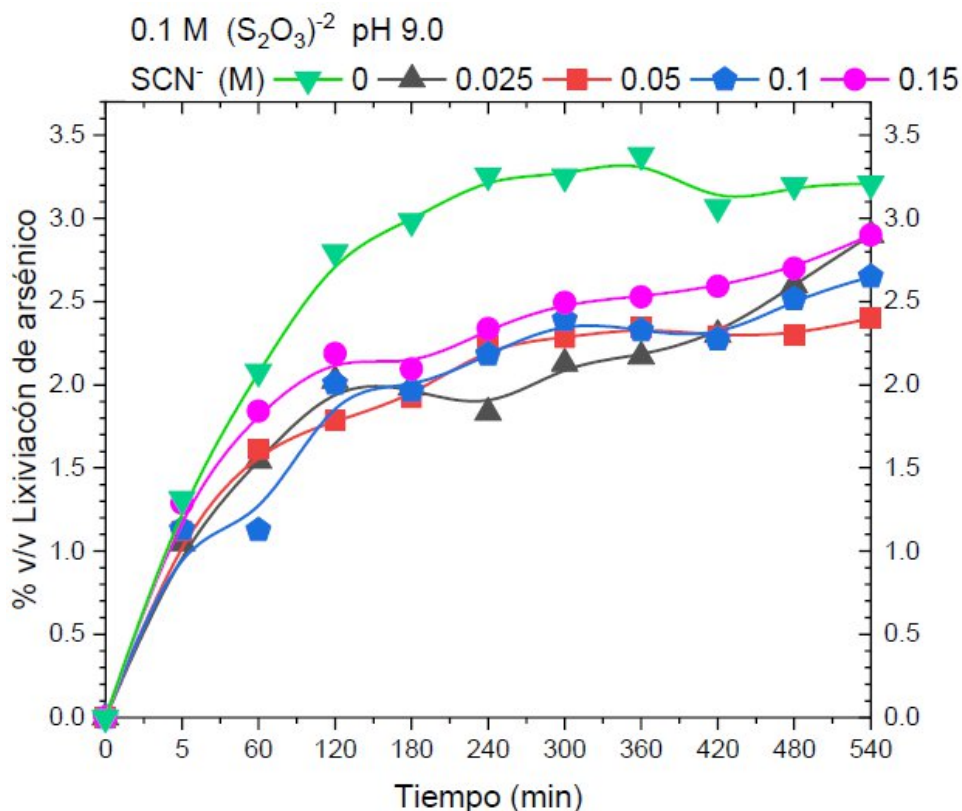


Figura 4.6 % v/v de lixiviación de arsénico en función del tiempo de reacción en condiciones de 0.1 M de tiosulfato y 0.025, 0.05, 0.1 y 0.15 M SCN^- pH 9.0.

IV.5 Efecto del pH en la lixiviación de Cu y As sistema con $S_2O_3^{2-}$ - SCN^-

Tanto el tiosulfato como el tiocianato se ha comprobado que tienen influencia disolutiva sobre la plata, así como sobre otros metales como el cobre o el arsénico, en conjunto y en diferentes concentraciones influyen de manera importante en la disolución contaminando la solución rica de lixiviación de plata.

Una concentración con solo tiosulfato $S_2O_3^{2-}$ de 0.1 M a pH alcalino 9.0 conduce a tener en solución con alrededor del 6.5 % v/v de cobre en un tiempo de 540 minutos, en base a la cantidad total de cobre presente en el mineral, se lixiviaron 583 mg/L. Mientras que la presencia de los agentes lixiviantes tiosulfato y tiocianato 0.1 y 0.025 M respectivamente permite obtener en un tiempo máximo el 6.0 % de cobre en solución es

decir disminuye la lixiviación de cobre en presencia de los dos agentes lixiviantes tiosulfato y tiocianato esto a un pH alcalino de 9.0.

En esta sección de resultados se presentan los valores obtenidos para el cobre en solución variando el pH de la pulpa en 7, 10 y 11, manteniendo constante la concentración de tiosulfato en 0.1 M y tiocianato en 0.025 M. La figura 4.7 muestra las curvas de lixiviación de cobre variando el pH de reacción, a menor pH por ejemplo en 7.0 se favorece la disolución de cobre alcanzando el 7.3 % después de 540 minutos de reacción, esto se atribuye al efecto del ion tiocianato en la remoción de la capa de pasivación de los productos de descomposición del ion tiosulfato, esta capa ha sido descrita previamente en la bibliografía [28].

La mayor disolución de cobre con un pH neutro de 7.0 se puede asociar a la mayor estabilidad del ion tiosulfato y por tal un efecto más pronunciado en la lixiviación de cobre, de un trabajo realizado en paralelo se evaluó la lixiviación de plata bajo condiciones similares los autores reportan una mayor disolución de plata 98 % V/V a pH de reacción neutro [48]. Cabe mencionar que el trabajo experimental se distribuyó entre los que efectuaron la experimentación en un primer caso se reportó el porcentaje de lixiviación de plata y en el presente trabajo se usan los datos analizados del cobre y arsénico en solución.

De la figura 4.7 se observa que el aumento de la alcalinidad de la pulpa de lixiviación empleando pH 10 y 11 causa que el % v/v de disolución de cobre disminuya sustancialmente obteniendo 5.5 y 2.9 % respectivamente en el caso de otros metales como la plata también decrece el porcentaje de extracción tal como se reporta en la bibliografía [48]. El pH alcalino en sistemas conteniendo tiosulfato y tiocianato es una variable no favorable para la lixiviación tanto de plata como de otros metales como el cobre, tal como se reporta en la figura 4.7 de la bibliografía se tiene que a pH 10 y 11 el % v/v de recuperación de plata fue 84 % V/V y 72 % V/V respectivamente después de 480 minutos de reacción. Esta disminución en la lixiviación se atribuye a la descomposición de los agentes lixiviantes tiosulfato y tiocianato su baja estabilidad a pH

alcalinos causan su descomposición y por tal disminuyen su eficacia de disolución similares resultado se han descrito previamente [41]

Previamente se ha reportado que el pH es una variable que afecta sustancialmente la recuperación [35]. Por lo que este se debe controlar ya sea en un ambiente neutro (7.0) o bien en pH 9, esta característica junto con la estabilidad del ion tiosulfato y el ion tiocianato representan variables importantes que deben controlarse durante la disolución con la finalidad de extraer mayor cantidad del metal de interés. No obstante que el pH neutro aumenta la disolución de plata este pH también influye en la disolución de metales como el cobre por lo que la obtención o precipitación de plata de una solución conteniendo además impurezas como el cobre es complicado de procesar.

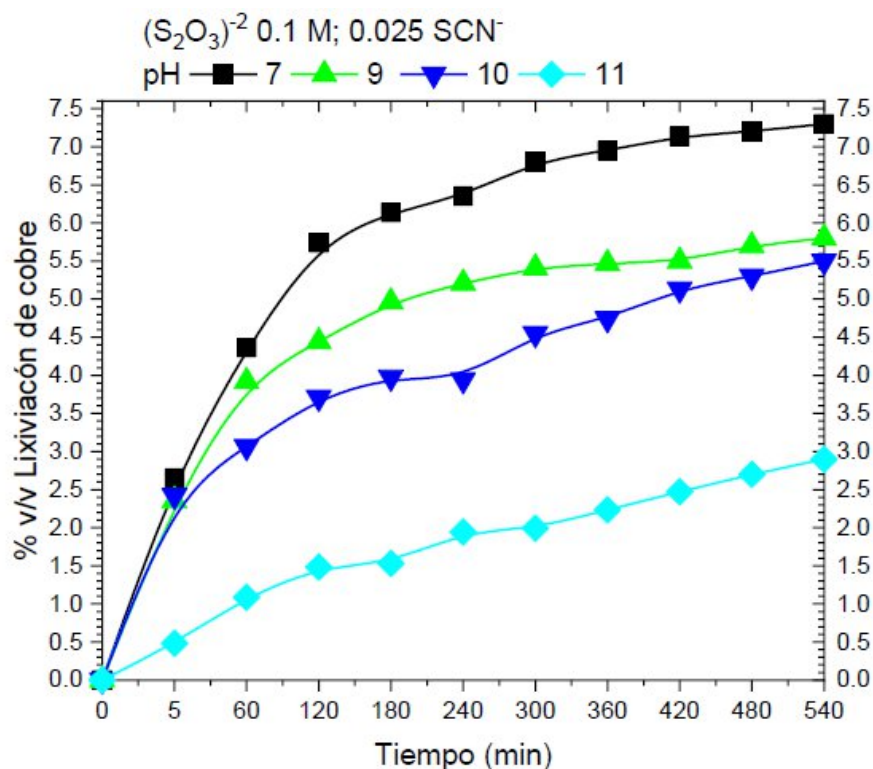


Figura 4.7 % v/v de lixiviación de cobre en función del tiempo de reacción en condiciones de 0.1 M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y 0.025 M de SCN^- . Variando el pH de reacción en 7, 9, 10 y 11

La figura IV.8 muestra el comportamiento de la disolución de arsénico en función del pH en condiciones de 0.1 M de $S_2O_3^{2-}$ y 0.025 M de SCN^- , sistema de lixiviación establecido de la experimentación previamente realizada y discutida en la sección de resultados IV.2 y IV.3. La determinación de arsénico se realizó a la par junto con el análisis de plata, así como la del cobre principalmente, en el caso del níquel y del cobalto postulados para analizarse durante la lixiviación no se detectaron durante estas pruebas.

En la Figura IV.8 se observa un efecto contrario a lo discutido en los resultados de lixiviación de cobre en presencia de tiosulfato y tiocianato. Para el arsénico el pH 7.0 presenta menores eficiencias de disolución e incrementa paulatinamente con el tiempo, así en 540 minutos se alcanza 1.6 % V/V de disolución de arsénico. El aumento del pH de a 11 afecta negativamente el proceso de lixiviación de plata con $S_2O_3^{2-}/SCN^-$ [48], en tanto a este pH aumenta la presencia de arsénico en solución lo cual contamina la solución rica de lixiviación.

El pH 11 genera el mayor % V/V de As en la solución alrededor del 4.2 % en 540 minutos como se observa en la figura 4.8, la presencia de arsénico en la pulpa de lixiviación en sistemas 0.1/0.025 M de Tiosulfato/tiocianato causa el incremento constante de la proporción de lixiviación en función del tiempo. De estos resultados se tiene que el arsénico es un metal que favorece su disolución en pH alcalino de 11, las soluciones de lixiviación no impactan en la solubilización del As.

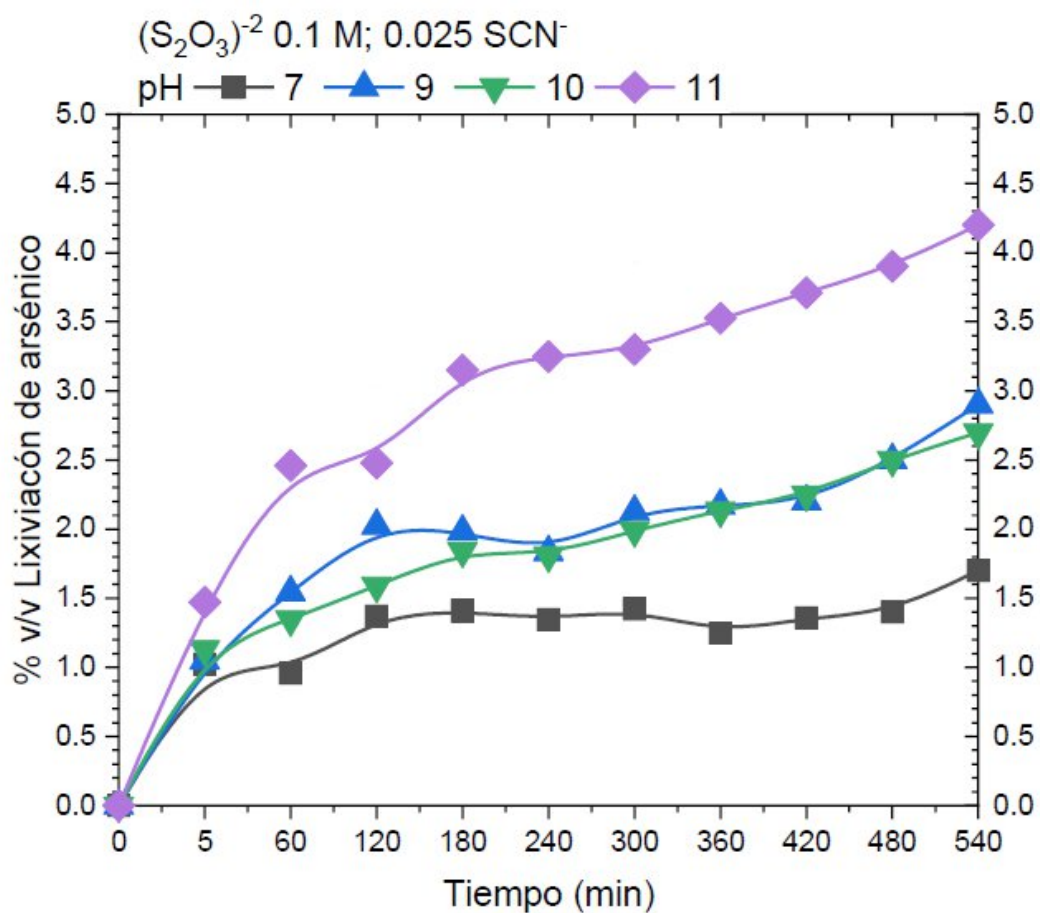


Figura 4.8 % v/v de lixiviación de arsénico en función del tiempo de reacción en condiciones de 0.1 M de $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ y 0.025 M de SCN^- . Variando el pH de reacción en 7, 9, 10 y 11

Conclusiones

El mineral empleado para evaluar la lixiviación en presencia de tiosulfato y tiocianato en diferentes concentraciones corresponde a uno del tipo polimetálico con múltiples fases minerales tipo sulfuro como la pirita, arsenopirita, galena, esfalerita, además de otras impurezas minerales como la malaquita, goetita, y ganga mineral como el cuarzo o el dióxido. Esta mineralogía presente en el sólido objeto de estudio indudablemente afecta al proceso de disolución de metales como el cobre o el arsénico, así como a la plata, esto debido a las reacciones de oxidación y complejación que se efectúan durante la lixiviación.

La plata u el oro no son los únicos metales que se oxidan y forman complejos con el tiosulfato o el tiocianato, el interés de este trabajo de investigación se centró en determinar mediante análisis vía química en un equipo de plasma por inducción acoplada ICP la concentración de cobre y arsénico en solución durante la lixiviación de plata, el comportamiento de la disolución de plata es parte de otro trabajo [48], de investigación y el actual se centra solamente en conocer la concentración de Cu y As en solución. Ambos metales se disuelven significativamente, el primero reacciona en mayor grado tanto en los sistemas con solo tiosulfato como en combinaciones de este y tiocianato. Con solo tiosulfato 0.1 M, pH alcalino 9.0 y después de 540 minutos de reacción el cobre en solución representa alrededor del 6.5 % V/V mayores concentraciones por ejemplo 0.15 y menores tales como 0.05, 0.025 y 0.0125 M no presentan mayor cantidad de cobre en la solución rica, la presencia de tiocianato en la pulpa de lixiviación para todas las pruebas realizadas no permite incrementar el cobre en solución.

Pero para la plata si contribuye a aumentar la disolución y disminuir en tiempo de lixiviación a la mitad del tiempo máximo [48]. El pH es una variable fundamental y en el sistema tiosulfato/tiocianato se ve fuertemente impactado por el pH, por ejemplo en un medio alcalino pH 10 y 11 se tiene que la concentración de cobre disminuye sustancialmente siendo los porcentajes detectado de 5.5 y 2.9 % V/V en un tiempo de

540 minutos, estos resultados se derivan de la descomposición de los agentes lixiviantes disminuyendo la estabilidad de complejos cobre tiosulfato/tiocianato sin descarta que por el ambiente alcalino el cobre precipite.

Los sistemas tiosulfato/tiocianato son ambientes químicos preferentes para la disolución de plata en el cual se detectó que alrededor del 95 % de Ag pasa a solución [48] si bien la concentración en el sólido es mucho menor la lixiviación es más eficiente para este metal.

Del estudio realizado en esta investigación se detectó un comportamiento diferente para el cobre contenido en los minerales, no obstante, se esperaba que viniendo de un carbonato como la malaquita presentara menor dificultad para disolverse sin embargo no se desarrolló así y en algunas condiciones 01 M $S_2O_3^{2-}$ y pH 9.0 fue del 6.5 % V/V de disolución. En lo que respecta al arsénico su comportamiento de disolución fue totalmente diferente al del cobre.

La disolución del arsénico se ve drásticamente influenciada por la concentración del tiosulfato a pH 9.0, altas concentraciones por ejemplo 0.05 y 0.1 M causan la disminución del arsénico en solución siendo del 2.9 y 3.2 % V/V respectivamente en un tiempo máximo de 540 minutos, mientras que concentraciones diluidas de tiosulfato como 0.025 presentan el mayor contenido de arsénico en la solución rica de lixiviación siendo alrededor de 4.3 %, gran cantidad de este elemento contamina la solución de lixiviación.

La presencia de tiocianato en diferentes concentraciones dentro del sistema de lixiviación con tiosulfato a pH 9.0 no permite mayores disoluciones de arsénico respecto a la prueba con solo tiosulfato esta presenta alrededor del 3.2 % en tanto cuando el tiocianato está presente el contenido en la solución disminuye manteniéndose en alrededor de 2.9 % esto es benéfico al sistema de lixiviación de metales preciosos ya decrece la cantidad de arsénico en solución

Referencias.

- [1] Guerra, E., & Dreisinger, D. B. (1999). A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammoniacal thiosulphate solution. *Hydrometallurgy*, 51(2), 155-172. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00061-9)
- [2] Jeffrey, M. I., Watling, K., Hope, G. A., & Woods, R. (2008). Identification of surface species that inhibit and passivate thiosulfate leaching of gold. *Minerals engineering*, 21(6), 443-452. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.01.006>
- [3] Aylmore, M. G., Muir, D. M., & Staunton, W. P. (2014). Effect of minerals on the stability of gold in copper ammoniacal thiosulfate solutions—The role of copper, silver and polythionates. *Hydrometallurgy*, 143, 12-22. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.12.001>
- [4] Xu, Y., & Schoonen, M. A. (1995). The stability of thiosulfate in the presence of pyrite in low-temperature aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(22), 4605-4622. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00331-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00331-2)
- [5] Aazami, M., Lapidus, G. T., & Azadeh, A. (2014). The effect of solution parameters on the thiosulfate leaching of Zarshouran refractory gold ore. *International Journal of Mineral Processing*, 131, 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.08.001>
- [6] Mohammadi, E., Pourabdoli, M., Ghobeiti-Hasab, M., & Heidarpour, A. (2017). Ammoniacal thiosulfate leaching of refractory oxide gold ore. *International Journal of Mineral Processing*, 164, 6-10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.003>
- [7] Xu, B., Yang, Y., Li, Q., Jiang, T., Zhang, X., & Li, G. (2017). Effect of common associated sulfide minerals on thiosulfate leaching of gold and the role of humic acid additive. *Hydrometallurgy*, 171, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.006>
- [8] Chen, M., Zhang, Z., Hu, X., Tian, J., Lu, Z., Wang, J., ... & Liu, D. (2022). Oxidation mechanism of arsenopyrite under alkaline conditions: Experimental and theoretical analyses. *Journal of Cleaner Production*, 358, 131987. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131987>
- [9] Feng, D., & Van Deventer, J. S. J. (2010). The effect of iron contaminants on thiosulphate leaching of gold. *Minerals Engineering*, 23(5), 399 - 406.

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.11.016>

[10] Yang, Y. B., Zhang, X., Bin, X. U., Qian, L. I., Jiang, T., & Wang, Y. X. (2015). Effect of arsenopyrite on thiosulfate leaching of gold. Transactions of nonferrous metals society of China, 25(10), 3454-3460. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63982-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63982-6)

[11] Liu, X., Xu, B., Yang, Y., Li, Q., Jiang, T., Zhang, X., & Zhang, Y. (2017). Effect of galena on thiosulfate leaching of gold. Hydrometallurgy, 171, 157-164.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.011>

[12] Breuer, P. L., & Jeffrey, M. I. (2002). An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia. Hydrometallurgy, 65(2-3), 145-157. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00086-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00086-5)

[13] Alonso-Gómez, A. R., & Lapidus, G. T. (2009). Inhibition of lead solubilization during the leaching of gold and silver in ammoniacal thiosulfate solutions (effect of phosphate addition). Hydrometallurgy, 99(1-2), 89-96.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.07.010>

[14] Feng, X. I. E., Chen, J. N., Jian, W. A. N. G., & Wei, W. A. N. G. (2021). Review of gold leaching in thiosulfate-based solutions. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 31(11), 3506-3529. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65745-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65745-X)

[15] Aylmore, M. G., & Muir, D. M. (2001). Thiosulfate leaching of gold—A review. Minerals engineering, 14(2), 135-174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2)

[16] Wu, H., Feng, Y., Huang, W., Li, H., & Liao, S. (2019). The role of glycine in the ammonium thiocyanate leaching of gold. Hydrometallurgy, 185, 111-116. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.019>

[17] Breuer, P. L., & Jeffrey, M. I. (2000). Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia. Minerals engineering, 13(10-11), 1071-1081. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00091-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00091-1)

[18] Muir, D. M., & Aylmore, M. G. (2005). Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores. Developments in Mineral Processing, 15, 541-560. [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(05\)15022-4](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(05)15022-4)

[19] Martell, A. E., & Smith, R. M. (1974). Critical stability constants (Vol. 1, p. 135). New York: Plenum press. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6761-5>

- [20] Brent Hiskey, J., & Atluri, V. P. (1988). Dissolution chemistry of gold and silver in different lixivants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 4(1-2), 95-134. <https://doi.org/10.1080/08827508808952634>
- [21] Grosse, A. C., Dicoski, G. W., Shaw, M. J., & Haddad, P. R. (2003). Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). *Hydrometallurgy*, 69(1-3), 1-21. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00169-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00169-X)
- [22] Senanayake, G. (2004). Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications. *Minerals Engineering*, 17(6), 785-801. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.01.008>
- [23] Zhang, N., Kou, J., & Sun, C. (2023). Investigation on Gold–Ligand interaction for complexes from gold leaching: A DFT study. *Molecules*, 28(3), 1508. <https://doi.org/10.3390/molecules28031508>
- [24] Molleman, E., & Dreisinger, D. (2002). The treatment of copper–gold ores by ammonium thiosulfate leaching. *Hydrometallurgy*, 66(1-3), 1-21. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00080-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00080-4)
- [25] Chandra, I., & Jeffrey, M. I. (2004). An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 73(3-4), 305-312. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.12.002>
- [26] Chen, J., Xie, F., Wang, W., Fu, Y., & Wang, J. (2022). Leaching of gold and silver from a complex sulfide concentrate in copper-tartrate-thiosulfate solutions. *Metals*, 12(7), 1152. <https://doi.org/10.3390/met12071152>
- [27] Senanayake, G. (2005). Kinetic model for anodic oxidation of gold in thiosulfate media based on the adsorption of MS_2O_3^- ion-pair. *Hydrometallurgy*, 76(3-4), 233-238. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.11.002>
- [28] Xu, B., Li, K., Li, Q., Yang, Y., Liu, X., & Jiang, T. (2019). Kinetic studies of gold leaching from a gold concentrate calcine by thiosulfate with cobalt-ammonia catalysis and gold recovery by resin adsorption from its pregnant solution. *Separation and Purification Technology*, 213, 368-377. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.064>
- [29] Zhang, S., & Nicol, M. J. (2005). An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. Part II. Effect of Copper. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(3), 339-345. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-7469-9>

- [30] Senanayake, G. (2005). Role of copper (II), carbonate and sulphite in gold leaching and thiosulphate degradation by oxygenated alkaline non-ammoniacal solutions. *Minerals Engineering*, 18(4), 409-426. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.08.001>
- [31] Wang, J., Xie, F., Wang, W., Bai, Y., Fu, Y., & Chang, Y. (2020). Leaching of gold from a free milling gold ore in copper-citrate-thiosulfate solutions at elevated temperatures. *Minerals Engineering*, 155, 106476. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106476>
- [32] Senanayake, G. (2004). Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper (II) solutions. *Hydrometallurgy*, 75(1-4), 55-75. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.004>
- [33] Xu, B., Kong, W., Li, Q., Yang, Y., Jiang, T., & Liu, X. (2017). A review of thiosulfate leaching of gold: Focus on thiosulfate consumption and gold recovery from pregnant solution. *Metals*, 7(6), 222. <https://doi.org/10.3390/met7060222>
- [34] Zipperian, D., Raghavan, S., & Wilson, J. P. (1988). Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore. *Hydrometallurgy*, 19(3), 361-375. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(88\)90041-2](https://doi.org/10.1016/0304-386X(88)90041-2)
- [35] Jeffrey, M. I., Breuer, P. L., & Chu, C. K. (2003). The importance of controlling oxygen addition during the thiosulfate leaching of gold ores. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4), 323-330. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00108-X)
- [36] Smith, S. R., Zhou, C., Baron, J. Y., Choi, Y., & Lipkowski, J. (2016). Elucidating the interfacial interactions of copper and ammonia with the sulfur passive layer during thiosulfate mediated gold leaching. *Electrochimica Acta*, 210, 925-934. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.009>
- [37] Senanayake, G. (2005). Catalytic role of ammonia in the anodic oxidation of gold in copper-free thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 77(3-4), 287-293. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.12.003>
- [38] Chu, C. K., Breuer, P. L., & Jeffrey, M. I. (2003). The impact of thiosulfate oxidation products on the oxidation of gold in ammonia thiosulfate solutions. *Minerals Engineering*, 16(3), 265-271. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00369-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00369-2)
- [39] Sitando, O., Dai, X., Senanayake, G., Nikoloski, A. N., & Breuer, P. (2020). A fundamental study of gold leaching in a thiosulfate-oxygen-copper system in the presence

- of activated carbon. *Hydrometallurgy*, 192, 105232.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105232>
- [40] Xia, C., Yen, W. T., & Deschenes, G. (2003). Improvement of thiosulfate stability in gold leaching. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 20(2), 68-72.
<https://doi.org/10.1007/BF03403135>
- [41] Feng, D., & Van Deventer, J. S. J. (2007). The role of oxygen in thiosulphate leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 85(2-4), 193-202.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.09.003>
- [42] Navarro, P., Vargas, C., Villarroel, A., & Alguacil, F. J. (2002). On the use of ammoniacal/ammonium thiosulphate for gold extraction from a concentrate. *Hydrometallurgy*, 65(1), 37-42. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00062-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00062-2)
- [43] Navarro, D. T., Tran, N. T. T., Song, M. H., Pham, T. P. T., & Yun, Y. S. (2025). Thiosulfate-based leaching for eco-friendly urban mining: Recent developments and challenges. *Separation and Purification Technology*, 359, 130775.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130775>
- [44] Gaydardjiev, S. (2001). Thiourea leaching of gold-bearing mine wastes from the Madjarovo processing plant In the south east of Bulgaria. *Sustainable Solid Waste Management in the Southern Black Sea Region*, 181-188. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-0940-9>
- [45] Ahlatci, F. I. R. A. T., Yazici, E. Y., Yilmaz, E. L. I. F., Celep, O. K. T. A. Y., & Deveci, H. A. C. I. (2022). A novel method for the recovery of silver from thiosulphate leach solutions using trimercapto-s-triazine (TMT). *Minerals Engineering*, 177, 107373.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107373>
- [47] Langhans Jr, J. W., Lei, K. P. V., & Carnahan, T. G. (1992). Copper-catalyzed thiosulfate leaching of low-grade gold ores. *Hydrometallurgy*, 29(1-3), 191-203.
[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90013-P](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90013-P)
- [48] S. D. Rosales Pichardo, F. V. Sosa-Salas, J. C. Juárez-Tapia, M. Pérez-Labra, M. Reyes-Pérez, J.A. Cobos-Murcia. (2026). Lixiviación de plata presente en un mineral polimetálico usando un sistema $(S_2O_3)^{2-}$ - SCN^- (2026).