



**Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**

**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**

**Área académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**

**Licenciatura en Ingeniería Minero Metalúrgica**

**Recuperación de plata desde escorias metalúrgicas en  
soluciones de tiosulfato: un estudio con microflotación  
y técnicas electroquímicas**

**T E S I S**

Para obtener el título de

Licenciado en Ingeniería Minero Metalúrgica

Presenta:

Hernández Marcelo Alan Jair

Director de tesis: Dr. Gustavo Urbano Reyes

Mineral de la Reforma, Hidalgo

agosto 2025



Mineral de la Reforma, Hgo., a 8 de enero de 2026

Número de control: ICBI-D/024/2026

Asunto: Autorización de impresión.

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

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado al egresado de la Licenciatura en Ingeniería Minero Metalúrgica **Alan Jair Hernández Marcelo**, quien presenta el trabajo de titulación "**Recuperación de plata desde escorias metalúrgicas en soluciones de tiosulfato: un estudio con microflotación y técnicas electroquímicas**", 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. Victor Esteban Reyes Cruz

**Secretario:** Dr. José Angel Cobos Murcia

**Vocal:** Dr. Gustavo Urbano Reyes

**Suplente:** Dra. Ariadna Trujillo Estrada

Handwritten signatures of the jury members: Victor Esteban Reyes Cruz, José Angel Cobos Murcia, Gustavo Urbano Reyes, and Ariadna Trujillo Estrada.

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

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director del ICBI



GVR/MMM

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, vergarar@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



2025



uaeh.edu.mx

<b>CONTENIDO TEMÁTICO.....</b>	<b>04</b>
LISTA DE TABLAS.....	04
LISTA DE FIGURA.....	04
AGRADECIMIENTOS.....	05
RESUMEN.....	06
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>07</b>
JUSTIFICACIÓN.....	08
OBJETIVOS.....	09
Objetivo General.....	09
Objetivos Específicos.....	09
<b>Capítulo I. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>10</b>
1.1 Métodos de lixiviación.....	10
1.1.1 Lixiviación en bateas.....	11
1.1.2 Lixiviación en pilas.....	12
1.1.3 Lixiviación in situ.....	14
1.1.4 Lixiviación por agitación.....	16
1.2 Electrolixiviación-Electrodeposición.....	17
1.2.1 La electrolixiviación.....	17
1.2.2 Aplicaciones de la electrolixiviación.....	17
1.2.3 Ventajas de la electrolixiviación.....	18
1.2.4 La electrodeposición.....	19
1.2.5 Principios fundamentales de la electrodeposición.....	20
1.2.6 Aplicaciones de la electrodeposición.....	20
1.2.7 Desafíos y avances en la electrodeposición.....	21
1.3 Técnicas electroquímicas.....	21
1.4 Instrumentos de medición para el proceso electroquímico.....	22
1.5 Procesos electroquímicos.....	23
1.6 Celda electroquímica.....	23
1.7 Electrodo de pasta de carbón (CPE).....	24
<b>Capítulo II. ANTECEDENTES.....</b>	<b>26</b>
2.1 Investigaciones previas sobre concentración de minerales que se encuentran como óxidos por flotación.....	26

2.2 Investigaciones previas sobre la lixiviación de plata a partir de minerales o residuos industriales.....	27
<b>Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>35</b>
3.1 Diseño experimental.....	35
3.2 Preparación de la muestra de escoria y Análisis granulométrico....	36
3.3 Análisis de la composición química.....	36
3.4 Análisis por difracción de rayos X (DRX).....	37
3.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido SEM/EDS.....	37
3.6 Microflotación.....	37
3.7 Preparación de electrodos de pasta de carbono (CPE).....	38
3.8 Estudio electroquímico.....	39
<b>Capítulo IV RESULTADOS.....</b>	<b>41</b>
4.1 Preparación de las muestras y análisis granulométrico de escoria..	41
4.2 Caracterización química.....	41
4.3 Análisis mineralógico por DRX.....	42
4.4 Análisis por microscopia electrónica de barrido SEM/EDS de las escorias.....	43
4.5 Análisis por microflotación para evaluar la concentración de las especies de Ag de la escoria.....	46
4.6 Estudio electroquímico de la escoria (CPE-Escoria).....	48
4.6.1 Estudio voltamperométrico del blanco (CPE-100%) en 0.3M $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .....	48
4.6.2 Estudio voltamperométrico de la escoria (CPE-Escoria) en soluciones de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .....	50
4.6.3 Estudio de electrolixiviación-electrodeposito de la Ag con cronoamperometría y voltamperometría en los CPE-Escoria en 0.3M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .....	53
<b>Capítulo V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>58</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>60</b>

## CONTENIDO TEMÁTICO

### LISTA DE TABLAS

- Tabla 1 Antecedentes de estudios electroquímicos para la recuperación de plata.
- Tabla 2. Contenido de plata en la escoria obtenido por ICP.
- Tabla 3. Análisis químico semicuantitativo obtenido sobre la matriz de la escoria.
- Tabla 4. Análisis químico semicuantitativo por EDS obtenido sobre las estructuras globulares en la escoria.

### LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema que muestra la Lixiviación en bateas.
- Figura 2. Esquema que muestra la Lixiviación en pilas.
- Figura 3. Esquema que muestra los tipos de Lixiviación in situ.
- Figura 4. Esquema que muestra la Lixiviación por agitación.
- Figura 5. Esquema de la estrategia experimental.
- Figura 6. Esquema de la celda de microflotación utilizada para la concentración de las especies de interés de la escoria.
- Figura 7. Esquema que muestra la celda electroquímica.
- Figura 8. Distribución de tamaños, incluyendo la masa y porcentaje de material retenido en cada malla.
- Figura 9. Esquema que muestra el Patrón de DRX obtenidos en muestras de las escorias de la malla 200.
- Figura 10. Imágenes de SEM obtenidas sobre las partículas de escoria para las mallas -200, -325 y -500 a: a, c, e) 350X y b, d, f) > 1500X.
- Figura 11. Concentración de Ag (gr/Tn) en la escoria antes y después de la flotación.
- Figura 12. Voltamperometrías cíclicas obtenidas en el CPE-100% grafito en una solución 0.3 M  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en dirección: (i) catódica y (ii) anódica y 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en dirección: (iii) anódica,  $v = 20 \text{ mV/s}$ .
- Figura 13. Voltamperometría cíclica obtenida con el CPE-80% escoria en una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en dirección anódica,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .
- Figura 14. Voltamperometrías cíclicas obtenidas en el CPE-80% escoria en una solución 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , en dirección anódica,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .
- Figura 15. Transitorios potencioestáticos obtenidos con el CPE-80% escoria en una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , durante 3000 seg.
- Figura 16. Voltamperometrías cíclicas obtenidas en el CPE-80% escoria después imponer potenciales de: i) 0.1 V, ii) 0.2 V, iii) 0.3 V, iv) 0.5 V, v) 0.6 V y vi) 0.7 V en 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , en sentido catódico ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por ser mi guía constante, por darme la fuerza para seguir adelante cuando el cansancio y las dudas aparecieron, y por permitirme cumplir un sueño que hoy se convierte en una realidad. Gracias por nunca soltar mi mano y por recordarme que todo esfuerzo tiene sentido.

A mis padres, a quienes les debo todo. Gracias por su amor infinito, por cada sacrificio, por su paciencia y por creer en mí incluso cuando yo mismo dudé. Este logro es fruto de su apoyo, de sus enseñanzas y de los valores que me inculcaron. Todo lo que soy y lo que he alcanzado se los debo a ustedes.

A mis hermanos, por su cariño, su apoyo incondicional y por estar siempre presentes en cada etapa de mi vida. Gracias por sus palabras de ánimo, por su comprensión y por ser una parte fundamental de este camino.

A mis amigos, por acompañarme durante este proceso, por las risas, los consejos, la motivación y por hacer más llevaderos los momentos de estrés y esfuerzo. Gracias por su amistad sincera y por ser un apoyo invaluable.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por brindarme la oportunidad de formarme profesionalmente y por ser el espacio donde crecí no solo académicamente, sino también como persona. Me llevo aprendizajes, experiencias y recuerdos que marcarán mi vida.

De manera muy especial, agradezco a mi asesor de tesis, el Dr. Gustavo Urbano, por su orientación, paciencia y compromiso, así como por compartir sus conocimientos y experiencia. Sus consejos y aportaciones fueron fundamentales para el desarrollo y culminación de este trabajo.

Finalmente, agradezco a todas aquellas personas que, de forma directa o indirecta, contribuyeron a que este logro hoy sea posible. Este trabajo representa esfuerzo, constancia y un sueño cumplido.

## RESUMEN

Este trabajo de tesis investiga la factibilidad de recuperar plata a partir de escorias metalúrgicas generadas en la fundición de plomo, las cuales representan un gran impacto ambiental. El estudio propone una alternativa a la cianuración tradicional, cuya toxicidad representa un riesgo ambiental, es por ello que se propone la utilización de tiosulfato como agente lixivante y técnicas de microflotación y electroquímica para optimizar el proceso y generar un menor impacto ambiental.

La investigación demuestra que es posible recuperar plata de residuos industriales complejos mediante procesos electroasistidos, superando la alta resistividad de la matriz vítrea de la escoria. Este esquema no solo genera valor agregado a los desechos, sino que también ofrece una ruta más amigable con el medio ambiente para la industria minero-metalúrgica.

Es importante destacar que no se han reportado trabajos previos en la literatura que realicen un análisis electroquímico para la recuperación de plata en soluciones de tiosulfato utilizando simultáneamente escorias de desecho y electrodos de pasta de carbono (CPE).

Por lo tanto, el uso de técnicas de voltamperometría y cronoamperometría con electrodos de pasta de carbono en esta investigación permite establecer condiciones adecuadas de recuperación (lixiviación y depósito) donde otros antecedentes no han explorado esta combinación específica de materiales y reactivos.

## INTRODUCCIÓN

Los procesos de fundición por reducción pirometalúrgica para la producción de plomo primario generan grandes cantidades de escorias que son desechadas y depositadas sobre los suelos. Estas escorias generalmente están compuestas por óxidos de sistemas multicomponente ( $\text{PbO-ZnO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y en algunos casos también contienen plata asociada en su estructura. La cantidad de plata puede exceder las leyes reportadas en algunas de sus menas, lo cual resulta potencialmente atractivo para su recuperación.

La cianuración ha sido uno de los procesos más utilizados en la industria hidrometalúrgica para la lixiviación de la plata de diferentes fuentes. Sin embargo, la principal desventaja de este proceso es el riesgo ambiental asociado con su toxicidad. En consecuencia, los sistemas con tiosulfato como agente lixivante han sido investigados con técnicas hidrometalúrgicas y/o electroquímicas, debido a que parecen ser las más prometedoras. No obstante, la principal desventaja de los sistemas con tiosulfato se relaciona con la susceptibilidad del tiosulfato a la degradación oxidativa.

En algunos trabajos sobre la electroquímica fundamental de la plata en medios de tiosulfato se ha informado que usando celdas electrolíticas que puedan asegurar el control de la capacidad oxidante del sistema, se puede minimizar la degradación del tiosulfato. Además, se ha demostrado que las principales ventajas de los procesos electrolíticos están relacionadas con la posibilidad de lograr la lixiviación selectiva de un metal de elección dependiendo del potencial del electrodo.

Sin embargo, en la literatura no se ha reportado trabajos relacionados con el análisis electroquímico para la recuperación de la plata en soluciones de tiosulfato, empleando las escorias de desecho y electrodos de pasta de carbono. Por otra parte, con la finalidad de proponer la disminución del empleo de altas cantidades de reactivos para la lixiviación de la plata, se plantea aplicar técnicas de concentración como la flotación con espuma y determinar su factibilidad.

Por lo tanto, en este trabajo se planteó investigar la electrolixiviación/electrodepósito de plata contenida en una escoria con técnicas electroquímicas y electrodos de pasta de carbono, para establecer condiciones adecuadas para su recuperación en soluciones de tiosulfato, considerando su concentración por la técnica de microflotación.

## **JUSTIFICACIÓN**

Los métodos de fundición mediante reducción pirometalúrgica para obtener plomo primario producen grandes volúmenes de escorias que se eliminan y se depositan en la superficie del suelo. Estas escorias generalmente están compuestas por óxidos de sistemas multicomponente ( $\text{PbO-ZnO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y en algunos casos también contienen plata asociada en su estructura. La cantidad de plata puede exceder las leyes reportadas en algunas de sus menas, lo cual resulta potencialmente atractivo para su recuperación. Con el presente estudio, se intenta obtener una mejor comprensión del comportamiento de la electrolixiviación de la plata a partir de las escorias y establecer las condiciones más adecuadas para su electro recuperación en forma iónica y su posterior electrodepósito. Así mismo, se puede maximizar la recuperación de la plata en forma iónica y minimizar el consumo de energía y reactivos químicos, considerando una concentración previa de las especies portadoras de plata por flotación. Esta información se puede utilizar en el futuro para desarrollar un proceso eficiente de lixiviación-electrodeposición a temperatura ambiente, para la recuperación de plata iónica y otros elementos contenidos en la escoria de desecho. Con este proyecto se pretende contribuir al beneficio del medio ambiente y a la sociedad, al evitar la disposición masiva y deliberada de los desechos (escorias) sobre los suelos. Además, se puede beneficiar a la industria al generar un valor agregado a las escorias, así como a la sociedad por la generación de fuentes de empleo.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Analizar la factibilidad de recuperación de la plata contenida en una escoria metalúrgica empleando microflotación y técnicas electroquímicas para establecer condiciones adecuadas de E y i para su recuperación en soluciones de tiosulfato.

### **Objetivos específicos:**

1. Preparar las muestras de escoria y realizar el análisis granulométrico para el control del tamaño de partícula requerido en los estudios electroquímicos de recuperación de plata.
2. Realizar la caracterización química y mineralógica de la escoria empleando técnicas de ICP, DRX y SEM para determinar el contenido de plata y las fases mineralógicas presentes.
3. Realizar pruebas de microflotación con xantato isopropílico de sodio en tubo de Hallimond para evaluar la concentración de la plata presente en la escoria.
4. Preparar los electrodos de pasta de carbono con y sin la escoria usando polvo de grafito de alta pureza y aceite de silicón, para emplearlos en el estudio electroquímico.
5. Realizar los experimentos electroquímicos empleando técnicas de voltamperometría y cronoamperometría en soluciones con diferentes concentraciones de tiosulfato, para evaluar la electrolixiviación de la plata.

## **CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO**

### **1.1 Métodos de lixiviación químicos.**

La lixiviación es un procedimiento en el que se utiliza el mineral de interés en forma pulverizada y el agente lixivante, generalmente en forma acuosa para obtener una solución líquida rica con el metal o metales de interés. La lixiviación también es conocida como una extracción sólido-líquida, debido al uso de agua u otro disolvente, con el fin de que se dé la disolución de uno o más componentes (solubles) del sólido (OEFA, Guía para la fiscalización...,2016).

Es decir, corresponde a la disolución selectiva de los metales de interés que están contenidos en los minerales hacia el medio acuoso, el cual contiene a los reactivos modificadores de pH adecuados y el agente lixivante encargado de realizar la disolución por reacciones químicas. La etapa de separación sólido/líquido se encarga de recoger adecuadamente la solución enriquecida con los metales disueltos, bien sea por decantación, sedimentación y/o filtración., Mientras que, el sólido agotado es enviado para tratamiento y desecho, teniendo cuidado de neutralizar la acción de los reactivos para que no puedan afectar el entorno. La solución que contiene a los metales disueltos, pasa a la tercera etapa de recuperación selectiva en donde se busca recuperar el metal o metales de interés o precipitación y después pasa a otros procesos metalúrgicos (pirometalúrgico o electrometalúrgicos), en donde se recupera el metal como un producto sólido.

Los diferentes métodos de lixiviación responden al propósito de lograr el máximo de beneficio económico con el mínimo de costos del proceso. Por lo tanto, cada uno de estos métodos busca lograr el correcto balance entre los recursos empleados y el beneficio económico alcanzado al procesar estos minerales.

Existen diferentes tipos de lixiviación, entre los métodos más conocidos se encuentran los siguientes.

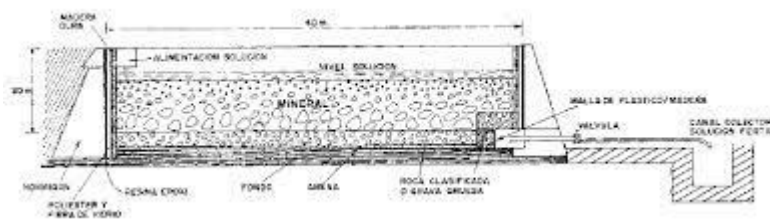
### 1.1.1 Lixiviación en bateas

La lixiviación en bateas o conocida también como lixiviación por percolación es un método que consiste en hacer pasar una solución a base de agua con ácido sobre el mineral triturado, que se encuentra en una batea o bandeja grande. También se les puede agregar otros compuestos esto depende del mineral y elementos a recuperar. Para realizar este método es necesario que el mineral posea una alta ley, permeabilidad alta, porosidad alta esto nos ayudará a tener una buena percolación.

Las bateas son estructuras compuestas de hormigón se compone de un fondo falso hecho de manera en donde es cubierta por una tela filtrante que nos ayudará a la recirculación en sentido ascendente o descendente de la solución, de modo de favorecer la dilución del mineral.

Se pueden colocar varias bateas ubicadas en serie una tras la otra, donde cada batea está conectada a la siguiente de manera de permitir la circulación de la disolución entre estas, tal que las sucesivas recirculaciones permiten subir el contenido del metal de interés de alta ley, como se muestra en la figura 1.

La recuperación del mineral es de hasta un 90%, pero para que se lleve a cabo dicho proceso deben transcurrir de 2 a 14 días para que la solución percole totalmente el mineral y extraiga los metales de interés.



**Figura 1.** Esquema que muestra la Lixiviación en bateas

## Descripción del proceso

Es importante mencionar que el tiempo, la cantidad de solución es a consideración de diferentes factores como puede ser el tipo de mineral, la mineralogía, el grado de permeabilidad, tamaño de partícula, velocidad de disolución del mineral.

Una de la ventaja que tiene este proceso es que no se requiere de la etapa de molienda y separación sólido-líquido, teniendo un volumen considerable.

El proceso inicia en el momento en el que se cargan las bateas de forma mecanizada a través de bandas transportadoras. Se lixivia de forma gravitatoria o por bombeo.

Acabando el proceso de lixiviación llega la etapa de lavado, esto con el fin de arrastrar las soluciones ricas retenidas.

La solución lixivante es vertida en la primera batea, estando en movimiento durante cierto periodo de tiempo, después de este tiempo es bombeada a una segunda batea mientras que la primera batea es llenada con nueva solución, repitiendo dichos pasos hasta terminar con la última batea. Culminando las etapas se lava la primera batea retirando el mineral y así sucesivamente. Basado en la investigación de Freddy P. (2016).

### **1.1.2 Lixiviación en Pilas**

La lixiviación en pilas es un proceso hidrometalúrgico ampliamente utilizado en la industria minera para la extracción de metales valiosos, como el oro, la plata, el cobre y el uranio, entre otros, a partir de minerales de baja ley o de minerales que no son económicamente viables de procesar mediante métodos convencionales. Este proceso se basa en la disolución selectiva de los minerales objetivo utilizando una solución química, llamada lixivante, que se filtra a través de una pila de mineral triturado o apilado, como se puede ver en la figura 2.

## Descripción del proceso

**Preparación del mineral:** El mineral se tritura a un tamaño adecuado para facilitar la exposición de las partículas minerales a la solución lixivante. La granulometría es crítica, ya que afecta la eficiencia de la lixiviación.

**Apilado del mineral:** El mineral triturado se apila en capas en una plataforma impermeable diseñada para recoger y canalizar la solución lixivante. Esta plataforma se llama pila de lixiviación.

**Riego con lixivante:** La solución lixivante, que generalmente contiene cianuro para la extracción de oro y plata o ácido sulfúrico para la extracción de cobre y uranio, se rocía sobre la pila de mineral. La solución se filtra a través de la pila, disolviendo los minerales objetivos a medida que fluye.

**Acumulación y recolección de la solución:** La solución lixivante cargada con los metales disueltos se recoge en la base de la pila en una estructura de recolección y se dirige hacia una planta de procesamiento posterior.

**Extracción de los metales:** En la planta de procesamiento, la solución se somete a una serie de pasos para separar los metales disueltos de la solución. Esto puede incluir procesos como la precipitación, la adsorción en carbón activado o la electrólisis, según el metal objetivo.

**Recuperación y reciclaje del lixivante:** La solución lixivante, una vez que ha liberado los metales, se trata y recicla para su reutilización en el proceso, lo que reduce los costos y minimiza el impacto ambiental.

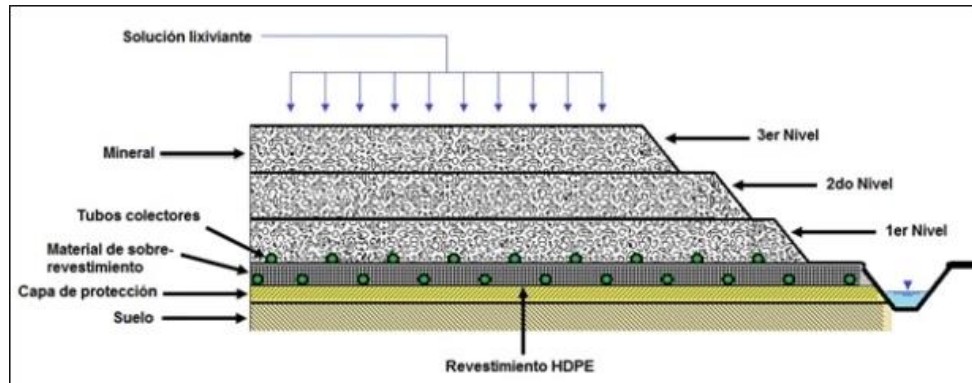
**Factores clave en la lixiviación en pilas:**

**Selección del lixivante:** La elección del lixivante depende del metal que se pretende extraer y de las condiciones específicas de la operación.

**Diseño de la pila:** El diseño de la pila debe optimizarse para garantizar una buena percolación de la solución lixivante y una eficiente extracción de los metales.

Control de variables operativas: Parámetros como la temperatura, el pH, la velocidad de flujo de la solución y la concentración de lixiviante deben ser monitoreados y controlados cuidadosamente para garantizar la eficacia del proceso.

Gestión ambiental: La lixiviación en pilas puede tener impactos ambientales significativos, por lo que es esencial implementar medidas de gestión de residuos y mitigación de riesgos ambientales



**Figura 2.** Esquema que muestra la Lixiviación en pilas.

### 1.1.3 Lixiviación in situ

La lixiviación in situ es un proceso metalúrgico utilizado en la extracción de minerales, especialmente en la minería del cobre y del uranio. En lugar de extraer el mineral de la tierra y transportarlo a una planta de procesamiento, la lixiviación in situ implica la extracción del mineral directamente en el lugar donde se encuentra en el subsuelo, sin necesidad de mover grandes cantidades de tierra y roca.

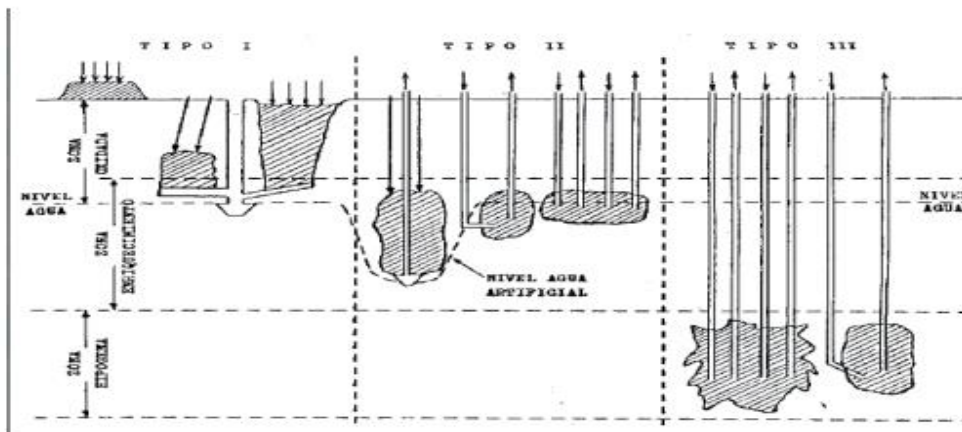
Este proceso se utiliza cuando las condiciones geológicas y la composición del mineral son adecuadas para su aplicación. Comprende métodos de disolución en agua y lixiviación mediante compuestos químicos acuosos que se inyectan en los depósitos minerales. La lixiviación in situ puede recuperar metales de yacimientos minerales en los que no son aplicables métodos convencionales de la minería mecanizada debido a su baja ley, profundidad de emplazamiento, diseminación y que poseen alto grado de permeabilidad natural.

Dependiendo de la zona a lixiviar, que puede ser subterránea o superficial (ver figura 3), se distinguen tres tipos de lixiviación in situ:

Tipo I: Se trata de la lixiviación de cuerpos mineralizados fracturados situados cerca de la superficie, sobre el nivel de las aguas subterráneas. Puede aplicarse a minas en desuso, en que se haya utilizado el "block caving", o que se hayan fracturado hidráulicamente o con explosivos (IN PLACE LEACHING).

Tipo II: Son lixiviaciones IN SITU aplicadas a yacimientos situados a cierta profundidad bajo el nivel de aguas subterráneas, pero a menos de 300 - 500 m de profundidad. Estos depósitos se fracturan en el lugar y las soluciones se inyectan y se extraen por bombeo.

Tipo III: Se aplica a depósitos profundos, situados a más de 500 m bajo el nivel de aguas subterráneas.



**Figura 3.** Esquema que muestra los tipos de Lixiviación in situ

Descripción del proceso

Preparación del sitio: Se perforan pozos en el yacimiento mineral y se inyecta una solución lixivante en el subsuelo a través de estos pozos.

Lixiviación: La solución lixivante, que generalmente contiene ácido sulfúrico u otros agentes químicos, disuelve los minerales valiosos del yacimiento a medida que se infiltra a través de la roca y se pone en contacto con los minerales.

Recuperación: La solución cargada con minerales disueltos se bombea de vuelta a la superficie y se procesa en una planta para separar los minerales valiosos de la solución.

Regeneración de la solución: Después de la recuperación de los minerales, la solución se puede regenerar y reciclar para su uso continuo en el proceso de lixiviación.

La lixiviación in situ tiene ventajas significativas. (Como se citó en Liberona Díaz, A. A. 2013). En comparación con los métodos tradicionales de minería, ya que reduce la huella ambiental, el costo de transporte y el impacto en la superficie. Sin embargo, también plantea desafíos ambientales y de seguridad, ya que es necesario controlar cuidadosamente la filtración de la solución lixivante en el subsuelo para evitar la contaminación del agua subterránea y otros impactos negativos

#### **1.1.4 Lixiviación por agitación.**

La lixiviación por agitación se utiliza en los minerales de leyes más altas, cuando los minerales generan un alto contenido de finos en la etapa de chancado, o cuando el mineral deseado está tan bien diseminado que es necesario molerlo para liberar sus valores y exponerlos a la solución lixivante. Es también el tipo de técnica que se emplea para lixiviar calcinas de tostación y concentrados. (ver figura 4).

Se recurre a la agitación mediante burbujeo o bien a la agitación mecánica para mantener la pulpa en suspensión hasta que se logra la disolución completa, siendo el tiempo de contacto de los sólidos con la solución del orden de horas comparado con el proceso de lixiviación en pilas que requiere meses. (Citado en Mas, M. A., Aguirre, F. L., & Amaya, G. 2005).

Sus ventajas comparativas con otros métodos de lixiviación son:

- Alta extracción del elemento a recuperar.
- Tiempos cortos de procesamiento (horas).
- Proceso continuo que permite una gran automatización.
- Facilidad para tratar menas alteradas o generadoras de finos.

Sus desventajas son:

- Un mayor costo de inversión y operación.
- Necesita una etapa de molienda y una etapa de separación sólido líquido (espesamiento y filtración).



**Figura 4.** Esquema que muestra la Lixiviación por agitación

## 1.2 Electrolixiviación-Electrodeposición

### 1.2.1 La electrolixiviación

El electrolixiviación es un proceso hidrometalúrgico que utiliza corriente eléctrica para extraer metales a partir de minerales que son resistentes a la disolución convencional mediante ácidos o agentes alcalinos. A diferencia de otros métodos, como la lixiviación ácida o alcalina, la electrolixiviación combina la acción de una corriente eléctrica con una solución lixivante.

Este proceso se basa en la electrodisolución, donde los iones metálicos disueltos en la solución lixivante son llevados hacia los electrodos y depositados en forma de metal puro.

### 1.2.2 Aplicaciones de la electrolixiviación

La electrolixiviación se ha utilizado con éxito en diversas aplicaciones, incluyendo la recuperación de metales preciosos. La electrolixiviación es especialmente efectiva en la extracción de metales preciosos como el oro y la plata a partir de minerales

refractarios. Estos minerales son difíciles de tratar con métodos convencionales debido a su baja solubilidad en ácidos o bases.

También se emplea en el reciclaje de los desechos electrónicos que contienen cantidades significativas de metales preciosos como: el oro, la plata y el paladio. La electrolixiviación se ha utilizado para recuperar estos metales de manera eficiente y reducir la dependencia de la minería tradicional.

La electrolixiviación también se aplica en la extracción de metales no ferrosos como: el cobre, el níquel y el cinc. Este método puede ser más eficiente y respetuoso con el medio ambiente que los procesos tradicionales de fundición y refinación.

### **1.2.3 Ventajas de la electrolixiviación**

La electrolixiviación presenta una serie de ventajas significativas en comparación con los métodos tradicionales de extracción de metales;

**Eficiencia mejorada:** La aplicación de una corriente eléctrica acelera la disolución de los minerales, lo que resulta en una extracción más rápida y completa de los metales.

**Menor impacto ambiental:** La electrolixiviación utiliza soluciones lixiviantes menos corrosivas y tóxicas en comparación con los ácidos fuertes, lo que reduce la contaminación ambiental y los riesgos para la salud.

**Mayor selectividad:** La electrolixiviación puede ser ajustada para seleccionar y extraer metales específicos, lo que minimiza la contaminación cruzada y facilita la recuperación de metales valiosos.

**Reciclaje de residuos electrónicos:** La electrolixiviación contribuye a la recuperación de metales valiosos de productos electrónicos desechados, promoviendo la economía circular y la sostenibilidad.

**Desafíos y Consideraciones:** A pesar de sus ventajas, la electrolixiviación también enfrenta desafíos. La gestión de los residuos generados, la optimización de los

procesos y la reducción de los costos son aspectos críticos que requieren atención constante. Además, es importante garantizar que se utilicen fuentes de energía sostenible para la generación de la corriente eléctrica necesaria.

#### **1.2.4 La electrodeposición**

La electrodeposición es un proceso electroquímico que permite recuperar metales disueltos en una solución mediante la aplicación de una corriente eléctrica. Para llevarlo a cabo, se introducen dos electrodos un cátodo y un ánodo en la solución que contiene los iones metálicos. Cuando se aplica corriente directa, los iones positivos presentes en el medio se desplazan hacia el cátodo, donde ganan electrones y se transforman en metal sólido, que queda adherido a la superficie de este electrodo. De este modo, el metal se separa de la fase líquida y puede recuperarse con alta pureza. En el ánodo, dependiendo del tipo de sistema, puede ocurrir la oxidación del agua con la liberación de oxígeno o la disolución del propio ánodo si este es sacrificial. La eficiencia del proceso depende de variables como el pH, la conductividad, la densidad de corriente y la temperatura, que influyen en la velocidad y selectividad con la que los metales se depositan.

La electrodeposición se utiliza ampliamente para la recuperación de especies metálicas en efluentes industriales, soluciones lixiviadas y aguas contaminadas, donde los metales pueden encontrarse incluso en concentraciones bajas. Es un método atractivo porque no requiere la adición de reactivos químicos, reduce la generación de residuos y permite obtener un metal sólido reutilizable. Sin embargo, el rendimiento disminuye cuando la concentración metálica es muy baja o cuando se aplican condiciones que favorecen reacciones competitivas, como la evolución de hidrógeno en el cátodo. En conjunto, se trata de una técnica eficiente, limpia y selectiva para la separación y recuperación de metales desde soluciones acuosas, capaz de integrarse fácilmente con otros procesos de tratamiento o refinación.

### **1.2.5 Principios fundamentales de la electrodeposición**

La electrodeposición se basa en dos conceptos fundamentales: la electrólisis y la reducción-oxidación (redox). En el cátodo, los iones metálicos presentes en la solución acuosa se reducen a átomos del metal en su forma elemental o reducida, que se depositan en la superficie metálica del cátodo. Esto se logra mediante la donación de electrones desde el cátodo al metal, lo que provoca una reducción de los iones metálicos (ganando electrones) y su deposición en forma de una capa metálica. Al mismo tiempo, en el ánodo, los átomos del metal del electrodo se oxidan y liberan iones metálicos en la solución para mantener la neutralidad eléctrica en la solución.

### **1.2.6 Aplicaciones de la electrodeposición**

La electrodeposición tiene una amplia gama de aplicaciones en diversas industrias y campos de la ciencia. Algunas de las aplicaciones más comunes incluyen:

**Metalurgia extractiva:** Recuperación de metales de las soluciones lixiviadas, efluentes industriales y aguas contaminadas, donde los metales pueden encontrarse en solución, incluso en concentraciones bajas

**\*Galvanización:** La electrodeposición se utiliza comúnmente para recubrir objetos de acero con una capa de zinc para protegerlos contra la corrosión. Este proceso es fundamental en la industria de la construcción y en la fabricación de automóviles.

**\*Electrónica:** En la fabricación de componentes electrónicos, como circuitos impresos y conectores, la electrodeposición se utiliza para depositar capas delgadas de metales conductores como el cobre y el estaño sobre sustratos no conductores.

**\*Investigación científica:** La electrodeposición se utiliza en laboratorios de investigación para crear estructuras y materiales a nivel nanométrico y micrométrico, permitiendo el desarrollo de dispositivos y sensores avanzados.

### **1.2.7 Desafíos y avances en la electrodeposición**

Aunque la electrodeposición es una técnica ampliamente utilizada, presenta desafíos y limitaciones. Uno de los desafíos es lograr una deposición uniforme y controlada de los metales, especialmente en superficies complejas. Además, la selección de la solución electroquímica adecuada y las condiciones de proceso son cruciales para obtener resultados óptimos.

En los últimos años, ha habido avances significativos en la electrodeposición, incluyendo técnicas más precisas de control de proceso y el desarrollo de nuevos electrodos y soluciones para lograr recubrimientos más eficientes y resistentes. También se ha investigado la electrodeposición a nivel nanométrico para crear materiales con propiedades únicas.

### **1.3 Técnicas electroquímicas**

Las técnicas electroquímicas son un conjunto de métodos y procedimientos utilizados en la ciencia y la tecnología para estudiar y controlar reacciones químicas que involucran transferencia de electrones. Se estudian los procesos fisicoquímicos que tienen una relación entre la reacción química y la electricidad, estos se producen en la interfase entre un conductor químico y un conductor iónico (REDOX). En las reacciones REDOX (oxidación-reducción) hay una transferencia de electrones entre una especie que sufre un proceso de reducción y una especie que sufre oxidación. En la oxidación pierden electrones y en la reducción ganan electrones.

Algunas de las técnicas electroquímicas más comunes incluyen:

**Voltametría:** Esta técnica implica la aplicación de un barrido de potencial eléctrico controlado a través de una celda electroquímica y la medición de la corriente resultante. Sistema que consiste en dos conductores denominados electrodos, cada uno sumergido en una disolución adecuada de electrólito. Estas disoluciones están separadas entre ellas o juntas. Para que circule una corriente eléctrica es importante que los electrodos estén unidos por un hilo metálico conductor y que las dos

disoluciones estén en contacto para permitir el movimiento de los iones de una a otra.

En los electrodos es donde tienen lugar las semirreacciones de oxidación-reducción de un sistema electroquímico. En la superficie del electrodo se produce la transferencia de electrones entre una forma oxidada y una forma reducida.

**Cronoamperometría:** En esta técnica, se registra la corriente en función del tiempo en una celda electroquímica bajo condiciones de potencial constante. Se utiliza para estudiar la cinética de reacciones electroquímicas y la difusión de especies en solución.

**Espectroscopía de impedancia electroquímica:** Esta técnica se utiliza para estudiar la respuesta eléctrica de una celda electroquímica a una señal sinusoidal de frecuencia variable. Proporciona información sobre la resistencia y capacitancia de la interfaz electrodo-electrolito, lo que es útil para comprender la transferencia de carga en sistemas electroquímicos.

**Cronopotenciometría:** es una técnica electroquímica en la cual se estudia el comportamiento del potencial de un electrodo en función del tiempo mientras se aplica una corriente constante. Durante el experimento, se registra cómo varía el potencial eléctrico del electrodo indicador bajo esta corriente fija, generando un gráfico característico que refleja dicho comportamiento temporal. Esta técnica se utiliza para analizar fenómenos electroquímicos, incluyendo procesos de deposición, síntesis o el estudio de transporte iónico en membranas, y permite obtener información sobre parámetros como la densidad de corriente límite o el tiempo de transición en sistemas electroquímicos

#### **1.4 Instrumentos de medición para el proceso electroquímico.**

Como se citó en Bard (2022), un instrumento para análisis es un dispositivo o equipo diseñado para medir, detectar, cuantificar o caracterizar propiedades físicas, químicas, biológicas o estructurales de una muestra, con el fin de obtener información útil para la investigación, control de calidad o diagnóstico.

1.4.1 Potenciostato: Mantiene un potencial constante entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Permite estudiar procesos controlados por el potencial, como voltamperometría cíclica, cronoamperometría o espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

1.4.2 Galvanostato: Mantiene una corriente constante a través de la celda electroquímica. Se usa cuando interesa fijar la densidad de corriente, por ejemplo, en procesos de electrodeposición, pruebas de carga/descarga de baterías o en cronoamperometría a corriente controlada.

## **1.5 Procesos electroquímicos**

Un proceso electroquímico se define como una transformación química en la que interviene una transferencia de electrones a través de una interfaz electrodo–electrolito, pudiendo ser espontánea (como en las pilas y baterías) o inducida mediante una fuente externa de energía (como en la electrólisis).

Estos procesos (como se citó en Bard y Faulkner, 2022; Zoski, 2006), incluyen fenómenos como la corrosión, la electrodeposición, la generación de energía y las técnicas electroanalíticas

Electrólisis: La electrólisis es un proceso en el cual una corriente eléctrica se utiliza para inducir una reacción química no espontánea. Por ejemplo, en la electrólisis del agua, se descompone el agua en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de una corriente eléctrica.

## **1.6 Celda electroquímica**

Son dispositivos que permiten la conversión directa de la energía de los enlaces químicos en trabajo eléctrico. Se componen de dos electrodos, que son conductores metálicos. Permanecen en contacto constante con un conductor iónico, un electrolito líquido o sólido. Un solo electrodo con el electrolito circundante constituye una media celda. Dependiendo del método analítico utilizado, los electrodos pueden tener un electrolito común o estar sumergidos en diferentes electrolitos.

Las celdas electroquímicas nos pueden ayudar a obtener energía eléctrica o bien de producir reacciones químicas con ayuda de corriente eléctrica. La estructura de una celda electroquímica consta de típicamente de tres electrodos sumergidos en una solución (electrolito).

Podemos entender que una celda electrolítica tiene reacciones redox, estas celdas son útiles para diferentes fines como la descomposición de compuestos químicos.

En un recipiente con una solución se le colocan electrodos (CPE, de Trabajo y de referencia) conectados a una fuente de energía, en este se producirá una descomposición electrolítica de la solución. Como producto tendremos que en la solución se generarán diferentes iones, donde algunos se reducirán y otros iones se oxidarán esto a diferentes potenciales.

### **1.7 Electrodos de pasta de carbono (CPE)**

En 1958, Ralph Norman Adams reportó un nuevo tipo de electrodo. El material de este electrodo fue formado por una mezcla de polvo de grafito y un líquido aglutinante no conductor, llamándolo electrodo de pasta de carbón (CPE). Convirtiéndose en uno de los materiales más populares usado para la preparación de varios electrodos, sensores y detectores.

Debido a sus numerosas ventajas, propiedades y características, estos electrodos son ampliamente usados con las técnicas voltamperométricas. Los electrodos de carbono son materiales que nos ayudan para la transferencia de energía para las celdas electroquímicas. La composición principal de estos electrodos es de carbono en forma de grafito más un material conductor o semiconductor. La forma para hacer los electrodos de pasta de carbono consiste en mezclar ambos componentes y junto con un aglutinante (aceite) así se convertirá en una pasta como lo mencionado anteriormente

La facilidad que tienen los electrodos de pasta de carbono es que son fáciles de fabricar, su respuesta electroquímica es amplia y rápida. Como bien sabemos el carbono es un buen conductor eléctrico ayudando a la transferencia de electrones.

Así mismo contamos con una pasta químicamente estable que no reacciona con otras especies químicas.

Estos electrodos son ampliamente usados para las técnicas electroquímicas ya que con estos podemos medir corrientes de pico en función del tiempo, lo que permite la detección de especies electroactivas.

## **CAPÍTULO II ANTECEDENTES**

### **2.1 Investigaciones previas sobre concentración de minerales que se encuentran como óxidos por flotación.**

Azañero Ortiz y col., 2018 reportaron el estudio “Estrategias de Flotación para Minerales Oxidados de Plomo”, donde la flotación de minerales oxidados de plomo, como la cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ) y la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ), presenta un desafío metalúrgico significativo debido a sus propiedades intrínsecas, en contraste con la flotación eficiente de sulfuros. Estos minerales son difíciles de flotar principalmente por su alta hidratación superficial, que los hace hidrofílicos, y su elevada solubilidad. La anglesita es particularmente menos flotable que la cerusita, dada su solubilidad 300 veces mayor y la ausencia de iones de plomo en los niveles superiores de su superficie de clivaje, lo que intensifica su carácter hidrofílico. Además, estos minerales tienden a generar un alto porcentaje de finos o lamas durante la conminución, lo que aumenta el consumo de reactivos y disminuye la eficiencia de recuperación.

Existen dos enfoques principales para su flotación: 1. Flotación directa: Utiliza colectores de cadena larga (ej., ácidos grasos, colectores catiónicos como Alamine 26-D). Aunque posible en laboratorio, es industrialmente inviable debido al alto costo y consumo de reactivos, así como el riesgo de flotar ganga alcalina. 2. Flotación previa sulfurización: Es el método más común y efectivo para óxidos de plomo con oxidación profunda. Consiste en convertir la superficie del mineral oxidado en sulfuro de plomo ( $\text{PbS}$ ) mediante la adsorción química de iones sulfuro, reduciendo su hidrofiliidad y permitiendo el uso de colectores tipo xantato. El sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) es el agente sulfurizante más utilizado, pero su adición debe ser controlada, ya que un exceso puede actuar como depresor. La cerusita se sulfuriza más rápido que la anglesita, explicando su mejor flotabilidad. El estudio de Azañero Ortiz aplicó estos principios a un mineral polimetálico complejo que contenía galena, esfalerita y cerusita. Se evaluaron diferentes esquemas de flotación, destacando dos: Flotación selectiva de sulfuros ( $\text{PbS}/\text{ZnS}$ ) seguida de flotación de óxidos ( $\text{PbOx}$ ): Aunque produce concentrados con leyes comerciales, requiere tres circuitos de

flotación, alto consumo de reactivos y enfrenta complicaciones por activación de zinc y manejo de finos, lo que afecta negativamente las recuperaciones. Flotación bulk (global) de sulfuros de plomo-zinc (Pb-Zn) seguida de flotación de óxidos (PbOx) previa sulfurización: Este esquema se demostró como el más adecuado para el mineral investigado, simplificando el diagrama de flujo a solo dos circuitos de flotación y utilizando reactivos convencionales. Permitió obtener excelentes resultados en leyes y recuperaciones, con una recuperación total combinada de Pb del 72.19%, Zn del 85.96% y Ag del 64.95%.

## **2.2 Investigaciones previas sobre la lixiviación de plata a partir de materiales de desecho.**

Prado y Ruotolo (2016) investigaron la recuperación de plata desde baños fotográficos simulados mediante deposición electroquímica, con el objetivo de evitar la formación indeseada de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Señalan que los residuos líquidos de procesos fotográficos, de rayos X y de cine contienen grandes cantidades de plata (30–40% del peso total de los haluros), lo que hace importante su recuperación por razones económicas y ambientales.

Aunque existen métodos como cementación, adsorción y precipitación, la electrólisis destaca por producir plata de alta pureza y permitir reciclar el fijador. Sin embargo, presenta problemas cuando la concentración de plata es baja (<200–500 ppm), pues pueden ocurrir reacciones secundarias que generan sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), un compuesto sin valor económico y que contamina el depósito metálico. Esta formación se favorece en potenciales catódicos muy negativos.

Para mejorar la eficiencia y reducir estas reacciones, se estudiaron electrodos tridimensionales (lechos de carbono y RVC), pero el control del potencial fue difícil y se siguió formando  $\text{Ag}_2\text{S}$ . También se intentó desestabilizar el complejo plata–tiosulfato bajando el pH, logrando precipitar azufre elemental, aunque persistieron cantidades de tiosulfato que continuaron favoreciendo la formación de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Ante estos resultados, los autores propusieron un enfoque basado en corriente modulada, calculada a partir de parámetros de transferencia de masa, para evitar

potenciales excesivamente negativos. Usando un electrodo de acero inoxidable se logró un mejor control del proceso, permitiendo recuperar plata con alta eficiencia, bajo consumo energético y sin formación de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Urzúa Abarca y col., 2018, su investigación aborda “El estudio sistemático de la lixiviación-electrodeposición simultánea de plata en soluciones de tiosulfato amoniacal”. El objetivo principal de dicha investigación fue comprender el comportamiento de la electrolixiviación de plata y establecer las condiciones más adecuadas para acelerar la cinética de lixiviación, maximizar la recuperación de plata, minimizar el consumo de energía y reducir la descomposición del tiosulfato. Esto lo lograron mediante el uso de una celda electrolítica con electrodos de grafito, controlando el potencial anódico en lugar de utilizar oxidantes químicos. Los estudios electroquímicos y microestructurales les revelaron hallazgos clave: La plata se electro-oxida formando complejos plata-tiosulfato  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_x]^{1-2x}$  a potenciales anódicos inferiores a 200 mVSHE. En este intervalo, se evita la oxidación excesiva del tiosulfato. El aumento de la concentración de tiosulfato (de 0.1 M a 0.3 M) incrementa la corriente de disolución de plata a 200 mVSHE. Cuando el potencial anódico se incrementa a 345-445 mVSHE, la plata también puede ser electro-oxidada en presencia de iones sulfito. Estos sulfitos se generan a partir de la descomposición oxidativa del tiosulfato. En el proceso de lixiviación-electrodeposición simultánea (SEE) en una celda electrolítica con electrodos de grafito: El sistema es más eficiente a bajas densidades de corriente aplicadas. A una baja densidad de corriente de  $0.066 \text{ mA/cm}^2$  (8 mA aplicados), se logró una recuperación de plata del 74% con una eficiencia de corriente del 76.54% y una descomposición insignificante del tiosulfato. El potencial anódico promedio en estas condiciones se mantuvo por debajo de 695 mVSHE, evitando la formación de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Al aumentar la corriente (ej. 12, 24 y 36 mA), la recuperación de plata y la eficiencia de corriente disminuyen significativamente (64%, 33% y 1% respectivamente). Esto se debe a la descomposición oxidativa del tiosulfato (a potenciales anódicos superiores a 695 mVSHE) que promueve la formación de sulfuro de plata, la evolución de hidrógeno y oxígeno, y reduce la eficiencia del proceso.

En 2009 A.R. Alonso Gómez, con el estudio de la inhibición de la solubilización de plomo durante la lixiviación de oro y plata en soluciones de tiosulfato amoniacal, centrándose en el efecto de la adición de fosfato, describieron que la química de la lixiviación de metales preciosos con tiosulfato amoniacal es muy compleja, especialmente con aditivos como el EDTA. El plomo, que es co-extraído en estas soluciones, puede consumir grandes cantidades de EDTA y tiosulfato, disminuyendo la capacidad de lixiviación de oro y plata. Los autores proponen la adición de iones fosfato para impedir químicamente la disolución del plomo mediante la precipitación de iones de plomo como fosfato de plomo, aprovechando su insolubilidad. Además, demostraron que los iones fosfato disminuyen la velocidad de reacción oxidativa del Cu (II) con el tiosulfato, mejorando la estabilidad de la solución de lixiviación. Los autores emplean análisis termodinámicos para predecir las condiciones óptimas para la extracción de metales preciosos mientras se minimiza la disolución de plomo, y luego contrastan estas predicciones con resultados experimentales de dos tipos diferentes de minerales. Los hallazgos sugieren que la adición de fosfato y la reducción de la concentración de EDTA pueden controlar la solubilización del plomo, beneficiando la extracción de oro sin afectar significativamente la de plata. No obstante, una menor concentración de EDTA es perjudicial para la extracción de oro ya que desestabiliza el Cu (II).

Pérez-Labra et al. (2016) estudiaron escorias de reducción de plomo para optimizar el proceso de cianuración destinado a recuperar plata. Analizaron el efecto de cuatro variables: concentración de NaCN, temperatura, velocidad de agitación y tamaño de partícula, con el objetivo de maximizar la disolución de plata.

La escoria presentó 362 g/t de Ag, asociada principalmente a glóbulos de plomo y minerales como franklinita, tennantita, hardystonita y furutobeíta.

Los resultados mostraron que:

- Concentración de NaCN: valores mayores aumentan la disolución de plata;  $7.88 \times 10^{-3}$  M permitió una recuperación del 74.21% en 240 minutos.

- Temperatura: la recuperación máxima (78.47%) se obtuvo a 35°C; temperaturas más altas aceleran reacciones secundarias que reducen la eficiencia.
- Agitación: incrementa la cinética de disolución; 750–900 rpm lograron recuperaciones similares ( $\approx 78$ –81%).
- Tamaño de partícula: partículas finas (38  $\mu\text{m}$ ) alcanzaron 78.47% de disolución, mientras que partículas de 75  $\mu\text{m}$  sólo 25.4%.

El estudio concluye que la cianuración es una alternativa eficaz y viable para recuperar plata de escorias de fundición, siempre que se optimicen las condiciones del proceso. Con los parámetros óptimos ( $7.88 \times 10^{-3}$  M NaCN, 35°C, 750 rpm y 38  $\mu\text{m}$ ), es posible obtener una recuperación de plata del 78.47% en 240 minutos.

Por otra parte, Urbano y col., en el 2007 llevaron a cabo estudios voltamperométricos comparativos utilizando electrodos de pasta de carbono (CPE), analizando tanto un mineral de galena de alta pureza (94,65%) como un concentrado de esfalerita compuesto por 78,11% de esfalerita (ZnS), 13,64% de galena (PbS), 0,57% de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), 0,41% de sulfuro de cadmio (CdS) y 0,11% de arsenopirita (FeAsS). Como electrolito se empleó una solución acuosa de  $\text{NaNO}_3$  0,1 M con un pH de 6,5. Los resultados indicaron que la galena dentro del concentrado mostró una reactividad electroquímica reducida y un desplazamiento hacia potenciales más positivos en comparación con la galena pura, lo cual lo atribuyeron al efecto de protección galvánica ejercido por la esfalerita, que limita su oxidación directa. Estos resultados demostraron que los electrodos de pasta de carbono (CPE) pueden usarse para caracterizar electroquímicamente compuestos sólidos aún con baja conductividad eléctrica.

El estudio de la electroquímica aplicada a la metalurgia extractiva y la remediación ambiental constituye un campo de investigación crucial, especialmente en lo que respecta al procesamiento de minerales complejos y el aprovechamiento de residuos.

A continuación, la Tabla 1 resume los principales antecedentes seleccionados, detallando el autor, el tipo de investigación, las sustancias, las condiciones operativas clave (como la concentración, el pH y el tamaño de partícula) y los resultados obtenidos, lo que proporciona el contexto necesario para la presente investigación.

<b>Autor</b>	<b>Tipo de Investigación</b>	<b>Mineral Utilizado</b>	<b>Medio Utilizado</b>	<b>pH</b>	<b>Tamaño de Partícula</b>	<b>Conclusión Final (Resumida)</b>
<b>Urzúa-Abarca et al.</b>	Estudio electroquímico de recuperación y electrodeposición simultánea (SEE) de plata.	Plata metálica (Ag) en polvo.	Soluciones de tiosulfato-amoniaco.	10.2 (ajustado con hidróxido de amonio)	1.3–3.2 $\mu\text{m}$ (polvo de plata).	El proceso SEE es más eficiente a bajas corrientes (8 mA, 74% de recuperación) para minimizar la descomposición del tiosulfato y la formación de sulfuro de plata.
<b>Prado, L.A.M. Ruotolo</b>	Electrodeposición electroquímica con corriente modulada.	Iones de plata ( $\text{Ag}^+$ ) en solución (simulando aguas residuales fotográficas).	Solución de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )	7.3 (inicial en agua residual simulada).	Electrodo de placa plana; no aplica a partículas sólidas del mineral.	La electrodeposición con corriente modulada logró alta eficiencia (93% promedio) y evitó potenciales altamente negativos, previniendo la formación de sulfuro

						de plata (Ag <sub>2</sub> S).
<b>Alonso-Gómez &amp; Lapidus</b>	Análisis termodinámico y ensayos de lixiviación (leaching).	Concentrado/mineral con alto contenido de plata (Ag), oro (Au) y plomo (Pb).	Soluciones amoniacales de tiosulfato (ATS) con EDTA, y fosfato de amonio ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ).	10.3 (ajustado con hidróxido de sodio).	Fracción de malla -100+150 (mineral/concentrado).	La adición de fosfato de amonio limitó la extracción de plomo (Pb) hasta en un 50% en el concentrado, manteniendo la lixiviación de plata y favoreciendo la lixiviación de oro.
<b>Pérez-Labra et al.</b>	Estudio de cianuración (lixiviación) de plata en escoria.	Escoria (slag) fundida con plata (Ag).	Soluciones de cianuro de sodio (NaCN).	11.0 (constante).	38 μm (óptimo).	Se logró una recuperación de plata del <b>78.47%</b> bajo las condiciones óptimas de concentración de NaCN, pH, temperatura

						, agitación y tamaño de partícula (38 µm).
<b>Azañero Ortiz et al.</b>	Investigación sobre flotación de minerales oxidados de plomo.	Mineral polimetálico (galena, esfalerita, cerusita).	Flotación con colectores tipo xantato previa sulfurización con sulfuro de sodio.	Medio alcalino .	Se genera un alto porcentaje de lamas (finos/slimes) durante la reducción de tamaño.	El esquema de flotación <i>bulk</i> de sulfuros Pb-Zn seguido de la flotación de óxidos (cerusita), previa sulfurización, produjo los mejores resultados para el mineral complejo.

**Tabla 1.** Antecedentes de estudios electroquímicos para la recuperación de plata.

Aunque la cianuración ha sido uno de los procesos más utilizados en la industria hidrometalúrgica para la lixiviación de la plata de diferentes fuentes, la principal desventaja de este proceso es el riesgo ambiental asociado con su toxicidad. En consecuencia, los sistemas con tiosulfato como agente lixivante han sido investigados con técnicas hidrometalúrgicas y/o electroquímicas, debido a que su uso puede ser las más prometedor. No obstante, la principal desventaja de los sistemas con tiosulfato se relaciona con la susceptibilidad del tiosulfato a la degradación oxidativa.

Por lo tanto, hasta el momento se ha informado en algunos trabajos sobre la electroquímica fundamental la plata en medios de tiosulfato usando celdas electrolíticas que puede asegurar el control de la capacidad oxidante del sistema y

pueden minimizar la degradación del tiosulfato. Además, se ha demostrado que las principales ventajas de los procesos electrolíticos están relacionadas con la posibilidad de lograr la lixiviación selectiva de un metal de elección dependiendo del potencial de electrodo. Sin embargo, en la literatura aún no se han reportado estudios relacionados con la electroquímica de la plata contenida en las escorias metalúrgicas de desecho, destacando las condiciones óptimas para su electrolixiviación-electrodeposición en soluciones de tiosulfato. En este estudio se investiga la electrolixiviación-electrodeposición de plata contenida en una escoria con técnicas electroquímicas y electrodos de pasta de carbono, para establecer condiciones adecuadas para su recuperación.

## CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1 Diseño experimental

El diseño experimental se estructura en una serie de pasos que van desde la preparación y caracterización de la muestra hasta la aplicación de técnicas de concentración (microflotación) y el estudio electroquímico. El siguiente diagrama de flujo (ver figura 5) muestra la estrategia experimental utilizada para el desarrollo de este trabajo.

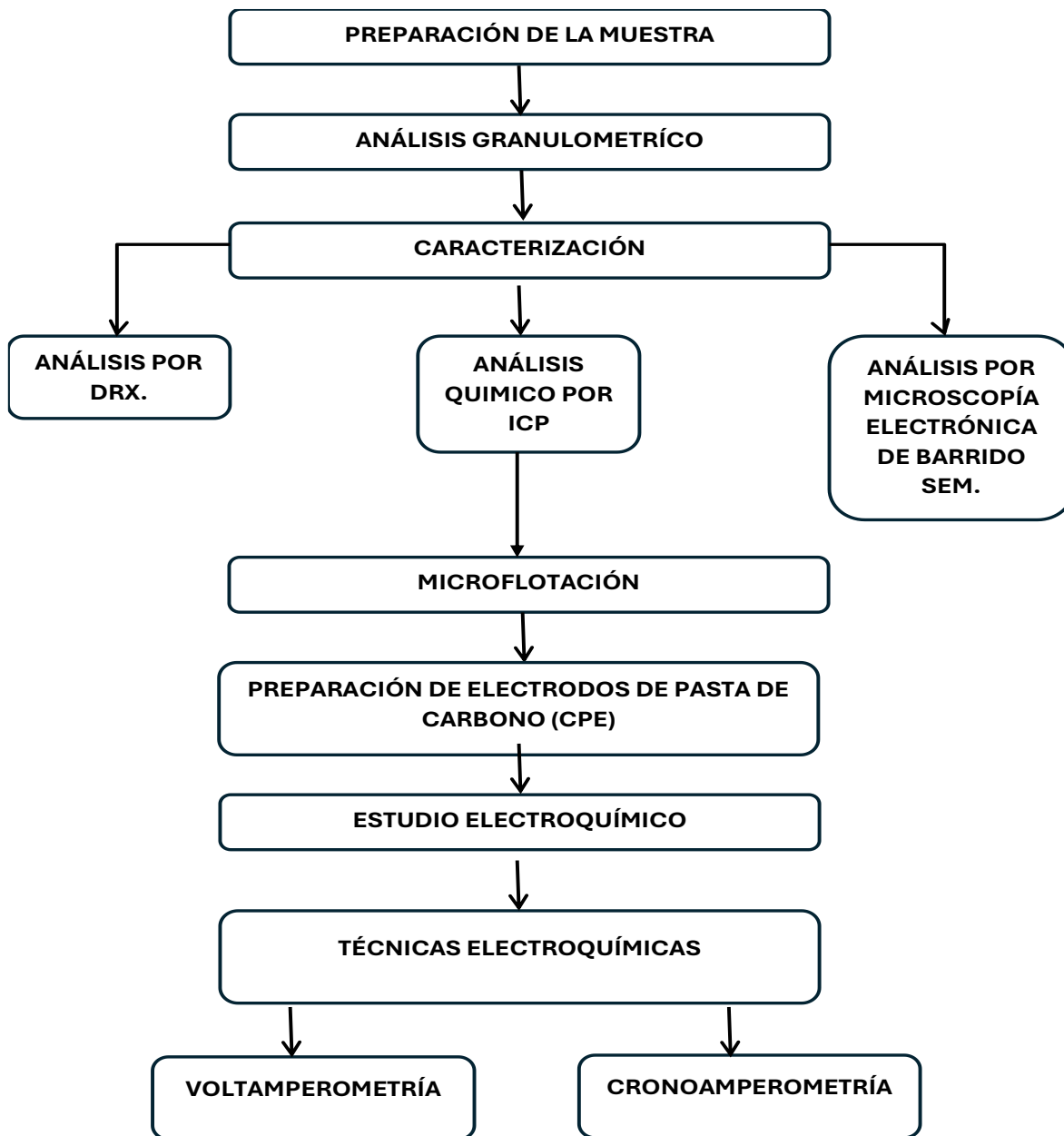


Figura 5. Esquema de la estrategia experimental

### **3.2 Preparación de la muestra de escoria y análisis granulométrico**

Los resultados de esta investigación se presentan de acuerdo con el plan experimental establecido. En primer lugar, se describe la preparación de la muestra y el análisis granulométrico, caracterización química y mineralógica; luego, se exponen las pruebas de concentración con microflotación y finalmente se muestran los resultados obtenidos del análisis electroquímico.

La muestra de escorias que fue previamente molida en un molino de bolas, se le aplicó un análisis granulométrico para caracterizar la distribución de tamaños de partícula obtenidos y evaluar la concentración de plata presente. Así como, su empleo en los procesos posteriores de concentración por flotación y el estudio electroquímico, para su lixiviación en soluciones de tiosulfato. El análisis del tamaño de partículas se realizó por vía seca con una serie de tamices Tyler, el análisis fue necesario para la determinación del tamaño de las partículas, así como la distribución del tamaño que presentan.

Para la determinación de la distribución granulométrica, se empleó el método de tamizado en seco utilizando una serie de tamices estandarizados. Las mallas utilizadas fueron: -100/+200, -200/+230, -230/+250, -250/+270, -270/+325, -325/+400, -400/+500 y -500. Esto con el propósito de identificar en que granulometría se concentra en mayor proporción la plata y su recuperación.

### **3.3 Análisis de composición química**

El análisis químico de la plata en las escorias se realizó mediante la técnica de espectrometría de emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP), la cual permite determinar con precisión la composición de plata elemental de la escoria.

Para el análisis químico se utilizó muestras de las escorias previamente molidas, tamizadas y separadas por mallas, se analizaron las mallas: -200, -325 y -500. Para disolver cada muestra de escoria se empleó 20 ml de una solución de agua regia preparada con 3 partes de ácido clorhídrico (HCl) y una parte de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). La solución con la escoria se calentó hasta una temperatura cercana a

ebullición, tapando con vidrio de reloj y reponiendo la solución evaporada, hasta que se observó baja presencia de sólidos. La solución resultante se filtró y se aforó a 100 ml con agua desionizada para llevarla al análisis químico por ICP en un equipo de la marca PerkinElmer modelo Optima 3800 con detector en posición axial.

### **3.4 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)**

El análisis por Difracción de Rayos X (DRX) se utilizó para determinar la composición mineralógica de las escorias, pero sobre todo la fase donde se concentra la plata. Se utilizaron condiciones estándar de análisis utilizando un difractómetro de rayos X Equinox 2000 (Inel), que utiliza una radiación CoK $\alpha$  monocromática ( $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ), producida a 30 kV y 20 mA, con un intervalo de barrido.

### **3.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido SEM/EDS.**

La escoria fue sometida a un análisis detallado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con el propósito de examinar superficialmente la morfología de las partículas y la presencia de las especies mineralógicas. De manera particular la que contiene la presencia de plata. Para ello, se aplicaron las técnicas combinadas de MEB y Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS), con el objetivo de caracterizar no solo la forma y textura superficial de los productos retenidos en cada fracción granulométrica, sino también para obtener una estimación semicuantitativa de la composición química y un mapeo elemental para determinar la presencia de plata.

### **3.6 Microflotación**

Si consideramos que el propósito de este estudio es analizar la posibilidad de la recuperación de la plata contenida en una escoria, aplicando primeramente una concentración de las especies de interés que contienen a la plata en la escoria, se llevó a cabo un análisis de la concentración de la plata por microflotación de las partículas finas de la escoria para mejorar la eficiencia de recuperación.

Las pruebas de microflotación se llevaron a cabo empleando un tubo de flotación diseñado conforme a lo establecido por Cao y Liu (2006). Para estas pruebas, se utilizó 1 g de escoria molida con tamaños de las mallas -200, -325 y -500, agregando xantato isopropílico de sodio (NaIPX) disuelto en 100 ml de agua destilada a una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L. La escoria fue acondicionada durante 5 minutos en esta solución, ajustando el pH a un valor de 5, 6, 7, 8, 9 y- 10. Luego, la mezcla se transfirió a una celda de flotación añadiendo un agente espumante para llevar a cabo la flotación durante 3 minutos (ver figura 6), se utilizó nitrógeno de alta pureza como gas para generar las burbujas. Al finalizar el proceso, el producto flotado se recolectó, filtró, se secó y se pesó con el fin de determinar la concentración del mineral, una vez realizado el análisis químico final por ICP.



**Figura 6.** Esquema de la celda de microflotación utilizada para la concentración de las especies de interés de la escoria.

### **3.7 Preparación de electrodos de pasta de carbono (CPE)**

Los electrodos de pasta de carbono (CPE), utilizados como electrodos de trabajo para realizar el estudio electroquímico, se elaboraron utilizando el polvo de la escoria obtenida (malla -200, -325 o -500), grafito con un tamaño de partícula de 2 a 15  $\mu\text{m}$  con un 99,9995% de pureza (Alfa-Aesar <sup>TM</sup>) y aceite de silicón utilizado como agente aglutinante que tiene una densidad de 0,963 g/ml (viscosidad de 200 cSt a 25 ° C). Todos los componentes se mezclaron cuidadosamente en un mortero

de ágata, hasta obtener una pasta homogénea. Las pastas resultantes se colocaron dentro del tubo de una jeringa con una superficie de 0,0314 cm<sup>2</sup> expuesta a la solución. Las proporciones utilizadas para el polvo de grafito y el mineral fueron de 20:80% en peso para la escoria. El área expuesta del electrodo de trabajo fue renovada antes de cada experimento extrayendo 1 cm de la pasta y nivelando la superficie con papel de lija (1200 #).

### **3.8 Estudio electroquímico**

Para el estudio electroquímico se utilizó una celda electroquímica típica de tres electrodos (ver figura 7) a temperatura ambiente, usando una barra de grafito sólido como electrodo auxiliar, un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia y el electrodo de pasta de carbono con escoria (CPE) preparado como electrodo de trabajo para todos los experimentos (malla -200, -325 o -500).

Dado que uno de los objetivos de la presente investigación es estudiar la disolución de plata y su posible recuperación por electrodeposición, se evaluaron diversas soluciones de tiosulfato mediante técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

El medio electrolítico, compuesto por 100 mL de una solución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2, 0.3 y 0,5 M a temperatura ambiente y ajustando a pH entre 9.2 y 10.2, con hidróxido de sodio se vertió en la celda electroquímica. Los productos químicos utilizados fueron grado reactivo analítico y agua desionizada. La celda se conectó a un potencióstato/galvanostato PAR 263A controlado por el software PowerSuit® y se registraron voltamogramas cíclicos con una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s desde el OCP en dirección positiva a diferentes potenciales de vértice (inversión) (E<sub>λ</sub>) (800 y 1000 mV vs SHE), finalizando el ciclo en el OCP.

Se realizan experimentos cronoamperométricos sin agitación utilizando un CPE-Escoria. Las curvas cronoamperométricas se registraron aplicando diferentes potenciales anódicos durante 3000 seg. Para caracterizar electroquímicamente los productos sólidos formados en la superficie del CPE-Escoria durante el potencial anódico aplicado, se registraron voltamogramas cíclicos con el CPE-Escoria

barriendo el potencial a 20 mV/s desde el OCP en dirección catódica hasta -800 mV vs SHE, y finalizando el ciclo en el OCP.

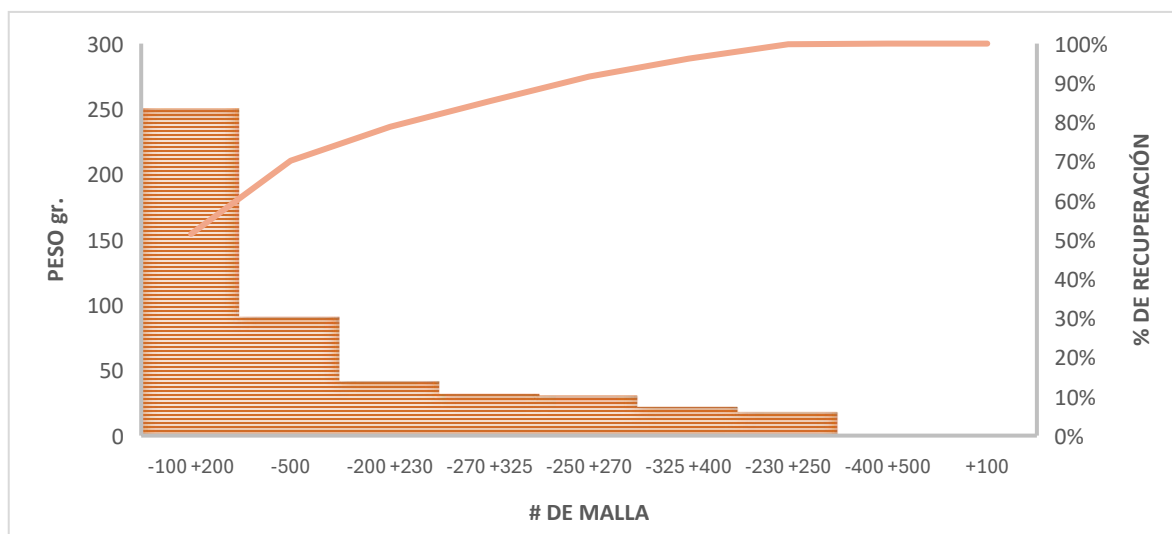


**Figura 7.** Esquema que muestra la celda electroquímica.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS

### 4.1 Preparación de las muestras y análisis granulométrico de escoria

En la figura 8 se presenta el gráfico correspondiente a la distribución de tamaños correspondiente a cada malla, incluyendo el porcentaje y la masa de material retenido en cada uno de los tamices, expresada en gramos, así como la fracción que representa cada clase granulométrica respecto al total de la muestra analizada. Se observó que la fracción de escoria con mayor proporción en términos de peso y porcentaje se concentra en las partículas que poseen un tamaño superior a 200 mallas (51.4%), es decir, aquellas que exceden los 74 micrones. Mientras que, en segundo término, se concentra en las partículas que poseen un tamaño menor a 500 mallas (18.7%), el resto se distribuye entre las mallas intermedias.



Mallas

**Figura 8.** Distribución de tamaños, incluyendo la masa y porcentaje de material retenido en cada malla.

### 4.2 Caracterización química

Los valores obtenidos de plata en la escoria para cada malla analizada se muestran en la tabla 2. Es importante resaltar que el contenido de plata en las diferentes

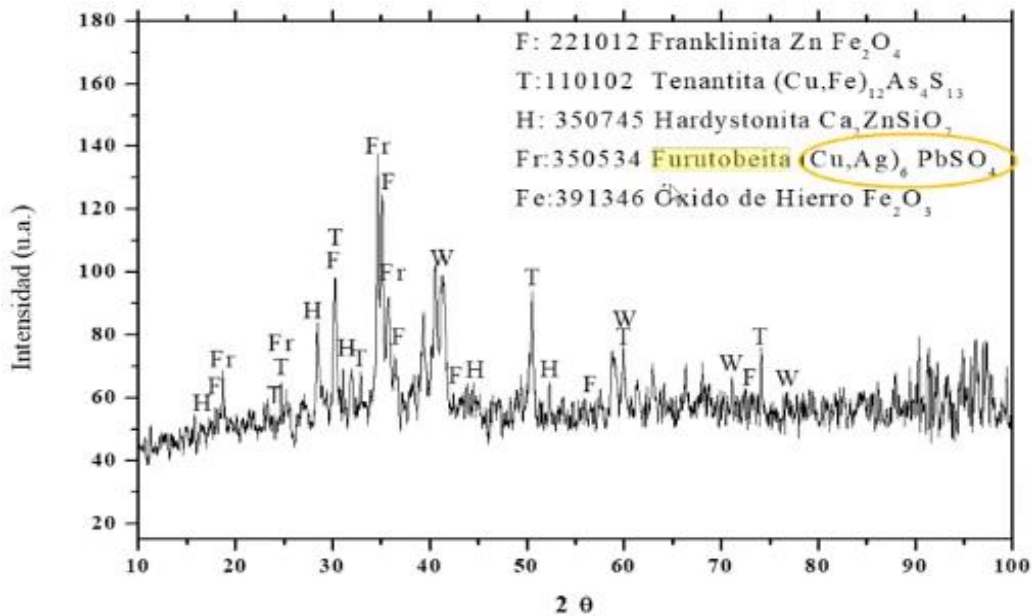
mallas analizadas presenta valores muy similares. Sin embargo, en la malla -500 se observa un ligero incremento, lo cual se debe probablemente a que el tamaño de partícula permitió un grado de liberación mayor de las especies que contienen plata.

**Tabla 2.** Contenido de plata en la escoria obtenido por ICP.

<b>Malla</b>	<b>gr/Ton</b>
<b>+200</b>	144
<b>+325</b>	142
<b>-500</b>	157

#### **4.3 Análisis mineralógico por DRX.**

En la figura 9 se presenta el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de escoria de la malla 200, en el cual se evidencian los picos característicos que confirman la presencia de distintas especies minerales. Entre los compuestos identificados se encuentran: **Franklinita ( $ZnFe_2O_4$ )** según la ficha JCPDS 22-1012, **Tenantita ( $(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$ )** con referencia JCPDS 11-0102, **Hardystonita ( $Ca_2ZnSiO_7$ )** correspondiente a JCPDS 35-0745, **Furutobeita ( $(CuAg)_6PbSO_4$ )** de acuerdo con la ficha JCPDS 35-0534, y **óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ )** identificado por el patrón JCPDS 39-1346. Cabe destacar que la presencia de plata en la escoria se encuentra asociada químicamente en la especie de **Furutobeita** que tuvo uno de los picos más altos, y está presente en combinación con cobre (Cu), plomo (Pb) y azufre (S) en forma del ion sulfato ( $SO_4^{2-}$ ).



**Figura 9.** Esquema que muestra el Patrón de DRX obtenidos en muestras de las escorias de la malla 200.

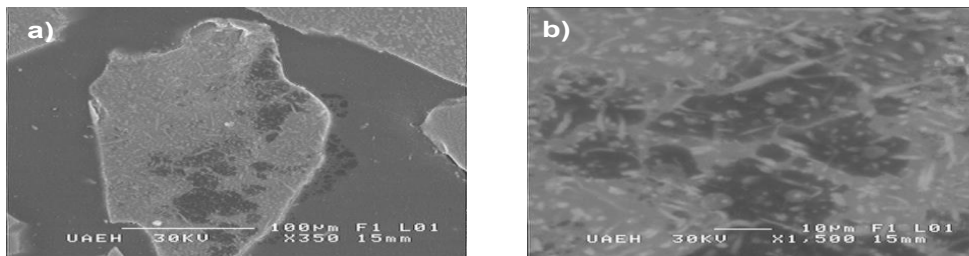
#### 4.4 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido SEM/EDS de las escorias.

Estas técnicas permitieron caracterizar la forma, textura y composición química de las partículas, así como realizar un mapeo elemental para confirmar la distribución de la plata. En **las imágenes de la figura 10** que se presentan a continuación, se ilustran los resultados obtenidos para tres tamaños de partículas, mallas: -200, -325 y -500 (imagen a, c y e de la figura 10 respectivamente). En cada malla se identificó la morfología y tamaño de las partículas a 350X (Imagen a, c y e, respectivamente); así como su superficie y presencia de inclusiones a un aumento igual o por arriba de 1500X (imagen b, d y f, de la imagen 10 respectivamente).

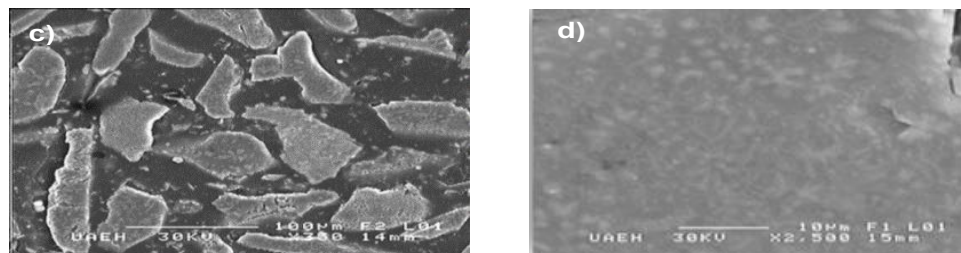
En las imágenes a, c y e de la figura 10, se observa que el tamaño de las partículas disminuye cuando el número de maya aumenta, esto debido al proceso de molienda al que se sometió el material de las escorias. Además, se pudo identificar una morfología principalmente angular en las partículas, lo que indica un comportamiento de material frágil debido a una matriz con estructura vítrea formada principalmente de óxidos de Fe, Ca y Si; como se observa en la tabla 3 (obtenida

de un análisis químico semicuantitativo por EDS sobre las partículas de escoria de la malla 200). Por otra parte, en las imágenes b, d y f de la figura 10, al aplicar aumentos igual o por arriba de 1500X se aprecia la presencia especies con formas más redondeadas o globulares atrapadas dentro de la matriz. El análisis químico semicuantitativo por EDS (ver tabla 4) llevado a cabo en estos puntos de las partículas de escoria de la malla 200, mostró la presencia de plomo y plata, así como un incremento en el contenido de cobre. Lo cual estaría indicando que la especie (Furotobeita) que contiene a la plata está concentrada principalmente dentro de estas estructuras globulares presentes en las partículas de escoria en todas las mallas analizadas. Lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), que se discutió anteriormente.

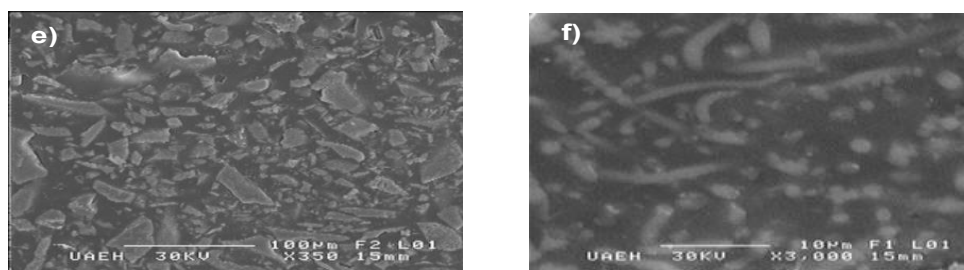
Malla 200



Malla 325



Malla -500



**Figura 10.** Imágenes de SEM obtenidas sobre las partículas de escoria para las mallas -200, -325 y -500 a: a, c, e) 350X y b, d, f)  $\geq 1500X$

**Tabla 3.** Análisis químico semicuantitativo obtenido sobre la matriz de la escoria.

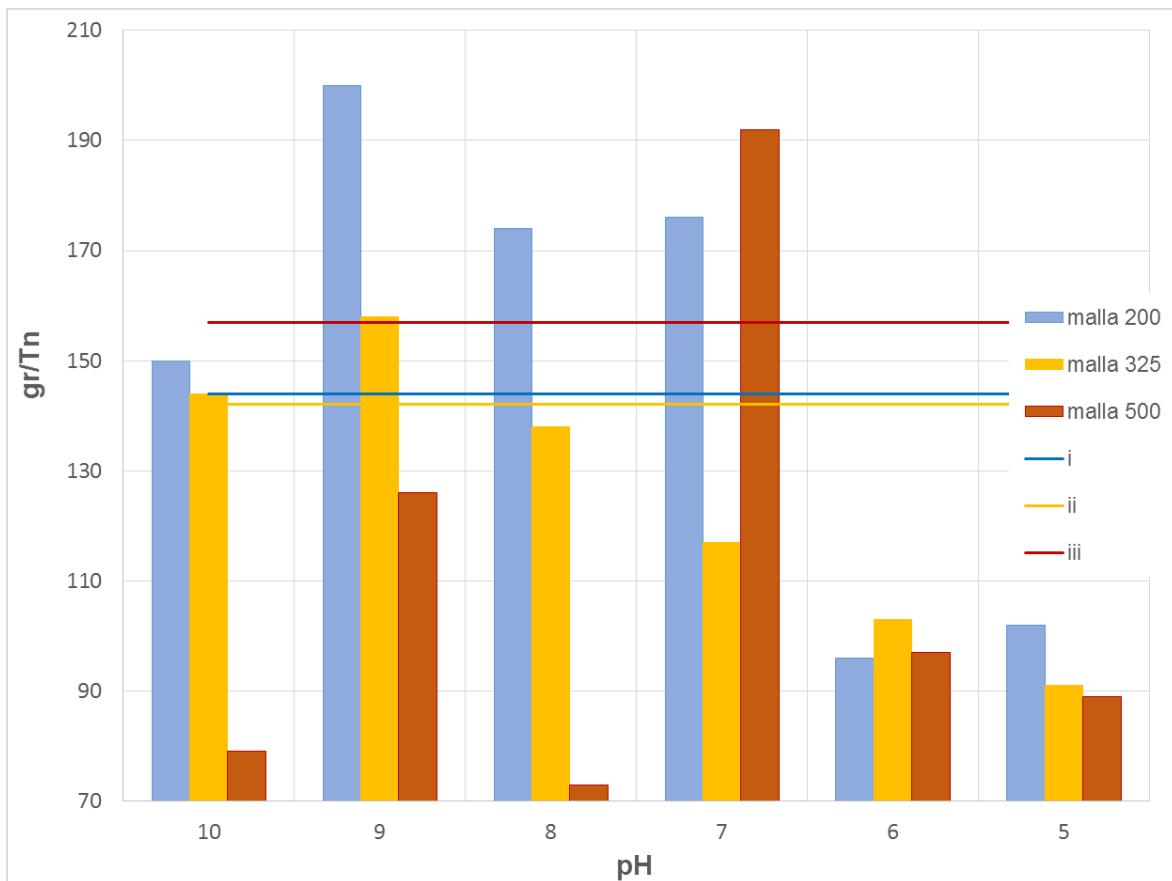
Elemento	% Atómico	% En Peso
Ca-K	10.85	14.88
Fe-K	12.45	23.79
Si-K	08.41	08.08
Mg-K	00.96	00.80
S -K	00.96	01.06
Zn-K	05.93	13.27
Ag-L	00.00	00.00
Cu-K	00.20	00.44
As-L	00.00	00.00
Sb-L	01.30	05.42
Pb-L	00.00	00.00
O -K	58.93	32.26
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

**Tabla 4.** Análisis químico semicuantitativo por EDS obtenido sobre las estructuras globulares en la escoria.

Elemento	% Atómico	% En Peso
Ag-L	00.12	00.22
Fe-K	13.06	24.98
Mg-K	03.43	01.61
Zn-K	05.05	09.07
Al-K	06.75	03.53
P -K	00.00	00.00
Sb-L	04.35	10.27
S -K	02.91	01.81
Ca-K	11.06	15.18
Cu-K	01.59	01.95
As-K	00.00	00.00
Pb-L	00.04	00.18
O -K	51.64	31.2
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

#### 4.5 Análisis por microflotación para evaluar la concentración de las especies de Ag de la escoria.

La gráfica de la figura 11 muestra la recuperación (concentración) de plata (gr/Ton de Ag) mediante microflotación para los diferentes tamaños de partícula analizados (malla -200, -325 y -500), en función de los diferentes valores de pH de la solución con NaIPX. El eje vertical representa la ley de plata en gr/Ton obtenida con la recuperación y su análisis químico por ICP después de la microflotación. Mientras que, el eje horizontal indica los valores de pH utilizados en la solución para la microflotación. Es decir, la gráfica de barras muestra una combinación de tamaño de partícula (malla) y las condiciones de pH en la solución para la flotación.



**Figura 11.** Concentración de Ag (gr/Tn) en la escoria antes y después de la flotación.

La línea horizontal azul (i) de la figura 11 corresponde a la concentración de la plata (gr/Tn) antes de la flotación en el tamaño de partícula de la malla 200, mientras la línea horizontal naranja (ii) corresponde a la concentración de la plata en el tamaño de partícula de la malla 325 y finalmente, la línea horizontal roja (iii) corresponde a la concentración de la plata (gr/Tn) antes de la flotación en el tamaño de partícula de la malla 500. Los resultados muestran un incremento notable de la recuperación de la plata (gr/Tn) entre un pH 7 a 10, alcanzando un máximo de concentración a pH 9, de hasta de ~200 gr/Tn para la malla 200. Cabe señalar que este tamaño de partícula presentó la mayor recuperación de plata en el proceso de flotación.

Por otra parte, en el tamaño de partícula de la malla 325 mostró un ligero incremento de la recuperación de la plata (>142 gr/Tn) solamente en un pH de 9 y 10. Mientras que, en el tamaño de partícula de la malla 500 la concentración de la plata después de la flotación muestra un incremento notable en la recuperación de plata (~192 gr/Tn) solamente a un pH de 7. Cabe señalar que, aunque en algunos valores de pH se pudo lograr mayor recuperación de la plata en los diferentes tamaños de partícula (malla 200, 325 y 500), no es consistente y que, de lo contrario, la concentración disminuyó por debajo de su valor inicial en el resto de los diferentes valores de pH.

En resumen, se pudo observar un aumento importante en la concentración de la plata a un pH 7 para los tamaños de partícula de las mallas 200 y 500, mientras que a un pH de 9 para los tamaños de partícula de las mallas 200 y 325. Aunque, para el tamaño de partícula de la malla 200, también se pudo observar un importante incremento de la concentración por microflotación en pH 7 a 10. Por lo tanto, los resultados indican una mayor recuperación de la plata con partículas de escoria con un tamaño de la malla 200.

## 4.6 Estudio electroquímico de la escoria (CPE-Escoria)

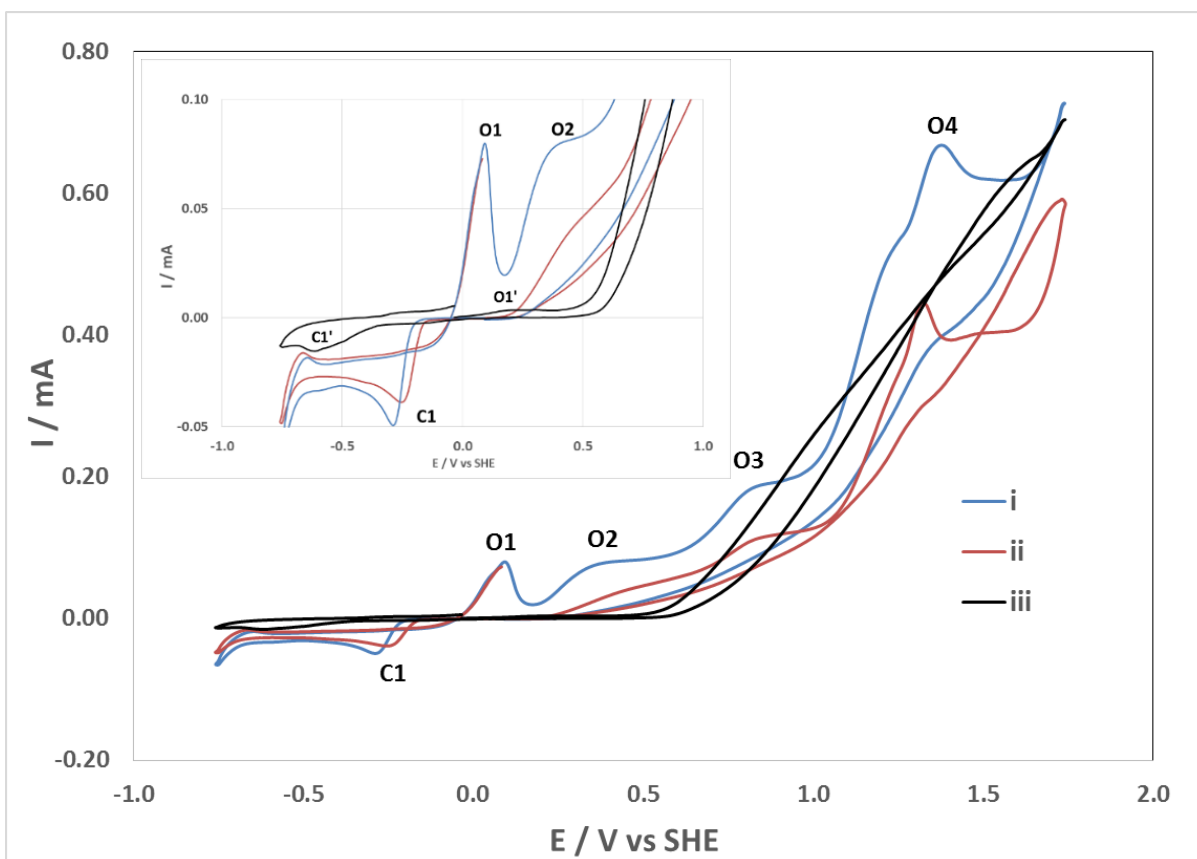
Debido a que uno de los principales propósitos de la presente investigación es determinar las condiciones más adecuadas para la electrolixiviación y depósito de la plata iónica a partir de una escoria en soluciones de tiosulfato, se realizó primeramente un estudio con la técnica de voltamperometría cíclica al blanco (CPE-100%) en una solución 0.3M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y 0.3M  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; posteriormente un estudio de voltamperometría a la escoria con electrodos de pasta de carbón (CPE-escoria). Cabe resaltar que para la elaboración de los electrodos de pasta de carbono que se utilizaron en el estudio electroquímico, se empleó la escoria con tamaños de partícula de la malla 200 sin concentrar.

### 4.6.1 Estudio voltamperométrico del blanco (CPE-100%) en 0.3M $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

La figura 12 muestra los voltamperogramas obtenidos con la solución 0.3M de  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y un CPE-100% grafito, en dirección catódica (curva i) y dirección anódica (curva ii), ambas curvas se iniciaron a partir del potencial de circuito abierto (OCP) a una velocidad de  $20 \text{ mV/s}^{-1}$ . Así mismo, se muestra el voltamperograma en dirección anódica (curva iii) obtenido en una solución 0.3M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  como electrolito de soporte (blanco) y un CPE-100% grafito, a partir del OCP. La curva (i) muestra un pico catódico,  $C_1$ , que inicia aproximadamente en  $-0.2 \text{ V}$  hasta  $-0.5 \text{ V}$ , el cual revela la electrodeposición de la plata; así como un pico anódico,  $O_1$ , que inicia aproximadamente a  $0.0 \text{ V}$  hasta  $0.2 \text{ V}$ , que representa a la oxidación de la plata electrodepositada. Esto se corrobora cuando se realiza el barrido del potencial en la dirección positiva (curva ii), donde el pico anódico que inicia en aproximadamente  $0.0 \text{ V}$  no aparece (sino hasta el barrido inverso), debido a que en ese momento la plata se encuentra disuelta en el electrolito. Además, con el barrido del potencial en la dirección positiva, usando la solución del blanco (0.3M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) que no contiene plata (curva iii), este pico catódico tampoco aparece, por lo que ambos picos,  $C_1$  y  $O_1$ , son atribuidos al proceso redox de la plata.

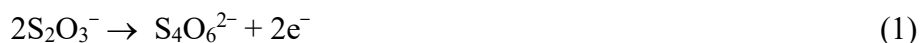
Por otra parte, cuando el barrido de potencial fue mayor a 0.2 mV/s, las curvas voltamperométricas con la solución 0.3M de  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  presentaron tres picos más de oxidación (pico  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{O}_4$ ; curvas i y ii de la figura 12), que inician aproximadamente en 0.2 V, 0.6 V y 1.0 V.

Esto revela que se están oxidando a otras especies químicas, muy probablemente debido a la descomposición del tiosulfato junto con el desprendimiento de oxígeno, que aumenta sustancialmente a potenciales por encima de 0.6 V vs SHE. Esto también fue confirmado con el barrido de potencial hacia la dirección positiva (curva iii) con la solución del blanco (0.3M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), donde la corriente anódica incrementa a partir de 0.6 V.



**Figura 12.** Voltamperometrías cíclicas obtenidas en el CPE-100% grafito en una solución 0.3 M  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en dirección: (i) catódica y (ii) anódica y 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en dirección: (iii) anódica,  $v = 20 \text{ mV/s}$

Según Zipperian et al. (1988) y Aylmore y Muir (2001), citados por Urzúa-Abarca et al., 2018, el tiosulfato se oxida a sulfito y politionatos a pH alcalino de 10.2. De esta forma, la oxidación del tiosulfato puede producir tetratiónato de acuerdo con la ecuación (1):



En soluciones alcalinas, el tetratiónato puede descomponerse aún más en sulfito de acuerdo con las ecuaciones (2) y (3):



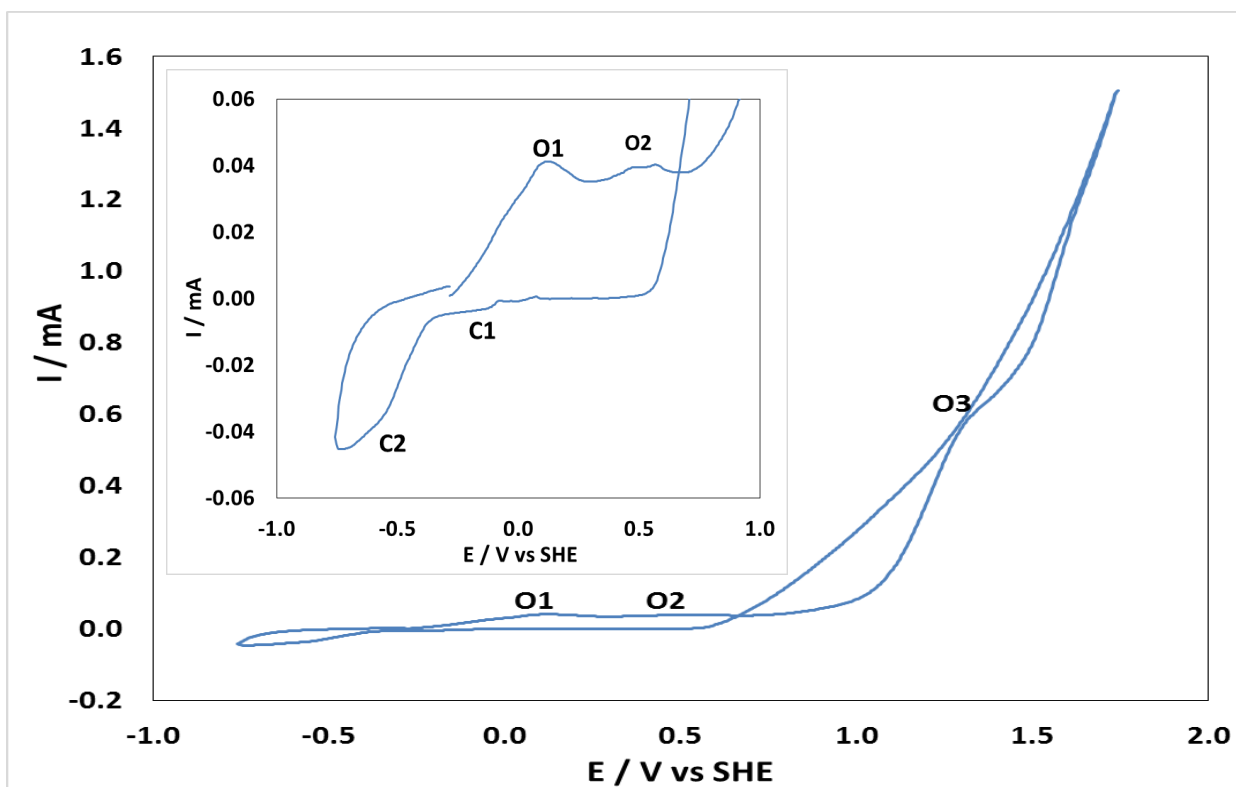
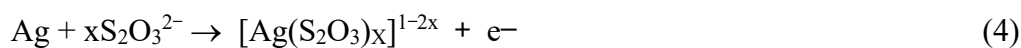
Sin embargo, también se ha informado que la destrucción de tiosulfato puede ocurrir a potenciales tan bajos como 0.2 V SHE, aunque a un ritmo más bajo, lo que pudiera tener un ligero efecto en la lixiviación de la plata. En el voltamperograma obtenido con la solución del blanco (0.3M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) se observa un pico de oxidación apenas visible,  $\text{O}_1$ , en aproximadamente 0.2 V, el cual indica el inicio de la oxidación del tiosulfato en baja o mínima proporción.

#### **4.6.2 Estudio voltamperométrico de la escoria (CPE-Escoria) en soluciones de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .**

En la figura 13 se presenta el voltamperograma del CPE-escoria que inicia en la dirección positiva a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , donde se puede observar un pico de oxidación,  $\text{O}_1$ , que inicia en aproximadamente -0.3 V y finaliza en aproximadamente 0.3 V. Además, se observa otro pico oxidación,  $\text{O}_2$ , entre potenciales de 0.3 V a 0.6 V y posteriormente un proceso de oxidación,  $\text{O}_3$ , en forma de onda que inicia en aproximadamente 1.1V. Posteriormente, en el barrido inverso se observó un proceso de reducción,  $\text{C}_1$ , apenas visible (ver inset de la figura 13) y un pico de reducción,  $\text{C}_2$ , más amplio y con mayor corriente que el primero.

De acuerdo con el estudio voltamperométrico del blanco, se puede atribuir que el pico anódico,  $\text{O}_1$ , de la figura 13, está relacionado con el proceso de oxidación de

la plata. Algunos estudios previos relacionaron este pico con la producción de complejos de tiosulfato de plata, de acuerdo con la ecuación (4) (Urzúa-Abarca et al., 2018, Bek & Shevtsova, 2011). Así mismo, el pico de reducción, C<sub>1</sub>, se atribuye que está relacionado con la electrodeposición de la plata. Mientras que los picos de oxidación, O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, son atribuidos al comienzo de la descomposición del tiosulfato por oxidación a otras especies (reacciones 1, 2, 3). Por otro lado, el proceso de reducción, C<sub>2</sub>, es atribuido a la reducción de las otras especies contenidas en la escoria que fueron oxidadas en el barrido directo hacia la dirección anódica, así como la reducción de las especies oxidadas de tiosulfato.



**Figura 13.** Voltamperometría cíclica obtenida con el CPE-80% escoria en una solución 0.3 M de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en dirección anódica,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

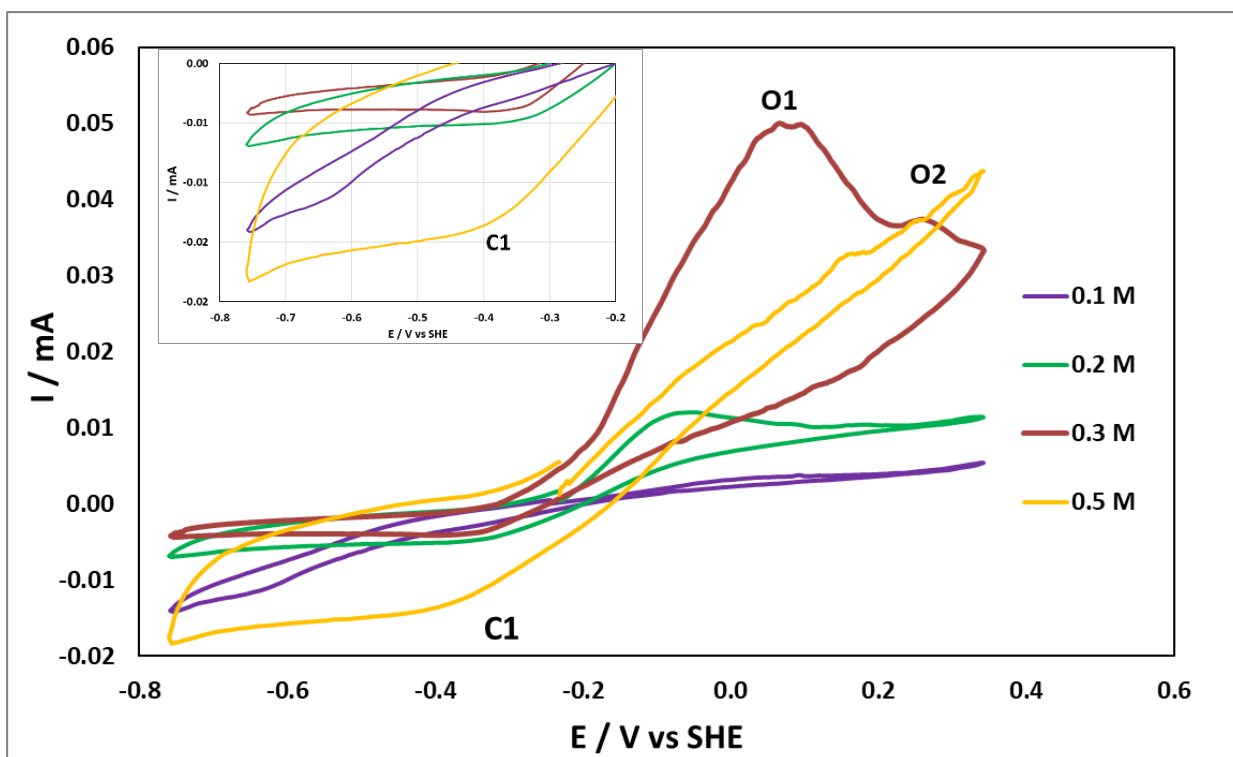
Para confirmar aún más que el pico de oxidación,  $O_1$ , está relacionado con la electrolixiviación de la plata, se varia la concentración de tiosulfato en 0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.5M, evaluando la respuesta de la corriente de pico. La figura 14 muestra los voltamogramas cíclicos obtenidos para una concentración de tiosulfato de 0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.5M a pH 9.2, los voltamogramas se registraron barriendo el potencial desde el OCP hacia la dirección positiva hasta un potencial de inversión anódico de 0.3 V y finalizando el ciclo en el OCP.

En la figura 14 se observó el mismo pico de oxidación,  $O_1$ , en todos los voltamogramas para las diferentes concentraciones (0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.5M), aunque con diferente intensidad de corriente. Es evidente que la concentración de tiosulfato tiene un impacto significativo en la corriente anódica del pico de oxidación,  $O_1$ , ya que un aumento de la concentración de tiosulfato de 0,1 a 0,3M muestra también un incremento de la corriente de este pico ( $O_1$ ), el cual se encuentra relacionado con la disolución de la plata. No obstante, con la concentración de tiosulfato de 0,5M, la corriente del pico,  $O_1$ , no fue mayor que 0.05 mA, obtenida con la concentración de tiosulfato de 0.3M.

Es decir, se esperaría que un aumento en la concentración de tiosulfato a 0,5 M promovería un mayor incremento en la corriente del pico de oxidación,  $O_1$ , atribuido a la disolución de la plata. Algunos autores han informado que el bajo aumento de la corriente en el pico de oxidación atribuido a la disolución de la plata, cuando la concentración de tiosulfato aumenta demasiado, se debe a que la electrolixiviación de la plata comienza a estar controlada por la difusión de iones de tiosulfato en la interfaz plata-solución (Urzúa-Abarca et al., 2018), (Bek & Shevtsova, 2011).

No obstante, para la concentración de tiosulfato de 0,5M, la corriente del pico de oxidación,  $O_2$ , incrementa ligeramente de 0.04 mA a 0.045 mA, mientras que el proceso de reducción,  $C_1$ , asociado a la reducción o electrodeposición de la plata, presentó un aumento en la corriente catódica y es más amplio (ver inset de la figura 13), que para concentraciones menores de tiosulfato de 0,1M a 0,3M.

Es decir, esto indica que es altamente probable que con una concentración de tiosulfato de 0.5 M y potenciales mayores donde aparece el pico de oxidación, O<sub>2</sub>, las otras especies contenidas en la escoria comiencen también a oxidarse.

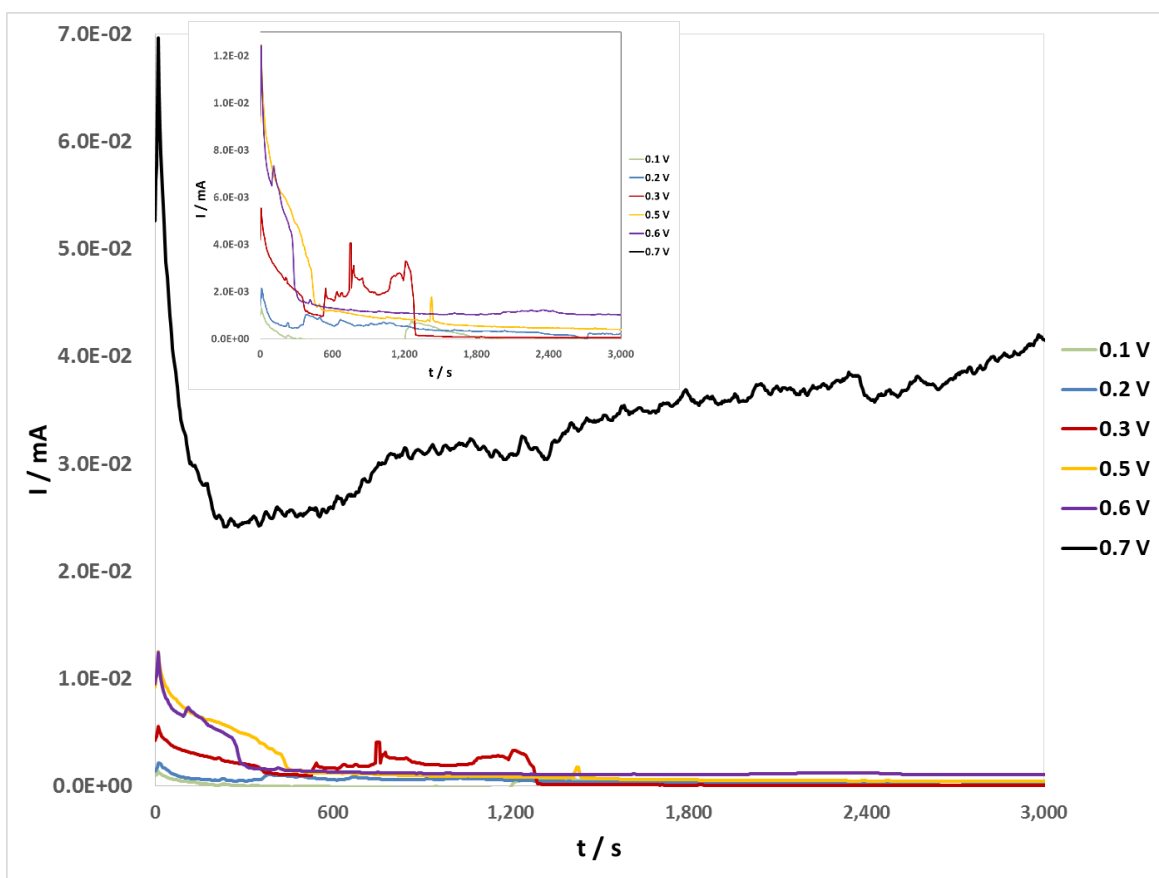


**Figura 14.** Voltamperometrías cíclicas obtenidas en el CPE-80% escoria en una solución 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5 M de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en dirección anódica,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.6.3 Estudio de electrolixiviación-electrodeposición de la Ag con cronoamperometría y voltamperometría en los CPE-Escoria en 0.3 M de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Con el propósito de obtener información más detallada sobre la electrolixiviación de la plata contenida en la escoria y su posterior electrodeposición, se llevó a cabo un estudio mediante cronoamperometría y voltamperometría, utilizando un electrodo CPE-Escoria y una solución 0.3 M de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para el estudio se aplicaron diferentes potenciales anódicos mediante cronoamperometría durante 3000 segundos (s) y posteriormente una voltamperometría cíclica en sentido catódico, después de cada cronoamperometría. Las voltamperometrías se realizaron a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV/s}^{-1}$  a partir del potencial de circuito abierto (OCP). La figura 15 muestra los transitorios potencioestáticos obtenidos con el CPE-Escoria en un intervalo de potenciales entre 0.1 V y 0.7 V en una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , durante 3000 seg.



**Figura 15.** Transitorios potencioestáticos obtenidos con el CPE-80% escoria en una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , durante 3000 seg.

La figura 15 muestra que cuando se aplicaron potenciales anódicos relativamente bajos (entre 0.1 V y 0.2 V), la corriente anódica no incrementó de manera significativa (0.0015 mA) y se mantiene así durante el resto del tiempo que duró el experimento (ver recuadro en la figura 15). Esto indica que es muy probable que la

lixiviación de las especies a estos potenciales es baja. Por otra parte, cuando se aplicaron potenciales anódicos entre 0.3 V y 0.6 V la corriente anódica es ligeramente mayor (0.012 mA) en los primeros 400 segundos, aunque disminuye paulatinamente y se mantiene en valores bajos (0.0011 mA) durante el resto de tiempo de electrolisis. Sin embargo, para el potencial de 0.3 V la corriente anódica incrementa nuevamente (0.0021 mA) a partir de los 500 segundos y disminuye nuevamente después de los 1250 segundos de manera significativa a valores relativamente bajos (0.00013 mA). Este nuevo incremento se atribuyó a que muy probablemente se rompe o elimina una capa pasiva formada durante la oxidación a potenciales anódicos, permitiendo nuevamente la electrolixiviación de las especies.

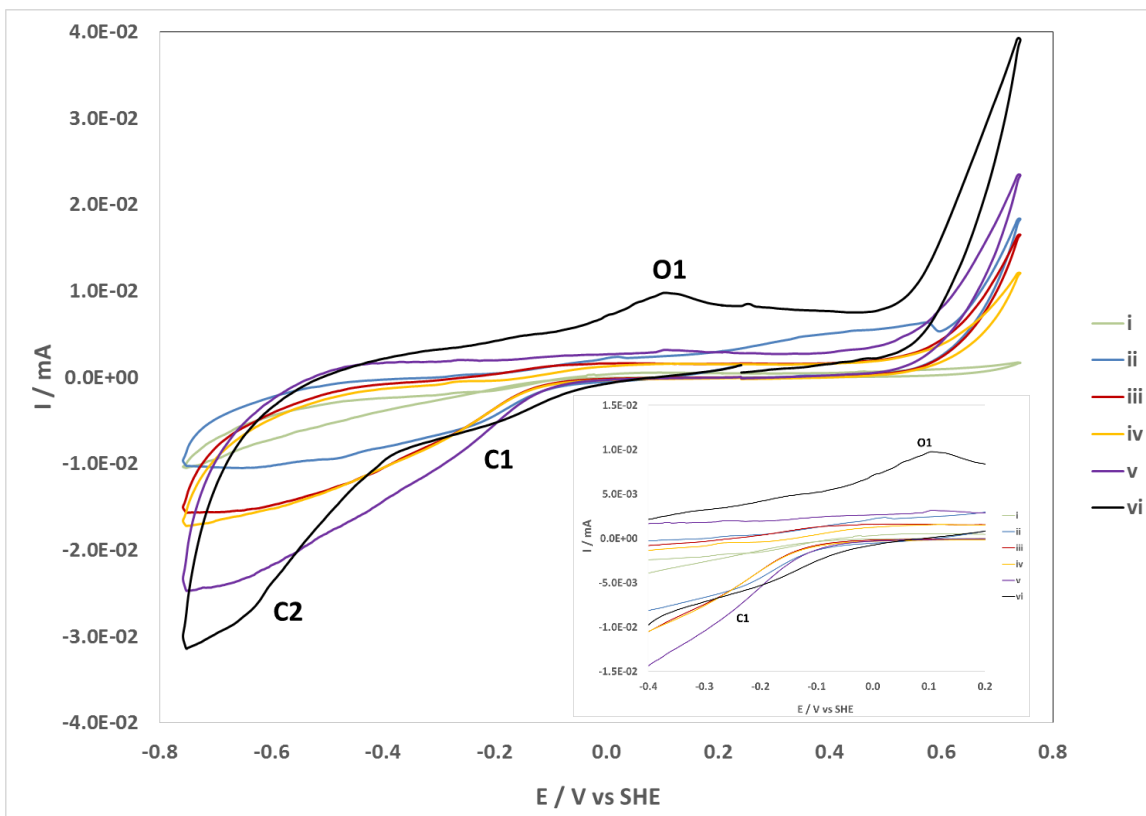
Además, cuando se aplicó un potencial de 0.7 V se observó un incremento importante de la corriente anódica hasta los 0.07 mA en los primeros 9.5 segundos, pero comienza a descender significativamente a valores relativamente más bajos (0.024 mA) en los siguientes 230 segundos. Posteriormente, por arriba de los 240 segundos comienza a incrementar nuevamente la corriente a valores máximos de 0.42 mA a los 3000 segundos. Esto indica que es muy probable que la electrolixiviación de las especies contenidas en la escoria (incluyendo la plata) es mayor debido a un incremento en la energía proporcionada y/o rompimiento o eliminación de una capa pasiva formada durante la oxidación de las especies en la escoria. Sin embargo, también se puede resaltar que el material de la escoria presenta una cierta resistividad debido a una baja conductividad de las especies electroactivas en el CPE-Escoria, generando así la caída del potencial óhmico [G. Urbano, 2018]. Esto debido a que la mayoría de las especies presentes son óxidos, lo que puede generar una alta resistividad. Es importante recordar que la plata presente en la escoria se encuentra formando la especie de Furutobeita, que contiene  $\text{PbSO}_4$  y Cu.

Por otro lado, para confirmar si ocurre la electrolixiviación-electrodepósito de la plata, se realizaron voltamperometrías en sentido catódico después de cada cronoamperometría, a partir del potencial de circuito abierto (OCP). Esto con el fin de identificar el proceso redox de la plata, dado que los procesos de

electrolixiviación-electrodepósito se han llevado a cabo en estado estacionario (sin agitación de la solución).

La figura 16 muestra los voltamperogramas realizados en la dirección catódica a partir del OCP (curva i=0.1 V, ii=0.2 V, iii=0.3 V, iv=0.5 V, v=0.6 V, vi=0.7 V) y una velocidad de 20 mV/s en una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , después de cada cronoamperometría aplicada al CPE-Escoria. En la figura 16 se observa que cuando se aplicó un potencial de oxidación de 0.1 V al CPE-Escoria, con la cronoamperometría, en el voltamperograma (curva i) no se observó ningún proceso de reducción,  $C_1$  o  $C_2$ , así como el proceso de oxidación,  $O_1$ . Lo cual indica que, a este potencial de oxidación aplicado, no se presenta ningún proceso de electrodepósito (reducción) u oxidación de la plata. Mientras que, cuando se aplicó potenciales de oxidación entre 0.2 V y 0.6 V al CPE-Escoria (mediante cronoamperometrías), en los voltamperogramas ii a v se observó el incremento de la corriente para el proceso de reducción,  $C_1$  y  $C_2$ , así como un incremento apenas perceptible en el proceso de oxidación,  $O_1$  (ver recuadro en la figura 16). Esto puede indicar que, a este potencial de oxidación aplicado, comienza a ocurrir el proceso de electrolixiviación de la plata, ya que como se demostró anteriormente, el proceso  $C_1$  y  $O_1$ , están relacionados al proceso redox de la plata. Sin embargo, dado que, el valor de la corriente catódica del proceso de reducción,  $C_1$ , atribuido a la reducción de la plata, no incrementa demasiado entre un potencial anódico impuesto de 0.2 V y hasta 0.5 V (voltamperogramas ii a iv; ver recuadro en la figura 16), esto sugiere un control difusional a partir de estos potenciales.

Por otra parte, cuando se aplicó un potencial de oxidación de 0.7 V al CPE-escoria (con la cronoamperometría) en el voltamperograma (vi) se observó un incremento importante en la corriente del proceso de reducción,  $C_1$  y  $C_2$ , así como del proceso de oxidación,  $O_1$ . Esto demuestra que, a este potencial de oxidación aplicado, se presenta el proceso de electrolixiviación de la plata y de algunas otras especies de forma más masiva. Debido al incremento en la energía proporcionada y/o rompimiento o eliminación de una capa pasiva formada durante la oxidación, que deja más disponibles las especies para el proceso de electrolixiviación.



**Figura 16.** Voltamperometrías cíclicas obtenidas en el CPE-80% escoria después imponer potenciales de: i) 0.1 V, ii) 0.2 V, iii) 0.3 V, iv) 0.5 V, v) 0.6 V y vi) 0.7 V en 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , en sentido catódico ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Sin embargo, el hecho de requerir una mayor cantidad de energía para la electrolixiviación de la plata y de algunas otras especies de forma más masiva, fue atribuido también al efecto de la caída del potencial óhmico por la alta resistividad de las especies presentes como óxidos, lo que puede afectar en su recuperación.

Por lo tanto, estos resultados demuestran que, si es posible analizar los procesos de electrolixiviación y electrodeposición de la plata contenida en una escoria metalúrgica de desecho, para proponer condiciones adecuadas para la recuperación en soluciones de tiosulfato. Aún y cuando la plata esté presente en una matriz vítrea rica en óxidos metálicos, que presentan alta resistividad.

## CAPITULO V.

### CONCLUSIONES

El presente estudio demostró la factibilidad de estudiar la electrolixiviación y electrodeposición de la plata contenida en una escoria metalúrgica de desecho, mediante el uso de electrodos de pasta de carbono y técnicas electroquímicas; para establecer condiciones adecuadas para su recuperación en soluciones de tiosulfato, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- Las muestras de escoria analizadas presentaron una concentración significativa de plata (~142 a 157 gr/Ton), lo cual confirma su potencial como fuente secundaria para obtención de este metal valioso.
- Mediante análisis por DRX y SEM/EDS, se identificó que la plata se encuentra contenida principalmente en una fase mineralógica conocida como Furutobeita ((CuAg)<sub>6</sub>PbSO<sub>4</sub>). Especie distribuida en estructuras globulares dentro de una matriz vítrea rica en óxidos metálicos, lo cual puede influir en la eficiencia del proceso de recuperación.
- Las pruebas de microflotación permitieron concentrar las especies que contienen plata, obteniendo leyes superiores a 190 gr/Ton en ciertos casos, especialmente en mallas -200 y -500 a pH entre 7 y 9. Se determinó que el tamaño de partícula y el pH influyen significativamente en la eficiencia del proceso de microflotación, siendo la malla -200 la que ofreció mejores resultados de recuperación.
- Los electrodos de pasta de carbono elaborados con escoria demostraron ser funcionales para los estudios electroquímicos, aún y cuando presentaron cierta resistividad debido a una baja conductividad de las especies electroactivas, generando una caída del potencial óhmico.
- A través de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, se establecieron las condiciones donde la electrolixiviación de la plata ocurre eficazmente en potenciales anódicos (entre 0.2 V y 0.7 V vs SHE), donde además se evita en

gran medida la oxidación y descomposición del tiosulfato. Se identificó que la electrodeposición de plata lixiviada en soluciones de tiosulfato se lleva a cabo entre -0.2 V a -0.5 V vs SHE.

- Se identificó que la concentración óptima de tiosulfato fue 0.3 M, ya que concentraciones mayores no incrementaron la eficiencia debido a limitaciones difusionales y mayor oxidación del tiosulfato.

En conjunto, la combinación de microflotación, técnicas electroquímicas y electrodos de pasta de carbono permitió establecer un esquema preliminar para la recuperación de plata metálica a partir de residuos sólidos industriales (escorias metalúrgicas de desecho) en soluciones de tiosulfato, lo que representa una alternativa ambientalmente más amigable con el ambiente que la cianuración. Abriendo la posibilidad de optimizar procesos a escala piloto e industrial para el aprovechamiento de residuos metalúrgicos.

## BIBLIOGRAFIA

- Alonso-Gómez, A. R., & Lapidus, G. T. (2009). Inhibition of lead solubilization during the leaching of gold and silver in ammoniacal thiosulfate solutions (effect of phosphate addition). *Hydrometallurgy*, 99(1-2), 89-96.
- Alvarado-Macias, G., Fuentes-Aceituno, J. C., Nava-Alonso, F., & Lee, J. C. (2016). Silver leaching with the nitrite–copper novel system: A kinetic study. *Hydrometallurgy*, 160, 98-105.
- Aylmore, M. G. (2016). Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores. *Gold ore processing*, 485-523.
- Aylmore, M. G., & Muir, D. M. (2001). Thiosulfate leaching of gold—A review. *Minerals engineering*, 14(2), 135-174.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Bek, R. Y., & Shevtsova, O. N. (2011). Kinetics of silver anodic dissolution in thiosulfate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 47, 248-255.
- Beckel, R. (2000). *El proceso hidrometalúrgico de lixiviación en pilas y el desarrollo de la minería cuprífera en Chile* (No. 4453). Naciones Unidas Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL).
- Breuer, P. L., & Jeffrey, M. I. (2002). An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia. *Hydrometallurgy*, 65(2-3), 145-157.
- Cao, M., & Liu, Q. (2006). Reexamining the functions of zinc sulfate as a selective depressant in differential sulfide flotation—The role of coagulation. *Journal of colloid and interface science*, 301(2), 523-531.
- Carpenter, J., Bai, C., Escobedo-Diaz, J. P., Hwang, J. Y., Ikhmayies, S., Li, B., ... & Zhang, M. (Eds.). (2016). *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2015*. Springer.
- Freddy P. (2016). Lixiviación de minerales por agitación y percolación. Universidad de Santander.

- Fuentes-Aceituno, J. C., Lapidus, G. T., & Doyle, F. M. (2008). A kinetic study of the electro-assisted reduction of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 92(1-2), 26-33.
- González-López, M. A., Reye-Cruz, V. E., Cobos-Murcia, J. A., Veloz-Rodríguez, M. A., Urbano-Reyes, G., & Pérez-Labra, M. (2018). Effect of DSA electrode (A304| RuO<sub>2</sub>) on the electrochemical production of H<sub>2</sub> (g). *International Journal of Electrochemical Science*, 13(11), 10873-10883.
- Guimaraes, Y. F., Santos, I. D., & Dutra, A. J. (2014). Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching–electrodeposition process. *Hydrometallurgy*, 149, 63-70.
- Liberona Díaz, A. A. (2013). Proposición de un sistema de lixiviación in situ.
- López, C. C., Cruz, V. R., Rodríguez, M. V., Reyes, G. U., Murcia, J. C., & de Oca, J. N. M. (2017). Electrochemical selective leaching and deposition of Ag, Au and Pt from electronic waste. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(9), 8198–8216.
- Mas, M. A., Aguirre, F. L., & Amaya, G. (2005). Evaluación de los Procesos de Lixiviación por Agitación Convencional y Carbón en Pulpa en la Hidrometalurgia del Oro. *Información tecnológica*, 16(5), 27-33.
- Ortiz, A. A., Jara, P. A. N., Loli, A. F., León, E., Delgado, I., Salinas, S. F., ... & Aragón, S. Y. C. (2002). Flotación de minerales oxidados de plomo. *Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Recuperado de: [https://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/publicaciones/geologia/Vol5\\_N10/flotacion.pdf](https://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/publicaciones/geologia/Vol5_N10/flotacion.pdf)*.
- Park, J. H., Bolan, N., Megharaj, M., & Naidu, R. (2011). Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 409(4), 853-860.
- Pérez-Labra, M., Romero-Serrano, J. A., Ávila-Dávila, E. O., Reyes-Pérez, M., Barrientos-Hernández, F. R., & Hernández, I. L. (2015). Caracterización de minerales, metales y materiales (p. 695).

- Prado, P. F. A., & Ruotolo, L. A. M. (2016). Silver recovery from simulated photographic baths by electrochemical deposition avoiding Ag<sub>2</sub>S formation. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(3), 3283-3292.
- Urzúa-Abarca, D. A., Fuentes-Aceituno, J. C., Uribe-Salas, A., & Lee, J. C. (2018). An electrochemical study of silver recovery in thiosulfate solutions. A window towards the development of a simultaneous electroleaching-electrodeposition process. *Hydrometallurgy*, 176, 104-117.
- Yavors'kyi, V. T., Kuntzy, O. I., Kozak, S. I., & Sribnyi, V. M. (1999). Anodic dissolution of silver in ultrasonic field. *Materials Science*, 35(6), 893.
- Zipperian, D., Raghavan, S., & Wilson, J. P. (1988). Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore. *Hydrometallurgy*, 19(3), 361-375.
- Zoski, C. G. (Ed.). (2006). *Handbook of electrochemistry*. Elsevier.
- Zhang, H., & Dreisinger, D. B. (2002). The kinetics for the decomposition of tetrathionate in alkaline solutions. *Hydrometallurgy*, 66(1-3), 59-65.