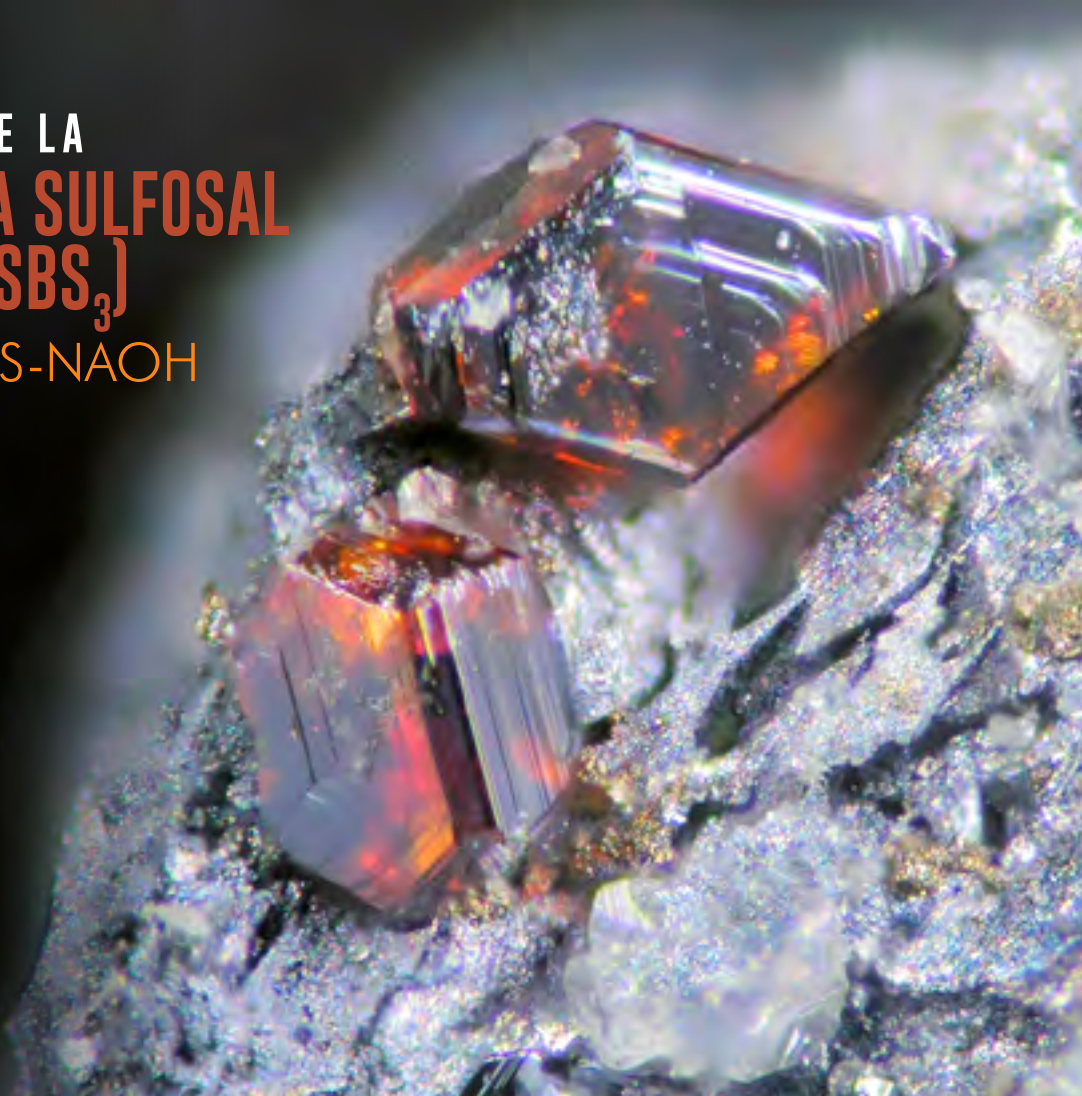


# CONTROL CINÉTICO DE LA DISOLUCIÓN DE LA SULFOSA PIRARGIRITA ( $Ag_3SbS_3$ ) EN EL SISTEMA $Na_2S$ - $NaOH$



Salazar-Hernández Ma. Mercedes<sup>1</sup>, García-Torres Verónica<sup>2</sup>, Salazar-Hernández Ma. del Carmen<sup>3</sup> y Elorza-Rodríguez Enrique<sup>4</sup>.

<sup>1,2,4</sup>Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato.

<sup>3</sup>Unidad Interdisciplinaria del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Silao.



erelorza@gmail.com

Recibido: **Noviembre 11, 2016.**

Recibido en forma revisada: **Noviembre 25, 2016.**

Aceptado: **Enero 1, 2017.**

**Resumen:** Este trabajo examina el papel del sulfuro de sodio  $Na_2S$  y el hidróxido de sodio  $NaOH$ , en la descomposición de la sulfosal de plata denominada pirargirita ( $Ag_3SbS_3$ ), como pretratamiento para extraer el antimonio contenido en ésta y la posterior cianuración del sulfuro de plata remanente. La muestra tratada está constituida principalmente por pirargirita (95%) masiva obtenida del distrito minero de Fresnillo, contiene 571.55 kg Ag/ton y una amplia distribución de tamaño de partícula 38-245 micras. Usando porciones de pirargirita con una distribución de tamaño heterogénea (sistema multipartícula), se estudió la velocidad de disolución de antimonio en soluciones de sulfuro de sodio, variando: la velocidad de agitación, concentración del sulfuro de sodio y temperatura. Los datos obtenidos del estudio cinético, fueron ajustados al modelo de núcleo decreciente de un sistema multipartícula para determinar el mecanismo controlante de la reacción de disolución del antimonio. Los resultados obtenidos fueron corroborados por análisis químicos EDS, la morfología de las partículas reaccionadas, así como voltametría cíclica en soluciones de cianuro sobre electrodos de pasta de grafito de pirargirita sin reaccionar y reaccionada. El mecanismo controlante durante la disolución parcial del sulfuro de antimonio lo es la difusión de las especies lixiviantes a través del producto de reacción ( $Ag_2S$ ), con un coeficiente de difusión efectivo de igual a  $3.21 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

✚ **Palabras clave:** Disolución sulfosal irargirita ( $Ag_3SbS_3$ ), Control Cinético.

## Sulfuros y sulfosales

Los principales minerales de plata de importancia económica, sobre todo por su presencia y distribución en los diversos tipos de yacimientos minerales, son los sulfuros y las sulfosales, mismos que se enlistan en la Tabla 1.

Grupo	Subgrupo	Clase	Nombre	Composición	Sistema	Cristalización	G.E.	
Grupo I Elemento	E1-A Metales y aleaciones intermetálicas	E1-AA Ternario Cu-Ag-Cadmita	Plata	Ag	Trigonal	Forma octaédrica o en forma esféricas. El óxido de plata o el Ag <sub>2</sub> O.	100-110	
			E1-B Sulfuros Metálicos MS = 2:1 (principalmente 2:1)	Acantita	Ag <sub>2</sub> S	Monoclínico	Disocia con Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Forma prismática a piramidal alargada.	7.16-7.50
				Argenta	Ag <sub>2</sub> S	Trigonal	Forma prismática y pseudo octaédrica y pseudo rómbica.	7.2-7.4
				Agulita	Ag <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S	Ortrorómbico	Se asocia con plata y masas de sulfuro.	7.160
				Nanantita	Ag <sub>2</sub> S	Ortrorómbico	Forma prismática y pseudo octaédrica.	6.00
Anglerita	Ag <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S	Ortrorómbico	Forma prismática y pseudo rómbica.	4.26-4.29				
Grupo II Sulfuros y sulfosales	E1-A Metales y aleaciones intermetálicas	E1-BA Cu-Cd, Ag-Au	Prargirita	Ag <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Trigonal-trigonal	Forma prismática y pseudo rómbica.	1.77-1.80	
			Pravazita	Ag <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Trigonal-trigonal	Forma prismática y pseudo rómbica.	1.60	
	E1-G Sulfuros metálicos, sulfocianuros, sulfocarburos	E1-GB Non-sulfuros, etc. de S aleación	Poliborita	(Ag,Cu) <sub>2</sub> MS <sub>2</sub>	Monoclínico pseudo trigonal	En prismas tabulares de 4 lados.	6-7	
			Leontita	Ag <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Ortrorómbico	Forma prismática a tabular.	4.2-4.7	
			Pravazita	Ag <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Monoclínico	Forma prismática y pseudo rómbica. En prismas tabulares de 4 lados. Forma rómbica.	6-15	
			Fredregita	(Ag,Cu) <sub>2</sub> MS <sub>2</sub>	Trigonal	Forma prismática.	4.47-4.58	
	E1-J Sulfuros de Arqueipe PbS	E1-IB Derivado de Galena, con Pt	Erubiborita	PbAg <sub>2</sub> MS <sub>2</sub>	Monoclínico	Forma prismática y tabular.	6.2-6.4	
			E1-B Sulfuros de Arqueipe SbS	E1-BA Cu-Cd, Ag, Fe (con Pt)	Mariposa	Ag <sub>2</sub> MS <sub>2</sub>	Monoclínico	Forma prismática y pseudo rómbica. En prismas tabulares y en forma de losas.
Grupo III Metales	E1-A Metales Simples, de H <sub>2</sub> O	E1-AA MS <sub>2</sub> = 1:1, 2:1, 3:1, etc.			Chalcopirita	Ag <sub>2</sub> S	Trigonal	En prismas tabulares sencillos, o en prismas o placas trigonales.
			Trochita	Ag <sub>2</sub> (S, Bi)	Trigonal	Forma prismática.	5.81-5.87	
			Chalcopirita	Ag <sub>2</sub> S	Trigonal	Forma prismática, pseudo octaédrica o en prismas.	5.50	

Tabla 1. Clasificación Nickel-Strunz (v 10) de los principales sulfuros y sulfosales de mena de plata (Schmitter y Campo, 1980; Mottana, Crespi y Liborio, 1980).

**Abstract:** This work examines the role of sodium sulfide Na<sub>2</sub>S and sodium hydroxide NaOH in the decomposition of silver sulfosalts called pyrrargyrite (Ag<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), as a pretreatment to extract the antimony contained in it and the subsequent cyanidation of the remaining silver sulfide. The treated sample consists mainly of massive pyrrargyrite (95%) obtained from the mining district of Fresnillo, contains 571.55 kg Ag/ton and a wide distribution of particle size 38-245 microns. Using portions of pyrrargyrite with a heterogeneous size distribution (multiparticulate system), the rate of dissolution of antimony in sodium sulfide solutions was studied, varying: stirring speed, sodium sulfide concentration and temperature. The data obtained from the kinetic study were adjusted to the shrinking core model of a multiparticulate system to determine the rate-controlling step of the antimony dissolution reaction. The results obtained were corroborated by EDS chemical analyzes, the morphology of the reacted particles, as well as cyclic voltammetry in cyanide solutions on unreacted and reacted pyrrargyrite graphite paste electrodes. The control mechanism during the partial dissolution of the antimony sulfide is the diffusion of the leaching species through the reaction product (Ag<sub>2</sub>S), with an effective diffusion coefficient equal to 3.21x10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>min<sup>-1</sup>.

✦ **Keywords:** Keyword: Dissolution of the sulfosalts pyrrargyrite, kinetic control.

## Introducción

A través de la historia se han considerado como los principales metales preciosos al oro (Au), la plata (Ag) y al platino (Pt), ganándose esta denominación por tres cualidades que poseen: a) El poderseles encontrar como elementos nativos, es decir, en estado libre en la naturaleza, b) Por ser de relativamente baja reactividad, es decir, tienden a conservarse inalterados, y c) Por sus propiedades físicas como color, brillo, peso, ductilidad y maleabilidad; cualidades que en conjunto los hicieron muy atractivos para su uso en joyería, adquiriendo la denominación de metales nobles. En la actualidad los usos de estos metales se han incrementado por otras propiedades físicas (como su conductividad eléctrica) en diversas aplicaciones, principalmente de tipo tecnológico.



De los diez sulfuros y sulfosales de plata descritos en tabla anterior, y considerados como de mayor importancia por encontrarse en las minas de plata y aportar las mayores cantidades de este metal, dos son sulfuros y ocho son sulfosales, siendo de estas últimas cinco de antimonio (Sb), dos de arsénico (As) y una compleja de antimonio y arsénico (Sb, As). De estas, ocho tienen en general una elevada gravedad específica ( $\geq 5.6$ ), siendo los dos sulfuros los únicos con gravedad específica  $> 7.0$ .

De los sulfuros, se puede afirmar que el principal mineral de plata presente de origen en la mayoría de los yacimientos minerales de Ag/Au es la Argentita, sin embargo, el principal mineral que es minado corresponde a la Acanthita, una vez que las minas de Ag/Au se ubican a menos de 2,000 metros de profundidad y “a temperatura ambiente la argentita está sustituida pseudomórficamente por su forma monoclinica, la Acanthita”. Asimismo, entre las sulfosales, dos son las que predominan por su frecuencia e importancia de ocurrencia en los yacimientos minerales, la pirargirita y la proustita, famosas ambas especies por su color rojizo, de donde han ganado el nombre de plata roja.

El término de “sulfosal” (o “tiosal”) fue creado por los químicos durante el siglo XIX, por analogía a las sales complejas de oxígeno, tales como:

sulfato	$(SO_4^{2-})$
fosfato	$(PO_4^{3-})$
arseniato	$(AsO_4^{3-})$
antimoniato	$(SbO_4^{3-})$
arsenito	$(AsO_3^{3-})$
antimoniato	$(SbO_3^{3-})$

Las oxisales generalmente corresponden a combinaciones de un catión simple con un anión complejo  $(MeO_n)^-$ ; lo anterior ha sido confirmado por estudios de las estructuras cristalinas y cálculos de enlace-valencia. En las sulfosales, el S juega un papel similar al del oxígeno en la formación de los complejos de aniones. Aun cuando en los estudios modernos de sulfosales, las configuraciones encontradas son más complicadas que las de las oxisales similares, el término “sulfosal” se ha preservado como una categoría práctica y trabajable en la mineralogía (Moëlo y Makovicky, 2008).

Actualmente, las sulfosales son concebidas como un extenso grupo de minerales, caracterizadas por las estructuras atómicas y cristalinas más complicadas de la química inorgánica. Se conforman a la composición general  $A_m B_n X_p$ , en la que m, n, y p son enteros; A puede ser plomo, plata, talio, o cobre; B puede ser antimonio, arsénico, bismuto, estaño o germanio; y X puede ser azufre o selenio. Anteriormente se pensó que éstas eran sales complejas de los ácidos tioantimónico o tioarsénico, v.g.;  $HSbS_2$ ,  $H_{18}As_4S_{15}$ ,  $H_3AsS_3$ , no obstante, los análisis de rayos-X indican que muchas de las estructuras atómicas de las sulfosales están formadas de fragmentos de compuestos simples tales como: bloques de galena (PbS) y hojas de estibinita ( $Sb_2S_3$ ), y en el caso de la pirargirita

MINERAL	CARACTERÍSTICAS DE FLOTACIÓN	RAZÓN DE CONCENTRACIÓN	MÁXIMA RECUPERACIÓN
Acanthita-Argentita	Flotación normal. La cal tiene poco efecto. La recuperación es reducida por el óxido de Fe, el almidón ayuda a elevar el grado.	107.4:1	98.5%
Haluros de Plata (pirargirita, bromiyerita, embolita)	Flotación normal. La cal tiene poco efecto. El grado es reducido por las lamas, pero se mejora mediante la adición de almidón.	25.5:1	98.5%
Proustita	La cal es dañina, el grado, pero no la recuperación es reducida por material talcoso. El almidón no debe ser usado.	12.4:1	94.5%
Pirargirita	La cal es dañina. Tanto el grado como la recuperación son reducidos por la presencia de lamas. El almidón no debe ser usado, el mineral es muy sensible a los cambios de las condiciones de flotación. En todos los casos el sulfuro es muy dañino.	58.7:1	97.0%

Tabla 2. Características de flotación de algunas especies minerales comunes de plata (Habashi, 1967; Gasparrini, 1984).

MINERAL	CARACTERÍSTICAS DE CIANURACIÓN	MÁXIMA RECUPERACIÓN Y TIEMPO DE DISOLUCIÓN
Plata Nativa	Todos estos minerales se disuelven con facilidad en solución de NaCN, particularmente cuando las partículas son finas (15 micras o menos). Los granos grandes de plata nativa y electrum se disuelven lentamente y pueden consumir mucho cianuro. Si los minerales son extremadamente finos y se hallan mezclados con otros que sean insolubles, tales como pirita, esfalerita o ganga de cuarzo, puede ser necesaria una tostación por 1 hora usando temperaturas de hasta 460 °C para obtener 75% de recuperación. El control de la temperatura es importante, particularmente para argentita-acanthita, ya que las temperaturas elevadas (600 °C o más) pueden conducir a la formación de productos de menor solubilidad.	87 a 99% en 72 horas para todos los minerales.
Electrum		
Argentita-Acanthita		
Minerales de Cu		
Haluros de Ag (pirargirita, bromiyerita, etc.)		
Proustita	Los minerales no se disuelven rápidamente en soluciones de cianuro. La tostación puede mejorar su recuperación.	42.5% en 72 horas usando una solución caliente, 91% después de tostar y cambiar la solución.
Pirargirita		67% en 72 horas usando una solución caliente, 88% después de tostar y cambiar la solución.
Estefenita		
Tetrahedrita-Tenanita	Ninguno de los minerales se disuelve bien. La solubilidad es proporcional al contenido de plata. La solubilidad se mejora después de la tostación, aproximadamente hasta 70% sobre una mena que recupera sólo 25% sin tostar.	Variable dependiendo de la composición del mineral.

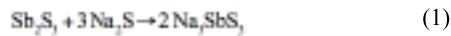
Tabla 3. Características de cianuración de algunas especies minerales comunes de plata (Habashi, 1967; Gasparrini, 1984).

## Disolución del sulfuro de antimonio

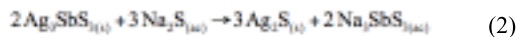
A pesar de la gran variedad de minerales de plata, la baja proporción con la que éstos suelen presentarse en una mena, ha imposibilitado que sólo se tenga escasa información sobre las características de flotabilidad y disolución en cianuro de algunas de ellas, véanse Tablas 2 y 3. Según se observa, la disolución de la plata contenida en estas sulfosales, se ve



limitada ya que tanto el antimonio como el arsénico, además de cianidas, son ávidos consumidores de oxígeno (Elorza, García y Dobarganes, 2009). No obstante, sí como se mencionó anteriormente, las sulfosales son estructuras compuestas por bloques de sulfuros, v.g.  $2Ag_3Sb_2S_3 \rightarrow 3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ , entonces la disolución selectiva de este segundo debe dejar un producto de reacción de sulfuro de plata fácil y rápidamente lixiviable en soluciones de cianuro. Los principios químicos de la disolución de estibinita fueron propuestos por Ubaldini, como un proceso para recuperar oro asociado a estos minerales. De acuerdo con este último, la disolución de estibinita puede ser llevada a cabo con sulfuro de sodio, según las siguientes reacciones (Ubaldini, Veglio, Fornari y Abbruzzese, 2000):



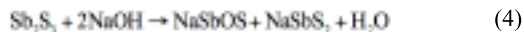
Con base en la ecuación (1), entonces para la pirargirita, la reacción de disolución sería:



El NaOH es agregado para prevenir la hidrólisis del  $Na_2S$ , la reacción hidrólisis tiene como ecuación global:



El hidróxido de sodio también puede solubilizar la estibina  $Sb_2S_3$ , produciendo oxoantimonita alcalina y tioantimoniato, esto según la reacción (Ubaldini, Veglio, Fornari y Abbruzzese, 2000):



Solubilizado el antimonio, éste puede ser recuperado por electrólisis para obtener antimonio metálico, por su parte la plata debe ser recuperada del producto de reacción por una cianuración estándar.

## Experimental

### Materiales

El material de prueba para este estudio lo constituyó una muestra representativa de aproximadamente 74 gramos de mineral de pirargirita (fracciones -150+200 y -325+400). Limpiada y preparada ésta a partir de una porción masiva de aproximadamente 500 gramos, procedente del distrito minero de Fresnillo.

## Caracterización

Esta porción de muestra para pruebas se limpió y preparó a una pureza “adecuada” mediante sucesivos y cuidadosos pasos de trituración y selección. Una vez preparada fue enseguida fraccionada: cada fracción fue entonces homogeneizada, cuarteada y finalmente analizada por vía seca; los análisis químicos de cada una de estas fracciones, realizados por duplicado por vía seca, son resumidos en la Tabla 4.

FRACCIÓN	Ensaye g/ton		%Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>
	Au	Ag	
-100+150	11.40	585 348.6	98.09 <sup>(*)</sup>
-150+200 (40 g)	10.90	570 840.1	95.52
-325+ 400 (34 g)	1.90	572 395.1	95.76
-150+400	6.76	571 554.6	95.62
-400	1.60	533 720.4	89.29

Tabla 4.- Caracterización química de muestra de estudio.

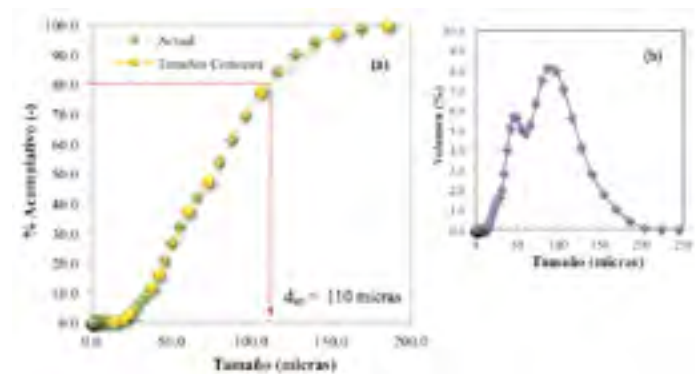


Figura 1. (a) Gráfica de porcentaje acumulativo (-) contra tamaño de partícula,  $F_{80} = 110$  micras, y (b) Gráfica volumen porcentaje contra diámetro de partícula, mostrando la amplitud del tamaño de partícula (González, 2010).

La distribución de tamaños de partícula de la muestra de estudio fue realizada en un analizador de partículas Coulter modelo LS100Q marca Beckman. La caracterización física de la muestra de estudio básicamente se circunscribió a la determinación de la distribución de tamaño de partícula. La Figura 1 muestra el gráfico tradicional de porcentaje Acumulativo (-) contra tamaño de partícula en micras ( $F_{80} = 110$  micras), así como un segundo gráfico que muestra la amplitud del tamaño de partícula (0 a 250 micras). Dada la pureza de muestra, su gravedad específica se infiere debe ser cercana a la de la especie pura, es decir de aproximadamente 5.85.



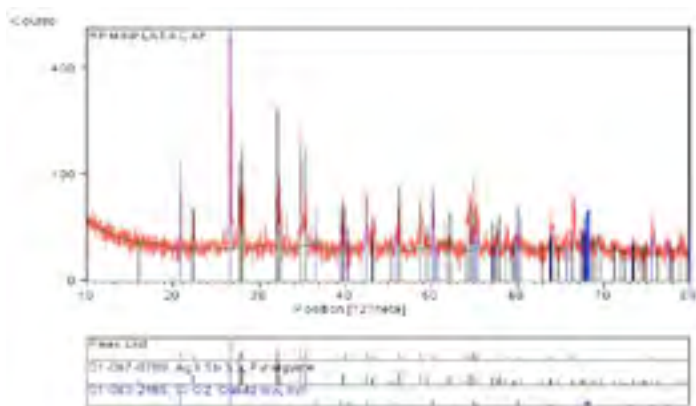


Además de las caracterizaciones química y física realizadas, se tomó una porción representativa de 2 gramos para su caracterización mineralógica (Figura 2). Para complementar esta caracterización, se realizó además el estudio de difracción de Rayos-X de la muestra problema (Figura 3).



**Figura 2. Microfotografías de muestra de pirargirita: (a) vista de varias partículas, (b) vista de una sola partícula y (c) análisis puntual de una partícula de pirargirita.**

Aunado a lo anterior, se realizaron observaciones y mediciones similares sobre los productos de prueba resultantes de la disolución de pirargirita en el sistema  $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{NaOH}$ . Para ello, se colectaron y homogeneizaron todos los productos de prueba de la serie en las que se varió la temperatura, se pesaron tres gramos y se enviaron para su caracterización al Instituto de Metalurgia de la UASLP; los detalles de estas observaciones son resumidas en la discusión de resultados.



**Figura 3. Espectro de difracción Rayos-X de la fracción de prueba - 150 + 400 mallas pirargirita: 087-0709 y sílice: 083-2465 (CINVESTAV, 2012).**

## Pruebas de disolución

Todas las pruebas de disolución fueron realizadas en un reactor de vidrio enchaquetado con un volumen total de 500 mL. La agitación al sistema fue provista a través de un cabezal marca Heidolph modelo RZR-2021. Este cabezal; de torque fijo, permite variar la velocidad de agitación desde 100 a 1 000 rpm con una exactitud de 5 r.p.m. La temperatura de prueba se midió y controló mediante el uso de una probeta-termómetro conectada a un medidor de pH, recirculando agua a temperatura constante hacia la chaqueta del reactor. El calentamiento

de agua, cuando necesario, se realizó en un baño, de donde se recirculó hacia el enchaquetado mediante una bomba peristáltica Cole-Parmer modelo 7553-70. De cada una de las pruebas realizadas los productos resultantes fueron invariablemente sólidos reaccionados y soluciones de muestreo. De los primeros de éstos una vez filtrados y secados se tomó una porción representativa que se caracterizó por microscopía SEM, la que proveyó el análisis químico puntual de algunas partículas de interés, pero representativas del total de la muestra reaccionada en el sistema acuoso en estudio. Las soluciones de prueba, resultantes éstas del muestreo a tiempos definidos y específicos se diluyeron y analizaron por plata (Ag) o antimonio (Sb).

## Estudio cinético y el modelo de núcleo decreciente

Se realizaron pruebas para determinar las diferentes etapas controlantes del proceso cinético de disolución del antimonio utilizando sulfuro de sodio como disolvente e hidróxido de sodio como agente para prevenir la hidrólisis de este primero.

A fin de determinar el paso controlante del proceso de disolución, los datos obtenidos del muestreo de soluciones en términos de mg Sb/L, vía absorción atómica, fueron transformados a fracción molar disuelta de sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Una vez en esta forma, y sin aún incorporar la distribución de tamaño de partícula de la muestra, se graficaron en escalas aritméticas. En todos ellos la abscisa lo fue el tiempo de prueba en horas o minutos, mientras que las ordenadas lo fueron XB y sus variantes, esto según los mecanismos controlantes, véase Tabla 5.

Mecanismo Controlante	Ecuación de Cinética de Disolución	Donde:
<b>Caso A:</b> Difusión a través de la capa límite.	$t = \frac{\rho_s R}{2bK_d C_{A0}} X_0$	t = tiempo reacción (min). b = coeficiente estequiométrico de reacción. $K_d$ = constante de velocidad de difusión (m/s). $C_{A0}$ = concentración de las especies reactivas en solución (moles/m <sup>3</sup> ). R = radio de partícula (m). $\rho_s$ = densidad molar de la pirargirita en la muestra sólida (moles/m <sup>3</sup> ). $X_0$ = conversión en fracción de la pirargirita.
<b>Caso B:</b> Difusión a través del producto de reacción.	$t = \frac{\rho_s R^2}{6bD_e C_{A0}} [(1-X_0)^{-2} + 2(1-X_0)]$	$D_e$ = coeficiente de difusión efectivo de las especies acuosas a través del producto de reacción (m <sup>2</sup> /s).
<b>Caso C:</b> Reacción química.	$t = \frac{\rho_s R}{bK_r C_{A0}} [1 - (1-X_0)^{1/3}]$	$K_r$ = constante de velocidad de reacción de superficie (m/s).

**Tabla 5. Caso de los mecanismos controlantes de los sistemas de reacción heterogénea (Levenspiel, 1972).**

## Resultados y discusión

### Datos de disolución

En las menas de metales preciosos, comúnmente, la plata se presenta en una mayor proporción que el oro, asimismo ocurre bajo dos o

tres formas mineralógicas en diferentes proporciones. Cada una de las cuales, en principio, y por su composición demandan diferentes condiciones de tratamiento para su recuperación. En el caso de la pirargirita,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , además del valor económico de la plata, el antimonio, dada su creciente importancia industrial, v.g. industria de semiconductores, detectores infrarrojos y aleaciones, es también un metal de importancia comercial.

Como se mencionó en el apartado de experimentación, se realizaron experimentos de disolución sobre un sistema multipartícula de pirargirita, variando: velocidad de velocidad de agitación, concentración de sulfuro de sodio y temperatura. La Figura 4 muestra la disolución de antimonio a las diferentes velocidades de agitación probadas: 400, 600, 800 y 1000 min<sup>-1</sup>. Por su parte la Figura 5, muestra los resultados de estas disoluciones ajustados al mecanismo de control de difusión a través del producto de reacción del modelo de núcleo decreciente, es conveniente mencionar que para el graficado y ajuste de esta figura sólo se han considerado los datos menores o iguales a dos horas de disolución.

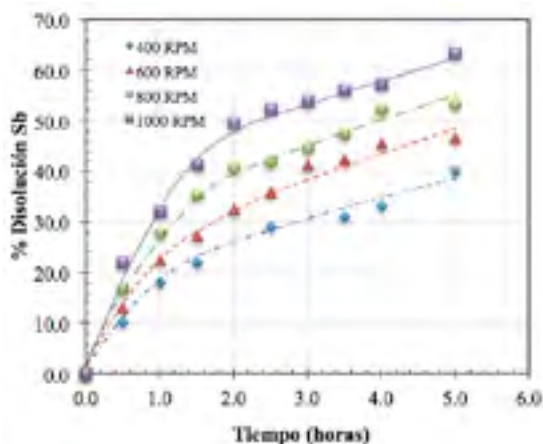


Figura 4. Disolución de antimonio de la pirargirita a las diferentes velocidades de agitación probadas (1.0 de pirargirita en 400 mL de solución de 0.13M de  $\text{Na}_2\text{S}$  a temperatura de 25 °C).

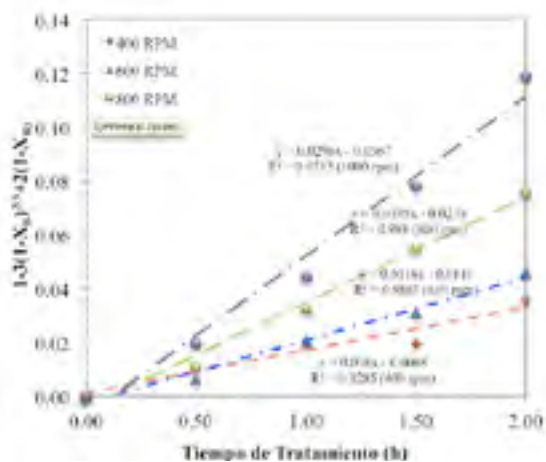


Figura 5. Datos cinéticos de disolución de antimonio ajustados al control de difusión través de producto de reacción del modelo de núcleo decreciente considerando partículas esféricas (1.0 de pirargirita en 400 mL de solución de 0.13M de  $\text{Na}_2\text{S}$  a temperatura de 25 °C).

La Figura 6 muestra la morfología de los sólidos reaccionados. El análisis EDS de algunas de estas partículas revela que la parte interna de estas tienen una composición de plata, antimonio y azufre, mientras que el producto reaccionado es básicamente sulfuro de plata.

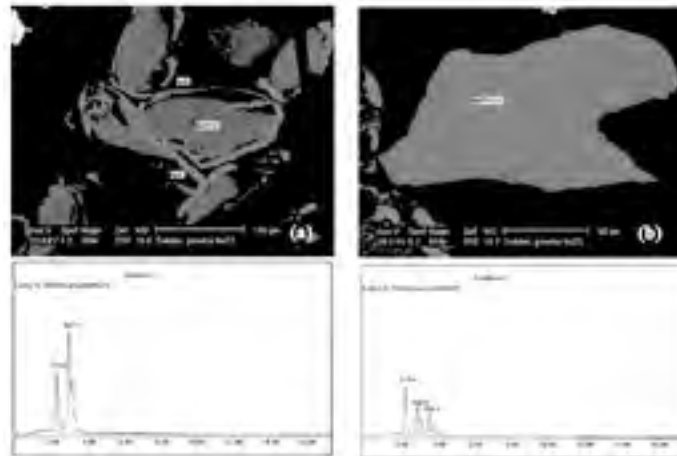


Figura 6. En la primera microfotografía al centro con aspecto corrugado se analiza pirargirita, alrededor de las partículas reaccionadas se analiza argentita. En segunda microfotografía casi el total de partícula es pirargirita (Ojeda, 2011).

Además del análisis morfológico y químico sobre el producto de reacción, éste fue puesto en contacto con una disolución de cianuro, observando una disolución casi total en un tiempo de seis (6) horas, típico de la argentita. Voltametría cíclica sobre pirargirita fresca y tratada en  $\text{Na}_2\text{S}$ , ver Figura 7, usando electrodos de pasta de carbón, en un medio de cianuro, muestran que la pirargirita reaccionada disuelve en mayor extensión que la fresca (no reaccionada).

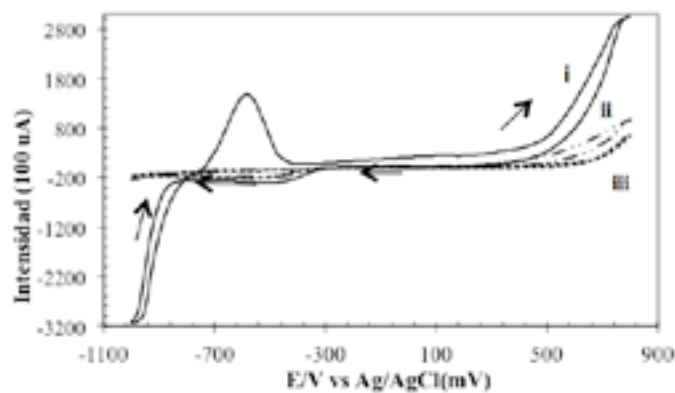


Figura 7. Voltamperograma de CPE-pirargirita reaccionada (i) (70:30 % peso), CPE-pirargirita fresca (ii) (55.45:44.55 % peso) y CPE-blanco (iii), en 0.41 M (2.0%) de  $\text{NaCN}$ . El pH fue ajustado a 11. El barrido fue en sentido catódico, con una velocidad de 20 mV/s (Gómez Velázquez, Valtierra Yepez, Alatorre y Elorza, 2014).

## Control cinético de la disolución de antimonio

Analizados los datos de disolución se procedió a graficar estos según los diferentes mecanismos controlantes del modelo de núcleo decreciente, siendo el control por difusión a través del producto de reacción, al que, una vez que se incorpora la distribución de tamaños mejor ajustan

los datos. El valor del coeficiente de difusión efectivo (DE) de las especies acuosas a través del producto de reacción ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ) se obtuvo por ensaye y error, siendo optimizado mediante una función objetivo (Diferencias al cuadrado de XB observadas y experimentales). La Tabla 6, resume las fracciones XB de antimonio disueltas, incorporando la distribución de tamaños de la muestra de estudio.

D <sub>i</sub> , cm	w <sub>i</sub>	X <sub>B<i>i</i></sub>			
		Tiempo (min)			
		30	60	90	120
0.0185	0.0052	0.001	0.002	0.003	0.004
0.0154	0.0281	0.002	0.003	0.005	0.006
0.0106	0.1954	0.003	0.007	0.010	0.013
0.0073	0.2998	0.007	0.014	0.021	0.028
0.0061	0.1009	0.010	0.020	0.030	0.040
0.0042	0.2139	0.021	0.042	0.063	0.083
0.0038	0.0399	0.025	0.051	0.076	0.102
0.0024	0.0914	0.064	0.128	0.191	0.255
0.0020	0.0172	0.092	0.184	0.276	0.368
0.0014	0.0082	0.188	0.375	0.563	0.750
0.0185	0.0052	0.001	0.002	0.003	0.004
0.0154	0.0281	0.002	0.003	0.005	0.006
0.0106	0.1954	0.003	0.007	0.010	0.013
0.0073	0.2998	0.007	0.014	0.021	0.028
0.0061	0.1009	0.010	0.020	0.030	0.040
0.0042	0.2139	0.021	0.042	0.063	0.083
0.0038	0.0399	0.025	0.051	0.076	0.102
0.0024	0.0914	0.064	0.128	0.191	0.255
0.0020	0.0172	0.092	0.184	0.276	0.368
0.0014	0.0082	0.188	0.375	0.563	0.750
0.0185	0.0052	0.000	0.000	0.000	0.000
0.0154	0.0281	0.000	0.000	0.000	0.000
0.0106	0.1954	0.001	0.001	0.002	0.003
0.0073	0.2998	0.002	0.004	0.006	0.008
0.0061	0.1009	0.001	0.002	0.003	0.004
0.0042	0.2139	0.004	0.009	0.013	0.018
0.0038	0.0399	0.001	0.002	0.003	0.004
0.0024	0.0914	0.006	0.012	0.017	0.023
0.0020	0.0172	0.002	0.003	0.005	0.006
0.0014	0.0082	0.002	0.003	0.005	0.006
X <sub>B</sub> Calculada		0.018	0.036	0.055	0.073
X <sub>B</sub> Experimental		0.011	0.032	0.055	0.076
		5.24524E-	1.5415E-	9.7042E-	8.5778E-
					7.6542E-05

Tabla 6. Fracciones XB de antimonio disueltas.

La Figura 8, muestra el gráfico de los datos disolución  $1-3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B)$  calculada y experimental, ésta última ya “optimizada”. De este ajuste y optimización, se obtuvo un valor para el coeficiente de difusión efectivo de las especies acuosas solvatantes a través de la capa de ceniza o producto de reacción de, DE igual a  $3.21 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/min.

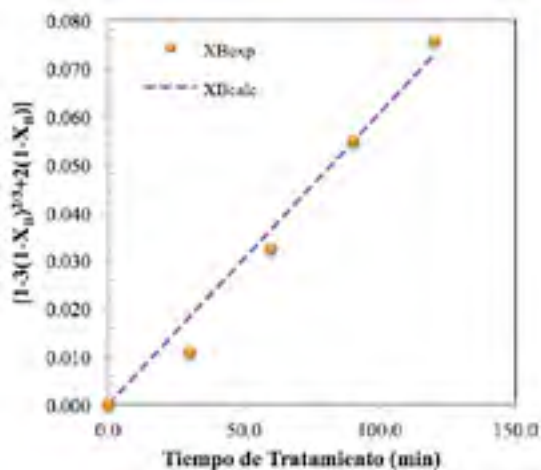


Figura 8. Gráfico de  $1-3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B)$  calculada y experimental, ésta última ya “optimizada”.

## Conclusiones

El estudio realizado investigó la disolución selectiva del sulfuro de antimonio que conforma la sulfosal pirargirita; utilizando disoluciones de sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) a las que se adicionó hidróxido de sodio para evitar su hidrólisis, para determinar el mecanismo controlante de la cinética de disolución de un sistema multipartícula de la sulfosal pirargirita. Los datos obtenidos fueron graficados en coordenadas XY, con base a los distintos casos del modelo de cinética heterogénea de núcleo decreciente, determinándose que la disolución selectiva del sulfuro de antimonio es controlada por la difusión de las especies solvatantes a través de la capa de producto. El ajuste de datos a este mecanismo de control permitió determinar un valor de coeficiente de difusión efectivo DE igual a  $3.21 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/min. Tanto el análisis morfológico y análisis químico por microscopía EDS, como la voltamperometría usando electrodos de pasta de grafito, sobre los productos de reacción corroboran la disolución selectiva del sulfuro de antimonio. El producto remanente es básicamente sulfuro de plata, el cual en soluciones de cianuro disuelve en un tiempo relativamente corto, seis horas.



## Bibliografía

- +Levenspiel, O. (1972). *Chemical Reaction Engineering*. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- +CINVESTAV (2012). *Estudio de difracción de rayos-X a una muestra de pirargirita*. Saltillo, México., CINVESTAV Unidad Saltillo: 2.
- +Elorza, E., V. García, y J. Dobarganes (2009). *Pirargirita: Su Disolución en Soluciones de  $\text{NaCN}$ ,  $\text{Tiourea-Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaOH}$ - $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{NaCN}$* . XXVIII Convención Internacional de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México., Veracruz, AIMME A.C.
- +Gasparrini, C. (1984). *The Mineralogy of Silver and its Significance in Metal Extraction*. CIM Bulletin 77(866), pág.: 99-110.
- +Gómez Velázquez A. A., Valtierra R., Yopez Ma. L., Alatorre M. A. y Elorza E. (2014). *Voltamperometría cíclica de pirargirita fresca y reaccionada usando electrodos de pasta de grafito*. XXIII Congreso Internacional en Metalurgia Extractiva, Mazatlán.
- +Habashi, F. (1967). *Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solutions*. Butte, Montana, Department of Metallurgy, Montana College of Mineral Science and Technology. pág.: 1-42.
- +Hedley, N. y H. Tabachnick (1968). *Chemistry of Cyanidation*. Mineral Dressing Notes. New Jersey. pág.: 1 - 54.
- +González, J. A. (2010). *Granulometría de una Muestra de Pirargirita en Coulter*. Saltillo. CINVESTAV Unidad Saltillo: pág.:1.
- +Možlo, Y y E. Makovicky, (2008). *Sulfosalts systematics: a review*. Report of the sulfosalts sub-committee of the IMA. Commission on Ore Mineralogy. Stuttgart, Eur. J. Mineral, pág.: 1- 40.
- +Mottana, A., R. Crespi y G. Liborio (1980). *Guía de Minerales y Rocas*. Barcelona, España, Ediciones Grijalvo.
- +Ojeda, M. C. (2011). *Microscopía del producto lixiviado de pirargirita en  $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaOH}$* . San Luis Potosí, Instituto de Metalurgia, pág.: 1-12.
- +Panteleyev, A. (2005). *Epithermal Au-Ag: Low Sulphidation*, Yukon Geological Survey, Mineral Deposit Profiles. British Columbia Geological Survey, modified for Yukon by A. Fonseca.
- +Schmitter, V. E. y M. D. Campo (1980). *Glosario de Especies Minerales*. México D.F., UNAM.
- +web (2009). *Sulfosalts*, [http://eb.adbureau.net/jnserver/acc\\_random=3212127678/site=DARWIN\\_C/area=ARTICLES/aamsz=400x50/pageid=21079](http://eb.adbureau.net/jnserver/acc_random=3212127678/site=DARWIN_C/area=ARTICLES/aamsz=400x50/pageid=21079).
- +Ubal dini, S., F. Veglio, P. Fornari y C. Abbruzzese (2000). “Process flow-sheet for gold and antimony recovery stibnite.” *Hidrometallurgy* 57, pág.: 187-199.