



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA
MINERO METALÚRGICA**

TESIS

**“DISOLUCIÓN DE METALES PRECIOSOS DE UN MINERAL EMPLEANDO UN
SISTEMA TIOUREA-PIRITA.”**

Para obtener el título de:

Licenciado en Ingeniería Minero-Metalúrgica

Presenta

JOSE ARMANDO MUÑOZ GARCÍA

Director:

Dr. Martín Reyes Pérez

Comité tutorial:

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia

Dr. Miguel Pérez Labra

Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández



Mineral de la Reforma, Hgo., a 26 de septiembre de 2025

Número de control: ICBI-D/1712/2025
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 **José Armando Muñoz García**, quien presenta el trabajo de titulación "**DISOLUCIÓN DE METALES PRECIOSOS DE UN MINERAL EMPLEANDO UN SISTEMA TIUREA-PIRITA**", 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. Julio Cesar Juárez Tapia

Secretario: Dr. Miguel Pérez Labra

Vocal: Dr. Martín Reyes Pérez

Suplente: Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



uaeh.edu.mx

Contenido

Resumen	3
Abstract	4
Agradecimientos	5
Lista de tablas	6
Lista de figuras	6
Capítulo I	8
I.1 Introducción	8
I.2 Justificación	12
I.3 Objetivo General	14
I.4 Objetivos Particulares	14
II.1 Consideraciones de la tioureación	15
II.2 Química de la tiourea	20
II.3 Mecanismo de disolución de metales preciosos con TU.	23
II.4 Agentes oxidantes en la tioureación	27
II.5 Efecto de la pirita en la lixiviación con TU	30
II.6 Estudios previos de la lixiviación con TU	32
Capítulo 3 Experimentación	34
III.1 Materiales y equipo	34
III.2 Procedimiento experimental	35
Capítulo 4 Resultados y discusión	38
IV.1 Análisis de mineral	38
IV.2 La influencia de la TU en la lixiviación	43
IV.3 Efecto del pH de la pulpa en la tioureación	55
IV.4 Efecto de la proporción de pirita en la disolución	60
Conclusiones	66
Bibliografía	68

Resumen

La plata es un metal esencial en la vida diaria de los seres vivos, se aplica en numerosos sistemas, como los electrónicos, sistemas de salud, control ambiental, joyería entre otros usos más diversos. Toda la plata se extrae de las fuentes minerales que existen en el subsuelo de nuestro planeta, generalmente se encuentra como argentita o sulfuro de plata Ag_2S otras veces diseminada en sulfuros de metales base. Sin embargo, la extracción se complica cuando se procesan minerales complejos y refractarios como las sulfosales de plata, pirargirita, miargirita, estefanita o bien cuando la plata se encuentra encapsulada en óxidos minerales como los de cuarzo, lo cual complica su extracción por los métodos tradicionales como la cianuración. Por lo cual, este trabajo de investigación aborda esta problemática empleando un reactivo orgánico, amigable con el medioambiente, no tóxico, económico y ampliamente disponible en la industria de la gestión de reactivos, tal como lo es la tiourea. Mucha investigación se ha realizado buscando sustituir al cianuro por la tiourea; sin embargo, hasta ahora no ha resultado así, debido a los problemas de descomposición de la tiourea, causando elevado consumo de reactivo durante la tiourea.

Esta inestabilidad de la tiourea se debe a los agentes oxidantes (sulfato férrico, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio) utilizados en el proceso, cuya función es oxidar la tiourea a disulfuro de formamidina, que es la especie responsable de disolver, lixiviar y formar complejos acuosos estables con plata en solución ácida a pH 1,5. Para solucionar este problema, esta tesis propone sustituir estos oxidantes por el mineral de pirita FeS_2 con el fin de aportar electrones al proceso mediante la oxidación del ion ferroso de la pirita a ion férrico y la liberación de un electrón. Los resultados encontrados muestran que la presencia de 10 g de pirita por litro y una concentración de tiourea de 0.1 M a pH 1.6 permiten obtener una lixiviación de plata del 66.6% en un periodo de 180 minutos. La eficiencia del proceso mejora si la lixiviación se realiza a pH 0.8 y 1.0 con porcentajes de extracción del 88.6 % y el 92.0 % en 210 y 270 minutos, respectivamente. Una cantidad menor de 10 g de pirita no mejora la lixiviación de plata. 10 y 15 g de pirita son óptimos; incluso la velocidad de lixiviación aumenta.

Abstract

Silver is an essential metal in the daily life of living beings, it is applied in numerous systems, such as electronics, health systems, environmental control, jewelry among other more diverse uses, all silver is extracted from mineral sources that exist in the subsoil of our planet, it is generally found as argentite or silver sulfur Ag_2S other times disseminated in base metal sulfides; however, extraction becomes complicated when complex and refractory minerals such as silver sulfosalts, pyrargyrite, miargyrite, stephanite are processed or when silver is encapsulated in mineral oxides such as quartz, which complicates its extraction by traditional methods such as cyanidation. Therefore, this research work addresses this problem using an organic reagent, environmentally friendly, non-toxic, economical and widely available in the reagent management industry, such as thiourea. Much research has been done seeking to replace cyanide with thiourea; However, this has not been the case so far, due to problems with the decomposition of thiourea, causing high reagent consumption during thiouration..

This instability of thiourea is due to the oxidizing agents (ferric sulfate, hydrogen peroxide, and potassium permanganate) used in the process, whose function is to oxidize thiourea to formamidine disulfide, which is the species responsible for dissolving, leaching, and forming stable aqueous complexes with silver in acid solution at pH 1.5. To solve this problem, this thesis proposes to replace these oxidants with pyrite mineral FeS_2 in order to provide electrons to the process by oxidizing the ferrous ion in pyrite to ferric ion and releasing an electron.

The results found show that the presence of 10 g of pyrite per liter and a thiourea concentration of 0.1 M at pH 1.6 allows obtaining a silver leaching of 66.6% in a period of 180 minutes. The efficiency of the process improves if the leaching is carried out at pH 0.8 or 1.0 with extraction percentages of 88.6 and 92% in 210 and 270 minutes respectively. Lower amounts than 10 g of pyrite do not improve silver leaching; 10 and 15 g of pyrite are the optimal amounts, even if the leaching rate increases.

Agradecimientos

Lista de tablas

Tabla	Capítulo VI Nombre de la tabla	Pag.
4.1	Composición química y elemental de algunos de los metales presentes en el mineral.	38

Lista de figuras

Figura	Capítulo II Nombre de la figura	Pag.
II.1	Diagrama de Pourbaix del complejo TU-Au en presencia de H ₂ O ₂	21

	Capítulo IV Nombre de la figura	Pag.
IV.1	Apariencia física del mineral objeto de esta investigación	39
IV.2	Espectro de difracción de rayos X del mineral a lixiviar.	41
IV.3	Espectro de difracción de rayos X de la pirita usada como oxidante	42
IV.4	% tioureación de la plata en función del tiempo en condiciones de pH 1.94, Eh + 0.524 V y 5 grs de pirita (FeS ₂) en sistema Ag-TU-H ⁺ -FeS ₂	43
IV.5	% de tioureación de arsénico en función del tiempo en sistema As-TU-H ⁺ -FeS ₂	48
IV.6	% de tioureación del cobre en función del tiempo en sistema Cu-TU-H ⁺ -FeS ₂	49
IV.7	% de tioureación de zinc en función del tiempo en sistema Zn-TU-H ⁺ -FeS ₂	51
IV.8	% de tioureación de Hierro en función del tiempo en sistema de Fe-TU-H ⁺ -FeS ₂	53
IV.9	% de tioureación del plomo en función del tiempo en sistema Pb-TU-H ⁺ -FeS ₂	54
IV.10	% de tioureación del cobalto en función del tiempo en sistema Co-TU-H ⁺ -FeS ₂	55
IV.11	% tioureación de plata, efecto del pH, 0.1 M de tiourea, 5 grs de pirita.	58
IV.12	% Tioureación de plata, Efecto del pH, 0.1 M de tiourea; pH 1.0 variando la cantidad de pirita	61

IV.13	Áreas de estabilidad termodinámica de los compuestos de plata en un sistema conteniendo A) 1×10^{-2} M de tiourea; 1×10^{-6} M de iones plata. B) 1×10^{-2} M de tiourea; 1×10^{-4} M de iones plata.	64
IV.14	Áreas de estabilidad termodinámica de los compuestos de plata en un sistema conteniendo C) 1×10^{-2} M de tiourea; 1×10^{-2} iones plata.	65

Capítulo I

I.1 Introducción.

Desde el año 1941, en que se reportó que la especie Tiourea (TU) contaba con propiedades lixiviantes de oro y plata, y hasta la fecha, se ha empleado arduamente en la lixiviación de minerales argentíferos y auríferos a escala de laboratorio. La lixiviación con TU en medio ácido necesita de un agente oxidante para lograr la disolución de los metales preciosos; por ejemplo, el ferrocianuro de potasio $K_3[Fe(CN)_3]$ el persulfato de sodio $Na_2S_2O_8$, el sulfato férrico $[Fe_2(SO_4)_3] \cdot nH_2O$, el permanganato de potasio $KMnO_4$, el peróxido de hidrógeno H_2O_2 entre otros [1].

El papel del agente oxidante es oxidar a la TU y la subsecuente formación de la especie disulfuro de formamidina (DFM) de fórmula $NH_2(NH)CSSC(NH)NH_2$ se ha reportado que esta es la encargada de lixiviar a los metales preciosos; sin embargo, el DFM se continúa oxidando para formar diamina y posteriormente azufre elemental. La descomposición del DFM causa problemas como el consumo de reactivos, tanto del agente oxidante como el propio lixivante, causando la disminución de la velocidad de disolución de los metales preciosos [2].

El primer producto de la oxidación de TU por efecto de los oxidantes es el DFM, reacción I.1, el cual se forma rápidamente cuando se encuentra presente el agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) H_2O_2 y es lentamente cuando se emplea el ion férrico Fe^{3+} . La oxidación de esta especie DFM conduce a la formación de S elemental y otros complejos [3].



El proceso de lixiviación con TU compite con la cianuración como una técnica para la disolución de oro y plata de minerales,;este último se ha empleado por más de 100 años, actualmente y sigue siendo el más usado por la industria de la metalurgia de los metales

preciosos debido a su simplicidad y economía. No obstante, la cianuración presenta algunas desventajas, tales como la contaminación ambiental, lenta cinética de lixiviación de Au y Ag y muy baja efectividad en minerales refractarios como las sulfosales u minerales oxidados [1].

Con la finalidad de superar estas desventajas, se han buscado sistemas alternativos al uso de cianuro; una de estas alternativas es la estudiada en esta tesis de investigación y es el sistema TU-H₂O-pirita. La TU es muy soluble en agua y forma complejos estables acuosos catiónicos estables con las especies 1+ de Au y Ag [4].

En el caso del oro, los iones (3⁺) no son estables en la solución de TU, y el ion oro se reduce a 1⁺, es decir, la formación de complejos de tiourea y el metal acuoso solo se da con el estado de oxidación (+1), pero no con (+2) o (+3). La disolución de metales preciosos se ve asistida por los agentes oxidantes como el ion férrico de la sal de sulfato o el peróxido de hidrógeno; estos son los oxidantes más efectivos en la oxidación de TU y presentan mayor cinética de lixiviación, y se puede efectuar aún en la presencia de ion cloruro o el ion nitrato [2].

El uso de sulfato férrico resulta más económico, ya que se llega a encontrar en los sistemas de lixiviación de sulfuros minerales que contienen pirita. La reacción de lixiviación de plata en soluciones ácidas de TU e ion férrico se puede representar por la reacción I.2 [3].



Previamente, se ha mencionado que la velocidad de lixiviación de plata de los minerales o concentrados al inicio del proceso es muy rápida y se hace lenta conforme avanza el tiempo de reacción.

Los metales preciosos tienen una gran demanda debido a su amplia gama de aplicaciones, como en los dispositivos electrónicos, aeroespaciales, joyería y medicina; ofrecen alta conductividad, ductilidad y resistencia a la corrosión, lo que los convierte en los candidatos

ideales para conexiones en dispositivos electrónicos, y su ductilidad lo habilita para su uso en acuñación [4].

Por otro lado, los yacimientos de oro son escasos y se asocian principalmente a pirita y otros minerales complejos que contienen sulfuros y sulfosales de plata. Aunado a esto, la hidrometalurgia es el mejor método para extraer los metales preciosos y es un desafío recuperar oro y plata de los minerales, especialmente a partir de sulfuros de baja ley y sulfosales [1].

Por lo tanto, el proceso debe optimizarse con respecto a su rentabilidad, sostenibilidad y beneficios medioambientales. La presencia de elementos refractarios. La presencia de los minerales y su interacción con las partículas de interés los hace difíciles de procesar.

Los minerales de oro y plata refractarios que contienen sulfuros, sulfosales y material carbonoso deben someterse a una etapa de pretratamiento de oxidación para que el oro que contienen sea susceptible a los procesos de lixiviación posteriores. La tostación oxidante influye como proceso de pretratamiento en la extracción de oro refractario, ya sea de mineral o de algún concentrado [2].

El agente de lixiviación más común utilizado para la recuperación de oro es el cianuro, debido a su bajo costo y eficiencia en la extracción; estos son reactivos tóxicos, nocivos para los seres humanos y el medio ambiente. Se ha reportado que agentes como los haluros, el tiocianato ácido, tiosulfato y tiourea. Son posibles sustitutos de estos químicos tóxicos para la lixiviación de Au y Ag [3].

Los estudios han demostrado que el uso de tiourea para recuperar Au y Ag de los minerales es una opción prometedora. Varios investigadores han utilizado la tiourea para recuperar estos metales incluso de recursos secundarios, por ejemplo, de los desechos electrónicos. La tiourea para lixiviar oro y plata tiene muchas ventajas, que incluyen alta selectividad,

elevada velocidad de disolución de oro y plata, manejo más fácil y menor contaminación ambiental en comparación con los métodos convencionales [4].

La lixiviación de oro y plata con tiourea es adecuada para tratar minerales de oro complejos que son difíciles de tratar mediante cianuración. Por lo que el medio ácido de solución de tiourea acidificada con H_2SO_4 podría considerarse como una mejor opción para recuperar Au y Ag, se ha demostrado que no es corrosivo ni tóxico en comparación con el producto químico tóxico que se utiliza actualmente [5].

En condiciones ácidas, la tiourea oxida al Au o la plata y forman un complejo catiónico estable llamado disulfuro de formamidina ($\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$). La tiourea es generalmente estable en una solución ácida con un pH inferior a 4.5. La lixiviación utilizando TU en condiciones alcalinas ha sido investigada y ha demostrado ser efectiva [1].

Pero requiere la presencia de agentes extras como sulfito de sodio (Na_2SO_3) junto con persulfato de sodio. ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) como oxidantes. La presencia de Na_2SO_3 limita la estabilidad de la tiourea. en medios alcalinos, lo que luego afecta la velocidad de disolución de Au y Ag. Los estudios demuestran que H_2SO_4 es preferible al HCl para modificar el pH durante la lixiviación de oro de Tu, ya que es más fácil de manejar y relativamente más barato [2-5].

Se requieren algunas condiciones para mejorar el rendimiento de lixiviación de tiourea, tales como control del potencial redox, concentración de tiourea, pH, agente oxidante y tiempo de lixiviación. Sin embargo, se sabe que estas condiciones varían de mineral a mineral [2].

Los oxidantes aceleran la lixiviación de oro a partir de minerales de oro sulfurados pretratados en solución de tiourea. El sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ es el oxidante que promueve la rápida disolución de oro en tiourea. Sin embargo, el uso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ da como resultado la formación de un complejo sulfato de hierro-tiourea, y esto conduce al exceso de

consumo de Tu . Otra desventaja asociada con el uso de $Fe(III)$ es que conduce a la acumulación de impurezas debido a la co - disolución, lo que hace que el proceso de separación sea difícil y da como resultado la generación de residuos secundarios [1].

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o la pirita son oxidantes alternativos más adecuados debido a su capacidad para producir un alto porcentaje de Au y Ag en solución. Aunque la lixiviación de tiourea se ha propuesto para la recuperación de oro a partir de minerales de oro sulfurados, los estudios aún son limitados [1].

Este estudio evalúa la lixivabilidad de Au y Ag de un mineral silicioso refractario utilizando una solución de tiourea en diferentes concentraciones en la presencia de pirita como agente oxidante. El estudio se centra en el comportamiento de diversos parámetros de lixiviación, incluida la concentración de tiourea, el tiempo de lixiviación, el pH y la concentración de oxidante.

I.2 Justificación

Los metales preciosos como la plata tienen mucha demanda en aplicaciones electrónicas, conductores entre otras, lo que conduce a una explotación abundante de los yacimientos minerales viables de lixiviar por la técnica común que es la cianuración. Sin embargo, la sobre explotación de los recursos minerales conduce al agotamiento de los minerales lixiviables con cianuro en tanto los minerales que son del tipo sulfosales y refractarios conteniendo especies cianicidas los pueden hacer inviables para tratarse por métodos convencionales “cianuración”. En el procesamiento de minerales los yacimientos conteniendo metales preciosos plata u oro se clasifican en base a sus características como; libres de remolienda, refractarios y de mineralogía completa.

Donde los primeros tienen alta recuperación $> 90\%$, mientras los refractarios su recuperación es $<$ al 90% , mientras que los del tercer punto son económicamente viables solamente con un excesivo consumo de reactivos. Hay varias consideraciones para

clasificar un mineral como refractario: los minerales con metales preciosos están encapsulados en la matriz; la plata está formada por una aleación en el mineral con otros metales oro y platino; la plata está presente en forma de tamaño microscópico o formando soluciones sólidas como los sulfuros que lo acompañan pirita, arsenopirita; el mineral matriz contiene metales ganga o estéril que consumen oxígeno o cianuro; los minerales contienen carbonatos o arcillas que actúan como carbón activado; y los minerales presentan capas de pasivación que impiden la solubilidad del metal en el mineral.

Una de estas o más condiciones conducen a una recuperación del metal menor al 90 %, lo que lo hace refractario. Estas complicaciones en la cianuración hacen llevar a cabo investigación del uso de reactivos alternativos como la tiourea. En el presente trabajo de tesis se exploró la lixiviación de plata y oro de un mineral obtenido de la compañía Real del Monte y Pachuca, usando diferentes concentraciones de tiourea y oxidantes, considerando para tal el uso de mineral de pirita. Además se investigó el efecto del pH en la lixiviación de plata en presencia de tiourea-pirita-H₂O a pH ácido; el análisis de oro y plata en solución se realiza mediante espectrometría de plasma por inducción acoplada (ICP).

I.3 Objetivo General

Llevar a cabo el estudio de la lixiviación de plata de un mineral de la compañía Real del Monte y Pachuca CRMyP mediante el uso de un sistema Ag–tiourea–H₂O – Pirita este último como oxidante, con la finalidad de proponer un sistema alternativo al uso del cianuro.

I.4 Objetivos Particulares

- Recolectar y preparar el mineral para el desarrollo del proyecto mediante su tamizado para emplear un tamaño uniforme en las pruebas de lixiviación.
- Caracterizar químicamente el mineral, mediante su digestión y análisis de la concentración de los elementos de interés en el mineral mediante ICP para conocer su composición química.
- Evaluar el efecto de la concentración de tiourea en un sistema conteniendo pirita como oxidante mediante el uso de una amplia variedad de cantidades de TU para así encontrar la concentración óptima de lixiviación de plata.
- Estudiar la influencia de la proporción de pirita en el sistema de lixiviación mediante la adición de diferentes cantidades de partículas de pirita de la malla 400 con la finalidad de obtener la cantidad óptima para lograr la máxima lixiviación de plata.

Capítulo II Marco teórico

II.1 Consideraciones de la tioureación

La tiourea es un agente lixivante de plata que ha prometido reemplazar al cianuro altamente tóxico. La tiourea es un agente orgánico para la disolución de Au y Ag, formando complejos acuosos químicamente estables cuya fórmula química es $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ y constante de equilibrio igual a $\text{Log } K = 21.3$ [1].

Sin embargo, no existen tantas aplicaciones industriales debido a la descomposición de la tiourea causada por el Fe^{3+} que se usa como oxidante de la TU durante la tioureación. [1] El primer producto de la descomposición de la tiourea en presencia de agentes oxidantes es el disulfuro de formamidina (DFM), teniendo como producto final el azufre y urea. La TU consiste en dos grupos amino y un donante de azufre (S).

La tiourea es un agente químico muy estudiado; es un compuesto que contiene azufre, considerado como no tóxico, puede compartir un par de electrones que se usan comúnmente para enriquecer las soluciones de lixiviación de metales preciosos [2]. El azufre presente en la TU es atraído al oro, pero no forma enlaces Au-S, permitiendo la transferencia de un electrón sobre la superficie de la partícula de oro. Esta propiedad habilita la total realización de su potencial como agente lixivante, además las sustancias que pueden perder un par de electrones inciden en la formación de nanopartículas. [3]

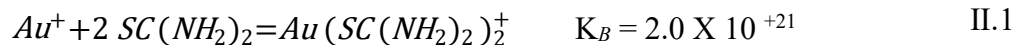
La tiourea, es un compuesto orgánico común con grupos activos de azufre y nitrógeno; exhibe una buena capacidad de reducción en condiciones ácidas con oxidados intermedios tales como la ditioformamidina $[(\text{SCN}_2\text{H}_3)_2]$, ácido tiociánico (HSCN) y disulfuro de carbono CS_2 [4]. La TU forma sistemas complejos compuestos con los metales a través de sus átomos de azufre y oxígeno. Estos reaccionan rápidamente con los metales formando estructuras moleculares estables [4].

Por más de un siglo, la cianuración ha sido el proceso más empleado para la disolución de oro y plata de fuentes minerales auríferas y argentíferas. Industrialmente sigue siendo el proceso preferentemente utilizado debido principalmente a su simplicidad y por ser económico [5]. Sin embargo, tiene varias desventajas. Una es respecto al cuidado del medio ambiente: el cianuro es considerado altamente tóxico y mortal debe de mantenerse solamente en soluciones alcalinas arriba de pH 10. Además, la velocidad de lixiviación de oro y plata en soluciones alcalinas de cianuro es lenta; generalmente requiere más de 48 horas.

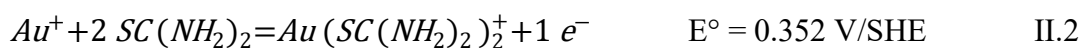
Su efectividad en algunos casos se limita o no debe aplicarse a minerales refractarios tales como piríticos, carbonáceos, arsenicales, cupríferos y manganíferos y recientemente a minerales de plata tipo sulfosales como la polibasita, pirargirita, miargirita y estefanita, entre otros [5]. Lo cual causa alto consumo de cianuro y/o muy bajas recuperaciones de los metales preciosos. Con el fin de superar estas desventajas, se han investigado arduamente sistemas sin el uso de cianuro; uno de estos reactivos que no contienen cianuro es la tiourea de fórmula química $(\text{SCNH}_2)_2$ o (TU) o bien $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$ [5].

La tiourea o Tiocarbamida es un compuesto orgánico de azufre con grupos funcionales amina y tiol, tiene una estructura comparable a la urea, pero con diferentes propiedades físicas. La TU sólida es de color blanco, sin olor y cristaliza en una estructura cristalina bipiramidal rómbica con cuatro moléculas por unidad de celda, es el único cristal molecular ferro eléctrico en un determinado rango de temperatura [6].

La TU es un compuesto orgánico sulfurado; está relacionada con las tioamidas que son grupos de enlaces múltiples a lo largo del enlace C-N. La tioamida es más conocida como tioacetamida la cual es empleada en medicamentos. La principal aplicación de la TU es el procesamiento de textiles. La TU puede disolverse en agua, en soluciones ácidas, formando especies acuosas relativamente estables; la forma acuosa de la TU puede reaccionar tanto con oro como con la plata para formar complejos catiónicos estables, como indica la ecuación II.1 [7].



El ion áurico (III) no es tan estable en la solución de tiourea más bien la oxida, siendo el mismo reducido a ion auroso, el cual forma complejos acuosos con la Tiourea [8]. Tal como se describe en la ecuación II.1. De esta manera, con ayuda de oxidantes, la tiourea puede disolver al oro y la plata en soluciones ácidas. El ánodo de la reacción de media celda para la disolución de oro en solución ácida se escribe con la ecuación II.2 [9].



Entre los oxidantes examinados en previas investigaciones, se ha encontrado que el sulfato férrico es el más efectivo y su cinética de disolución de metales preciosos como el oro y la plata en un medio de sulfato es mayor que en soluciones de cloruro o nitrato [10].

Además de lo económico que resulta usar sulfato férrico como oxidante, es evidente que se encuentra disponible en los sistemas de lixiviación ácida, así como los sulfuros minerales, como por ejemplo la pirita, la cual hasta el momento no se ha empleado como un medio oxidante [9].

La reacción de lixiviación de oro en solución de tiourea en medios ácidos - sulfato férrico se puede representar por la ecuación II.3.



La efectividad de esta reacción ha sido ampliamente evaluada. Sin embargo, en la mayoría de los estudios realizados, se encontró que la velocidad de lixiviación de oro de minerales o concentrados inicialmente es rápida y se ralentiza conforme pasa el tiempo de reacción [11, 12].

Debido a la complejidad de los sistemas de lixiviación de oro que contienen diferentes minerales, es difícil llegar a una conclusión sobre la cinética de reacción de lixiviación de metales preciosos [13].

Hoy en día, la cianuración es la única opción tecnológica y económica para la recuperación de oro de minerales de baja ley y finamente diseminados, y las desventajas más importantes de este proceso son la toxicidad y los problemas de eliminación de los residuos de lixiviación al medio ambiente, a menos que se tomen las precauciones necesarias. [14]

En los últimos años, se han desarrollado métodos de lixiviación con tiourea, tiosulfato, cloruros y lixiviación ácida como alternativa a la cianuración, pero ninguno de ellos ha alcanzado aún su aplicación industrial. [15]

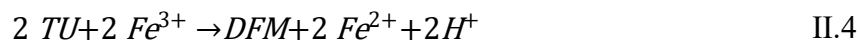
El método de tiourea presenta varias ventajas como bajo impacto ambiental, facilidad de manejo del reactivo, mayor selectividad al oro y plata y una rápida cinética de lixiviación, lo que ha originado mucho interés en su investigación. Aunque su uso generalizado en la extracción de oro parece improbable, podría ser útil en algunas operaciones especializadas. Como la lixiviación de sulfosales [16].

Según la literatura, los estudios sobre la recuperación de oro con el método de la tiourea se basan principalmente en el principio de primero extraer el oro del mineral a la fase acuosa (lixiviación) y luego adsorberse en carbón activado [17].

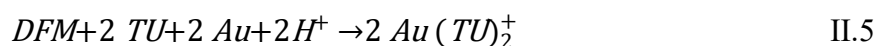
La acción conjunta de lixiviación y adsorción sobre carbón activado evitaría la pérdida del metal lixiviado por efecto de la degradación de la tiourea y de la pasivación superficial del mineral debido al azufre elemental formado por la degradación de la tiourea o a la reacción del oro y plata con los residuos. [5]

Parte de la tiourea (TU) $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}_2$ debe convertirse en disulfuro de formamidina (DFM) $\text{H}_2\text{N}-\text{CNH}-\text{S}-\text{S}-\text{CNH}-\text{NH}_2$. Esto es necesario para disolver al oro o a la plata contenidos

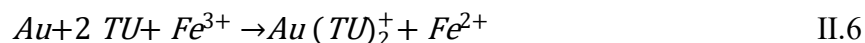
en el mineral, formando un complejo iónico catiónico en medio ácido $Au(TU)_2^+$, $Ag(TU)_2^+$, mediante el uso de oxidantes como $Fe_2(SO_4)_3$ y H_2O_2 , como indica la reacción II.4 [14].



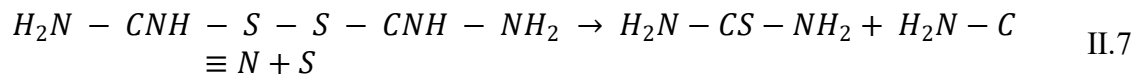
El DFM forma el ion $Au(TU)_2^+$, $Ag(TU)_2^+$, al reaccionar con el oro o plata del mineral en el medio que contiene exceso de tiourea, reacción II.5.



La ecuación general de la reacción de disolución se obtiene sumando las ecuaciones (1) y (2) una al lado de la otra, como indica la reacción II.6. [14].



El DFM formado como resultado de la reacción reversible (II.4) y utilizando simultáneamente en la reacción (II.3) para la disolución de oro, puede oxidarse irreversiblemente a productos no deseados debido al aumento de la fuerza electromotriz del ambiente químico mostrado en la reacción II.7 [14].



Esta reacción resulta en un incremento en el consumo de tiourea en el proceso de lixiviación y también puede disminuir la superficie de contacto debido a la capa de azufre elemental formado sobre las partículas de mineral [14].

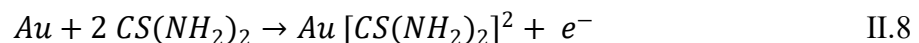
II.2 Química de la tiourea

La lixiviación de oro con tiourea se reportó por primera vez a mediados del siglo XX y hasta ahora no se ha consolidado claramente en la industria. Se reportaron algunas aplicaciones en 1992 y recientemente en el 2021 se informa sobre una planta piloto. Parte de un proyecto denominado FÉNIX consta de dos tecnologías hidrometalúrgicas; una de ellas, “Bold Rec I”, incluye un método de lixiviación oxidativa de metales combinando la disolución de Au y Ag con tiourea [18, 19, 20].

A pesar del uso industrial limitado, la TU como reactivo de lixiviación ha facilitado con éxito la transición de la lixiviación (LIX) primaria de minerales a la LIX de Au y Ag de fuentes secundarias como los desechos electrónicos. [20] El consumo excesivo de TU debido a su rápida descomposición es una de las principales razones de su falta de aplicación industrial.

Los retos de la investigación de disolución con TU son limitar la descomposición de esta con la finalidad de garantizar la máxima concentración de especies activas disponibles para la lixiviación. [20]

La siguiente sección describe la química de la lixiviación de oro con TU, incluyendo reacciones competitivas que puedan dificultar la lixiviación de Au y Ag. La TU es soluble en soluciones acuosas con la adición de un oxidante y esto puede solubilizar al oro; la reacción general se expresa en la siguiente ecuación II.8.



El diagrama de Pourbaix para el sistema usando peróxido de hidrógeno H_2O_2 como oxidante se muestra en la figura II.1. [21].

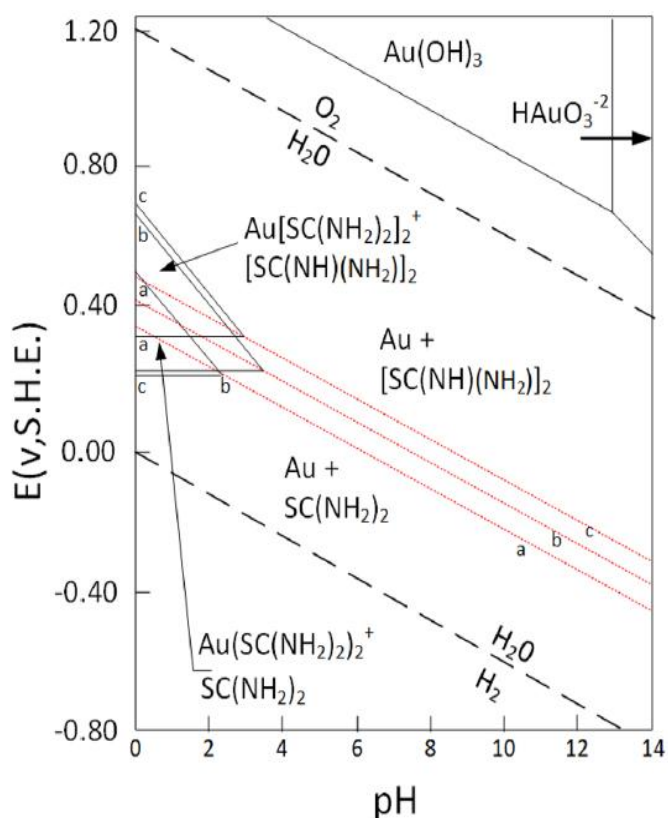
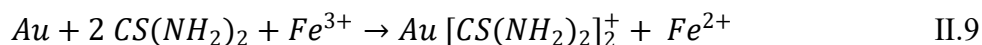
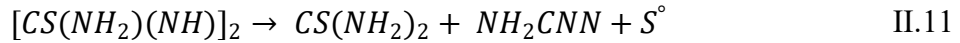
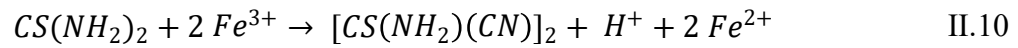


Figura II.1 Diagrama de Pourbaix del complejo TU-Au en presencia de H₂O₂.

Esta muestra que la estabilidad del complejo oro–tiourea depende del pH y un potencial de pulpa entre 0.2 y 0.6 volts (V). En base a esta información, se determinó que el oxidante y las condiciones más eficaces para la lixiviación del oro son el hierro (II) y el ácido sulfúrico, como muestra la reacción II.9.

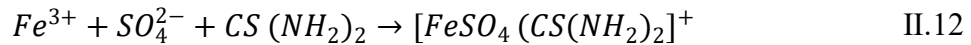


La TU se oxida fácilmente a disulfuro de formamidina (DFM) mediante la reacción reversible en presencia de un oxidante. En su sistema con Fe (III), la oxidación de TU a DFM se muestra en la reacción II.10. El DFM es inestable en condiciones ácidas y se descompone irreversiblemente en cianamida y azufre elemental, como muestra la ecuación II.11.

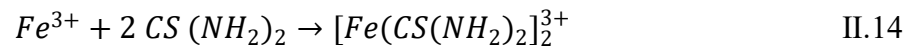
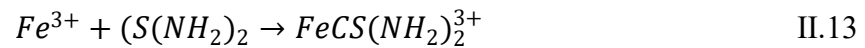


Se ha propuesto que la descomposición posterior del disulfuro de la formamidina a azufre elemental reduce la eficiencia de la lixiviación del oro, ya que el azufre forma una capa de pasivación sobre la superficie del oro [20].

La pérdida de la TU en solución no solo ocurre por descomposición sino que en sistemas de ácido sulfúrico que utilizan hierro (III) como oxidante, la TU también reacciona para formar un complejo de sulfato férrico, como muestra la ecuación II.12.



También se pueden generar otros dos complejos de Fe – TU sin la adición de sulfato, como muestran las ecuaciones II.13 y II.14.



Las reacciones más importantes a tener en cuenta para la lixiviación de oro se muestran en las ecuaciones II.8 y II.9. Las reacciones II.10 a II.14 son competitivas, que pueden ocurrir simultáneamente en un sistema de lixiviación que utiliza hierro III y ácido sulfúrico; estas dificultan la disolución, consumiendo TU o favoreciendo su oxidación a productos irreversibles. [20, 22]

Aunque estas reacciones ocurren, la constante de formación de la reacción II.8 es $\text{Log } \beta = 21.96$ comparada con la de la ecuación II.9, $\text{Log } \beta = 6.64$ en condiciones de 0.13 M de TU y 0.05 M de Fe^{3+} , y sugiere que el complejo de oro tiene menos probabilidades de verse afectado a menos que existan concentraciones excesivas de hierro (III) [22].

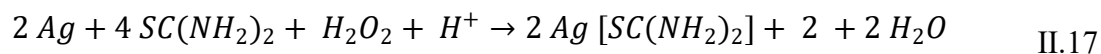
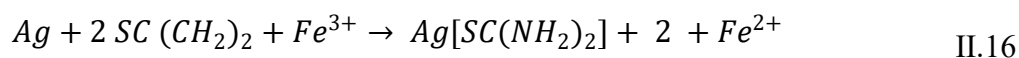
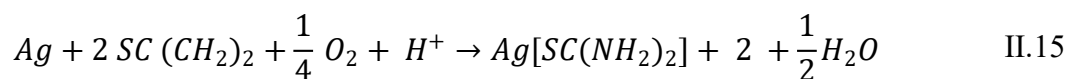
El oro (I) forma un complejo catiónico fuerte con la TU en medio ácido. Para que se dé una velocidad de reacción significativa, se requiere un potencial Eh mayor a 0.4 V y para este se necesita un oxidante con alta concentración del ion férrico o peróxido de hidrógeno. La reducción del O_2 es lenta en este potencial, lo que impide la oxidación por el aire como en la cianuración. [23]

Los oxidantes utilizados para la disolución de oro en soluciones ácidas de TU también oxidan a la TU, siendo el primer producto el DFM, que se forma rápidamente con peróxido de hidrógeno, pero lentamente con iones férricos [23].

II.3 Mecanismo de disolución de metales preciosos con TU.

La TU es un agente complejo con la propiedad de reducción que puede formar complejos acuosos con muchos iones metálicos. Para los de iones oro, los datos termodinámicos, como la constante de estabilidad del $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$, es 22.1; este valor muestra que la TU es un potente agente complejante. El compuesto de oro es muy estable; es el bis tiourea de Au [24, 25].

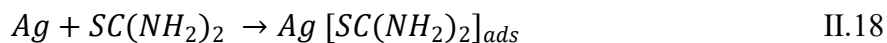
En solución ácida, la TU puede oxidarse a disulfuro de formamidina ($\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSSC}(\text{NH})(\text{NH}_2)$) cuando hay un oxidante como el oxígeno, Fe^{3+} o H_2O_2 . El Au y Ag pueden disolverse rápidamente en la solución mediante formación de iones complejantes de TU, tal como lo indican las siguientes reacciones (II.15, II.16 y II.17).



En una solución alcalina, el Fe^{3+} no se mantiene estable debido al alto pH de la solución y a la propiedad reductora de la tiourea. Por lo que el mecanismo de disolución de oro y plata en un medio alcalino se puede expresar como indican las ecuaciones II.18 a II.23.

1) Difusión de la tiourea a la superficie del mineral.

2) Adsorción de la TU a la superficie.



3) Oxidación de la tiourea a disulfuro de la formamidina.

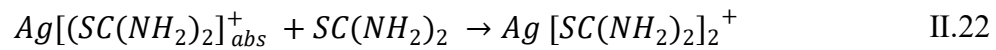
4) Se oxida el complejo de TU y Au o Ag.



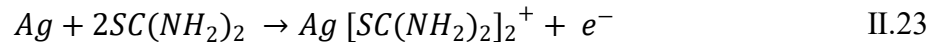
5) Transformación de disulfuro de formamidina a TU nuevamente.



6) Formación de complejos.



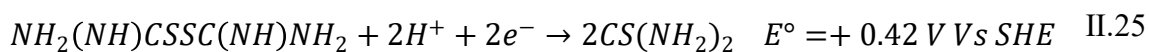
7) Difusión del $Ag [SC(NH_2)_2]_2^+$ a la solución, la reacción global es:



Las características anteriores constituyen los fundamentos teóricos para la lixiviación de plata y oro en solución de tiourea.

Desde que se introdujo la TU y la acción, de disolver el oro y plata, se han realizado muchas investigaciones de lixiviación de minerales y chatarra electrónica [26]. En general, solamente en medio ácido usando TU se pueden disolver Au y Ag, y potenciales de +0.38 V, reacciones II.24 y II.25.





Se ha descrito que el producto de la descomposición de TU, el DFM, desempeña un papel muy importante al actuar como oxidante en la disolución de oro; posteriormente, la TU, como ligante, forma un complejo acuoso con el oro o plata. Sin embargo, el DFM se descompone irreversiblemente en azufre elemental, provocando un consumo excesivo de TU.

Por lo que se han usado algunos aditivos además del SO₂ para estabilizar a la TU, tal como el sulfuro de hidrógeno, el Na₂S₂O₄, el Na₂S₂O₃ y, además, para acelerar la disolución, obteniendo resultados significativos. El disulfuro de formamidina (DFM) es un oxidante eficiente solamente a pH ácido de 1.7. [26].

La velocidad de disolución en medio sulfato es más rápida que en uno tipo nitrato o cloruro. Por ejemplo, se ha reportado que concentraciones de 0.04 M de TU, 0.05 M de ácido sulfúrico y 0.0075 M de hierro (III) pueden resultar favorables para la disolución de oro o plata [27]. Para la mejor extracción de oro contenido en un mineral de cuarzo, se necesita alrededor de 8 horas; esto es un consumo de 4 a 10 kg de TU por tonelada de mineral lixiviado y los elementos como el cobre (Cu), arsénico (As), antimonio (Sb) o plomo (Pb) no dificultan la disolución de oro con TU como sucedería en un sistema de lixiviación con cianuro. [27]

Durante la lixiviación de metales preciosos en soluciones de baja concentración de TU, se puede formar el complejo [Fe₃SO₄CS(NH₂)₂] con una constante de estabilidad Log β_m = 6.64 [27].

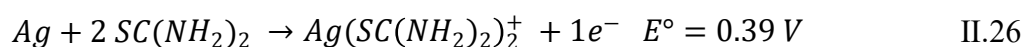
II.4 Agentes oxidantes en la tioureación

La cianuración es el principal proceso usado para lixiviar oro y plata de minerales y es la tecnología más competente; además, emplea reactivos relativamente económicos como la cal y el cianuro, no obstante, hay algunas desventajas que presenta este avance tecnológico que revoluciona a la metalurgia extractiva hace ya más de 120 años [28]

Estas son que los minerales con altos contenidos de cobre no son económicamente lixiviables con CN^- . Además, el costo de tratamiento de las soluciones residuales conteniendo CN^- es costoso. [29]

Aunado a esto, se tiene el agotamiento de los minerales que son lixiviables con cianuro, y las estrictas regulaciones ambientales han proporcionado a la investigación de nuevas tecnologías una de ellas es la tioureación. Las ventajas de esta son su efectividad en el procesamiento de minerales refractarios a la cianuración (sulfuros de cobre) y una rápida cinética de lixiviación.

La disolución de oro en una solución de tiourea es un proceso electroquímico y se debe hacer en un medio ácido, esto para asegurar la estabilidad de la tiourea y prevenir su degradación. El complejo Ag–Tiourea como indica la reacción II.26.

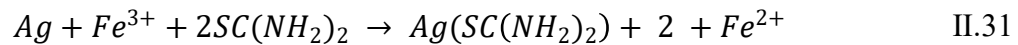
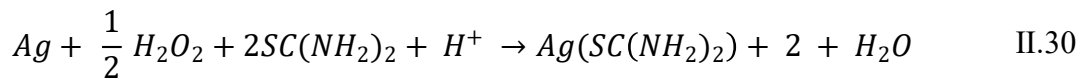


El complejo de Ag–tiourea es catiónico, mientras que el complejo Ag – cianuro es aniónico. La reacción es electroquímica y se involucran una serie de reacciones II.27, II.28, II.29.

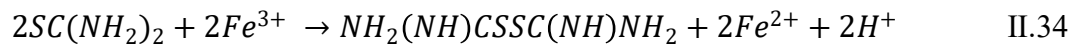
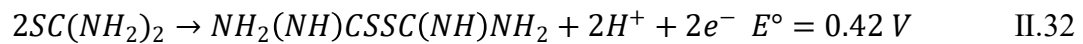




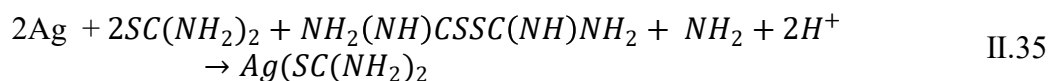
En el sistema de lixiviación de tiourea, el oxígeno no es un oxidante suficiente. Las reacciones totales en presencia de agentes oxidantes como el H_2O_2 y iones férricos, como indican las reacciones II.30 y II.31.



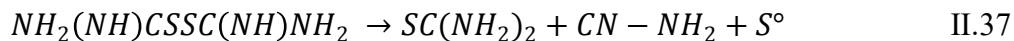
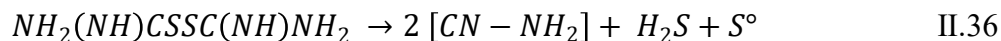
Sucede que la tiourea, en presencia de agentes oxidantes, reacciona por sí misma para convertirse en disulfuro de formamidina (DFM) como indican las reacciones II.32, II.33 y II.34 [29].



El mecanismo por el cual la tiourea se oxida al disulfuro de formamidina (DFM) aún no es claro; algunos estudios reportados aún están en debate. El DFM es un oxidante poderoso y tiene un papel importante en la lixiviación, reacción II.35 [29].



La primera etapa de la lixiviación con TU consiste en su oxidación a disulfuro de formamidina; la segunda etapa, la degradación irreversible de DFM a tiourea, azufre elemental, cianamida y varios productos contenidos de azufre, de acuerdo a las reacciones II.36 y II.37.



La presencia de azufre elemental en la pulpa causa la pasivación de las partículas de oro, inhibiendo la lixiviación; se sabe que la adición de SO₂ puede regenerar la tiourea del DFM. El SO₂ es un reductor del disulfuro de formamidina [23].

II.5 Efecto de la pirita en la lixiviación con TU

Los minerales refractarios que contienen metales preciosos Au, Ag además son portadores de grandes cantidades de sulfuros como la pirita. Esta situación motiva este estudio acerca de la influencia del sulfuro de hierro durante la lixiviación con tiourea. En la literatura se reporta que la minería de oro y plata es un negocio global y se lleva a cabo en todos los continentes excepto en la Antártida; hasta nuestros días se han extraído 190,000.00 toneladas de oro [23].

Esto conlleva que los minerales de alta ley se hayan agotado gradualmente y los minerales refractarios de Au y Ag representen alrededor de un tercio de la producción total de metales preciosos.

La naturaleza de estos minerales refractarios de Au y Ag (MRAu, Ag) causa que solo se recupere alrededor del 50 % de los metales preciosos mediante cianuración directa, requiriendo un pretratamiento para liberar los metales preciosos. Este consiste en calentar el mineral a altas temperaturas, causando la eliminación de azufre proveniente del sulfuro, en forma de dióxido de azufre gaseoso $\text{SO}_{2(g)}$, causando una contaminación severa durante el pretratamiento; también se reduce o elimina la materia carbonosa. [24]

La lixiviación con cianuro de este tipo de minerales, además de que podría necesitar pretratamiento. en una cianuración directa sin pretratamiento tiene debilidades inherentes, tales como un prolongado tiempo de lixiviación y la interferencia de metales no ferrosos y ferrosos; aunado a esto, la toxicidad que representa trabajar con cianuro, causando problemas ambientales y de salud si se descarga al drenaje arbitrariamente.

Por lo que los minerales localizados en los yacimientos actuales y las estrategias de protección ambiental han convertido el desarrollo de procesos de lixiviación de Au y Ag sin cianuro en un foco de investigación en la industria minera. Los procesos de lixiviación de

oro y plata que no utilizan al cianuro como agente lixivante son la tiourea, tiocianato, tiosulfato o con halógenos [29].

La lixiviación con tiourea se considera una alternativa adecuada para sustituir a la cianuración para la recuperación de Au y Ag debido a su baja toxicidad, alta selectividad, elevada cinética de reacción y relativamente fácil manejo de reactivos [25].

En muchos trabajos previos se han investigado las condiciones óptimas, el mecanismo, la termodinámica y la cinética de la lixiviación con tiourea [26]. Y se ha demostrado que esta es inestable durante la lixiviación y se produce un alto consumo de TU debido a reacciones de complejación, el hierro, autodescomposición, adsorción por partículas minerales o descomposición por oxidación; todas estas reacciones limitan las aplicaciones prácticas de esta tecnología [27].

Se han propuesto varias medidas preventivas para mejorar la estabilidad de la tiourea y reducir su consumo, añadiendo estabilizadores a la solución de tiourea, por ejemplo, SO_2 , Na_2SO_3 cristalina, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, así como también el lavado de los minerales con agua o con soluciones ácidas antes de la lixiviación con tiourea, así como el uso de las sales ferrosas para controlar el potencial del sistema de lixiviación con TU. [28]

Estos métodos reducen eficazmente el consumo de TU, lo que podría impulsar la aplicación industrial. En otro trabajo se indica que se ha investigado el aumento de la estabilidad de la TU mediante el control de las condiciones de reacción y la adición de un estabilizador. Sin embargo, se ha prestado menos atención a las impurezas presentes en los minerales refractarios de metales preciosos, las cuales pueden ser la pirita o materia carbonácea, por lo que se han planteado diversos pretratamientos como la oxidación biológica, la oxidación química, oxidación a presión, y tostación. No obstante, si bien estas medidas podrían mejorar la eficiencia de recuperación de oro, el consumo de TU sigue siendo elevado debido a las impurezas que permanecen, ya sea en las escorias o residuos del pretratamiento [28, 29, 30 y 31].

Los autores indican que investigar el efecto de los sulfuros metálicos en la estabilidad del sistema de TU es un tema importante. Por tal motivo, el tema central de este tema de investigación es llevar a cabo la lixiviación de un mineral conteniendo plata en un sistema con tiourea sin el uso de oxidante de sulfato férrico, y sustituyendo este por mineral de pirita natural como agente oxidante y estabilizador.

En un trabajo previo reportado en la literatura, se investigó sistemáticamente el efecto de la pirita en la estabilidad del sistema de TU en diferentes condiciones. Ellos encontraron que la velocidad de descomposición de la TU se acelera considerablemente en presencia de pirita en la recuperación de oro de sistemas de lixiviación con tiourea y en presencia de sulfato férrico [24].

II.6 Estudios previos de la lixiviación con TU

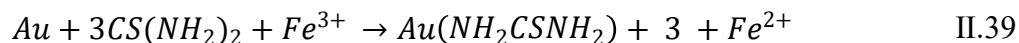
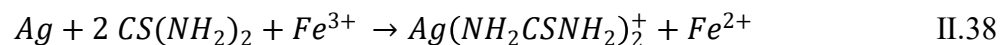
El principal obstáculo de la cianuración de minerales es su lenta velocidad de lixiviación y, además, se consume cianuro por la presencia de otros minerales metálicos que contienen cobre (Cu), zinc (Zn), mercurio (Hg), entre otros, sin olvidar la naturaleza tóxica de los compuestos de cianuro. [32]

En tanto la TU disuelve al oro y plata en soluciones ácidas y es el mejor posible sustituto del cianuro, el complejo que se forma durante la tioureación es $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ y $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2$ ambos complejos catiónicos (positivos) respecto a los complejos que se forman con el cianuro, que son aniónicos. [33 – 35]

El ion férrico Fe^{3+} acelera la velocidad de lixiviación y el ácido sulfúrico es más efectivo que el ácido nítrico y que el ácido clorhídrico. Además, la disolución de Au y Ag por ácido-tiourea es mucho más rápida que la cianuración.

Por tal razón, el uso de la tiourea o tiocarbamida para el tratamiento de minerales de oro y plata refractarios como agente lixivante es un reactivo interesante. El uso del sulfato

férrico como agente oxidante es su capacidad de ganar un electrón y pasar a hierro ferroso, como indican las reacciones II.38 y II.39 [36].



Comparado con la cianuración, la tiourea difiere en que tiene más altas velocidades de reacción y la posibilidad de extraer oro y plata asociados con minerales solubles en ácido [37]. Se reporta que la TU cuenta con alrededor de un 25 % más de lixiviación que el NaCN; la tiourea de oro y plata solamente se forma en presencia de un oxidante y es estable solamente en medio ácido ($\text{pH} < 2$), lo cual se relaciona con el costo porque se necesita equipo resistente al ácido [38].

A pesar de estas desventajas, el uso de tiourea como agente lixivante se puede emplear en la lixiviación por montones, lo cual no requiere costos adicionales para la implementación o para preparar equipos. Además, en algunos países el empleo del cianuro como agente lixivante se restringe y/o los permisos gubernamentales para su empleo son demasiados.

Debido a esto, el uso de reactivos alternos al cianuro es un campo de investigación en auge y que debe seguir siendo tratado para generar soluciones a las posibles problemáticas anteriormente descritas. [39, 40] Este proyecto de investigación propone el uso de pirita como agente estabilizador u oxidante durante la disolución de plata con tiourea, evaluando efectos como la concentración de tiourea, el pH y la cantidad de pirita.

Capítulo 3 Experimentación

III.1 Materiales y equipo

Para llevar a cabo el análisis de la disolución de metales preciosos de un mineral en un sistema de tiourea–pirita–agua, se usó un material sólido natural proveniente de las minas de la compañía Real del Monte y Pachuca S.A. de S. R. L. El mineral se trituró en una quebradora de quijada móvil marca Allis Mineral de laboratorio.

Además, el mineral se disminuyó de tamaño en un pulverizador de discos de laboratorio. Posteriormente, el sólido resultante fue tamizado en húmedo empleando una serie de tamices de la serie Tyler: –400 (–37 μm), # 400 (37 μm), # 325 (45 μm), # 270 (53 μm), # 200 (75 μm) y # 170 (90 μm) para separar las partículas más gruesas.

En general, para todas las pruebas se usó el mineral –37 μm . Este tamaño de partícula se analizó en su concentración de plata mediante digestación con agua regia; el análisis se hizo por triplicado. El agua regia se preparó con tres partes de HCl 36 – 46% y una de ácido nítrico HNO₃ 68 – 70%. Se agrega a la muestra 10 ml y se calienta a 150 °C, hasta sequedad, y después se agregan 10 mL más de agua regia y se deja hervir 10 minutos más, se enfría, se filtra y el líquido se recibió en un matraz aforado de 100 mL.

La solución obtenida se analizó en un espectrómetro de plasma por inducción acoplada ICP marca Perkin Elmer modelo Optima 3000 XL; los elementos analizados fueron plata, oro, cobre, hierro, plomo, arsénico, zinc y cobalto. Para la identificación de las fases mineralógicas cristalinas más abundantes en el mineral, se usó la técnica de caracterización de difracción de rayos X usando un difractómetro marca INEI modelo Equinox 2000. Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron en un intervalo 2θ de 15° a 90° usando una fuente de radiación con una longitud de onda $\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$ correspondiente al cobalto.

Las condiciones de operación del difractómetro se establecieron en una velocidad de barrido 2θ 2° min^{-1} , un contador de centelleo ejecutando barridos con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 0.6 segundos. Para la identificación de las fases presentes en el mineral se empleó el software Match! y la base de datos PDF2 del centro internacional de datos de difracción con sus siglas en inglés ICCD (International Centre For Diffraction Data).

La lixiviación del mineral argentífero de la CRMyP se efectuó en un reactor de vidrio (borosilicato) de 1 L de capacidad; la pulpa se mantuvo en agitación constante con un motor de agitación y una propela de cuatro aspas de un material inerte (teflón) a una velocidad constante de 700 RPM. Tanto el pH como el potencial óxido-reducción se midieron con un potenciómetro Thermo Scientific Orion 3 Star con un electrodo de vidrio de solución interna de KI 3.3 M.

El valor de ORP que se midió se expresó en referencia al electrodo estándar de hidrógeno con sus siglas en inglés SHE (Standard Hydrogen Electrode) mediante la adición de + 0.242 V al valor leído en el potenciómetro.

Para todas las pruebas experimentales se empleó agua desionizada y reactivos de grado analítico como tiourea (TU) $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ al 97 % marca Meyer, ácido sulfúrico H_2SO_4 al 98 % marca Fermont, hidróxidos de sodio NaOH al 98 % marca J. T. Baker y mineral de pirita malla 400 ($+37 \mu\text{m}$).

III.2 Procedimiento experimental

Previo a las pruebas de lixiviación en un sistema Ag–TU–pirita– H_2O , el mineral argentífero de la CRMyP se preparó químicamente y analizó en el ICP para determinar los elementos que acompañan al mineral, así como los valores más importantes que son el oro y la plata.

Para la lixiviación se empleó un volumen de 1 L de agua destilada, 10 gramos de mineral con un tamaño de partícula $-37 \mu\text{m}$; la pulpa se llevó a un pH de alrededor de 2.0 agregando solución concentrada de ácido sulfúrico. Posteriormente se añadió la cantidad correspondiente de TU para dar concentraciones de 0.0125, 0.025, 0.05, 0.08 y 0.1 M de manera independiente; a continuación, se ajustó el pH para iniciar la prueba de lixiviación en alrededor de $\text{pH} = 1.6$.

La pulpa se mantuvo en continua agitación durante el acondicionamiento de las características de lixiviación. Todas las pruebas de tioureación tuvieron una duración de 330 minutos, obteniendo una muestra representativa de la pulpa de lixiviación cada 30 minutos; así, los tiempos muestreados fueron: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 y 330 minutos.

En cada momento, la alícuota retirada del sistema se filtró y se analizó en la concentración de elementos antes mencionados haciendo uso del ICP. En cada tiempo de muestreo, se monitoreó el valor del pH y del ORP (V); este procedimiento se realizó para cada una de las pruebas efectuadas en este trabajo de investigación.

Los valores obtenidos en las lecturas de ICP se procesaron, graficaron y analizaron para su posterior descripción en la sección de los resultados. Las lecturas obtenidas en el ICP se procesaron de la siguiente manera:

En el caso de las digestiones en agua regia para conocer la concentración de cada elemento en la alimentación, los resultados obtenidos por triplicado se promediaron; este se convirtió de PPM (mg/L) lectura del equipo a %, Kg/Ton y g/Ton (mg/L).

La ecuación III.1 muestra la manera de calcular estos valores.

$$\% = \frac{\text{Lectura} * \text{Aforo} * D}{W \text{ muestra} * 10000} \quad \text{III.1}$$

Donde W muestra es el peso del mineral empleado en la digestación, alrededor de 1.0000 gramos; L es la lectura del equipo de ICP en mg/L; aforo es el primer volumen referencial; en este caso fue de 100 mL Este líquido conteniendo los metales en solución, es producto del ataque con agua regia después de la filtración ya aforo.

D es la dilución según fuera el caso; D = factor de dilución = Fd = Volumen del aforo / Volumen de la alícuota. El valor de 10000 es para unificar las unidades expresadas en la ecuación III.1.

En tanto, las lecturas obtenidas de las soluciones de lixiviación de cada una de las muestras tomadas se multiplicarán por el volumen en el reactor; cabe mencionar que en cada muestreo se tomaron 20 mL de pulpa que se filtraron. Este volumen se restó del total y se empleó para el cálculo del porcentaje de alimentación del elemento lixiviado en cada tiempo de lixiviación, es decir, la lectura * Volumen de solución dividido entre el peso de la muestra.

Cabe recordar que se emplearon 10 gramos de mineral para cada tioureación; finalmente, este valor obtenido se multiplicó por 100 y se divide entre los g/Ton o PPM alimentados de cada elemento contenido en el mineral argentífero de la CRMYP.

Por lo cual, los cálculos de porcentaje de tioureación, se consideran varios aspectos o características empleadas en la lixiviación de los metales en un sistema de TU–pirita–H₂O.

Capítulo 4 Resultados y discusión.

IV.1 Análisis de mineral

El mineral oxidado de apariencia amarillo claro se digestó con agua regia tal como se describió en la sección experimental; el análisis se realizó por triplicados y se obtuvieron las lecturas en ICP de la concentración de elementos como el cobalto (Co), arsénico (As), cobre (Cu), oro (Au), plata (Ag), zinc (Zn), plomo (Pb) y hierro (Fe). La tabla 4.1 presenta el promedio de las tres mediciones.

Tabla 4.1 Composición química y elemental de algunos de los metales presentes en el mineral.

Elemento	Lectura (mg/L)	Porcentage	Kg/ton	mg/ton; (PPM); g/ton
Co	0.1100	0.0011	0.0110	11.0
As	2.9203	0.0292	0.2920	292.0
Cu	3.6353	0.0364	0.3635	363.5
Au	0.0187	0.0002	0.0019	1.87
Ag	1.3190	0.0132	0.1319	131.9
Zn	0.6207	0.0062	0.0621	62.0
Pb	3.8400	0.0384	0.3840	384.0
Fe	3.9470	3.9470	39.4700	39,470.0

Se tiene que el mineral usado para las pruebas de lixiviación es uno típico de plata con ley de alrededor de 131.9 PPM (mg/L), conteniendo elementos no ferrosos como el Cu, Pb y Zn con concentraciones de 363.5, 384.0 y 62.0 mg/L respectivamente; las concentraciones son muy bajas para considerar un mineral de estos elementos, ya que su presencia en el

caso del Cu debe ser mayor a 0.5 % para considerarse un mineral de cobre y arriba del 8% para considerarse de plomo o de zinc; se observa que las concentraciones son muy por debajo de estos porcentajes.

El contenido de oro es relativamente escaso, alrededor de 1.8 PPM; además, se determinó química y cualitativamente el As, tal como para el Cu, Pb y Zn; este elemento es considerable, buena presencia, siendo su concentración de 292 mg/L. El metal más abundante es el hierro cuyo contenido es del 3.94%; cabe mencionar que, debido a la alta concentración de este elemento, se realizó una dilución tomando 1 mL de la solución concentrada, digerida, aforando y diluyendo en 100 mL. Las especies como el silicio, aluminio, potasio, sodio y calcio, no se identificaron por esta técnica.

En la naturaleza, uno de los minerales más comunes de plata es el sulfuro de plata, la argentita Ag_2S , y en gran número de situaciones se encuentra asociada a la pirita y otros sulfuros minerales como los de plomo (galena) o cobre (calcopirita). Sin embargo, la baja concentración de esos elementos en el mineral y la apariencia de este altamente oxidado, como se aprecia en la figura IV.1.



Figura IV.1 Apariencia física del mineral objeto de esta investigación.

Se considera que la plata se encuentra asociada a los óxidos como el cuarzo, lo que conduce a categorizar este mineral como uno con características refractarias. Donde la palabra refractario indica la dificultad para lixiviar con cianuro, este es uno de los principales motivos para explorar la lixiviación del mineral con métodos no convencionales, como el caso del uso del agente de lixiviación orgánico "La tiourea" a pH ácido y empleando pirita como especie propiciante para la liberación de electrones para oxidar a la TU a bis tiourea, el cual se ha descubierto en la literatura que es el agente de lixiviación de metales preciosos como la plata o el oro.

La figura IV.2 muestra el espectro de difracción de rayos X del mineral a lixiviar en un sistema de TU-H₂O-SO₄²⁻ y como oxidante a la pirita. El espectro resultante se identificó con una base de datos del ICDD Centro Internacional Para Los Datos De Difracción. (International Centre For Diffraction Data) con la carta PDF2, 96-901-5025 correspondiente a la fase cristalina cuarzo trigonal con ejes hexagonales, lo cual confirma la naturaleza estructural de este mineral de naturaleza refractaria, es decir, que contiene óxidos como el SiO₂.

Otra especie cristalina abundante presente en el mineral fue la Argentojarosita–hidronio jarosita; este es un hidroxisulfato de hierro y plata. Este mineral se forma por la oxidación de los sulfuros y el azufre tiende a formar sulfatos dando origen a la jarosita de plata. Las fases cristalinas de los sulfuros como la pirita, calcopirita, galena, o de arsénico como la arsenopirita o el sulfuro de zinc de la esfalerita no fueron detectadas debido a su escasa presencia y al límite de detección del equipo de DRX.

El mineral oxidado proveniente de los recursos minerales de la compañía Real Del Monte y Pachuca S.A. de S.R.L. es de naturaleza oxidada, con la mayor y abundante fase de cuarzo, así como la oxidación de los minerales metálicos a oxihidróxidos de hierro y plata como la jarosita.

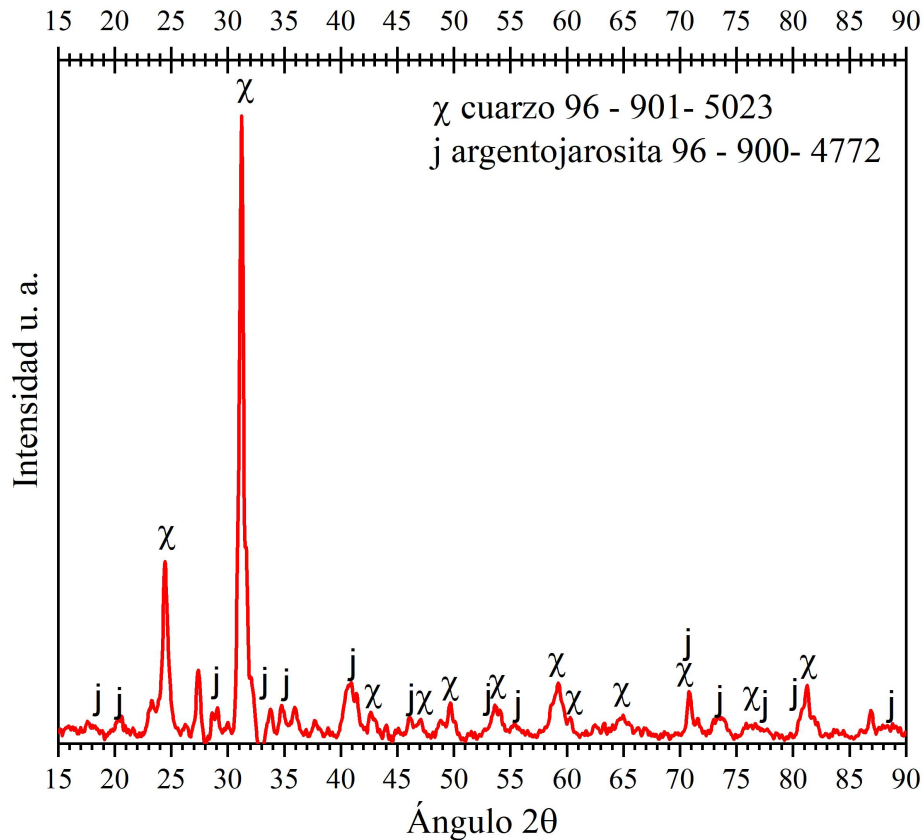


Figura IV.2 Espectro de difracción de rayos X del mineral a lixiviar.

Además, el mineral de pirita usado como medio oxidante de la TU también se caracterizó por DRX. La figura IV.3 muestra el espectro de rayos X donde se puede observar que el sulfuro de hierro es la única y mayoritaria fase de hierro identificada con el PDF 96-901-3070 de una pirita cúbica.

El pico más intenso de la pirita se ubicó en el 2026.44 con un plano cristalino [311] que corresponde con la intensidad del PDF de la pirita. Los picos que disminuyen su intensidad respecto al patrón de difracción de rayos X son los ubicados en 2θ ; 33.26, 38.62, 43.38, 55.70, y 69.81, con sus respectivos planos en [111], [200], [210], [220] y [222], respectivamente.

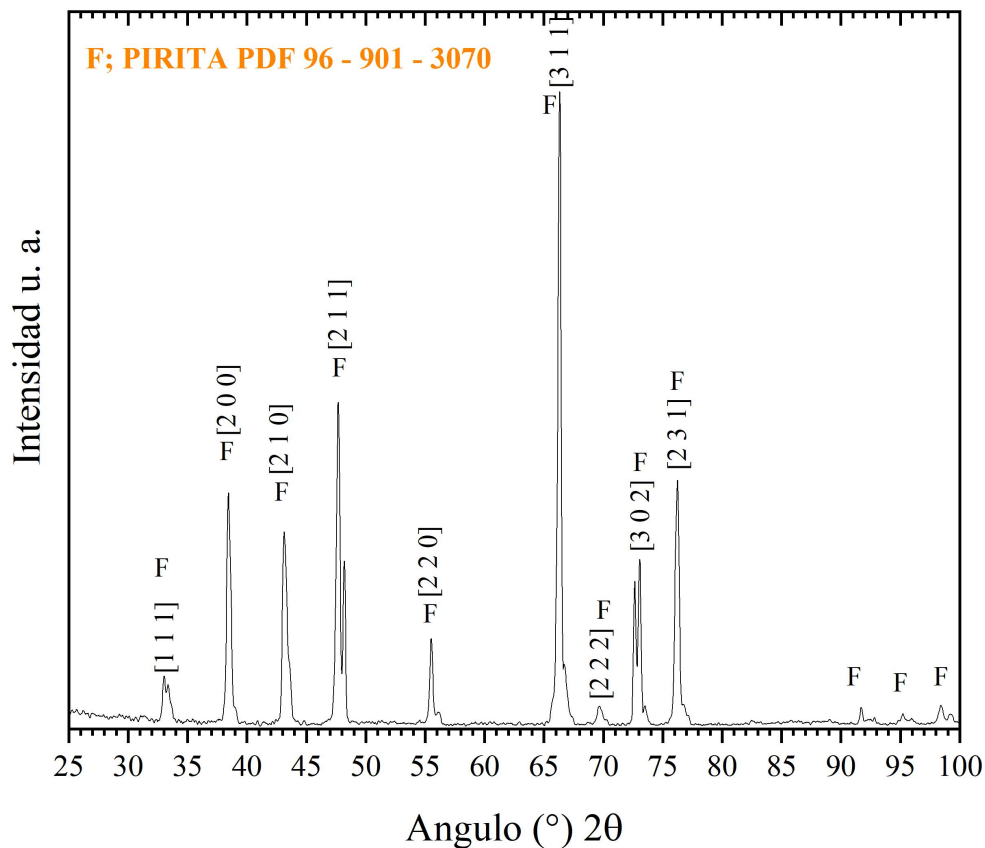


Figura IV. 3 Espectro de difracción de rayos X de la pirita usada como oxidante.

Además, el mineral de pirita usado como medio oxidante de la TU también se caracterizó por DRX. La figura IV.3 muestra el espectro de los rayos X donde se puede observar que el sulfuro de hierro es constante de una única y abundante fase de pirita identificada con el PDF 96-901-3070 de una pirita cúbica.

IV.II La influencia de la TU en la lixiviación

La tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (TU), además de ser un excelente agente de lixiviación de metales preciosos como la plata y el oro, se oxida a disulfuro de formamidina, responsable de la disolución de metales en esta sección del trabajo de tesis; en la primera fase se analizará la disolución de la plata, así como los metales que acompañan el mineral, excepto el oro ya que no fue detectado.

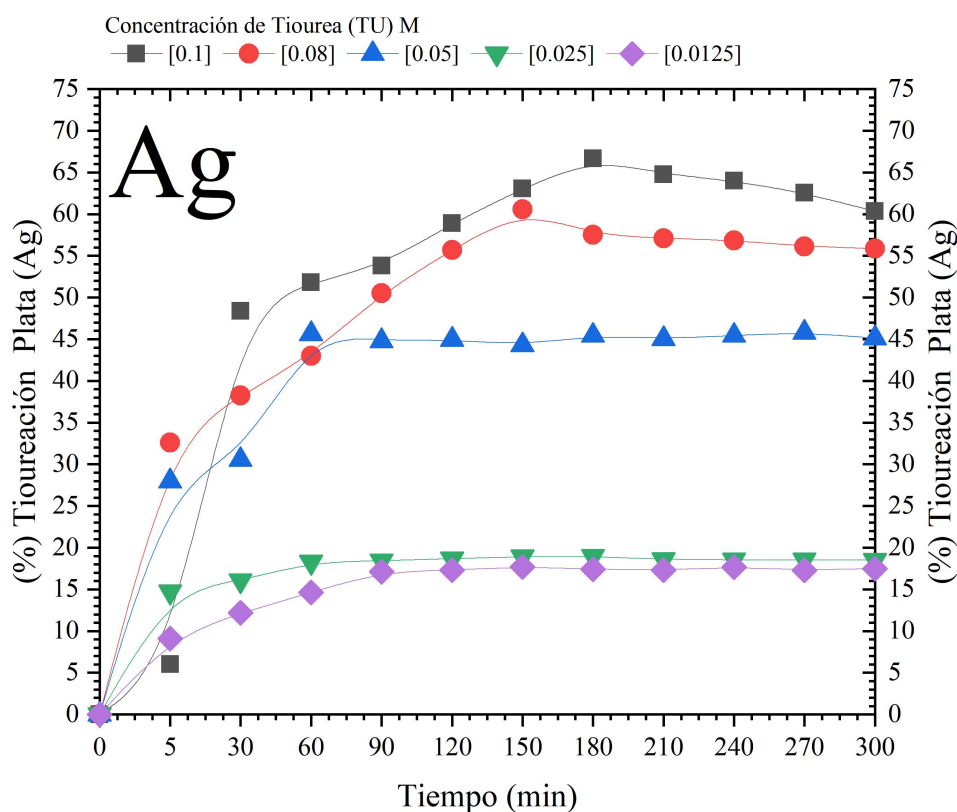


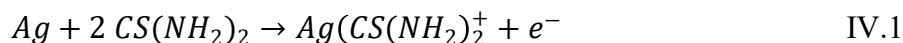
Figura IV.4 % Tioureación de la plata en función del tiempo en condiciones de pH 1.94, Eh + 0.524 V y 5 grs de pirita (FeS_2) en sistema Ag-TU- H^+ - FeS_2

La figura IV.4 muestra la curva de % de extracción de plata del mineral oxidado, esto para las diferentes concentraciones de TU evaluadas; de mayor a menor son 0.1 M, 0.08, 0.05,

0.025 y 0.0125 M de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, a pH inicial de $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{TU} + \text{Pirita} + \text{Mineral}$ igual a 5.2, 1.96, 1.85, y 1.94 respectivamente, y un potencial óxido–reducción (ORP, Oxidation Reduction Potential), el cual se expresó en relación al electrodo estándar SHE (Estándar Electrode Hydrogen) mediante la adición + 0.242 V.

El valor leído se le suma esta cantidad debido a la naturaleza química de la solución interna del electrodo de vidrio con sensor de temperatura y alambre de platino. De esta manera, en promedio de las sustancias que contienen H_2SO_4 , TU, pirita y mineral, el equipo de ORP detectó un valor de + 0.282 V; convertido a potencial de pulpa, se estableció un valor en + 0.524 V.

Se ha descrito en la literatura que la disolución oxidativa de metales preciosos en el medio acuoso con TU requiere la ayuda de oxidantes como el peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, sulfato de hierro III. En este trabajo de investigación se propone como medio innovador el uso de sulfuro de hierro FeS_2 pirita con la finalidad de la oxidación de tiourea a bis tiourea, reacción IV.1.



El potencial de pulpa reportado en la literatura coincide con el valor obtenido en previos estudios experimentales [9] como se observa en la figura IV.4.

La naturaleza física de este mineral considerado como refractario presenta serias dificultades para disolver los valores de metales preciosos oro y plata en solución de cianuro, esto debido a su asociación con la matriz de silicatos. En tanto, la disolución con tiourea muestra que la máxima extracción de plata se presenta con una concentración de TU del 0.1 M, un tiempo de disolución a 180 minutos y logrando el 66.7 % de lixiviación de plata; tiempos más prolongados tienden a disminuir la eficiencia de lixiviación, tal como se observa en la figura IV.4.

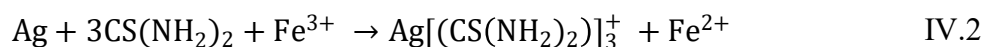
Menores concentraciones de TU no contribuyen a recuperar mayor cantidad de plata; por ejemplo, cuando se emplea 0.08 M de TU, la máxima recuperación se localiza a un tiempo de 150 min, siendo del 60.6 %. Con concentraciones menores de TU, se extrae del mineral sólido menores porcentajes de plata. Cabe recalcar que el mineral investigado contiene 131.9 gr/Ton de Ag.

Es decir, que en las mejores condiciones de lixiviación con TU 0.1 M, pH 1.94, se lixivian solamente 87.84 g/Ton. Esto en presencia de 5 gramos de pirita, y en ausencia del oxidante más empleado, que es el sulfato férrico.

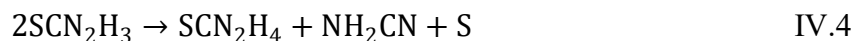
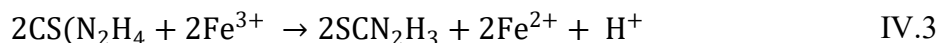
Los porcentajes más bajos de extracción se obtienen cuando se emplea 0.025 M y 0.125 M de TU, siendo el 17 % en promedio. Se ha descrito en la literatura que el empleo de sulfato de Fe (III) presenta las mejores velocidades de lixiviación, esto comparado con un sistema donde se emplean nitratos, cloruros.

De trabajos previos, presentan que en condiciones de 0.04 M de TU, 0.05 M de ácido sulfúrico y 0.0075 M de hierro (III), el oro se extrae de una matriz de cuarzo en un periodo de 8 horas [9]. Comparado con los resultados obtenidos en este trabajo experimental, en solo tres horas la extracción de plata alcanza el 66.6 %. Además, se ha mencionado que metales como el cobre, arsénico o antimonio no obstaculizan la disolución de la plata en comparación con el proceso de cianuración [9].

Se espera que el hierro de la pirita (Fe II) se oxide a Fe (III) y en medio ácido forme. $\text{Fe (III)SO}_4(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)^+$ $\text{Log } \beta_m = 6.64$ [9]. En base a los resultados, se encontró que la pirita puede ser un buen oxidante de la tiourea o bis tiourea. El mecanismo tradicional de lixiviación de plata con TU en medio ácido y con Fe^{3+} es como indica la siguiente reacción IV.2.



Durante el proceso se efectúa la oxidación de TU a disulfuro de formamidina (DFM); la reacción de esta especie no es estable en solución ácida y el DSF se descompone a TU y cianamida y azufre elemental en las reacciones IV.3 y IV.4 [41].



Estas reacciones se han observado en múltiples pruebas realizadas por previos investigadores y es una de las principales causas del porqué la TU no ha progresado hacia su uso en procesos piloto o industriales [18].

Cabe citar que en pruebas de tioureación en ausencia del ion férrico como sulfuro, no se aprecia la descomposición irreversible de la TU a DSF o cianamida o azufre elemental, lo cual es muy evidente en dichas pruebas, debido a que en las paredes de los recipientes que contienen a la TU y Fe (III) en solución, se forma una capa producto de su descomposición de color amarillo y blanco.

En las muestras obtenidas y en las paredes del reactor usadas en este proyecto de tesis no se detectó la presencia de la descomposición de la tiourea; esto representa un logro significativo y un avance del uso de la TU al siguiente nivel, que es la implementación del proceso en planta piloto.

El sistema de reacción TU–H₂O–Pirita–H⁺ conduce a la lixiviación de la plata en un 66.6 % en un tiempo de 3 horas a pH 1.94, un potencial de pulpa de + 0.524 V y sin la descomposición de la TU a los productos como la cianamida o azufre elemental. En comparación con la cianuración, esta metodología tiene las ventajas del tiempo de

lixiviación, el cual se acorta significativamente de un tiempo mayor a 24 horas que se tiene en cianuración a un tiempo de 3 horas con tioureación. Además, este proceso es ventajoso debido a que se pueden procesar minerales refractarios a la cianuración, tales como los sulfosales de plata y plomo, así como minerales de una matriz de cuarzo. Por lo cual este sistema de lixiviación $\text{Ag} - \text{TU} - \text{H}^+ - \text{FeS}_2$ no genera la descomposición de la TU.

Sin embargo, la extracción de plata del mineral refractario no alcanza valores mayores al 90 % por lo que, si la TU no se descompone a cianamida y azufre elemental, está TU existe como tal porque no extrae mayor cantidad de plata, y esto se puede atribuir a la tioureación de elementos que acompañan al mineral, tal como el arsénico, el cual, debido a su naturaleza del mineral y debido a que es una fase muy común en los sulfuros minerales, la arsenopirita es la fuente de arsénico en fase acuosa.

La figura IV.5 muestra las curvas de disolución de arsénico en función del tiempo y para una amplia variedad de concentraciones de TU. El As se encuentra en solución máximo en un 8.65 %; esto es, de 292 g/Ton de As presentes en el mineral, solo se disuelven 25.25 g/Ton en un tiempo de 5 horas. Esto es respecto a la plata; el As se disuelve 3.47 veces menos.

En cuestión de selectividad y respecto al arsénico, la disolución de la plata en un medio con $\text{TU} - \text{H}^+ - \text{FeS}_2$ es más selectiva, sin embargo, la TU no solo se enfoca en disolver la plata, sino además el As consume tiourea, lo cual lo convierte en un elemento tiouracida.

Las curvas mostradas en la figura IV.5 presentan un comportamiento particular de curvas de "S", donde la velocidad de reacción cuenta con un periodo de inicio de la disolución con escasos valores de arsénico en solución donde, pasado un tiempo de inducción o de acondicionamiento, la disolución de As aumenta progresivamente con el tiempo, presentando grandes avances de la cantidad de arsénico en la solución para posteriormente

alcanzar un tiempo de estabilización donde ya la extracción de arsénico del mineral no aumenta significativamente, tal como se observa en la figura IV.5.

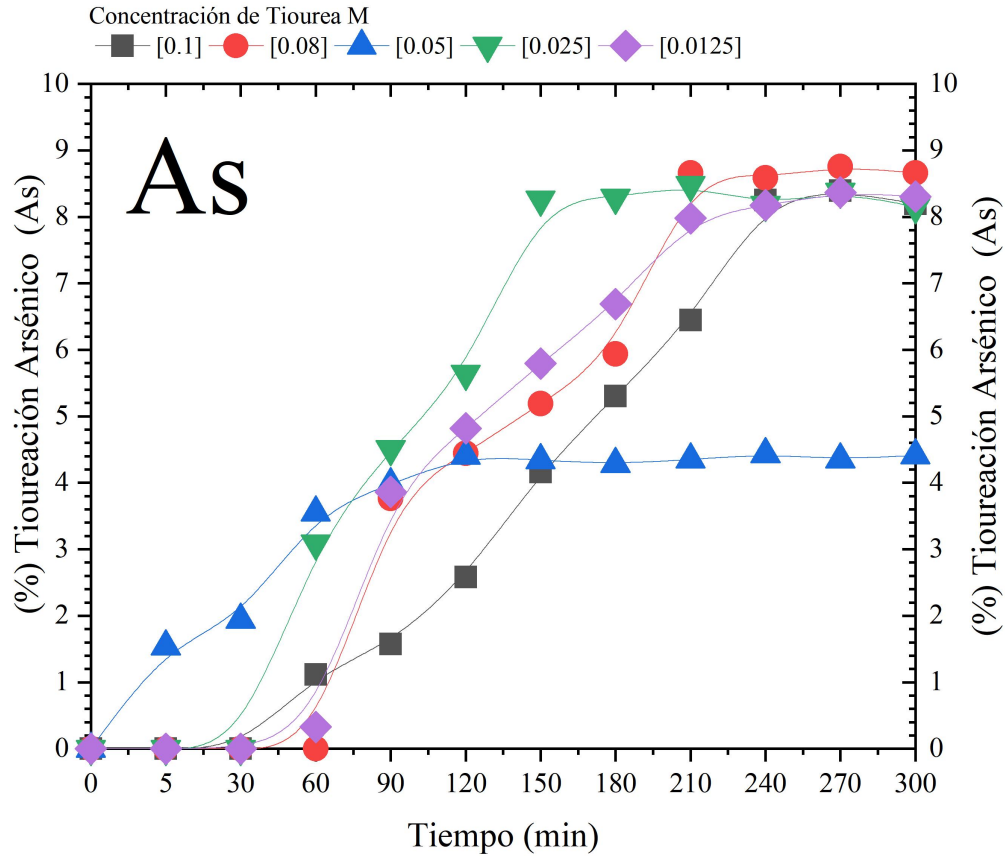


Figura IV.5 % de tioureación de arsénico en función del tiempo en sistema As-TU-H⁺-FeS₂

La pirita ayuda a estabilizar la oxidación de tiourea; en esta experimentación no se detectó la descomposición del DFM. Otros investigadores han empleado aniones tales como el ion sulfato, hexametáfosfato de sodio y orgánicos como el lignosulfonato de sodio y aminoácidos para prevenir o disminuir el consumo de tiourea [42, 43].

Durante la lixiviación de plata con tiourea en un sistema Ag-TU-H^+ -pirita, no solo se disolvió a este metal precioso, sino además otros iones metálicos como el cobre. La figura IV.6 muestra el comportamiento de la lixiviación de este metal en la pulpa con tiourea.

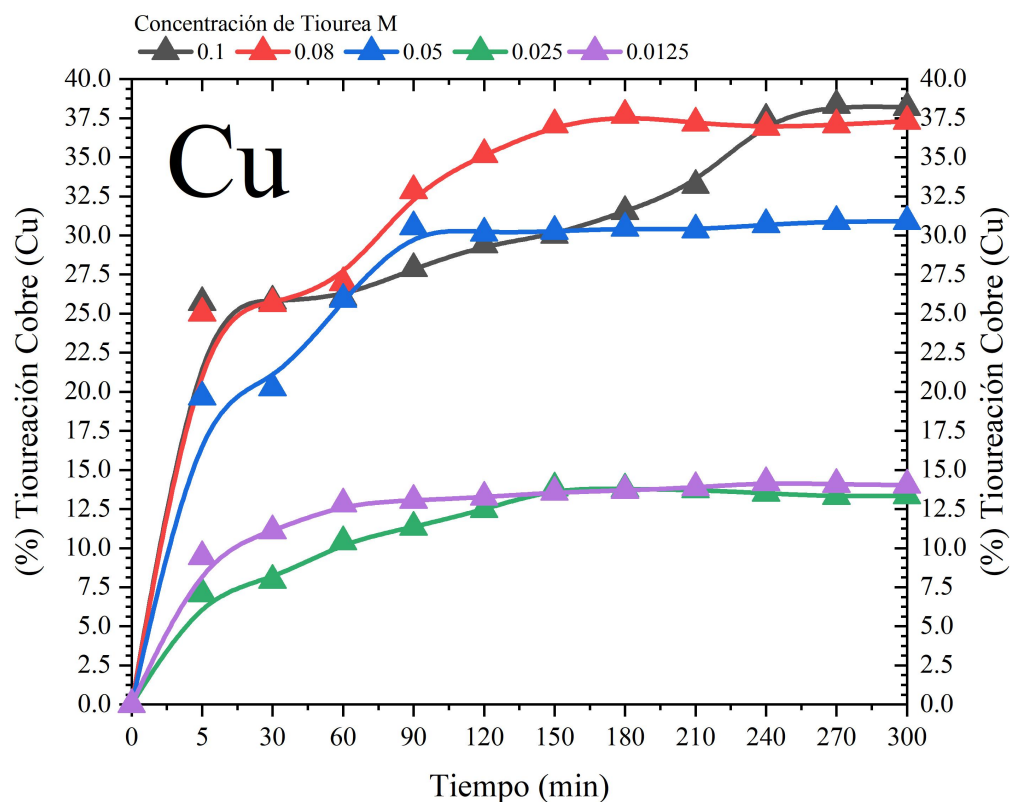


Figura IV.6 % de tioureación del cobre en función del tiempo en sistema Cu-TU-H^+ - FeS_2

Esta figura muestra el comportamiento de la lixiviación de Cu en el sistema $\text{TU-H}_2\text{O-H}^+$ - FeS_2 ; se observa, así como para la plata, en el caso del cobre las concentraciones de 0.1 M y 0.08 M de TU mejor disolución. A las 5 horas de experimentación, se obtiene alrededor del 37.5 %, es decir, 136.3 g/Ton de cobre se disuelven; en otras palabras, el cobre se disuelve en mayor proporción respecto a la plata, la cual con su máximo % de recuperación, se lixivía 87.8 g/Ton, es decir, el cobre se disuelve 1.56 veces más que la plata.

La disolución de metales como el arsénico o el cobre consume tiourea y es una de las razones de la baja recuperación de plata. En la literatura se menciona que para obtener una velocidad de lixiviación significativa se requiere un oxidante; en el presente trabajo de tesis, como agente generador de electrones, se usaron partículas de pirita de la malla 400.

Autores previos indican que los oxidantes más estudiados son el peróxido de hidrógeno y el sulfato férrico (Fe III), y se usan en altas concentraciones; sin embargo, los oxidantes utilizados en la disolución de plata, en soluciones ácidas, también oxidan a la TU, siendo el primer producto de la descomposición el disulfuro de formamidina, que se forma lentamente en presencia de iones férricos [23, 24]. Esta descomposición es otra razón del alto consumo de TU durante la lixiviación. Concentraciones menores a 0.06 M de TU generan una baja velocidad de lixiviación, obteniendo recuperaciones de 14.1 % w/w, 13.3 % w/w y 30.6 % w/w para las concentraciones de 0.05 M, 0.025 M y 0.0125 M, respectivamente.

Además de la plata, el arsénico y el cobre, se determinó que el zinc en solución resultó de la formación de complejos acuosos de Zn con tiourea en medio ácido y con agente oxidante de pirita.

La figura IV.7 presenta las curvas de lixiviación en función del tiempo; se puede observar como característica particular de este elemento que en escasos minutos (30 minutos) y para las concentraciones de 0.1 M y 0.0125 M, se alcanza prácticamente la máxima disolución de zinc y esta no cambia con el incremento del tiempo de lixiviación. Una vez alcanzada la máxima extracción de zinc, esta se mantiene constante en todo el tiempo de lixiviación (5 horas), tal como se observa en la figura IV.7.

De esta manera, 43.4 g/Ton de zinc se disuelven de un total de 62 mg/L. Así también se observa que, conforme disminuye la concentración de tiourea (TU), la velocidad de extracción del zinc disminuye, obteniendo el 24 % w/w para una concentración de 0.0125

M. De estos resultados se puede destacar que la máxima disolución de plata se ve influenciada por las concentraciones de TU.

Previos estudios mencionan que el proceso de extracción de plata (Ag) con tiourea presenta una variedad de ventajas respecto al proceso de cianuración; la literatura indica mayor grado de selectividad, una elevada cinética de extracción, muy bajo impacto ambiental y fácil manejo de reactivos [43, 44]. Una ventaja descrita en la literatura sobre el cianuro es la disolución de plata de minerales refractarios. Sin embargo, de este estudio actual de tesis se encontró que la TU disuelve a una amplia variedad de metales como arsénico (As), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), hierro (Fe).

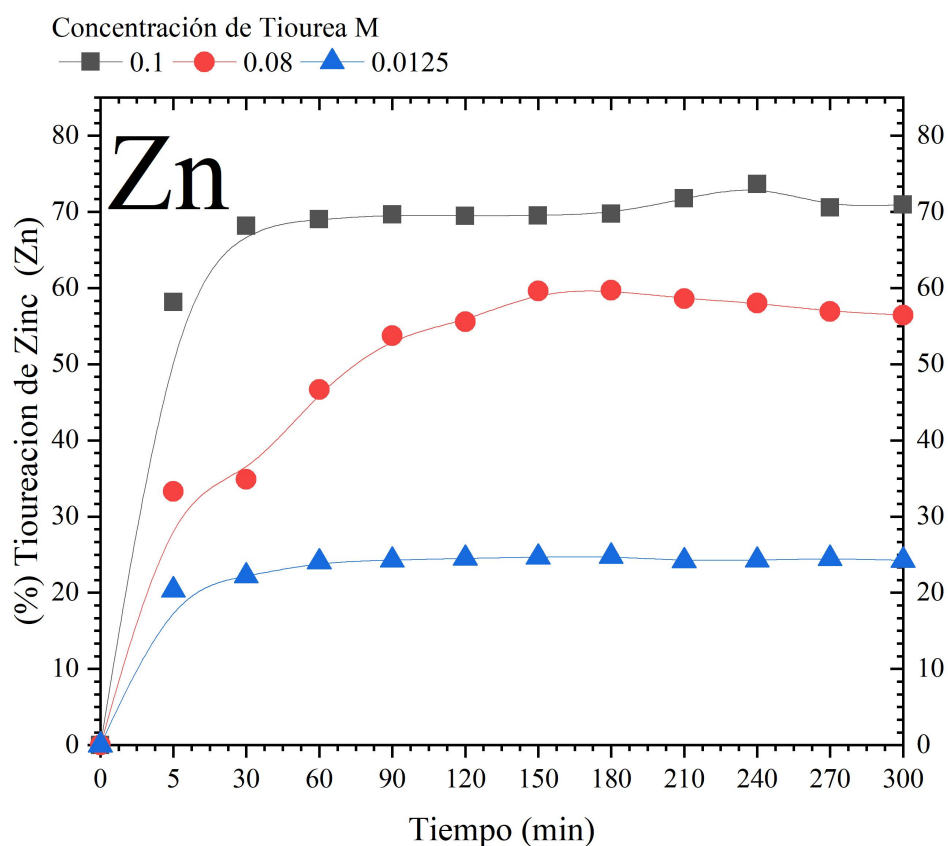


Figura IV.7 % de tioureación de zinc en función del tiempo en sistema Zn-TU-H⁺-FeS₂

Es decir, no es selectivo a la dilución exclusivamente de la plata; inclusive la disolución de Cu y Zn es mayor en cantidades de gr/Ton. Para la plata, se disolvieron 114 g/Ton, mientras que para el cobre, la máxima extracción es de 138 g/Ton; para el arsénico, la máxima extracción es de 26.3 g/Ton, mientras que para el zinc fue de 44 g/Ton.

Estos valores se obtuvieron empleando la máxima extracción del metal durante la tioureación y composición química del mineral de cabeza (alimentado). Así, por ejemplo, para el caso del cobre la tabla 4.1 muestra el grado de cobre Cu % w/w en el mineral alimentado y es de 363.5 g/Ton; este valor representa la máxima cantidad de cobre en solución de las pruebas de lixiviación.

Se detectó un porcentaje de disolución del cobre de 38.185 % así, haciendo el cálculo en la solución, la máxima cantidad de cobre disuelto en un tiempo de 5 horas fue 138.8 gr/Ton, lo que representa una mayor proporción respecto a la plata y al resto de los metales analizados en ICP.

La figura IV.8 presenta los resultados obtenidos de la tioureación de hierro; cabe citar que este elemento es el metal de mayor abundancia en el mineral, alrededor de 3.95 % del hidroxisulfato de hierro y plata argentojarosita, Se observa en la figura IV.8 el rápido incremento del hierro en solución, resultado de la complejación con la tiourea. Cabe recalcar que como medio oxidante se empleó pirita y representa un sólido que puede proporcionar hierro en solución resultado de la lixiviación, es decir, no se determinó cuánto hierro podría aportar la tioureación de pirita y cuánto hierro se disolvería de la jarosita.

Sin embargo, la máxima cantidad de hierro en solución se determinó en un 15 % cuando se emplea 0.1 M de tiourea en un tiempo de lixiviación de 5 horas. En el caso cuando se emplea 0.05 M de TU, aunque la extracción de hierro es el 14.7 %, 0.025 M y 0.0125 M de TU tienen una extracción de Fe en un tiempo de 150 minutos del 12.7 % de Fe. El hierro es

el elemento que la tiourea disuelve en mayor proporción; es decir, el 15 % máximo de extracción representa solo 5920 g/Ton.

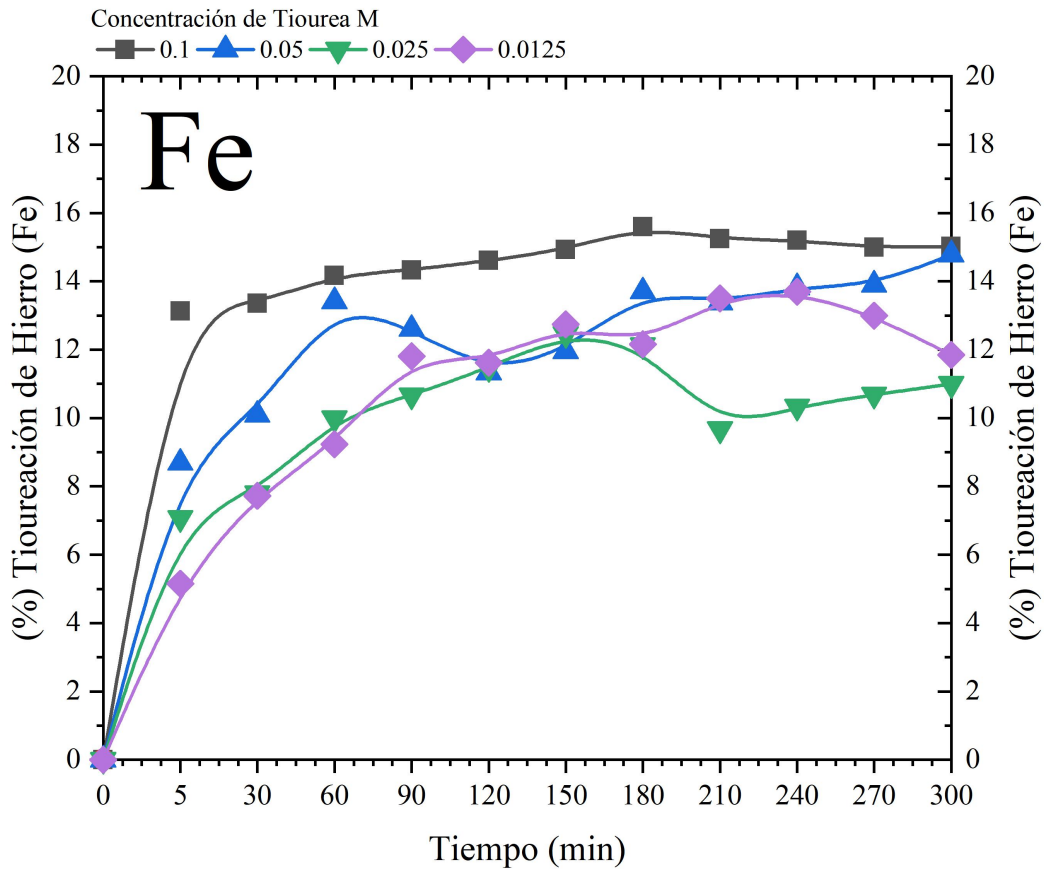


Figura IV.8 % de tioureación de hierro en función del tiempo en sistema Fe-TU-H⁺-FeS₂

La figura IV.9 muestra el comportamiento de la disolución de plomo con tiourea; no se observa un comportamiento lineal sino que la presencia de plomo en solución se comparte de manera dispersa. Sin embargo, el plomo se disuelve a bajas concentraciones de 0.025 M, alcanzando un % de extracción del 4 %, es decir, alrededor del 15.36 % gr/Ton de los metales presentes en el minera. El plomo fue el metal que menos se disolvió junto con el cobalto (Co).

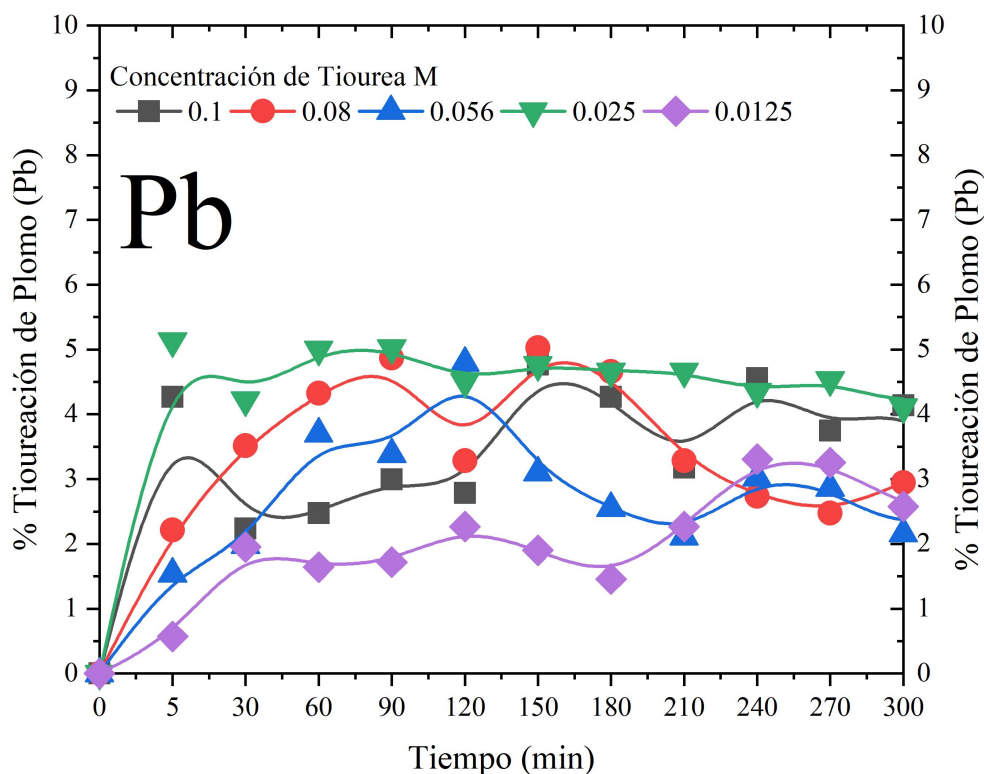


Figura IV.9 % de tioureación de plomo en función del tiempo en sistema Pb-TU-H⁺-FeS₂

La figura IV.10 presenta las curvas de extracción del metal cobalto. Se observa que el metal rápidamente se solubiliza por el efecto de la tiourea y el pH ácido. Así, cuando se emplean concentraciones molares de Tu de 0.05 M, la disolución de plomo en 5 minutos alcanza el 53 %, es decir, en un tiempo de 4 horas con 55 minutos, el cobalto incrementó su disolución en un 15 % v/v solamente.

Concentraciones de 0.1 M, 0.08 M, 0.025 M y 0.0125 M alcanzan un máximo de disolución en cinco minutos y, con el avance del tiempo, este tiende a disminuir, tal como se muestra en la figura IV.10.

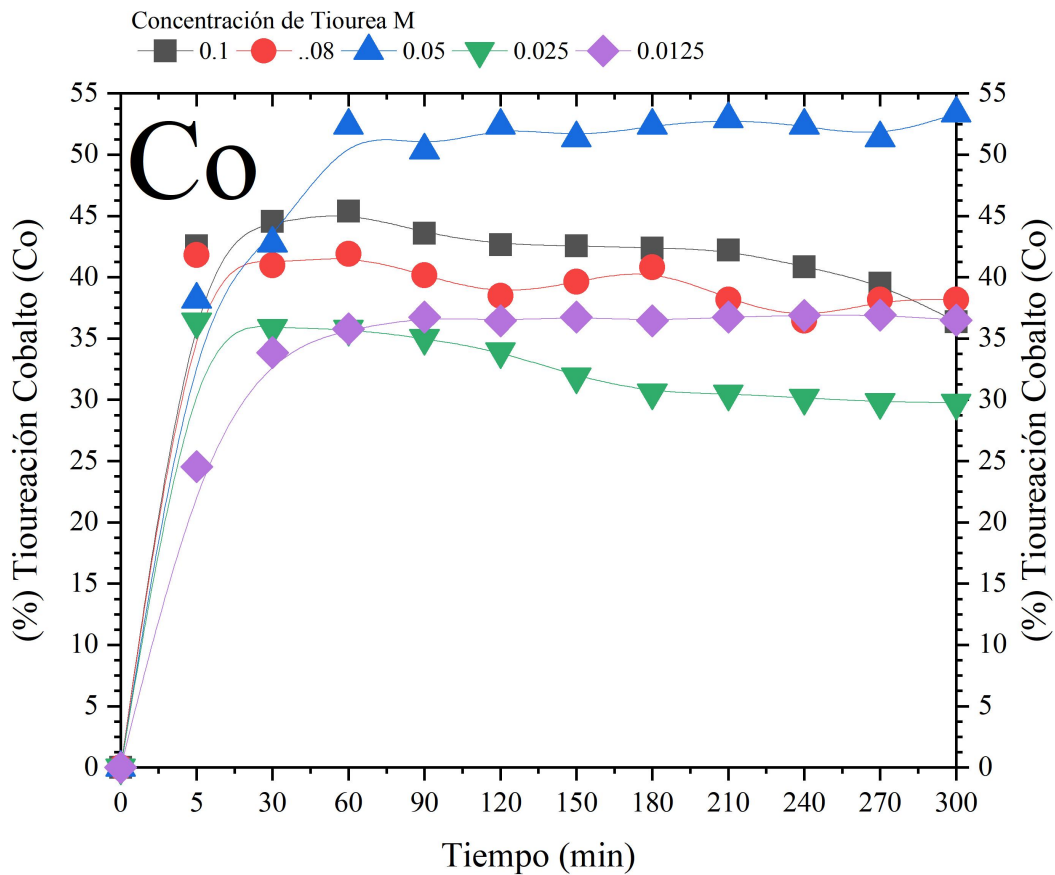


Figura IV.10 % de tioureação de plomo en función del tiempo en sistema Pb-TU-H⁺-FeS₂

IV.3 Efecto del pH de la pulpa en la tioureação

La figura IV.11 muestra las curvas de lixiviación de plata con tiourea en función del tiempo y del pH de la solución. Para todos los valores evaluados, la velocidad de lixiviación de la plata es elevada; siendo así, en 20 minutos de reacción, la plata se disuelve en significativas proporciones.

Por ejemplo, para un pH de 0.8, 1.0, 1.7 y 2.3, el % v/v de lixiviación de plata en 20 minutos de reacción es de alrededor del 72.02, 68.23, 57.61 y 64.44 % respectivamente. De

estos resultados se observa un rápido proceso de lixiviación; aunado a esto, a pH más ácido (0.8 y 1.0), la extracción de plata del mineral es notablemente mayor.

El pH ácido puede conducir a la descomposición de la tiourea y a la formación de otros compuestos, afectando la recuperación de oro y plata. En medio ácido, la tiourea forma complejos estables con la plata Ag $[CS(NH_2)_2]_2^+$ con un potencial del electrodo estándar de hidrógeno (SHE standard hydrogen electrode) de +0.35 V. En el caso de estas pruebas de investigación en esta tesis, como medio proveedor de electrones se empleó mineral de piritita en donde el ion ferroso se oxida y pierde un electrón, y forma ion férrico liberando un electrón como indica la reacción IV.4.

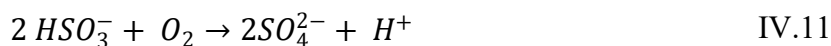
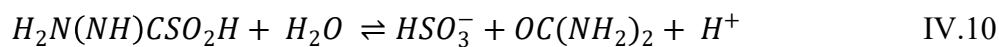
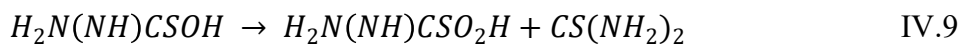
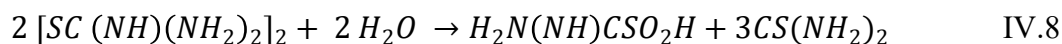
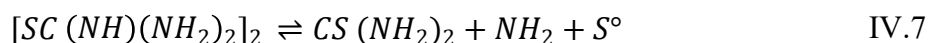
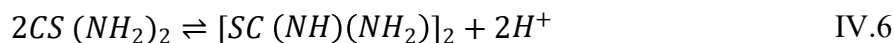
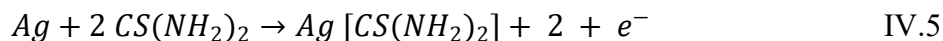


De las pruebas experimentales con piritita se observó que la tiourea no se descompone, de manera que no se observa la formación de azufre elemental; es decir, las muestras tomadas durante las pruebas y la solución de lixiviación se mantuvieron nítidas, no se observó la presencia de cianamida ni azufre elemental.

Este efecto de descomposición de la tiourea sucede en pruebas similares usando sal de sulfato férrico, donde este ion Fe (III) oxida significativamente a la tiourea, formando cianamida y azufre elemental [46]. Sin embargo, las reacciones de oxidación son necesarias durante la lixiviación, ya que la tiourea (TU) necesita oxidarse a disulfuro de formamidina (DFM); esta descomposición sucede a un potencial de +0.42 V y es irreversible.

Se ha mencionado previamente que el DFM también actúa como oxidante de la tiourea durante la lixiviación de plata, que después se descompone en un compuesto sulfúrico, cianamida y azufre elemental. En esta experimentación de esta tesis, la tiourea se mantuvo en la solución sin que se diera su descomposición.

El azufre producto de la descomposición puede formar ion sulfato; las reacciones que suceden son las siguientes IV.5, IV.6, IV.7, IV.8, IV.9, IV.10 e IV.11 [46].



Donde $[SC(NH)(NH_2)]_2$ es el disulfuro de formamidina; NH_2CN es cianamida, $CS(NH_2)_2$ es la tiourea, $H_2N(NH)CSO_2H$ es el ácido aminometasulfínico o ácido sulfínico de tiourea, $OC(NH_2)_2$ es la urea, y HSO_3^- es el ión bisulfito.

Se han utilizado previamente [18] algunos aditivos como agentes reductores o complejantes para reducir el consumo de tiourea indicando que al añadir SO_2 y Na_2SO_3 a la solución de

tiourea, el consumo se reduce; sin embargo, tanto el SO_2 como el Na_2SO_3 son perjudiciales para el medio ambiente porque se puede liberar SO_2 gaseoso y, en medio ácido, el Na_2SO_3 forma SO_2 gaseoso. [18] Por lo cual en esta tesis se emplea pirita como medio de proveer electrones al medio de reacción.

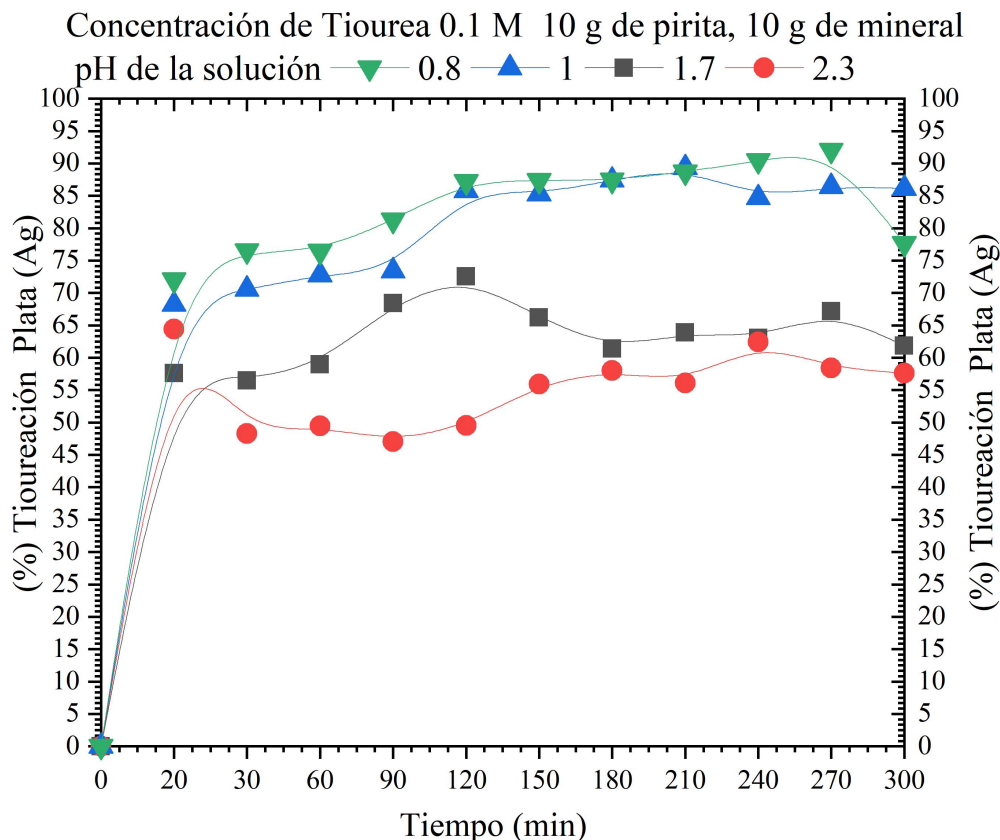


Figura IV.11 % tiourea de plata, efecto del pH, 0.1 M de tiourea, 10 g de pirita.

Previos trabajos de lixiviación con tiourea a pH 2.0, 25 °C, 0.08 M de TU, 0.04 M de $[\text{Fe}^{3+}]$ en 5 horas de reacción de un mineral de plata muestran resultados similares a los reportados en esta tesis de investigación; de la revisión bibliográfica se obtiene como máxima extracción alrededor del 80% [46].

En este trabajo experimental de tesis, cuando el pH es mayor a 2.3, las recuperaciones son menores, alcanzando un 58% de extracción de plata. Como se ha descrito previamente, la tiourea es un ligante orgánico de oro y plata y tiene una rápida cinética de lixiviación [47]. Tal como se reporta en los resultados de investigación de esta tesis, la extracción en solo 30 minutos es considerablemente alta; posteriormente, la reacción avanza lentamente, incrementando alrededor de un 20 % v/v de extracción en un lapso de cuatro horas con cuarenta minutos, como se observa en la figura IV.11.

De los resultados presentados en este apartado, variando el pH de disolución y en presencia de 10 g de mineral de pirita # 400, se encontró que el pH óptimo de lixiviación es el que se encuentra en mayor acidez; así 0.8 y 1.0 de pH son valores en los cuales se lixivía mayor cantidad de plata.

Tal como se encontró en este trabajo de tesis, la velocidad de lixiviación de plata es considerablemente alta; por ejemplo, se menciona en la literatura que la velocidad de lixiviación de plata con tiourea tiene la ventaja de ser rápida, de cuatro a cinco veces más rápida que con cianuro. Estas características son de la misma manera para minerales refractarios [48, 49].

Se ha visto anteriormente que la tiourea es estable en medio ácido y forma compuestos de coordinación con la plata en presencia de agentes oxidantes; en este caso, la pirita fungió como agente oxidante en lugar del ion férrico Fe (III).

La ventaja de usar pirita respecto al Fe (III), o al permanganato de potasio KMnO_4 , o al peróxido de hidrógeno, es evitar la descomposición de la tiourea en éter metílico de disulfuro y disulfuro de metilo compuestos más recientes que se describen en la literatura como productos de descomposición de la tiourea [48, 49]. Estos compuestos siguen descomponiéndose hasta formar sulfitos o azufre [50].

La rápida lixiviación de plata presentada en la figura IV.11 es resultado de un proceso electroquímico; se ha descrito en la literatura que la lixiviación de plata con tiourea es un proceso electroquímico de corrosión. El potencial previamente descrito en la literatura [48], es de +0.38 V y los factores que pueden influir en la reducción de este potencial son la concentración de tiourea, temperatura y concentración de oxidante.

En este trabajo de tesis se evaluaron algunos de ellos, por ejemplo, la concentración de tiourea (TU), el pH y la concentración del agente oxidante (pirita) [18]. Además, se ha descrito en la literatura que, a pesar de la rápida disolución de la TU sobre la plata, se tiene el problema de alta dosificación y fácil descomposición. [18, 48, 49] Se ha descrito que el rendimiento de la lixiviación de plata con tiourea se relaciona directamente con la electronegatividad del elemento químico coordinado [48, 49].

Por ejemplo, los elementos químicos con más alta electronegatividad tienen pobre capacidad de coordinación con la plata, mientras que los elementos químicos con más baja electronegatividad tienen más fuerte habilidad de coordinación con la plata [48, 51].

IV.4 Efecto de la proporción de pirita en la disolución

La figura IV.12 presenta los resultados obtenidos de la lixiviación de plata con 0.1 M de tiourea a pH 1.0, variando la cantidad de pirita durante la tioureaación. Se observa que a mayor cantidad de pirita, el % de extracción de plata incrementa notablemente; además, presenta una rápida extracción de plata, así a 30 minutos se alcanza el máximo de lixiviación y este se mantiene constantemente durante toda la experimentación (cinco horas).

Estos tiempos de máxima extracción indican que la óptima lixiviación de plata se obtiene máximo en una hora de reacción, por lo que mayores tiempos no conducen a aumentar la tioureaación de plata.

En comparación con el proceso de disolución con cianuro, la lixiviación de plata con tiourea es considerablemente más rápida, tomando en cuenta que en la cianuración el proceso puede completarse de 24 a 72 horas.

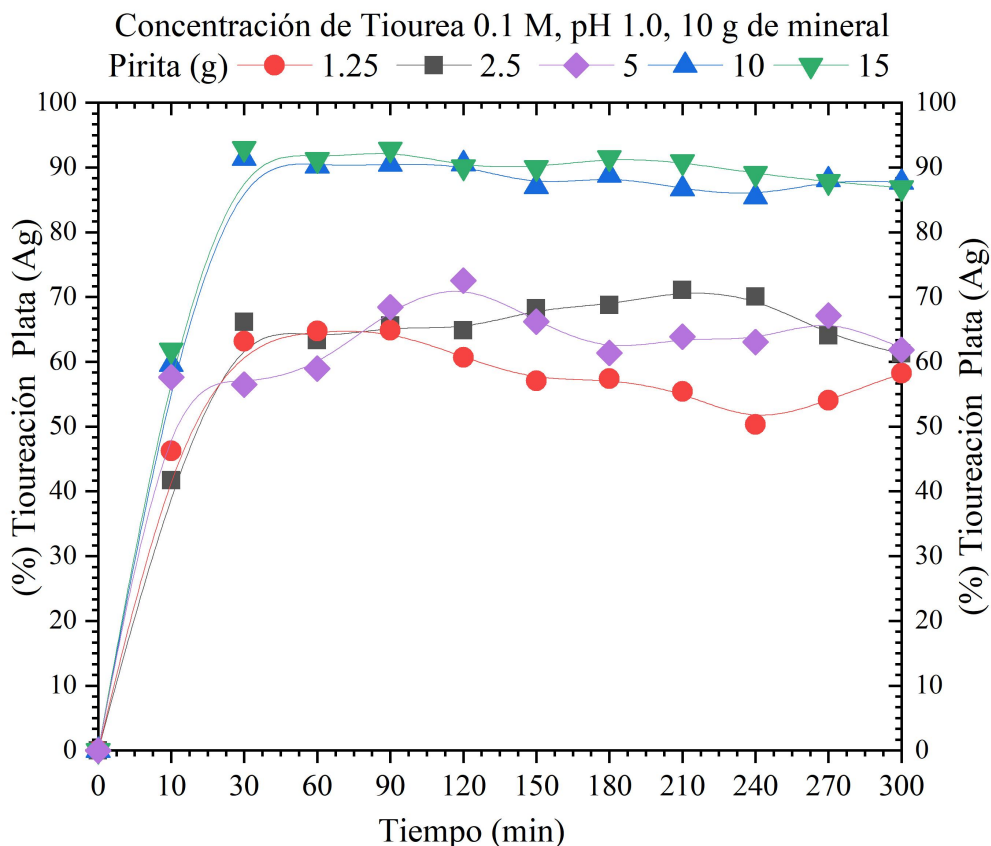


Figura IV.12 % Tioureaación de plata, Efecto del pH, 0.1 M de tiourea; pH 1.0 variando la cantidad de pirita.

La figura IV.12 muestra que el uso de 10 g y 15 g de pirita resulta de un proceso de lixiviación con buenos resultados de extracción de plata; sin embargo, el uso de 1.25, 2.5 y 5 g de pirita no logran superar alrededor del 66 % v/v de extracción de plata.

De investigaciones previas se ha reportado que el uso de agentes oxidantes, por ejemplo, ion férrico del sulfato de hierro III $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, el KMnO_4 o el H_2O_2 (peróxido de hidrógeno),

conducen a la descomposición de la tiourea primero a disulfuro de tiourea, ácido sulfónico, cianamida, urea y, finalmente, se forma azufre elemental. Esta descomposición no se observó en ninguna de las pruebas realizadas en este trabajo de tesis usando pirita como oxidante.

El consumo de tiourea, su descomposición y el precio más alto respecto al cianuro, así como el uso de un oxidante, son consideraciones que no han permitido emplear la tiourea en la lixiviación de plata y oro en escala industrial.

Junto a esto, como se reportó en el punto IV.2 de esta tesis, durante la tioureación de plata, además de solubilizar este metal, otra considerable cantidad de metales se lixivian, como el Cu, Fe, Zn, Pb, Co, As. La detección en solución de estos metales indica la complejación de la tiourea con estas especies, causará un mayor consumo de tiourea durante la tioureación de plata.

Sin embargo, la disolución de metales por el agente lixivante no solo es para la tiourea, sino además para el cianuro, donde los elementos que consumen cianuro y se complejan con los diversos metales se les conoce como elementos cianicidas.

De los resultados mostrados en las figuras IV.11 e IV.12, donde se evalúa el efecto del pH y de la concentración de pirita durante la tioureación de plata, y debido al incremento de la disolución con mayor pH ácido, por ejemplo, 0.8 y 1.0, y el uso de mayor cantidad de pirita, 5 g y 10 g, estas condiciones que reducen la oxidación y descomposición de la tiourea a disulfuro de formamida permiten con esto la mayor disolución de plata.

De los resultados encontrados se puede observar que la disolución de plata del mineral depende de factores como la concentración de tiourea, el pH y la proporción de pirita dentro del reactor de lixiviación; una combinación de estos parámetros conduce a aumentar sustancialmente la plata en solución complejada con el compuesto de bis tiourea catiónico.

Resultados similares se han reportado en la literatura, donde se ha obtenido el 99.8 % de lixiviación en un tiempo de una hora y usando 10 g/L de tiourea y 5 g/L de ion férrico como oxidante. [24]

En algunos trabajos se ha mencionado que el potencial redox para generar la máxima lixiviación se localiza entre +0.5 y +0.523 V vs el electrodo estándar de hidrógeno (SHE Standard Hydrogen Electrode). Similarmente, se ha descrito previamente que la tiourea disuelve en menor proporción los metales como el cobre, zinc, plomo, antimonio, arsénico en comparación con el cianuro. La tiourea tiene una más rápida cinética de disolución, no daña el medio ambiente y el más importante criterio del uso de la tiourea es que es preferente su uso para minerales de plata y de uso refractario [18].

La estabilidad de los compuestos tiourea-plata es limitada tanto en el pH como en potencial redox; los diagramas Eh-pH evidencian las zonas más importantes de estabilidad termodinámica del complejo acuoso catiónico de bis tiourea de plata $[Ag (CS(NH_2)_2)_3^+]$.

La figura IV:13 A) y B) muestra los diagramas de Eh – pH para la actividad química del ion plata de 1×10^{-2} , 1×10^{-4} , 1×10^{-6} M de plata y concentración de tiourea o activadores de tiourea de 1×10^{-1} y 1×10^{-2} . Esta actividad química se eligió de acuerdo con la concentración real de los rangos industriales, figura IV.14.

Cuando el sistema de lixiviación del metal precioso con tiourea no contiene oxidante, se obtiene un % de extracción de solamente el 20.5 % en ocho horas; la adición de oxidante, por ejemplo, el ion férrico, causa la disolución del metal en un 99.8 % en solo una hora de reacción [18]. Resultados similares se obtienen en el presente trabajo de investigación.

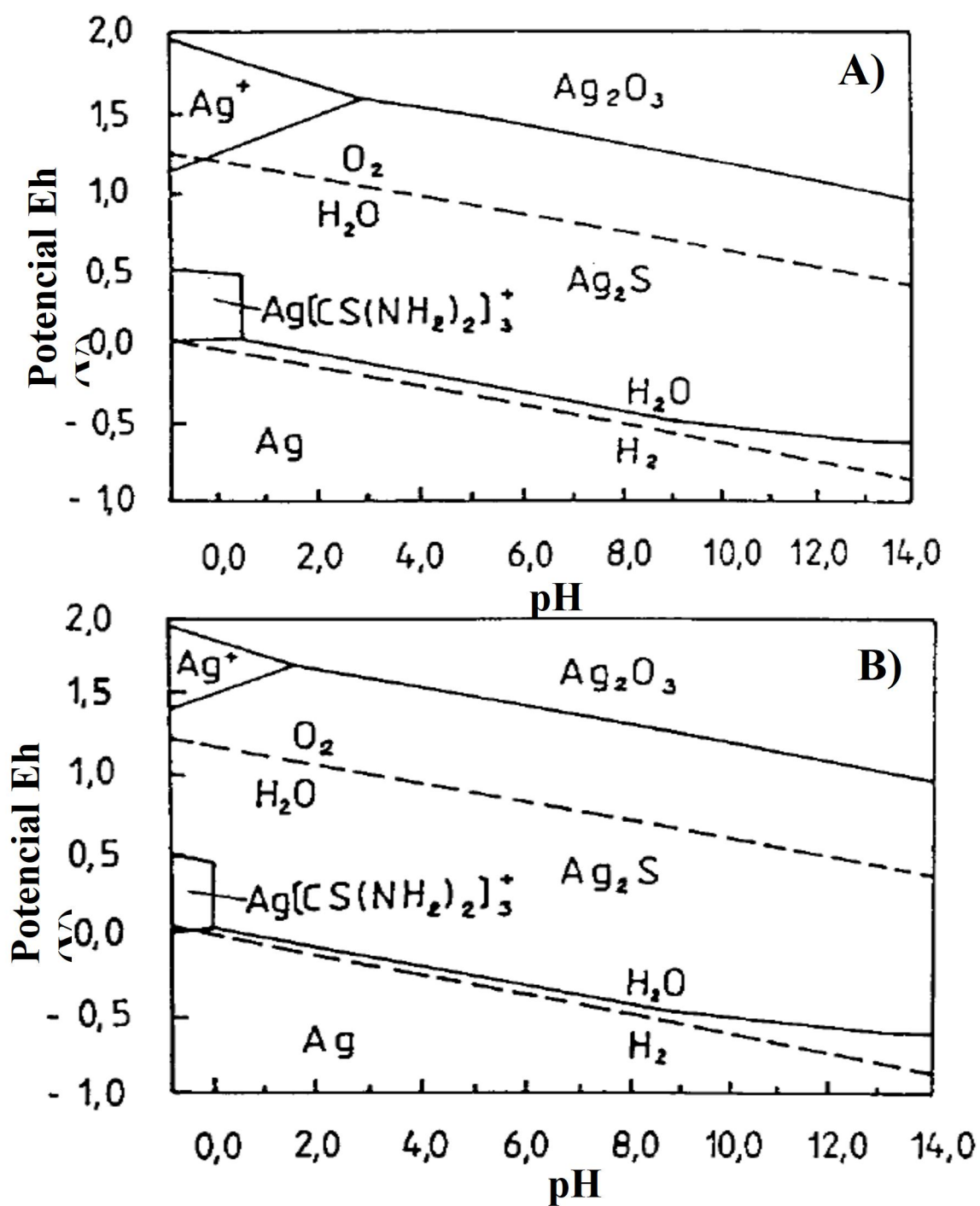


Figura IV.13 Áreas de estabilidad termodinámica de los compuestos de plata en un sistema conteniendo A) 1×10^{-2} M de tiourea; 1×10^{-6} M de iones plata. B) 1×10^{-2} M de tiourea; 1×10^{-4} M de iones plata.

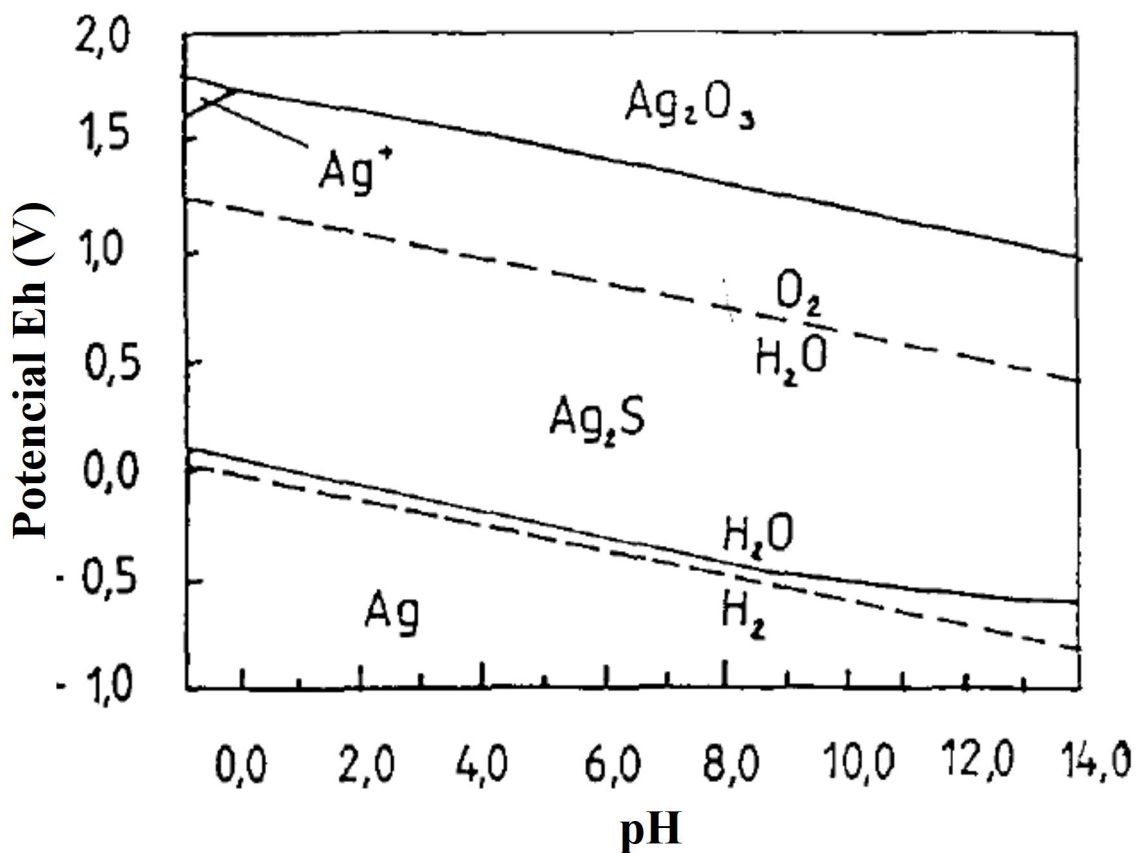


Figura IV.14 Áreas de estabilidad termodinámica de los compuestos de plata en un sistema conteniendo C) 1×10^{-2} M de tiourea; 1×10^{-2} iones plata.

El uso de 5 g/L de ion férrico conduce a lixiviar el metal en excelentes proporciones; cantidades mayores de ion férrico, por ejemplo, 8.0 g/L de Fe^{3+} , causan la disminución de la lixiviación del metal; en una hora se logra el 77.8 % de lixiviación. Es decir, concentraciones elevadas de oxidante, en este caso ion férrico resultan perjudiciales al proceso de tioureación [18].

Por lo cual en este trabajo de tesis resultó favorable llevar a cabo la lixiviación de plata con concentraciones de 0.1 M, 10 g/L de pirita #400, pH 1.0 y tiempos de reacción de 30 minutos para alcanzar una recuperación del 94 % v/v de plata.

Conclusiones

El mineral para lixiviación es uno típico oxidado, conteniendo fases mineralógicas como el cuarzo y la argentojarosita. El análisis químico indica que es un mineral conteniendo Ag 131.9 g/Ton, así como elementos minoritarios como Zn, 62 g/Ton, Co 11.0 g/Ton, Pb 384 g/Ton, Cu 365.5 g/Ton, As 292.0 g/Ton y Fe 3.95 %.

La tiourea en un medio ácido 1.6 disuelve, además de la plata, a metales que acompañan el mineral, tales como Co, Cu, As, Zn, Fe, Pb, principalmente, y la TU no es selectiva para la disolución de la plata; el grado de disolución de metales contenidos en el mineral oxidado refractario indica el siguiente comportamiento: Fe>Cu>Ag>Zn>As>Pb>Co.

La plata se extrajo en un 80.6 % debido al efecto del consumo de TU al disolver una amplia variedad de metales. Las condiciones óptimas de lixiviación para obtener el 66.6% de Ag en situación fueron PH 1.86, potencial de pulpa en volts + 0.527 V, 10 g de oxidante mineral de pirita # – 400 (–37 μ m).

El valor del pH durante la lixiviación de plata con tiourea es muy importante e influye notablemente tanto en la velocidad de lixiviación como en el porcentaje volumétrico de plata en solución o extraída del mineral y que ahora se encuentra como un complejo estable de tiourea de plata catiónico. El pH de óptimo para la mayor extracción de plata fue entre pH 1.0 y pH 0.8.

Esto es que la tiourea es más estable y puede oxidar y corroer de manera más importante a pH menores o iguales a 1.0, obteniendo % de recuperación de plata máximo del 89.3 % y en tiempos de 210 y 240 minutos respectivamente.

En la lixiviación de plata con tiourea, se determinó que la concentración donde se obtienen la mayor recuperación fue de 0.1 M de tiourea a pH 1.0. El proceso se beneficia

favorablemente con el empleo de 10 g/L y 15 g/L de pirita -400 (-37 μm) durante la lixiviación de plata con tiourea.

La tiourea es un proceso electroquímico y el aumento de superficies disponibles para la oxidación del hierro ferroso de la pirita a hierro férrico conduce a la participación de mayor proporción de electrones necesarios para la oxidación de tiourea a bis tiourea responsable de la disolución de lixiviación, formando un complejo catiónico de fórmula $\text{Ag} [\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ nombrado como bis tiourea de plata.

Bibliografía

- [1] Li, K., Li, Q., Zhang, Y., Yang, Y., & Jiang, T. (2024). Catalysis of chalcopyrite on thiourea oxidation by Fe^{3+} and the advantage of oxalate during thiourea leaching of gold. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 133, 246-254.
- [2] Li, K., Zhang, Y., Li, Q., Liu, X., Yang, Y., & Jiang, T. (2023). Role of foreign ions in the thiourea leaching of gold. *Minerals Engineering*, 202, 108265.
- [3] El Khoueiry, C., Giusti, F., Lelong, E., Arrachart, G., Nsouli, B., Karame, I., & Pellet-Rostaing, S. (2024). Thiourea resole polymers for recovery of noble element. *Hydrometallurgy*, 223, 106201.
- [4] Sahu, S., Rani Sahoo, P., Patel, S., & Mishra, B. K. (2011). Oxidation of thiourea and substituted thioureas: a review. *Journal of Sulfur Chemistry*, 32(2), 171-197.
- [5] Li, J., & Miller, J. D. (2007). Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy*, 89(3-4), 279-288.
- [6] Chen, W., Wu, T., Wei, S., Chen, Y., Shen, C., & Weng, L. (2025). Thiourea enhanced oxidase-like activity of $\text{CeO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ nanozyme for fluorescence/colorimetric detection of thiourea and glutathione. *Talanta*, 281, 126868.
- [7] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/thiourea> consultado en 24 marzo 2025
- [8] Kulenov, A. S., Andreev, A. I., PANIKOV, G., Kopanev, A. M., Belevantsev, V. I., & Fedorov, V. A. (1983). Formation of gold (I) thiourea complexes in aqueous solutions. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 28(9), 2418-2420.
- [9] Groenewald, T., & Jones, B. M. (1971). Determination of gold in solutions of thiourea. *Analytical Chemistry*, 43(12), 1689-1691.
- [10] Kazakov, V. P., & LAPSmN, A. (1964). and Peshchevitski, B. 1. Redox potential of the gold (I)-thiourea complex. *Russ. J. Inorg. Chem*, 9, 708-709.
- [11] Huyhua, J. C., Zegarra, C. R., & Gundiler, I. H. (1989). A comparative study of oxidants on gold and silver dissolution in acidic thiourea solutions. *Precious Metals'89*, 287-303.

- [12] Murthy, D.S.R., Kumar,V., Rao, K.V., 2003. Extraction of gold from an Indian low-grade refractory gold ore through physical beneficiation and thiourea leaching. *Hydrometallurgy* 68, 125–130.
- [13] Celik, H. (2004). Extraction of gold and silver from a Turkish gold ore through thiourea leaching. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 21(3), 144-148.
- [14] Gönen, N., Körpe, E., Yıldırım, M. E., & Selengil, U. Ğ. U. R. (2007). Leaching and CIL processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions. *Minerals engineering*, 20(6), 559-565.
- [15] Tanrıverdi, M., Mordoğan, H., & İpekoğlu, Ü. (2005). Leaching of Ovacık gold ore with cyanide, thiourea and thiosulphate. *Minerals Engineering*, 18(3), 363-365.
- [16] Fleming, C. A. (1987). The recovery of gold from thiourea leach liquors with activated carbon. In *Proceedings of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy* (pp. 259-277). Pergamon.
- [17] Zhang, H., Ritchie, I. M., & La Brooy, S. R. (2004). The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon. *Hydrometallurgy*, 72(3-4), 291-301.
- [18] Li, J., & Miller, J. D. (2006). A review of gold leaching in acid thiourea solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 27(3), 177-21.
- [19] Birloaga, I., Ippolito, N. M., & Vegliò, F. (2021). A Mobile Pilot Plant for the Recovery of Precious and Critical Raw Materials. In *New Business Models for the Reuse of Secondary Resources from WEEE: The FENIX Project* (pp. 49-63). Cham: Springer International Publishing.
- [20] Ray, D. A., Baniasadi, M., Graves, J. E., Greenwood, A., & Farnaud, S. (2022). Thiourea leaching: an update on a sustainable approach for gold recovery from E-waste. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 8(2), 597-612.
- [21] Ranjbar, R., Naderi, M., & Ghazitabar, A. (2017). Hydrochemically separation of gold from Copper Anode Slime by means of Thiourea solution. *Journal of Advanced Materials and Processing*, 5(1), 22-31.
- [22] Hiskey, J. B. (1984). Thiourea leaching of gold and silver—technology update and additional applications. *Minerals & Metallurgical Processing*, 1(3), 173-179.

- [23] Ubaldini, S., Fornari, P., Massidda, R., & Abbruzzese, C. (1998). An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy*, 48(1), 113-124.
- [24] Gašpar, V., Mejerovich, A. S., Meretukov, M. A., & Schmiedl, J. (1994). Practical application of potential-pH diagrams for Au-CS (NH₂)₂-H₂O and Ag-CS (NH₂)₂-H₂O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution. *Hydrometallurgy*, 34(3), 369-381.
- [25] Zheng, S., Wang, Y. Y., & Chai, L. Y. (2006). Research status and prospect of gold leaching in alkaline thiourea solution. *Minerals engineering*, 19(13), 1301-1306.
- [26] Chai, L., Okido, M., & Wei, W. (1999). Effect of Na₂SO₃ on electrochemical aspects of gold dissolution in alkaline thiourea solution. *Hydrometallurgy*, 53(3), 255-266.
- [27] Groenewald, T. (1976). The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea. *Hydrometallurgy*, 1(3), 277-290.
- [23] Lacoste-Bouchet, P., Deschênes, G., & Ghali, E. (1998). Thiourea leaching of a copper-gold ore using statistical design. *Hydrometallurgy*, 47(2-3), 189-203.
- [24] Qin, H., Guo, X. Y., Tian, Q. H., & Zhang, L. (2021). Recovery of gold from refractory gold ores: Effect of pyrite on the stability of the thiourea leaching system. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 28(6), 956-964.
- [25] Guo, Y., Guo, X., Wu, H., Li, S., Wang, G., Liu, X., ... & Wang, D. (2017). A novel bio-oxidation and two-step thiourea leaching method applied to a refractory gold concentrate. *Hydrometallurgy*, 171, 213-221.
- [26] Sasaki, K., Suyama, I., Aoki, Y., Konadu, K. T., Chuaicham, C., Miki, H., & Hirajima, T. (2023). Significance of Fe contents on the surface of the gold ores in gold leaching by thiourea and ethylene thiourea. *Minerals Engineering*, 191, 107957.
- [27] Fang, Z., & Muhammed, M. (1992). Leaching of precious metals from complex sulphide ores. On the chemistry of gold lixiviation by Thiourea. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 11(1-2), 39-60.
- [28] Deng, T. L., Liao, M. X., Wang, M. H., Chen, Y. W., & Belzile, N. (2001). Enhancement of gold extraction from biooxidation residues using an acidic sodium sulphite-thiourea system. *Minerals engineering*, 14(2), 263-268.

- [29] Qiu, X. B., Wen, J. K., Huang, S. T., Yang, H. Y., Liu, M. L., & Wu, B. (2017). New insights into the extraction of invisible gold in a low-grade high-sulfur Carlin-type gold concentrate by bio-pretreatment. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 24, 1104-1111.
- [30] Fleming, C. A. (2010). Basic iron sulfate—a potential killer in the processing of refractory gold concentrates by pressure oxidation. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 27(2), 81-88.
- [31] Li, Q., Ji, F. Z., Xu, B., Hu, J. J., Yang, Y. B., & Jiang, T. (2017). Consolidation mechanism of gold concentrates containing sulfur and carbon during oxygen-enriched air roasting. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 24, 386-392.
- [32] Chen, C. K., Lung, T. N., & Wan, C. C. (1980). A study of the leaching of gold and silver by acidthiourea. *Hydrometallurgy*, 5(2-3), 207-212.
- [33] Kai, T., Hagiwara, T., Haseba, H., & Takahashi, T. (1997). Reduction of thiourea consumption in gold extraction by acid thiourea solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(7), 2757-2759.
- [34] Groenewald, T. (1975). Electrochemical studies on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold (I) thiourea complex ions. *Journal of applied electrochemistry*, 5, 71-78.
- [35] Dutrizac, J. E. (1974). Ferric ion as a leaching medium. *Min. Sci. Eng.*, 6, 59-100.
- [36] Boboev, I. R., Selnitsin, R. S., Kholikov, T. A., & Sharipov, B. K. (2020). Technology of gold extraction from mature dumps by thiourea leaching. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 61, 257-264.
- [37] Örgül, S. and Atalay, Ü., Gold extraction from kaymaz gold ore by thiourea leaching, *Dev. Miner. Process.*, 2000, vol. 13, no. 6, pp. 22–28.
- [38] Erdenechimeg, D., Dorzh, D., & Enkhtuyaa, D. (2010). Some regularities of thiocarbamide gold dissolution process. *Vestn. Buryat. Gos. Univ. Khim. Fiz.*, (3), 52-56.
- [39] Whitehead, J.A., Zhang, J., McCluskey, A., and Lawrance, G.A., Comparative leaching of a sulfidic gold ore in ionic liquid and aqueous acid with thiourea and halides using Fe(III) or HSO₅⁻ oxidant, *Hydrometallurgy*, 2009 vol. 98, nos. 3–4, pp. 276–280

- [40] Olyaei, Y., Noparast, M., Tonkaboni, S. Z. S., Haghi, H., & Amini, A. (2019). Response of low-grade gold ore to cyanidation and thiourea leaching. *Particulate Science and Technology*, 37(1), 86-93.
- [41] Guo, X. Y., Zhang, L., Tian, Q. H., & Qin, H. (2020). Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea. *Hydrometallurgy*, 194, 105330.
- [42] Hilson, G., & Monhemius, A. J. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?. *Journal of Cleaner production*, 14(12-13), 1158-1167.
- [43] Ippolito, N. M., Birloaga, I., Ferella, F., Centofanti, M., & Vegliò, F. (2021). Preliminary study on gold recovery from high grade e-waste by thiourea leaching and electrowinning. *Minerals*, 11(3), 235.
- [44] Lee, H., Molstad, E., & Mishra, B. (2018). Recovery of gold and silver from secondary sources of electronic waste processing by thiourea leaching. *Jom*, 70, 1616-1621.
- [45] Li, J., Kou, J., Sun, C., Zhang, N., & Zhang, H. (2023). A review of environmentally friendly gold lixivants: Fundamentals, applications, and commonalities. *Minerals Engineering*, 197, 108074.
- [46] Li, K., Li, Q., Zhang, Y., Liu, X., Yang, Y., & Jiang, T. (2023). Improved thiourea leaching of gold from a gold ore using additives. *Hydrometallurgy*, 222, 106204.
- [47] Li, K., Li, Q., Zhang, Y., Yang, Y., & Jiang, T. (2024). Evaluating the catalytic effect of pyrite on thiourea leaching of gold in the absence and presence of citrate. *Journal of Molecular Liquids*, 399, 124385.
- [48] Öncel, M. S., Ince, M., & Bayramoğlu, M. (2005). Leaching of silver from solid waste using ultrasound assisted thiourea method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12(3), 237-242.
- [49] Örgül, S., & Atalay, Ü. (2002). Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore. *Hydrometallurgy*, 67(1-3), 71-77.
- [50] Perea, C. G., & Restrepo, O. J. (2018). Use of amino acids for gold dissolution. *Hydrometallurgy*, 177, 79-85.
- [51] Zhang, L., Xu, Z., 2016. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *J. Clean. Prod.* 127, 19–36.

