

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales
 Ag_3AsS_3 (proustita) y Ag_3SbS_3 (pirargirita)
en soluciones de cianuro: extracción de plata.

Tesis que presenta el:
Q. Ángel Manuel Meléndez Reyes

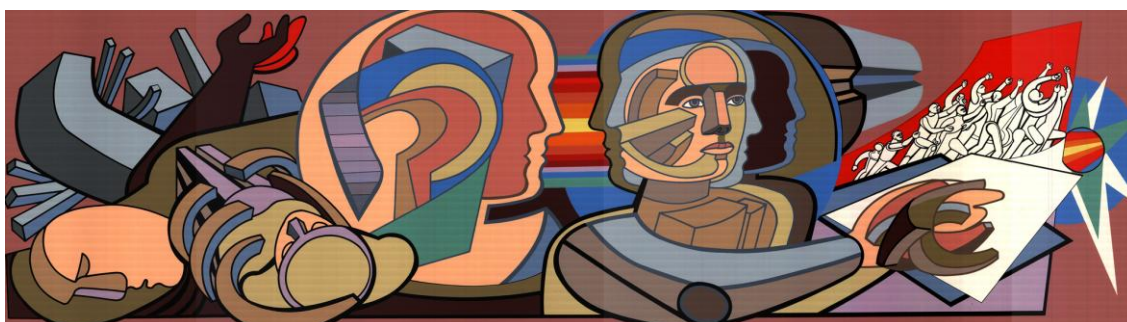
Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias
(Química)

Asesores:

Dr. Ignacio González Martínez
Universidad Autónoma Metropolitana
Departamento de Química
Área de Electroquímica



Dr. Rubén Arroyo Murillo
Universidad Autónoma Metropolitana
Departamento de Química
Área de Química Inorgánica



Mural por Arnold Belkin (UAM-I), *Muerte de la ignorancia y transformación de la sociedad.*

Este trabajo se realizó con el apoyo económico del
CONACyT

México D. F., a 24 de junio de 2011.

Este trabajo está dedicado

A mi madre la Sra. Lucina Reyes Nicolás
De usted aprendí lo esencial en la vida y más de lo que soy capaz de decir,
le agradezco su confianza y apoyo incondicional.

A mis sobrinos Carlos, Dalia y Fernando
Les deseo una vida plena y llena de gratitud.

A mis hermanos Gina, Santi y Vero
Los quiero, gracias por su apoyo.

A la memoria de mi padre Jorge M. Meléndez Romero
Descanse en paz.

A la compañera de mi vida Adriana J. Becerra Vargas
Compartir la vida es único y maravilloso.
Me veo en ti.

Por fin lo comprende mi corazón:
escucho un canto,
contemplo una flor
¡Ojalá no se marchiten!

Kin ok tlamati noyollo
nik kaki in kuikatl,
nik itta in xochitl.
Maka in kuetlawia in tlaltikpak!

Netzahualcōyotl
(1402-1472)

Agradecimientos

A los miembros del jurado:

Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Dr. Ignacio González Martínez

Dra. Rosa María Luna Sánchez

Dr. Pablo González Jiménez

Dr. David Díaz

Me reconozco afortunado de haber encontrado una mujer a la que admiro por sus consejos, juicio, sentido del humor, visión valerosa y que es además el amor de mi vida: te amo Adri.

Por su amistad:

A Mariana Montoya y Gustavo Casas (Adri y yo les deseamos una vida llena de amor y aprendizaje), Vianney Aguilar (también cuentas conmigo), Próspero Acevedo (un abrazo fraterno y mi gratitud), David Ortega (atrévete, los muros son sólo físicos –eres un buen amigo), Carlos Gerónimo (la otredad está hecha de delicados contactos, mis mejores deseos), Claudia Roldán (mi afecto para ti), Alejandra Hernández (es una alegría haber trabajado con una persona tan dedicada y responsable, mi aprecio para ti), Minerva Ramírez (éxito en la vida mi estimada, no siempre lloverá), Doralice Meza (tu cortesía me embarga), Ma. Luisa Lozano (aprecio enormemente tu gentileza), Ommar Cruz (eres una persona muy valiosa, sigue adelante), Magdalena Murillo (siempre es un gusto saber de ti), Arturo Rivera (es un tesoro tener un amigo de tantos años). Dora Nava (esa chispa te hace única), Lourdes Romero (es reconfortante ver el brillo de tus ideas químicas, no dudes al mostrarlas), Gabriela Valdés (mi respeto y admiración por lo que has logrado profesionalmente, continua con ese gusto por lo que haces), Ricardo Huizache (tu colaboración me ha sido de mucha ayuda, ¡gracias!), Jorge Vazquez (continúa con ese entusiasmo que te caracteriza mi estimado Georgy) y Liliana Moreno (para mi también es un privilegio conocerte).

Sin olvidar a: Alejandro Piedras, Ángeles Castro, Alicia Vicenteño, Araceli Martínez, Ariana Labastida, Arturo Cadena, Bayardo Murillo, Daniela Jiménez, Francisco Reyes, Hugo López, Iván Ordoñez, José Luis Nava, Humberto Laguna, Israel Rangel, Marisela Escamilla, Marcial Huerta, Ma. Eugenia Cruces, Miroslava Barrera, Mokhtar Aazami, Raúl Rojas, Roel Cruz, Verónica de la Luz, Victor Ugalde, Virginia García, Yara Márquez, l@s UAM-Iguit@s del edificio W y todos aquellos que aquí no aparecen pero que llevo en mi pensamiento cada momento que recuerdo los instantes que compartí con ustedes. Les agradezco su amistad y que nunca les falte un(a) compañero(a) o amigo(a) con quien compartir la aventura humana.

A mis profesores:

De la Facultad de Química en Ciudad Universitaria (UNAM) y de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa porque de ellos aprendí que la química también es cultura, filosofía, epistemología, ética, escepticismo, pensamiento crítico, creatividad, sorpresa, esfuerzo, pasión, política, economía, sociedad, responsabilidad, compromiso y que además llevo un grato recuerdo de ustedes: Alejandrina Acosta Huerta, Fernando Rojas González, Francisco Méndez Ruiz, Guillermina Burillo Amezcua, Guillermo Arnulfo Vázquez Coutiño, Ignacio González Martínez, José Antonio Chamizo Guerreo, José Gilberto Córdoba Herrera, José Gustavo Ávila Zárraga, José Luis Córdoba Frunz, José Luis Gázquez Mateos, Josefina de Gyves y Marciniak, Laura Galicia Luis, Liberto de Pablo Galán, Lucio Antonio Reyes Chumacero, Marco Antonio Uresti Maldonado, María Asunción Castellanos Román, Mayo Gines Matínez Khan, Mirella Ruiz Amelio y Rubén Arroyo Murillo. Y también a mis maestros de matemáticas un merecido reconocimiento: Sergio Carlos Crail Corzas, Abraham Salinas Castellanos, Guillermo Antonio Segura Espinosa y Joaquín Delgado Fernández.

Por la realización de las mediciones de:

Absorción Atómica (análisis de plata): I.Q. Lizet Alvarado.

Difracción de Rayos X: M. en I. Rosalina Tovar-Tovar (Instituto de Metalurgia, UASLP).

Espectroscopia Raman: Dr. René H. Lara Castro (Universidad Autónoma Metropolitana, Instituto de Metalurgia, UASLP).

Espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X: Dr. Luis Lartundo Rojas (Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, IPN).

Microscopia electrónica de barrido: Dr. Carlos Barrera Díaz y M. en C. Gustavo López (Instituto de Química Sustentable), Jaime Sánchez Valente (Instituto Mexicano del Petróleo).

Por su colaboración para llevar a cabo la síntesis de los compuestos sólidos al Q. Israel Rangel Vázquez y a los doctores José Gilberto Córdoba Herrera y Rubén Arroyo Murillo de la UAM Iztapalapa.

ÍNDICE

Resumen	vi
Summary	vii
Publicaciones	viii
Glosario de términos	ix
Índice de figuras	xi
Índice de tablas	xiv
Prefacio	1
Introducción	3
Hipótesis	6
Objetivos y metas	7
Capítulo 1. Antecedentes	8
1.1. Geoquímica de los elementos que forman sulfosales	8
1.2. Mineralogía de plata y estructura de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3	9
1.3. Oxidación de minerales sulfurosos	11
1.4. Estudio electroquímico de la reactividad superficial de minerales sulfurosos	12
1.5. Cianuración de minerales de plata.	14
Capítulo 2. Experimental	15
2.1. Síntesis de los sólidos	15
2.1.1. Preparación de los sólidos	15
2.2. Minerales naturales	16
2.3. Caracterización de los sólidos por XRD y SEM-EDS	16
2.4. Espectros electrónicos	16
2.5. Reactivos, soluciones y análisis de las soluciones	16
2.6. Medidas electroquímicas	17
2.6.1. Preparación de los electrodos	17
2.6.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	18
2.7. Experimentos de lixiviación	19
2.8. Espectroscopia Raman	19
2.9. Análisis superficial realizado por XPS	19
Capítulo 3. Reactividad de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en cianuro: la influencia de las propiedades de estado sólido.	20
Resumen	20
Resultados y Discusión	21
3.1. Síntesis y caracterización de los sólidos	21
3.2. Espectroscopia electrónica	22
3.3. Estudios electroquímicos	25

3.3.1. Propiedades electroquímicas de los semiconductores Ag_3AsS_3 – Ag_3SbS_3	25
3.3.2. Las posiciones energéticas de los bordes de las bandas	28
3.3.3. Electroodos basados en carbono para estudiar la reactividad de sulfosales	29
3.3.4. Los bordes de las bandas y la reactividad electroquímica	31
3.3.5. Polarización catódica potenciodinámica	34
3.3.6. Polarización anódica potenciodinámica	35
Capítulo 4. Mejorando la disolución de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3	39
Resumen	39
4.1. Justificación teórico-experimental de la alternativa para la disolución	40
Resultados y Discusión	41
4.2. Disolución oxidativa de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en KCN 0.2 M	41
4.2.1. Modificaciones físicas de las sulfosales lixiviadas	42
4.2.2. Modificaciones en la estructura de las sulfosales lixiviadas	43
4.2.3. Modificaciones electrónicas de las sulfosales lixiviadas	45
4.2.4. Extracción de plata de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en KCN 0.2 M	47
4.3. Disolución de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en hidróxido de potasio	48
4.3.1. Modificaciones estructurales de las sulfosales: disolución incongruente	50
4.4. Disolución de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en cianuro/hidróxido	55
4.4.1. La naturaleza del β - Ag_2S formado al reaccionar las sulfosales en hidróxido	58
Conclusiones	61
Perspectivas	62
Bibliografía	63
Apéndice A	68
Artículos publicados durante la estancia de doctorado.	70
Pensamientos finales	72

Resumen

La cianuración es el proceso más empleado en el mundo para extraer plata de sus menas; en años recientes, los yacimientos minerales con plata fácilmente lixiviable se están agotando. Por otra parte, hay una abundancia cada vez mayor de sulfosales de plata (tioarsenitos y tioantimonitos), las cuales son difíciles de disolver con cianuro y oxígeno. En esta investigación se abordaron dos de las principales fuentes para obtener plata a nivel mundial, las sulfosales proustita (Ag_3AsS_3) y pirargirita (Ag_3SbS_3), con el propósito de conocer ¿qué ocasiona la escasa reactividad de estas sulfosales en soluciones de cianuro? Una vez alcanzado este objetivo y basado en una aproximación teórico-experimental se propone una alternativa para mejorar el proceso convencional de cianuración.

Con el propósito de investigar la reactividad de las sulfosales estudiadas, se obtuvo una correlación de las propiedades físicas con las propiedades químicas y estructurales de una serie de soluciones sólidas Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 , usando una combinación de medidas espectroscópicas (DRS) y electroquímicas (EIS, DPV y LSV). Para conseguir una comprensión profunda de la reactividad se consideraron la posición de los niveles de energía frontera (BV y CB), la estructura electrónica de bandas, el enlace químico y la estructura cristalina de los sólidos. Se encontró que la dificultad para disolver estos sólidos en cianuro está relacionada con la presencia de las subestructuras piramidales AsS_3^{3-} y SbS_3^{3-} .

Basado en las propiedades fisicoquímicas del As^{3+} y el Sb^{3+} , que forman a los grupos piramidales, se propone una mejora a la reactividad de las sulfosales estudiadas en un medio alcalino de cianuro. De esta manera, se logró disolver selectivamente a los grupos $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$ de las sulfosales; el residuo sólido tiene características similares al β - Ag_2S . La disolución de las sulfosales es soportada por diferentes estudios basados en rayos X (SEM-EDS, XRD, XPS), métodos espectroscópicos (AA, DRS, Raman) y electroquímicos (LSV).

Summary

Cyanidation is the most commonly used process in the world for extracting silver from its ores. In recent years, mineral deposits with easily leachable silver are being depleted. On the other hand, there is an abundance of silver sulfosalts (thioarsenites and thioantimonites), which are difficult to dissolve with cyanide and oxygen. In the present research, the study of two principal sources of silver was undertaken: the sulfosalts proustite (Ag_3AsS_3) and pyrargyrite (Ag_3SbS_3). This work responds to the question: ¿what causes the low reactivity of these sulfosalts in cyanide solutions? After reaching this objective and based on a theoretical-experimental approximation, an alternative to improve the conventional cyanidation process was proposed.

In order to investigate the reactivity of the sulfosalts herein studied, a correlation of the physical properties with chemical and structural properties was obtained for a series of Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 solid solutions, using a combination of spectroscopic (DRS) and electrochemical techniques (EIS, DPV, LSV). The position of frontier energy levels (VB and CB), electronic band structure, chemical bond and crystalline structure of the solids were considered to achieve a deeper understanding of the reactivity. The difficulty to dissolve these solids in cyanide was found to be related to the presence of the pyramidal substructures AsS_3^{3-} and SbS_3^{3-} .

Based on the physicochemical properties of As^{3+} and Sb^{3+} , which form the pyramidal groups, a measure was proposed to improve the reactivity of the sulfosalts in alkaline cyanide, which selectively leached the $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$ groups; the leach residues acquired characteristics similar to $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Sulfosalt dissolution was supported by different studies based on X-ray (SEM-EDS, XRD, XPS), spectroscopic (AA, DRS, Raman) and electrochemical methods (LSV).

Publicaciones

Los resultados contenidos en esta tesis han sido publicados en revistas de circulación internacional con arbitraje:

- A.M. Meléndez, R. Arroyo, I. González. On the Reactivity of Sulfosalts in Cyanide Aqueous Media: Structural, Bonding and Electronic Aspects. *ChemPhysChem*, Vol. 11, No. 13 (2010) 2879 – 2886.

- A.M. Meléndez, I. González, R. Arroyo. An Approach to the Reactivity of Isomorphous Proustite (Ag_3AsS_3) and Pyrargyrite(Ag_3SbS_3) in Cyanide Solutions. *Electrochemical Society Transactions*, Vol. 28, No. 6 (2010) 191-199.

- A. K. Darban, M. Aazami, A.M. Meléndez, M. Abdollahy, I. González. Electrochemical study of orpiment (As_2S_3) dissolution in a NaOH solution. *Hydrometallurgy*, Vol. 105, No.3-4 (2011) 296-303.

Glosario de términos

➤ Subíndices estándar

sc	espacio carga
cc	portadores de carga
fb	banda plana
g	gap

➤ Símbolos romanos

Símbolo	Significado	Unidades
C	capacitancia	F
C_{dl}	capacitancia de la doble capa	F
C_{sc}	capacitancia del espacio carga	F
E	energía	eV
E_g	energía de brecha prohibida (band gap)	eV
E_C	energía de la banda de conducción	eV
E_{CS}	energía del borde de las banda de conducción	eV
E_F	energía del nivel de Fermi	eV
E_V	energía de la banda de valencia	eV
E_{VS}	energías del borde de las banda de valencia	eV
e_o	carga del electrón	eV
F	Faraday, carga de un mol de electrones	C
ΔG	cambio de la energía libre de Gibbs en un proceso químico	J
k_B	constante de Boltzmann	JK^{-1}
N_{cc}	densidad de portadores de carga	m^{-3}
N	cantidad de sustancia	mol
T	temperatura	K
V	potencial de un electrodo versus una referencia	V
V_b	doblamiento de la banda	eV
V_H	caída de potencial de la capa de Helmholtz	eV
V_{fb}	potenciales de banda plana	eV, V
Q	carga	C
Y	calcógeno: S, Se, Te	
Z	pnicógeno: As, Sb, Bi	
z	número de electrones involucrados en la reacción de electrodo	

➤ Símbolos griegos

Símbolo	Significado	Unidades
ϵ_0	permitividad eléctrica del vacío	$C^2N^{-1}m^{-2}$
ϵ	permitividad eléctrica relativa	$C^2N^{-1}m^{-2}$

➤ Abreviaciones

Abreviación	Significado
AVS	escala de energía del vacío absoluto
AbrSV	voltamperometría de redisolución abrasiva
CB	banda de conducción
CPEE	electrodo electroactivo de pasta de carbono
CPE	electrodo de pasta de carbono
DP	pulso diferencial
DPV	voltamperometría de pulso diferencial
DRS	espectroscopia de reflectancia difusa
EIS	espectroscopia de impedancia electroquímica
HER	reacción de evolución de hidrógeno
HOMO	orbital molecular más alto ocupado
HSAB	teoría ácido-base duro-blando
JCPDS	comité conjunto de estándares de difracción de polvos
LMCT	banda de transferencia de carga del ligando hacia el metal
LSV	voltamperometría de barrido lineal
LUMO	orbital más bajo desocupado
OCP	potencial a circuito abierto
PIGE	electrodo de grafito impregnado con parafina
SEM-EDS	microscopía de barrido electrónico - espectroscopía de energía dispersiva
SHE	electrodo estándar de hidrógeno
VB	banda de valencia
XPS	espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
XRD	difracción de rayos X

ÍNDICE DE FIGURAS

Introducción

- Figura 1.0.** Papel central de la estructura electrónica en la relación composición, estructura cristalina y propiedades del sólido. 6

Capítulo 1

Figura 1.1. Abundancia de los elementos químicos en la corteza continental superior de la Tierra en función del número atómico. Los símbolos rojos corresponden a los principales metales de uso industrial (producción mundial $> \sim 3 \times 10^7$ kg/año), en morado se indican los metales preciosos y en azul los elementos de las tierras raras. Imagen proporcionada por el Servicio Geológico de los Estados Unidos de América (USGS). 9

Figura 1.2. (a) Celda unitaria hexagonal (R3c) del Ag_3AsS_3 vista a lo largo y desde arriba del eje ternario c . Los iones plata son representados por esferas (imagen inferior)³² o elipsoides (imagen superior),³⁴ que rodean a los grupos piramidales AsS_3^{3-} . (b) Estructura de bandas y densidad de estados de Ag_3AsS_3 . Adaptado de Ya. O. Dovgii y I. V. Kityk.¹² 10

Figura 1.3. Configuración de los electrodos en una celda electroquímica para la voltamperometría de micropartículas (VMP) inmovilizadas en la superficie de un electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE). WE: electrodo de trabajo, RE: electrodo de referencia, CE: contraelectrodo. En el electrodo electroactivo de pasta de carbono (CPEE) las partículas de la muestra se encuentran inmersas en la pasta de carbono. 12

Figura 1.4. Voltamperogramas de redisolución abrasiva inversa de los minerales naturales: a) xantoconita Ag_3AsS_3 , b) proustita Ag_3AsS_3 , c) miargirita AgSbS_2 , d) pirargirita Ag_3SbS_3 , e) pirostilnita Ag_3SbS_3 y f) estefanita Ag_4SbS_5 en ácido oxálico 0.1 M. Voltamperometría de pulso diferencial anódica después de una reducción preliminar. Potencial de reducción -1.2 V; tiempo de reducción: 160s; velocidad de barrido: 0.526 Vmin^{-1} ; amplitud del pulso: 50 mV; duración del pulso: 70 ms. Adaptado de S. Zhang y col.⁴⁹ 13

Figura 1.5. a) Velocidad de disolución de diferentes minerales de plata después de 15 horas de agitación a diferentes concentraciones de KCN. (b) Velocidad de disolución de diferentes minerales de plata en KCN al 0.5 %. Ambos resultados fueron obtenidos para 50 g de mena en 100 mL de solución de KCN conteniendo 0.3 % CaO. Adaptado de T.P. Holt.⁹ 14

Capítulo 3

Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, b) Sb_2S_3 , c) As_2S_3 , d) Ag_3SbS_3 , e) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.28}\text{Sb}_{0.72}\text{S}_3$, f) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.78}\text{Sb}_{0.22}\text{S}_3$ y g) Ag_3AsS_3 . Los asteriscos (*) indican los picos del sujetador (Pt) de la muestra. 21

- Figura 3.2.** Micrografías electrónicas de barrido de un espécimen pulverizado de Ag_3SbS_3 , obtenidas a diferentes aumentos: a) $300\times$, b) $3000\times$. 22
- Figura 3.3.** Espectros de reflecta difusa (Kubelka-Munk) de a) Ag_3SbS_3 , b) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.28}\text{Sb}_{0.72}\text{S}_3$, c) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}\text{S}_3$, d) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.78}\text{Sb}_{0.22}\text{S}_3$ y e) Ag_3AsS_3 . El recuadro muestra una representación esquemática del método para determinar la brecha de energía prohibida. PI: punto isobéstico. 23
- Figura 3.4.** Energías de brecha prohibida (determinados ópticamente) \square y potenciales de banda plana (determinados electroquímicamente) \blacktriangledown de la serie de sulfosales Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 . SHE: electrodo estándar de hidrógeno. 25
- Figura 3.5.** Posición de los niveles de energía en la interfase de un semiconductor tipo p y un electrolito acuoso contra la escala de energía del vacío absoluto (AVS) y con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Posición del borde de la banda de conducción y del borde la banda de valencia en el interior del sólido (E_C y E_V) y en la interfase (E_{CS} y E_{VS}). V_b : doblamiento de la banda, V_{fb} : potencial de banda plana, V_H : caída de potencial de la capa de Helmholtz, E_F : nivel de Fermi. 26
- Figura 3.6.** Gráfico representativo de Mott-Schottky de p - Ag_3SbS_3 . Capacitancia medida en KCN 0.02 M sobre la superficie de un PIGE. 27
- Figura 3.7.** Representación esquemática de las posiciones relativas de los bordes de las bandas (orbitales frontera) de la serie de sulfosales Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 . CB: banda de conducción, VB: banda de valencia, AVS: escala de energía del vacío absoluto, SHE: electrodo estándar de hidrógeno. 29
- Figura 3.8.** Voltamperogramas de pulso diferencial catódicos obtenidos en KCN 0.02 M de partículas de a) Ag_3AsS_3 y b) Ag_3SbS_3 inmovilizadas en la superficie de un electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE). 30
- Figura 3.9.** Potenciales de pico catódico de la serie Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 (indicados en la figura) en función de la carga consumida en la reacción electroquímica. 32
- Figura 3.10.** a) Potenciales formales de reducción (\bullet) y b) posiciones energéticas del borde de la banda de conducción (Δ) para la serie Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 . La posición relativa del borde de la banda de conducción (CB) fue obtenida restando la energía de brecha prohibida (E_g) a los potenciales de banda plana (V_{fb}). 33
- Figura 3.11.** Polarización catódica (1 mVs^{-1}) obtenida en KCN 0.02 M sobre a) un CPE y b) CPEE conteniendo diferentes sólidos dispersados: b) α - Ag_2S , c) Sb_2S_3 , d) As_2S_3 , e) Ag_3SbS_3 , f) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.28}\text{Sb}_{0.72}\text{S}_3$, g) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.78}\text{Sb}_{0.22}\text{S}_3$ y h) Ag_3AsS_3 . OCP: potencial a circuito abierto. 34
- Figura 3.12.** Polarización anódica (1 mVs^{-1}) obtenida en KCN 0.02 M sobre la superficie de un PIGE conteniendo diferentes sólidos inmovilizados: a) Ag_3SbS_3 , b) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.28}\text{Sb}_{0.72}\text{S}_3$, c) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.78}\text{Sb}_{0.22}\text{S}_3$, d) Ag_3AsS_3 , e) Sb_2S_3 y f) As_2S_3 . 36

Figura 3.13. Polarización anódica (1 mVs^{-1}) de a) un espécimen sintético y b) un espécimen natural de Ag_3SbS_3 obtenida en KCN 0.2 M sobre la superficie de un PIGE. Para fines comparativos las curvas fueron normalizadas.	38
Capítulo 4	
Figura 4.1. Micrografía electrónica de barrido de una muestra representativa (Ag_3SbS_3) de las sulfosales estudiadas.	41
Figura 4.2. Micrografías electrónicas de barrido de las muestras de a) Ag_3SbS_3 y b) Ag_3AsS_3 lixiviadas en KCN 0.2 M durante 45 h, obtenidas a menor (a1, b1) y a mayor aumento (a2, b2).	42
Figura 4.3. Espectros de dispersión Raman medidos con luz monomcromática a 514 nm (láser Ar/Kr) y un tiempo de colección fue de 60 s para (a) una muestra de Ag_3AsS_3 y (b) una muestra de Ag_3AsS_3 lixiviada durante 45 h en KCN 0.2 M saturada de O_2 . Las posiciones de los modos de vibración δ_1 , δ_2 , ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 , fueron obtenidas con el programa PeakFit. Todos los picos marcados en los espectros corresponden a modos de vibración As(III)S_3 .	43
Figura 4.4. Espectros de reflecta difusa (Kubelka-Munk) del Ag_3AsS_3 (a1,a2) y el Ag_3SbS_3 (b1,b2) antes (a1 y b1) y después de ser lixiviados (a2 y b2) en KCN 0.2 M saturada de O_2 durante 45 h. Función modificada de Kubelka-Munk de Ag_3AsS_3 (a3,a4) y Ag_3SbS_3 (b3,b4) obtenidos de los espectros (a1,a2) y (b1,b2), respectivamente.	45
Figura 4.5. Efectos de polarización: a) polarización de un anión y b) formación de un enlace covalente.	48
Figura 4.6. Diagrama de distribución de especies de As(III) como una función del pH a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Los datos termodinámicos para construir este diagrama son $\text{p}K_1$ 9.3, $\text{p}K_2$ 12.1 y $\text{p}K_3$ 13.4. ⁹⁸	49
Figura 4.7. Micrografías electrónicas de barrido de las muestras de a) Ag_3SbS_3 y b) Ag_3AsS_3 lixiviadas en KOH 1.0 M durante 5 h, obtenidas a menor (a1, b1) y mayor aumento (a2, b2).	50
Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X de las referencias a) Ag_3SbS_3 , c) Ag_3AsS_3 y las partículas lixiviadas en KOH 1.0 M durante 5 h de b) Ag_3SbS_3 y d) Ag_3AsS_3 . Las líneas de difracción en la parte inferior de la figura corresponden al $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (argentita).	51
Figura 4.9. Micrografía electrónica de barrido de una muestra lixiviada de Ag_3SbS_3 en KOH 1.0 M durante 5 h. La proporción atómica $\text{Ag}:\text{Sb}:\text{S}$ en la zona marcada con \times es 0.59 : 0.16 : 0.53 y en la zona marcada con \times es 1.29 : 0 : 1.68.	53
Figura 4.10. Espectros de dispersión Raman medidos con luz monomcromática a 514 nm (láser Ar/Kr) y un tiempo de colección fue de 60 s para: a) una muestra de Ag_3AsS_3 (sólido de referencia), (b) una muestra de Ag_3AsS_3 lixiviada durante 45 h en una solución KCN 0.2 M saturada de O_2 y c) una muestra de Ag_3AsS_3 lixiviada en KOH 1.0 M	54

durante 5h. Todos los picos marcados en los espectros corresponden a modos de vibración Sb(III)S_3 .	
Figura 4.11. Diagrama de distribución de especies de cianuro como función del pH a $25\text{ }^\circ\text{C}$.	55
Figura 4.12. Micrografías electrónicas de barrido de las muestras de a) Ag_3SbS_3 y b) Ag_3AsS_3 lixiviadas en $\text{KCN } 0.2\text{ M} + \text{KOH } 1.0\text{ M}$ durante 45 h, obtenidas a menor (a1, b1) y mayor aumento (a2, b2).	56
Figura 4.13. Polarización anódica (1 mVs^{-1}) obtenida en $\text{KCN } 0.2\text{ M}$ sobre la superficie de un PIGE conteniendo diferentes sólidos inmovilizados: a) $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, b) los residuos lixiviados del Ag_3AsS_3 en b) $\text{KCN } 0.2\text{ M} + \text{KOH } 1.0\text{ M}$ y c) $\text{KOH } 1.0\text{ M}$., d) Ag_3AsS_3 , el residuo de la lixiviación en $\text{KCN } 0.2\text{ M}$. f) Corriente de fondo de un PIGE en $\text{KCN } 0.2\text{ M}$.	58
Figura 4.14. Polarización anódica (1 mVs^{-1}) obtenida en $\text{KCN } 0.2\text{ M}$ sobre la superficie de un PIGE conteniendo diferentes sólidos inmovilizados: a) $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, b) los residuos lixiviados del Ag_3SbS_3 en b) $\text{KCN } 0.2\text{ M} + \text{KOH } 1.0\text{ M}$ y c) $\text{KOH } 1.0\text{ M}$., d) Ag_3SbS_3 , el residuo de la lixiviación en $\text{KCN } 0.2\text{ M}$. f) Corriente de fondo de un PIGE en $\text{KCN } 0.2\text{ M}$.	59
Figura 4.15. Espectro representativo normalizado $\text{S } 2\text{p}_{1/2}$ y $\text{S } 2\text{p}_{3/2}$ de la superficie lixiviada del Ag_3AsS_3 en $\text{KCN } 0.2\text{ M} + \text{KOH } 1.0\text{ M}$ durante 45 h. Los ajustes fueron realizados para S^{2-} (línea discontinua), S_2^{2-} (línea continua) y S_n^{2-} (línea punteada).	60

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 3

Tabla 3.1. Fórmula química, nombre del compuesto y número del estándar de difracción de los sólidos sintetizados. Parámetro de la celda unitaria a y energía de brecha prohibida (band gap) de cada una de las sulfosales de la serie $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$.	22
Tabla 3.2. Datos termodinámicos para la serie $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ obtenidos sobre un electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE).	28

Capítulo 4

Tabla 4.1. Composición promedio y energías de brecha prohibida (band gaps) para las sulfosales estudiadas antes y después de ser lixiviadas en $\text{KCN } 0.2\text{ M}$. Por ciento de As o Sb lixiviado de las sulfosales.	46
Tabla 4.2. Proporción atómica promedio y especies químicas determinadas por XRD para las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 lixiviadas en $\text{KOH } 1.0\text{ M}$. Por ciento de As o Sb lixiviado de las sulfosales.	52
Tabla 4.3. Proporción atómica promedio de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 lixiviadas en $\text{KCN } 0.2\text{ M} + \text{KOH } 1.0\text{ M}$. Por ciento de As o Sb lixiviado de las sulfosales.	57

Prefacio

Ubi dubium ibi libertas:

Donde hay duda,
hay libertad.

Proverbio latino

Satisfaction of one's curiosity is
one of the greatest sources of happiness in life.

Linus Pauling

La química es una ciencia relativamente reciente, por lo que sus aplicaciones empezaron a darse antes de establecerse como ciencia. Así, el conocimiento empírico se adelantó grandemente al conocimiento científico, un ejemplo de ello es la metalurgia, que por cierto, ha definido el desarrollo de la cultura humana. No obstante, la metalurgia extractiva y en particular la hidrometalurgia (eje de este trabajo) continúa siendo de naturaleza empírica. Ciertamente la ciencia es sólo una de las muchas maneras que tenemos para describir al mundo; sin embargo, los principios de la ciencia sirven para hacer predicciones y en eso consiste su función práctica. En este contexto, actualmente el mejor modo para acceder a la comprensión de los hechos químicos es el método científico. Por tanto, la investigación fundamental es uno de los medios a través del cual puede adquirirse el nuevo conocimiento que se aplica. La motivación de la presente investigación fue obtener una comprensión profunda de las reacciones de lixiviación usadas para disolver plata de sus principales menas, con el propósito de saber ¿cuál es la causa que dificulta disolver sulfosales de plata en cianuro? Una motivación adicional fue la necesidad de contribuir a mejorar la tecnología de extracción de plata, proponiendo una alternativa para mejorar la cianuración convencional.

Hoy en día hay un interés creciente en los temas del estado sólido, debido en parte a la importancia de la ciencia de los materiales y a la síntesis de nuevos materiales. La originalidad de esta investigación consiste en incidir en un campo que utiliza principalmente el método empírico (hidrometalurgia), con un enfoque de la ciencia de los materiales, la química inorgánica y la electroquímica, desde una perspectiva científica. Por un lado, se parte de la síntesis de una serie de soluciones sólidas de las sulfosales estudiadas, eliminando todas las formas de sesgo cognitivo que

se tienen al estudiar especímenes naturales. Además, se tiene una forma de investigar el efecto del pnícógeno (As o Sb) sobre la reactividad de las sulfosales. Por otra parte, desde un enfoque de la ciencia de los materiales, se investiga la relación entre la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados con el propósito de comprender y predecir su reactividad.

La actividad científica se caracteriza por formular hipótesis comprobables, buscar experimentos definitivos que confirmen o nieguen ideas, discutir sustancialmente y la voluntad de abandonar ideas que se han mostrado deficientes. Por lo anterior, el pensamiento escéptico es una virtud que se debe cultivar en la ciencia, ya que es el medio de construir, y comprender, un argumento razonado y reconocer un argumento falaz. La cuestión no es si nos gusta la conclusión que surge de una vía de razonamiento, sino si la conclusión se deriva de la premisa y si esta premisa es cierta. La ciencia es un asunto profundamente emocional. Reconozco que experimento en el placer del descubrimiento una gran satisfacción. En este sentido, la tesis que lee está escrita con buena voluntad.

Con la experiencia adquirida en mi estancia en el laboratorio de electroquímica, previa al comienzo del doctorado, y con la confianza depositada en mí por los profesores Ignacio González y Rubén Arroyo, me di la oportunidad de plantear casi en su totalidad el proyecto que ahora ha sido cristalizado en esta tesis. Además, me es grato mencionar que la iniciativa que tomé a lo largo de este proyecto, para darle dirección, fue acogida con entusiasmo y profesionalidad por mis asesores. Deseo expresar mi agradecimiento al profesor Ignacio González, quien sugirió el estudio de un espécimen natural de pirargirita (Ag_3SbS_3), y al profesor Rubén Arroyo por ofrecerme su apoyo para realizar la síntesis de las sulfosales. Tienen mi gratitud por el apoyo recibido, las apasionadas discusiones entabladas durante el curso de esta investigación; así como de la libertad y confianza que me otorgaron para desarrollar y llevar a cabo esta empresa.

Este proyecto fue sometido a una convocatoria de investigación científica básica en el 2008 para su financiamiento, y fue aprobada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, proyecto 105655). Finalmente, agradezco al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado y esta investigación.

Ciudad de México, marzo de 2011.

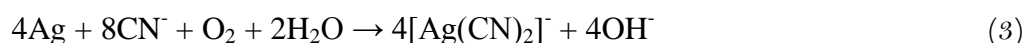
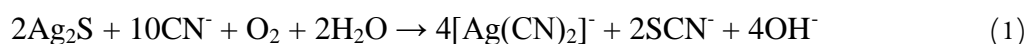
Ángel Manuel Meléndez Reyes

Introducción

The ultimate goal of science is to make order out of chaos, that is, to find the underlying coherent patterns which exist in the bewildering multitude of events which occur in nature.

Ralph G. Pearson (1919-?)

Desde finales del siglo XIX la plata se extrae a partir de sus minerales mediante el proceso de cianuración, de manera primaria o como subproducto de las operaciones de metales base (Cu, Pb, Zn) y oro.^{1,2} Se han hecho valiosas contribuciones al conocimiento de la cianuración, en su mayoría para el oro y la plata metálicos.^{3,4} Hoy se sabe que la lixiviación de estos metales es un proceso redox heterogéneo (una disolución oxidativa), controlado por la difusión de las moléculas de oxígeno y los iones cianuro hacia la superficie metálica.⁴⁻⁶ De este modo, el metal es oxidado por el oxígeno molecular y posteriormente los iones metálicos forman con el cianuro complejos solubles. Sin embargo, a pesar que el proceso de cianuración es actualmente la principal tecnología para recuperar plata de sus menas, y ésta tiene más de 100 años en operación, sus aspectos químicos han sido tratados de manera fragmentaria. La mayor parte del conocimiento se ha centrado en la plata metálica y en mucha menor medida en el Ag_2S .^{4,7-9} Sin embargo, la plata ocurre en cantidades variables en aproximadamente 200 minerales, siendo escasa en su forma nativa (elemental).² La mayor fuente de plata son los calcogenuros, Y^{10} (Y: S, Se, Te), y en particular los minerales con S, en los cuales la plata tiene un estado de oxidación +1,^{2,11} por lo que el mecanismo de reacción en cianuro es distinto al de la plata metálica. En un caso el agente oxidante actúa sobre el sulfuro [Ecs. (1) y (2)],^{7,8} mientras que en el otro, actúa sobre la plata metálica [Ec. (3)].^{4,12}



Los minerales sulfurosos de plata tienen velocidades de lixiviación lentas y extracciones bajas en las condiciones normales de cianuración.^{7,9} En este sentido, un mineral que es capaz de resistir las condiciones químicas del medio en el que está

inmerso, sin alteraciones importantes en sus propiedades físicoquímicas (durante un período considerable de tiempo), se le denomina *refractario*. Recientemente se publicó un estudio comparativo sobre la lixiviación en cianuro de acantita (α -Ag₂S), estefanita (Ag₅SbS₄) y pirargirita (Ag₃SbS₃).⁷ El análisis realizado a la superficie lixiviada de acantita muestra formación de polisulfuros, lo que sugiere que pueden ser las especies responsables de su carácter refractario, ya que sólo el 37 % de la plata es extraída durante 48 horas de lixiviación en 500 ppm NaCN.⁷ En condiciones similares las sulfosales estefanita y pirargirita son más resistentes a la cianuración, ya que sólo se recupera el 12.6 % y el 10.4 % de plata, respectivamente. El estudio antes mencionado precede a un trabajo comparativo similar realizado hace ¡101 años!,⁹ el cual se enfoca en la cianuración de: embolita [Ag(Br,Cl)], argentita (β -Ag₂S), proustita (Ag₃AsS₃), pirargirita (Ag₃SbS₃) y tetraedrita [(Cu,Fe,Ag,Zn)₁₂Sb₄S₁₃]. Esta enorme brecha temporal, entre uno y otro trabajo, es un reflejo de lo limitado que han sido los estudios sobre la disolución de minerales sulfurosos de plata. Sin embargo, los resultados de ambos trabajos son coherentes y la información que proporcionan es complementaria. De esta manera, el carácter refractario (resistencia a la disolución en cianuro) de algunos minerales de plata disminuye en el siguiente orden:



Por lo tanto, un mayor carácter refractario puede estar relacionado a una mayor complejidad del mineral, a nivel de su estructura y composición. Las menas de plata tienen por lo general cinco o seis, y en algunos casos, hasta diez minerales de plata.² Esta complejidad en la mineralogía es un factor que limita la extracción de plata, ya que cada fase puede reaccionar de manera distinta al mismo agente de lixiviación.^{2,7,9}

Hoy en día la mayor parte de la producción mundial de plata proviene de las menas de alta ley: acantita, α -Ag₂S, proustita, Ag₃AsS₃, y pirargirita, Ag₃SbS₃.^{11,13} Los dos últimos minerales pertenecen al grupo de las sulfosales y son esencialmente especies semiconductoras de As^{III} y Sb^{III}. Cabe señalar que una sulfosal se caracteriza por contener grupos piramidales ZS₃³⁻ (Z:¹¹ As, Sb, Bi) en su estructura.¹⁴ En general, el As sustituye isomórficamente al Sb en los tioantimonitos, mientras que el Sb sustituye al As en los tioarsenitos, formando soluciones sólidas.^{14,15} Desde un punto de vista químico, los minerales Ag₃AsS₃ y Ag₃SbS₃, también denominadas menas de plata roja o rubí, pueden ser considerados como una de las más sencillas sulfosales que contienen plata.¹⁶ Por lo tanto, el conocimiento de la reactividad de estos sólidos en un

medio alcalino de cianuro puede proporcionar una visión amplia sobre el grupo completo de las sulfosales de plata.

Un mineral es un sólido natural de composición química definida, pero variable dentro de ciertos límites. La variabilidad en la composición química de un mineral puede modificar sólo en cierta medida sus propiedades fisicoquímicas y de lixiviación, dependiendo del tipo de impureza que contenga.^{17,18} Es claro que la reactividad de un sólido depende de su composición pero sobre todo de la estructura del sólido.¹⁹ Tómese como ejemplo la gran diferencia en las propiedades físicas y químicas del grafito y el diamante, ambos con la misma composición química. Debido a que la reactividad de un sólido depende de su estructura electrónica y ésta es determinada principalmente por su estructura cristalina y en menor medida por su composición,¹⁸ se investiga una serie de soluciones sólidas isoestructurales $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ sintetizadas químicamente. Esto facilita conocer el efecto del pnícógeno (As o Sb) en las propiedades físicas y químicas de las sulfosales estudiadas. Por otra parte, la reactividad de un sólido puede depender del método de preparación, las condiciones de almacenamiento, el tratamiento preliminar, y en general, de su historia.¹⁹ Consecuentemente, entre la diversidad de métodos para sintetizar sulfosales,^{20,21} se eligió una vía de síntesis de estado sólido que es lo más parecido al proceso de formación de los minerales en la naturaleza.²² Además, los sólidos sintetizados se trituraron y posteriormente se molieron hasta obtener partículas de tamaño micrométrico, de manera similar a las características físicas que tienen los minerales durante el proceso de cianuración, por lo que la reactividad del sólido sintético y la de un espécimen natural procesado puede ser comparable.

Una comprensión profunda de la reactividad puede ser conseguida tomando en cuenta aspectos electrónicos y de la estructura cristalina (composición, características del enlace y conectividad), por esta razón las espectroscopias: electrónica, de impedancia electroquímica, Raman y fotoelectrónica de rayos X, son esenciales en esta investigación. Puesto que se estudian reacciones de transferencia electrónica sólido/líquido, las técnicas anteriores no son suficientes, la información respectiva puede ser deducida a partir de medidas electroquímicas (por ejemplo, la voltamperometría), las cuales usan energías eléctricas para iniciar reacciones.

La escasa disolución de sulfosales de plata en cianuro acompañada de bajas extracciones de plata en el proceso convencional de cianuración es el tema que se aborda en esta investigación. Desde el punto de vista químico la pregunta que surge es

¿qué ocasiona la escasa reactividad de las sulfosales de plata en cianuro? Aunque en una reacción heterogénea como la que se estudia participa tanto el sólido (sulfosal) como el líquido (solución de cianuro), este trabajo propone que la respuesta puede encontrarse estudiando principalmente al sólido. Así, la hipótesis que se formuló para llevar a cabo esta investigación es enunciada a continuación:

Hipótesis:

La comprensión de la reactividad de las superficies de Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 puede alcanzarse determinando la química fundamental de las sulfosales, determinada por su estructura electrónica, naturaleza de las especies químicas formadoras de la red cristalina, conectividad entre éstas y características del enlace químico. Sabiendo por qué las sulfosales estudiadas son difíciles de disolver en condiciones normales de cianuración (concentraciones bajas de cianuro) es posible predecir una manera de aumentar su reactividad.

Debido a que la estructura electrónica es el vínculo entre la composición y estructura de un sólido y sus propiedades físicas y químicas (entre estas la reactividad), los aspectos electrónicos tienen una importancia fundamental en esta tesis (Figura 1).

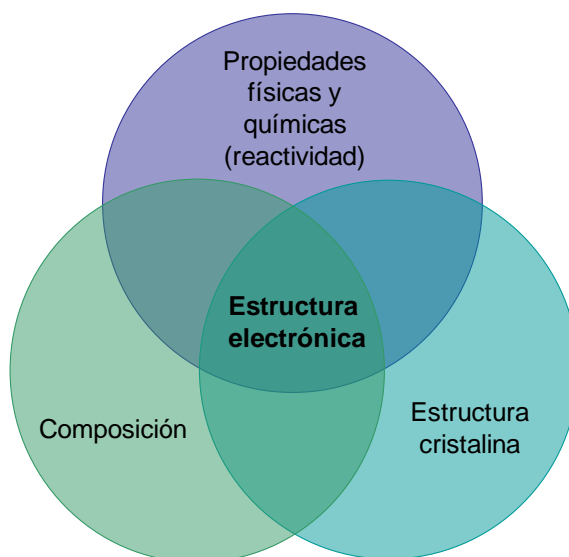


Figura 1.0. Papel central de la estructura electrónica en la relación composición, estructura cristalina y propiedades del sólido.

Objetivo general

Establecer una manera de relacionar las propiedades de disolución de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 con sus propiedades de estado sólido, con el fin de entender su reactividad en cianuro y encontrar una manera de incrementar su disolución.

Objetivos particulares

- Sintetizar las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 y una serie de soluciones sólidas.
- Caracterizar electroquímicamente la reactividad de las sulfosales en cianuro.
- Determinar experimentalmente los parámetros fisicoquímicos de los sólidos que relacionen las propiedades del sólido con la reactividad: posición de los bordes de las bandas de valencia y conducción, potenciales formales.
- Encontrar la causa de la refractariedad de las sulfosales en las condiciones normales de cianuración y posteriormente, predecir teóricamente la manera de aumentar su disolución.
- Comprobar experimentalmente que es posible aumentar la disolución de las sulfosales con la predicción hecha.

Metas

- Desarrollar la técnica para preparar electrodos de grafito impregnado con parafina de acuerdo a lo publicada en la literatura.²³
- Encontrar la mejor manera de medir electroquímicamente la reactividad de las sulfosales con electrodos basados en carbono: CPEE y PIGE.
- Caracterizar por métodos fisicoquímicos la reactividad de las sulfosales desde el punto de vista energético (LSV), electrónico (EIS, DRS), estructural (XRD, espectroscopia Raman), morfológico (SEM) y de la composición (EDS, AA).

Capítulo 1

Antecedentes

*ποταμοις τοις αυτοις εμβαινομεν τε και ουκ
εμβαινομεν, ειμεν τε και ουκ ειμεν τε.
Ἡράκλειτος ὁ Ἐφέσιος*

En el mismo río entramos y no entramos,
pues somos y no somos [los mismos].
Heráclito de Éfeso

en *Die Fragmente der Vorsokratiker*, 22 B12 (Diels-Kranz).

1.1 Geoquímica de los elementos que forman sulfosales

Estudiando los diferentes tipos de minerales en los cuales los elementos son encontrados, Berzelius notó que ciertos metales tienden a ocurrir como sulfuros y otros como carbonatos u óxidos. Hoy en día los geoquímicos clasifican los elementos en cuatro clases, de acuerdo con el patrón geológico predominante de comportamiento: litófilo, calcófilo, atmófilo y siderófilo. Los calcófilos ocurren en la naturaleza como cationes en sulfuros (menos comunes con otras bases suaves como el telururo y selenuro ya que el sulfuro es la base suave más común). De acuerdo con la clasificación de ácidos y bases duros y blandos propuesta por Pearson,²⁴ los cationes que entran en la categoría de calcófilos son algunos ácidos blandos, pero principalmente ácidos que se encuentran el caso límite entre blando y duro; una de las características esenciales de estos cationes es que corresponden a los metales más electronegativos: Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb y Bi incluyendo los semimetales Ge, As y Sb. El lugar que ocupan por abundancia en la corteza terrestre los elementos S, As, Sb y Ag, los cuales forman las sulfosales aquí estudiadas es 16, 33, 53 y 47, respectivamente (Figura 1.1).²⁵ El término “sulfosal” (o “tiosal”) fue creado en el siglo XIX por analogía con las sales complejas de oxígeno, tales como el sulfato, fosfato, arsenato, antimonato, arsenito y antimonito. Las oxisales generalmente corresponden a la combinación de un catión con un anión complejo $(MO_m)^{n-}$; lo cual ha sido confirmado por estudios de estructura cristalina y cálculos de enlace valencia.¹⁴ En las sulfosales, el S era considerado que tenía un papel similar al O para formar aniones complejos. Sin embargo, aunque se ha encontrado que el arreglo estructural de las cerca de 220 sulfosales es más complicado que en las oxisales, el término sulfosal se ha conservado

pues las sulfosales agrupan a tioarsenitos, tioantimonitos, tiobismutitos y sus combinaciones, donde los pnicógenos,¹⁰ Z (Z: As, Sb y Bi), tienen el mismo estado de oxidación +3 y son formadas por pirámides trigonales ZS_3^{3-} .

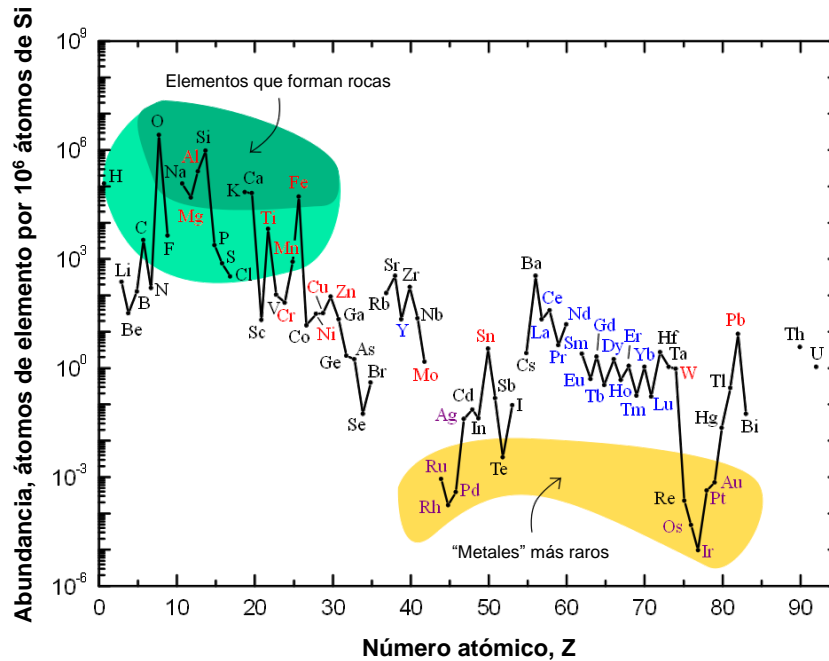


Figura 1.1. Abundancia de los elementos químicos en la corteza continental superior de la Tierra en función del número atómico. Los símbolos rojos corresponden a los principales metales de uso industrial (producción mundial $> 3 \times 10^7$ kg/año), en morado se indican los metales preciosos y en azul los elementos de las tierras raras. Imagen cortesía del Servicio Geológico de los Estados Unidos de América (U.S. Geological Survey).

1.2 Mineralogía de plata y estructura de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3

La distribución de plata en minerales sulfurados es de importancia económica, mineralógica y geológica. En Fresnillo, Zacatecas, México, se encuentra el mayor yacimiento de plata en términos de reservas exploradas en el mundo, donde la principal mena es la pirargirita, Ag_3SbS_3 .²⁶ Sin embargo, la mina de plomo y plata Cannington localizada en Queensland, Australia, es actualmente la mayor productora de plata. En esta mina la plata se obtiene principalmente como subproducto del procesamiento de plomo, el concentrado de plomo contiene 70 % Pb y más de 3000 g/t Ag.²⁷ Así, además de las menas de plata de alta ley (acantita, estefanita, pirargirita y proustita), la plata ocurre en minerales Cu-Pb-Zn, como fases incluidas y en solución sólida.²⁸⁻³⁰ La plata contenida en galena (PbS) puede ocurrir en inclusiones de sulfosales, como la diaforita ($Pb_2Ag_3Sb_3S_8$), o combinada con Ag^+ y Sb^{3+} formando una solución sólida.³⁰ El

carácter refractario de las menas y los concentrados complejos es hoy en día uno de los principales problemas del procesamiento metalúrgico.

Actualmente, el grupo de las sulfosales de plata es una de las principal fuente de plata.^{11,13} La estructura de estos sólidos es compleja; sin embargo, los sólidos isoestructurales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 son dos de las sulfosales más simples que contienen plata.³¹ En la Figura 1.2 se muestra la celda unitaria del Ag_3AsS_3 , la estructura cristalina del Ag_3AsS_3 y el Ag_3SbS_3 es similar y está basada en un empaquetamiento de grupos AsS_3^{3-} o SbS_3^{3-} y especies de Ag^+ .^{32,33} El pnícógeno trivalente (As^{3+} o Sb^{3+}) está tri-coordinado, ocupando la punta de una pirámide, con las especies de S^{2-} formando la base, que es perpendicular al eje cristalográfico c de la celda unitaria. Cada pirámide está aislada una de otra y ocupan los sitios C_3 en la red cristalina, mientras que los iones Ag^+ se encuentran en la mitad de los sitios C_1 entre las pirámides. Las especies químicas de Ag^+ se unen a las unidades ZS_3^{3-} a través de enlaces $\text{S}-\text{Ag}-\text{S}'$ formando cadenas helicoidales en la dirección del eje c y cada S^{2-} de las unidades ZS_3^{3-} es coordinado por dos Ag^+ . El enlace químico es fuerte y predominan-

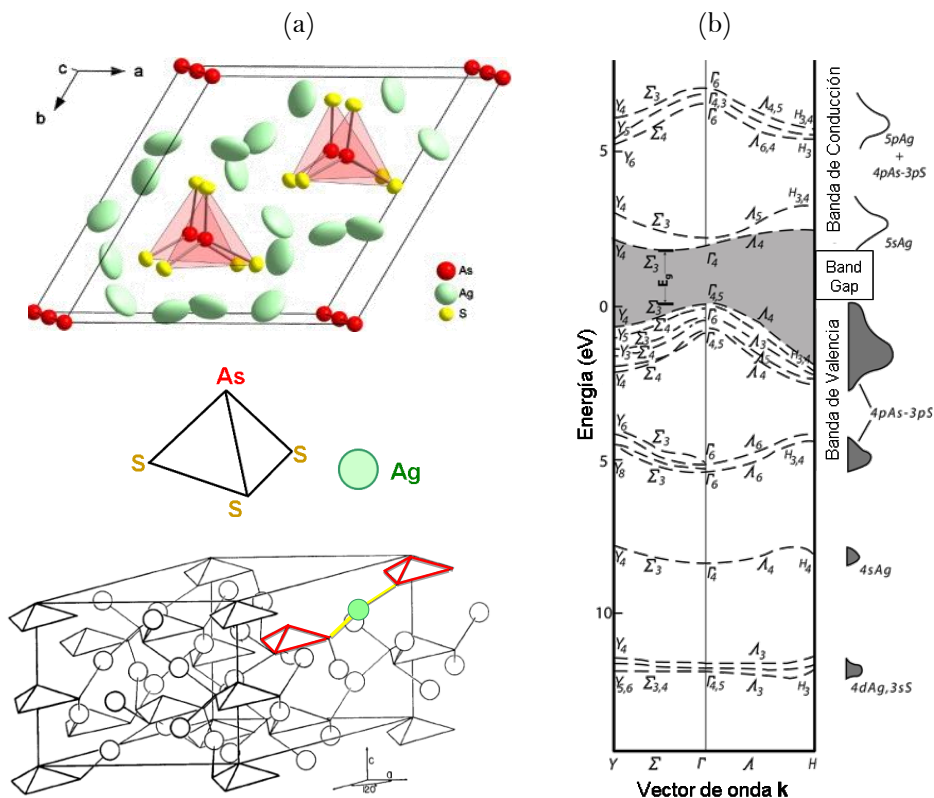


Figura 1.2. (a) Celda unitaria hexagonal ($R\bar{3}c$) del Ag_3AsS_3 vista a lo largo y desde arriba del eje ternario c . Los iones plata son representados por esferas (imagen inferior)³² o elipsoides (imagen superior),³⁴ que rodean a los grupos piramidales AsS_3^{3-} . (b) Estructura de bandas y densidad de estados de Ag_3AsS_3 . Adaptado de Ya. O. Dovgii y I. V. Kityk.³⁵

temente covalente entre las especies distribuidas piramidalmente en los grupos ZS_3^3 , mientras que los enlaces S–Ag–S' son predominantemente iónicos y por lo tanto más débiles.

La estructura electrónica de bandas del Ag_3SbS_3 es similar al Ag_3AsS_3 y es caracterizada por el band gap o brecha de energía prohibida (E_g), que es una separación energética entre las fronteras de la bandas de valencia llena y de conducción vacía. Dvoggii y Kityk³⁵ calcularon la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) del Ag_3AsS_3 (Figura 1.2), usando el método de amarre fuerte (tight binding) y datos ópticos obtenidos en la región de energía entre bandas; esta aproximación fue la mejor que encontraron dichos autores debido a la complejidad de la estructura cristalina del sólido. En física del estado sólido el cálculo de amarre fuerte es aplicado a una amplia variedad de sólidos (entre ellos a tioantimonitos³⁶) y está relacionado con la combinación lineal de orbitales atómicos usada en química. La información que es de utilidad para este trabajo es saber cuáles son los estados electrónicos que forman a las bandas frontera y qué tipo de transición ocurre para la energía de brecha prohibida. Los datos de la literatura^{35,37} indican que la parte baja de la banda de conducción está formada por los orbitales 5s de la Ag, mientras que la parte superior de la banda de valencia está formada por los orbitales 4p (5p) y 3p del As (Sb) y el S, respectivamente (Figura 1.2). El máximo de energía en la banda de valencia corresponde a los electrones con el vector $\mathbf{k} = 0$. El mínimo de la banda de conducción corresponde al estado Σ_3 , en el que hay transiciones indirectas con la parte superior de la banda de valencia $\Gamma_{4,5}$.³⁸ La brecha de energía entre los estados $\Gamma_{4,5}$ y Σ_3 es cercana a 2 eV a 300 K.³⁹

1.3 Oxidación de minerales sulfurosos

La conductividad de los minerales sulfurosos ocasiona que estos participen en procesos de transferencia de carga, similares a los involucrados en la corrosión de metales en contacto con soluciones electrolíticas. Este tipo de proceso ocurre sobre la superficie de los minerales sulfurosos en varias etapas de la recuperación de diversos metales: Cu, Zn, Pb y Ag, entre otros. Por ejemplo, oxidación durante el minado, almacenamiento, transporte, concentración por flotación de espuma, y extracción de metales a través de una variedad de técnicas de lixiviación.⁴⁰⁻⁴⁴ Los estudios electroquímicos de estos sistemas se han enfocado en la adsorción de colectores, las reacciones de oxidación en la flotación,⁴⁵ la transformación del sulfuro y la disolución metálica durante la lixiviación.⁴⁴ En años recientes, la disolución anódica es investigada utilizando varias

técnicas electroquímicas, mientras que los productos superficiales de los minerales son caracterizados por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopia Raman.

1.4 Estudio electroquímico de la reactividad de minerales sulfurosos

Algunos electrodos han sido desarrollados para hacer electroquímica de estado sólido.⁴⁶ En particular, los electrodos masivos, electroactivos de pasta de carbono (CPEE) y de grafito impregnado con parafina (PIGE) han sido utilizados para estudiar la disolución de minerales sulfurosos.⁴⁷⁻⁴⁸ Los CPEEs son elaborados con partículas finas de mineral disperso en una pasta de carbono, la cual es una mezcla de carbono (polvo de grafito) y un aglomerante orgánico líquido (algún aceite de silicón o nujol), por lo que la superficie del electrodo es hidrófoba, lo cual asegura que las reacciones sólo tengan lugar en la interfase electrodo/solución (Figura 1.3). F. Scholz y col. introdujeron un método donde el sólido no fue incorporado en el electrodo de trabajo sino que fue inmovilizado en la superficie del electrodo.²³ Ellos usaron como electrodo de trabajo una barra de grafito impregnado con parafina, en el que sobre un extremo del electrodo inmovilizaron mecánicamente la muestra. Éste fue puesto posteriormente en un electrolito y sujeto a una técnica voltamperométrica, que involucra un incremento o una disminución escalonada del potencial, mientras la corriente del sistema es monitoreada. Este método fue denominado voltamperometría de micropartículas (VMP), el caso en que los compuestos sólidos son disueltos durante las

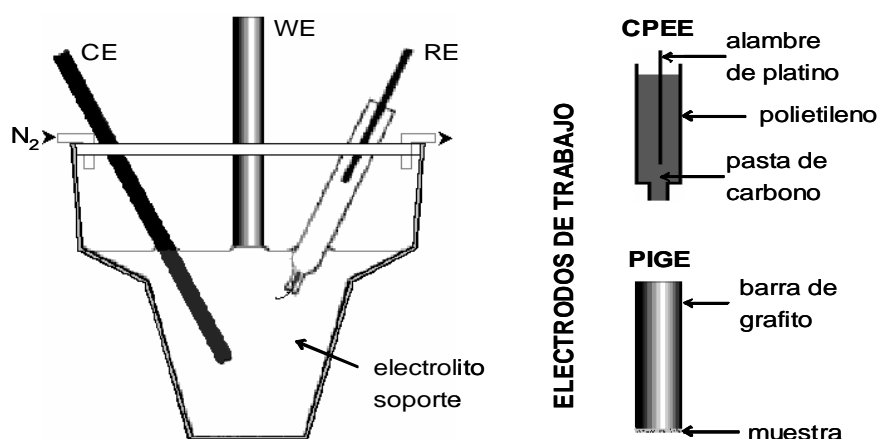


Figura 1.3. Configuración de los electrodos en una celda electroquímica para la voltamperometría de micropartículas (VMP) inmovilizadas en la superficie de un electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE). WE: electrodo de trabajo, RE: electrodo de referencia, CE: contraelectrodo. En el electrodo electroactivo de pasta de carbono (CPEE) las partículas de la muestra se encuentran inmersas en la pasta de carbono.

reacciones electroquímicas ha sido llamado voltamperometría de redisolución abrasiva (AbrSV). El único prerequisite son varios miligramos a microgramos de la muestra sólida y un potenciostato. El electrodo de trabajo debe ser acercado a la solución electrolítica hasta que la solución es adherida a la superficie circular del electrodo (Figura 1.3).

La AbrSV es un método que se ha empleado con fines analíticos, por ejemplo en la determinación de datos termodinámicos de las formas polimórficas de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 .⁴⁹ S. Zhang y col.⁵⁰ desarrollaron un procedimiento analítico basado en voltamperometría de redisolución abrasiva inversa, para el microanálisis de fases en estado sólido, que aplicaron a una variedad de sulfosales. Los resultados muestran que en casos como la estefanita (Ag_4SbS_5) y los polimorfos del Ag_3SbS_3 (la pirostilpnita y la pirargirita), suceden reacciones secundarias que evitan la determinación cuantitativa del Sb (Figura 1.4). Más allá de las determinaciones analíticas, las mediciones que aparecen en la Figura 1.4 son un claro ejemplo que la

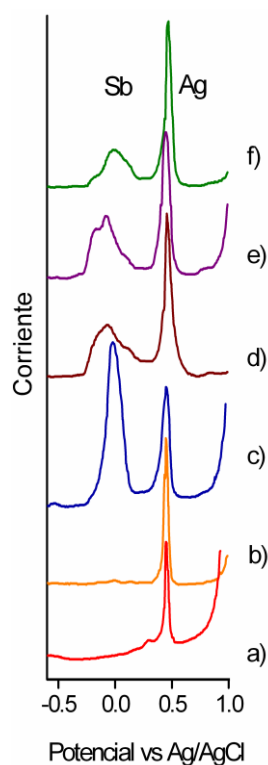


Figura 1.4. Voltamperogramas de redisolución abrasiva inversa de los minerales naturales: a) xantoconita Ag_3AsS_3 , b) proustita Ag_3AsS_3 , c) miargirita AgSbS_2 , d) pirargirita Ag_3SbS_3 , e) pirostilpnita Ag_3SbS_3 y f) estefanita Ag_4SbS_5 en ácido oxálico 0.1 M. Voltamperometría de pulso diferencial anódica después de una reducción preliminar. Potencial de reducción -1.2 V; tiempo de reducción: 160s; velocidad de barrido: 0.526 Vmin^{-1} ; amplitud del pulso: 50 mV; duración del pulso: 70 ms. Adaptado de S. Zhang y col.⁴⁹

estructura del sólido tiene un papel determinante sobre su reactividad, ya que los sólidos con diferente estructura cristalina pero con los mismos componentes Ag, S y Sb tienen una distinta reactividad (Figura 1.4c-f).

1.5 Cianuración de minerales de plata.

Las reacciones químicas que tienen lugar durante la cianuración de concentrados o menas pueden ser complejas, debido a que la extracción de una determinada especie metálica puede depender de su estado de oxidación, naturaleza, composición mineral y de su arreglo en el sólido. Esto contrasta con la simplicidad del proceso en el cual el oxígeno disuelto en la solución actúa como oxidante y el ion cianuro como agente complejante. Un reflejo de la complejidad antes mencionada se presenta en los resultados de T.P. Holt⁹ mostrados en la Figura 1.5. Diferentes minerales de plata se comportan de manera distinta en condiciones comparables de cianuración. A pesar que el estudio de Holt tiene más de cien años, la explicación de esta diferencia de reactividad es poco entendida hoy en día.⁷ Es interesante observar en la Figura 1.5a que al incrementar la concentración de cianuro (en condiciones alejadas del proceso convencional) la sulfosal Ag_3SbS_3 pierde su carácter refractario, la explicación de éste hecho es discutida en el Capítulo 4.

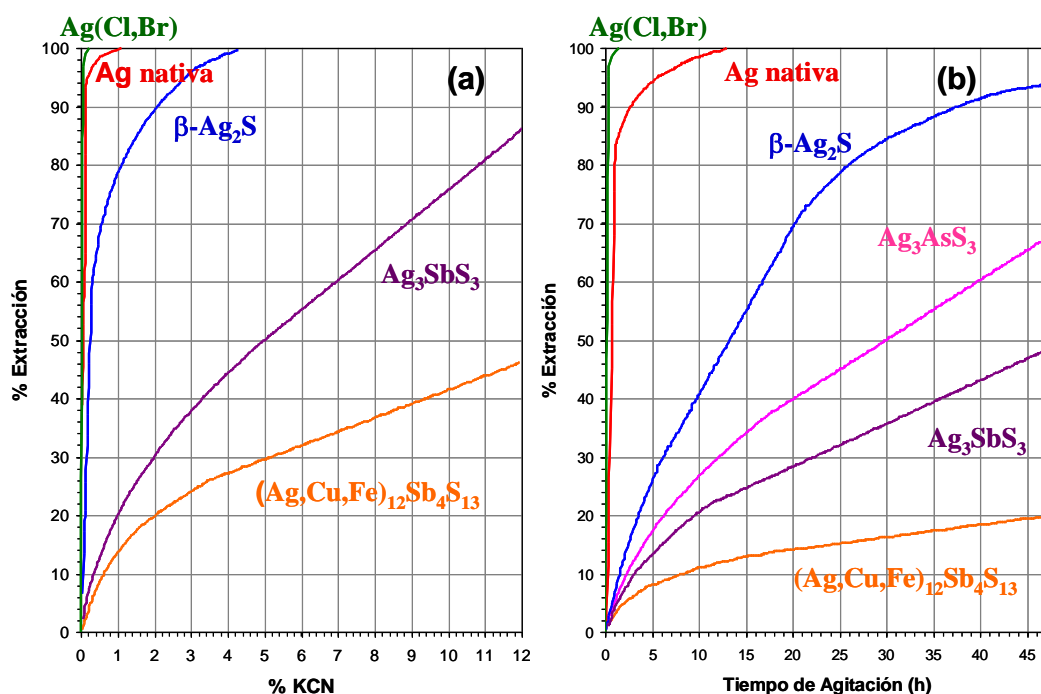


Figura 1.5. a) Velocidad de disolución de diferentes minerales de plata después de 15 horas de agitación a diferentes concentraciones de KCN. (b) Velocidad de disolución de diferentes minerales de plata en KCN al 0.5 %. Ambos resultados fueron obtenidos para 50 g de mena en 100 mL de solución de KCN conteniendo 0.3 % CaO. Adaptado de T.P. Holt.⁹

Capítulo 2

Experimental

Quien busca métodos
sin tener en mente un problema definido
busca en vano.

David Hilbert (1862-1943).

2.1 Síntesis de los sólidos

Se mezclaron proporciones estequiométricas de los elementos de alta pureza (Alfa Aesar, 99.999%) S, As, Sb y Ag, para formar distintos sulfuros y sulfosales, en una atmósfera de N_2 y las mezclas fueron sellados dentro de tubos de cuarzo limpios y evacuados a una presión de 10^{-4} torr. Se agregó un ligero exceso de azufre para sintetizar pirargirita y proustita, con el fin de llevar a cabo una recristalización del sólido durante el enfriamiento del producto.^{ref} De tal manera que en la pared del tubo de cuarzo cristaliza el exceso de azufre agregado al finalizar la reacción y el enfriamiento. Las reacciones fueron llevadas a cabo en un horno eléctrico Thermo Scientific Lindberg Blue M con una exactitud en el control de temperatura de $\pm 1^\circ C$ y una temperatura máxima de calentamiento de $1100^\circ C$. Las sulfosales Ag_3AsS_3 , Ag_3SbS_3 y tres soluciones sólidas de composición intermedia fueron sintetizadas calentando a una velocidad de $3.3^\circ/min$ hasta alcanzar una temperatura de $700^\circ C$, la cual se mantuvo durante 48 h. Un primer enfriamiento de $700^\circ C$ a $500^\circ C$ fue programado a una velocidad de $0.8^\circ/min$, y un enfriamiento más lento le siguió entre $500^\circ C$ y $400^\circ C$ a $0.1^\circ/min$; al llegar a esta última temperatura, el calentamiento fue suspendido. Las rampas de calentamiento utilizadas para la síntesis de las sulfosales han sido descritas en la literatura.⁵² En el caso del Ag_2S , la mezcla fue calentada a $150^\circ C$ por 10 días, mientras que el As_2S_3 y Sb_2S_3 fueron sintetizados a $900^\circ C$ por 10 h.

2.1.1 Preparación de los sólidos

Los sólidos sintetizados se obtuvieron de manera masiva y fueron molidos en partículas finas bajo una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente fueron pasados por dos diferentes tamices con tamaños de apertura de $75\ \mu m$ y $45\ \mu m$. Dos fracciones diferentes fueron colectadas, la primera de ellas corresponde a tamaños de partícula entre $45\ \mu m$ y $75\ \mu m$. La segunda fracción corresponde a tamaños de partícula menores

que 45 μm . Las muestras fueron guardadas en viales bajo una atmósfera de nitrógeno para su uso posterior. En la primer parte del trabajo (Capítulo 3) el tamaño de partícula no fue controlado.

2.2 Minerales naturales

Los especímenes naturales de pirargirita y argentita fueron identificados por difracción de rayos X. Los cristales pirargirita provienen de Fresnillo, Zacatecas y se obtuvieron junto con cuarzo, debido a las características de la muestra no pudieron ser separados completamente. Por otra parte, un espécimen de argentita de alta pureza proveniente de Taxco fue empleado para las caracterizaciones electroquímicas.

2.3 Caracterización de los sólidos por XRD y SEM-EDS

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos con un difractómetro D500 Siemens, usando la radiación $\text{Cu K}\alpha$. La microscopia electrónica de barrido (SEM) fue realizada en la primera parte (Capítulo 3) con un equipo Philips ESEM XL30 con un voltaje de aceleración de 25 kV. En la segunda parte (Capítulo 4) se utilizó un microscopio JEOL 7502 operado a 15 kV. Las muestras fueron soportadas sobre una cinta de carbón. Se realizaron análisis puntuales y generales por espectroscopia de energías dispersadas de rayos X (EDS) con el propósito de determinar la composición de lo sólidos en un caso y, por el otro, calcular la proporción atómica de los sólidos (ver Apéndice A).

2.4 Espectros electrónicos

Los espectros de reflectancia difusa de la primera parte (Capítulo 3) fueron medidos con un espectrofotómetro Perkin Elmer (Lambda 40) cada 1 nm. El estándar de 100 % de reflectancia fue MgO (Merck). En la segunda parte (Capítulo 4) se utilizó un equipo Varian Cary-100 con una resolución ≤ 0.189 nm y una precisión de ± 0.02 . Con el software de este último equipo se obtiene directamente la función de Kubelka-Munk.

2.5 Reactivos, soluciones y análisis de las soluciones

Todas las soluciones fueron preparadas con agua bidestilada y desionizada (resistividad 18.2 M Ω) con un sistema de purificación de agua Milli-Q. Todos los reactivos químicos ocupados fueron grado analítico. Para los análisis de As, Sb y Ag en las soluciones se utilizaron estándares NIST. Los análisis por absorción atómica se realizaron con un espectrómetro Varian Spectra AA220 con horno de grafito GTA-110.

2.6 Medidas electroquímicas

Los experimentos fueron realizados a (294 ± 1) K en una celda de tres electrodos enchaquetada, la cual permite la circulación de agua de un baño termostático. La celda contiene 35 mL de la solución KCN 0.02 M (Capítulo 3) y 0.2 M (final del Capítulo 3 y Capítulo 4). El oxígeno disuelto fue removido burbujeando nitrógeno de alta pureza durante 20 min. Durante el desarrollo de los experimentos, una atmósfera de nitrógeno fue mantenida sobre la solución en la celda. Los estudios fueron realizados sobre la superficie de un PIGE o de un CPEE. El contraelectrodo fue una barra de grafito de ultra alta pureza (grado AGKSP, Alfa Aesar). Un electrodo de referencia Hg/HgO(KOH 0.1 M), $E_{\text{Hg}/\text{HgO}} = E_{\text{SHE}} - 0.163 \text{ V/SHE}$ ⁵³ fue utilizado para todos los estudios y fue colocado en un capilar de Luggin en el desarrollo de los experimentos. A menos que se indique lo contrario, los potenciales fueron convertidos a la escala SHE. Los estudios fueron realizados principalmente sobre la superficie de un PIGE. La ventaja que se tiene al trabajar con el PIGE consiste en poder realizar determinaciones analíticas, como es el caso de la medición de potenciales formales con técnicas de pulso; el realizar mediciones de las partículas en contacto directo con la solución sin la presencia de interfaces adicionales, como puede suceder con los CPEEs, que pueden contribuir a incrementar la corriente capacitiva. Razón por la cual la polarización anódica y las mediciones de impedancia fueron realizadas con el PIGE. Sólo en el caso de la polarización catódica se presentan resultados con los CPEEs con el propósito de comparar la carga involucrada en los procesos de reducción. La voltamperometría cíclica (CV) y la voltamperometría de pulso diferencial (DPV) fueron llevadas a cabo con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N (Eco Chemie, The Netherlands) y el software GPES 4.9. Los voltamperogramas lineales fueron registrados comenzando el barrido de potencial a partir del potencial de corriente nula (OCP) a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} . Cada medida fue repetida tres veces. Las determinaciones voltamperométricas de pulso diferencial fueron obtenidas con una amplitud de pulso de 15 mV, un tiempo de modulación de 0.07 s, un intervalo de tiempo de 0.5 s y a un paso de potencial de 0.45 mV. En este caso diez medidas fueron realizadas por cada muestra. Las incertidumbres fueron determinadas mediante el cálculo de la desviación estándar.

2.6.1 Preparación de los electrodos

a) Electrodo electroactivo de pasta de carbono. Los compuestos sintetizados y finamente molidos fueron mezclados con polvo de grafito de ultra alta pureza (Alfa Aesar), en una proporción 3×10^{-4} mol de muestra, que puede ser un sulfuro o una

sulfosal, por cada gramo de pasta de carbono. La composición de la pasta fue: 62.5 % en peso de grafito y 37.5 % de aceite de silicón (C_7H_8OSi), $d_{25^\circ C} 0.963 \text{ gcm}^{-3}$ (Aldrich). Los sólidos fueron mezclados primero, posteriormente el aceite de silicón fue añadido. Una vez concluida la homogenización de la mezcla muestra/grafito/aceite, el compuesto preparado fue empacado en dos tubos cilíndricos de polietileno para elaborar dos CPEEs. El electrodo de pasta de carbono no modificado fue preparado de manera similar, pero sin añadir muestra a la mezcla. En medidas independientes realizadas inmediatamente después de preparar los electrodos, los potenciales a circuito abierto (OCP) presentan variaciones, pero si se utilizan un día después las medidas son estables. Estas variaciones también han sido observadas en electrodos no modificados de pasta de carbono (CPE).⁵⁴ Por lo tanto, los electrodos fueron usados 1 día después de su preparación para completar la homogenización.⁵⁵ Antes de cada medida, la superficie del electrodo fue renovada, empujando un exceso de pasta fuera del tubo, y la superficie fue alisada frotándola sobre una hoja de papel. El área superficial geométrica es 0.0314 cm^2 . El contacto eléctrico del electrodo de trabajo fue establecido a través de un alambre de platino de 1 mm de diámetro.

b) El electrodo de grafito impregnado con parafina fue preparado por impregnación de una barra de grafito de alta pureza (99.9995%), 5 mm de diámetro, en parafina fundida por 2 h.²³ Las muestras fueron depositadas mecánicamente, presionando y frotando uniformemente el PIGE sobre una pequeña cantidad de la muestra pulverizada dispersa sobre un vidrio. Después de cada medida, la superficie del electrodo fue limpiada con papel abrasivo (Buhler, $15 \mu\text{m}$ de tamaño de partícula) y pulida sobre una hoja de papel.

2.6.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Las determinaciones de los potenciales de banda plana fueron realizadas por medio del análisis de los gráficos de Mott-Schottky, los cuales fueron obtenidos realizando un barrido de potencial en dirección catódica (en la zona de potencial en donde sólo aparecen corrientes capacitivas). Las medidas de capacitancia fueron llevadas a cabo con una amplitud de la señal de 10 mV y 50 Hz, a partir del OCP hasta un potencial negativo de 100 mV versus OCP. Las mediciones fueron realizadas usando un potencióstato E&GG 283 (Princeton Applied research, Par 283) acoplado a un analizador de frecuencias Solartron modelo SI 1260. Cada medida fue repetida por triplicado.

2.7 Experimentos de lixiviación

Las lixiviaciones se realizaron a (294 ± 1) K en una celda de vidrio enchaquetada que permite la circulación de agua de un baño termostático. Fueron utilizadas las partículas de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 con tamaños de partícula entre $75 \mu\text{m}$ y $45 \mu\text{m}$. La celda permite la inserción de un tubo para añadir oxígeno y mantener una condición de saturación de este gas en la solución durante el desarrollo de la reacción. Medio gramo de las partículas de cada una de las sulfosales fueron añadidas a 50 mL de cada una de las siguientes soluciones: a) 0.2 M KCN (pH 11.2, sin agregar KOH), b) 0.2 M KCN + 1.0 M KOH y c) 1.0 M KOH. En las soluciones conteniendo cianuro, la duración de la reacción fue por 45 h, mientras que en la solución de hidróxido la reacción se detuvo a las 5 h. Al terminar el tiempo de reacción los sólidos fueron filtrados y lavados con abundante agua destilada, previamente burbujeada con nitrógeno para eliminar el oxígeno. Posteriormente los sólidos fueron secados con un sistema de vacío y cada sólido fue dividido en distintos viales, en una atmósfera de nitrógeno, para la realización de mediciones por espectroscopia Raman, XRD, SEM-EDS y XPS.

2.8 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se obtuvieron con un equipo Jobin Yvon T64000 con triple monocromador y cámara CCD, equipado con un microscopio óptico (Olympus BH2-UMA). La calibración fue realizada con una placa de silicio (521 cm^{-1}). Las medidas se realizaron con luz monocromática a 514 nm (láser Ar/Kr). El tiempo de colección fue de 60 s.

2.9 Análisis superficial realizado por XPS

La química superficial de las partículas lixiviadas fue determinada usando un espectroscopio de fotoelectrones de rayos X (XPS). Se utilizó un equipo Thermo K-Alpha Scientific. El analizador se colocó cubriendo una superficie de $400 \mu\text{m}$. Para las muestras analizadas en este estudio se utilizó una fuente monocromada de Al $K\alpha$ con una potencia de bombardeo de 200 W. El vacío que se alcanzó en la cámara fue de 3×10^{-9} mbar. La deconvolución se realizó utilizando el programa del equipo utilizando la sustracción de fondo Shirley.

Capítulo 3

Reactividad de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en cianuro: la influencia de las propiedades de estado sólido.

Dreikanters¹

Wir machen uns Bilder der Tatsachen.²

Ludwig Wittgenstein (1889-1951)
en *Tractatus Logicus-Philosophicus*.

Resumen

La reactividad de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 fue investigada en KCN 0.2 M con dos tipos de electrodos: un electrodo electroactivo de pasta de carbono (CPEE) y un electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE). Muestras policristalinas de As_2S_3 , Sb_2S_3 , Ag_3AsS_3 , Ag_3SbS_3 y $\text{Ag}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_3$ [$x = \{0.28, 0.51, 0.78\}$], fueron sintetizadas por un método de estado sólido. La identificación de las fases cristalinas fue realizada por XRD y su homogeneidad química fue verificada por SEM-EDS. Además, las sulfosales fueron estudiadas por espectroscopia electrónica. Una transición de transferencia de carga LMCT del ligando $[(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}]$ hacia el metal (Ag^+) es relacionada con las propiedades redox de las sulfosales. Por otra parte, los potenciales de banda plana y los potenciales formales fueron determinados por el método de Mott-Schottky y por voltamperometría de redisolución abrasiva (AbrSV) de pulso diferencial (DP), respectivamente. Esto con el propósito de determinar la posición relativa del borde de la banda de conducción (CB) y de valencia (VB), para explicar la reactividad de las sulfosales con la teoría de los orbitales (bandas) frontera. El progresivo aumento en la cantidad de As (Sb) en el sólido Ag_3SbS_3 (Ag_3AsS_3) no modifica el tipo de semiconductividad (tipo p); por lo que la reactividad es similar. Sin embargo, la naturaleza del pnícógeno (As o Sb) cambia la posición de los bordes de la CB y la VB, modificando la reactividad de las sulfosales. Por último, se deduce cuál es la causa del carácter refractario de las sulfosales estudiadas en cianuro.

¹ Palabra alemana que significa tres bordes (lados).

² Nos hacemos imágenes (bilder) de los hechos.

Resultados y Discusión

3.1 Síntesis y caracterización de los sólidos

Especímenes policristalinos de los sulfuros α -Ag₂S, As₂S₃ y Sb₂S₃, las sulfosales Ag₃AsS₃, Ag₃SbS₃ y tres de sus soluciones sólidas de composición intermedia Ag₃As_xSb_{1-x}S₃ [$x = \{0.28, 0.51, 0.78\}$], fueron sintetizados por un método de reacción en estado sólido. Una comparación de los patrones de difracción de rayos X (límite de detección $\sim 1\%$ ⁵⁶) de los sólidos sintetizados (Figura 3.1a-g) con los correspondientes archivos de tarjetas JCPDS de difracción de polvos (Tabla 3.1), confirman la formación de las fases cristalinas esperadas. Mientras que las soluciones sólidas muestran patrones de difracción intermedios entre las sulfosales Ag₃SbS₃ y Ag₃AsS₃ (Figura 3.1d-g). Un aumento en la cantidad de As produce un corrimiento de los picos de difracción en la serie Ag₃AsS₃-Ag₃SbS₃, hacia mayores ángulos de Bragg, debido a que el radio del As ($r_{As^{3+}} = 0.58 \text{ \AA}$) es menor que el radio del Sb ($r_{Sb^{3+}} = 0.76 \text{ \AA}$). Así, la longitud del eje cristalográfico a (Tabla 3.1) varía linealmente con el aumento en el contenido de Sb, de acuerdo con los datos publicados en la literatura para especímenes naturales y sintéticos.^{15,57}

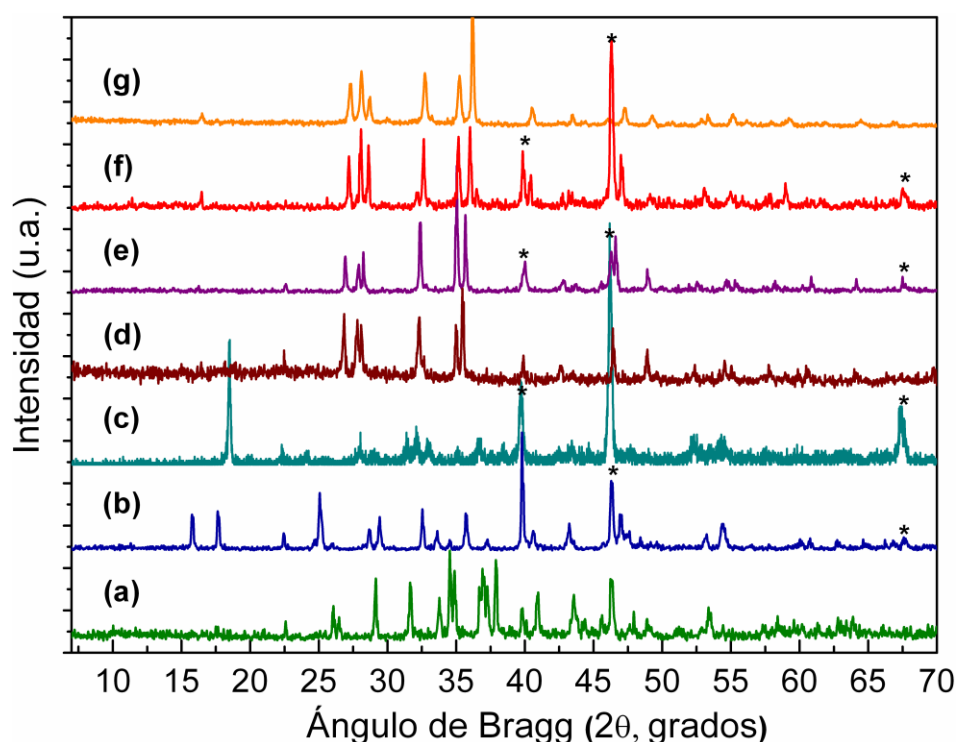


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de a) α -Ag₂S, b) Sb₂S₃, c) As₂S₃, d) Ag₃SbS₃, e) Ag₃As_{0.28}Sb_{0.72}S₃, f) Ag₃As_{0.78}Sb_{0.22}S₃ y g) Ag₃AsS₃. Los asteriscos (*) indican los picos del sujetador (Pt) de la muestra.

Con el propósito de caracterizar y estudiar a los compuestos sulfurosos sintetizados, de manera similar a como son procesados los minerales en la industria minera, los sólidos fueron molidos en finas partículas. Las micrografías representativas de los especímenes pulverizados son mostradas en la Figura 3.2. El análisis de las imágenes obtenidas por SEM-EDS y el análisis de los electrones retrodispersados confirman la estequiometría y la homogeneidad de las muestras.

Tabla 3.1. Fórmula química, nombre del compuesto y número del estándar de difracción de los sólidos sintetizados. Parámetro de la celda unitaria a y energía de brecha prohibida (band gap) de cada una de las sulfosales de la serie Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 .				
Fórmula	Nombre común	Archivo JCPDS	Eje a [Å] ^[a]	Band gap [eV] ^[b]
Ag_3AsS_3	Proustita	14-0280 'o'	10.82	2.14
$\text{Ag}_3\text{As}_{0.78}\text{Sb}_{0.22}\text{S}_3$	<i>Soluciones sólidas</i>	---	10.87	2.09
$\text{Ag}_3\text{As}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}\text{S}_3$	<i>de la serie proustita-pirargirita</i>	---	10.93	2.03
$\text{Ag}_3\text{As}_{0.28}\text{Sb}_{0.72}\text{S}_3$	<i>pirargirita</i>	---	10.98	2.00
Ag_3SbS_3	Pirargirita	11-0470 'c'	11.05	1.97
As_2S_3	Oropimente	71-2435 'i'		
Sb_2S_3	Estibina	14-1393 'i'*'		
α - Ag_2S	Acantita	14-0072 '*'		

[a] Valores determinados de la separación angular de las reflexiones (131) y (113), según la ref [57].
[b] Valores obtenidos del borde de absorción óptica de los espectros de la Figura 3.3.

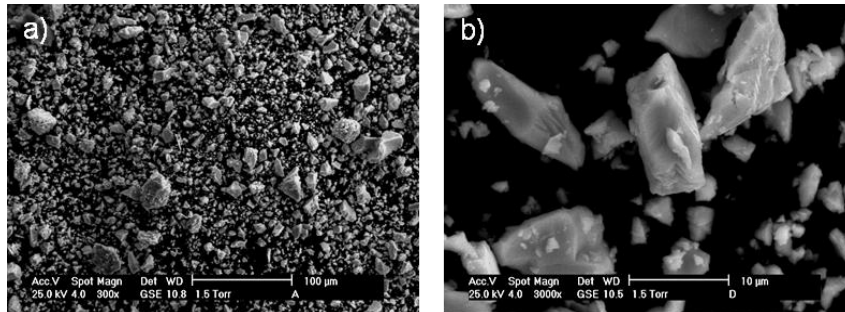


Figura 3.2. Micrografías electrónicas de barrido de un espécimen pulverizado de Ag_3SbS_3 , obtenidas a diferentes aumentos: a) 300×, b) 3000×.

3.2 Espectroscopia electrónica

Los datos de absorción fueron calculados a partir de los datos de reflectancia usando la función de Kubelka-Munk:

$$F_{KM}[R_\infty(h\nu)] = \frac{[1 - R_\infty(h\nu)]^2}{2R_\infty(h\nu)} = \frac{\alpha(h\nu)}{S} \quad (3.1)$$

donde $R_\infty = R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}$, es la reflectancia de una capa infinitamente delgada de polvo a una longitud de onda dada, α es el coeficiente de absorción y S el coeficiente de

dispersión.⁵⁸ En la Figura 3.3 se muestran los espectros de reflectancia difusa, transformados a absorción, para la serie de soluciones sólidas $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$. Los cinco espectros son similares, como se puede suponer de la similaridad en sus estructuras; estos sólo difieren en la amplitud e intensidad relativa de sus bandas. Todas las sulfosales son de color rojo ya que el borde de absorción es cercano a 600 nm. Entre mayor es el contenido de Sb en las sulfosales, los espectros se desplazan hacia el rojo. Así, las reflexiones internas en el tioantimonito de plata, Ag_3SbS_3 (Figura 3.3a), son café oscuras mientras que en el tioarsenito de plata, Ag_3AsS_3 (Figura 3.3e), tienen un matiz naranja. Por otra parte, un punto isobéptico se presenta a 571 nm debido a que las soluciones sólidas pueden ser representadas como una mezcla estequiométrica de las sulfosales isoestructurales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 . Además, los espectros presentan una banda de transferencia de carga a bajas energías (≈ 800 nm), en la región del infrarrojo cercano. Los procesos de transferencia de carga frecuentemente aparecen en el azul, al final del visible, o en la región del ultravioleta. Sin embargo, como el anión ZS_3^{3-} es oxidable y el metal Ag^+ reducible (ver las Secciones 3.3.2 y 3.3.4), una banda de transferencia de carga del *ligando* hacia el metal (LMCT) parcialmente prohibida es esperada en el infrarrojo cercano (≈ 800 nm).⁵⁹

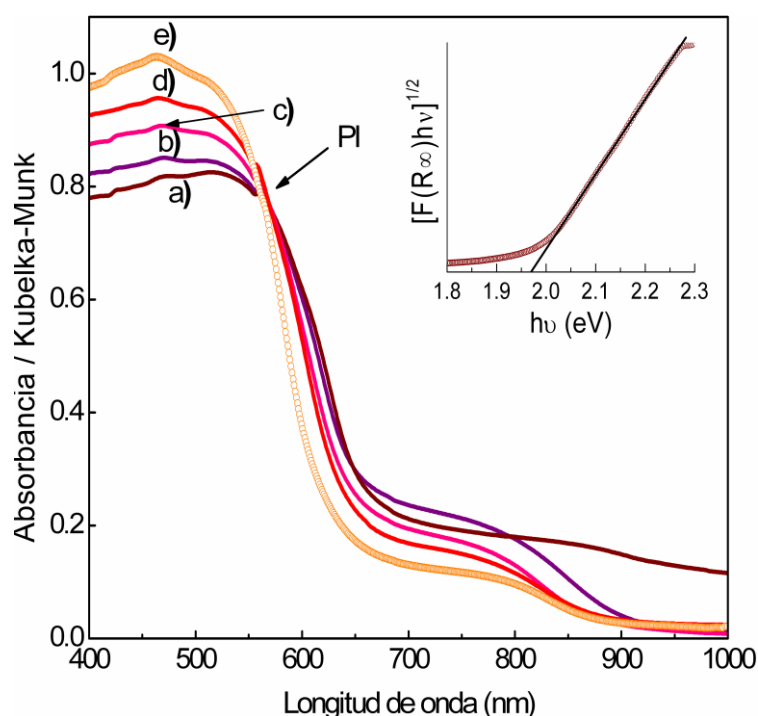


Figura 3.3. Espectros de reflecta difusa (Kubelka-Munk) de a) Ag_3SbS_3 , b) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.28}\text{Sb}_{0.72}\text{S}_3$, c) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}\text{S}_3$, d) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.78}\text{Sb}_{0.22}\text{S}_3$ y e) Ag_3AsS_3 . El recuadro muestra una representación esquemática del método para determinar la brecha de energía prohibida. PI: punto isobéptico.

De acuerdo a los datos de la literatura⁶⁰ la transferencia de carga en tioantimonitos similares a los estudiados aquí ocurre principalmente del S²⁻ hacia el catión metálico; sin embargo, con el propósito de diferenciar el sulfuro de cada sólido puede considerarse al anión completo ZS_3^{3-} . Esto tiene sentido pues según los valores de electronegatividad de Pauling para el As, Sb y S que son 2.18, 2.05 y 2.58 respectivamente, indican que una mayor transferencia de carga ocurre del As al S en el grupo AsS_3^{3-} con respecto al SbS_3^{3-} (ver más abajo).⁶¹ Con el cambio en la composición de los sólidos se presentan variaciones en la intensidad de las bandas espectrales (Figura 3.3). En los dicalcogenuros isoestructurales de cobre la absorbancia disminuye en el siguiente orden: $CuS_2 > CuSe_2 > CuTe_2$.^{62,63} Tales variaciones son explicadas por el aumento en el carácter covalente del enlace Cu–Y (Y: S, Se, Te). En estos compuestos la fuerza del enlace covalente aumenta con el tamaño, y por tanto con la polarizabilidad, de los aniones.⁶³ Así, la disminución progresiva de la absorbancia, en la región donde se presenta la banda LMCT, puede atribuirse a un mayor carácter covalente del enlace As–S (Figura 3.3e) con respecto al enlace Sb–S (Figura 3.3a). Ciertamente la polarizabilidad del anión (S²⁻) es mayor cuando el catión trivalente de menor tamaño (As³⁺) distorsiona la nube electrónica del S²⁻, por lo que el enlace covalente As–S es más fuerte. Además, los grandes orbitales del Sb llevan a una menor interpenetración con los orbitales atómicos del S. Así, en los grupos piramidales la distancia interatómica As–S (2.25 Å) es menor que la distancia Sb–S (2.44 Å).⁶⁴ Consecuentemente, el As es más suave que el Sb de acuerdo a la clasificación del principio de los ácidos y bases duros y blandos (HSAB).^{24,65}

Las energías de brecha prohibida de la serie Ag_3AsS_3 – Ag_3SbS_3 fueron obtenidas mediante la medición de los espectros de reflectancia difusa.⁵⁸ El recuadro de la Figura 3.3 muestra un gráfico de la función modificada de Kubelka-Munk $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$ versus la energía del fotón incidente $h\nu$, como se requiere para determinar la brecha de energía de una transición indirecta permitida entre bandas.^{35,37b,66} Las energías de brecha prohibida de las sulfosales, obtenidas con este procedimiento se presentan en la Tabla 3.1. Las brechas de energía determinados para el Ag_3AsS_3 (2.14 eV) y el Ag_3SbS_3 (1.97 eV) son similares a aquéllas reportados en la literatura, (2.11, 2.13) eV y (1.93, 2.01) eV a temperatura ambiente, respectivamente.^{39,67} Las brechas de energía se incrementan de manera no lineal con el aumento en el contenido de As (Figura 3.4).

De acuerdo a Platonov y Mozgova,³⁹ en sulfosales que son isoestructurales, la amplitud de la brecha de energía está relacionada a diferencias en la estructura

electrónica y el número atómico de los elementos que forman al cristal. Así, la brecha de energía de la serie $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ aumenta con la disminución del número atómico y la proporción del pnicoógeno (Tabla 3.1, Figura 3.4). Los potenciales de banda plana fueron determinados con el propósito de saber si el incremento en las energías de brecha está relacionado con un corrimiento del borde de la banda de valencia o de conducción.

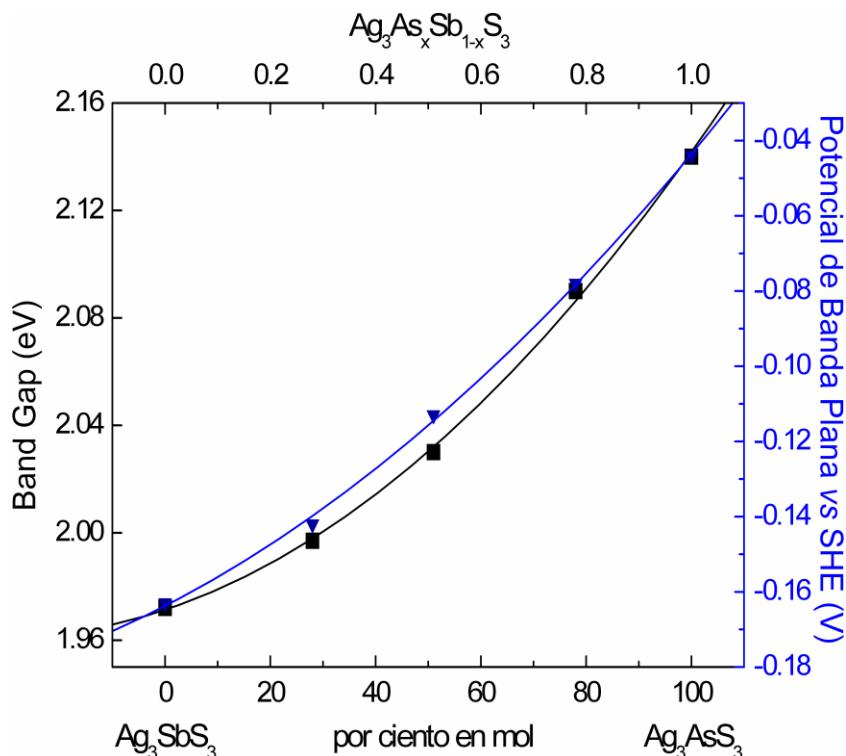


Figura 3.4. Energías de brecha prohibida (determinados ópticamente) \square y potenciales de banda plana (determinados electroquímicamente) \blacktriangledown de la serie de sulfosales $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$. SHE: electrodo estándar de hidrógeno.

3.3 Estudios electroquímicos

3.3.1. Propiedades electroquímicas de los semiconductores $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$

Cuando se establece un contacto semiconductor/electrolito, los electrones son transferidos a través de la interfase hasta que los potenciales electroquímicos, μ' , se igualan en ambas fases. De esta manera, el potencial electroquímico de los electrones en el semiconductor es igual al nivel de Fermi, E_F , generando una diferencia de potenciales de Galvani entre el semiconductor y el electrolito, diferencia que a su vez, genera una capacitancia del espacio carga, C_{sc} , en el semiconductor. Por tanto, los bordes de las bandas de valencia y de conducción se curvan, de tal manera que una

barrera de potencial se crea contra la transferencia de los electrones a través de la interfase.⁶⁸ Como resultado, las energías de los bordes de las bandas de valencia (E_{Vs}) y de conducción (E_{Cs}) se desvían de sus valores en el interior del sólido (E_V y E_C). La diferencia entre las energías E_{Cs} y E_C o E_V y E_{Vs} se conoce como el doblamiento de la banda, E_V (Figura 3.5).⁶⁹ El espesor de la capa del espacio carga depende del doblamiento de la banda y, principalmente, de la conductividad del semiconductor. Por el lado de la solución, la doble capa de Helmholtz se debe a la adsorción de iones sobre la superficie del semiconductor para compensar la carga. Así, la capa de Helmholtz genera una caída de potencial adicional dentro del espacio carga del semiconductor, que el doblamiento de la banda compensa para que la transferencia electrónica a través de la interfase sea igual a cero en el equilibrio.⁶⁹

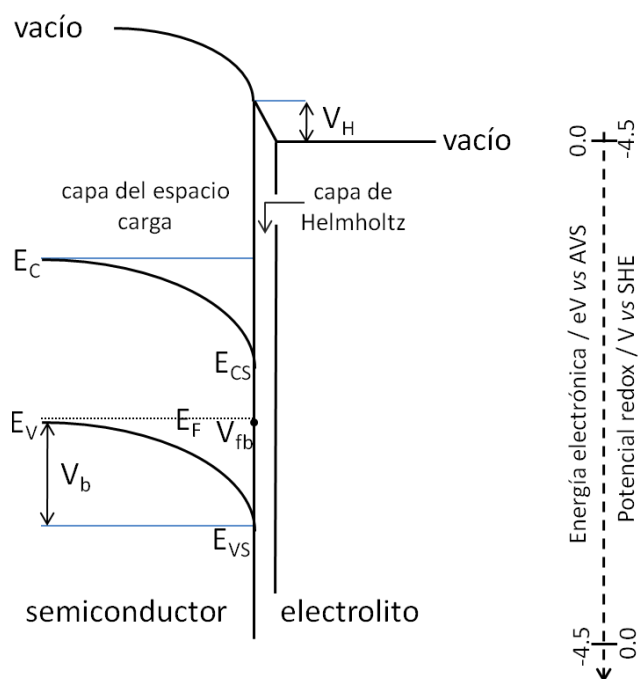


Figura 3.5. Posición de los niveles de energía en la interfase de un semiconductor tipo p y un electrolito acuoso contra la escala de energía del vacío absoluto (AVS) y con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Posición del borde de la banda de conducción y del borde la banda de valencia en el interior del sólido (E_C y E_V) y en la interfase (E_{Cs} y E_{Vs}). V_b : doblamiento de la banda, V_{fb} : potencial de banda plana, V_H : caída de potencial de la capa de Helmholtz, E_F : nivel de Fermi.

La capacitancia de la interfase semiconductor/electrolito, C , posee al menos dos contribuciones de capacitancia en serie, por una parte la doble capa de Helmholtz, C_{dl} , y por el otro la capacitancia del espacio carga, C_{sc} . Estas capacitancias pueden ser determinadas por medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Si los

espectros de EIS de la interfase son obtenidos en la región de potencial en donde no existe corriente faradaica (no hay transformaciones electroquímicas), la impedancia de la interfase está determinada por el recíproco de la capacitancia. La capacitancia C_{sc} es una función del potencial de electrodo, V . La relación entre la capacitancia y el potencial es descrita por la ecuación Mott-Schottky

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e_0 N_{cc}} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e_0} \right) \quad (3.2)$$

donde N_{cc} es la densidad de portadores de carga (donador o aceptor), ϵ y ϵ_0 son las permitividades eléctricas relativa y del vacío, e_0 es la carga del electrón, y k_B es la constante de Boltzmann. Elaborando un gráfico $1/C_{sc}^2$ en función del potencial, una dependencia lineal es esperada (Figura 3.6). La extrapolación de la dependencia lineal $1/C_{sc}^2 = 0$ da el potencial $V_{fb} + k_B T/e_0$. Comúnmente $k_B T/e_0$ puede ser despreciado, de manera que

$$V_{fb} - \frac{k_B T}{e_0} \approx V_{fb} \quad (3.3)$$

Por lo tanto, el potencial de banda plana es una cantidad medible que es esencial para vincular los niveles de energía del semiconductor y el electrolito. Un análisis de Mott-Schottky de las sulfosales Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 fue realizado usando EIS. La pendiente negativa en las curvas de Mott-Schottky indica un comportamiento semiconductor tipo p para toda la serie Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 (Figura 3.6). Estos resultados corroboran

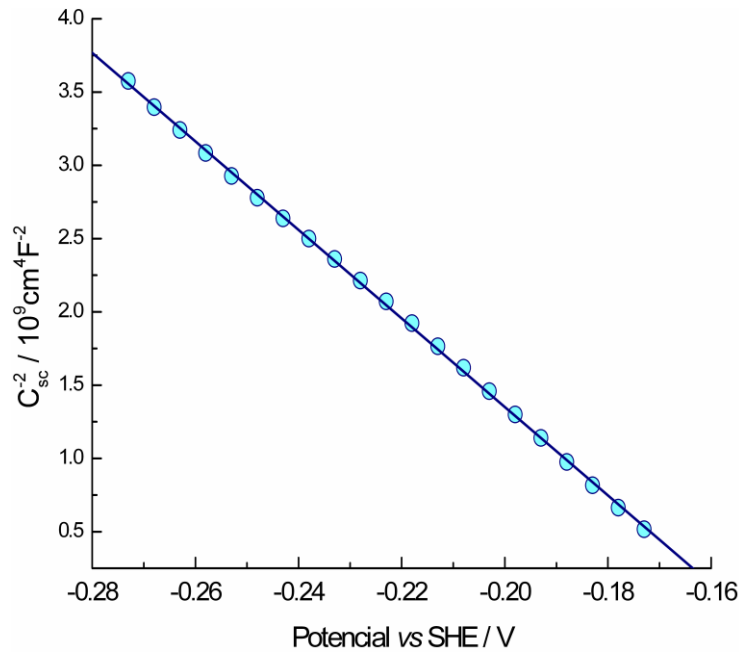


Figura 3.6. Gráfico representativo de Mott-Schottky de p - Ag_3SbS_3 . Capacitancia medida en KCN 0.02 M sobre la superficie de un PIGE.

los datos termoeléctricos de Telkes,⁷⁰ los cuales indican que los especímenes naturales de Ag_3SbS_3 son semiconductores tipo p . Es probable que un ligero exceso de S (una impureza aceptora), durante la formación de las sulfosales rubí (en el laboratorio o en la naturaleza), cree portadores de carga positivos (huecos en la banda de valencia). Los potenciales de banda plana (Tabla 3.2) cambian hacia potenciales menos negativos con el aumento en la cantidad de As en la serie Ag_3AsS_3 – Ag_3SbS_3 (Figura 3.4).

Tabla 3.2. Datos termodinámicos para la serie Ag_3AsS_3 – Ag_3SbS_3 obtenidos sobre un electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE).

Muestra	Potencial de Banda Plana ^[a] [V vs. SHE]	Potencial Formal de Reducción ^[b] [V vs. SHE]	Potencial a Circuito Abierto (OCP) ^[c] [V vs. SHE]
Ag_3AsS_3	-0.044 ± 0.005	-0.951 ± 0.007	-0.212 ± 0.003
$\text{Ag}_3\text{As}_{0.78}\text{Sb}_{0.22}\text{S}_3$	-0.078 ± 0.006	-0.964 ± 0.006	-0.221 ± 0.004
$\text{Ag}_3\text{As}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}\text{S}_3$	-0.113 ± 0.008	-0.975 ± 0.006	-0.239 ± 0.004
$\text{Ag}_3\text{As}_{0.28}\text{Sb}_{0.72}\text{S}_3$	-0.142 ± 0.005	-0.986 ± 0.005	-0.252 ± 0.003
Ag_3SbS_3	-0.163 ± 0.006	-0.996 ± 0.005	-0.274 ± 0.003

[a] Valores determinados de gráficos de Mott-Schottky. [b] Determinaciones realizadas de acuerdo a la ref. [49a,b]. [c] Valor promedio de cinco medidas independientes.

3.3.2. Las posiciones energéticas de los bordes de las bandas

Los estados aceptores tipo p se encuentran justo arriba de la parte alta de banda de valencia (Figura 3.5). En un semiconductor tipo p , el nivel de energía aceptor corresponde al potencial de banda plana. De esta manera, la posición relativa de la banda de valencia fue estimada. Debido a que las medidas fueron realizadas en cianuro, a un pH diferente del punto de carga cero, los potenciales de banda plana (Tabla 3.2) contienen la contribución del doblamiento de la banda por la capa de Helmholtz.⁷¹ Sin embargo, debido a la similitud de las sulfosales estudiadas el doblamiento de la banda de valencia puede ser considerado similar. Asumiendo que los potenciales de banda plana cambian del mismo modo que el borde de la banda de valencia, la posición relativa del borde de la banda de conducción puede ser obtenida restando la energía de la brecha prohibida al potencial de banda plana. En la Figura 3.7 se muestra la posición relativa del borde de las bandas. El corrimiento en la banda de valencia es más grande que en la banda de conducción con el cambio en la composición. Así, al incrementar el contenido de As el borde de la banda de valencia se desplaza anódicamente, mientras el borde de la banda de conducción cambia catódicamente, pero en menor medida. Por otra parte, el enlace químico Z–S tiene un carácter predominantemente covalente. Sin embargo, la presencia de Sb en los grupos SbS_3^{3-} ocasiona un cierto carácter metálico

en el enlace Sb–S, lo que puede ocasionar un ensanchamiento de la banda de valencia y por tanto, una disminución de la energía de brecha prohibida (Figura 3.7).

3.3.3 Electrodo basado en carbono para estudiar la reactividad de sulfosales

El comportamiento electroquímico de sólidos pulverizados en la superficie de diferentes electrodos puede ser idéntico o considerablemente diferente.^{72,73} La reactividad superficial de los minerales sulfurados ha sido estudiada desde finales de los

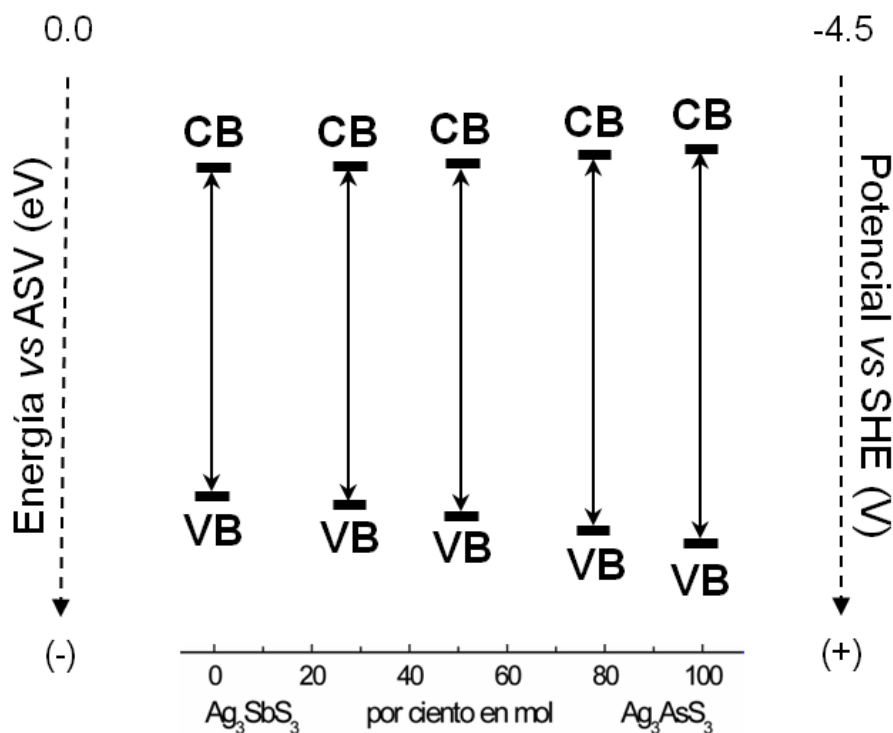


Figura 3.7. Representación esquemática de las posiciones relativas de los bordes de las bandas (orbitales frontera) de la serie de sulfosales Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 . CB: banda de conducción, VB: banda de valencia, AVS: escala de energía del vacío absoluto, SHE: electrodo estándar de hidrógeno.

años setenta con electrodos de pasta de carbono (CPE).⁷⁴ Una década más tarde fue introducido el electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE) para el estudio de minerales.⁷⁵ En lo que respecta a los CPEs, son tradicionalmente compuestos de polvo de grafito mezclado con aceite de silicón o nujol. Las partículas del sólido a ser estudiadas se añaden a la pasta de carbono formando un electrodo electroactivo de pasta de carbono (CPEE). Así, el sólido electroactivo es distribuido uniformemente en el volumen del CPE, de tal manera que el sólido es inmerso en una pasta de carbono. En el caso del PIGE, el sólido electroactivo es transferido a la superficie suave del

electrodo inmovilizándolo mecánicamente por abrasión, sin requerir de aglutinantes (aceites). Debido a que este método fue concebido con fines analíticos, sólo se requiere de micro cantidades de las partículas sólidas a estudiar. Aun cuando la sustancia sea preparada cuidadosamente la distribución en la superficie no es uniforme.

Con el propósito de comparar el grado de reactividad en cianuro para la reducción (Sección 3.3.5) y la oxidación (Sección 3.3.6) de las partículas sulfurosas sintetizadas, su comportamiento electroquímico se evaluó con ambos tipos de electrodo. En primer lugar, los sólidos fueron dispersados de manera homogénea en los electrodos de pasta en la misma proporción en mol (3×10^{-4} mol del sólido electroactivo por 1 g de pasta de carbono). Un buen comportamiento es observado en la reducción de las partículas estudiadas en los CPEEs (Figura 3.11), la reducción de cada sólido de la serie Ag_3AsS_3 – Ag_3SbS_3 sucede en un solo y bien definido pico (Figura 3.8). Esto se debe a la cantidad limitada de los sólidos sobre la superficie de los electrodos. Debido a que la cantidad de muestra tiene una influencia en el potencial de pico (Figura 3.9) y la técnica abrasiva es la menos laboriosa para su preparación, los potenciales formales de reducción para las sulfosales (Sección 3.3.4) fueron determinados en la superficie de un PIGE, con una técnica de pulso diferencial (Figura 3.8). En el caso de la oxidación,

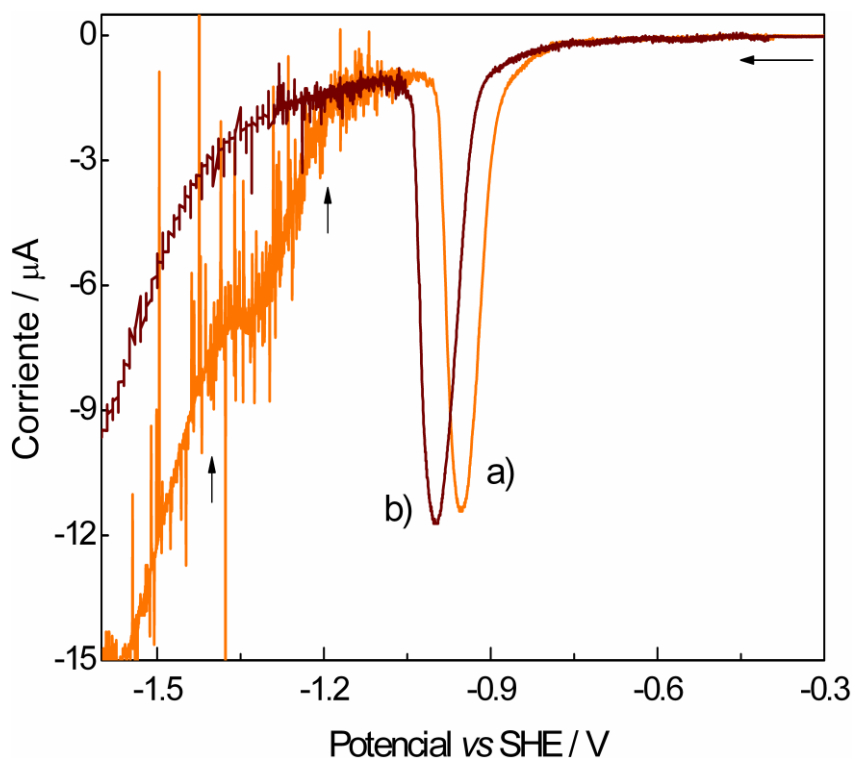


Figura 3.8. Voltamperogramas de pulso diferencial catódicos obtenidos en KCN 0.02 M de partículas de a) Ag_3AsS_3 y b) Ag_3SbS_3 inmovilizadas en la superficie de un electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE).

debido a la mayor sensibilidad obtenida con el PIGE en comparación con el CPEE,⁷⁶ el primer electrodo fue utilizado. Sin embargo, debido a que la cantidad absoluta del material electroactivo transferida al PIGE no puede ser estrictamente controlada, los estudios de oxidación se llevaron a cabo cubriendo totalmente la superficie del PIGE con las micropartículas de cada muestra. A causa de las propiedades refractarias de estos compuestos en cianuro se obtienen bajas corrientes, lo que hace conveniente llevar el estudio de oxidación de este modo (ver la Sección 3.3.6).

3.3.4 Los bordes de las bandas y la reactividad electroquímica

De acuerdo a la teoría de los orbitales frontera, la oxidación de una especie química molecular ocurre por la remoción del electrón que se encuentra en el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y la reducción por la adición de un electrón en el orbital más bajo desocupado (LUMO).^{77a,b} Debido a las interacciones cooperativas de los átomos en un sólido, la estructura electrónica de un sólido es discutida en términos de bandas de energía, las cuales están construidas a partir de orbitales atómicos de los átomos individuales. Los niveles de energía más alto y más bajo de una banda son referidos como los bordes de las bandas. Por lo que la reactividad electroquímica de un semiconductor puede ser discutida a través de la posición energética de los bordes de la banda de valencia (VB) llena y la banda de conducción (CB) vacía. Dentro de la CB sólo los procesos catódicos son influenciados por el potencial aplicado vía una transferencia electrónica.⁷⁸ Así, el cambio en la posición de la CB de las sulfosales estudiadas puede estar relacionado con sus potenciales de reducción correspondientes. Por lo tanto, los potenciales formales (condicionales) de la serie Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 fueron determinados (ver la Tabla 3.2 y la Figura 3.4). Las medidas de los potenciales formales fueron obtenidas por una técnica de pulso diferencial (DPV) utilizando voltamperometría de redisolución abrasiva (AbrSV), de acuerdo al método desarrollado por Scholz y col.^{49a,b}

Debido a que los estados más bajos desocupados en la CB consisten de los orbitales $5s$ Ag ,³⁵ el proceso de transferencia electrónica (Figura 3.8) involucra la reducción de Ag^+ y la liberación de los tioaniones, ZS_3^{3-} , de la estructura de la sulfosal hacia la solución. De acuerdo con F. Scholz^{49a} y considerando que los iones ZS_3^{3-} son estables en soluciones alcalinas,^{79,80} la Ec. (3.2) describe la reducción de la sulfosal.



donde Z puede ser As o Sb. La cantidad de muestra que es sujeta a la AbrSV tiene una influencia en el potencial de pico. Para eliminar esta influencia fue utilizada la

dependencia lineal entre el potencial de pico y la cantidad de carga consumida (Figura 3.9).^{49b} Para ello, se integró cada pico voltamperométrico (Figura 3.8) y se dividió el área obtenida entre la velocidad de barrido, para así obtener la carga consumida en la reacción de electrodo [Ec. (3.3)]. De acuerdo al primer principio de Faraday de la electrólisis, la carga es directamente proporcional a la cantidad del compuesto que reacciona:

$$Q = zFn \quad (3.3)$$

donde Q es la carga, z es el número de electrones involucrados en la reacción de electrodo, F es la constante de Faraday ($96,845 \text{ Cmol}^{-1}$) y n es la cantidad de sustancia (mol) del compuesto reaccionante. Las mediciones fueron extrapoladas usando los potenciales de pico para la carga extrapolada a cero (ver Tabla 3.2 y Figura 3.9).^{49b}

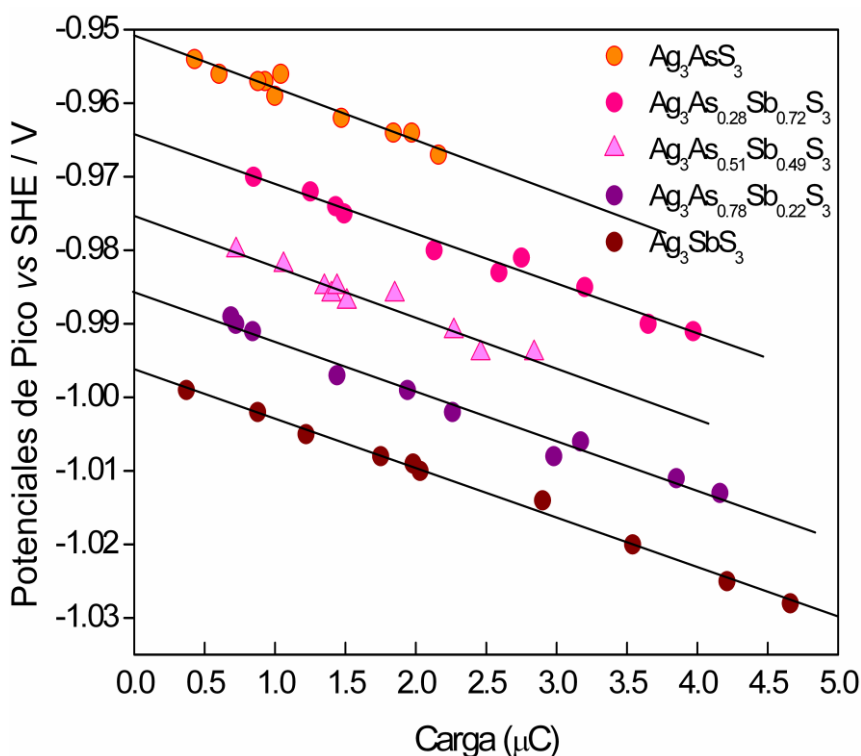


Figura 3.9. Potenciales de pico catódico de la serie $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ (indicados en la figura) en función de la carga consumida en la reacción electroquímica.

Las Figuras 3.9 y 3.10a muestran que se requiere una menor energía para la reducción de las sulfosales al aumentar el contenido de As. De tal manera que los potenciales formales de la serie $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ son una función no lineal de la composición. Ciertamente, los puntos de la Figura 3.10a pueden utilizarse como una curva de calibración para determinar la composición de minerales de la serie $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$.

Por otra parte, el orden seguido en la reducción de plata de las sulfosales es el orden de reducción esperado al analizar la banda de transferencia de carga LMCT (Sección 3.2). Debido a que la transición LMCT involucra la reducción de la especie metálica, es de predecirse que la mayor transferencia de carga de los grupos piramidales AsS_3^{3-} a la Ag^+ , con respecto a los grupos SbS_3^{3-} , sea un reflejo de la facilidad para reducir a la Ag^+ en la Ag_3AsS_3 . Sin embargo, la energía libre necesaria para añadir electrones ($\Delta G = -zFE$) en los estados electrónicos más bajos desocupados está relacionada, de manera directa, con la posición relativa del borde de la CB. Po esto, la diferencia que hay entre los potenciales formales (0.045 V) y los bordes de la CB (0.051 V) de la Ag_3AsS_3 y la Ag_3SbS_3 es muy similar (Figura 3.10). El papel de la banda de valencia en la oxidación de las sulfosales es discutido en la Sección 3.3.6.

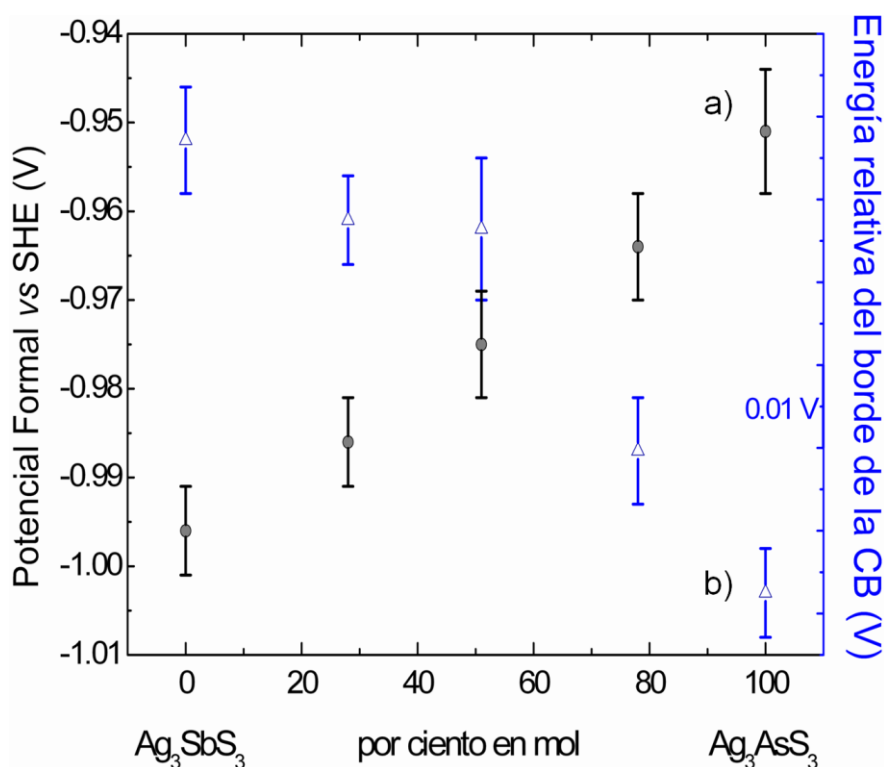


Figura 3.10. a) Potenciales formales de reducción (●) y b) posiciones energéticas del borde de la banda de conducción (Δ) para la serie Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 . La posición relativa del borde de la banda de conducción (CB) fue obtenida restando la energía de brecha prohibida (E_g) a los potenciales de banda plana (V_{fb}).

3.3.5 Polarización catódica potenciodinámica

Debido a que las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 pueden ser sintetizadas a partir de cantidades estequiométricas de Ag_2S (acantita o argentita) y As_2S_3 (oropimente) o Sb_2S_3 (estibina), estas sulfosales son consideradas una mezcla de dos sulfuros.^{81,82} Así, la proustita es también designada como $3\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$ mientras que la pirargirita como $3\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$. De esta manera, Elorza-Rodríguez y col.⁸³ sugieren que la reactividad de estas sulfosales en cianuro es una combinación de la reactividad de los sulfuros de los que se forman. Sin embargo, la reactividad de un sólido no es la misma que la reactividad de las moléculas.²¹ Con el propósito de comparar la reactividad de las sulfosales estudiadas, conocer la carga involucrada en el proceso de reducción de los sólidos, e investigar si su reactividad puede estar o no relacionada a la reactividad de los sulfuros binarios correspondientes, las sulfosales Ag_3AsS_3 – Ag_3SbS_3 y los sulfuros α - Ag_2S , As_2S_3 y Sb_2S_3 fueron dispersados en electrodos de pasta de carbono (CPEs). Ciertamente, la reducción de las sulfosales utilizando un PIGE ha sido descrita en la sección 3.3.4; sin embargo, por las razones expuestas en la sección 3.3.3 se presenta el estudio con CPEEs. Las curvas de polarización iniciando el barrido hacia potenciales negativos (catódicos) son mostradas en la Figura 3.11. La corriente de fondo de un

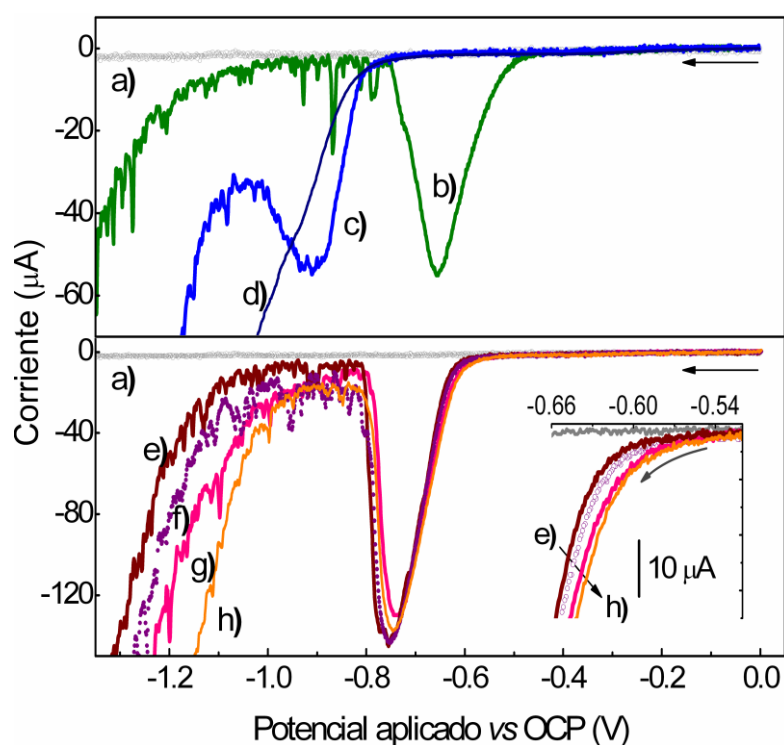


Figura 3.11. Polarización catódica (1 mVs^{-1}) obtenida en KCN 0.02 M sobre a) un CPE y b) CPEE conteniendo diferentes sólidos dispersados: b) α - Ag_2S , c) Sb_2S_3 , d) As_2S_3 , e) Ag_3SbS_3 , f) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.28}\text{Sb}_{0.72}\text{S}_3$, g) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.78}\text{Sb}_{0.22}\text{S}_3$ y h) Ag_3AsS_3 . OCP: potencial a circuito abierto.

CPE sin material electroactivo es muy pequeña en el intervalo de potencial estudiado (Figura 3.11a), comparado con las corrientes obtenidas de la polarización de los electrodos electroactivos de pasta de carbono (CPEEs). Solamente un pico es asociado con la reducción de cada muestra (Figura 3.11b-h). En el caso de los sulfuros, los cationes son reducidos al estado elemental. Así, la energía para reducir a los cationes en los sulfuros se incrementa en el siguiente orden: $\alpha\text{-Ag}_2\text{S} \ll \text{As}_2\text{S}_3 \approx \text{Sb}_2\text{S}_3$.

La reacción de evolución de hidrógeno (HER o electrólisis del medio acuoso) se produce cuando la polarización es extrema sobre los productos de reducción del $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ y el Sb_2S_3 (Figura 3.11b,c), mientras que el pico de reducción del As_2S_3 es traslapado por la curva de la HER (Figura 3.11d). El comportamiento electroquímico de la serie de sulfosales es similar; sin embargo, la diferencia principal es el desplazamiento de la HER como una función de la composición (Figura 3.11e-h). Esta diferencia se debe a que la HER ocurre no sólo sobre la Ag reducida [Ec. (3.2)], sino también en la interfase que contiene a las especies de As o Sb producidas en el proceso de reducción. Las corrientes catódicas de las sulfosales también se desplazan como una función de la composición (ver la Sección 3.3.4). Además, la carga asociada a los picos catódicos del sulfuro $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ y la sulfosales $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ son proporcionales a la estequiometría de la plata en cada sólido (Figura 3.11). Por último, la diferente energía para realizar los procesos de reducción de los minerales sulfurosos estudiados (Figura 3.11), indica que la reactividad del Ag_3AsS_3 y el Ag_3SbS_3 no son una combinación de la reactividad de los sulfuros de los que se pueden formar. Por lo tanto, la estructura del sólido es esencial para su reactividad.

3.3.6 Polarización anódica potenciodinámica

Una explicación de la reactividad de la disolución anódica de las sulfosales, en términos de la estructura electrónica del semiconductor, puede ser expuesta con el propósito de saber ¿cuál es la causa de la falta de reactividad de la serie $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ en cianuro? En los sólidos semiconductores aquí estudiados, la disolución anódica ocurre por inyección de huecos en la VB.⁷⁸ Los huecos pueden ser suministrados por un agente oxidante o por el electrodo, controlando la energía libre (ΔG) de la reacción, removiendo los electrones de los más altos niveles en la VB; mientras el semiconductor se oxida. De esta manera, la causa por la que algunas veces no es posible determinar el HOMO en sistemas moleculares, utilizando voltamperometría, se debe a que en varios sistemas químicos, no sólo el último electrón y en el más alto nivel ocupado es

removido durante el proceso de oxidación. Los electrones cercanos en energía al HOMO también pueden ser removidos. La parte alta de la VB de las sulfosales aquí estudiadas tiene una alta densidad de estados;³⁵ y además, esta parte tiene una estructura electrónica más compleja que la parte baja de la CB. Así, en contraste con el comportamiento catódico de las sulfosales (Figura 3.8), los procesos anódicos son complejos (Figura 3.12a-d). Consecuentemente, en el intervalo de potencial entre 0 y 1.2 V (*vs* OCP) se observan varios procesos de oxidación.

De acuerdo con la [Ec. (3.3)], la cantidad de sustancia que participa en la reacción de oxidación aumenta entre mayor es la cantidad de Sb en la serie Ag_3AsS_3 – Ag_3SbS_3 (Figura 3.12a-d). En las sulfosales estudiadas el pnícógeno Z (Z: As o Sb) está fuertemente enlazado a la especie química de azufre por un enlace covalente fuerte debido a la compartición de los orbitales 3p S y 4p As o 5p Sb.³⁵ El mayor carácter covalente del As en los enlaces Z–S, que mantienen unidos a los grupos piramidales AsS_3^{3-} , le confiere una mayor estabilidad al Ag_3AsS_3 durante la oxidación. De esta manera, la mayor fuerza del enlace As–S está asociada a enlaces S–Ag–S' más débiles en el Ag_3AsS_3 con respecto al Ag_3SbS_3 , en una especie de efecto trans.⁸⁴ Esto

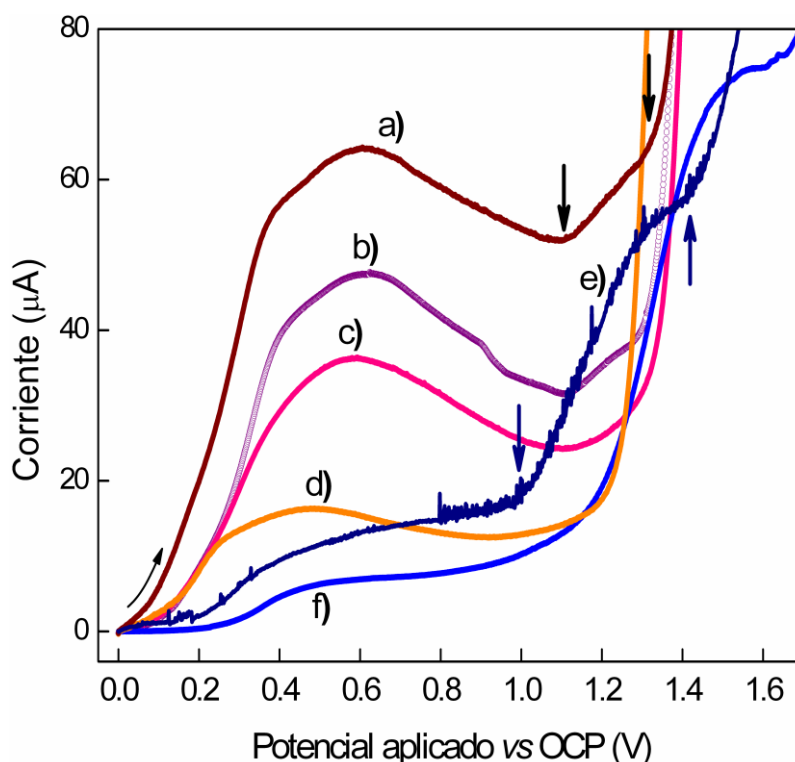


Figura 3.12. Polarización anódica (1 mVs^{-1}) obtenida en KCN 0.02 M sobre la superficie de un PIGE conteniendo diferentes sólidos inmovilizados: a) Ag_3SbS_3 , b) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.28}\text{Sb}_{0.72}\text{S}_3$, c) $\text{Ag}_3\text{As}_{0.78}\text{Sb}_{0.22}\text{S}_3$, d) Ag_3AsS_3 , e) Sb_2S_3 y f) As_2S_3 .

también explica por qué se requiere una menor energía para reducir a las especies de Ag en el Ag_3AsS_3 que en el Ag_3SbS_3 , por el efecto contrario (Sección 3.3.4).

El carácter metálico del Sb^{3+} , y por consiguiente del enlace Sb–S, también está asociado a una menor energía para realizar el proceso de oxidación en el Ag_3SbS_3 con respecto al Ag_3AsS_3 . Así, el Ag_3SbS_3 presenta un proceso de oxidación adicional que no aparece en la curva de polarización del Ag_3AsS_3 . Esta señal es mejor observada a potenciales mayores que 1.1 V (Figura 3.12a). En las soluciones sólidas $\text{Ag}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_3$ esta señal decrece con la disminución en el contenido de Sb. Además, una señal con características similares se presenta en el intervalo de potencial investigado para el compuesto Sb_2S_3 (Figura 3.12e), indicando en suma que el Sb^{3+} es oxidado a Sb^{5+} . Mientras que la oxidación de As^{3+} a As^{5+} ocurre a potenciales mayores en el Ag_3AsS_3 (Figura 3.12d) y el oropimente (Figura 3.12f). La comparación entre la reactividad del Sb_2S_3 y el Ag_3SbS_3 , así como entre el As_2S_3 y el Ag_3AsS_3 , puede realizarse debido a que todos estos minerales sulfurosos tienen en común a las unidades estructurales ZS_3^{3-} .

La información sobre la menor energía para oxidar al Ag_3SbS_3 con respecto al Ag_3AsS_3 está contenida en los valores del potencial a circuito abierto, OCP (Tabla 3.2). El OCP de un mineral es una medida del nivel de Fermi, o el potencial electroquímico de los electrones en el sólido.⁸⁵ Como los sólidos estudiados son semiconductores tipo *p* el nivel de Fermi se encuentra arriba del borde de la BV.⁶⁸ Por lo tanto, la energía de la parte alta de la VB del Ag_3SbS_3 (formada por los estados electrónicos de los grupos SbS_3^{3-}) se encuentra a una menor energía de unión electrónica (a potenciales menos anódicos) que la sulfosal Ag_3AsS_3 (Figura 3.4). Así los valores del OCP más negativos en el Ag_3SbS_3 indican que es más fácilmente oxidable que el Ag_3AsS_3 ; mientras que los valores menos negativos del Ag_3AsS_3 indican que éste es más fácilmente reducible que el Ag_3AsS_3 .

A pesar que los átomos de Ag ocupan sólo la mitad de los sitios *C* entre las pirámides³³ $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$ y consecuentemente podrían difundir a través del sólido para lixiviarse fácilmente, esto no sucede. Sin embargo, ya que la unión química es fuerte entre los átomos distribuidos piramidalmente en los grupos $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$, y sus estados electrónicos están directamente relacionados con la reacción de transferencia de huecos en la banda de valencia, las subestructuras $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$ son las responsables de la falta de reactividad para que se lleve a cabo la disolución oxidativa en cianuro.

Finalmente, en la Figura 3.13 se muestra una comparación de la reactividad en KCN 0.2 M de una muestra sintética y un espécimen natural de Ag_3SbS_3 . Aunque el

OCP difiere un poco en cada una de las interfases $\text{Ag}_3\text{SbS}_3/\text{KCN } 0.2 \text{ M}$, la reactividad es en general muy similar entre una y otra muestra. Por lo tanto, la reactividad de la sulfosal sintética es comparable con la de una muestra natural. Esto se debe al método elegido para realizar la síntesis y a las similitudes en las características físicas de las muestras (sólidos pulverizados), pero principalmente a que se trata de sólidos con similar estructura cristalina. Los minerales naturales pertenecientes a la serie $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$ pueden tener impurezas de Cu y Hg que sustituyen a la Ag;^{15,86} sin embargo estas se llegan a encontrar en cantidades traza y su influencia en la reactividad no debe ser significativa, ya que la sustitución isomórfica ocurre con elementos del mismo estado de oxidación.

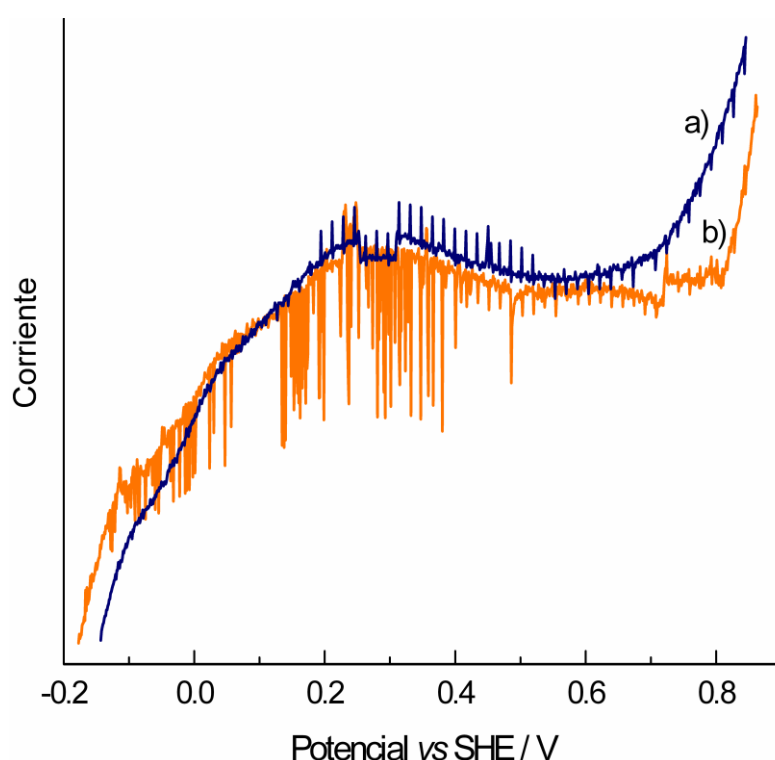


Figura 3.13. Polarización anódica (1 mVs^{-1}) de a) un espécimen sintético y b) un espécimen natural de Ag_3SbS_3 obtenida en $\text{KCN } 0.2 \text{ M}$ sobre la superficie de un PIGE. Para fines comparativos las curvas fueron normalizadas.

Capítulo 4

Mejorando la disolución de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3

La química es una.
A.M. Meléndez

The task is,
not so much to see what no one has yet seen;
but to think what nobody has yet thought,
about that which everybody sees.
Erwin Schrödinger en *What is Life?* (1944)

Strange to say,
the sulfur atom has six hands
but sometimes uses only two,
the others seemingly being clasped
together in pairs.
Cyril G. Hopkins en *The Story of the Soil* (1910).

Resumen

Con el propósito de comprobar que la capacidad polarizante del pnícógeno (As^{3+} o Sb^{3+}) en las sulfosales puede ser útil para mejorar su disolución, polarizando los iones hidroxilo de la solución, se realizaron reacciones de los sólidos Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en KOH 1.0 M en presencia y en ausencia de KCN 0.2 M, utilizando como referencia una solución KCN 0.2 M a la cual no se le agregó KOH . Los residuos de estas tres lixiviaciones (KCN 0.2 M, KCN 0.2 M + KOH 1.0 M y KOH 1.0 M) se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis químico elemental por espectroscopía de energías dispersadas de rayos X (EDS), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, voltamperometría de barrido lineal (LSV) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Por otra parte, se determinó por absorción atómica la cantidad de As, Sb y Ag de las soluciones lixiviadas. Las propiedades químicas del azufre y principalmente del pnícógeno tienen un papel importante en el proceso de disolución.

4.1 Justificación teórico-experimental de la alternativa para la disolución

La dificultad para disolver sulfosales Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 está relacionada con la existencia de las subestructuras $(\text{As},\text{Sb})\text{S}_3^{3-}$. Sobre este conocimiento se pueden plantear alternativas para aumentar la reactividad de las sulfosales estudiadas. En este sentido, se puede optar por alguna de las siguientes propuestas: 1) sustituir el agente oxidante convencional (O_2) por uno de mayor poder oxidante, 2) disolver químicamente a los grupos $(\text{As},\text{Sb})\text{S}_3^{3-}$ mientras se lleva a cabo la cianuración, o 3) realizar una disolución química antes de realizar el proceso con cianuro y oxígeno. Otras alternativas pueden consistir en pretratamientos físicos de las partículas sólidas (activación mecánica).

Utilizar compuestos de plomo [PbO , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] para aumentar la extracción de plata durante la cianuración y que los iones Pb^{2+} remueven los iones S^{2-} del Ag_2S es casi tan antiguo como el proceso de cianuración.⁹ Recientemente se publicó que los iones Pb^{2+} forman un par redox sobre las partículas de pirargirita y estefanita (Ag_5SbS_4), favoreciendo la oxidación de estos minerales de plata, y que los iones Pb^{2+} inhiben la formación de polisulfuros (S_n^{2-}) favoreciendo la oxidación de acantita (α - Ag_2S).⁷ Por otra parte, en años recientes, el Centro Canadiense de Tecnología de Minerales y Energía (CANMET) desarrolló una tecnología que disminuye el consumo de cianuro para extraer oro y plata.⁸⁷ Con esta tecnología las partículas de Ag_3SbS_3 muestran superficies más oxidadas en relación con las superficies lixiviadas con el proceso convencional de cianuración.⁸⁸ Aunque esta tecnología muestra que es posible disolver sulfosales de plata en medios oxidantes más enérgicos, llevar una empresa de esta índole consistiría en probar diferentes lixiviantes (sobre una cierta base) hasta obtener resultados favorables, lo cual implica invertir mucho tiempo, esfuerzo y emplear una considerable cantidad de dinero y recursos. Además, por esta vía no se asegura alcanzar el objetivo deseado y la idea es utilizar cada vez más el método científico, con el propósito de diseñar nuevas estrategias de disolución de minerales.

Las opciones 2) y 3) que tratan sobre la disolución de los grupos piramidales $(\text{As},\text{Sb})\text{S}_3^{3-}$ pueden ser viables, ya que se pueden aprovechar las propiedades polarizantes de los cationes As^{3+} y Sb^{3+} para debilitar a los grupos piramidales y disolverlos. Para ello se necesita una molécula que sea polarizada por efecto del pnicógeno trivalente (As^{3+} o Sb^{3+}). La mejor opción que se tiene en un medio alcalino son los iones hidroxilo, ya que sólo se tiene que aumentar su concentración en la mezcla reaccionante o realizar un pretratamiento en una solución de hidróxido. Por lo

tanto, se lixivian las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en cianuro, hidróxido y cianuro/hidróxido con el fin de comprobar la hipótesis formulada.

Resultados y Discusión

4.2 Disolución oxidativa de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en KCN 0.2 M

Los datos de XRD y espectroscopia Raman (ver más abajo) confirman la identidad de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 . En primer lugar se realizó la lixiviación de estas sulfosales en KCN 0.2 M (sin añadir KOH) durante 45 h. Esta concentración de cianuro, $\sim 1.3\%$, es establecida como referencia y es diez veces mayor que la utilizada en el estudio fundamental ($\sim 0.13\%$, Capítulo 3). La concentración de cianuro para la lixiviación en tanques de agitación es normalmente alrededor de (400-600) ppm, pero puede ser hasta (1000-1500) ppm cuando la plata se encuentra entre (200-400) g/t. Sin embargo, en concentrados de plata conteniendo sulfosales las lixiviaciones se realizan a partir de $\sim 2\%$ de cianuro.⁸⁹ Por lo tanto, se requiere de altas concentraciones de cianuro y tiempos largos para maximizar la extracción.⁷

En la Figura 4.1 se muestra una micrografía representativa de las sulfosales antes de reaccionar. La lixiviación de las partículas es afectada por cambios en los tamaños de partícula; entre más pequeños son su área superficial se incrementa, aumentando la velocidad y disminuyendo la duración de la reacción. Por tanto, si el tamaño de partícula difiere significativamente, la interpretación de los resultados puede complicarse. Así, las partículas utilizadas para las lixiviaciones tienen una distribución de tamaños de partícula entre $45\ \mu\text{m}$ y $75\ \mu\text{m}$.

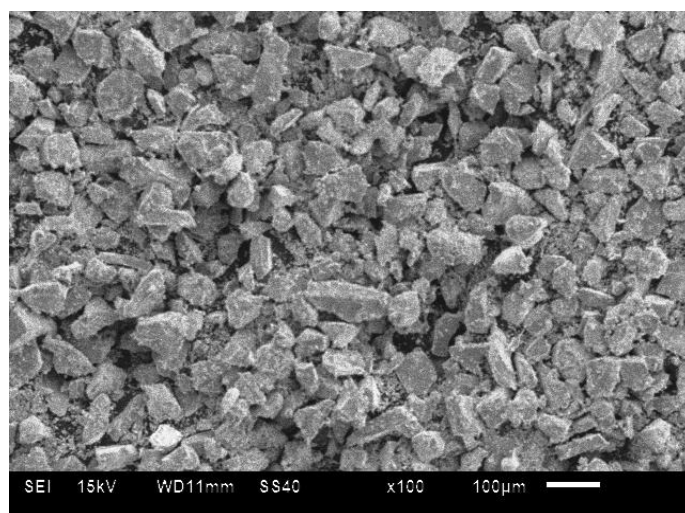


Figura 4.1. Micrografía electrónica de barrido de una muestra representativa (Ag_3SbS_3) de las sulfosales estudiadas.

4.2.1 Modificaciones físicas de las sulfosales lixiviadas

Las micrografías de los residuos de la lixiviación realizada a los sólidos Ag_3SbS_3 y Ag_3AsS_3 en KCN 0.2 M son mostradas en la Figura 4.2. Una disminución en el tamaño global de las partículas ocurre al finalizar la lixiviación (Figura 4.2a1,b1). Las imágenes aumentadas del SEM de estos residuos (Figura 4.2a2,b2) muestran partículas con superficies lisas y fracturas concoidales, al igual que las observadas en las partículas antes de reaccionar (Figura 4.1). Esta falta de grandes cambios morfológicos después de la lixiviación indica que ocurre una disolución de tipo congruente.⁹⁰ Esto significa que la capa que se disuelve no forma fases sólidas secundarias que sean de otra naturaleza, por ello la disolución oxidativa ocurre a una velocidad baja (ver la Sección 4.3). A nivel macroscópico, el color de las partículas rojas de las sulfosales tiene un tono más claro después de haber sido lixiviadas. Sin embargo, esto sólo puede ser debido a la disminución del tamaño de partícula. Con el propósito de conocer que cambios estructurales ocurrieron en las partículas lixiviadas, se realizaron medidas espectroscópicas Raman.

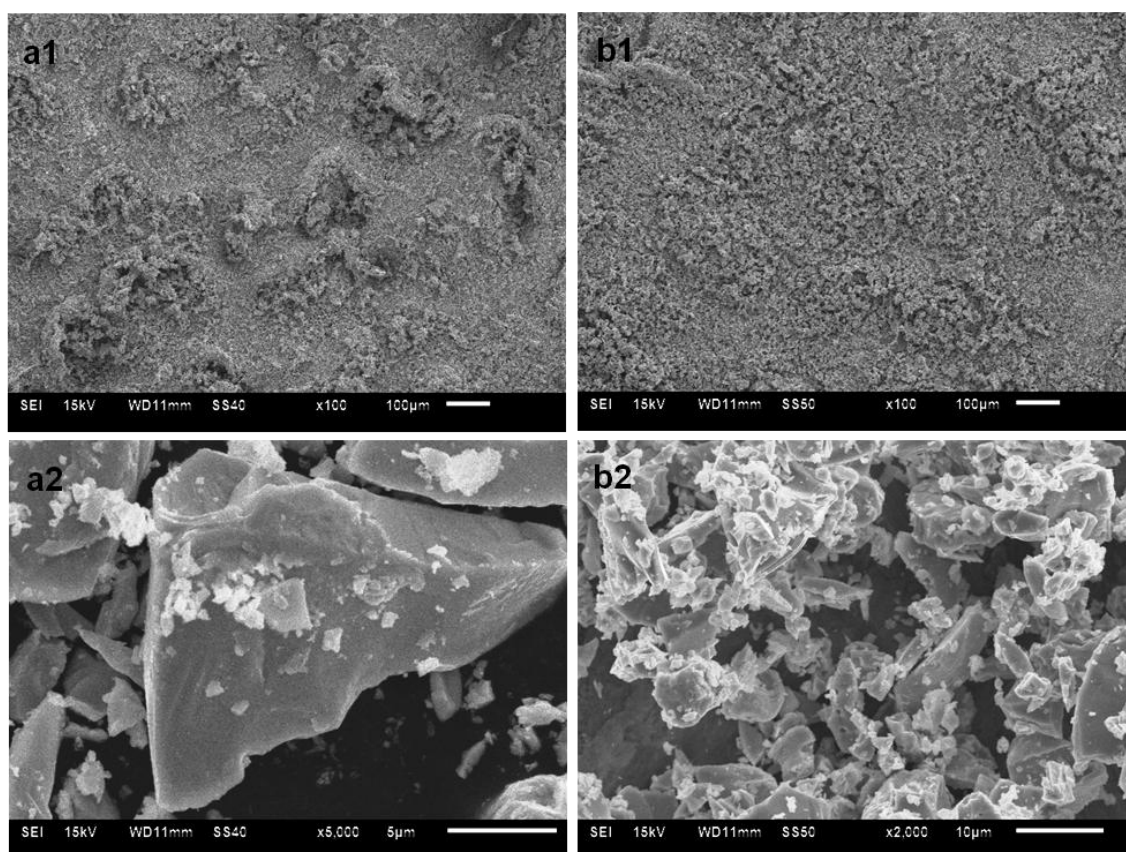


Figura 4.2. Micrografías electrónicas de barrido de las muestras de a) Ag_3SbS_3 y b) Ag_3AsS_3 lixiviadas en KCN 0.2 M durante 45 h, obtenidas a menor (a1, b1) y a mayor aumento (a2, b2).

4.2.2 Modificaciones en la estructura de las sulfosales lixiviadas

En la Figura 4.3 se muestran los espectros Raman de las partículas del Ag_3AsS_3 antes y después de ser lixiviadas en cianuro. Las vibraciones registradas en los espectros sólo corresponden a las vibraciones de los grupos piramidales $\{\nu$ y $\delta[\text{As(III)S}_3^{3-}]\}$.⁹¹⁻⁹³ Esto es debido a la fuerte unión química que hay entre los átomos que forman a las unidades AsS_3^{3-} . El ajuste de los picos del espectro del Ag_3AsS_3 muestra 4 máximos en (363, 337, 315 y 273) cm^{-1} que, de acuerdo a la literatura,⁹¹ corresponden al estiramiento simétrico y antisimétrico ν_1 (A_1) y ν_3 (E) y las vibraciones de flexión ν_2 (A_1) y ν_4 (E) (Figura 4.3a). Además, se presentan dos picos, δ_1 y δ_2 , de flexión en el plano en 217 y 179 cm^{-1} .⁹²

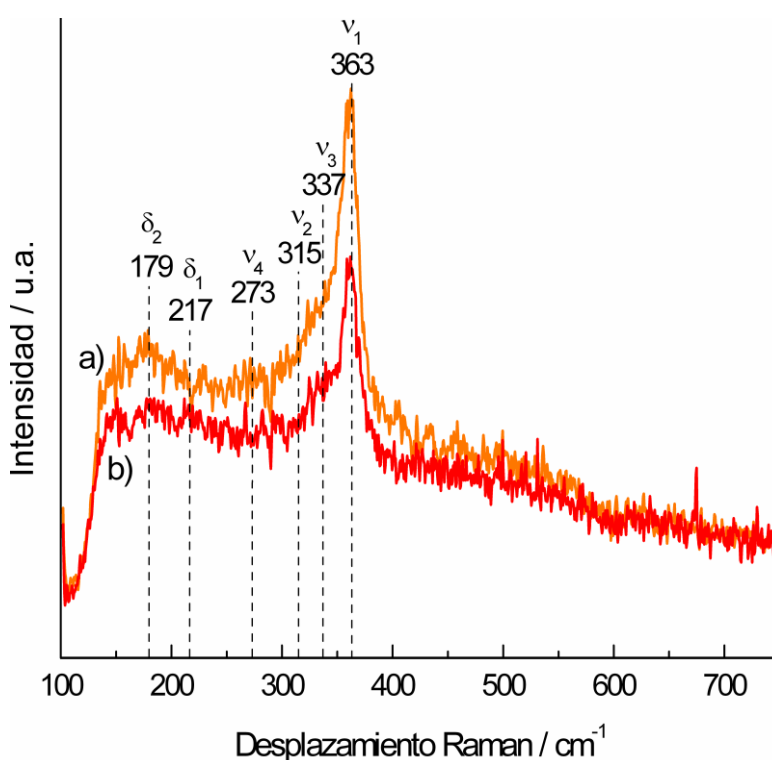


Figura 4.3. Espectros de dispersión Raman medidos con luz monocromática a 514 nm (láser Ar/Kr) y un tiempo de colección fue de 60 s para (a) una muestra de Ag_3AsS_3 y (b) una muestra de Ag_3AsS_3 lixiviada durante 45 h en KCN 0.2 M saturada de O_2 . Las posiciones de los modos de vibración δ_1 , δ_2 , ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 , fueron obtenidas con el programa PeakFit. Todos los picos marcados en los espectros corresponden a modos de vibración As(III)S_3 .

A pesar que las partículas del Ag_3AsS_3 fueron lixiviadas en cianuro durante 45 h, el espectro Raman de estos residuos de la lixiviación (Figura 4.3b) es muy similar al de las partículas del Ag_3AsS_3 antes de reaccionar (Figura 4.3a). El diferente tamaño de partícula y los efectos de polarización en las muestras estudiadas tienen una influencia

en la apariencia de los espectros, lo cual dificulta su comparación.⁹⁴ Sin embargo, los resultados obtenidos sugieren una ligera modificación de la estructura superficial del Ag_3AsS_3 lixiviado con respecto al material original (ver la Sección 4.3.1). La diferencia más significativa que se observa en los espectros de la Figura 4.3 es que la intensidad del espectro Raman de las partículas disminuye con la lixiviación. La intensidad de los picos depende de la dirección de polarización del haz láser incidente sobre cada uno de los ejes cristalográficos de la muestra.⁹¹ Los datos de la literatura muestran que la intensidad máxima de los picos de dispersión Raman para la sulfosal Ag_3AsS_3 se obtiene cuando la polarización es paralela al eje c .⁹¹ Por tanto, la disminución de la intensidad Raman en los policristales lixiviados en KCN 0.2 M puede ocurrir preferencialmente en la dirección cristalográfica del eje c . Además, en el medio alcalino en que se lleva la disolución con cianuro y oxígeno ocurre una reacción paralela de los iones hidroxilo con los grupos AsS_3^{3-} orientados a lo largo del eje c (ver la Sección 4.3.1). Por otra parte, los espectros de la Figura 4.3 muestran algunas diferencias, la primera de ellas es la aparición de un modo de vibración en el espectro de las partículas lixiviadas en 217 cm^{-1} {flexión en el plano $\delta_1[\text{As(III)S}_3^{3-}]$ } y que no se presenta en la muestra de referencia. Mientras que en la referencia se presenta una vibración en 273 cm^{-1} $\nu_4(\text{As}^{3+}-\text{S}_3)$ que no aparece en la muestra lixiviada.

En lo que respecta a las muestras del Ag_3SbS_3 lixiviado en cianuro sucede algo similar que con los espectros Raman del Ag_3AsS_3 (ver más adelante la Figura 4.9a,b). La diferencia con la descripción anterior es, por un lado, que en el espectro Raman del Ag_3SbS_3 se presenta a bajas frecuencias un modo de vibración δ_1 (187 cm^{-1}). Por otra parte, las posiciones de los modos de vibración ν_1 , ν_2 , ν_3 , y ν_4 , ocurren a menores frecuencias que en el Ag_3AsS_3 . Esto se explica por la menor fuerza del enlace Sb-S y a la mayor masa reducida Sb-S con respecto a la del As-S, de acuerdo con el modelo del oscilador armónico y el principio de Hooke.⁹¹ Un ensanchamiento de las bandas en la región de ν_1 a ν_4 , sugiere un cierto desorden a nivel estructural (Figura 4.9a). Esta suposición se basa en el ensanchamiento de las bandas Raman de elongación $\nu(\text{Ag}^+-\text{S})$ que ocurre en el Ag_3SbS_3 con el aumento de la temperatura, y que se debe al movimiento de los átomos de Ag a través de la estructura del sólido.^{34,95} Con el propósito de saber más sobre las modificaciones ocurridas después de lixiviar con cianuro a las sulfosales estudiadas, se obtuvieron los espectros electrónicos correspondientes.

4.2.3 Modificaciones electrónicas de las sulfosales lixiviadas

Los espectros electrónicos de las sulfosales antes y después de ser lixiviadas con cianuro son mostrados en la Figura 4.4. Los espectros de los residuos lixiviados (Figura 4.4a2,b2) son similares a los espectros de las sulfosales de referencia (Figura 4.4a1,b1). Sin embargo, la relación que hay en las alturas de las bandas de absorción etiquetadas como Y y Z se invierte en ambas sulfosales con la lixiviación (Figura 4.4a1,a2 y 4.4b1,b2) y la intensidad de las bandas es menor una vez que las sulfosales han sido lixiviadas. La diferencia más significativa es el desplazamiento del borde de absorción hacia menores longitudes de onda (altas energías). Con el propósito de cuan-

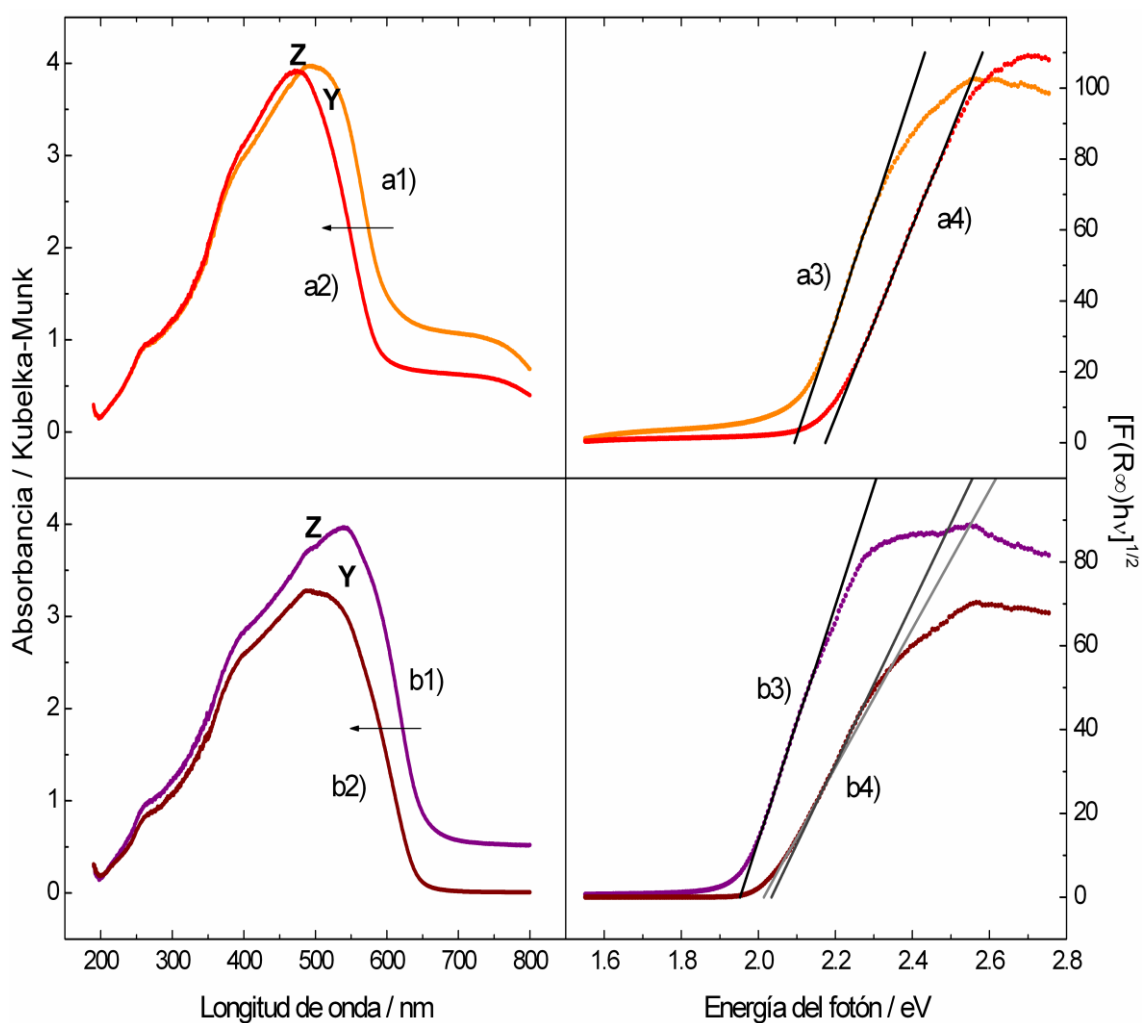


Figura 4.4. Espectros de reflecta difusa (Kubelka-Munk) del Ag_3AsS_3 (a1,a2) y el Ag_3SbS_3 (b1,b2) antes (a1 y b1) y después de ser lixiviados (a2 y b2) en KCN 0.2 M saturada de O_2 durante 45 h. Función modificada de Kubelka-Munk de Ag_3AsS_3 (a3,a4) y Ag_3SbS_3 (b3,b4) obtenidos de los espectros (a1,a2) y (b1,b2), respectivamente.

tificar este desplazamiento se obtuvieron los correspondientes gráficos de la función modificada de Kubelka-Munk $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$ versus la energía del fotón incidente $h\nu$ (Figura 4.4a3,a4 y 4.4b3,b4). La brecha de energía prohibida determinada de esta forma aumenta 0.08 eV en cada sulfosal después de ser lixiviadas (Tabla 4.1). En el caso de las partículas del Ag_3SbS_3 lixiviadas, dos valores de la brecha de energía prohibida fueron determinados con una diferencia de 0.02 eV entre ellos (Figura 4.4b4). El incremento de los valores de las brechas de energía puede estar relacionado con un aumento en el carácter refractario de los sólidos, ya que se realizaron medidas electroquímicas de las partículas lixiviadas (ver la parte final de la Sección 4.4.1), y se encontró que su reactividad es significativamente menor respecto a las partículas sin lixiviar.

Las diferencias electrónicas antes mencionadas son un reflejo de cambios en la composición y la estructura superficial de las partículas lixiviadas, las cuales están relacionadas a bajas extracciones durante el proceso normal de cianuración. En un artículo publicado recientemente⁷ se encuentra que la superficie de partículas lixiviadas de Ag_3SbS_3 en cianuro es ligeramente modificada con respecto al interior del sólido, ya que los picos de fotoelectrones Sb 4d y S 3p presentan un ligero ensanchamiento. Estos resultados corroboran los estudios realizados en esta tesis por espectroscopia Raman (Sección 4.1.2), que indican una ligera modificación de los grupos $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$, la cual ocurre principalmente paralela al eje cristalográfico c . Por otra parte, el análisis químico elemental por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) realizado a las sulfosales lixiviadas muestra una disminución significativa en la cantidad del pnícógeno (Tabla 4.1). Mientras que los análisis de la solución lixiviada muestran una extracción 1.5 veces mayor de As del Ag_3AsS_3 con respecto al Sb del Ag_3SbS_3 (Tabla 4.1). En el caso del Ag_3AsS_3 lixiviado hay un enriquecimiento de Ag y una ligera deficiencia de S, mientras que en el Ag_3SbS_3 lixiviado ocurre lo contrario (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Composición promedio y energías de brecha prohibida (band gaps) para las sulfosales estudiadas antes y después de ser lixiviadas en KCN 0.2 M. Por ciento de As o Sb lixiviado de las sulfosales.

Muestra	Composición ^[a]	Por ciento de Ag, As o Sb lixiviado ^[b]	Band gap [eV] ^[b]
Proustita	$\text{Ag}_{2.99}\text{As}_{0.99}\text{S}_{3.02}$	---	2.09
Proustita lixiviada	$\text{Ag}_{3.18}\text{As}_{0.81}\text{S}_{3.01}$	12.0 (Ag), 8.6 (As)	2.17
Pirargirita	$\text{Ag}_{3.00}\text{Sb}_{0.99}\text{S}_{3.01}$	---	1.95
Pirargirita lixiviada	$\text{Ag}_{2.95}\text{Sb}_{0.82}\text{S}_{3.23}$	7.2 (Ag), 5.4 (Sb)	2.01, 2.03

[a] Valores obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). [b] Determinaciones realizadas por absorción atómica con horno de grafito. [c] Valores obtenidos del borde de absorción óptica de los espectros de la Figura 4.4.

Por lo tanto, la deficiencia del pnícógeno en la estructura de las sulfosales puede ser la principal responsable del incremento en la energía de brecha prohibida. La razón por la cual disminuye de manera tan significativa la cantidad de As y Sb en las sulfosales es expuesta en la siguiente sección.

4.2.4 Extracción de plata de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en KCN 0.2 M

De acuerdo a los análisis de absorción atómica (Tabla 4.1) la extracción de plata del Ag_3SbS_3 fue del 7.2 % mientras que del Ag_3AsS_3 alcanzó el 12.0 %, de tal manera que las sulfosales son refractarias en una solución con KCN al 1.3 %. Es de resaltar que de acuerdo a las medidas electroquímicas realizadas en el capítulo anterior (Sección 3.3.6, Figura 3.12), el Ag_3SbS_3 reacciona oxidativamente en mayor medida que el Ag_3AsS_3 ; ⁹⁶ sin embargo, los resultados de lixiviación muestran que una mayor disolución oxidativa ocurre a partir del Ag_3AsS_3 (Tabla 4.1). Además, los resultados de T.P. Holt⁹ confirman que la mayor recuperación de plata se obtiene del Ag_3AsS_3 y no del Ag_3SbS_3 , por lo que la pregunta que surge es: ¿realmente las mediciones electroquímicas de la reactividad de sulfosales de plata en cianuro permiten extrapolar sus resultados a reacciones de lixiviación? La respuesta es afirmativa cuando la reacción de lixiviación que se estudia se trata solo una disolución oxidativa. Afortunadamente, en la búsqueda de una manera de disolver sulfosales de arsénico y antimonio ricas en plata se encontró que los iones hidroxilo, que le dan el carácter alcalino a las soluciones de cianuro, reaccionan con el As^{3+} y el Sb^{3+} de las sulfosales disolviendo parte de los grupos $(\text{As,Sb})\text{S}_3^{3-}$ en la superficie de las partículas (ver la Sección 4.3 y 4.4). Debido a que la reacción del As^{3+} con los iones hidroxilo es mayor que con el Sb^{3+} , y la velocidad de esta reacción es mayor que la velocidad de la disolución oxidativa con cianuro (ver la Sección 4.3), la extracción de plata de la sulfosal de arsénico es mayor que la de antimonio. Esta reacción no involucra la transferencia de carga y por ello no contribuye a la corriente durante una medición electroquímica. Por lo tanto, si no ocurriera la disolución As^{3+} y Sb^{3+} de las sulfosales, por reacción con los iones hidroxilo, la extracción de plata sería mayor en la sulfosal de antimonio. Sin embargo, el proceso de cianuración de sulfosales de arsénico y antimonio involucra una reacción acoplada química-electroquímica.

Los argumentos antes expuestos pueden explicar los resultados de T.P. Holt,⁹ los cuales muestran que aumentando la concentración de cianuro, por encima de las condiciones normales de cianuración, la extracción de plata de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 se incrementa significativamente, perdiendo su carácter refractario.

Posiblemente la mayor extracción de plata se deba a que al aumentar la concentración de cianuro se aumenta el pH de la solución y con ello la cantidad de iones hidroxilo, los cuales disuelven químicamente a los grupos $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$, ya que los iones cianuro sólo actúan como agentes complejantes de los iones plata. La comprobación de la hipótesis anterior sale de los alcances del presente trabajo pero puede ser comprobada en un futuro.

4.3 Disolución de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en hidróxido de potasio

De acuerdo a las ideas de Fajans sobre habilidad polarizante y polarizabilidad,^{65,97} los cationes con mayor densidad de carga (pequeños y altamente cargados) tienen la capacidad (polarizante) para distorsionar (polarizar) la nube electrónica de un anión; esto puede llevar a que las especies interactuantes formen un enlace de tipo covalente que de lugar a una nueva especie química (Figura 4.5).

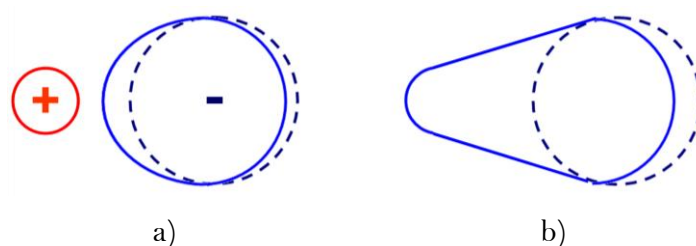


Figura 4.5. Efectos de polarización: a) polarización de un anión y b) formación de un enlace covalente.

Las ideas anteriores fueron aprovechadas para predecir la manera de disolver las sulfosales estudiadas. Los cationes polarizantes As^{3+} y Sb^{3+} que se encuentran formando a los grupos piramidales $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$ pueden interactuar con los iones hidroxilo, OH^- , para formar nuevas especies en la solución acuosa mientras que las sulfosales se disuelven. Por ejemplo, en el caso del Ag_3AsS_3 en contacto con una solución alcalina de hidróxido puede ocurrir la disolución química de los grupos piramidales. En primer lugar, los cationes As^{3+} que se encuentran a lo largo del eje cristalográfico c tenderán a distorsionar la nube electrónica alrededor de los iones OH^- , lo cual llevará a la formación de nuevos enlaces $\text{As}-\text{OH}$, para producir especies del tipo $\text{AsO}(\text{OH})_2^-$, $\text{AsO}_2(\text{OH})^{2-}$ o AsO_3^{3-} , según sea el pH de la solución (Figura 4.6). Simultáneamente ocurrirá la ruptura de los enlaces $\text{As}-\text{S}$ ocasionando la disolución de los grupos piramidales. No obstante, la intuición química sugiere que también pueden formarse en la solución las especies químicas $\text{AsO}_x\text{S}_{4-x}^{3-x-}$, con $x = \{1, 2, 3\}$.⁷⁹

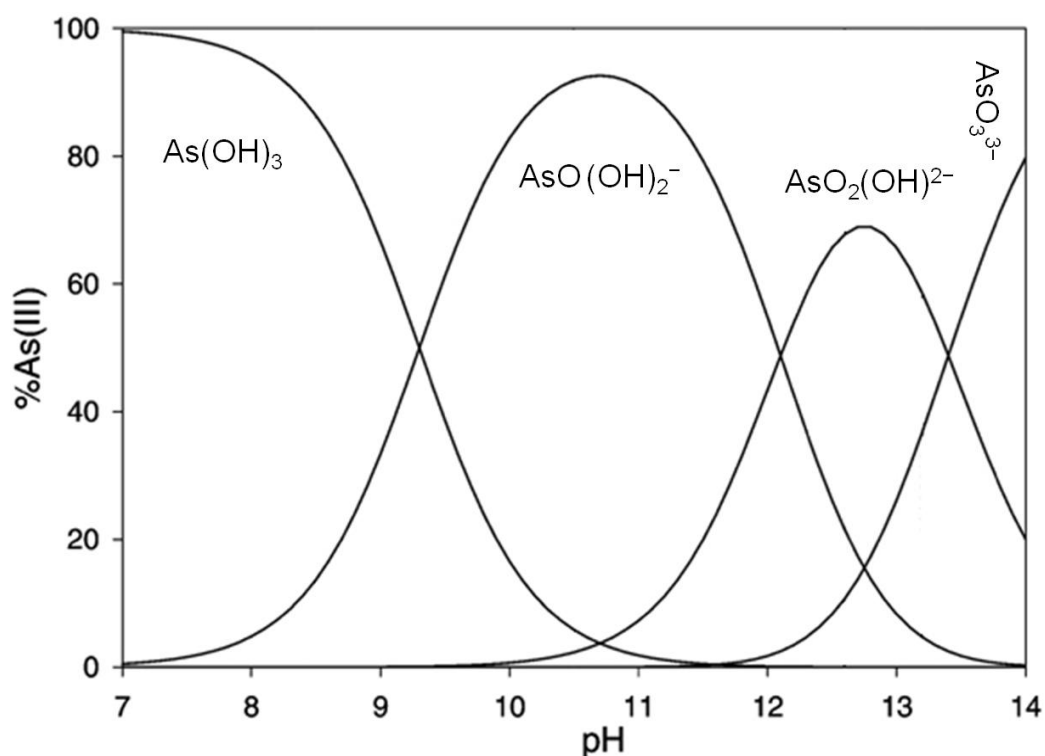


Figura 4.6. Diagrama de distribución de especies de As(III) como una función del pH a 25 °C. Los datos termodinámicos para construir este diagrama son pK_1 9.3, pK_2 12.1 y pK_3 13.4.⁹⁸

De acuerdo a los datos de la literatura,^{79,99} el planteamiento anterior puede ser posible ya que los sólidos covalentes As_2S_3 y Sb_2S_3 , también formados por los grupos $(As, Sb)S_3^{3-}$, son disueltos en soluciones alcalinas de hidróxido. Esto es corroborado por un estudio reciente sobre geoquímica de aguas naturales,¹⁰⁰ en el cual se determinó la especiación de As en una solución alcalina de hidróxido (pH 12) que interactuó previamente con Ag_3AsS_3 . Los autores del citado trabajo encontraron que en la solución se forman especies químicas de arsenito $HAsO_3^{2-}$ [$AsO_2(OH)^{2-}$] y tioarsenatos $AsO_xS_{4-x}^{3-}$, con $x = \{1, 2, 3, 4\}$. Por lo tanto, se realizó una reacción de los sólidos Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en KOH 1.0 M con el fin de comprobar experimentalmente la factibilidad de la disolución. En un periodo corto de tiempo de reacción las partículas rojas de las sulfosales se tornaron de color negro, lo que sugiere una transformación de los sólidos, por esta razón después de 5h se detuvo la reacción.

Las imágenes de los sólidos obtenidas después de terminar la reacción, filtrarlos y secarlos, son mostradas en la Figura 4.7. En general los tamaños de partícula de las sulfosales lixiviadas son menores a los que se tienen antes de reaccionar (Figura 4.1). Las partículas lixiviadas del Ag_3AsS_3 presentan un tamaño de partícula similar entre ellas (Figura 4.7b1), mientras que las partículas del Ag_3SbS_3 se pueden agrupar en dos

grupos de tamaño diferentes (Figura 4.7a1). Una observación macroscópica de estas últimas partículas muestra, además de las partículas de color negro, tonos morados que son propios de partículas pequeñas del Ag_3SbS_3 . De esta manera, las partículas de mayor tamaño pueden corresponder a partículas de Ag_3SbS_3 que reaccionaron en menor medida.

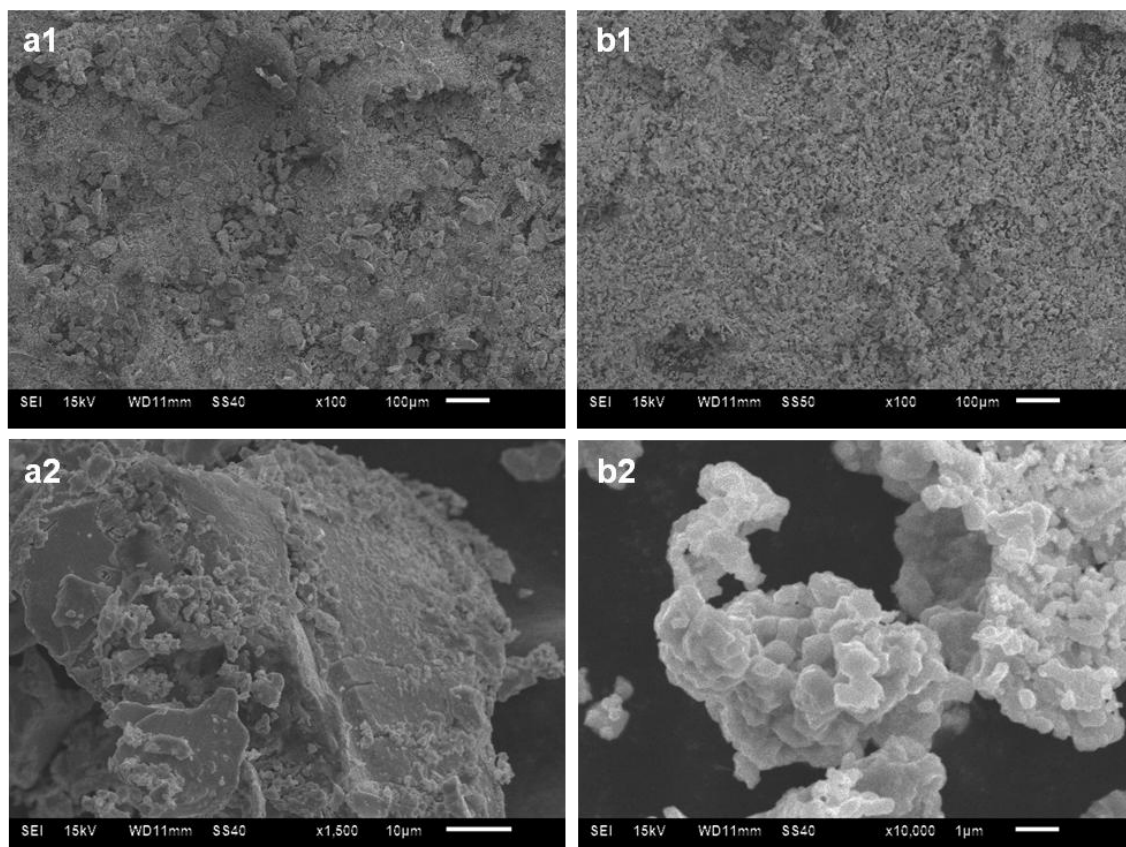


Figura 4.7. Micrografías electrónicas de barrido de las muestras de a) Ag_3SbS_3 y b) Ag_3AsS_3 lixiviadas en KOH 1.0 M durante 5 h, obtenidas a menor (a1, b1) y mayor aumento (a2, b2).

4.3.1 Modificaciones estructurales de las sulfosales: disolución incongruente

Los análisis por EDS muestran que las partículas lixiviadas del Ag_3AsS_3 tienen una estequiometría cercana al Ag_2S (Tabla 4.2). En la Figura 4.8 se presentan de manera comparativa los difractogramas de las sulfosales de referencia Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 (Figura 4.8a,c) con aquellos de las sulfosales lixiviadas en KOH 1.0 M (Figura 4.8b,d). El difractograma de las partículas lixiviadas del Ag_3AsS_3 (Figura 4.8d) ajusta con las líneas de difracción del $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, mientras que el patrón de difracción de las partículas lixiviadas del Ag_3SbS_3 es similar al del material de referencia; sin embargo, presenta picos de difracción que ajustan también con el $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (Figura 4.8a,b,d).

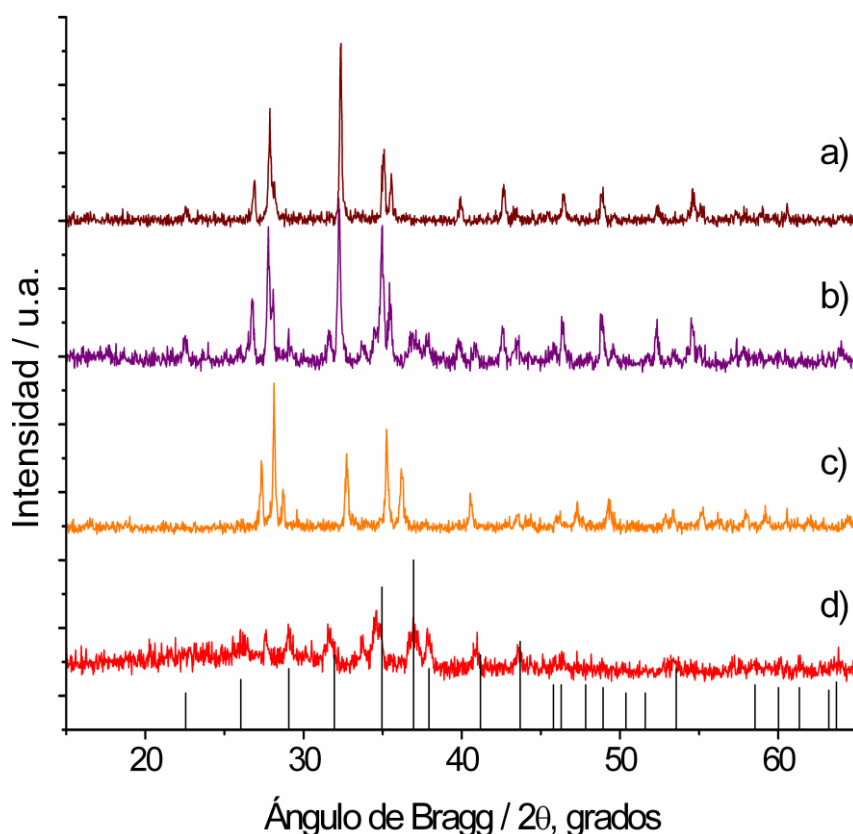


Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X de las referencias a) Ag_3SbS_3 , c) Ag_3AsS_3 y las partículas lixiviadas en KOH 1.0 M durante 5 h de b) Ag_3SbS_3 y d) Ag_3AsS_3 . Las líneas de difracción en la parte inferior (archivo JCPDS 01-1151 'o') corresponden al $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (argenticita).

Los resultados anteriores indican que el Ag_3AsS_3 reaccionó en mayor grado que el Ag_3SbS_3 y pueden explicarse analizando la Ec. (4.1); si se comparan dos cationes de la misma carga (Z_+), el poder polarizante (φ) aumenta en el catión de menor radio (r_+). Por lo tanto, el As^{3+} ejerce un mayor efecto polarizante sobre los iones OH^- debido al menor tamaño del As^{3+} en relación al Sb^{3+} ; de tal manera que la disolución del Ag_3AsS_3 es más eficiente.

$$\varphi = \frac{Z_+}{r_+} \quad (4.1)$$

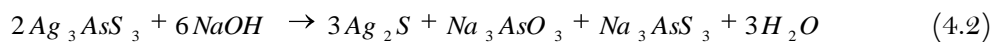
El argumento anterior es corroborado por los análisis realizados a la solución lixiviada, los cuales muestran una extracción casi total de As del Ag_3AsS_3 comparado con sólo una cuarta parte del Sb extraído del Ag_3SbS_3 (Tabla 4.2). En consecuencia, una disolución selectiva de los grupos $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$ ocurre en las sulfosales al reaccionar con una solución acuosa de hidróxido.

Tabla 4.2. Proporción atómica promedio y especies químicas determinadas por XRD para las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 lixiviadas en KOH 1.0 M. Por ciento de As o Sb lixiviado de las sulfosales.

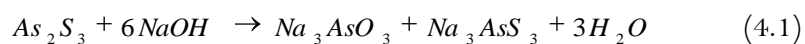
Muestra	Proporción atómica Ag:Z:S ^[a]	Especies químicas encontradas	Por ciento de As o Sb lixiviado ^[b]
Proustita lixiviada	0.812 : 0.000 : 0.388	β - Ag_2S	97.7 (As)
Pirargirita lixiviada	0.380 : 0.226 : 0.982	β - Ag_2S , Ag_3SbS_3	25.5 (Sb)

[a] Valores obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), Z puede ser As o Sb. [b] Determinaciones realizadas por absorción atómica a la solución resultante de la lixiviación.

Por lo tanto, una reacción con hidróxido previa a la cianuración se presenta como una buena alternativa para extraer plata del sólido lixiviado de características similares al β - Ag_2S . En un trabajo reciente de Celep y col.,¹⁰¹ que fue publicado durante el periodo de corrección de esta tesis, se dio a conocer que una mena pretratada con NaOH, donde la plata se encuentra en forma de la sulfosal andorita (Sb_3PbAgS_6), incrementa hasta un 75.5 % la remoción de antimonio de la mena en las mejores condiciones de lixiviación (partículas de 5 μm que reaccionaron durante 2h en KOH 3 M a 80° C). La posterior cianuración de los sólido lixiviados por Celep y col.¹⁰¹ alcanza el 90 % de extracción de plata en comparación con el 18.7 % de recuperación obtenido por cianuración directa. Por otra parte, en el trabajo antes mencionado se cita un libro de P. Baláž¹⁰² que trata sobre activación mecánica de minerales en metalurgia extractiva, en el que a su vez se cita un trabajo de Smagunov y col.¹⁰⁴ que estudia la influencia de la activación mecánica de proustita en diferentes medios, entre ellos al NaOH, para la extracción de plata. Haciendo referencia al trabajo de Smagunov y col.,¹⁰³ Baláž cita que la activación de proustita con NaOH produce acantita (α - Ag_2S). La reacción mecanoquímica que sucede es descrita por la Ec. (4.2).



La ecuación anterior es similar a la reacción de disolución de oropimente (As_2S_3) en NaOH [Ec. (4.3)], propuesta por varios autores y que recientemente fue confirmada experimentalmente como parte de este trabajo de tesis.⁷⁹



La omisión del trabajo de Smagunov y col.¹⁰³ se debe a que es un trabajo publicado en una revista rusa y el resumen traducido al inglés no se encuentra en la base de datos SciFinder o Science Citation Index. Sin lugar a duda, los trabajos

anteriores^{101,103} confirman la predicción hecha en esta investigación, acerca de la habilidad polarizante del As^{3+} y el Sb^{3+} sobre la disolución de sulfosales en medios alcalinos de hidróxido. Un resultado que cabe mencionar (Sección 4.3.1) es que el sólido producto de la descomposición de las sulfosales lixiviadas en KOH corresponde a la forma de alta temperatura del Ag_2S , argentita. Debido a que no fue posible conseguir el artículo de Smagunov y col.¹⁰³ no fue posible saber como identificaron la forma de baja temperatura del Ag_2S , acantita, como el sólido que obtuvieron después de la activación mecánica en presencia de NaOH. Ciertamente el tratamiento mecánico puede inducir la formación de especies que no son posibles de obtener por un simple tratamiento químico.¹⁰² La forma termodinámicamente más estable del Ag_2S a temperatura ambiente es la acantita ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$); sin embargo, la reacción de las sulfosales con hidróxido produce argentita ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$) que es la forma cinéticamente más estable que produce la reacción¹⁰⁴ y que posteriormente puede ser transformada a acantita.

Profundizando en la disolución de las sulfosales, de acuerdo a los análisis puntuales de EDS, en la micrografía que se muestra en la Figura 4.9 se observa una partícula de Ag_3SbS_3 alterada por la formación de una fase sólida secundaria. La región donde la partícula se descama está compuesta sólo de Ag y S, mientras que la zona perpendicular a las escamas contiene Ag, Sb y S. Debido a que la estructura de la fase secundaria ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$) es distinta a la estructura de la sulfosal, la partícula se descama dando lugar a una disolución de tipo incongruente.⁹⁰ Esto explica por qué la disolución

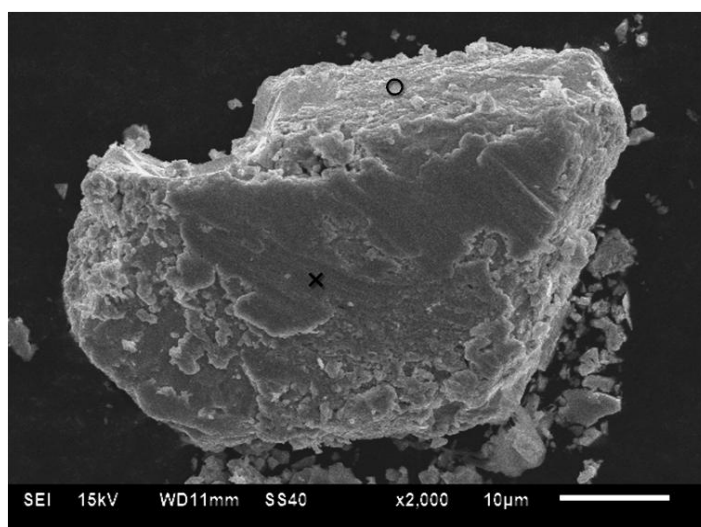


Figura 4.9. Micrografía electrónica de barrido de una muestra lixiviada de Ag_3SbS_3 en KOH 1.0 M durante 5 h. La proporción atómica Ag : Sb : S en la zona marcada con \circ es 0.59 : 0.16 : 0.53 y en la zona marcada con \times es 1.29 : 0 : 1.68.

de las partículas en hidróxido tiene una velocidad de lixiviación más rápida que la disolución incongruente realizada en cianuro (Sección 4.2.1). Además, la imagen de la Figura 4.9 sugiere que la disolución de las sulfosales ocurre en una dirección cristalográfica preferencial (Figura 1.1), lo que puede explicarse debido a que los grupos $(\text{As, Sb})\text{S}_3^{3-}$ están orientados a lo largo de del eje c (ver la Figura 1.1).

Un claro efecto de la concentración de los iones hidroxilo sobre la modificación superficial de las partículas del Ag_3SbS_3 se muestra comparativamente en los espectros Raman de: el sólido de referencia (Figura 4.10a), el residuo lixiviado en KCN (Figura 4.10b) y el residuo lixiviado en KOH 1.0 M (Figura 4.10c). Con el aumento del pH se incrementa significativamente la intensidad de los modos de vibración $\delta[\text{Sb(III)S}_3^{3-}]$ en 187 cm^{-1} y las vibraciones de elongación $\nu[\text{Sb(III)S}_3^{3-}]$ en 249 cm^{-1} . Mientras que los modos de vibración $\nu[\text{Sb(III)S}_3^{3-}]$ en $(300\text{ y }325)\text{ cm}^{-1}$ disminuyen hasta casi desaparecer. Además, en la muestra lixiviada en el medio más alcalino aparecen dos bandas en $(370\text{ y }448)\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a los modos $\nu(\text{Sb}^{3+}\text{-S}_3)$.⁹² Con los resultados

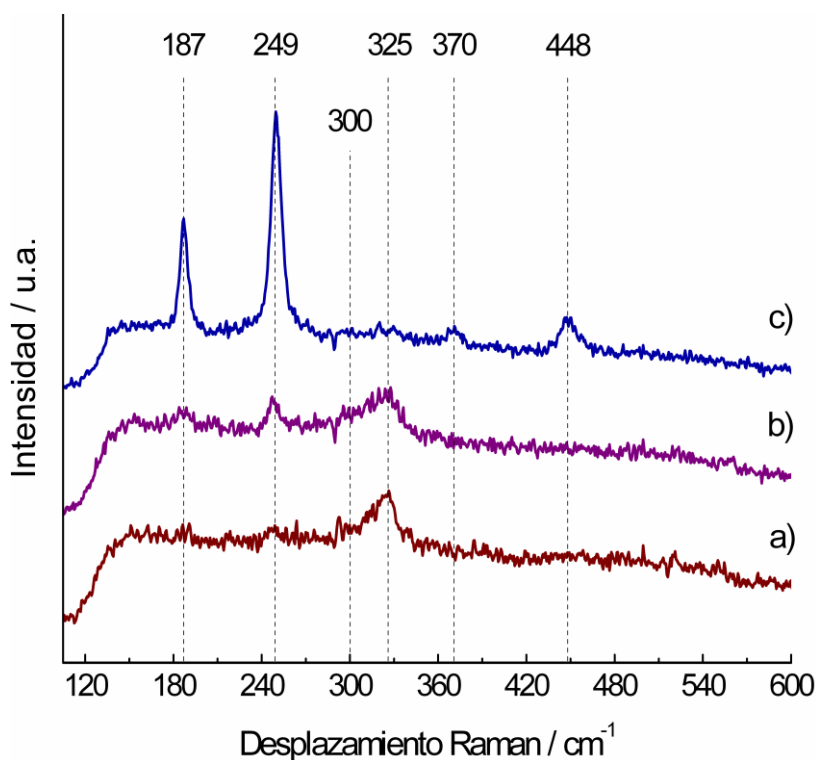


Figura 4.10. Espectros de dispersión Raman medidos con luz monocromática a 514 nm (láser Ar/Kr) y un tiempo de colección fue de 60 s para: a) una muestra de Ag_3AsS_3 (sólido de referencia), (b) una muestra de Ag_3AsS_3 lixiviada durante 45 h en una solución KCN 0.2 M saturada de O_2 y c) una muestra de Ag_3AsS_3 lixiviada en KOH 1.0 M durante 5 h . Todos los picos marcados en los espectros corresponden a modos de vibración Sb(III)S_3 .

experimentales obtenidos hasta este punto las diferencias en los espectros Raman pueden atribuirse a la exposición de diferentes planos cristalográficos y por tanto a una modificación paulatina de la superficie debido a la disolución selectiva de los grupos piramidales SbS_3 por efecto del pH. El diferente tamaño de partícula y los efectos de polarización en las muestras estudiadas tienen una influencia en la apariencia de los espectros,⁹⁴ ya que la intensidad de las bandas del espectro de la muestra lixiviada en KOH (Figura 4.10c) es similar al de un espécimen sintético de Ag_3SbS_3 obtenido con luz láser a 532 nm;⁹² mientras que el espectro de la muestra sintetizada de Ag_3SbS_3 (Figura 4.10a) es similar al de una muestra natural y pulida de Ag_3SbS_3 .⁹¹

4.4 Disolución de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en cianuro/hidróxido

El proceso de cianuración se realiza a un $\text{pH} > 10$ debido a que en esta condición predominan los iones cianuro en la solución (Figura 4.11). De esta manera se adiciona algún hidróxido u óxido [NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o CaO] para mantener un pH alcalino y así evitar la hidrólisis de los iones cianuro. Hasta donde se sabe, sólo existe un artículo en el cual se presentan los efectos de incrementar el pH (en el intervalo de 10.2–12.4) durante la cianuración de dos menas refractarias de plata, las cuales contienen pirargirita (Ag_3SbS_3).¹⁰⁵ Así, Acarkan y col.¹⁰⁵ utilizando NaCN 0.03 M, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 3.5×10^{-3} M y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3.6×10^{-3} a 17.8×10^{-3}) M concluyen que el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tiene un doble efecto. Por un lado, los iones OH^- evitan la hidrólisis de los iones CN^- y por el otro los iones Ca^{2+} disminuyen el consumo de cianuro. El diagrama de distribución de especies para el cianuro (Figura 4.11) y los resultados de la Sección

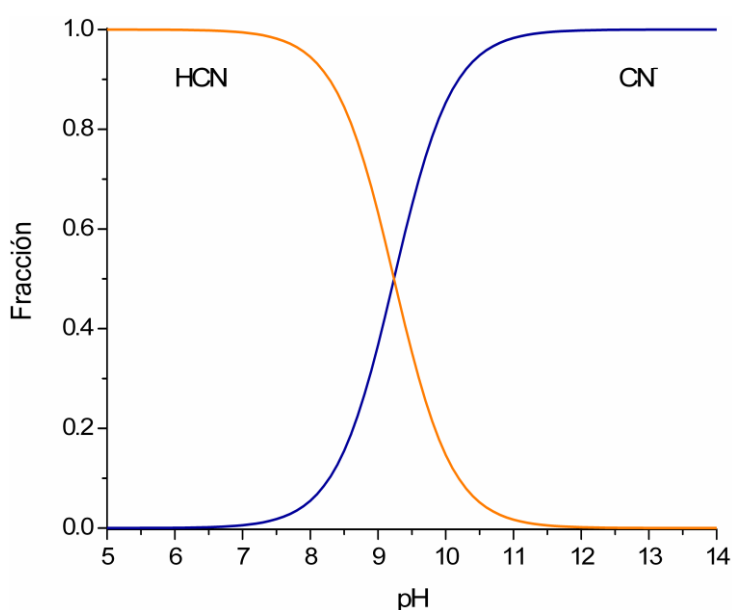


Figura 4.11. Diagrama de distribución de especies de cianuro como función del pH a 25 °C.

4.3 muestran que el efecto de los iones OH^- no consiste sólo en evitar la hidrólisis de cianuro. La principal función de los iones hidróxido es disolver a los grupos $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3$ dejando un sólido similar a la argentita $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, que en principio, es más fácil de disolver que una sulfosal.

En la Figura 4.12 se muestran las micrográficas de las sulfosales Ag_3SbS_3 y Ag_3AsS_3 lixiviadas por 45 h en KCN 0.2 M + KOH 1.0 M. Con relación al Ag_3SbS_3 , se observa un menor tamaño de partícula (Figura 4.12a1) con respecto a las partículas del Ag_3SbS_3 lixiviadas en sólo cianuro (Figura 4.2a2) o con sólo hidróxido (Figura 4.7a2). Mientras que las partículas del Ag_3AsS_3 lixiviadas en KCN 0.2 M + KOH 1.0 M son más pequeñas que las partículas lixiviadas convencionalmente con cianuro. Sin embargo, los tamaños de partícula son similares cuando las partículas del Ag_3AsS_3 son lixiviadas en la mezcla cianuro/hidróxido (Figura 4.12b2) que cuando se lixivian en hidróxido (Figura 4.7b2).

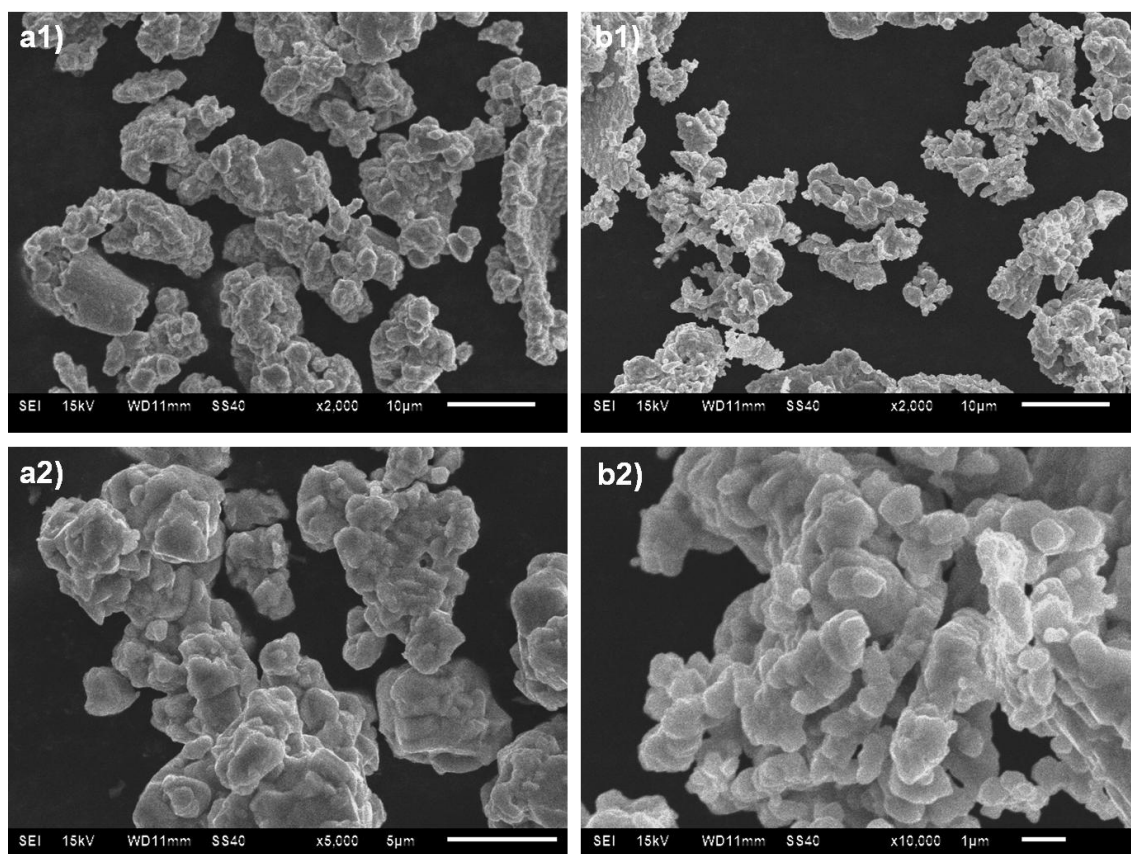


Figura 4.12. Micrográficas electrónicas de barrido de las muestras de a) Ag_3SbS_3 y b) Ag_3AsS_3 lixiviadas en KCN 0.2 M + KOH 1.0 M durante 45 h, obtenidas a menor (a1, b1) y mayor aumento (a2, b2).

Las diferencias y similitudes en los tamaños de partícula antes señaladas se deben a la cantidad de iones hidroxilo en cada una de las soluciones. Así, las partículas provenientes de la reacción en KCN 0.2 M, con la menor concentración de iones hidroxilo (provenientes de la disolución del KCN), son comparativamente las más grandes de todas (Figura 2) debido a la menor disolución química de los grupos (As,Sb)S₃ (ver Tabla 4.1). Por otra parte, a pesar que las partículas del Ag₃AsS₃ son lixiviadas en hidróxido por sólo 5h, éstas tienen tamaños de partículas similares a las lixiviadas en la mezcla cianuro/hidróxido (Figura 4.7b2 y 4.12b2). Esto se atribuye al gran poder polarizante de los iones As³⁺ sobre los iones OH⁻. De esta manera, el 97.7 % de As es lixiviado en la solución de hidróxido durante 5 h (Tabla 4.2), mientras que en la mezcla cianuro/hidróxido es lixiviado el 98.6 % de As en 45 h (Tabla 4.3). En lo que respecta al Ag₃SbS₃, debido a la menor habilidad polarizante del Sb³⁺ sólo el 5.4 % de Sb es lixiviado en la cianuración convencional durante 45 h (Tabla 4.1), el 25.5 % en hidróxido por 5 h y el 89.2 % en la mezcla cianuro/hidróxido durante 45 h. Consecuentemente, el tamaño de partícula disminuye al incrementar la alcalinidad del medio y el tiempo de reacción (Figuras 4.2a2, 4.6a2 y 4.11a2).

Tabla 4.3. Proporción atómica promedio de las sulfosales Ag ₃ AsS ₃ y Ag ₃ SbS ₃ lixiviadas en KCN 0.2 M + KOH 1.0 M. Por ciento de As o Sb lixiviado de las sulfosales.		
Muestra	Proporción atómica Ag : S ^[a]	Por ciento de As o Sb lixiviado ^[b]
Proustita lixiviada	0.809 : 0.397	98.6 (As)
Pirargirita lixiviada	0.824 : 0.345	89.2 (Sb)
[a] Valores obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). [b] Determinaciones realizadas por absorción atómica a la solución resultante de la lixiviación.		

La plata lixiviada a la solución, a partir de las sulfosales en KCN 0.2 M + KOH 1.0 M por 45h, fue determinada por absorción atómica. La cantidad de plata lixiviada fue menor que el 1 por ciento, por lo que se concluye que cianurar sulfosales en condiciones fuertemente alcalinas inhibe la disolución de plata. Esto se debe a que la concentración de cianuro es menor que la de hidróxido, por lo que se debe tener presente que existe una concentración límite de hidróxido para cada concentración de cianuro, después de la cual se tienen efectos negativos en la extracción de plata. Además, aumentar demasiado el pH durante el proceso de cianuración no es recomendado pues generalmente la plata es extraída con el oro y la extracción de éste último metal disminuye en condiciones fuertemente alcalinas.¹⁰⁵ Por lo tanto se concluye que la mejor alternativa considerada en esta tesis para incrementar la

extracción de plata de sulfosales consiste en pretratar la mena con hidróxido y posteriormente llevar a cabo la lixiviación con cianuro y oxígeno.

4.4.1 La naturaleza del β - Ag_2S formado al reaccionar las sulfosales en hidróxido

El producto de la disolución alcalina de las sulfosales de arsénico y antimonio ricas en plata es un sólido que de acuerdo con los patrones de difracción de rayos X es β - Ag_2S ; sin embargo, el análisis semicuantitativo de éste sólido (Tablas 4.2 y 4.3, proustita lixiviada) sugiere una pequeña deficiencia de azufre, por lo que la pregunta que surge es: ¿la reactividad del β - Ag_2S obtenido de la disolución de las sulfosales es similar al de un espécimen natural? Para responder a esta pregunta en las Figuras 4.13 y 4.14 se muestra la reactividad de una muestra natural de β - Ag_2S con los sólidos obtenidos de las lixiviaciones en KOH 1.0 M y en la mezcla KCN 0.2 M / KOH 1.0 M.

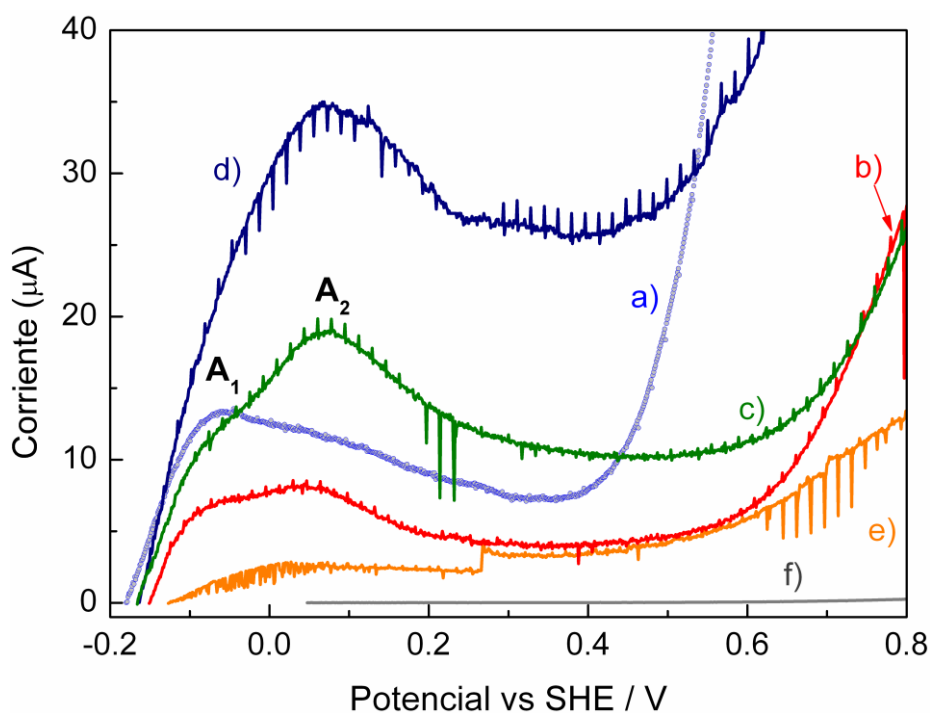


Figura 4.13. Polarización anódica (1 mVs^{-1}) obtenida en KCN 0.2 M sobre la superficie de un PIGE conteniendo diferentes sólidos inmovilizados: a) β - Ag_2S , b) los residuos lixiviados del Ag_3AsS_3 en b) KCN 0.2 M + KOH 1.0 M y c) KOH 1.0 M., d) Ag_3AsS_3 , el residuo de la lixiviación en KCN 0.2M. f) Corriente de fondo de un PIGE en KCN 0.2 M.

Deschênes y col.⁷ encontraron recientemente que durante la cianuración de acantita (α - Ag_2S) se forman diversos polisulfuros (S_n^{2-}). Tomando en cuenta esta información y considerando que la parte alta de la banda de valencia de los sulfuros α y β - Ag_2S están formadas por los estados electrónicos del S $3p$,¹⁰⁶ el primer pico de oxida-

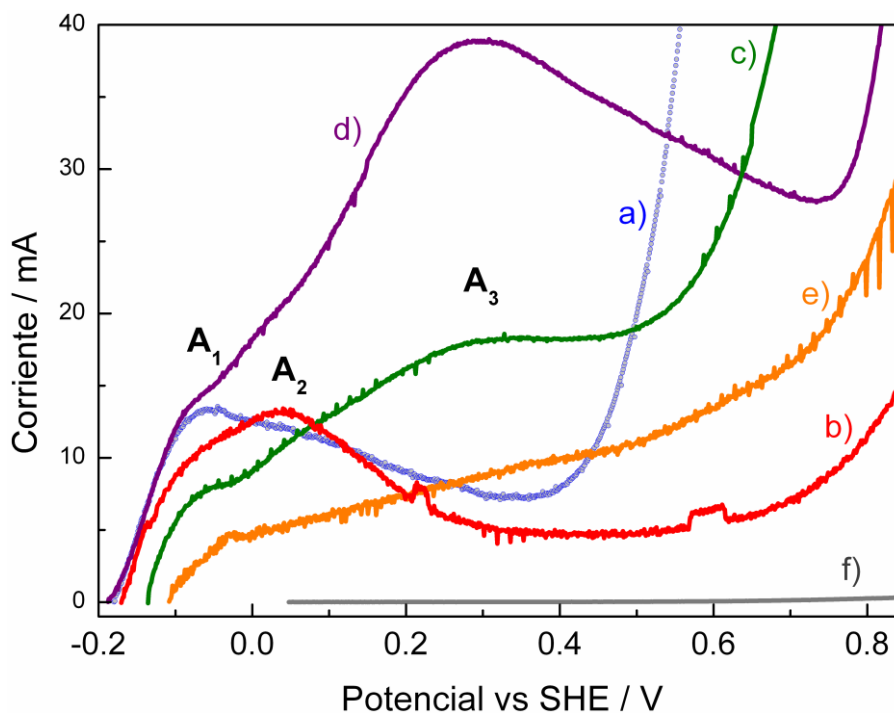


Figura 4.14. Polarización anódica (1 mVs^{-1}) obtenida en KCN 0.2 M sobre la superficie de un PIGE conteniendo diferentes sólidos inmovilizados: a) $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, b) los residuos lixiviados del Ag_3SbS_3 en b) KCN 0.2 M + KOH 1.0 M y c) KOH 1.0 M ., d) Ag_3SbS_3 , el residuo de la lixiviación en KCN 0.2 M . f) Corriente de fondo de un PIGE en KCN 0.2 M .

ción registrado en las Figuras 4.13a y 4.14b puede corresponder a la oxidación del sulfuro (S^{2-}) a un monosulfuro (S_2^{2-}), mientras que el segundo pico puede ser asignado a la oxidación del sulfuro y el monosulfuro a un polisulfuro (S_n^{2-} , $n > 2$). La magnitud de la corriente alcanza un máximo en el primer pico y posteriormente la corriente disminuye debido a que cada vez es menor la cantidad del sulfuro y los polisulfuros que se oxidan con el incremento de la polarización. La reactividad de los residuos de las lixivaciones en KOH 1.0 M con y sin cianuro (Figuras 4.13b,c y 4.14b,c) también presentan dos picos pero la proporción de los picos A_1 y A_2 se invierte con respecto a la oxidación del espécimen natural. Debido a que el pico A_2 es mayor que el pico A_1 para los residuos de las lixivaciones, la superficie de las partículas del $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ tiene una cierta cantidad de polisulfuros. Con el propósito de comprobar lo anterior las muestras fueron analizadas por espectroscopia de fotoelectrones (XPS). Cabe mencionar que la muestra del Ag_3SbS_3 tratada con hidróxido presenta además un tercer pico asociado a la oxidación de Sb^{3+} (ver la Tabla 4.2 y la Figura 4.14b), ya que la muestra del Ag_3AsS_3 no presenta el pico A_3 . Además es importante mencionar que una vez que las partículas de las sulfosales son lixiviadas en KCN 0.2 M se observa que la reactividad de estos residuos disminuye significativamente (Figuras 4.13d y 4.14d) con respecto a las

referencias (Figuras 4.13e y 4.14e), lo cual muestra el marcado carácter refractario de estas sulfosales cuando son lixiviadas con bajas concentraciones de cianuro e hidróxido.

Los análisis de XPS del Ag_3AsS_3 y el Ag_3SbS_3 lixiviados en KOH 1.0 M con y sin cianuro muestran que la superficie de estas partículas tiene una cantidad significativa de polisulfuros (Figura 4.15), lo cual indica que se forma una capa superficial deficiente en sulfuro durante la lixiviación. Recientemente Deschênes y col.⁹ encontraron resultados similares en superficies minerales de acantita ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$) lixiviadas durante 48 h en 500 ppm NaCN , estos autores concluyen que la formación de polisulfuros limita la disolución de plata. Esta afirmación es parcialmente cierta pues los resultados de Samgunov y col.¹⁰³ muestran que se extrae más plata del $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ obtenido de la disolución alcalina del Ag_3AsS_3 que a partir de la cianuración directa de esta sulfosal. Tal vez lo que hace más difícil la extracción de plata durante la cianuración de sulfuro de plata sea la proporción y el tipo de polisulfuro formado, pues de acuerdo a la reactividad de los residuos de la lixiviación del Ag_3AsS_3 en hidróxido con y sin cianuro (Figura 4.13b,c), es más difícil disolver anódicamente al $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ que presenta mayor cantidad de polisulfuros. Sin embargo, el análisis detallado de las especies de mono y polisulfuro formado en cada uno de los residuos sale del alcance de esta investigación.

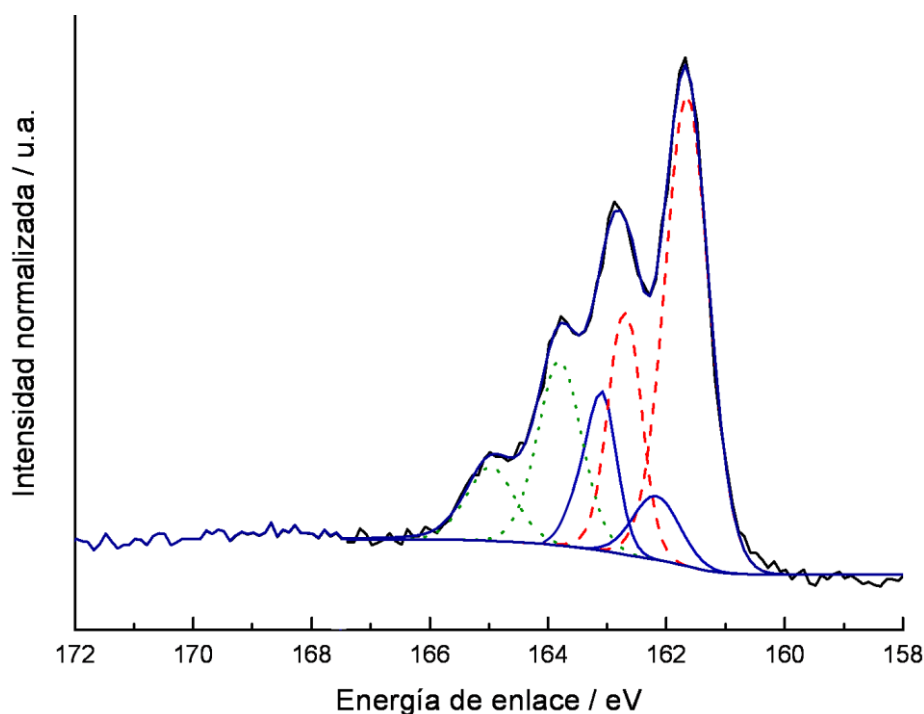


Figura 4.15. Espectro representativo normalizado $\text{S } 2p_{1/2}$ y $\text{S } 2p_{3/2}$ de la superficie lixiviada del Ag_3AsS_3 en KCN 0.2 M + KOH 1.0 M durante 45 h. Los ajustes fueron realizados para S^{2-} (línea discontinua), S_2^{2-} (línea continua) y S_n^{2-} (línea punteada).

Conclusiones

La reactividad en cianuro y oxígeno de las sulfosales isoestructurales Ag_3AsS_3 , Ag_3SbS_3 y $\text{Ag}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_3$ depende en gran medida de los aspectos electrónicos del sólido, ya que en un semiconductor los estados electrónicos que corresponden a las bandas de conducción y de valencia determinan los procesos de reducción u oxidación que se llevan a cabo; por lo que la estructura cristalina (composición, características del enlace y conectividad) que determina la estructura electrónica del sólido tiene un papel determinante en las reacciones de transferencia de carga. Por lo tanto, fue posible encontrar que la dificultad para disolver oxidativamente las sulfosales estudiadas en condiciones normales de cianuración está relacionada a sus subestructuras piramidales $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$. Este hallazgo sugiere que las propiedades refractarias de otras sulfosales de plata, como la estefanita (Ag_5SbS_4), el grupo de minerales pearceita $\{[\text{Ag}_9\text{CuS}_4][(\text{Ag}, \text{Cu})_6(\text{As}, \text{Sb})_2\text{S}_7]\}$ –polibasita $\{[\text{Ag}_9\text{CuS}_4][(\text{Ag}, \text{Cu})_6(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_7]\}$, freibergita $\{\text{Ag}_6[\text{Cu}_4\text{Fe}_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\}$ y las soluciones sólidas tetradrita $\{\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn})_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13}\}$ –tenantita $\{\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}\}$, también pueden estar asociadas (bajo las mismas condiciones de cianuración), en cierta medida, a los grupos $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$.

Durante el proceso de cianuración convencional de las sulfosales Ag_3AsS_3 – Ag_3SbS_3 ocurren paralelamente dos tipos de disoluciones, una oxidativa y otra que no involucra la transferencia de carga y que se realiza por la presencia de los iones hidroxilo del medio alcalino. Esta última modifica ligeramente la composición y la estructura superficial de las sulfosales haciendo más refractario a estos sólidos.

Responder a la pregunta planteada sobre qué causa de la baja reactividad de las sulfosales en las soluciones de cianuro estudiadas permitió predecir primero la manera de aumentar su reactividad y posteriormente verificarla. Por tanto, basado en las características del sólido fue identificada la capacidad de los cationes As^{3+} y Sb^{3+} para disolver selectivamente los grupos $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3^{3-}$, dejando un sólido de características similares al $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ que es más fácil de disolver en cianuro/oxígeno. Las propiedades del pnictógeno tienen un papel importante en la disolución alcalina de las sulfosales, sobre todo en la velocidad y grado de avance en que se realizan las reacciones.

Estudiar sólidos sintetizados en lugar de minerales naturales, contemplando los aspectos electrónicos del sólido, representa la posibilidad de investigar con mayores alcances su reactividad con fines aplicados a la hidrometalurgia.

Perspectivas

Las reacciones oxidativas de las sulfosales se trataron desde un punto de vista electrónico y energético. Sin embargo, es deseable proponer las reacciones que ocurren en las diferentes etapas del proceso de oxidación. Para este propósito puede modificarse potencioestáticamente la superficie de un electrodo masivo (imponiendo en diferentes condiciones energéticas un potencial constante para llevar a cabo una oxidación) y posteriormente analizar la superficie por espectroscopia Raman. Para tener la descripción completa es necesario analizar la solución para saber cuáles son las especies de azufre y arsénico o antimonio que se producen en la solución, utilizando cromatografía de líquidos, mientras que por absorción atómica se puede cuantificar la proporción de cationes metálicos lixiviados.

Los estudios superficiales Raman presentados en el capítulo 4 pueden complementarse con espectroscopia infrarroja para identificar la posible formación de hidróxidos. Es posible encontrar las mejores condiciones para extraer el arsénico o el antimonio de las sulfosales en soluciones de hidróxido, a través de la realización de diferentes lixiviaciones. Además, resulta de interés aplicar este pretratamiento a concentrados de plata conteniendo predominantemente sulfosales.

Sobre la base del entendimiento de la reactividad de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3Sb_3 es posible generalizar este saber a otras sulfosales, por lo que el estudio de un sólido más complejo como la serie tetraedrita-tenantita resulta atractivo en muchos sentidos.

Aunque hasta el momento la cianuración es el mejor proceso que se conoce para extraer oro y plata, pensando en el ambiente y salud de los seres vivos es necesario desarrollar nuevas alternativas que sean menos contaminantes y que utilicen reactivos no tan tóxicos. Para ello es necesario estudiar otros lixiviantes, como la tiourea y el disulfuro de formamidina, con el objetivo de encontrar qué características del lixivante facilitan la disolución de minerales refractarios como las sulfosales, para entonces diseñar nuevas vías hidrometalúrgicas de lixiviación.

Bibliografía

- [1] F. Habashi, *Hydrometallurgy* 79 (2005) 15.
- [2] C. Gasparri, *CIM Bulletin* 77 (1984) 99.
- [3] G. Senanayake, *Hydrometallurgy* 90 (2008) 46.
- [4] G. Senanayake, *Hydrometallurgy* 81 (2006) 75.
- [5] S.B. Christy, *Trans. AIME* 26 (1896) 735; *Ibid.* 30 (1900) 864.
- [6] F. Habashi, *Montana Bur. Mine. Geol. Bull.* 59 (1967) p. 42.
- [7] G. Deschênes, J. Rajala, A.R. Pratt, H. Guo, M. Fulton, S. Mortazavi, *Miner. Metall. Process.* 28 (2011) 37.
- [8] R.M. Luna, I. González, G.T. Lapidus, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 1157.
- [9] T.P. Holt, *Ind. Eng. Chem.* 1 (1909) 694.
- [10] G.S. Girolami, *J. Chem. Edu.* 86 (2009) 1200.
- [11] I. Morales, M.G. Villaseñor-Cabral, *Boletín de Mineral.* 18 (2008) 25.
- [12] L. Elsner, *J. Prakt. Chem.* 37 (1846) 441.
- [13] C. Klein, C. Hurlbut, Jr. *Manual of mineralogy (After James D. Dana)*. 21^a ed. John Wiley, Nueva York, 1993, p. 375.
- [14] Y. Moëlo, E. Makovicky, N.N. Mozgova, J.L. Jambor, N. Cook, A. Pring, W. Paar, E.H. Nickel, S. Graeser, S. Karup-Møller, T. Balic-Žunic, W.G. Mumme, F. Vurro, D. Topa, L. Bindi, K. Bente, M. Shimizu, *Eur. J. Mineral.* 20 (2008) 7.
- [15] L. Bindi, G. Pratesi, P. Spry, *Am. Mineral.* 95 (2010) 1725.
- [16] F. Laufek, J. Sejkora, M. Dušek, *J. Geosci.* 55 (2010) 161.
- [17] P.K. Abraitis, R.A.D. Patrick, D.J. Vaughan, *Int. J. Miner. Process.* 74 (2004) 41.
- [18] J. Chen, L. Wang, Y. Chen, J. Guo, *Int. J. Miner. Process.* 98 (2011) 132.
- [19] V.V. Boldyrev, en *Reactivity of solids: past, present and future* (Ed. V.V. Boldyrev). IUPAC. Gran Bretaña, 1996. p. X.
- [20] L. L.-Y. Chang, *Am. Mineral.* 48 (1963) 429.
- [21] M.B. Korzenski, J.W. Kolis, en *Inorganic Synthesis. Vol. 33.* (Ed. D. Coucouvanis). John Wiley, Nueva York, 2002, p. 130-136.
- [22] A.V. Milovski, O.V. Kónonov. *Mineralogía*. Mir Moscú, U.R.S.S., 1988, p. 245.
- [23] F. Scholz, B. Meyer, en *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, vol. 20 (Eds.: A.J. Bard, I. Rubinstein), Dekker, Nueva York, 2004. Cap. 1.
- [24] a) R. G. Pearson, *J. Chem. Edu.* 45 (1968) 581. b) R. G. Pearson, *J. Chem. Edu.* 45 (1968) 643.

- [25] G.B. Haxel, J.B. Hedrick, G.J. Orris, U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-02. Disponible en: <<http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/fs087-02.pdf>>.
- [26] Silver mining shares [en línea]. Art Branch Inc. 2011. Disponible en: <<http://www.silvershares.net/fresnillo+plc/>>. Consulta: marzo 2011.
- [27] Cannington Silver and Lead Mine, Queensland, Australia [en línea]. Mining Technology, Net Resources International 2011. <<http://www.mining-technology.com/projects/cannington/>>. Consulta: marzo 2011.
- [28] C. Gasparrini, G.R. Lowell, *Can. Mineral.* 23 (1984) 99.
- [29] P. Costagliola, F. Di Benedetto, M. Benvenuti, G.P. Bernardini, C. Cipriani, P.F. Lattanzi, M. Romanelli, *Am. Mineral.* 88 (2003) 1345.
- [30] W. Leuth, P.K.M. Megaw, N.E. Pingitore, P.C. Goodell, *Econ. Geol.* 95 (2000) 1673.
- [31] W. Nowacki, *Schweiz. Mineralog. Petrogr. Mitt.* 49 (1969) 109.
- [32] D. Harker, *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 381.
- [33] P. Engel, W. Nowacki, *N. Jb. Miner. Mh.* 6 (1966) 181.
- [34] A.G. Gagor, A. Pawłowski, A. Pietraszko, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 451.
- [35] Ya. O. Dovgii, I. V. Kityk, *Phys. Stat. Sol. B* 166 (1991) 395.
- [36] S. Derakhshan, A. Assoud, N.J. Taylor, H. Kleinke, *Intermetallics* 14 (2006) 198.
- [37] a) T.D. Krushel'nitskaya, *Vestnik L'vovskogo Politekhniceskogo Instituta* 215 (1987) 140. b) Ya.O. Dovgii, V.N. Korolishin, E.G. Moroz, V.V. Turkevich. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* 8 (1972) 171.
- [38] S.R. Yang, K.N.R. Taylor, F.Y. Zhang, *J. Phys-Condens. Mat.*, 1 (1989) 1663.
- [39] A.N. Platonov, N.N. Mozgova, *Int. Geol. Rev.* 17 (1975) 836.
- [40] G. Salamy, J.C. Nixon, *Aust. J. Chem.* 7 (1954) 146.
- [41] R. Tolun, J.A. Kitchener, *Inst. Mining Met. Trans.* 73 (1964) 313.
- [42] R. Woods, *Australas. Inst. Mining Met. Proc.* 241 (1972) 53.
- [43] A. Granville, N.P. Finkelstein, S.A. Allison, *Inst. Mining Met. Trans.* 81 (1972) 1.
- [44] H. Majita, E. Peters, *Miner. Process. Congr. 8th Leningrad*, 1968, Instituta Mekhanobr, Leningrad. Vol. II (1969) p. 5.
- [45] R. Woods, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 354.
- [46] T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 67 (2002) 163.
- [47] E. Ahlberg, J. Åsbjörnsson, *Hydrometallurgy* 34 (1993) 171.
- [48] L. Pikna, L. Lux, T. Grygar, *Chem. Pap.* 60 (2006) 293.

- [49] a) B. Lange, F. Scholz, H-J. Bautsch, F. Damaschun, G. Wappler, *Phys. Chem. Minerals* 19 (1993) 486. b) B. Meyer, F. Scholz, *Phys. Chem. Minerals* 24 (1997) 50.
- [50] S. Zhang, B. Meyer, G.H. Moh, F. Scholz, *Electroanalysis* 7 (1995) 319.
- [51] K.A. Schönau, S.A.T. Redfern, *J Appl. Phys.* 92 (2002) 7415.
- [52] D.K. Arkhipenko, A.A. Godovikov, S.N. Nenasheva, B.G. Nenashev, B.A. Orekhov, V.S. Pavlyuchenko, M.G. Serbulenko, *Sov. J. Quantum electron.* 1 (1972) 613.
- [53] R.A. Nickell, W.H. Zhu, R.U. Payne, D.R. Cahela, B.J. Tatarchuk, *J. Power Source* 161 (2006) 1217.
- [54] I. Svancara, K. Schachl, *Chem. Listy* 93, (1999) 490.
- [55] A.M. Meléndez, E. Lima, I. González, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17206.
- [56] R.L. Snyder, D.L. Bish, Modern powder diffraction. *Reviews in Mineralogy*. (Eds. D.L. Bish, J.E. Post.) Vol. 20, p.101.
- [57] P. Toulmin, *Am. Mineral.* 48 (1963) 725.
- [58] M. Nowak, B. Kauch, P. Szperlich, *Rev. Sci. Instrum.* 80 (2009) 046107.1.
- [59] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy (Studies in physical and theoretical chemistry: 33)*. Elsevier, Países Bajos, 1984, p. 208.
- [60] a) H.-G. Yao, M.J. shou-Hua, R-C. Zhang, Y.-L. An, G-l. Ning, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 3821. b) J.-H. Chou, J.A. Hanco, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 4. c)
- [61] C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, *J.O.L.* 101 (2003) 11.
- [62] A. Bither, R.J. Bouchard, W.H. Cloud, P.C. Donohue, W.J. Siemons, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2208.
- [63] D.J. Vaughan, J.R. Craig, *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1978. p. 112, 113, 199.
- [64] P. Engel, W. Nowacki, *N. Jb. Miner. Mh.* 6 (1966) 181.
- [65] C.K. Jørgensen, en *Structure & Bonding*. Vol. 3. (Eds.: C.K. Jørgensen, J. Neilands, R. Nyholm, D. Reinen, R. Williams). Springer, Berlín, 1967, p. 106-114.
- [66] A. Escobedo-Morales, E. Sánchez-Mora, U. Pal, *Rev. Mex. Fis.* 53 (2007) 18.
- [67] a) Ya. O. Dovgii, E.G. Moroz, N.I. Butsko, *Mineralogicheskii Sbornik* 24 (1970) 218, b) M.I. Golovei, M.I. Gurjan, I.D. Olekseyuk, I.S. Rez, Yu.V. Voroshilov, I.Y., Roman, *Krist. Tech.* 8 (1973) 453.
- [68] W. Plieth, *Electrochemistry for materials science*. Elsevier, Países bajos, 2008, p. 265-27.

- [69] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543.
- [70] M. Telkes, *Am. Mineral.* 35 (1950) 536.
- [71] S.R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*. Plenum, Nueva York, 1990, p.438.
- [72] N. Zakharchuk, S. Meyer, B. Lange, F. Scholz, *Croat. Chem. Acta* 73 (2000) 667.
- [73] T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 67 (2002) 163.
- [74] M.C. Brage, M. Lamache, D. Bauer, *Analysis*, 6 (1978) 284.
- [75] F. Scholz, L. Nitschke, G. Henrion, F. Damaschun, *Naturwissenschaften* 76 (1989) 167.
- [76] A.M. Meléndez, I. González, R. Arroyo, en *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing* 8, (Eds. F.M. Doyle, R. Woods, G.H. Kelsall). The Electrochemical Society. Pennington, NJ, 2010. p. 191-199. *ECS Trans.* 28 (2010) 191.
- [77] a) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722. b) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 22 (1954) 1433.
- [78] Y.H. Gerischer, W. Mindt, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 1329.
- [79] A.K. Darban, M. Aazami, A.M. Meléndez, M. Abdollahy, I. González, *Hydrometallurgy* 105 (2011) 296.
- [80] M. Filella, N. Belzile, Y.-W. Chen, *Earth Sci. Rev.* 59 (2002) 265.
- [81] M.W. Bardsley, O. Jones, *Nature* 217 (1968) 444.
- [82] L. L.-Y. Chang, *Am. Mineral.* 48 (1963) 429.
- [83] E. Elorza-Rodríguez, V. García-Torres, J.E. García Dobarganes, en *XXVIII Convención Internacional de Minería*. Veracruz, 2009. p. 285-293.
- [84] B.J. Coe, S.J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* 203 (2000) 5.
- [85] F.K. Crundwell, *Hydrometallurgy* 21 (1988) 155.
- [86] J.B. Gemmell, H. Zantop, R.W. Birnie. *Can. Mineral.* 27 (1989) 401.
- [87] G. Deschênes, M. Fulton, J. Price, C. Xia, en *Proceedings of Hydroprocess* (Eds.: E.M. Domic, J.M. Casas de Prada). GECAMIN Ltd. Iquique, Chile, 2006. p. 113.
- [88] G. Deschênes, M. Fulton, C. Xia, A. Pratt, en *Hydroprocess 2008* (Eds.: E.M. Domic, J.M. Casas de Prada). GECAMIN Ltd. Santiago, Chile, 2008. p. 47.
- [89] Pablo González (comunicación personal, octubre 5 de 2009).
- [90] J.I Drever, *Geochemical processes, weathering and groundwater recharge in catchments* (Eds. O.M. Saether, P. de Caritat). Taylor & Francis, Rotterdam, 1997, p. 4-6
- [91] S. Kharbish, E. Libowitzky, A. Beran. *Eur. J. Mineral.* 19 (2007) 567.

- [92] P. Makreski, G. Jovanovski, B. Minceva-Sukarova, B. Soptrajanov, A. Green, B. Engelen, I. Grzetic. *Vib. Spectrosc.* 35 (2004) 59.
- [93] D.K. Arkhipenko, A.A. Godovikov, S.N. Nenasheva, B.G. Nenashev, B.A. Orekhov, V. S. Pavlyuchenko, M.G. Serbulenko. *Sov. J. Quantum Electron.* 1 (1972) 613.
- [94] G. Jovanovski, B. Minceva-Šukarova, P. Makreski, B. Soptrajanov, W.P. Griffith, R.L. Willis, *Proc. XVIIIth Intern. Conf. Raman Spectroscopy*, Budapest, 2002, 931.
- [95] P.J.S. Ewen, T. Han, W. Taylor, *Solid State Comm.* 52 (1984) 1041.
- [96] A.M. Meléndez, R. Arroyo, I. González, *ChemPhysChem* 11 (2010) 2879.
- [97] K. Fajans, *Naturwissenschaften* 9 (1921) 729.
- [98] N.N. Akinfiev, A.V. Zotov, A.P. Nikonorov, *Geochem. Int.* 29 (1992) 109.
- [99] E. Sminčáková, *JOM* 61 (2009) 10.
- [100] S. Stauder, B. Raue, F. Sacher, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 5933.
- [101] O. Celep, İ. Alp, D. Paktunç, Y. Thibault, *Hydrometallurgy* 108 (2011) 109.
- [102] P. Baláž, *Extractive metallurgy of activated minerals*, Process metallurgy 10. Elsevier, Amsterdam, 2010. p.179.
- [103] N.V. Smagunov, T.V. Cikina, B.M. Rejngold, *Cvetnaja metallurgija*, 3 (1989) 27.
- [104] S.H. Laurie, *J. Chem. Edu.* 49 (1972), 747.
- [105] N. Acarkan, V. Gürkan, f. Arslan, *Hydrometallurgy* 36 (1994) 361.
- [106] S. Kashida, N Watanabe, T. Hasegawa, H. Iida, M. Mori, S. Savrasov, *Solid State Ionics* 158 (2003) 167.

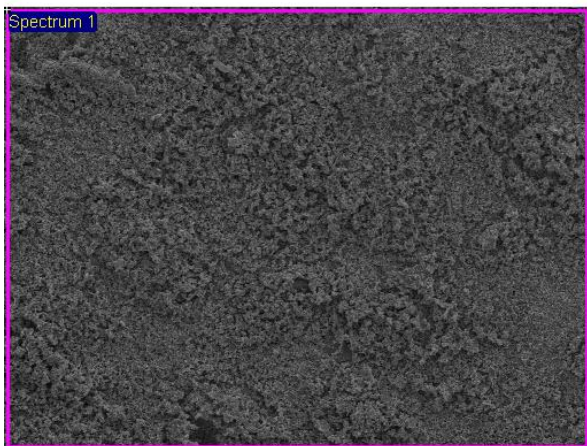
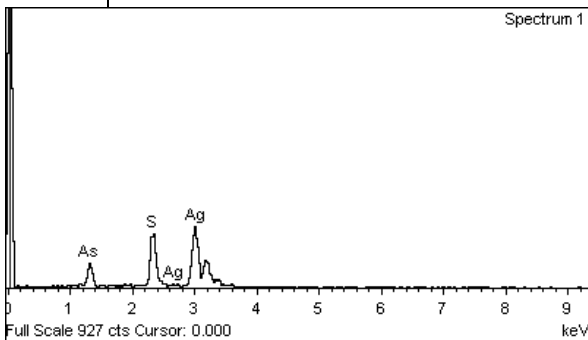
Apéndice A

Análisis químico elemental por EDS realizado a muestras de proustita y pirargirita después de reaccionar por 45 h en soluciones acuosas de KCN 0.2 M. La región analizada es marcada en las imágenes de electrones secundarios por un rectángulo rosa. El porcentaje atómico en los análisis que aparecen más abajo fue utilizado para calcular la composición promedio de estas muestras, la cual aparece en los resultados de la Tabla 4.1.

1. Análisis general de muestras de proustita y pirargirita lixiviadas durante 45 h en KCN 0.2 M

Number of iterations = 3

Element	Weight%	Atomic%
S K	14.01	16.00
As L	8.77	4.28
Ag L	49.74	16.88
O	27.48	62.85
Totals	100.00	

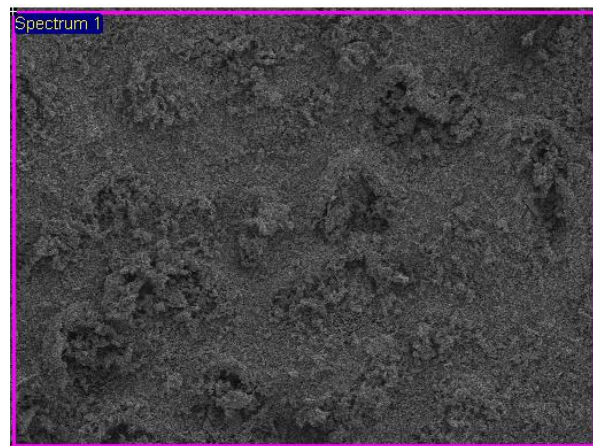
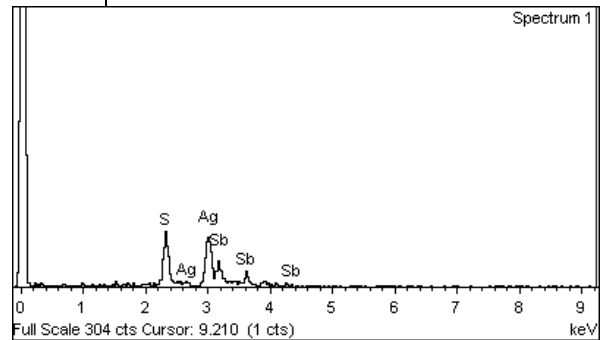


600µm

Electron Image 1

Number of iterations = 3

Element	Weight%	Atomic%
S K	14.42	16.67
Ag L	44.16	15.18
Sb L	13.83	4.21
O	27.59	63.93
Totals	100.00	



600µm

Electron Image 1

Apéndice A

Análisis químico elemental por EDS realizado a una muestra de pirargirita después reaccionar por 5 h en una solución acuosa de KOH 1.0 M. La zona donde fue realizado el análisis de tipo puntual se encuentra marcada en la imagen de electrones secundarios. El por ciento atómico mostrado en los análisis que aparecen más abajo fue utilizado para calcular la proporción atómica promedio en dos regiones distintas de la muestra. Los datos calculados aparecen en los resultados de la Tabla 4.2.

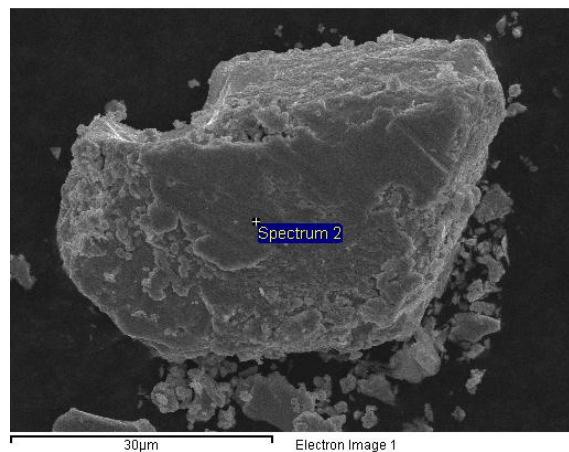
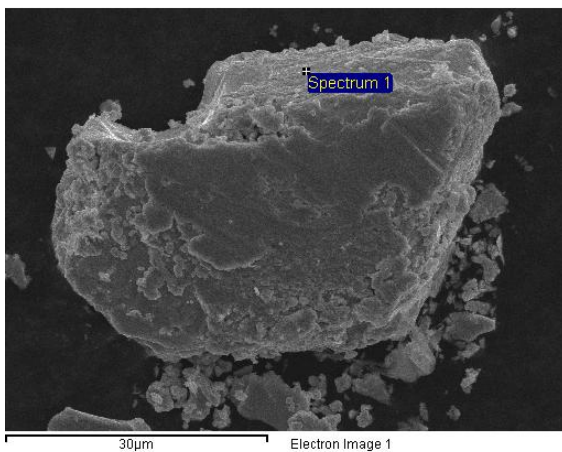
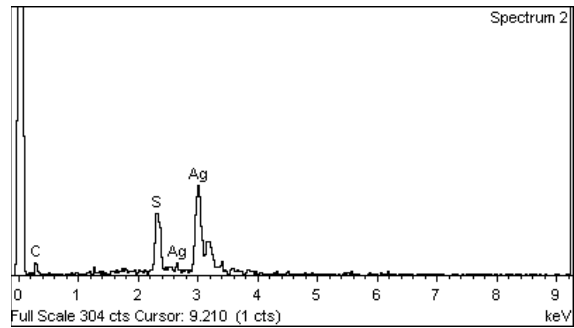
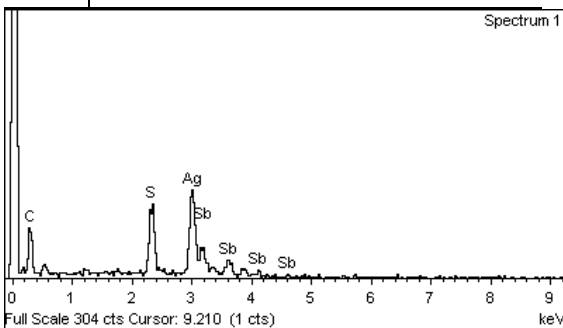
2. Análisis puntual de una muestra de pirargirita lixiviada durante 5h en KOH 1M.

Number of iterations = 3

Element	Weight%	Atomic%
C K	11.58	22.13
S K	7.31	5.24
Ag L	27.17	5.78
Sb L	8.46	1.59
O	45.48	65.26
Totals	100.00	

Number of iterations = 3

Element	Weight%	Atomic%
C K	6.03	14.56
S K	10.13	9.15
Ag L	48.98	13.16
O	34.86	63.14
Totals	100.00	



Artículos publicados durante los estudios de doctorado en revistas seriadas indizadas en bases de datos: Science Citation Index [Thomson Reuters Web of Knowledge]/SCOPUS (Elsevier).

A.K. Darban, M. Aazami, **A.M. Meléndez***, M. Abdollahy, I. González, Electrochemical study of orpiment (As_2S_3) dissolution in a NaOH solution. *Hydrometallurgy* 105 (2011) 296–303.

A.M. Meléndez, R. Arroyo, I. González, On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects. *ChemPhysChem* 11 (2010) 2879–2886.

A.M. Meléndez, I. González, R. Arroyo, An approach to the reactivity of isomorphous proustite (Ag_3AsS_3) and pyrargyrite (Ag_3SbS_3) in cyanide solutions. *ECS Transactions* 28 (2010) 191–199.

A.M. Meléndez, A. Hernández-Gómez, C. Lara, I. González, Electrochemical determination of minor elements in zinc flotation concentrates. *ECS Transactions* 28 (2010) 259–265.

A.M. Meléndez, E. Lima, I. González, Influence of cation Na/Ca/Ag ratio on ion exchange rate in zeolite A-modified carbon paste electrodes. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17206–17213.

C. Gerónimo, **A.M. Meléndez**, C. Lara, I. González, Electrochemical methodology based on carbon paste electroactive electrodes for determination of cyanide-leachable silver-bearing minerals in flotation heads. *ECS Transactions* 15 (2008) 545–553.

J. Vazquez-Arenas, G. Vázquez, **A.M. Meléndez**, I. González, The effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) D473–D481.

G. Urbano, **A.M. Meléndez**, V.E. Reyes, M.A. Veloz, I. González, Galvanic interactions between galena–sphalerite and their reactivity. *Int. J. Min. Proc.* 82 (2007) 148–155.

Memorias en extenso en congresos nacionales e internacionales

A.M. Meléndez, I. González, R. Arroyo, L. Lartundo-Rojas. Mejorando la disolución de sulfosales ricas en plata durante el proceso de cianuración. XX Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva. Hermosillo, Sonora, México, 2011.

A.M. Meléndez, I. González, R. Arroyo. Reactividad electroquímica de las sulfosales de arsénico y antimonio ricas en plata en tiourea / disulfuro de formamida. En: XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2011.

A.M. Meléndez, L.V. Aguilar-Vargas, I. González, R. Arroyo. Estudio comparativo de compuestos X_2S_3 ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$) con electrodos de pasta de carbono y de grafito impregnado con parafina, en cianuro y ácido sulfúrico. En: XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 3rd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2010.

A.M. Meléndez, I. González, R. Arroyo. Influencia de los aspectos electrónicos y de la estructura cristalina sobre la reactividad en cianuro de la serie de soluciones sólidas $\text{Ag}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_3$. En: XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 3rd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2010.

A.M. Meléndez, A. Hernández-Gómez, A. Martínez-Olguín, I. González. La influencia del anión del electrolito en la oxidación superficial de pirrotita Fe_{1-x}S . En: XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 3rd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2010.

M. Aazami, **A.M. Meléndez**, I. González, G. Lapidus, A.K. Darban. Dissolution study of orpiment in alkaline solution. En: XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 3rd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2010.

A.M. Meléndez, I. González. Estudio electroquímico de la modificación superficial de un concentrado de flotación de plomo en diferentes etapas de la lixiviación con soluciones de

tiourea en la extracción de oro y plata. XVIII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva. Hermosillo, Sonora, México, 2009.

A.M. Meléndez, I. González, C. Lara. Una estrategia electroquímica para determinar los principales minerales presentes en concentrados de flotación de zinc: galena (PbS), pirita (FeS₂), calcopirita (CuFeS₂), pirrotita (Fe_{1-x}S) y anglesita (PbSO₄). XVIII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva. Hermosillo, Sonora, México, 2009.

A.M. Meléndez, M. Escamilla, I. González. Electrodeposición de plata en una mezcla de disolventes NH₃/H₂O: el papel de los aniones cloruro y nitrato. En: XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 2nd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2009.

A.M. Meléndez, I. González, E. Lima. Medidas de difusión en zeolitas A intercambiadas con Na⁺, Ca²⁺ y Ag⁺ inmersas en electrodos de pasta de carbono: la influencia de la proporción de los iones Na⁺ y Ca²⁺ en la velocidad de intercambio iónico de Ag⁺. En: XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 2nd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2009.

A.M. Meléndez, I. González, R. Arroyo, I. Rangel. Estudio de pirargirita (Ag₃SbS₃) en cianuro con dos diferentes electrodos basados en carbono: electrodo de pasta de carbono (CPE) y electrodo de grafito impregnados con parafina (PIGE). En: XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 2nd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2009.

A.M. Meléndez, A.J. Becerra-Vargas, I. González. El desarrollo de las teorías eléctricas del enlace químico y el desarrollo de la electroquímica con la concepción del enlace químico. En: XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 2nd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2009.

C. Gerónimo, **A.M. Meléndez**, I. González. Una metodología electroquímica con electrodos de pasta de carbono electroactivos para evaluar la plata lixiviable en cabezas de flotación. En: XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 1st Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2008.

M. Escamilla, **A.M. Meléndez**, I. González. La influencia de la adsorción del ion cianuro y la disociación química del ion complejo en la electrodeposición de cianocomplejos de plata. En: XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 1st Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2008.

A.M. Meléndez, I. González. Química y electroquímica de compuestos de coordinación: la labilidad de los iones metálicos de transición. En: XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 1st Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2008.

A.M. Meléndez, J. Vazquez-Arenas, G. Vázquez, I. González. Electrocrystalización de cobre en electrolitos ácidos: la influencia del ClO⁺, NO³⁻ y SO₄²⁻. En: XXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. México, 2007.

G. Vázquez, J. Vazquez-Arenas, **A.M. Meléndez**, I. González. Caracterización por STM *in-situ* y SEM de la electrocrystalización de cobre en ClO⁺, NO³⁻ y SO₄²⁻. En: XXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. México, 2007.

A.M. Meléndez, I. González, C. Sosa, C. Lara. Determinación de sulfuros polimetálicos en concentrados de zinc con voltamperometría cíclica: una nueva metodología aplicada a la extracción de metales. En: XXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. México, 2007.

A.M. Meléndez, I. González, A. Manzo, E. Lima. Medidas de OCP en electrodos modificados con zeolita A -Ag⁺: elucidación de la dinámica de intercambio catiónico y la población de Ag⁺ en diferentes sitios de la zeolita” En: XXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. México, 2007.

Yo soy yo y mi circunstancia y si no la salvo a ella no me salvo yo.

José Ortega y Gasset

Revolutionär wird der sein, der sich selbst revolutionieren kann.

Ludwig Wittgenstein

Revolucionario será aquel que pueda revolucionarse a sí mismo.

*Y en este sentido la única manera de cambiar al mundo es
cambiando uno mismo.*

Wir fühlen, daß selbst, wenn alle *möglichen* wissenschaftlichen Fragen beantwortet sind, unsere Lebensprobleme noch gar nicht berührt sind. Freilich bleibt dann eben keine Frage mehr; und eben dies ist die Antwort.

Ludwig Wittgenstein

Tractatus logico-philosophicus, 6.52, 1922.

Sentimos que aún cuando todas las *posibles* preguntas de la ciencia recibiesen respuesta, ni siquiera rozarían los verdaderos problemas de nuestra vida. Por supuesto que entonces ya no queda pregunta alguna; y esto es precisamente la respuesta.