

## Recuperación selectiva de plata desde escorias: evaluación electroquímica en tiosulfato Selective recovery of silver from slag: electrochemical evaluation in thiosulfate

D. D. García Islas<sup>ID<sup>a</sup></sup>, A. J. Hernández Marce<sup>ID<sup>a</sup></sup>, G. Urbano-Reyes<sup>ID<sup>a\*</sup></sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>ID<sup>a</sup></sup>, M. Pérez Labra<sup>ID<sup>a</sup></sup>, J. C. Juárez-Tapia<sup>ID<sup>a</sup></sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

### Resumen

Este estudio investigó la viabilidad de recuperar plata de escorias metalúrgicas en soluciones de tiosulfato de sodio mediante técnicas electroquímicas y electrodos de pasta de carbono (CPE). La caracterización química y mineralógica reveló que la plata está asociada a fases como la furutobeita, contenida en una matriz vítrea rica en óxidos. Se aplicaron técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría para determinar los potenciales óptimos de electrolixiviación y electrodeposición. Los resultados indicaron que la lixiviación de plata es efectiva a potenciales entre 0.2 V y 0.5 V vs SHE, y su electrodeposición ocurre entre -0.2 V y -0.5 V. Se observó que concentraciones de tiosulfato mayores a 0.3 M no mejoran la disolución de plata, sugiriendo un control difusional. Además, potenciales más altos (>0.6 V) favorecen la disolución de otras especies contenidas en la escoria. Estos hallazgos demuestran que es posible una recuperación selectiva de la plata bajo condiciones controladas, usando tiosulfato como alternativa ambientalmente más segura que la cianuración.

**Palabras Clave:** recuperación de plata, electrolixiviación, electrodeposición, tiosulfato de sodio, escorias metalúrgicas.

### Abstract

This study investigated the viability of recovering silver from metallurgical slag in sodium thiosulfate solutions using electrochemical techniques and carbon paste electrodes (CPE). Chemical and mineralogical characterisation revealed that silver is associated with phases such as furutobeite, embedded in a vitreous, oxide-rich matrix. Cyclic voltammetry and chronoamperometry were employed to determine the optimal potentials for electro-leaching and electrodeposition. Results showed that silver leaching is effective at potentials between 0.2 V and 0.5 V vs SHE, while electrodeposition occurs between -0.2 V and -0.5 V. Thiosulphate concentrations above 0.3 M did not enhance silver dissolution, suggesting a diffusion-controlled process. Furthermore, higher potentials (>0.6 V) promoted the dissolution of other species present in the slag. These findings demonstrate the feasibility of selective silver recovery under controlled conditions, using thiosulphate as an environmentally safer alternative to cyanidation.

**Keywords:** silver recovery, electroleaching, electrodeposition, sodium thiosulfate, metallurgical slags.

### 1. Introducción

Los procesos pirometalúrgicos de reducción empleados en la fundición para obtener plomo primario generan una considerable cantidad de escorias que son desechadas y acumuladas sobre el suelo. Estas escorias suelen estar compuestas por óxidos de sistemas multicomponente, como PbO-ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y en ocasiones incorporan plata en su estructura. En ciertos casos, la concentración de plata puede ser incluso superior a la encontrada en algunos

minerales primarios, lo que convierte su recuperación en una opción atractiva (Pérez-Labra et al., 2015).

Tradicionalmente, la cianuración ha sido uno de los métodos más comunes dentro de la hidrometalurgia para lixiviar la plata a partir de diversas fuentes. No obstante, este proceso presenta un importante inconveniente: los riesgos ambientales derivados de su toxicidad (Urzúa-Abarca et al., 2018), (Aylmore, 2016). Por ello, se han investigado alternativas como el uso de tiosulfato como agente lixiviante, tanto mediante técnicas hidrometalúrgicas como electroquímicas, ya que se consideran prometedoras (Urzúa-

\*Autor para la correspondencia: [gustavo\\_urbano@uaeh.edu.mx](mailto:gustavo_urbano@uaeh.edu.mx)

**Correo electrónico:** [ga359124@uaeh.edu.mx](mailto:ga359124@uaeh.edu.mx) (Dulce Daniela García-Islas), [he419966@uaeh.edu.mx](mailto:he419966@uaeh.edu.mx) (Alan Jair Hernández Marcelo), [gustavo\\_urbano@uaeh.edu.mx](mailto:gustavo_urbano@uaeh.edu.mx) (Gustavo Urbano-Reyes), [profe\\_4948@uaeh.edu.mx](mailto:profe_4948@uaeh.edu.mx) (Víctor Esteban Reyes-Cruz), [miguel\\_perez5851@uaeh.edu.mx](mailto:miguel_perez5851@uaeh.edu.mx) (Miguel Pérez-labra), [jcuapaz@uaeh.edu.mx](mailto:jcuapaz@uaeh.edu.mx) (Julio Cesar Juárez Tapia).

Abarca et al., 2018), (Aylmore, 2016), (Alvarado-Macías et al., 2016), (Aylmore & Muir, 2001). Aun así, una de las principales limitaciones del uso de tiosulfato es su vulnerabilidad a la degradación por oxidación (Urzúa-Abarca et al., 2018), (Aylmore & Muir, 2001).

Algunos estudios en el ámbito de la electroquímica fundamental han explorado el comportamiento de la plata en medios con tiosulfato, empleando celdas electrolíticas que permiten controlar la capacidad oxidante del sistema y reducir la degradación del tiosulfato (Bek & Shevtsova, 2011), (Yavors'kyi et al., 1999). Además, se ha evidenciado que una de las ventajas clave de los procesos electrolíticos es la posibilidad de realizar una lixiviación y recuperación selectiva del metal deseado ajustando el potencial de electrodo (López et al., 2017), (Fuentes-Aceituno et al., 2008), (Guimaraes et al., 2014). Sin embargo, aún no se han reportado investigaciones específicas sobre la electroquímica de la plata en soluciones de tiosulfato enfocadas en la electrolixiviación y electrodeposición de la plata contenida en escorias de desecho.

Este estudio tuvo como objetivo investigar la electrolixiviación/electrodepósito de la plata presente en escorias, utilizando técnicas electroquímicas y electrodos de pasta de carbono, con el fin de determinar las condiciones óptimas para llevar a cabo la electrolixiviación y posterior electrodeposición de la plata en una solución de tiosulfato, procurando minimizar la descomposición de dicho agente lixivante.

## 2. Desarrollo Experimental

### 2.1. Preparación de la muestra de escoria

La molienda es la etapa inicial que nos permite reducir el tamaño de las partículas y así aumentar la superficie de contacto para mejorar la eficiencia de los procesos de lixiviación. Para la molienda se utilizó un molino de bolas de laboratorio, la muestra de escorias fue molida controlando la relación sólido-líquido, la cantidad de escoria, la velocidad de rotación y tiempo de molienda para garantizar una molienda eficiente sin degradación excesiva de las partículas. Posteriormente, se realizó un análisis de distribución granulométrica en vía seca con tamices estandarizados tipo Tyler, para caracterizar la uniformidad de tamaños de partícula y la concentración de plata.

### 2.2. Caracterización química y mineralógica

Se cuantificó la concentración de plata contenida en la escoria mediante espectrometría de emisión de plasma acoplada por inducción (ICP), aplicada solamente a tres diferentes tipos de malla (mallas: -200, -325 y -500). El análisis mineralógico para determinar las fases cristalinas de asociación de la plata en la escoria se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Se utilizó un difractor de rayos X, Equinox 2000 (Inel), con radiación  $\text{CoK}\alpha$  monocromática ( $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ), operando a 30 kV y 20 mA. Además, la escoria fue sometida a un análisis detallado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con el propósito de observar la presencia de las especies mineralógicas. Al examinar

superficialmente la morfología de las partículas y obtener una estimación semicuantitativa de su composición química.

### 2.3. Preparación de electrodos de pasta de carbono (CPE)

Los electrodos de pasta de carbono (CPE), que posteriormente se usaron como electrodos de trabajo, se elaboraron mezclando 0.8 g de escoria *a -200 mallas* y 0.2 g de grafito *Alfa-Aesar*<sup>TM</sup>, con un tamaño de partícula de 2 a 15  $\mu\text{m}$  y 99.99 % de pureza. Se empleó aceite de silicón como aglutinante con una densidad de 0,963 g/ml y una viscosidad de 200cSt a 25°C. La mezcla se depositó en una jeringa, dejando una superficie expuesta de 0.0314  $\text{cm}^2$ , la cual fue renovada antes de cada experimento.

### 2.4. Sistema electroquímico

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos a temperatura ambiente, usando una barra de grafito sólido como electrodo auxiliar y un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. El electrodo de pasta de carbono (CPE) preparado, fue usado como electrodo de trabajo para todos los experimentos. Se trabajó con diferentes soluciones de tiosulfato de sodio (0.1, 0.2, 0.3 y 0.5 M), en un rango de pH de 9.2 a 10.2, ajustado con hidróxido de sodio. La celda electroquímica se conectó a un potenciostato/galvanostato PAR263A controlado por el software PowerSuit®. Se aplicaron técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica con una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s desde el potencial de circuito abierto (OCP) y cronoamperometrías a diferentes potenciales anódicos durante 3000 s. Todos los valores de los potenciales en los experimentos se reportaron con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE,  $E = \text{SCE} + 0.245 \text{ V}$ ).

## 3. Resultados

### 3.1. Análisis granulométrico

La escoria, proveniente de un horno de fusión reductora para la producción de plomo primario, se recuperó, fue molida y tamizada en mallas Tyler (200–500) para facilitar la liberación de las especies mineralógicas donde se encuentra la plata. El análisis granulométrico, realizado por tamizado en seco, permitió determinar la distribución de tamaños. En la Tabla 1 se expone la masa de material retenido en los tamices, expresada en peso, así como el porcentaje de la fracción que representa cada malla. Se determinó que la mayor proporción del material (51.4%) correspondió a partículas mayores a la malla +200 ( $>74 \mu\text{m}$ ), mientras que en segundo lugar con 18.7% fue la malla -500, el resto se distribuye entre las mallas intermedias.

Tabla 1: Distribución de tamaños, incluyendo la masa de material retenido en cada malla.

Malla	Peso (g)	% retenido
+100	0	0
-100 +200	250.1	51.4
-200 +230	41.8	8.6
-230 +250	18.0	3.7
-250 +270	30.6	6.3
-270 +325	32.1	6.6

-325 +400	21.9	4.5
-400 +500	1.0	0.2
-500	91.0	18.7
<b>Total</b>	<b>486.5</b>	<b>100</b>

### 3.2. Caracterización química

El contenido de plata en la escoria se determinó mediante ICP en las fracciones de las mallas -200, -325 y -500. Es decir, una malla gruesa, una intermedia y una fina, con la finalidad de observar si existe alguna diferencia significativa del contenido de plata. Los resultados presentados en la Tabla 2 muestran concentraciones similares entre los diferentes tamaños de mallas analizados. Aunque en la malla -500 se observó un ligero aumento, posiblemente por un mayor grado de liberación del mineral asociado a su menor tamaño de partícula.

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

Malla	gr/ton
+200	144
+325	142
-500	157

### 3.3. Análisis mineralógico por DRX

La difracción de rayos X (DRX) permitió identificar las fases minerales presentes en la escoria. En la Figura 1 se evidencian los picos característicos que confirman la presencia de distintas especies mineralógicas. El patrón obtenido confirmó compuestos como la Franklinita ( $ZnFe_2O_4$ ) (JCPDS 22-1012), Tenantita ( $(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$ ) (JCPDS 11-0102), Hardystonita ( $Ca_2ZnSiO_7$ ) (JCPDS 35-0745), Furutobeita ( $(Cu,Ag)_6PbSO_4$ ) (JCPDS 35-0534) y óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ) (JCPDS 39-1346). Cabe destacar que la presencia de plata en la escoria se encuentra asociada químicamente en la especie de Furutobeita ( $(Cu,Ag)_6PbSO_4$ ) que tuvo uno de los picos más altos y está presente en combinación con cobre (Cu) y sulfato de plomo ( $PbSO_4$ ).

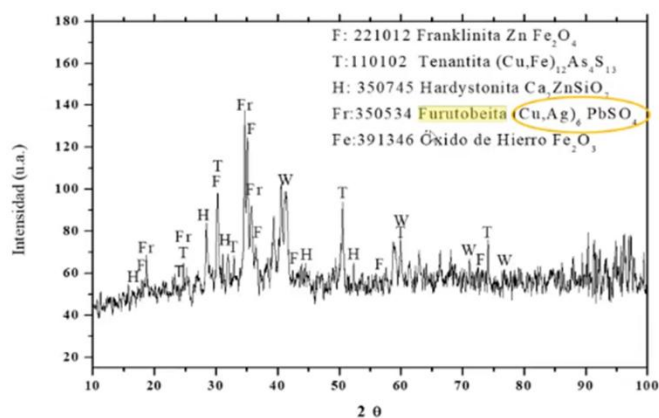
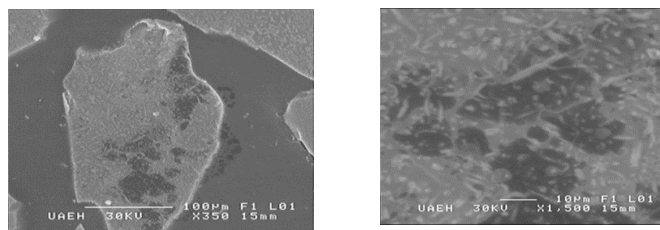


Figura 1. Patrón de DRX obtenidos en muestras de las escorias

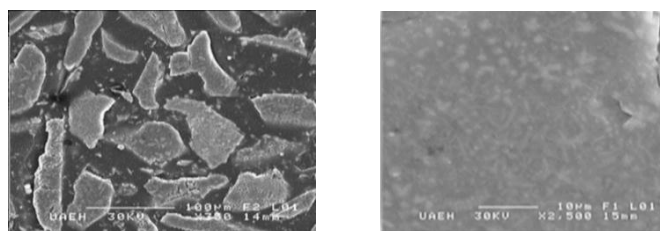
### 3.4. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS)

La Figura 2 muestra el análisis por SEM/EDS aplicado a tres tamaños de partículas de la escoria (mallas -200, -325 y -500). Se observa la morfología de las partículas y la presencia de algunas de las especies mineralógicas de la escoria examinadas superficialmente a 300X y  $\geq 1500X$ . 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 (ver imágenes de la Fig. 2 (a, c y e)). Esto se pudo confirmar al aplicar un análisis químico semicuantitativo por EDS a la matriz de las partículas. La Tabla 3 presenta el resultado de este análisis, donde se observa mayoritariamente el contenido de oxígeno, seguido de estos tres elementos (Fe, Ca y Si) formadores de óxidos. Además, se pudo observar que el tamaño de las partículas disminuye cuando el número de malla aumenta, esto debido al proceso de molienda al que se sometió la escoria.

Malla +200



Malla 325



Malla -500

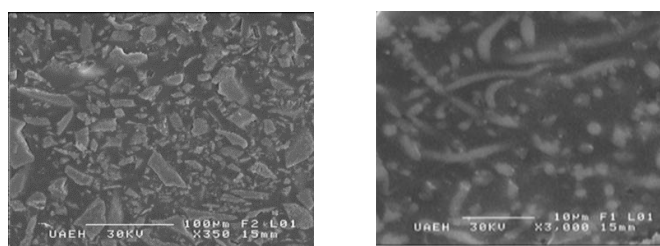


Figura 2. Imágenes de SEM obtenidas sobre las partículas de escoria para las mallas -200, -325 y -500 a: a, c, e) 350X y b, d, f) > 1500X

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
Total	100	100

Por otra parte, en las imágenes de la Figura 2 (b, d y f) al aplicar aumentos igual o por arriba de 1500X se aprecia la presencia especies con formas más redondeadas, globulares o alargadas, atrapadas dentro de la matriz. El análisis químico semicuantitativo por EDS (ver Tabla 4) llevado a cabo en estos puntos, confirmó 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 estaría concentrada principalmente dentro de estas estructuras globulares, en concordancia con los resultados de DRX.

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

Elemento	% Atómico	% En Peso
Ag-L	00.11	00.21
Fe-K	34.05	36.85
Mg-K	03.43	01.61
Zn-K	15.05	19.07
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	31.76	24.52
Cu-K	01.59	01.95
As-K	00.00	00.00
Pb-L	00.04	00.18
Total	100	100

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

Con el objetivo de definir condiciones óptimas para la electrolixiviación y electrodeposición de plata de la escoria en soluciones de tiosulfato, se aplicó primeramente voltamperometría cíclica al CPE-100% grafito (blanco) en una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y 0.3 M  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Con este estudio se pretende identificar los procesos redox de la plata, así como los procesos de oxidación del tiosulfato. Posteriormente, se evaluó el comportamiento electroquímico de la escoria utilizando electrodos de pasta de carbón (CPE-escoria) en soluciones de tiosulfato con diferentes concentraciones.

#### 3.5.1 Estudio voltamperométrico del blanco (CPE-100%)

La Figura 3 presenta los voltamperogramas obtenidos utilizando una solución 0.3 M de  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y un electrodo de pasta de carbono (CPE) 100% grafito. Se muestran los barridos en dirección catódica (curva i) y anódica (curva ii), ambos iniciados desde el potencial de circuito abierto (OCP) a una velocidad de escaneo de 20 mV/s. También se incluye el voltamperograma correspondiente al barrido anódico (curva iii) con una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  empleada como electrolito soporte (blanco), usando un CPE-100% grafito desde el OCP.

En la curva (i), se observa un pico catódico identificado como C1, que comienza alrededor de -0.2 V y se extiende hasta

-0.5 V (ver recuadro en la Figura 3), indicando la electrodeposición de plata. Asimismo, se identifica un pico anódico, O1, que aparece desde aproximadamente 0.0 V hasta 0.2 V, correspondiente a la oxidación de la plata previamente depositada. Esta interpretación se confirma al realizar el barrido en dirección positiva (curva ii), donde el pico anódico (O1) que comienza cerca de 0.0 V hasta 0.2 V, no se manifiesta (sólo aparece al invertir el barrido). Esto debido a que la plata se encuentra disuelta en la solución. Además, al emplear el electrolito soporte (blanco) con 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (sin plata) y realizar el barrido en sentido positivo (curva iii), tampoco se detectaron dichos picos, C1 y O1, lo que permite atribuirlos específicamente al proceso redox de la plata.

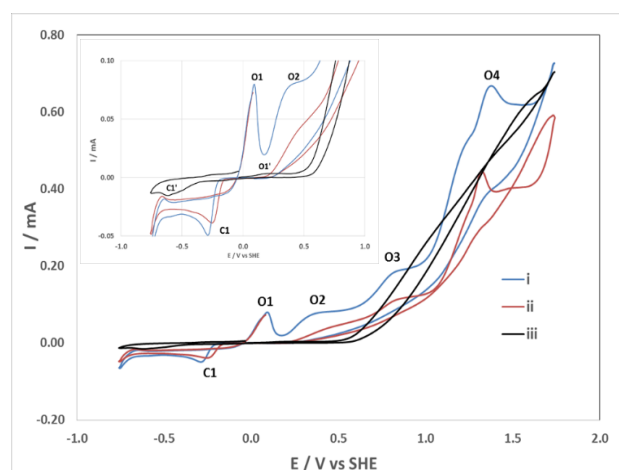
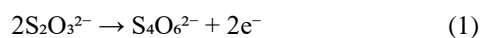


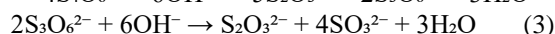
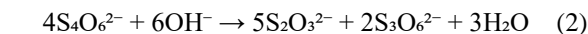
Figura 3. Voltamperometrías cíclicas para el CPE-100% grafito en una solución 0.3 M  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>.

Por otro lado, al extender el barrido anódico a potenciales por encima de 0.2 V, se observan tres picos anódicos adicionales (O2, O3 y O4) en las curvas correspondientes a la solución de  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (curvas i y ii), que se inician aproximadamente en 0.2 V, 0.6 V y 1.0 V, respectivamente. Estos picos sugieren la oxidación del tiosulfato a otras especies químicas, probablemente como consecuencia de su descomposición y del desprendimiento de oxígeno, fenómeno que se intensifica notablemente a potenciales mayores a 0.6 V vs SHE. Esta hipótesis se ve respaldada por el incremento significativo del corriente registrado en la curva iii en dirección positiva (a partir de 0.6 V), al usar la solución del blanco (0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

Según (Zipperian et al. 1988) y (Aylmore & Muir, 2001), citados por (Urzúa-Abarca et al., 2018), el tiosulfato se oxida a sulfito y politionatos en medio alcalino con un pH de 10.2. En este contexto, la oxidación del tiosulfato puede generar tetratiónato, conforme a la ecuación (1) (Breuer & Jeffrey, 2002):



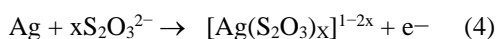
En soluciones alcalinas, el tetratiónato puede descomponerse aún más para formar sulfito, según las siguientes reacciones (Zhang & Dreisinger, 2002):



No obstante, también se ha reportado que la descomposición del tiosulfato puede iniciarse a potenciales tan bajos como 0.2 V frente al electrodo estándar de hidrógeno (SHE), aunque a una velocidad más lenta (Urzúa-Abarca et al., 2018), (Zipperian et al., 1988), lo que podría tener un efecto leve sobre la lixiviación de la plata. En el voltamperograma obtenido con la solución blanca (0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), se identifica un pico de oxidación apenas perceptible, O1', alrededor de 0.2 V (ver recuadro en la Figura 1), lo cual sugiere el inicio de la oxidación del tiosulfato en una proporción baja.

### 3.5.2 Estudio voltamperométrico de la escoria (CPE-Escoria)

La Figura 4 muestra la voltamperometría cíclica del CPE-escoria en dirección positiva a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , a partir del OCP en una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; identificando 3 picos anódicos, O1, O2 y O3 y 2 catódicos, C1 y C2 (ver recuadro en la Figura 4). El pico anódico O1, se asoció a la electrooxidación de plata, mientras que, el C1, corresponde a su electrodeposición. Algunos estudios previos (Urzúa-Abarca et al., 2018), (Bek & Shevtsova, 2011), relacionaron el pico, O1, con la producción de complejos de tiosulfato de plata, de acuerdo con la ecuación (4).



Los picos anódicos, O2 y O3, corresponderían a la oxidación de otras especies, posiblemente las que están contenidas en la escoria o el tiosulfato. Así mismo, el proceso de reducción identificado como, C2, debido a su amplitud e incremento importante de la corriente, se atribuye a la reducción de las otras especies presentes en la escoria o la reducción de las especies oxidadas del tiosulfato. Las cuales fueron previamente oxidadas durante el barrido en dirección anódica.

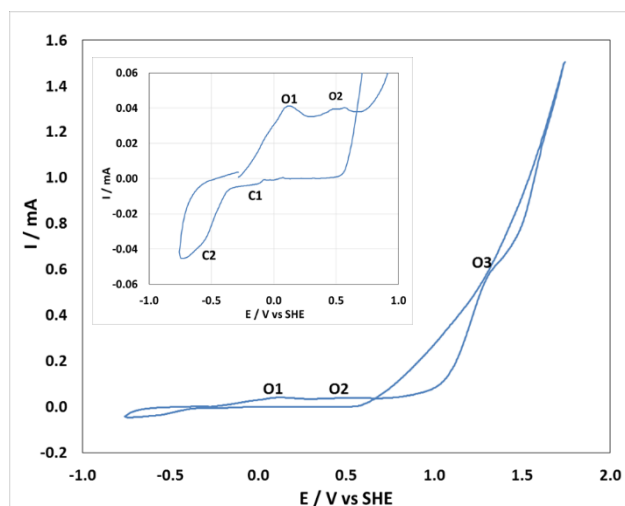


Figura 4. Voltamperometría cíclica para el CPE-80% escoria en una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Por otro lado, para confirmar la electrolixiviación/electrodeposición de la plata contenida en la escoria, se varía la concentración de tiosulfato en 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.5 M. En la Figura 5 se observó en los

voltamperogramas que la corriente del pico anódico, O1, aumenta con la concentración de tiosulfato de 0.1M a 0.3 M, pero ya no aumenta con 0.5 M. Se ha informado en la literatura, que el bajo aumento de la corriente registrada en el pico de oxidación, O1, cuando la concentración de tiosulfato aumenta, es debido a que la electrolixiviación de la plata probablemente esté controlada por la difusión de iones de tiosulfato en la interfaz plata-solución (Urzúa-Abarca et al., 2018), (Bek & Shevtsova, 2011). En cambio, para la concentración 0.5 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , el pico anódico O1 y el pico catódico C1 (ver recuadro en la Figura 5), sí mostraron mayor aumento de la corriente, lo que sugiere una electrolixiviación de las otras especies presentes en la escoria.

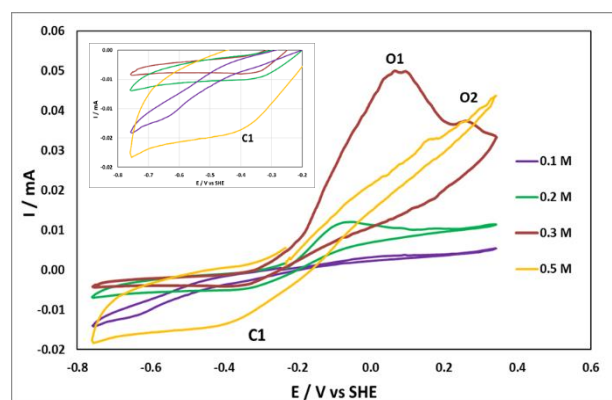


Figura 5. Voltamperometría cíclica para el CPE-80% escoria en una solución 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.5.3 Electrolixiviación y electrodeposición de plata mediante cronoamperometría y voltamperometría

Por último, debido a que la concentración óptima de tiosulfato ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) fue de 0.3 M, se evaluó la electrolixiviación de la plata en el CPE-Escoria con esta concentración. Aplicando cronoamperometría en estado estacionario y su posterior electrodeposición, aplicando voltamperometría en sentido catódico (después de cada cronoamperometría). La Figura 6 muestra los transitorios potencioestáticos obtenidos con el CPE-Escoria en un rango 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. Se observó que cuando se aplicaron potenciales anódicos relativamente bajos (entre 0.1 V y 0.2 V), la corriente anódica no incrementó de manera significativa y se mantiene así durante el resto del tiempo que duró el experimento (ver recuadro en la Figura 6). Esto indica que es muy probable que la lixiviación de las especies es relativamente baja o despreciable.

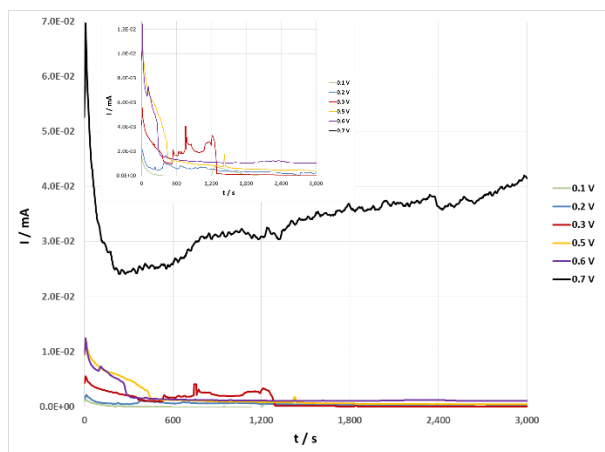


Figura 6. Transitorios potenciostáticos obtenidos con el CPE-Escoria en una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , durante 300 seg.

Por otra parte, cuando se aplicaron potenciales anódicos entre 0.3 V y 0.6 V la corriente anódica es ligeramente mayor en los primeros 400 segundos, aunque disminuye paulatinamente y se mantiene en valores bajos durante el resto del tiempo que dura el experimento. Cabe señalar que, para el potencial de 0.3 V la corriente anódica incrementa nuevamente a partir de los 500 segundos (con variaciones en la corriente) y disminuye nuevamente después de los 1250 segundos a valores relativamente bajos. Este nuevo incremento se atribuyó a que muy probablemente se rompe la matriz o una capa pasiva formada durante la oxidación a potenciales anódicos. Además, cuando se aplicó un potencial de 0.7 V se observó que la corriente anódica aumentó significativamente, pero no es muy estable durante el resto del tiempo que dura el experimento. Este incremento indica (muy probablemente) que ocurre la electrolixiviación de la Ag y de algunas otras especies contenidas en la escoria debido a un incremento en la energía proporcionada, al rompimiento de la matriz o una capa pasiva formada en la escoria. Sin embargo, también se puede notar que el material de la escoria presentó una cierta resistividad debido a una baja conductividad de las especies electroactivas en el CPE-Escoria, generando así la caída del potencial óhmico (García-Mayorga et al., 2018). Esto debido a que la mayoría de las especies presentes son óxidos, lo que puede generar una alta resistividad.

Por otro lado, para confirmar si hay plata lixiviada en la solución (después de las cronoamperometrías en estado estacionario) se realizó una voltamperometría a partir del OCP en sentido catódico, para llevar a cabo el electrodeposición de la plata. La Figura 7 muestra que cuando se aplica un potencial anódico de 0.1 V al CPE-Escoria (con la cronoamperometría) en el voltamperograma (i) no se observó ningún proceso de reducción, C1 o C2, así como el proceso de oxidación, O1 (ver recuadro en la Figura 7). Lo cual indica que a este potencial la electrolixiviación no se presenta y, por lo tanto, ningún proceso de electrodeposición (reducción de la plata). Mientras que, cuando se aplicó potenciales anódicos entre 0.2 V y 0.6 V al CPE-Escoria con la cronoamperometría en estado estacionario, en los voltamperogramas (ii a v) se observó el incremento de la densidad de corriente para el proceso de reducción, C1 y C2, así como un incremento apenas perceptible en el proceso de oxidación, O1 (ver recuadro en la Figura 7). Esto indica que, a

estos potenciales anódicos aplicados, comienza a ocurrir el proceso de electrolixiviación de la plata, ya que como se demostró anteriormente, el proceso C1 y O1, están relacionados a su proceso redox. Sin embargo, dado que, el valor de la corriente catódica del proceso de reducción, C1, atribuido a la reducción de la plata, ya no incrementa más a partir de un potencial anódico impuesto de 0.2 V y hasta 0.5 V (voltamperogramas ii a iv; ver recuadro en la Figura 7), esto sugiere un control difusional a partir de estos potenciales. Además, cuando se aplicó un potencial de anódico de 0.7 V al CPE-Escoria con la cronoamperometría en estado estacionario, en el voltamperograma (vi) se observó un incremento importante en la densidad de corriente de los procesos de reducción, C1 y C2, así como del proceso de oxidación, O1. Esto demuestra que, a este potencial de oxidación aplicado, comienza a ocurrir el proceso de electrolixiviación de la plata y de las otras especies de forma masiva. Debido probablemente al rompimiento de la matriz de la escoria o alguna capa pasiva que deja más disponibles las especies para el proceso de electrolixiviación.

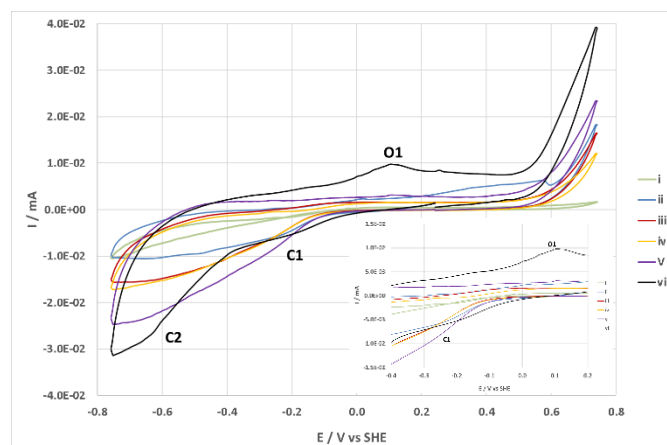


Figura 7. Voltamperometrías cíclicas para el CPE-80% escoria en una solución 0.3 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , en sentido catódico,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4. Conclusiones

El presente estudio demostró que la electrolixiviación y electrodeposición de la plata contenida en escorias provenientes de hornos de fusión reductora es factible su evaluación mediante el uso de electrodos de pasta de carbono y soluciones de tiosulfato bajo condiciones electroquímicas controladas, observándose que:

- La lixiviación de la plata ocurre eficazmente a potenciales anódicos entre 0.2 V y 0.5 V vs SHE, donde se evita en gran medida la oxidación y descomposición del tiosulfato.
- El electrodeposición de la plata lixiviada se presenta en el intervalo de -0.2 V a -0.5 V, permitiendo una recuperación efectiva sin interferencia significativa de otras especies.
- El incremento de la concentración de tiosulfato por encima de 0.3 M no mejora la lixiviación de la plata, sugiriendo un control difusional del proceso.
- La presencia de especies mineralógicas como la Furutobeita, identificada mediante DRX y confirmada por SEM/EDS, indica que la plata se encuentra asociada principalmente a estructuras globulares dentro de la matriz

vítrea de la escoria, lo cual podría influir en la eficiencia del proceso electroquímico.

En conjunto, los resultados obtenidos validan la viabilidad del uso de tiosulfato como una alternativa prometedora y ambientalmente más segura frente a métodos tradicionales para la recuperación de plata, abriendo la posibilidad de optimizar procesos a escala piloto e industrial para el aprovechamiento de residuos metalúrgicos.

## Agradecimientos

Los autores externan su gratitud a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las facilidades otorgadas para el desarrollo de la presente investigación.

## 5. Referencias

- Alvarado-Macías, 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.
- Bek, R. Y., & Shevtsova, O. N. (2011). Kinetics of silver anodic dissolution in thiosulfate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 47, 248-255.
- 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.
- 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.
- García-Mayorga, J. C., Urbano-Reyes, G., Veloz-Rodríguez, M. A., Reyes-Cruz, V. E., Cobos-Murcia, J. A., Hernández-Ávila, J., & Pérez-Labra, M. (2018). Electrochemical preparation of precursor phases for obtaining alpha-alumina from aluminium scrap. *Ceramics International*, 44(7), 7435-7441.
- 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.
- 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.
- 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).
- 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., Kuntzi, O. I., Kozak, S. I., & Sribnyi, V. M. (1999). Anodic dissolution of silver in ultrasonic field. *Materials Science*, 35(6), 893.
- Zhang, H., & Dreisinger, D. B. (2002). The kinetics for the decomposition of tetrathionate in alkaline solutions. *Hydrometallurgy*, 66(1-3), 59-65.
- 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.