



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Lixiviación de oro con
tiourea, un paso para la
optimización del proceso.**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero de Minas y Metalurgista

P R E S E N T A

Joshua Emmanuel Fuentes Rubio

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Dandy Calla Choque



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2023

Agradecimientos

Agradezco a mis padres por el gran apoyo y cariño que se me han dado a lo largo de mis 25 años, a mis hermanos por ser parte importante de mi vida y a mis familiares por motivarme a continuar con mi formación académica.

A mis compañeros y amigos, a lo largo de las diferentes etapas me recuerdan que siempre se puede aprender de la gente que te rodea.

Al equipo del servicio social, por hacer que los fines de semana sean más relajados mientras trabajamos; con ello al Doctor Dandy, por permitirme formar parte de un gran equipo y desarrollar este proyecto de investigación, guiándome en todo momento.

A la Universidad, por conceder la opción de estudio desde el nivel bachillerato hasta este nivel de la licenciatura.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, por otorgarme la oportunidad de desarrollarme en sus laboratorios, pudiendo así complementar los conocimientos que obtuve en la Facultad de Ingeniería, a la cual, siempre estaré en deuda.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), “Lixiviación selectiva de cobre y plomo a partir de sulfuros en medio ácido con tiourea y otros agentes Orgánicos”.

Clave del proyecto: IA106221

Dedicatoria

A mis padres, José Armando y Ana María, mi es fuerza proviene del suyo. A mi familia, amigos y profesores, espero que la vida les retribuya lo buenas personas que han sido conmigo.

Índice

Agradecimientos	1
Dedicatoria	2
Índice	3
Índice de Figuras.....	5
Índice de Tablas.....	7
Resumen.....	8
1. Introducción	9
1.1. Pirometalurgia	11
1.2. Hidrometalurgia	11
1.2.1. Cianuración.....	12
1.2.2. Agentes lixiviantes alternativos al cianuro	15
2. Objetivos	16
2.1. Objetivo general	16
2.2. Objetivos específicos.....	16
3. Justificación	16
4. Antecedentes	17
4.1.1. Tiourea.....	17
4.1.1.1. Cuantificación de tiourea	18
4.2. Caracterización de minerales	18
4.2.1. Rayos X	18
4.2.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	19
4.3. Estudio electroquímico	20
4.4. Diseño experimental.....	21
4.4.1. Análisis de varianza (ANOVA).....	21
5. Desarrollo experimental	22
5.1. Caracterización del mineral	22
5.2. Estudio electroquímico	22
5.3. Sistema de lixiviación	23
5.3.1. Diseño experimental	24
5.3.2. Pruebas de lixiviación.....	25

6. Resultados	26
6.1. Caracterización del mineral	26
6.2. Estudio electroquímico	27
6.2.1. Sistema Tiourea-Agua.....	27
6.2.2. Sistema Tiourea-Oro-Agua.....	29
6.2.3. Sistema Tiourea-Plata-Agua	31
6.2.4. Sistema Tiourea-Férrico-Agua	33
6.3. Análisis estadístico (ANOVA)	35
6.4. Pruebas de lixiviación	43
6.4.1. Efecto pH	43
6.4.2. Efecto de la concentración de tiourea	47
6.4.3. Efecto de la relación S/L	50
Conclusiones.....	52
Recomendaciones.....	53
Referencias bibliográficas	54

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de predominancia para el sistema CN-Au-H ₂ O, 0.01 M CN ⁻ a 25 °C (Puigdomenech, 2004).....	13
Figura 2. Diagrama de distribución de especies para el sistema CN ⁻ -H ₂ O, 0.01 M CN ⁻ a 25°C (Puigdomenech, 2004).....	14
Figura 3. Diagrama de predominancia de los agentes lixiviantes para el oro y plata (Marsden and House, 2006).	15
Figura 4. Componentes del sistema de lixiviación.....	24
Figura 5. Voltamperometría cíclica para el sistema Tiourea-Agua a diferentes velocidades de barrido.	28
Figura 6. Dependencia de los picos de acuerdo con la velocidad de muestreo.....	28
Figura 7. Voltamperometría cíclica para el sistema Tiourea-Agua y Tiourea-Oro-Agua a diferentes velocidades de barrido.	29
Figura 8. Voltamperometría de la reacción Tiourea-Oro-Agua a diferentes velocidades de muestreo.....	30
Figura 9. Dependencia de los picos de la intensidad anódica y catódica de acuerdo con la velocidad de muestreo. Los datos fueron tomados de la Figura 8.....	31
Figura 10. Voltamperometría de la reacción Tiourea-Plata-Agua a diferentes velocidades de muestreo.....	32
Figura 11. Magnitud del amperaje de acuerdo con la velocidad de muestreo del sistema Tiourea-Plata-Agua.....	32
Figura 12. Voltamperometría del sistema Tiourea-Agua y Tiourea-Férrico-Agua a diferentes velocidades de muestreo.	33
Figura 13. Voltamperometría del sistema tiourea-férrico-agua a diferentes velocidades de muestreo.....	34
Figura 14. Magnitud del amperaje de acuerdo con la velocidad de muestreo.	34
Figura 15. Diagrama de cajas de los diferentes efectos principales del sistema.	36
Figura 16. Diagrama de cajas de las combinaciones de los factores.	38
Figura 17. Media ponderada respecto a los efectos principales	42
Figura 18. Recuperación de oro (%) a diferentes valores de pH a 25 °C y 600 rpm.....	44
Figura 19. El contenido de cobre en ppm de acuerdo con diferentes pH y tiempo de lixiviación (min), bajo condiciones de 25 °C y 600 RPM.....	44
Figura 20. Contenido de Fe en ppm de acuerdo con diferentes pH y tiempo de lixiviación (min), bajo condiciones de 25 °C y 600 RPM.....	45

Figura 21. Potenciales oxidación-reducción del sistema en diferentes pH de acuerdo con el tiempo, bajo condiciones de 25 °C y 600 RPM.	46
Figura 22. Porcentaje de tiourea libre a pH 1, 2, y 3 al finalizar la lixiviación a 25 °C y 600 RPM.	46
Figura 23. Recuperación de oro de acuerdo con el tiempo. En condiciones de pH 1 y 60 g/L de mineral, a diferentes concentraciones de tiourea.	47
Figura 24. Partes por millón de Fe en pH 1, con 60 g/L de mineral y variando la concentración de Tu de 5 a 10 g/L, a temperatura de 25 °C y 600 rpm.	47
Figura 25. Relación de Cu (ppm) de acuerdo con el tiempo, bajo condiciones de pH 1 y relación de 60 g/L de mineral, variando concentración Tu (5 y 10 g/L), a temperatura de 25 °C y 600 rpm.....	48
Figura 26. Potencial de óxido-reducción en mV de acuerdo con el tiempo en pH 1, relación de S/L de 60 g/L, variando la concentración de Tu, a temperatura de 25 °C y 600 rpm. ...	49
Figura 27. Porcentaje de tiourea libre en el sistema, pH 1. S/L de 60 g/L, variando la concentración de Tu.	49
Figura 28. Porcentaje de recuperación de oro y tiourea en el sistema, de acuerdo con la variación de la relación S/L.....	50
Figura 29. Concentración de Cu y Fe en ppm en el sistema, de acuerdo con la variación de las relaciones S/L.	51

Índice de Tablas

Tabla 1. Sistemas electroquímicos	23
Tabla 2. Tratamientos y niveles del sistema.	25
Tabla 3. Efectos a estudiar en las pruebas de lixiviación.....	26
Tabla 4. Composición de leyes del mineral de estudio.	27
Tabla 5. Análisis de varianza (ANOVA), Factores: A (Tiempo), B (relación S/L), Concentración de tiourea (C) y pH (D).	35
Tabla 6. Métricas estadísticas de los efectos de Tiempo, relación sólido/líquido, concentración de tiourea y pH.	37
Tabla 7. Yates resultantes de la combinación de los efectos en el sistema.	37
Tabla 8. Estadísticos descriptivos de los valores resultantes.....	39
Tabla 9. Tabla de efectos, contrastes respecto a la combinación.....	40
Tabla 10. Análisis de varianza.....	41
Tabla 11. Efectos principales estandarizados.....	41
Tabla 12. Valores de coeficientes.....	43

Resumen

La lixiviación de oro se realiza tradicionalmente con disoluciones de cianuro de sodio. Durante más de 100 años se ha utilizado este reactivo, el cual se dosifica cuidadosamente y se controla que los efluentes no lleven cianuro libre. Sin embargo, esta sustancia química es venenosa y representa siempre un riesgo en su manejo, por lo cual se ha planteado el uso de otros agentes lixiviantes, una alternativa es la tiourea, el cual es un compuesto de menor riesgo en comparación al cianuro, puede formar complejos estables con el oro en condiciones acidas.

En el presente proyecto se muestran los resultados de la lixiviación de oro con tiourea, en medio ácido por agitación mecánica. Para optimizar el proceso de experimentación se usó como base el diseño experimental fraccionado (2^{4-1}), con el objetivo de disminuir el gran número de pruebas sin perder la representatividad de la población. Los factores (tratamientos) que se evalúan son: la relación sólido/líquido (S/L), concentración de tiourea, tiempo de lixiviación y pH. Los parámetros de temperatura y velocidad de agitación se mantienen constantes durante la experimentación, 25°C y 600 rpm, respectivamente. Con el sistema estudiado es posible obtener recuperaciones de oro completas en un tiempo de 45 minutos variando el pH, relación S/L y concentración de tiourea.

1. Introducción

El oro es un metal inerte en soluciones ácidas y alcalinas, se le denomina un metal noble debido a su alta estabilidad y resistencia a la corrosión (Yannopoulos, 1991), ha tenido varios usos a través de la historia de la humanidad, algunos de ellos como metal valioso por sí mismo, ha sido considerado como tesoro de las civilizaciones antiguas y soporte de economías individuales o de naciones (Alonso, 1999). En México desde la época prehispánica, el oro fue un metal de gran importancia, de acuerdo con Óscar Moisés Torres Montúfar (historiador que obtuvo una mención honorífica en los Premios INAH) el gran señor mexica obsequiaba brazaletes y piezas de oro a los guerreros que sobresalían en batalla (Montúfar, 2017); pero conforme el paso de tiempo su uso cambia de ornamental a aplicación en el desarrollo de nuevo equipo .Actualmente la mayoría de los equipos electrónicos avanzados en algunos de sus componentes están constituidos con este metal, debido a que se prefiere por sus propiedades físicas y químicas sobre las de otros metales.

Siglos atrás el oro era recuperado fácilmente por encontrarse en forma libre como pepitas de oro, pero la explotación masiva de este metal en los años recientes ha incrementado su dificultad en la recuperación debido a que ya no es común encontrar los yacimientos con oro libre (placer), sino suele encontrarse en tamaños de grano fino, donde en términos generales, la ley del mineral (cantidad o proporción del elemento por unidad de masa) ronda en algunos gramos de oro por tonelada. Por este motivo las técnicas y métodos para su recuperación han sido motivo de análisis en relación con las condiciones de cada época y región, por ello el desarrollo de la metalurgia para la obtención de oro es un tema destacable para continuar con el aprovechamiento de este metal.

México ha sido el principal productor de plata a nivel global por más de 10 años consecutivos, se ubica entre las primeras 10 posiciones en la producción mundial de 17 minerales, incluyendo el segundo en fluorita, tercero en celestita y wollastonita, sexto en zinc, séptimo en sal, octavo en cobre y noveno en oro (Secretaría de Economía, 2022) .

El oro se ha encontrado en conjunto con otros minerales y rocas, por ejemplo, granito, arcillas, rocas ácidas, en sulfuros masivos, entre otros; el oro se presenta en una diversidad de ambientes geológicos (Domic, 2001).

- i) Oro en cuarzo
- ii) Depósitos epitermales
- iii) Placeres jóvenes
- iv) Placeres fósiles
- v) Depósitos de oro diseminado
- vi) Oro como subproducto y
- vii) Oro en agua de mar

La oxidación del oro no ocurre de manera espontánea al interactuar con un agente muy oxidante, esto es debido a que sus potenciales de oxidación superan a la zona de estabilidad del agua, es decir, se encuentran limitadas por la estabilidad del agua, razón por la cual se hace indispensable el uso de agentes formadores de complejos como el cianuro con la finalidad de que en la interfaz de reacción exista no solo adsorción de cianuro, sino también adsorción de oxidante en proporción suficiente para permitir la disolución de oro (Domic, 2001).



La metalurgia extractiva estudia los métodos químicos necesarios para tratar un mineral o material (componentes electrónicos para reciclar), donde a partir de un proceso se obtendrá un o unos metales con una pureza considerable, o alguno de sus compuestos (Ballester et al., 2000).

Las ramas de la metalurgia extractiva se pueden dividir en:

- Pirometalurgia.
- Hidrometalurgia.

1.1. Pirometalurgia

La pirometalurgia es la ciencia de la extracción de uno o varios metales de interés a partir de minerales, toma como fundamentos la química, termodinámica, transferencia de calor y cinética de las reacciones químicas; con ayuda de balances de masa y calor es posible predecir el comportamiento del sistema de extracción y transformación de metales hasta su aplicación final (Viraca, 2009).

Para algunos metales como el oro, la plata y el platino es necesario implementar los procesos de liberación, concentración y pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos, así como electrometalúrgicos para su recuperación y refinamiento. En el caso de otros elementos como los metales industriales como el hierro, cobre o plomo que se encuentran como óxidos o sulfuros, requieren procesos de liberación, concentración, y reducción antes de su refinación (Anderson, 2016).

1.2. Hidrometalurgia

El procesamiento de minerales con contenido metálico valioso se puede tratar en medio acuoso, donde el uso de agua es fundamental en este tipo de procesos, el medio donde se realiza el proceso de lixiviación puede ser, ácido, neutro, o alcalino; de acuerdo, a las condiciones de solubilidad y selectividad que se requieran (Iquiapaza, 2018). Por lo cual, la hidrometalurgia es un conjunto de operaciones metalúrgicas que se llevan a cabo en un medio acuoso para la recuperación de uno o más elementos de interés.

En el caso del oro se emplea la lixiviación, debido a que en la actualidad los muchos yacimientos cuentan con bajas leyes de oro presente en el mineral que rondan en los pocos gramos por tonelada, por esta razón se requiere de grandes volúmenes de mineral para que su recuperación, lo que conlleva a operaciones con grandes dimensiones para conseguir una adecuada rentabilidad. De acuerdo con la bolsa de Londres (London Stock Exchange-LSE, 2022), el oro cotiza a 1,952.18 USD por onza troy, dando como resultado que estos procesos hidrometalúrgicos con leyes relativamente bajas sean muchas veces rentables.

La lixiviación permite la disolución del metal de interés que suele ser selectiva, dependiendo del o los elementos presentes en el sistema. La solución química activa o principal, es conocida como, agente lixivante o lixivante.

Aunque la lixiviación se puede emplear con el fin de concentrar un elemento también puede utilizarse para la remoción de impurezas, lixiviación inversa.

Algunos de los lixivantes más empleados en la industria son:

- Cianuro de sodio para oro y plata.
- Ácido clorhídrico/cloro para los metales del grupo del platino.
- Hidróxido de sodio para el aluminio (bauxita).
- Ácido sulfúrico/nítrico para cobre, zinc y otros metales industriales.

1.2.1. Cianuración

El proceso de disolución de oro empleando cianuro en medio alcalino fue conocida desde 1783 por Carl Whilhem Scheele, en años posteriores se realizaron investigaciones con cianuro y oro, uno de ellos fue L. Elsner quien en 1846 estableció la necesidad de la presencia de oxígeno en el sistema oro-cianuro.



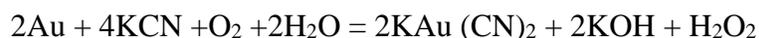
Pero su aplicación en el tratamiento de minerales no fue propuesta hasta cuando John Stewart MacArthur patentó el método llamado “Proceso de obtención de oro y plata desde sus minerales” en el año de 1887, desarrollándose el proceso de cianuración para minerales auríferos y argentíferos (Domic, 2001). De manera sintetizada implica la disolución de oro en una solución diluida de cianuro, posterior a esta etapa, el oro en solución se pone en contacto con zinc, de modo que el oro se precipita para ser refinado en la etapa final de producción. Este proceso mejora las condiciones de recuperación de oro, debido a que el oro de décadas anteriores que se encontraba en forma libre era cada vez más inusual en los 1880, este proceso permitió extracción de este metal cuando el mineral presenta leyes menores, y permite el aprovechamiento de yacimientos de baja ley. A través de los años el proceso de

cianuración que inicio con MacArthur-Forrest, fue innovándose, variando parámetros como temperatura, presión, adición de otros reactivos, entre otros. La extracción de oro por cianuro ha sido desarrollada de manera continua desde hace más de un siglo (Zhang et al., 2022).

En la actualidad el cianuro de sodio o potasio en medio alcalino son utilizados generalmente para la lixiviación de oro y plata en presencia de un agente oxidante como el oxígeno y en algunas operaciones se ha implementado el uso de agentes oxidantes más fuertes como el peróxido de hidrógeno, mezclas de oxígeno y aire, entre otros, este proceso se conoce como cianuración.

Los estados de oxidación de oro son Au^+ y Au^{3+} , donde el oro es soluble en una solución cianurada o en agua regia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), dando como resultado la formación de oro en los complejos, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, AuCl_2^- , y AuCl_4^- , respectivamente (Yannopoulos, 1991).

A continuación, se presenta la formación del complejo oro-cianuro en medio alcalino (Marsden and House, 2006).



La Figura 1, presenta el diagrama de predominancia para las especies presentes en el sistema cianuro-oro a temperatura ambiente.

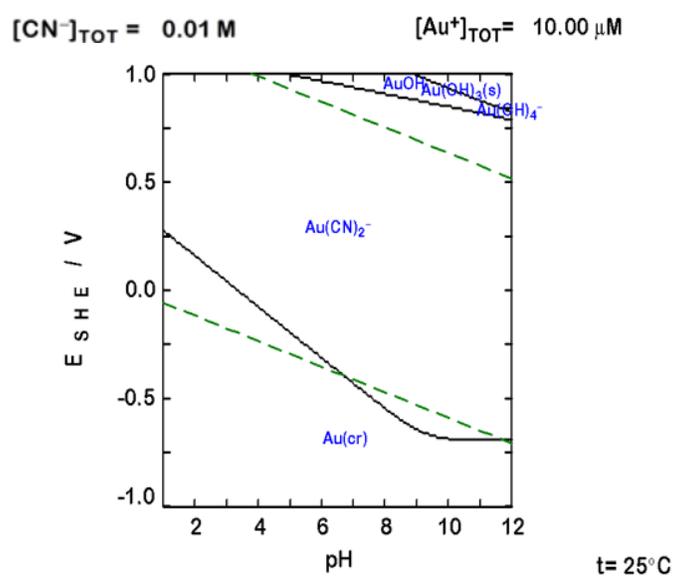


Figura 1. Diagrama de predominancia para el sistema CN-Au-H₂O, 0.01 M CN⁻ a 25 °C (Puigdomenech, 2004).

La Figura 2, presenta el diagrama de distribución de especies para el sistema cianuro-agua a 25 °C, este diagrama permite ver las zonas de estabilidad de las especies de CN^- y HCN , es importante recordar que los aniones de ácidos débiles (ion cianuro) reaccionan con el agua mediante hidrólisis, y se regenera el ácido cianhídrico, HCN , gas altamente venenoso, por lo que para evitar esta reacción se debe ser muy cuidadoso en el pH de la disolución.

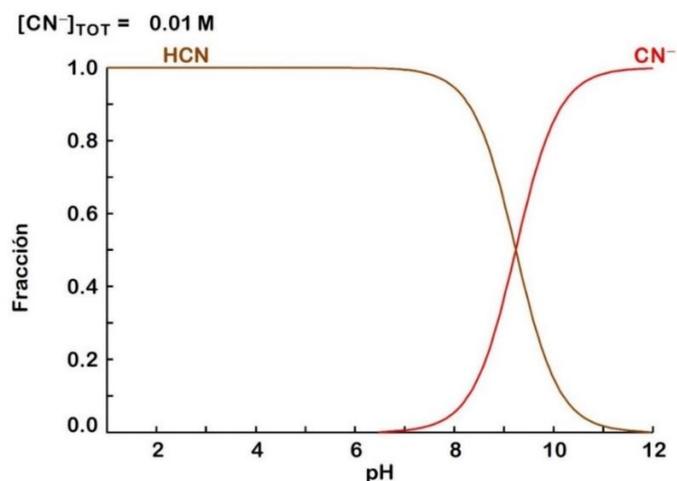


Figura 2. Diagrama de distribución de especies para el sistema CN^- - H_2O , 0.01 M CN^- a 25°C (Puigdomenech, 2004).

Hay que considerar que los cianuros alcalinos y el ácido cianhídrico son altamente peligrosos, por lo cual, para su disposición final requieren de un proceso de oxidación para su eliminación, al oxidarse se descompone en cianatos, nitrógeno y CO_2 .

A pesar de la eficiencia del cianuro en la lixiviación del oro, hay que estar conscientes del impacto ambiental que puede ocurrir si se realizan las malas prácticas con el cianuro, siendo un reactivo mortal para seres vivos y contaminante en cuerpos hídricos que entren en contacto con el cianuro, esta es una de las razones por lo que se ha convertido en un problema ambiental y social, muchas de las poblaciones cercanas a las minas han mostrado su descontento por su uso en las operaciones metalúrgicas.

1.2.2. Agentes lixiviantes alternativos al cianuro

La lixiviación de oro sin cianuro ha sido un tema de gran interés en las últimas décadas, con lo cual se espera un enfoque menos agresivo con el medio ambiente. La investigación y desarrollo de agentes lixiviantes alternativos para la lixiviación de oro, y se han obtenido, como resultado el desarrollo de opciones como el tiosulfato, haluros, tiocianato, tiourea (Figura 3), bacterias, entre otras (Sousa et al., 2022). Por ejemplo, la lixiviación de oro con tiosulfato proporciona un método simple y menos tóxico, el cual permite la lixiviación de oro en medio alcalino con ayuda de un agente oxidante como el cobre y es necesario agregar un estabilizador del cobre a la solución como citrato, EDTA, entre otros, el complejo formado entre el tiosulfato y oro es estable (Li et al., 2021), sin embargo, el sistema aún continúa en desarrollo y se evalúan algunas condiciones del sistema como la temperatura, presión, pH, potencial oxido-reducción, granulometría, entre otros.

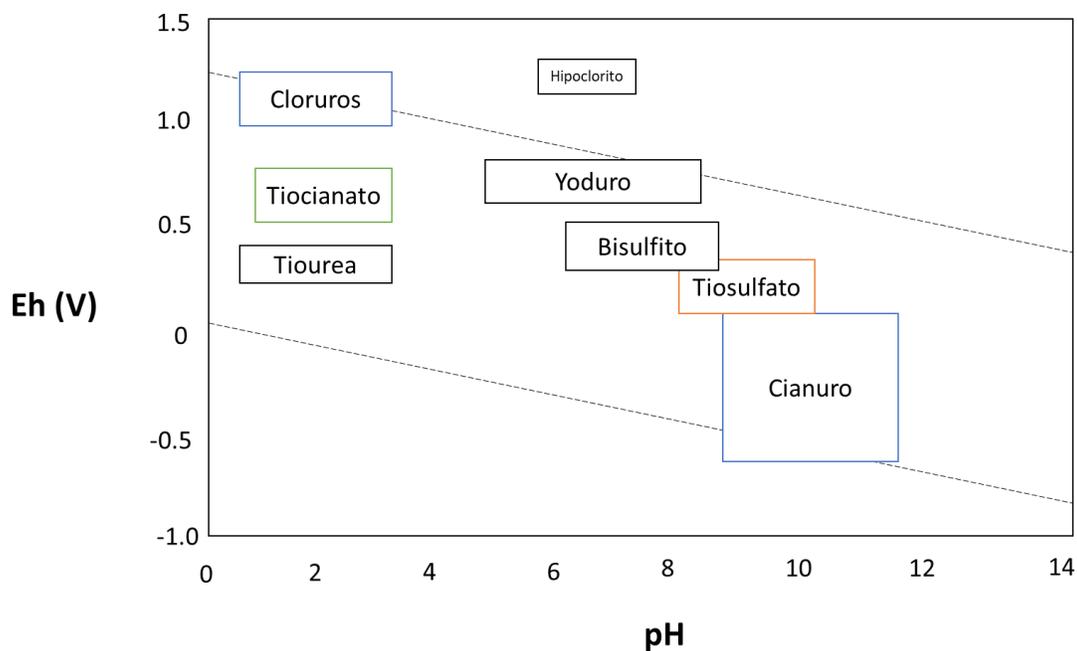


Figura 3. Diagrama de predominancia de los agentes lixiviantes para el oro y plata (Marsden and House, 2006).

En la Figura 3, se muestran los diferentes rangos de acción de los agentes lixiviantes. Para el cianuro se recomienda su uso en un rango de pH 10.5 a 12 con el objetivo de evitar la formación de HCN. En el caso de la tiourea, tiocianato y cloruros en rangos de pH 1 a 3.

Mientras que el yoduro, bisulfito, hipoclorito y tiosulfato en rango de pH desde 5 a 10. La mayoría se encuentra en la zona de estabilidad del agua (línea punteada de color negro), con excepción del hipoclorito que requiere valores altos del potencial para la formación de los complejos con el oro.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Estudiar la lixiviación de oro con tiourea en medio ácido y optimizar el proceso de experimentación mediante análisis de varianza (ANOVA) para determinar los efectos de pH, relación sólido/líquido, concentración de tiourea y tiempo de lixiviación sobre la recuperación de oro en medio ácido con tiourea.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar una muestra de mineral con contenido aurífero proveniente de la minera Antuyo-Perú.
- Estudiar la estabilidad electroquímica de los sistemas Tu-H₂O, Tu-Au, Tu-Ag, y Tu-Fe.
- Optimizar el proceso de experimentación mediante el análisis de varianza (ANOVA).

3. Justificación

El motivo del presente estudio es estudiar la estabilidad electroquímica de la tiourea en presencia de iones de oro, plata, y hierro en medio ácido; además de la optimización del proceso de lixiviación con tiourea a partir de un mineral de oro proveniente de Perú. La investigación combina el estudio fenomenológico de los procesos químicos y electroquímicos presentes en el sistema. El análisis de varianza (ANOVA) apoya la optimización del proceso de experimentación disminuyendo el total de pruebas al momento mediante la experimentación fraccionada sin perder la representatividad de la población.

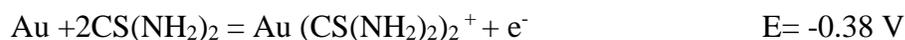
4. Antecedentes

4.1.1. Tiourea

Tanto el oro como la plata pueden formar complejos estables con la tiourea, el cual es un reactivo orgánico, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. En los años de 1940-1941, los investigadores I.N Plaksin y M.A Kozukhova, patentaron el proceso de lixiviación con tiourea (Domic, 2001).

La recuperación de oro con tiourea lleva las mismas etapas que el proceso de cianuración, trituración, molienda, lixiviación, adsorción, desorción y electro-obtención, la diferencia sería el uso del agente lixivante (tiourea), además, el cianuro opera en un medio alcalino y por el contrario la tiourea tiene mejores resultados de recuperación de oro o plata en medio ácido. Una diferencia entre el cianuro sobre la tiourea es que el aire es suficiente como agente oxidante para llevar a cabo la lixiviación con cianuro, mientras que la tiourea requiere un agente oxidante fuerte como el Fe^{3+} , Cu^{2+} , entre otros (Gönen, 2003).

La tiourea forma el complejo de oro-tiourea de la forma siguiente (Sousa et al., 2022).



Las condiciones de lixiviación con tiourea deben de realizarse bajo condiciones ácidas, debido a su reactividad, por lo cual es recomendable que el rango de trabajo sea de pH 1 a 4. Una de las desventajas de la tiourea es la formación de complejos con hierro y cobre, lo cual puede ocasionar un consumo excesivo de tiourea (Sousa et al., 2022).

La tiourea se oxida de forma reversible a disulfuro de formamidina:



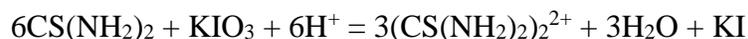
Esta reacción ocurre lentamente en presencia del oxígeno, pero la velocidad de descomposición puede aumentar si se emplea un oxidante más fuerte, por ejemplo, peróxido de hidrogeno (H_2O_2), iones férricos (Fe^{3+}), ozono (O_3), entre otros. Esta oxidación es reversible y la formación de disulfuro de formamidina puede controlarse manteniendo el potencial de la solución. Por otro lado, las reacciones irreversibles no son deseables debido a que se consume tiourea (formación de cianamida y azufre elemental), dando como resultado consumos excesivos de tiourea durante el proceso de lixiviación. La tiourea puede

estabilizarse introduciendo al sistema algunos reductores como, dióxido de azufre (SO₂) y bisulfito de sodio (Na₂S₂O₅), los cuales invierten parcialmente la oxidación de la tiourea antes que el disulfuro de formamidina se oxide hasta llegar azufre elemental. Las velocidades de lixiviación con tiourea son más rápidas en comparación al cianuro (Marsden and House, 2006).

4.1.1.1. Cuantificación de tiourea

La cuantificación y determinación del consumo de tiourea libre en algún sistema de lixiviación, puede ser obtenido mediante titulación con KIO₃ (yodato de potasio) con una concentración de 0.005 M (Singh and Verma, 1963), en medio ácido, para asegurar la acidez se utiliza H₂SO₄ (ácido sulfúrico) a concentración de 1 M y almidón al 0.2% como agente indicador.

El yodato de potasio oxida a la tiourea a disulfuro de formamidina ((CS(NH₂)₂)₂²⁺) de acuerdo con reacción:



El procedimiento consiste en agregar 2 mL de solución filtrada (resultante de la lixiviación), posteriormente adicionar 6 mL de H₂SO₄ (1 M) y 0.5 mL almidón al 0.2%. Se titula con KIO₃ (0.005 M) hasta mostrar una coloración ligera azulada /morada y se registra el gasto para cuantificar la concentración de tiourea en el sistema (Calla-Choque and Nava-Alonso, 2020).

4.2. Caracterización de minerales

4.2.1. Rayos X

La técnica de difracción de rayos X con el método de polvo (DRXP) proporciona información sobre la estructura cristalina de cualquier sólido cristalino, incluidos los minerales, por este motivo, es una herramienta muy importante en la identificación de minerales en suelos y rocas (Benavente et al., 2012).

Este método que permite identificar los minerales tomando en consideración su estructura cristalina, es un método analítico indirecto y estima la geometría de los elementos que componen a la muestra a analizar. Se define como un cuerpo inorgánico de origen natural, con composición química característica y estructura cristalina, que es de forma geométrica a diferencia con mineraloides, los cuales carecen de este ordenamiento interno (SGM, 2021).

Para la obtención de resultados por este medio de análisis se debe de considerar el ángulo θ de reflexión, medición de la intensidad reflejada y calcular los espacios reticulares mediante la Ley de Bragg. Con estos parámetros se obtendrán los valores de los espacios e intensidades de forma específica. Para el estudio la muestra de mineral o roca se deberá de pulverizar, por ello el nombre de difracción de polvo. La pulverización tiene como objetivo la obtención de una gran cantidad de pequeños cristales, los cuales reflejaran los rayos X siempre que se encuentran orientados respecto al haz de los rayos X, la gran cantidad de los pequeños cristales garantizan un adecuado número de aquellos que tienen la orientación del haz (Martín-Ramos et al., 2012).

Para establecer la composición de la muestra de estudio, suele usarse software que tenga el equipo de rayos X integrado la base de datos de difracción de los rayos X. Hoy en día es una técnica muy utilizada en las diferentes industrias, debido a su eficacia de identificación de minerales tanto de forma individual como grupal.

4.2.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB), toma como base la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de esta con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. Las imágenes que proporciona un MEB son de alta calidad visual, las cuales se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de la alta energía de los electrones que proporciona el equipo a la muestra de estudio. El equipo funciona a través de un haz de electrones de alta energía, este haz es concentrado por diferentes lentes y después focalizado sobre la muestra, dando como resultado imágenes obtenidas del procesamiento de los datos de salida del equipo. La imagen

que se obtiene, es resultante de la transformación de las señales que recibe el equipo a partir de la relación del haz de luz y la muestra (Melgarejo et al., 2010).

4.3. Estudio electroquímico

Se llaman métodos voltamétricos o voltamperométricos a las técnicas electroanalíticas que se basan en la medida de la corriente en una celda electroquímica en función del potencial aplicado a un electrodo pequeño. Por ejemplo, la voltamperometría de redisolución anódica pre-concentra el analito mediante su reducción en una película delgada sobre el electrodo de trabajo. Adicionalmente, el potencial se vuelve más positivo y oxida la especie en la solución. La corriente medida durante la oxidación es proporcional a la cantidad de analito que fue depositada.

El análisis voltamperométrico consiste en el uso de un electrodo de referencia el cual puede ser un alambre de platino, como electrodo de contrarreferencia, grafito y el de trabajo, un electrodo de calomel (KCl saturado). Donde la primera etapa de electro-oxidación de tiourea es apreciable en el rango de $E < 0.7$ V (vs SCE) dando como producto principal el disulfuro de formamidina, el cual se puede considerar un proceso electroquímico por debajo de la cinética intermedia (Bolzán et al., 1999).

Debido a los bajos costos, el tiempo de respuesta suele ser más rápido y con mejor sensibilidad, los equipos electroquímicos a menudo son reconocidos como los de mejor desempeño que otras técnicas. El equipo dará picos catódicos y anódicos de acuerdo con la variación del tiempo de muestreo y rango de lectura, los cuales muestran los picos tanto de oxidación y reducción, mediante la intensidad de corriente que se suministre. En la técnica electroquímica, cabe la posibilidad que algunos electrodos no modificados también puedan oxidar a la tiourea, pero esto ocurriría en potenciales más altos y pudiese ocasionar interferencia en la lectura (Rashed et al., 2022).

4.4. Diseño experimental

El diseño experimental es una herramienta útil en el momento de realizar un proceso de experimentación donde se tengan varias variables a evaluar. El objetivo de esta herramienta consta de poder evaluar si existe una diferencia significativa entre los diferentes parámetros de estudio, y si es que es relevante su valor, con la finalidad de determinar su magnitud. Generalmente los diseños experimentales tienen una estructura que se califican por tratamiento, pero se puede adaptar a las necesidades del fenómeno de estudio.

Entre los beneficios que tiene realizar un diseño experimental, se encuentra la disminución de pruebas a realizar, considerando que, en muchos proyectos de una magnitud considerable y deben de realizar una gran cantidad de pruebas para poder comprender el comportamiento de la población, en este aspecto se puede realizar un diseño experimental fraccionado, es decir, escoger estratégicamente una menor cantidad de pruebas sin perder la representatividad de la población. En análisis de varianza suele desarrollarse en conjunto para tener una mejor interpretación de los datos.

4.4.1. Análisis de varianza (ANOVA)

El análisis de varianza (ANOVA) de forma general es la prueba de las hipótesis de las medias de dos o más poblaciones. Esta técnica ayuda a comprender la importancia de uno o varios factores que intervienen de acuerdo con los niveles de estudio. Estadísticamente se emplea la hipótesis nula, la cual establece que todas las medias de la población son iguales, mientras que las hipótesis alternativas al menos una es diferente. La técnica ANOVA ayuda a realizar la prueba una única vez, por ello se considera una técnica para el análisis importante. El principio en que se fundamenta es que la variación total de la variable dependiente se divide en dos partes:

- Una que se puede asociar a una causa en específico y otra
- Se atribuye a un factor desconocido

La primera parte se conoce como variación entre muestras y la desconocida es la variación dentro de las muestras. En el ANOVA bajo la premisa que cada una de las muestras es

extraída de una población normal y por esta razón cada una de estas muestras debe de tener una varianza igual.

En forma simplificada, el ANOVA, significa un análisis de varianza, que se utiliza como técnica o prueba estadística para determinar la diferencia de las medias poblacionales o si las medias de diferentes grupos son iguales cuando existen más de dos poblaciones (Molugaram and Rao, 2017). En el ANOVA univariable cada condición proporciona una medición para cada uno de los múltiples factores, cuando cada nivel de uno o más factores se mide en la misma condición (Henson, 2015).

5. Desarrollo experimental

5.1. Caracterización del mineral

En el presente trabajo se empleó un mineral con una granulometría de $-74/+44 \mu\text{m}$, el cual proviene de la minera Antuyo distrito de Tiquillaca, Provincia de Puno-Perú, el contenido de oro fue analizado por ensaye a fuego y el contenido de cobre y hierro con digestión ácida, además las especies presentes en la muestra fueron analizadas por difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido (MEB).

5.2. Estudio electroquímico

Para el estudio electroquímico se utilizó el equipo Parstat 2273 (potenciostato/galvanostato/FRA), empleando un electrodo de platino (trabajo), electrodo de calomel saturado de KCl (referencia) y un electrodo de grafito como contrarreferencia. En la Tabla 1, presentan los sistemas a estudiar, rango de barrido, concentración del analito en una solución de 50 mL, se usó un vaso de precipitados de 80 mL para evitar el desbordamiento de la solución. El objetivo de realizar los diferentes sistemas es para conocer el comportamiento de la tiourea con diferentes iones, variando las condiciones mencionadas.

Tabla 1. Sistemas electroquímicos

Sistema	Rango (mV)	Reactivo	Concentración (ppm)
Tiourea-Agua	-500 a 800	Tiourea	5000
Oro-Tiourea-Agua	-500 a 800	Oro	20
Plata-Tiourea-Agua	-500 a 900	Plata	100
Férrico-Tiourea- Agua	-500 a 900	Férrico	1000

5.3. Sistema de lixiviación

El sistema consiste en un agitador digital, una parrilla digital, dos pHmetros digitales para el control de pH, temperatura, y potencial oxido-reducción, además se instaló un sistema de extracción de muestras sin detener el proceso de lixiviación en medio ácido. Se montó el sistema de lixiviación con ayuda de un vaso de precipitados (pyrex) con una tapa donde se acondicionó los electrodos de pH, ORP, un sensor de temperatura y el sistema de extracción de muestras (Figura 4).

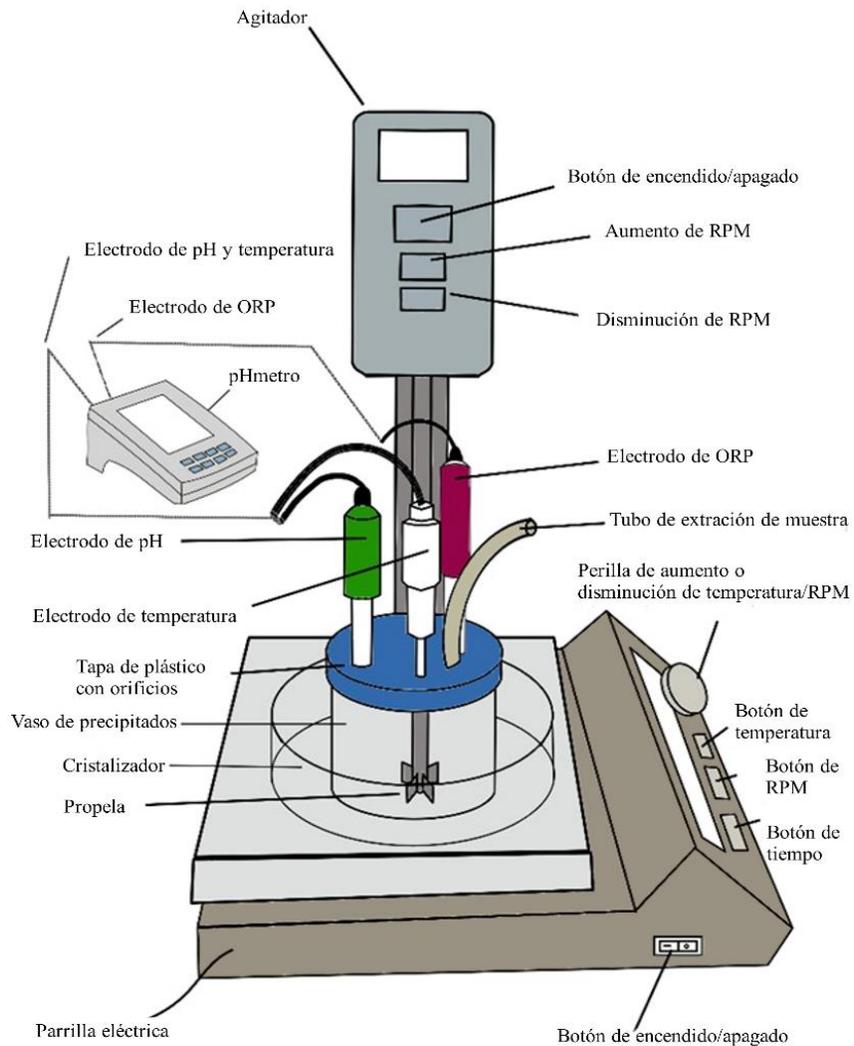


Figura 4. Componentes del sistema de lixiviación.

5.3.1. Diseño experimental

En las pruebas se toma en cuenta los niveles, variaciones de los tratamientos, tiempo (12 y 45 min), relación sólido/líquido (6 y 12 g/L), concentración de tiourea (5 y 10 g/L) y pH (1 y 2). Originalmente se tendría un diseño factorial completo, el cual constaría de sus respectivas réplicas, dando un diseño de 32 pruebas en total. Por ello se propuso el estudio de un diseño factorial fraccionario (Tabla 2), que en este caso es de 16 pruebas con dos niveles (variaciones) y 4 tratamientos (factores).

Tabla 2. Tratamientos y niveles del sistema.

Prueba	Niveles				Valores			
	Tiempo (A)	Mineral (B)	Tiourea (C)	pH	Tiempo (min)	Mineral (g/L)	Tiourea (g/L)	pH
1	-1	-1	-1	-1	12	6	5	1
2	1	-1	-1	1	45	6	5	2
3	-1	1	-1	1	12	12	5	2
4	1	1	-1	-1	45	12	5	1
5	-1	-1	1	1	12	6	10	2
6	1	-1	1	-1	45	6	10	1
7	-1	1	1	-1	12	12	10	1
8	1	1	1	1	45	12	10	2
9	-1	-1	-1	-1	12	6	5	1
10	1	-1	-1	1	45	6	5	2
11	-1	1	-1	1	12	12	5	2
12	1	1	-1	-1	45	12	5	1
13	-1	-1	1	1	12	6	10	2
14	1	-1	1	-1	45	6	10	1
15	-1	1	1	-1	12	12	10	1
16	1	1	1	1	45	12	10	2

5.3.2. Pruebas de lixiviación

Las pruebas se realizaron en un volumen de 100 mL con temperatura constante de 25 °C (+- 0.5 °C) y una velocidad de agitación de 600 rpm, donde se ajustan los parámetros de pH, concentración de tiourea y relación de sólido/líquido. Se tomaron muestras a diferentes tiempos. Las soluciones obtenidas en cada prueba fueron analizadas en un equipo de espectrometría de absorción atómica (AA), de la marca SpectrAA.

Los efectos a estudiar son: pH, concentración de tiourea (Tu) y relación sólido/líquido (S/L). En el caso del pH se evaluaron los pH 1, 2 y 3, para la concentración de Tu las variaciones

son de 5 y 10 g/L, mientras que los niveles en la relación de S/L de 60,120,240 y 480 g/L de mineral (Tabla 3)

Tabla 3. Efectos a estudiar en las pruebas de lixiviación.

Efecto	Variación
pH	1, 2 ,3
Conc. Tu	5, 10 g/L
S/L	60, 120, 240, 480

6. Resultados

6.1. Caracterización del mineral

Para la determinación de la ley de oro y plata se utilizó el método de copelación o análisis por vía seca, mientras que para el Fe, Cu y Pb se realizó una digestión ácida con agua regia (mezcla de HCl y HNO₃) y la determinación del contenido metálico por espectrometría de absorción atómica.

El contenido de Au y Ag es de 3.88 y 359 g/T respectivamente y el contenido de hierro, cobre y plomo es de 1.10, 0.41 y 0.033%, respectivamente (Tabla 4), el contenido de oro hace que este mineral sea atractivo a cualquier proceso de recuperación de oro a partir de este tipo de minerales.

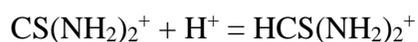
Tabla 4. Composición de leyes del mineral de estudio.

Leyes				
Au	Ag	Fe	Cu	Pb
(g/T)	(g/T)	(%)	(%)	(%)
3.88	359	1.10	0.41	0.033

6.2. Estudio electroquímico

6.2.1. Sistema Tiourea-Agua

En la Figura 5, se puede observar los picos catódicos y anódicos (oxidación y reducción, respectivamente), los picos de oxidación de la tiourea que se encuentran en el rango de 400 mV a 600 mV vs SCE dependiendo de la velocidad de muestreo del equipo, en el punto máximo (A_1) es cuando se descompone la tiourea en disulfuro de formamidina, de acuerdo con la siguiente ecuación:



El mecanismo de la reacción es reversible, por ello se tiene el pico mínimo (anódico, C_1). Debido al desequilibrio coulombiano asociado con la reacción redox tiourea/disulfuro de formamidina, el cual puede explicarse en términos de reacciones secundarias que dan como resultado la pérdida de radicales. Una opción sería que la reacción entre los radicales y el agua para dar un radical hidroxilo, pero es poco probable debido a que la tiourea se usa con frecuencia como depurador del radical hidroxilo. Otra opción es la posibilidad de reacción radical siguiente (Zhang et al., 2001).



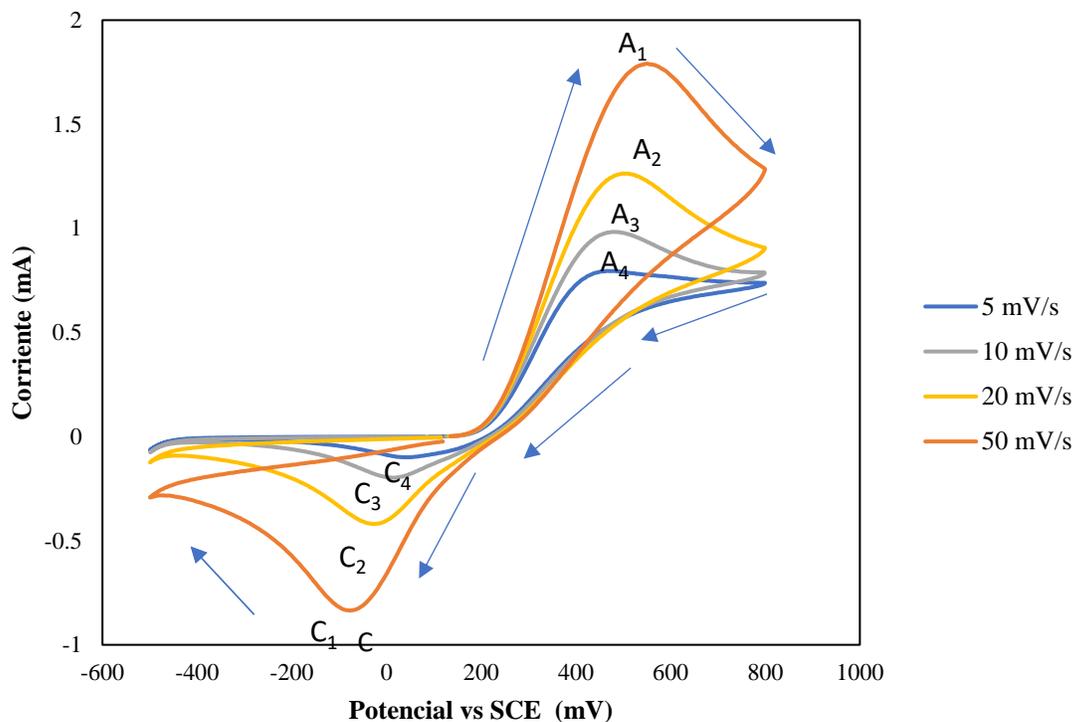


Figura 5. Voltamperometría cíclica para el sistema Tiourea-Agua a diferentes velocidades de barrido.

Analizando los diferentes puntos tanto máximos (A) y mínimos (C) de las diferentes velocidades de muestreo, se puede realizar una relación de estos parámetros. En la Figura 6, se puede observar que los puntos están correlacionados dando como resultado la dependencia de potenciales de la reacción (Bolzán et al., 1999).

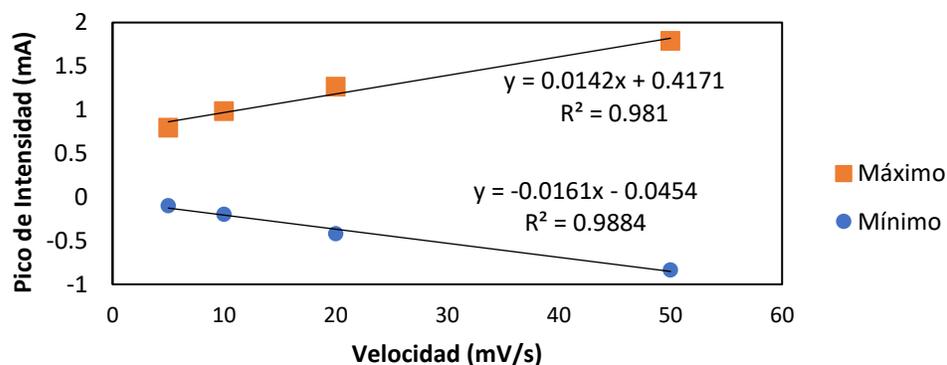
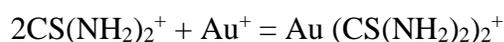


Figura 6. Dependencia de los picos de acuerdo con la velocidad de muestreo.

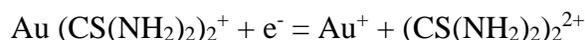
6.2.2. Sistema Tiourea-Oro-Agua

Los picos anódicos (oxidación) se ven modificados al agregar oro en el sistema con tiourea, a una concentración de 20 ppm de Au^{+1} los valores de intensidad de corriente se ven desplazados a la izquierda con valores de corriente menores (ver Figura 7). Los picos A_1 y B_1 tienen la misma velocidad de barrido (50 mV/s), sin embargo, se encuentra una diferencia notable en la intensidad de corriente, un efecto similar se puede observar a una velocidad de 20 mV/s sin oro y con oro (pico A_2 y B_2 , respetivamente).

La ecuación para la reacción de oro y tiourea es:



La oxidación de tiourea a disulfuro de formamidina se forma de acuerdo con:



Por consiguiente, la reducción al complejo de tiourea-oro:

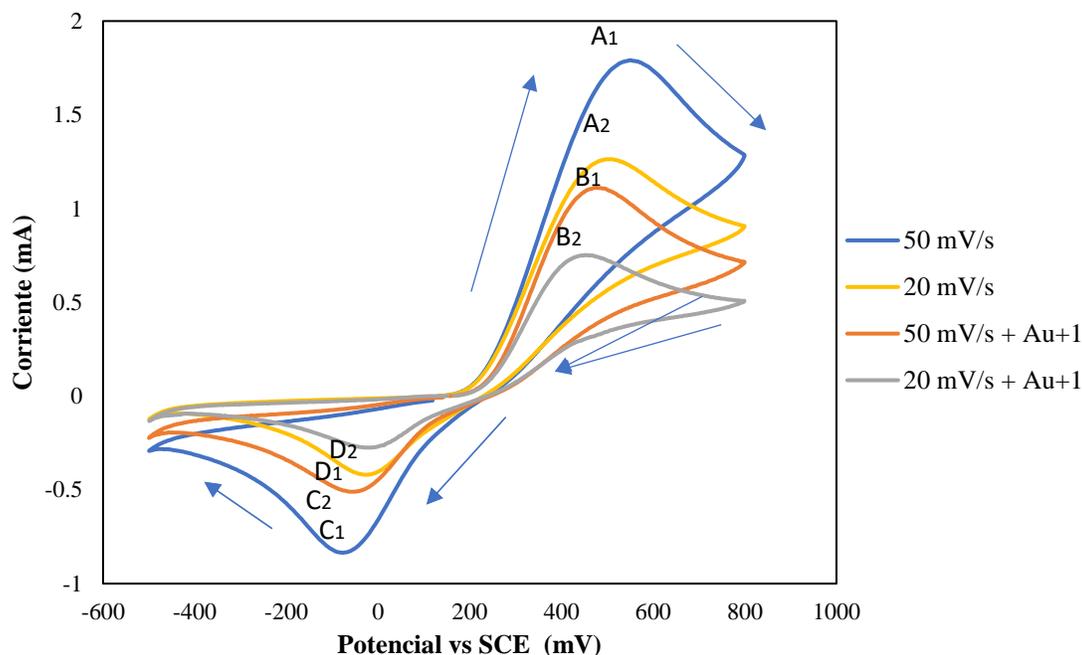
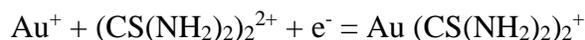


Figura 7. Voltamperometría cíclica para el sistema Tiourea-Agua y Tiourea-Oro-Agua a diferentes velocidades de barrido.

Realizando el mismo estudio para obtener la correlación de los picos que hay en el sistema, se puede observar en la Figura 8, que en el sistema tiourea-oro también existen los picos de oxidación entre el rango de 400 mV a 600 mV, donde se estaría oxidando la tiourea libre.

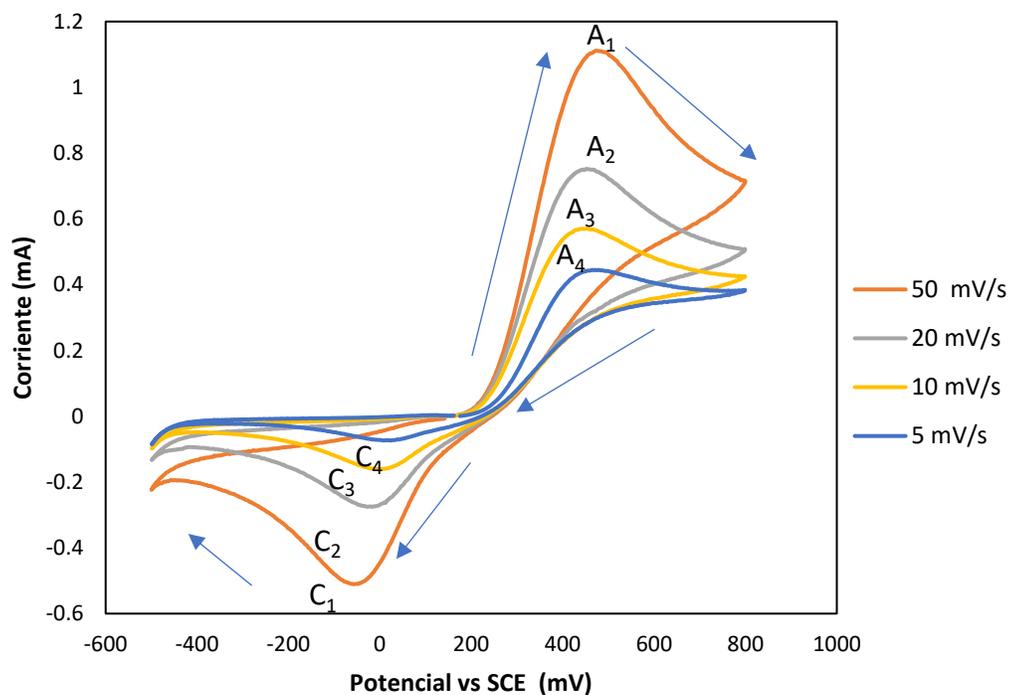


Figura 8. Voltamperometría de la reacción Tiourea-Oro-Agua a diferentes velocidades de muestreo.

En Figura 9, se presenta la correlación de los picos anódicos y catódicos (máximo y mínimo, respectivamente) obtenidos del estudio voltamperométrico del sistema Tiourea-Oro-Agua (Figura 8).

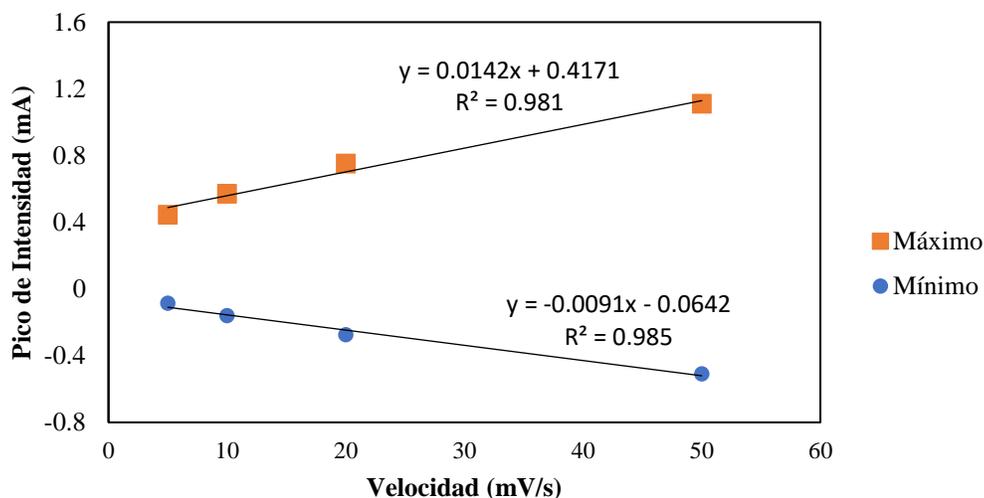
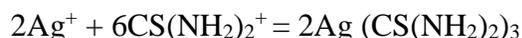


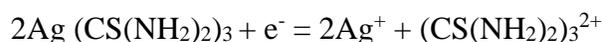
Figura 9. Dependencia de los picos de la intensidad anódica y catódica de acuerdo con la velocidad de muestreo. Los datos fueron tomados de la Figura 8.

6.2.3. Sistema Tiourea-Plata-Agua

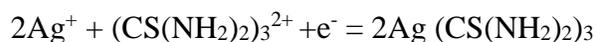
La tiourea forma un compuesto con la plata, el cual es:



posteriormente se oxide a disulfuro de formamidina:



Por último, se vuelve a reducir al complejo plata tiourea:



Donde los picos de oxidación de la Figura 10, son resultantes de la oxidación del complejo de plata-tiourea. Este comportamiento es similar al complejo de oro-tiourea, es decir, se reduce para la formación de disulfuro de formamidina. La magnitud de los picos de oxidación y reducción incrementan proporcionalmente a la velocidad de muestreo, los cuales se encuentran en un rango de 400 mV a 600 mV. En la Figura 11, se aprecia la relación de los picos de mayor oxidación y reducción del sistema.

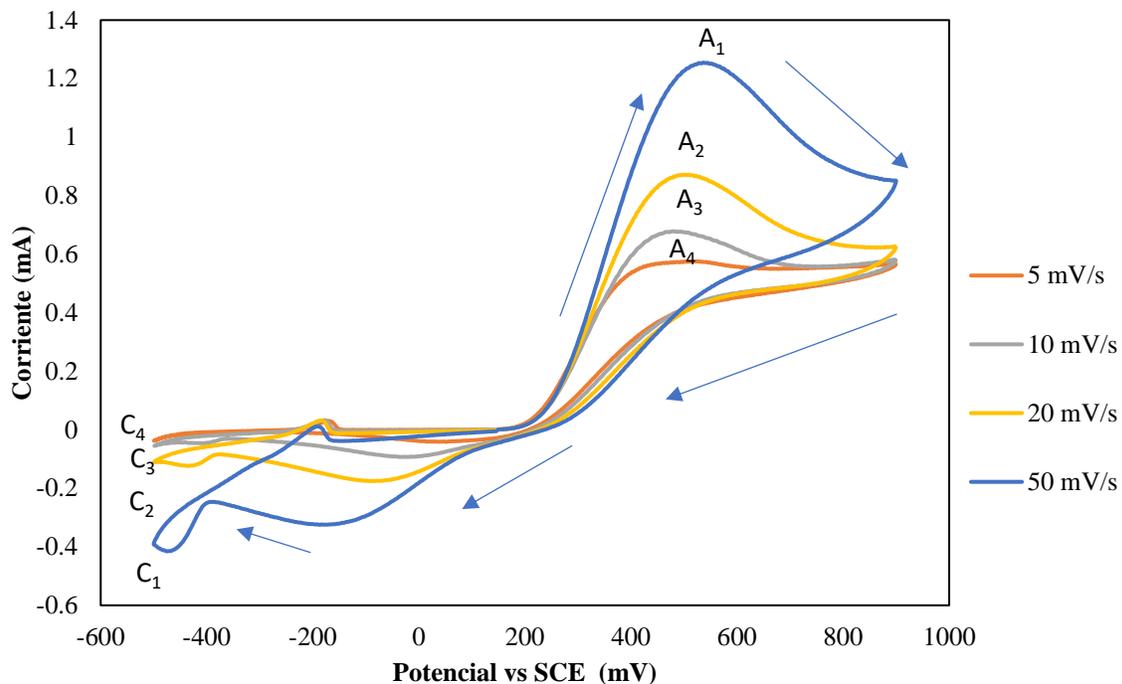


Figura 10. Voltamperometría de la reacción Tiourea-Plata-Agua a diferentes velocidades de muestreo.

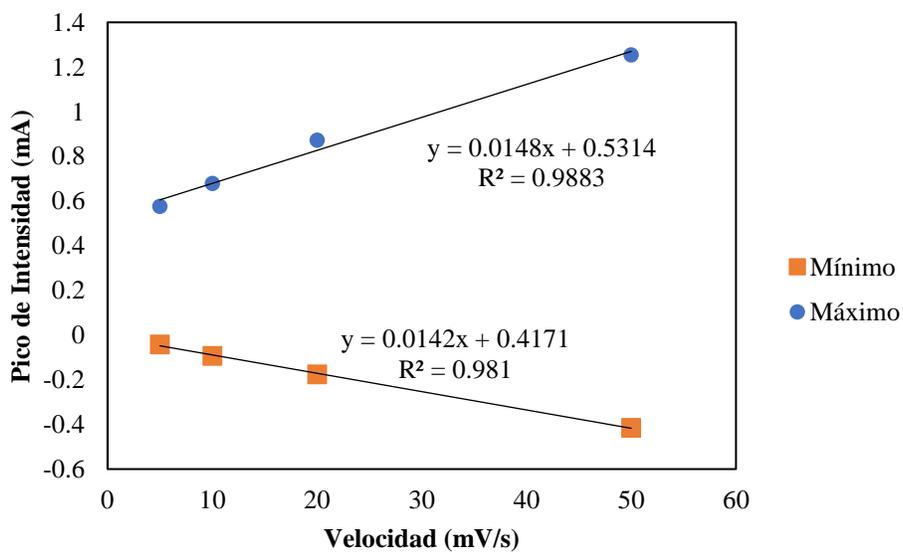


Figura 11. Magnitud del amperaje de acuerdo con la velocidad de muestreo del sistema Tiourea-Plata-Agua.

6.2.4. Sistema Tiourea-Férrico-Agua

Realizando una comparación del sistema de tiourea-agua y Tiourea-Férrico-gua. En la Figura 12, se muestra la diferencia de los picos de oxidación, predominan en magnitud los del sistema tiourea-agua (A_1 y A_2), misma situación se presentan en los picos de reducción (C_1 y C_2). Los potenciales con el férrico demuestran que requiere menor potencial de oxidación para oxidar a la tiourea, como consecuencia también se requieren potenciales de reducción menores para la reducción del disulfuro de formamidina.

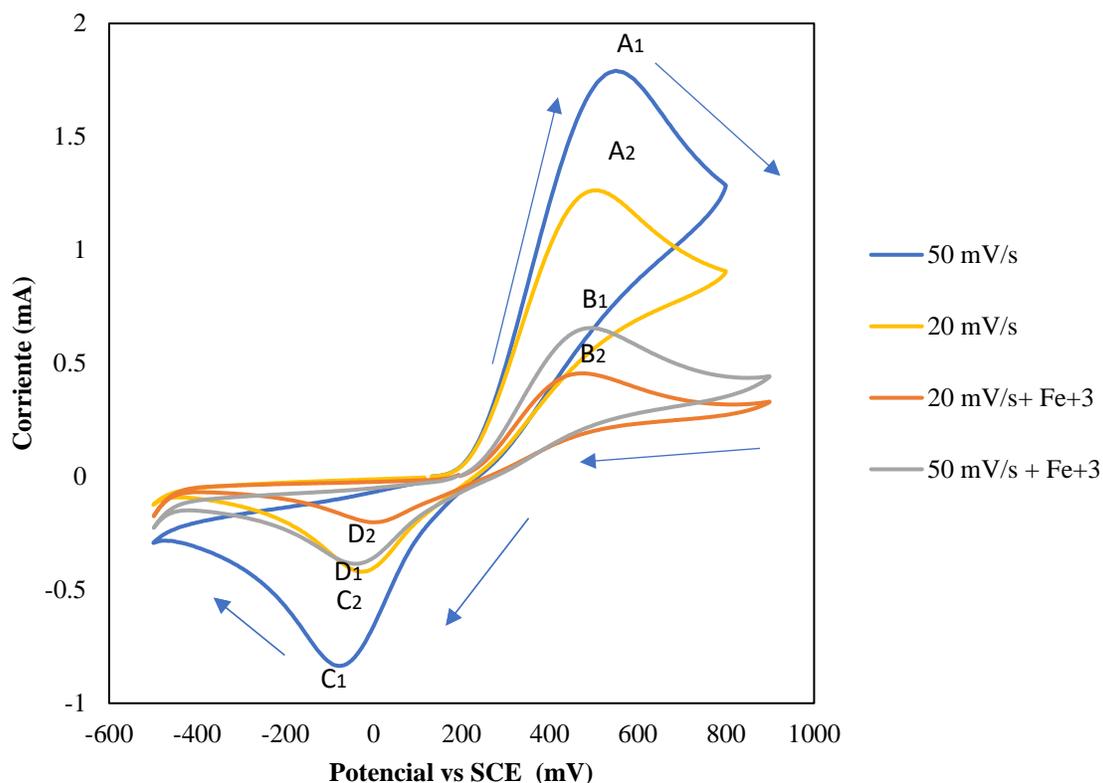
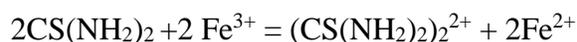


Figura 12. Voltamperometría del sistema Tiourea-Agua y Tiourea-Férrico-Agua a diferentes velocidades de muestreo.

La reacción que establece el fenómeno de oxidación de tiourea por medio de Fe^{3+} es:



Aunque en comparación, el ion férrico no es un oxidante tan fuerte como lo puede ser el peróxido de hidrogeno, puede emplearse para oxidar a velocidades bajas.

En la Figura 13, se puede apreciar que la oxidación de la tiourea en conjunto con el ion férrico se produce en el rango de 400 mV a 600 mV. Además de las diferentes intensidades de corriente en el sistema.

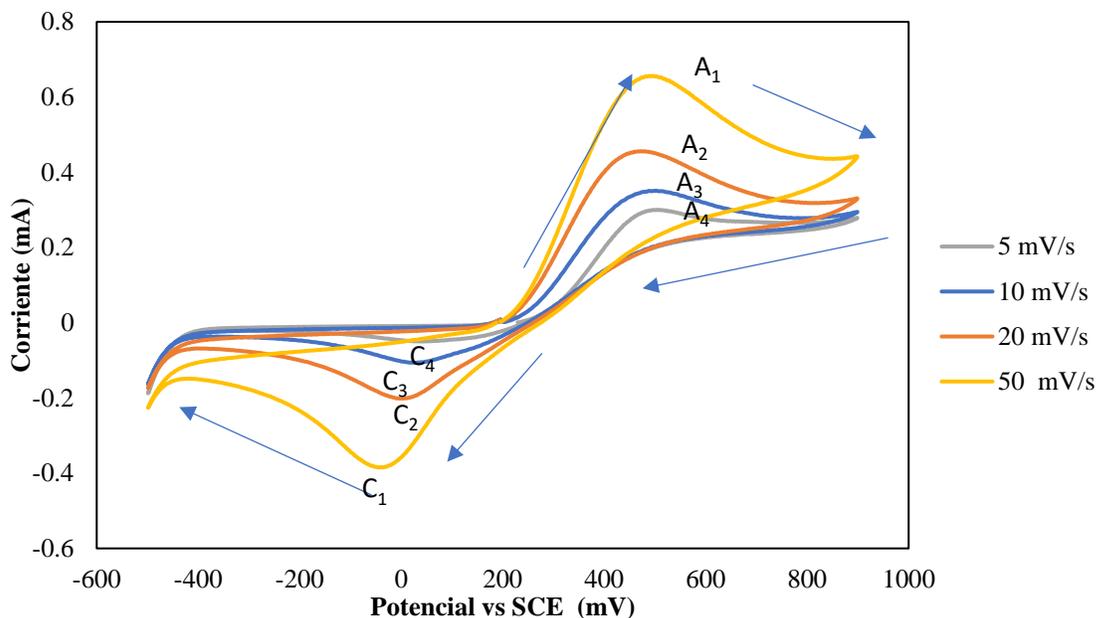


Figura 13. Voltamperometría del sistema tiourea-férrico-agua a diferentes velocidades de muestreo.

En la Figura 14, los máximos y mínimos del sistema, al correlacionarlos se obtiene una variación similar de los datos entre ambos conjuntos (máximos y mínimos).

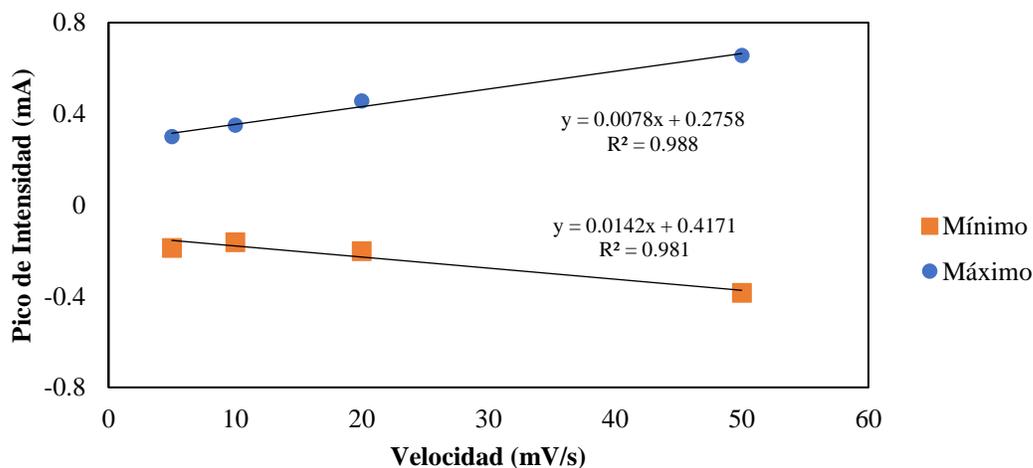


Figura 14. Magnitud del amperaje de acuerdo con la velocidad de muestreo.

Al observar los picos catódicos y anódicos presentados en esta sección (curvas resultantes de graficar el potencial y la intensidad de corriente), se puede evidenciar que todos los sistemas electroquímicos estudiados (Tiourea-Agua, Tiourea-Agua-Oro, Tiourea-Agua-Plata, Tiourea-Agua-férrico) son cuasi-reversibles bajo las condiciones estudiadas, es decir, el producto de la oxidación de la tiourea (disulfuro de formamidina) se puede reducir parcialmente a tiourea.

6.3. Análisis estadístico (ANOVA)

Para la construcción del análisis de varianza (ANOVA) es necesario realizar un diseño de experimentos donde se relaciona la recuperación de oro en función a los factores a diferentes niveles, y se obtiene como resultado una combinación sencilla entre, tiempo (A), relación sólido/líquido (B), concentración de tiourea (C) y pH (D). En la Tabla 5 se puede observar los resultados de las combinaciones a los tratamientos que se generaron durante la experimentación, de acuerdo con los resultados obtenidos tenemos diferentes valores en la recuperación de oro para cada combinación.

Tabla 5. Análisis de varianza (ANOVA), Factores: A (Tiempo), B (relación S/L), Concentración de tiourea (C) y pH (D).

Factores				Recuperación (%)	Yates			
A	B	C	D		A	B	C	D
-1	-1	-1	-1	79.90	-79.90	-79.90	-79.90	-79.90
1	-1	-1	1	79.90	79.90	-79.90	-79.90	79.90
-1	1	-1	1	17.96	-17.96	17.96	-17.96	17.96
1	1	-1	-1	64.00	64.00	64.00	-64.00	-64.00
-1	-1	1	1	33.51	-33.51	-33.51	33.51	33.51
1	-1	1	-1	74.74	74.74	-74.74	74.74	-74.74
-1	1	1	-1	29.64	-29.64	29.64	29.64	-29.64
1	1	1	1	18.70	18.70	18.70	18.70	18.70
-1	-1	-1	-1	81.90	-81.90	-81.90	-81.90	-81.90
1	-1	-1	1	79.90	79.90	-79.9	-79.90	79.90

-1	1	-1	1	16.96	-16.96	16.96	-16.96	16.96
1	1	-1	-1	64.00	64.00	64.00	-64.00	-64.00
-1	-1	1	1	34.51	-34.51	-34.51	34.51	34.51
1	-1	1	-1	75.74	75.74	-75.74	75.74	-75.74
-1	1	1	-1	29.64	-29.64	29.64	29.64	-29.64
1	1	1	1	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69

En la Figura 15 podemos observar de forma sencilla los estadísticos descriptivos, como complemento en la Tabla 6 se precisan estos valores. La media de los valores, de los diferentes factores se encuentra entre los valores de 9 a -18, recordando que debido a la diferente combinación de signos (procedentes de los niveles 1 y -1) se encuentran valores positivos y negativos. La desviación estándar, el rango en la que se encuentra es muy similar entre los efectos, se encuentra entre un valor de 55 a 58%. El valor mínimo (también conocido como L_i extremo inferior) es de -81.9 para todos los factores, el 25% (H_i cuartil25) de los datos varía entre -30 a -77, mientras el 50% (M_d mediana) se localiza en 1 a 9, por último, el 75% de los datos (H_s cuartil 75) se halla oscilando en 22 a 67.

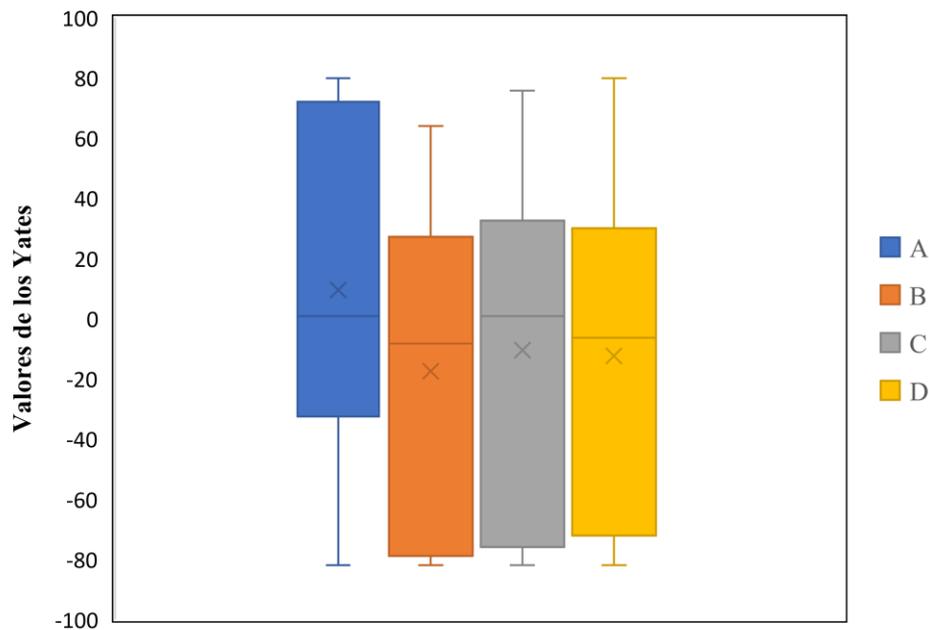


Figura 15. Diagrama de cajas de los diferentes efectos principales del sistema.

Tabla 6. Métricas estadísticas de los efectos de Tiempo, relación sólido/líquido, concentración de tiourea y pH.

	Tiempo	S/L	Tiourea	pH
	(A)	(B)	(C)	(D)
Media	9.54	-17.47	-10.52	-12.40
Desviación estándar	57.35	55.32	57.17	56.76
Mínimo	-81.9	-81.9	-81.9	-81.9
25%	-30.61	-76.78	-67.98	-66.69
50%	0.87	-8.27	0.87	-6.34
75%	66.69	22.17	30.61	23.14
Máximo	79.9	64	75.74	79.9

Realizando un análisis de la combinación de sus factores se obtiene la Tabla 7.

Tabla 7. Yates resultantes de la combinación de los efectos en el sistema.

Factores				Recuperación (%)	Yates													
A	B	C	D		A	B	AB	C	AC	BC	ABC	D	AD	BD	ABD	CD	ACD	BCD
-1	-1	-1	-1	79.9	-79.9	-79.9	79.9	-79.9	79.9	79.9	-79.9	-79.9	79.9	79.9	-79.9	79.9	-79.9	-79.9
1	-1	-1	1	79.9	79.9	-79.9	-79.9	-79.9	-79.9	79.9	79.9	79.9	79.9	-79.9	-79.9	-79.9	-79.9	79.9
-1	1	-1	1	17.96	-17.96	17.96	-17.96	-17.96	17.96	-17.96	17.96	17.96	-17.96	17.96	-17.96	-17.96	17.96	-17.96
1	1	-1	-1	64	64	64	64	-64	-64	-64	-64	-64	-64	-64	-64	64	64	64
-1	-1	1	1	33.51	-33.51	-33.51	33.51	33.51	-33.51	-33.51	33.51	33.51	-33.51	-33.51	33.51	33.51	-33.51	-33.51
1	-1	1	-1	74.74	74.74	-74.74	-74.74	74.74	74.74	-74.74	-74.74	-74.74	-74.74	74.74	74.74	-74.74	-74.74	74.74
-1	1	1	-1	29.64	-29.64	29.64	-29.64	-29.64	29.64	29.64	-29.64	-29.64	29.64	-29.64	29.64	-29.64	29.64	-29.64
1	1	1	1	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7
-1	-1	-1	-1	81.9	-81.9	-81.9	81.9	81.9	81.9	81.9	-81.9	-81.9	81.9	81.9	-81.9	81.9	-81.9	-81.9
1	-1	-1	1	79.9	79.9	-79.9	-79.9	-79.9	-79.9	79.9	79.9	79.9	79.9	-79.9	-79.9	-79.9	-79.9	79.9
-1	1	-1	1	16.96	-16.96	16.96	-16.96	-16.96	16.96	-16.96	16.96	16.96	-16.96	16.96	-16.96	-16.96	16.96	-16.96
1	1	-1	-1	64	64	64	64	-64	-64	-64	-64	-64	-64	-64	-64	64	64	64
-1	-1	1	1	34.51	-34.51	-34.51	34.51	34.51	-34.51	-34.51	34.51	34.51	-34.51	-34.51	34.51	34.51	-34.51	-34.51
1	-1	1	-1	75.74	75.74	-75.74	-75.74	75.74	75.74	-75.74	-75.74	-75.74	-75.74	75.74	75.74	-75.74	-75.74	75.74
-1	1	1	-1	29.64	-29.64	29.64	-29.64	-29.64	29.64	29.64	-29.64	-29.64	29.64	-29.64	29.64	-29.64	29.64	-29.64
1	1	1	1	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69	19.69

Similar al caso del estudio del impacto de los efectos principales (tiempo (A), relación sólido/liquido (B), concentración de tiourea (C) y pH (D)), al estudiar los estadísticos descriptivos de la combinación resultante, como se muestra en la Figura 16 y Tabla 8. La media se encuentra entre los valores de -23 a 10, es importante señalar que debido a la diferente combinación de signos (procedentes de los niveles 1 y -1) se encuentran valores positivos y negativos. La desviación estándar hay una ligera variación de los datos, de 56 a 58, similar a la desviación estándar de solo los efectos principales. El valor mínimo (L_i extremo inferior) es de -81.9 para todos los factores, el 25% (H_i cuartil 25) de los datos varía entre -30 a -67, mientras el 50% (M_d mediana) se localiza en 1 a 9, cercana al de los efectos principales, por último, el 75% de los datos (H_s cuartil 75) se halla oscilando en 4 a 67 (Figura 16).

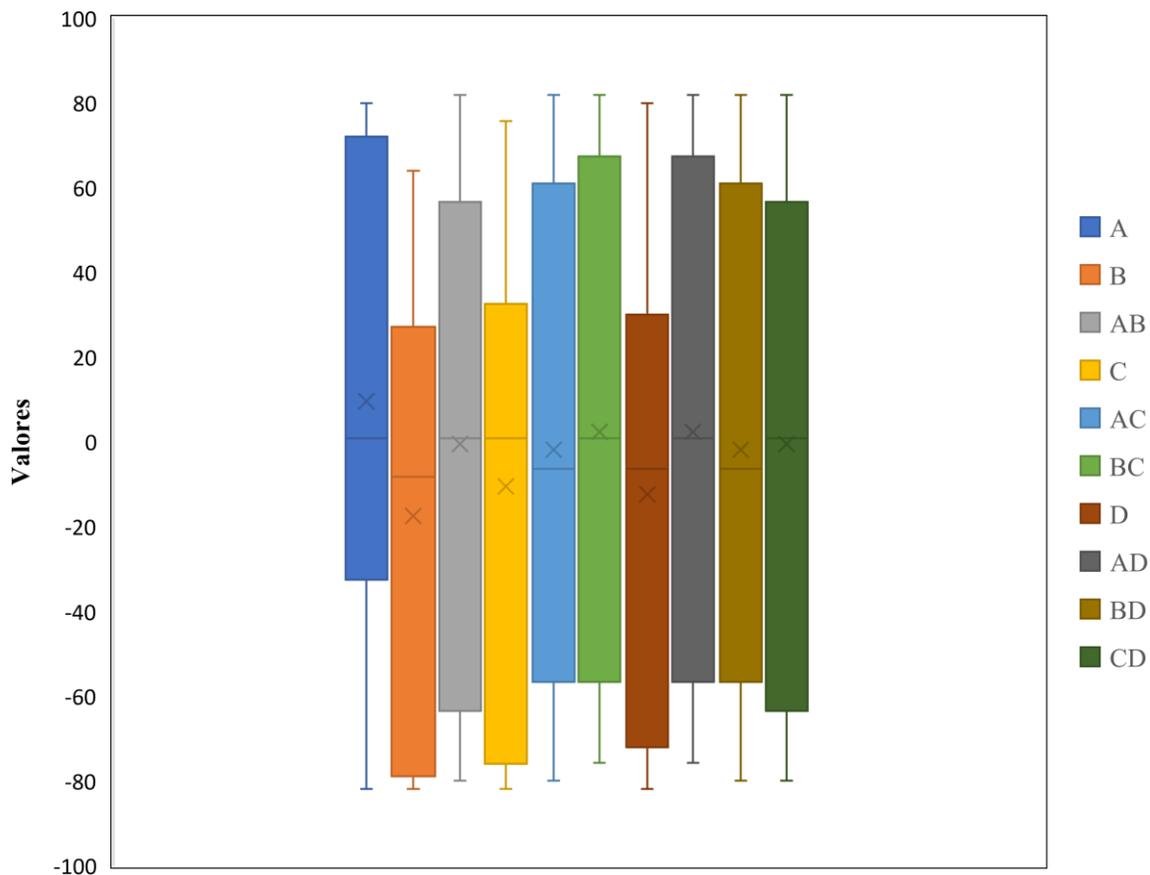


Figura 16. Diagrama de cajas de las combinaciones de los factores.

Tabla 8. Estadísticos descriptivos de los valores resultantes.

	Media	Desviación estándar	Mínimo	25%	50%	75%	Máximo
A	9.54	57.35	-81.90	-30.61	0.87	66.69	79.90
AB	-0.52	58.19	-79.90	-40.91	0.87	41.88	81.90
AC	-1.84	58.16	-79.90	-41.88	-6.34	33.45	81.90
AD	2.36	58.14	-75.74	-41.88	0.87	42.20	81.90
B	-17.47	55.32	-81.90	-76.78	-8.27	22.17	64.00
AB	-0.52	58.19	-79.90	-40.91	0.87	41.88	81.90
A	-11.10	57.12	-79.06	-61.41	-3.88	23.94	74.21
AB	-13.87	56.99	-78.82	-65.96	-4.46	18.96	72.97
AC	-16.64	56.86	-78.59	-70.50	-5.03	13.97	71.72
AD	-19.41	56.74	-78.36	-75.05	-5.61	8.99	70.47
B	-22.18	56.61	-78.12	-79.60	-6.19	4.01	69.22
CD	-0.52	58.19	-79.90	-40.91	0.87	41.88	81.90
D	-12.40	56.76	-81.90	-66.69	-6.34	23.14	79.90
DA	2.36	58.14	-75.74	-41.88	0.87	42.20	81.90
DB	-1.84	58.16	-79.90	-41.88	-6.34	33.45	81.90
CD	-0.52	58.19	-79.90	-40.91	0.87	41.88	81.90

Con los efectos y coeficientes se ajustan a la siguiente ecuación representativa con los factores, tiempo (A), relación sólido/líquido (B), concentración de tiourea (C) y pH (D):

$$\text{Contraste} = \text{Media} + A + B + C + D + (AB) + (AC) + \dots + \text{Error}$$

$$\text{Efecto} = (\text{Contraste}) / (2^{(\text{número de factores} - 1)} * \text{número de réplicas})$$

$$\text{Suma de cuadrados} = \text{Contraste} / (2^k * \text{número de réplicas})$$

Los resultados de los contrastes y efectos se muestran en la Tabla 9. Donde de acuerdo con la combinación de los efectos, el contraste representa la suma o totales de las observaciones en cada configuración. El efecto nos permite cuantificar la afectación en el factor (variable independiente) sobre la variable dependiente.

Tabla 9. Tabla de efectos, contrastes respecto a la combinación.

Combinación	Contraste	Efecto
A	152.67	38.17
B	-279.50	-69.87
AB	-8.28	-2.07
C	-168.35	-42.09
AC	-29.51	-7.38
BC	37.83	9.46
ABC	-198.46	-49.61
D	-198.46	-49.61
AD	37.83	9.46
BD	-29.51	-7.38
ABD	-168.35	-42.09
CD	-8.28	-2.07
ACD	-279.50	-69.87
BCD	152.67	38.17

Se considero usar los términos A, B, C y D para el análisis de varianza, debido a que no todas las combinaciones resultaron significativas al sistema, mostrados en la Tabla 10; los términos, grados de libertad (GL), suma ajustada de los cuadrados (SC Ajust.), cuadrados medios ajustados (MC Ajust.), estadístico F (valor F) y valor p (el cual es un probabilístico que se relaciona con la hipótesis nula).

Tabla 10. Análisis de varianza

Término	GL	SC	MC	Valor F	Valor p
		Ajust.	Ajust.		
Modelo	4	10572.1	2643.04	191.08	0
Lineal	4	10572.1	2643.04	191.08	0
Tiempo	1	1456.8	1456.8	105.32	0
Mineral	1	4882.4	4882.36	352.97	0
Tiourea	1	1771.4	1771.4	128.06	0
pH	1	2461.6	2461.59	177.96	0
Error	11	152.2	13.83		
Total	15	10724.3			

En el estudio de los efectos estandarizados (Tabla 11), se puede apreciar que el factor de mayor impacto en el sistema es la relación sólido/líquido, posteriormente el pH, de forma seguida por la concentración de tiourea, por último, el tiempo de lixiviación. Cabe destacar que estos factores son los cuatro factores principales en el sistema y que a su vez son estadísticamente significantes (considerando un nivel de confianza de 95%).

Tabla 11. Efectos principales estandarizados

Término	Efecto estandarizado
A (Tiempo)	10.26
B (S/L)	18.79
C (Conc. Tiourea)	11.32
D (pH)	13.34

En la Figura 17, se muestra la relación de los efectos con la media ponderada. En el caso de del aumento de la relación sólido/líquido la recuperación de oro decrece, misma situación para el pH y la concentración de tiourea, pero caso contrario del tiempo de lixiviación, donde es directamente proporcional la recuperación de oro respecto al tiempo.

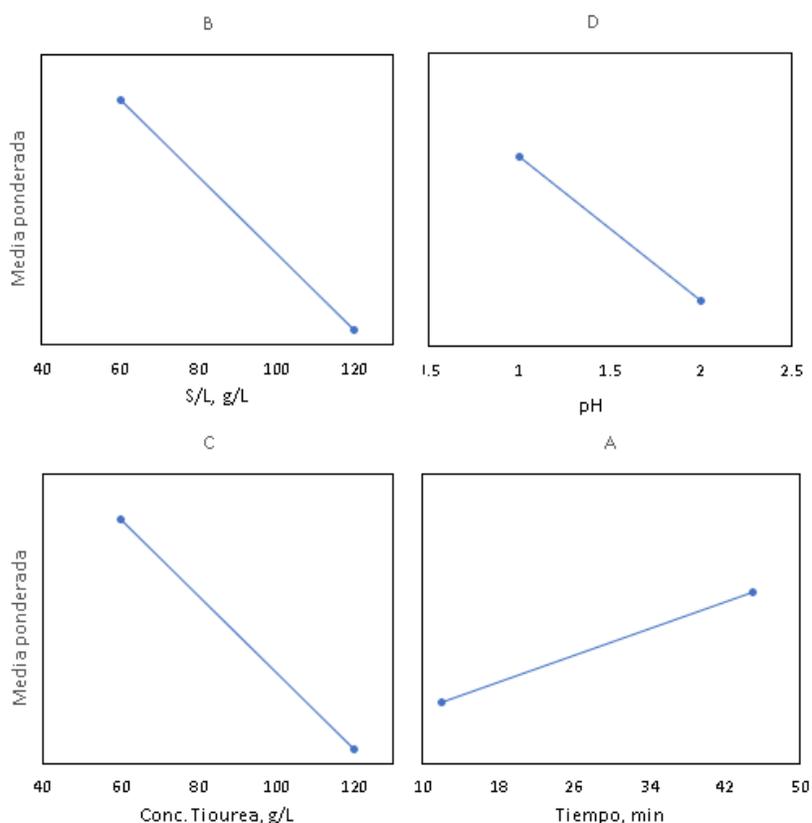


Figura 17. Media ponderada respecto a los efectos principales

Para la finalización del análisis de varianza, se correlaciona los efectos estandarizados para obtener una función que determine la recuperación de oro, de acuerdo con los efectos principales para la obtención de los coeficientes (Tabla 12), se ordena al origen y se promedia la recuperación de cada prueba, resultando la siguiente formula:

$$\text{Recuperación de oro (\%)} = 9.54 \text{ Tiempo} - 17.47 \text{ S/L} - 10.52 \text{ Conc. Tiourea} - 12.40 \text{ pH} + 50.04$$

Tabla 12. Valores de coeficientes

Factores	Efecto	Coficiente
A	38.17	9.54
B	-69.87	-17.47
C	-42.09	-10.52
D	-49.61	-12.40

Para la comprobación de la ecuación obtenida, se sustituirán las condiciones de pH 1, 5 g/l de tiourea, 60 g/l de mineral y 45 min. Donde se obtiene una recuperación teórica del 99.97%, verificado con el valor práctico del 99.99%, el error es de un valor de 0.0221 siendo un valor despreciable. Por lo cual el modelo planteado se ajusta de forma muy adecuada a la experimentación práctica.

6.4. Pruebas de lixiviación

6.4.1. Efecto pH

La Figura 18, muestra el efecto del pH en la recuperación de oro, donde en la medida que disminuye el pH de la solución la recuperación se favorece del 13 al 98% de pH 3 a pH 1 respectivamente, este efecto está relacionado a la formación de tiourea ácida, la cual es más electroactiva que la tiourea a pH alcalino (Lacoste-Bouchet et al., 1998). Para pH 1 se tiene una recuperación de 97%, a pH 2 una recuperación de 79% y a pH 3 la recuperación de un 13% a los 45 minutos.

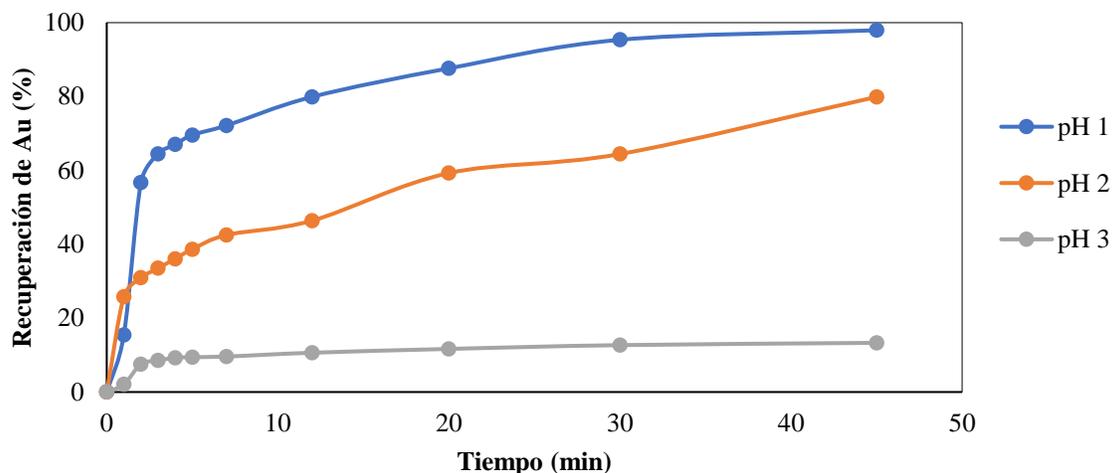


Figura 18. Recuperación de oro (%) a diferentes valores de pH a 25 °C y 600 rpm.

La Figura 19, muestra la velocidad de disolución de cobre durante la lixiviación, donde la concentración de cobre se incrementa en la medida que pH disminuye. El incremento de la concentración de cobre está relacionado a la formación de complejos entre el cobre-tiourea y al pH ácido de medio.

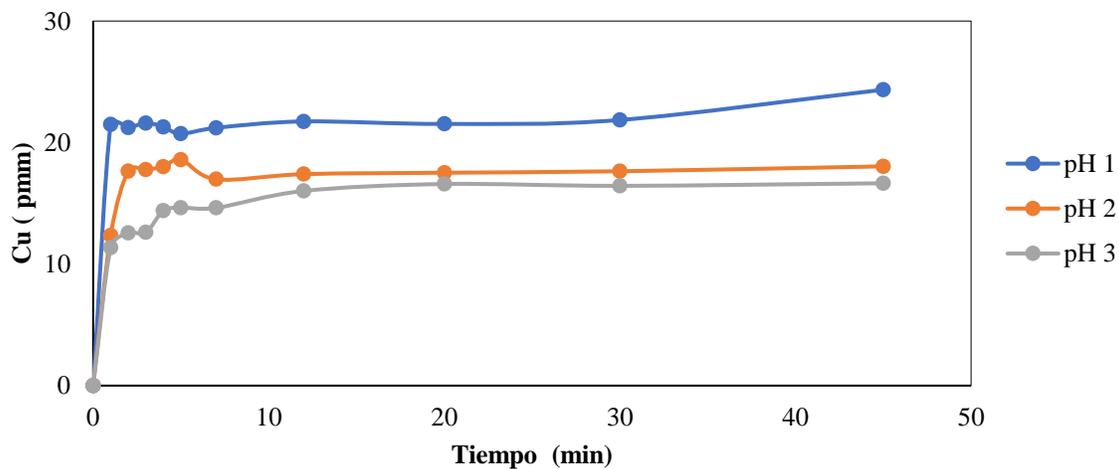
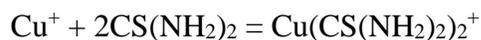


Figura 19. El contenido de cobre en ppm de acuerdo con diferentes pH y tiempo de lixiviación (min), bajo condiciones de 25 °C y 600 RPM.

La Figura 20 presenta la disolución de hierro y al igual que el cobre se tiene una mayor concentración a un valor de pH más ácido, por ejemplo, se tienen disoluciones de 39, 68, y 115 ppm a pH 3, pH2 y pH 1 respectivamente, este comportamiento está relacionado a la formación de complejos entre la tiourea y el hierro a pH ácido.

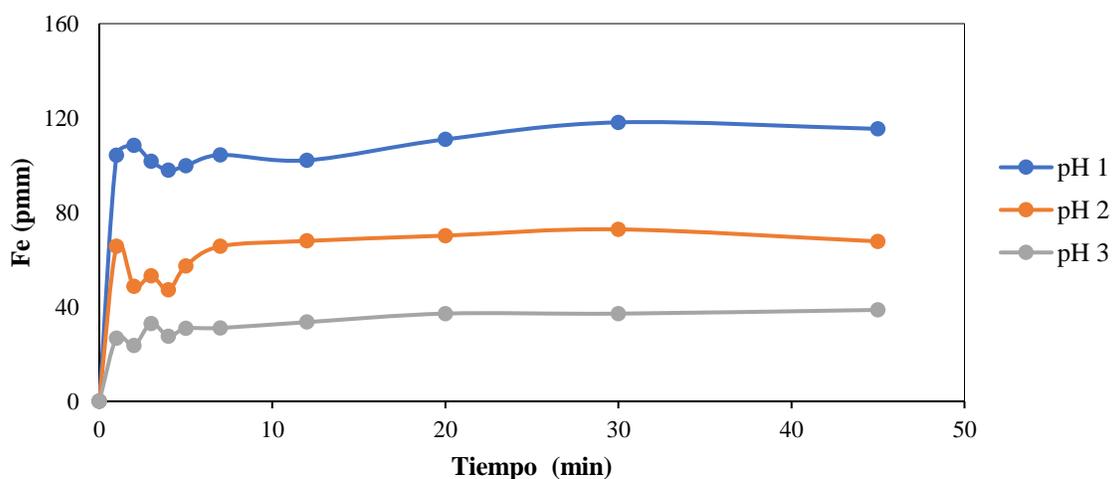
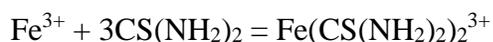


Figura 20. Contenido de Fe en ppm de acuerdo con diferentes pH y tiempo de lixiviación (min), bajo condiciones de 25 °C y 600 RPM.

La Figura 21, presenta los potenciales de oxidación-reducción cuyos valores son muy cercanos (alrededor de 394 mV vs SHE), el cual está relacionado a la liberación de los iones oxidantes, como el cobre y hierro, como se observó en las Figuras 8 y 9, a pH 3 se tiene una menor liberación de ambos iones por lo tanto se tiene un potencial de 376 mV vs SHE, menor que 394 mV vs SHE a pH 1 y 2.

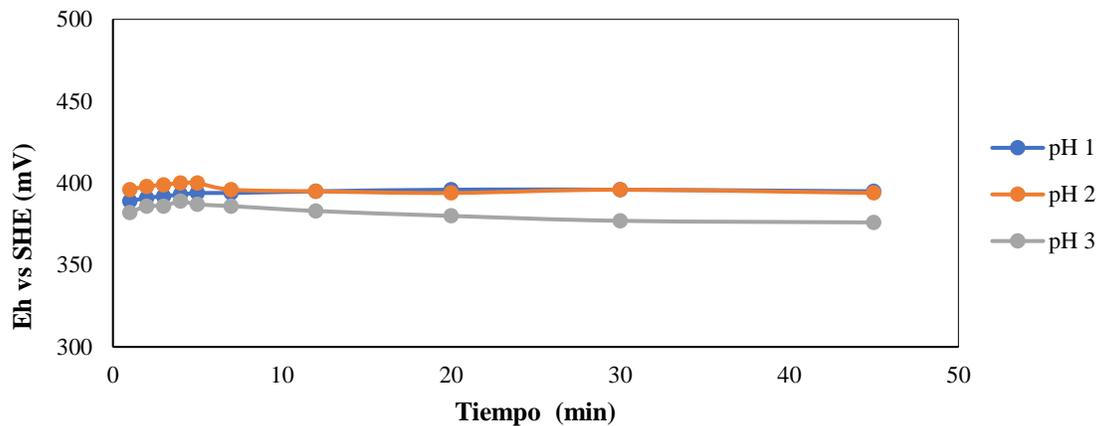


Figura 21. Potenciales oxidación-reducción del sistema en diferentes pH de acuerdo con el tiempo, bajo condiciones de 25 °C y 600 RPM.

En la Figura 22, podemos destacar que conforme disminuye el valor del pH del sistema se cuenta con menor porcentaje de tiourea libre, de 85, 89 y 90% a pH 1,2 y 3, respectivamente, la determinación de tiourea se realizó a los 45 minutos de iniciada cada prueba, es decir, al finalizar el proceso de lixiviación con la finalidad de evaluar la concentración y consumo de la tiourea. En la medida que el pH disminuye se tiene una disminución de la tiourea libre, este comportamiento está relacionado al porcentaje de recuperación de oro y la liberación de hierro y cobre a solución que son mayores en la medida que el pH disminuye debido a la formación de complejos entre el oro, cobre y hierro.

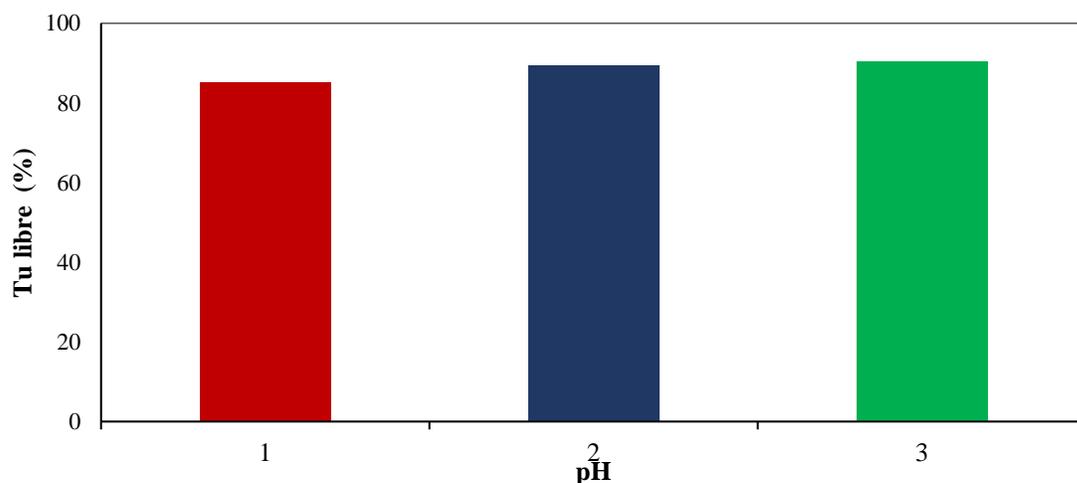


Figura 22. Porcentaje de tiourea libre a pH 1, 2, y 3 al finalizar la lixiviación a 25 °C y 600 RPM.

6.4.2. Efecto de la concentración de tiourea

Para evaluar el efecto de la concentración de tiourea las pruebas experimentales se realizaron a pH 1, en una relación S/L de 60 g/L variando las concentraciones de tiourea de 5 a 10 g/L. Para una concentración de tiourea de 5 g/L se alcanza una recuperación del 97% de oro a los 45 minutos, mientras que con 10 g/L de tiourea se llega a valores de 75%, este efecto está relacionado a la disponibilidad de la tiourea para formar complejos con el oro.

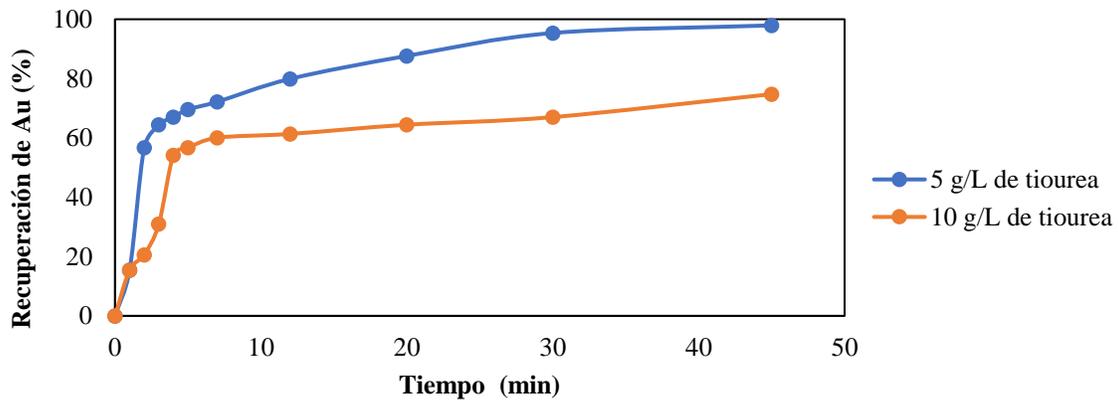


Figura 23. Recuperación de oro de acuerdo con el tiempo. En condiciones de pH 1 y 60 g/L de mineral, a diferentes concentraciones de tiourea.

La Figura 24 muestra la concentración de hierro en ppm, donde a una menor concentración de Tu hay una mayor concentración de Fe en la solución en los primeros 30 minutos, al finalizar la prueba ambas concentraciones de Tu tiene valores similares de Fe en ppm.

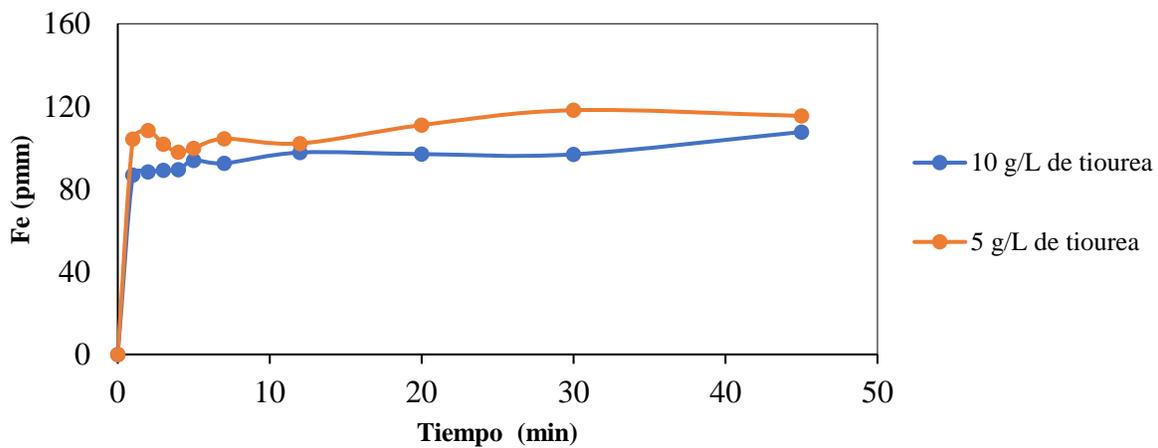


Figura 24. Partes por millón de Fe en pH 1, con 60 g/L de mineral y variando la concentración de Tu de 5 a 10 g/L, a temperatura de 25 °C y 600 rpm.

En el caso de cobre, hay mayor concentración de Cu (ppm) al aumentar la concentración de Tu, por lo tanto, al incrementar la concentración de tiourea se tiene un mayor consumo de la tiourea y esto conlleva a una baja selectividad del proceso (Figura 25) y se promueve la oxidación degradativa de la tiourea por la liberación de los iones de cobre provenientes del mineral.

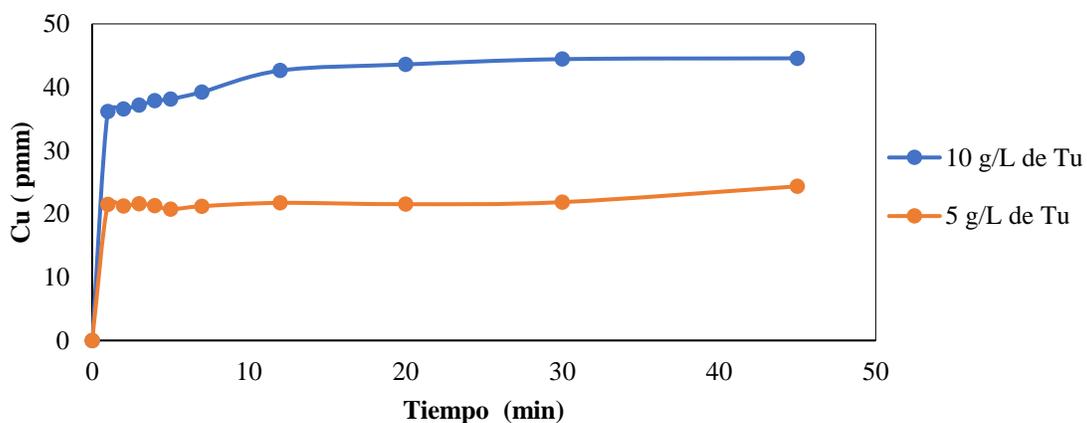


Figura 25. Relación de Cu (ppm) de acuerdo con el tiempo, bajo condiciones de pH 1 y relación de 60 g/L de mineral, variando concentración Tu (5 y 10 g/L), a temperatura de 25 °C y 600 rpm.

El potencial de sistema es mayor a una concentración de 5 g/L de Tu, con valores oscilando entre los 395 mV, mientras en el caso de 10 g/L, el potencial se encuentra entre los 305 mV (Figura 26), este comportamiento demuestra la capacidad reductora de la tiourea es decir en la medida que su concentración se incrementa el potencial de sistema disminuye.

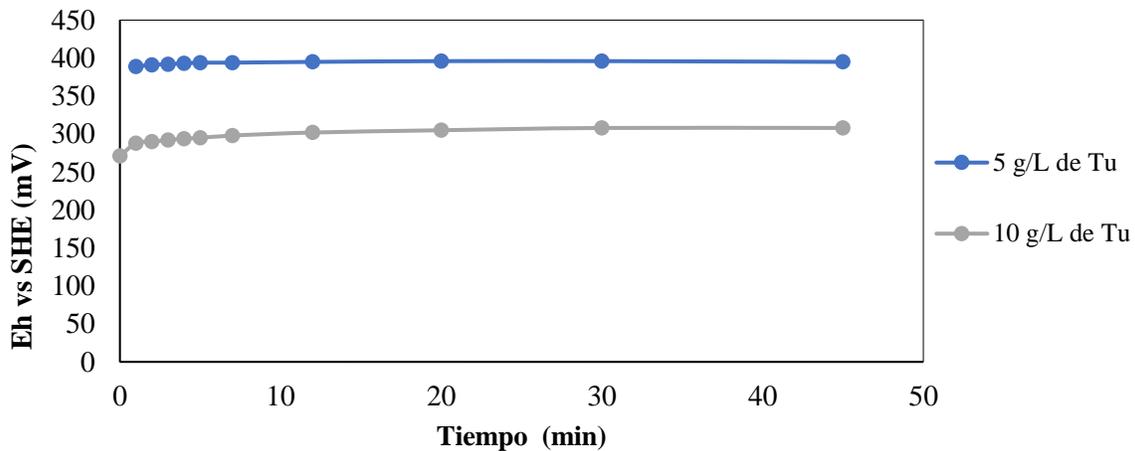


Figura 26. Potencial de óxido-reducción en mV de acuerdo con el tiempo en pH 1, relación de S/L de 60 g/L, variando la concentración de Tu, a temperatura de 25 °C y 600 rpm.

En la concentración de 5 g/L Tu, se observa una mayor cantidad de Tu libre (85%), mientras que en 10 g/L de Tu es menor el porcentaje de Tu libre (65%), este hecho promueve a que a menor concentración de tiourea a que el sistema tenga mayor selectividad para el oro en relación con la cantidad de cobre en solución, para el caso del hierro no se tiene un cambio significativo (Figura 27), la menor selectividad de la tiourea está presente a 10 g/L debido a que en esta concentración se tiene una mayor liberación de cobre (45 ppm) en comparación con los 24 ppm de cobre a 5 g/L de tiourea, además, se tiene una recuperación de oro del 74% y 98% (para 10 g/L y 5 g/L respectivamente)

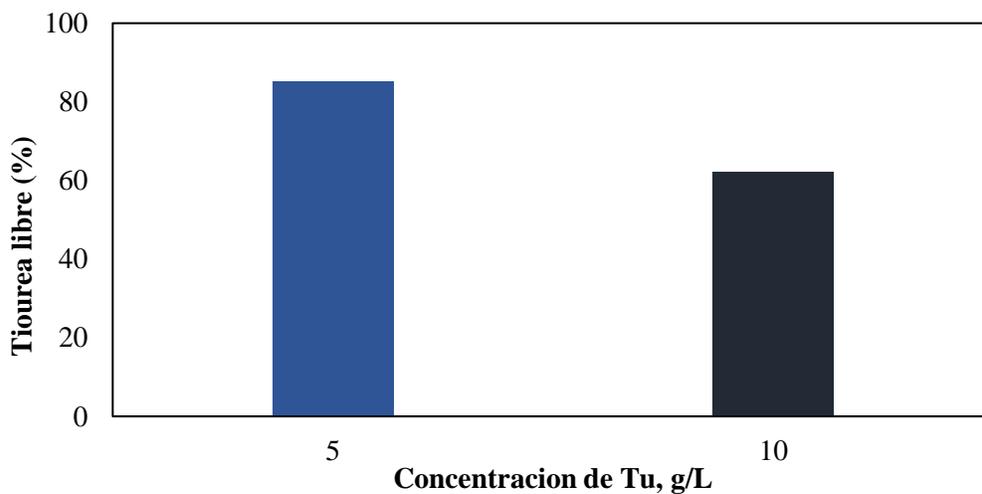


Figura 27. Porcentaje de tiourea libre en el sistema, pH 1. S/L de 60 g/L, variando la concentración de Tu.

6.4.3. Efecto de la relación S/L

La recuperación de oro se ve disminuida conforme la relación S/L (sólido/líquido) aumenta, esto se puede observar en la Figura 28, con la cantidad de 60 g/L se tiene una recuperación de oro cercana al 100%, mientras que con 120 g/L, es decir, cuando se duplica la cantidad de mineral en el sistema se tiene una recuperación de 64%. Posteriormente con el cuádruple de los sólidos iniciales la recuperación decae a 31%, por último, con 8 veces más sólidos se recupera son un 19 %. Este comportamiento en la reducción de la cantidad de oro disuelto está relacionado con la disponibilidad de tiourea en la solución el cual varía de 85, 55, 33 y 3% para una relación S/L de 60, 120, 240, y 480 g/L, es decir en la medida que se incrementa la cantidad de sólidos se tiene un mayor consumo de la tiourea, por lo tanto, una menor disponibilidad de la tiourea para que forme complejos estables con el oro que permitan su recuperación a partir del mineral.

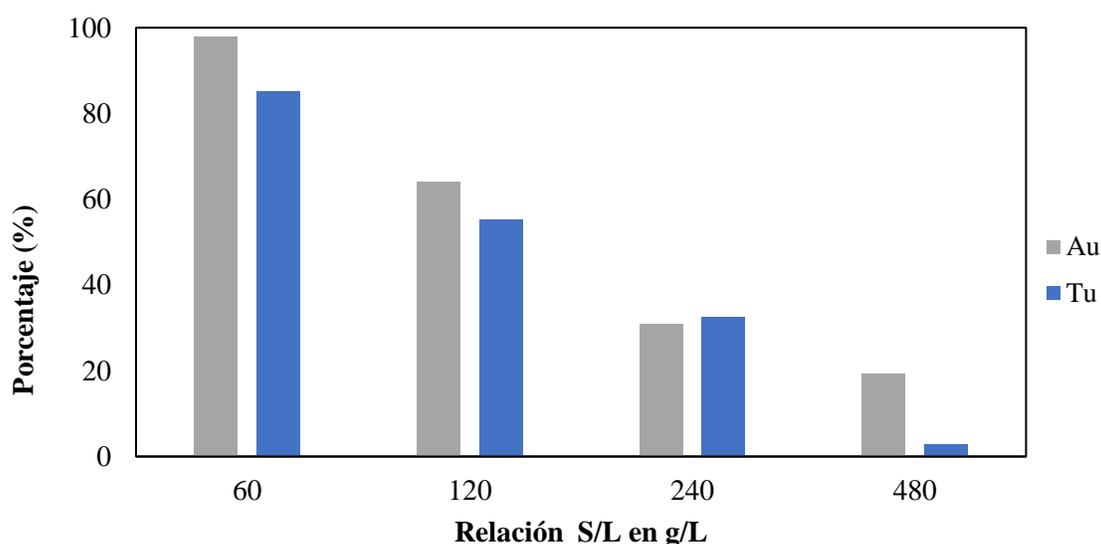


Figura 28. Porcentaje de recuperación de oro y tiourea en el sistema, de acuerdo con la variación de la relación S/L.

En el caso de la concentración de Fe y Cu se incrementa en relación con el aumento de la cantidad de mineral en el sistema, lo cual indica que estos forman complejos con la tiourea y limitan su presencia, por lo tanto, la disponibilidad para formar complejos con el oro en medio ácido (Figura 29).

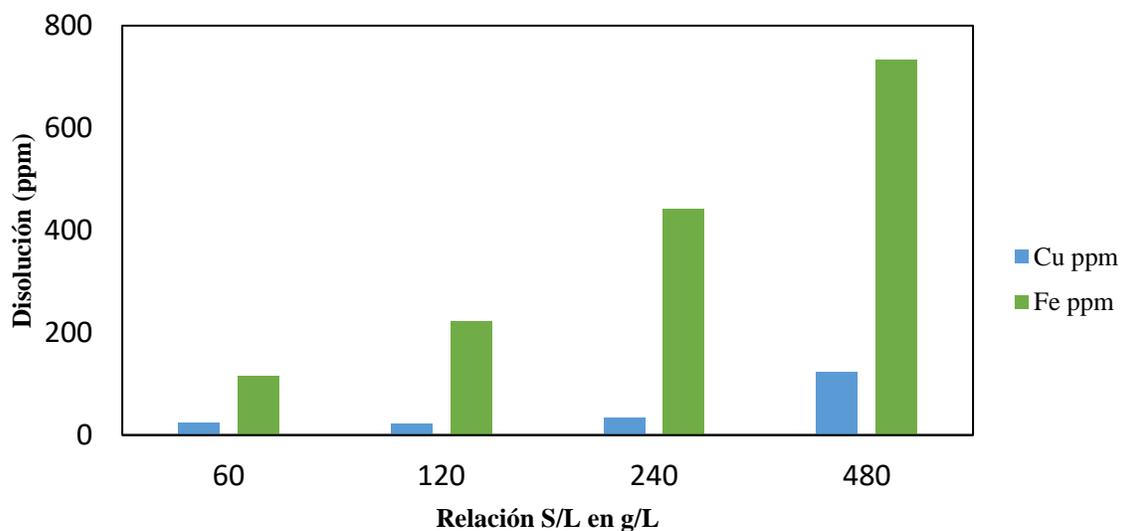


Figura 29. Concentración de Cu y Fe en ppm en el sistema, de acuerdo con la variación de las relaciones S/L.

A pH 1 y 10 g/L de tiourea al incrementar la relación sólido/líquido se tiene una mayor liberación de iones de hierro y cobre que promueven el consumo de la tiourea, es importante recordar que a mayor concentración de cobre en la solución se produce una mayor oxidación degradativa de la tiourea la cual está relacionado a la cantidad de tiourea libre disponible, es decir, a mayor concentración de cobre menor será la concentración de tiourea disponible para la formación de complejos con el oro lo que conlleva a una baja recuperación de este metal de interés.

Conclusiones

La disolución de oro con Tu involucra la formación de un complejo catiónico a diferencia de la cianuración que es un complejo aniónico. Se presenta una descomposición de las disoluciones de Tu en cianamida, azufre elemental ($\text{CN}(\text{NH}_2) \cdot \text{S}^0$), esta es una limitante del proceso, porque significa pérdida del reactivo, e introducir otra etapa para separar el azufre elemental. Para evitar esta descomposición se debe tener un control estricto del pH.

Por estas recomendaciones es que el estudio electroquímico es una herramienta que permite conocer en este caso, los puntos de oxidación de la tiourea libre en los diversos sistemas, generalmente este rango es de 400 mV a 600 mV, dependiendo del catión de estudio Fe^{3+} , Ag^+ y Au^+ .

En el caso del análisis de varianza, se pudo obtener una ecuación que correlaciona los parámetros, pH, concentración de tiourea y relación de sólido/líquido, para predecir el porcentaje de recuperación al modificar estos parámetros, dando como resultado bajo condiciones de laboratorio que a pH 1, 5 g/l de tiourea, 60 g/l de mineral, y 45 minutos es posible alcanzar una recuperación teórica del 99.97%, para estas condiciones en la prueba experimental fue de 99.99% con un error de 0.0221.

Las pruebas de lixiviación muestran mejores resultados a pH 1, debido a formación de tiourea ácida. Es recomendable al considerar la recuperación de oro, usar algún reactivo complementario para formar complejos de hierro y cobre, con el objetivo de disminuir la presencia de los complejos de tiourea-hierro o tiourea-cobre con la finalidad de contar con más tiourea libre y recuperar mayores los valores de oro presentes en el mineral bajo condiciones presentadas.

Recomendaciones

Para conseguir una recuperación alta de oro se recomienda usar un pH cercano a 1 para evitar la oxidación temprana de tiourea a disulfuro de formamidina, posteriormente dependiendo de la relación de sólido/líquido, evitar una concentración alta de tiourea debido a que promueve una baja selectividad del proceso. Para una relación sólido/líquido mayor que 120 g/L se aconseja aumentar la cantidad de tiourea en el sistema, con el objetivo que exista una mayor cantidad de tiourea libre para formar complejos con el oro, debido a la alta afinidad del hierro y cobre que puede consumir una cantidad considerable de tiourea es necesario buscar agentes que formen complejos con estos iones y evitar la oxidación degradativa de la tiourea.

Referencias bibliográficas

- Alonso, Guillermo Zabaleta. (1999). El oro: comercio, obtención y aplicación. Sociedad Española de Metales Preciosos, S. A, Segunda Epoca
- Anderson, C. G. (2016). Pyrometallurgy Reference Module in Materials Science and Materials Engineering: Elsevier.
- Ballester, Antonio, Verdeja, Luis, & Sancho, Jose. (2000). Metalurgia Extractiva. Volumen 1: Fundamentos.
- Benavente, David, Cañaveras, Juan C., Martínez Martínez, Javier, Muñoz Cervera, María Concepción, Rodríguez García, Miguel Ángel, & Ordóñez Delgado, Salvador. (2012). Identificación de minerales mediante difracción de rayos X utilizando bases de datos online de libre acceso.
- Bolzán, A. E., Wakenge, I. B., Salvarezza, R. C., & Arvia, A. J. (1999). Electrochemical response of thiourea and formamidine disulphide on polycrystalline platinum in aqueous 0.5 M sulphuric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 475(2), 181-189. doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00350-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00350-2)
- Calla-Choque, D, & Nava-Alonso, F. (2020). Thiourea determination for the precious metals leaching process by iodate titration. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(1), 275-284.
- Domic Mihovilovic, Esteban. (2001). Hidrometalurgia : fundamentos, procesos y aplicaciones. Santiago, Chile. Andtos Impresores Ltda. ISBN: 956-291-291-083-0
- Gönen, N. (2003). Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions. *Hydrometallurgy*, 69(1), 169-176. doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00005-7)
- Henson, R. N. (2015). Analysis of Variance (ANOVA). In Arthur W. Toga (Ed.), *Brain Mapping* (pp. 477-481). Waltham: Academic Press.
- Iquiapaza, Policarpo Agatón Suero. (2018). Introducción a la Hidrometalurgia (Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería Química Ed.). Perú: Universidad Nacional del Callao.

- Lacoste-Bouchet, Pierre, Deschênes, Guy, & Ghali, Edward. (1998). Thiourea leaching of a copper-gold ore using statistical design. *Hydrometallurgy*, 47(2), 189-203. doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00043-1)
- Li, Pengcheng, Li, Xiaolan, & Dai, Shujuan. (2021). Adsorption of gold in gold-thiosulfate solution onto a quartz surface. *Journal of Molecular Liquids*, 335, 116114. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116114>
- London Stock Exchange-LSE. (2022).
- Marsden, J.O., & House, C.I. (2006). *The chemistry of gold extraction* (Second Edition ed. Vol. 1). Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME).
- Martín-Ramos, J.D., Díaz-Hernández, J.L., Cambeses, A., Scarrow, J.H., & López-Galindo, A. (2012). Pathways for Quantitative Analysis by X-Ray Diffraction Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT, CSIC-UGR).
- Melgarejo, Joan Carles, A., Proenza Joaquín, Salvador, Galí, & Xavier., Llovet. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62.
- Molugaram, Kumar, & Rao, G. Shanker. (2017). Chapter 11 - ANOVA (Analysis of Variance). In Kumar Molugaram & G. Shanker Rao (Eds.), *Statistical Techniques for Transportation Engineering* (pp. 451-462): Butterworth-Heinemann.
- Puigdomenech, I. . (2004). *Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms (MEDUSA)*, inorganic chemistry. Stockholm, Sweden
- Rashed, Md A., Ahmed, Jahir, Faisal, M., Alsareii, S. A., Jalalah, Mohammed, & Harraz, Farid A. (2022). Highly sensitive and selective thiourea electrochemical sensor based on novel silver nanoparticles/chitosan nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 644, 128879. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128879>
- Secretaría de Economía. (2022). Minería. <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>
- Servicio Geológico Mexicano (SGM). (2021). Yacimientos minerales.

- Singh, Balwant, & Verma, Balbir Chand. (1963). Thiourea and its organic derivatives. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 194(2), 112-115. doi:10.1007/BF00505199
- Sousa, Rui, Regufe, Maria João, Fiúza, António, Leite, Mário Machado, & Futuro, Aurora. (2022). A systematic review of sustainable gold extraction from raw ores using alternative leaching reagents. *The Extractive Industries and Society*, 9, 101018. doi:<https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.101018>
- Viraca, Luis Cervando Chambi. (2009). *Pirometalurgia General*. Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ingeniería, Carrera de Ingeniería Metalúrgica.
- Yannopoulos, J. C. (1991). *The Extractive Metallurgy of Gold*. Van Nostrand Reinhold.
- Zhang, Hongguang, Ritchie, Ian M., & La Brooy, Steve R. (2001). Electrochemical Oxidation of Gold and Thiourea in Acidic Thiourea Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(10), D146. doi:10.1149/1.1402122
- Zhang, Lei, Guo, Xue-yi, Tian, Qing-hua, Li, Dong, Zhong, Shui-ping, & Qin, Hong. (2022). Improved thiourea leaching of gold with additives from calcine by mechanical activation and its mechanism. *Minerals Engineering*, 178, 107403. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107403>