

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DISOLUCIÓN DE ESTIBINA  $Sb_2S_3$  Y  
OROPIMENTE  $As_2S_3$  EN SOLUCIONES DE HIDRÓXIDO**

**MERCY MREYA MENDOZA PASTO**

**JEFFERSON DAVID RINCÓN CAMARGO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2014**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DISOLUCIÓN DE ESTIBINA  $Sb_2S_3$  Y  
OROPIMENTE  $As_2S_3$  EN SOLUCIONES DE HIDRÓXIDO**

**MERCY MIREYA MENDOZA PASTO**

**JEFFERSON DAVID RINCÓN CAMARGO**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico**

**DIRECTOR**

**Prof. Dr. ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES**

**CODIRECTORA**

**Q. YARIDE PEREZ PACHECO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2014**

## **DEDICATORIA**

A Dios por hacer realidad este sueño, guiándome y dándome esperanza, fortaleza, salud, fe y enseñándome a tener firmeza, sabiduría y amor en cada paso de mi vida.

A mi familia por sembrar en mí la lucha para alcanzar las metas: A mi mamita por conocerme como nadie y por la confianza que depositaste en mí. A Sol por su hermandad, por su sabiduría, su carácter, por sus ánimos, por sus ejemplos y consejos, por las alegrías, las tristezas y las rabias compartidas. A Esmeralda por su singular manera de enseñarme de la vida sin saber de ello, por aquellos recuerdos gratos de la infancia y porque quisiera ser un ejemplo más para ti, A Henry por brindarme su apoyo, por creer en mí y por motivarme a seguir adelante. A mis sobrinos Juliana y Emiliano para que algún día se sientan orgullosos de esta tía que los ama mucho. Les dedico este logro por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado, por los recuerdos y por todas sus bendiciones a pesar de la distancia.

A mi amado Aldemar quien me brindó su amor, su cariño, su motivación, su apoyo constante, su compañía, su comprensión y paciencia para que pudiera terminar este proyecto, te dedico a ti este proceso porque lo has vivido junto a mí y lo has hecho más fácil, brindándome risas y tranquilidad en momentos complicados.

Y a todos aquellos que nunca dudaron que lograría este triunfo y me acompañaron regalándome los mejores momentos y recuerdos de la universidad.

**Mercy Mireya Mendoza Pasto**

## **DEDICATORIA**

Dedicado a Dios, ser en el que encuentro serenidad y aquel que me permite día a día vivir.

A mi madre Martha, por su amor, comprensión, acompañamiento y confianza depositada en mí durante estos años de vida, a mi padre Javier por creer en mí.

A mis abuelos Rubielá y Ricardo, por su amor incondicional y formarme como persona e inculcarme valores que siempre tendré presentes.

A mis tíos y primas por sus buenos consejos.

A Paola, mi novia gracias por siempre estar ahí cuando he necesitado consejos, por tus bonitas palabras y compartir tantas experiencias.

A Mercy, gran amiga, compañera y confidente, gracias por la confianza depositada en mí.

A Cindy, Sebastián, Jhon, Saúl, Sergio, Vanessa, gracias por su amistad y alegrías vividas dentro y fuera de la universidad.

**Jefferson David Rincón Camargo**

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Dios porque de su mano supo guiarnos por el buen camino, darnos fuerzas para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaban, enseñándonos a encarar las adversidades sin perder nunca la esperanza ni desfallecer en el intento durante el proceso de nuestras carreras y para la realización de este proyecto.

Queremos expresar los más profundos y sinceros agradecimientos a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial al *Dr.*

*Ángel Manuel Meléndez Reyes*, director de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continúa de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de este tiempo. A *la Universidad Industrial de Santander* por habernos permitido desarrollarnos como profesionales y por habernos dado el orgullo y privilegio de pertenecer a la UIS, al *Laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias (CMN)* por sus instalaciones para la realización de investigación y a todos nuestros compañeros que integran el equipo (a la Q. Yaride Pérez Pacheco, nuestra codirectora de investigación por sus consejos y colaboración; a la Ing. Isabel por su buena actitud de colaborar y compañerismo; a la Ing. Clara Ochoa por su gran ayuda durante los experimentos y por su tiempo prestado; y a todos los demás por las experiencias compartidas), al *Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA)* por permitirnos hacer parte del grupo ( a Yuri por su cordial colaboración).

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por la financiación del **proyecto 1336** *Lixiviación selectiva de arsénico y antimonio de sulfosales de plata en especímenes naturales y sintéticos, para aumentar la extracción de plata.*

Un agradecimiento especial de parte de *Mercy a:*

- ❖ Mi familia por su espera y por estar ahí independientemente de las cosas vividas: A mi mamita, por sus bendiciones y en especial por darme la vida para compartirla on mis hermanos: Sol y Henry gracias por su apoyo en la distancia y por creer en mí.

- ❖ A mi amado Aldemar por su apoyo constante y amor incondicional, has sido amigo inseparable, fuente de calma, paciencia y compañía en todo momento. Gracias  
Amor.
- ❖ Y a mis amigos y compañeros con los que compartí: Cindy Guti, Marce Pedraza, Marcela López, Cindy Lu, Liliana Zúñiga, Henry Abril (chico 100), Fabián González, Paula Ramírez, Anita Angarita, Edward Montes, Sebastián Becerra, Saúl Ordoñez, Sergio Gallo, Darío Bueno, al Sr. Ambrosio Carrillo, mil gracias porque me llevo los mejores y más gratos recuerdos de muchos momentos del pregrado  
junto a ustedes.
- ❖ Gracias a mi compañero de investigación David, por su dedicación y su intensidad que hicieron posible el desarrollo de este proyecto, por seguir cada cosa que se me ocurriera, y por el trabajo en equipo demostrando que somos todos unos  
profesionales.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	18
1. ANTECEDENTES.....	20
1.1. DISOLUCIÓN ALCALINA DE MINERALES DE ANTIMONIO .....	20
1.2. DISOLUCIÓN ALCALINA DE MINERALES DE ARSÉNICO .....	21
2. OBJETIVOS.....	25
2.1. OBJETIVO GENERAL .....	25
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	25
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	26
3.1. PREPARACIÓN DE LOS MINERALES .....	26
3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	26
3.3. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES.....	26
3.4. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS .....	27
3.5. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS .....	27
3.6. LIXIVIACIÓN DE ESTIBINA Y OROPIMENTE .....	28
3.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS DE LAS LIXIVIACIONES.....	28
3.8. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	30
4.1.	COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE OROPIMENTE Y ESTIBINA 31	
4.2.	INTERACCIÓN DE OROPIMENTE Y ESTIBINA EN SOLUCIONES DE HIDRÓXIDO DE SODIO LIBRES DE OXÍGENO .....	35
4.3.	LIXIVIACIONES DE OROPIMENTE Y ESTIBINA EN SOLUCIONES DE HIDRÓXIDO LIBRES DE OXÍGENO .....	40
4.3.1.	Espectroscopia electrónica.....	41
4.3.2.	Caracterización electroquímica de las soluciones lixiviadas.....	42
5.	CONCLUSIONES .....	44
6.	RECOMENDACIONES.....	46
	REFERENCIAS .....	47
	BIBLIOGRAFÍA.....	51

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Potencial vs Ag/AgCl/KCl (3 M) y corriente de pico de las señales A <sub>0</sub> , A <sub>1</sub> y A <sub>2</sub> registradas para la oxidación de oropimente en distintas soluciones de hidróxido. .....	38
<b>Tabla 2.</b> Potencial vs Ag/AgCl/KCl (3 M) y corriente de los picos registrados en la oxidación de estibina para distintas soluciones de hidróxido. ....	40
<b>Tabla 3.</b> Tiempo máximo de disolución y cantidad disuelta de las partículas minerales en las distintas soluciones de hidróxido durante las lixiviaciones realizadas por 30 minutos. ....	41

## LISTA DE FIGURAS

Pág.

- Figura 1.** Perfil de difracción de rayos X de una muestra natural de a) oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y b) estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . .....30
- Figura 2.** Voltamperogramas cíclicos de a) un electrodo de pasta de carbono ( $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ ), i) oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y ii) estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtenidos a diferentes velocidades de barrido /  $\text{mVs}^{-1}$ : b) 250, c) 200, d) 150, e) 100, f) 75, g) 50, h) 25, i) 10 y j) 5. ....32
- Figura 3.** Voltamperogramas cíclicos ( $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ) de a) oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$ , b) estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y c) un electrodo de pasta de carbono sin mineral obtenidos en 1.0 M NaOH. ....33
- Figura 4.** Diagrama tipo Pourbaix (potencial vs pH) del sistema Sb-O-H-S. Tomado y adaptado de la referencia [28]. ....34
- Figura 5.** Evolución del potencial a circuito abierto de a-d) oropimente y estibina a'-' d') dispersos en electrodos de pasta de carbono después sumergir los electrodos en soluciones desoxigenadas a) 0.1 M b) 1.0 M c) 3.0 M d) 6.0 M NaOH. ....36
- Figura 6.** Voltamperogramas cíclicos ( $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ) de oropimente disperso en CPE en contacto con soluciones de NaOH desoxigenadas a) 0.1 M b) 1.0 M c) 3.0 M d) 6.0 M, obtenidos i) inmediatamente después de ser sumergidos y ii) después de 3.5 h de inmersión. ....37
- Figura 7.** Voltamperogramas cíclicos ( $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ) de estibina dispersa en CPE en contacto con soluciones de NaOH desoxigenadas a) 0.1 M b) 1.0 M c) 3.0 M d) 6.0 M, obtenidos i) inmediatamente después de ser sumergidos y ii) después de 3.5 h de inmersión. ....39

**Figura 8.** Espectro de absorción UV de las soluciones obtenidas de la lixiviación (diluciones 1:10) de i) oropimente y ii) estibina en soluciones de NaOH a) 0.1 M b) 1.0 M c) 3.0 M d) 6.0 M. e)  $\text{HS}^- + \text{AsS}_3^{3-}$ .....42

**Figura 9.** Voltamperogramas cíclicos ( $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) representativos obtenidos sobre un electrodo de Pt para las soluciones lixiviadas por 30 min de i) oropimente y ii) estibina en soluciones de NaOH, a) 0.1 M b) 1.0 M c) 3.0 M d) y 6.0 M. e)  $\text{HS}^- + \text{AsS}_3^{3-}$ .....43

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DISOLUCIÓN DE ESTIBINA  $Sb_2S_3$  Y OROPIMENTE  $As_2S_3$  EN SOLUCIONES DE HIDRÓXIDO.\*

**AUTORES:** Mendoza Pasto, Mercy Mireya. Rincón Camargo, Jefferson David. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Minerales sulfurosos, arsénico, antimonio, hidrometalurgia, lixiviación alcalina

### DESCRIPCIÓN:

Con el objetivo de investigar la disolución de estibina y oropimente en distintas soluciones alcalinas libres de oxígeno, se llevó a cabo un estudio en soluciones acuosas (0.1, 1.0, 3.0, 6.0) M de NaOH. Las muestras minerales se identificaron por difracción de rayos X y se realizó un análisis cuantitativo por el Método de Rietveld para conocer la pureza de las muestras. Se realizaron medidas de potencial de circuito abierto (OCP) y voltamperometría cíclica (CV) utilizando micropartículas de estibina y oropimente dispersos en pasta de carbono (CPE). Se realizó un estudio de velocidades de barrido para seleccionar la velocidad de la perturbación más adecuada para realizar la voltamperometría cíclica. Además se realizó un estudio de potenciales de inversión y se hizo uso de un diagrama de Pourbaix para identificar los productos de la oxidación de la disolución de los minerales sulfurosos. Los experimentos de lixiviación muestran que la disolución de oropimente ocurre a una mayor velocidad que la disolución de estibina. Las soluciones lixiviadas fueron caracterizadas por espectroscopia UV-vis y voltamperometría cíclica sobre Pt. La caracterización electroquímica de los residuos líquidos de la lixiviación muestran que las especies de arsénico disueltas tienden a oxidarse mientras que las especies solubles de antimonio provenientes de la estibina tienden a reducirse, esto muestra que la disolución de oropimente está directamente relacionada con el carácter no metálico del arsénico y el carácter predominante metálico del antimonio.

---

\*Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director. Prof. Dr. Angel Manuel Meléndez Reyes

Codirectora. Q. Yaride Pérez Pacheco

## ABSTRACT

**TITLE:** COMPARATIVE STUDY OF THE DISSOLUTION OF STIBNITE  $Sb_2S_3$  AND ORPIMENT  $As_2S_3$  IN HYDROXIDE SOLUTIONS.

**AUTHORS:** Mendoza Pasto, Mercy Mireya. Rincón Camargo, Jefferson David. \*\*

**KEYWORDS:** Sulfide minerals, arsenic, antimony, hydrometallurgy, alkaline leaching

### DESCRIPTION:

In order to investigate the dissolution of stibnite and orpiment in oxygen free alkaline solutions, a study was carried out in aqueous solutions (0.1, 1.0, 3.0, 6.0) M of NaOH. The mineral samples were identified by X-ray diffraction, and a quantitative analysis was performed through the Rietveld method to know the purity of the samples. Open circuit potential (OCP) measurements and cyclic voltammetry were done (CV) by using stibnite and orpiment microparticles dispersed in carbon paste electrodes. A study at different scan rates of perturbation was carried out to select the most suitable scan rate to cyclic voltammetry. Besides, a study of cyclic voltammetry of reversal potential and the use of Pourbaix-type diagram was used to identify the oxidation products of the sulfides mineral dissolution. Leaching experiments show that the orpiment dissolution occurs at higher speed than stibnite dissolution. The leach solutions were characterized by UV-vis spectroscopy and cyclic voltammetry on Pt. The electrochemical characterization of the leaching solution shows that the arsenic types dissolved tend to oxidize while the soluble types of antimony that come from the stibnite tend to reduce themselves. This shows that the orpiment dissolution is directly related to the non-metallic character of arsenic the predominant character of antimony.

---

\*Degree Project

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.  
Adviser. Professor Dr. Angel Manuel Meléndez Reyes  
Co-adviser. Q. Yaride Pérez Pacheco

## INTRODUCCIÓN

Los metales base y semimetales se obtienen principalmente de los minerales sulfurosos, ya sea por la vía hidrometalúrgica, pirometalúrgica o usando una combinación de ambas [0]. Desde el punto de vista económico, energético y ambiental, la vía pirometalúrgica no es una opción recomendable para los minerales que contienen arsénico y antimonio [0,0], por lo que actualmente se busca desarrollar procesos hidrometalúrgicos [0,0].

Generalmente los minerales de oro y plata se encuentran asociados a minerales de arsénico y antimonio, respectivamente [0]. Por ejemplo, en algunos yacimientos se ha encontrado que el oropimente ( $As_2S_3$ ) [0] y la arsenopirita  $FeAsS$  [0] encapsulan al oro metálico en su interior, mientras que en los depósitos xenotermiales y epitermales los minerales de plata frecuentemente se encuentran en forma de sulfosales [0-0]. Por otra parte, la estibina ( $Sb_2S_3$ ) es la mena más importante y abundante de antimonio en el mundo. Por tanto, es importante desarrollar estrategias de lixiviación para disolver a estos minerales.

Recientemente se ha propuesto utilizar la lixiviación alcalina antes de realizar el proceso de cianuración para evitar la formación de tioantimonitos, antimonitos, tioarsenatos y arsenatos ya que estas especies son cianicidas<sup>1</sup> [0,0-0]. Un ejemplo particular de las lixivitaciones alcalinas empleadas a nivel mundial, es el uso de sulfuro de sodio  $Na_2S$  para extraer antimonio de la estibina. Aunque también se ha propuesto el uso de  $Na_2S$  para aumentar la extracción de oro y plata de menas que contienen sulfosales [0]. En este proceso es necesario añadir hidróxido de sodio  $NaOH$  para prevenir la hidrólisis del sulfuro que lleva a la formación de sulfuro de hidrógeno  $H_2S$  [0,0]. En el caso del oropimente se ha demostrado que el uso hidróxido de sodio disuelve totalmente al oropimente, liberando al oro contenido en este mineral en las menas de Zharshuran, Irán [0].

---

<sup>1</sup> Los cianicidas son especies químicas que reacciona con el cianuro y/o con el oxígeno retardando la disolución del oro.

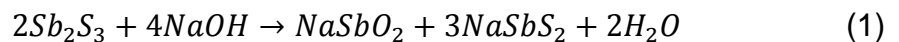
Existen varios estudios sobre la disolución alcalina de oropimente y estibina en medios alcalinos [0,0,0-0], pero hasta donde se sabe los estudios sobre la disolución de estibina en hidróxido de sodio son escasos y los estudios voltamperométricos sobre su oxidación no existen en la literatura [0,0]. A pesar que el oropimente y la estibina son sulfuros análogos, tampoco se sabe de estudios comparativos sobre la disolución de oropimente y estibina. Por lo tanto, aquí se propone comparar la disolución de oropimente y estibina en soluciones de hidróxido de sodio, además de investigar los productos de su disolución.

## 1. ANTECEDENTES

Tradicionalmente se realiza un tratamiento pirometalúrgico previo a la cianuración de minerales sulfurosos asociados con oro y plata refractarios<sup>2</sup> [0,0,0]; sin embargo, este tratamiento tiene inconvenientes porque genera gases tóxicos que contienen compuestos de azufre, arsénico y antimonio. A lo largo del tiempo otros tratamientos previos a la cianuración se han propuesto pero siguen teniendo algún inconveniente, por ejemplo, la cloración tiene elevados costos y su uso es limitado a minerales con un contenido de sulfuros menor al 1 % [0], en la biolixiviación se requieren tiempos largos, en el caso de la oxidación a presión las autoclaves y su mantenimiento es costoso, y en la tostación se produce una calcina de baja porosidad que disminuye el acceso del cianuro hacia el interior de los minerales, los cuales contienen a las partículas de oro y plata [0].

### 1.1. DISOLUCIÓN ALCALINA DE MINERALES DE ANTIMONIO

Los procesos de lixiviación se caracterizan generalmente por involucrar reacciones de óxido reducción, las cuales se caracterizan por ser reacciones de transferencia de carga, sin embargo la disolución de la estibina en sulfuro de sodio e hidróxido de sodio ocurre principalmente por reacciones ácido base [0,0,0-0,0], representadas por las siguientes ecuaciones



En un estudio realizado con una mena refractaria que contenía cuarzo, arcilla, barita y en menor cantidad los minerales sulfurosos pirita, estibina, esfalerita y las sulfosales zinkenita ( $Pb_9Sb_{22}S_{42}$ ) y andorita ( $Sb_3PbAgS_6$ ), se usó un pretratamiento con NaOH y  $Na_2S$ , el cual mejoró la extracción de oro en un 78% y la de plata en

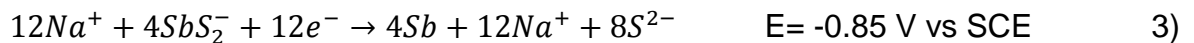
---

<sup>2</sup> Una mena es refractaria cuando una porción significativa de ésta no se puede extraer eficientemente usando métodos convencionales y cuya recuperación por el proceso de cianuración es baja (<80%).

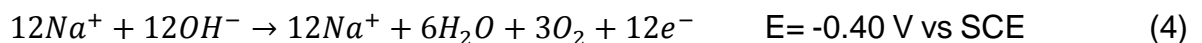
un 87% usando 4.1 M Na<sub>2</sub>S en 2.0 y 2.5 M NaOH, respectivamente. Así, la extracción de plata y oro tienden a aumentar al incrementar la temperatura e incrementar la concentración de Na<sub>2</sub>S a concentraciones fijas de NaOH [0]. En otro trabajo [0], a esta misma mena se le pretrató con soluciones de sólo NaOH antes del proceso de cianuración, encontrando que con el pretratamiento alcalino alcanzó una recuperación del 85.4 % para el oro y 90 % para la plata. Las mejores condiciones se presentan con tamaños de partícula d<sub>80</sub> = 5 µm, y aumentando la temperatura de la solución 5.0 M NaOH hasta 80 °C. La recuperación de oro y plata aumenta al incrementar la concentración de hidróxido, ya que este extrae el antimonio de los sulfuros y sulfosales que contienen al oro y la plata [0-0].

Por otra parte, se investigó la recuperación de antimonio y oro por electrodeposición después de un tratamiento con NaOH y Na<sub>2</sub>S a una mena refractaria de estibina conteniendo oro [0] (Ec. 3 y 4). Los resultados experimentales muestran que es posible recuperar un 70% Sb y 75% Au.

Reacción catódica:



Reacción anódica:



Haciendo uso de diagramas tipo Pourbaix Eh vs pH para el antimonio, bajo condiciones alcalinas la estibina puede disolverse en las siguientes especies: SbO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Sb(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbOS<sup>-</sup>, SbS<sub>2</sub><sup>-</sup>, Sb<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2-</sup> y SbO<sub>3</sub><sup>-</sup> [0,0]; sin embargo, no se ha confirmado por alguna técnica fisicoquímica qué especies existen en disolución a distintas concentraciones de hidróxido.

## 1.2. DISOLUCIÓN ALCALINA DE MINERALES DE ARSÉNICO

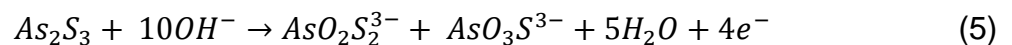
En lo que respecta a la disolución de arsénico de enargita Cu<sub>3</sub>As<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>S<sub>4</sub> [0], el ion hidroxilo tiene un papel directo en la cinética de lixiviación usando sulfuro de sodio.

Por otra parte, es posible la disolución de oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y arsenopirita  $\text{FeAsS}$  con  $\text{NaOH}$  bajo diferentes condiciones de pH y oxígeno, y los productos de la disolución en medio alcalina son arsenitos, arsenatos y tioarsenatos [0,0]. En años recientes ha sido posible la identificación y caracterización de estas últimas especies; sin embargo, existen pocos laboratorio en el mundo que pueden realizar este tipo de análisis [0].

A.M. Meléndez [0] mostró que durante el proceso de cianuración de las sulfosales  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ – $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  ocurren simultáneamente dos tipos de disoluciones, una oxidativa y otra que no involucra la transferencia de carga, la cual involucra a los iones hidroxilo del medio alcalino. Además se mostró que la disolución de pirargirita ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) en  $\text{NaOH}$  es menor que la de proustita ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), y esto se atribuye a las características químicas del  $\text{Sb}^{3+}$  y el  $\text{As}^{3+}$ .

El oropimente es poco soluble en medios ácidos, pero se disuelve espontáneamente en soluciones alcalinas. Durante la disolución de oropimente en soluciones de  $\text{NaOH}$  libres de oxígeno se forma sulfuro y especies de arsénico, tales como arsenito y tioarsenato, siendo el monotioarsenato la especie predominante de los tioarsenatos [0]. Así, la disolución química de oropimente en 1 M  $\text{NaOH}$  inicia con la adsorción de iones de hidróxido en la superficie del mineral.

De acuerdo a un diagrama tipo Pourbaix (Eh vs pH) publicado recientemente para el sistema  $\text{As-O-H-S}$  [0], la oxidación del oropimente involucra la formación de arsenato  $\text{AsO}_4^{3-}$ , sin embargo, se ha mostrado que el proceso de oxidación de oropimente forma además tioarsenatos  $\text{AsO}_x\text{S}_{4-x}^{3-}$  ( $x = \{1, 2, 3\}$ ) [0,0], según la siguiente ecuación:



Recientemente Suess *et al.* [0] realizó un estudio de especiación química en el tiempo tras la disolución de oropimente y arsenopirita en medios ácidos, neutros y alcalinos. A medida que el pH aumentaba las especies solubles predominante eran

los tioarsenatos. Para la disolución del oropimente bajo condiciones neutras o alcalinas, se produjo mono, di y tritioarsenato, los cuales representaban hasta el 55% del arsénico total. Además, se ha informado que la especiación química del arsénico cambia con el tiempo [0,0]

De acuerdo con los antecedentes antes expuestos, los sulfuros y sulfosales de As y Sb se disuelven en NaOH. Esto puede estar relacionado con las propiedades químicas de As y Sb. Por lo tanto, a continuación se describen las propiedades de estos elementos.

El arsénico es un metaloide en el que predominan las propiedades no metálicas y este reacciona con el azufre formando sulfuros de arsénico, entre los cuales los que se presentan con mayor frecuencia en la naturaleza son el oropimente ( $As_2S_3$ ) y la arsenopirita ( $FeAsS$ ). [0]. Tanto el elemento como sus compuestos son tóxicos, ya que se absorben fácilmente por la vía respiratoria, cutánea y digestiva. Los compuestos trivalentes son muchos más tóxicos que los compuestos pentavalentes y que el compuesto en su estado elemental, el cual puede ser inflamable pero no explosivo.

El antimonio en su forma elemental es un sólido cristalino, fundible, quebradizo, blanco plateado que presenta una conductividad eléctrica y térmica baja y se evapora a bajas temperaturas. Este elemento semimetálico se parece a los metales en su aspecto y propiedades físicas, y tiene un mayor carácter metálico que el arsénico. Se encuentra usualmente en forma de sulfuros y su mena se llama antimonita o estibina, y puede ser atacado por ácidos oxidantes y halógenos [0]. El riesgo principal del antimonio elemental es la intoxicación por ingestión o absorción cutánea.

Dados los antecedentes antes mencionados se formuló la siguiente hipótesis de trabajo

**HIPÓTESIS:** *Las diferencias y similitudes en la disolución de  $As_2S_3$  y  $Sb_2S_3$  en soluciones de hidróxido pueden ser explicadas con base en las propiedades químicas del As y Sb.*

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GENERAL

Establecer las diferencias y similitudes en la disolución de oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en soluciones de hidróxido de sodio de acuerdo a la naturaleza química del As y el Sb.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los productos de la oxidación de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en una solución acuosa de hidróxido de sodio.
- Comparar la reactividad de partículas de estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  en soluciones acuosas de hidróxido de sodio.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. PREPARACIÓN DE LOS MINERALES

La muestra de estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  proviene de una mina de Zacatecas, México; mientras que la muestra de oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  de una mina de oro de Zarshuran, Irán. Los cristales de estibina se molieron en un mortero de ágata, y se utilizó la fracción granulométrica correspondiente al pasante de la malla 400 Tyler (-38  $\mu\text{m}$ ). La muestra de oropimente fue molida en un molino de bolas y las partículas seleccionadas para el estudio corresponden al pasante de una malla 635 Tyler (-20  $\mu\text{m}$ ) [10].

#### 3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las muestras fueron colocadas en un porta muestra de polimetilmetacrilato mediante la técnica de llenado frontal y zero background. La medición se realizó en un difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci. El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD). El análisis cuantitativo de las fases encontradas se realizó mediante el refinamiento por el Método de Rietveld del perfil observado, y agregando a la muestra una cantidad conocida de un estándar interno (20% óxido de aluminio,  $\alpha$ -corindón).

#### 3.3. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada (resistividad 18.2  $\text{m}\Omega$ ) obtenida con un sistema de purificación de agua Milli-Q, esta agua se hirvió por 5 minutos para eliminar el  $\text{CO}_2$  y así evitar que las soluciones se carbonataran. El NaOH fue grado analítico (99% pureza, Merck). Se prepararon soluciones de NaOH de las siguientes concentraciones molares: (0.1, 1.0, 3.0 y 6.0) M.

### 3.4. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Electrodo de pasta de carbono electroactivos (CPEE). Estos se prepararon en una proporción 70/30 grafito/mineral. El grafito usado fue de ultra alta pureza (99.99955%, 5-15  $\mu\text{m}$ , Alfa Aesar) y el aglomerante fue aceite de silicón ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{OSi}$ , densidad a 25 °C 0.963  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , Aldrich). Los sólidos (0.245 g de grafito y 0.105 g de mineral) se mezclaron en un mortero de ágata por 5 minutos, luego se agregó el aceite de silicón (0.156 mL) y la mezcla se dejó en reposo 5 minutos, posteriormente la mezcla se homogenizó durante una hora y finalmente se empacó en tubos de polietileno. El electrodo de pasta de carbono no modificado (CPE) se preparó de manera similar, pero sin añadir los minerales ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$  o  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) a la mezcla. El contacto eléctrico del electrodo al potencióstato se estableció con un alambre de platino. Antes de iniciar cada una de las medidas, la superficie del electrodo fue renovada empujando una pequeña cantidad de pasta fuera del tubo y la superficie fue suavizada sobre una hoja de papel blanca. El área superficial geométrica del electrodo fue 0.03146  $\text{cm}^2$ .

Electrodo de disco de platino. Se utilizó un alambre de platino con diámetro de 2 mm (99.95%, Alfa Aesar) cubierto con una resina e incrustado en Teflón para generar un electrodo de disco. Antes de cada experimento, la superficie del electrodo de trabajo fue pulida mecánicamente sobre un paño de piel de durazno con alúmina (tamaño de partícula 0.05  $\mu\text{m}$ , Buehler) hasta acabado de espejo. El disco de platino fue colocado en un baño de ultrasonido durante 5 min y lavado con agua desionizada.

### 3.5. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en una celda convencional de tres electrodos con un potencióstato Autolab PGSTAT 302N y el software NOVA 1.10.4. La celda contenía un volumen de 75 mL de solución 0.1 M, 1.0 M, 3.0 M o 6.0 M NaOH. El oxígeno disuelto en las soluciones fue removido burbujeando nitrógeno de alta pureza (grado 5.0) durante 40 minutos con agitación magnética

(600 r.p.m.). Entre cada experimento las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno y agitadas a 450 r.p.m. durante 1 minuto. El contraelectrodo fue una barra de grafito de ultra alta pureza (99.9995%, Alfa Aesar) de 5 mm de diámetro. El electrodo de referencia utilizado fue Ag/AgCl/KCl(3.0 M),  $E_{Ag/AgCl} = E_{SHE} - 0.210 \text{ V vs SHE}$ , el cual se colocó dentro de un capilar de Luggin. El electrodo de trabajo fue un CPEE o un electrodo de Pt. Las medidas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría se realizaron a partir del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés). Todas las medidas fueron realizadas por duplicado.

### 3.6. LIXIVIACIÓN DE ESTIBINA Y OROPIMENTE

Las disoluciones de estibina y oropimente se realizaron a temperatura ambiente en una celda de vidrio. 0.5 g de cada muestra mineral fueron añadidas a 50 mL de cada una de las soluciones desoxigenadas 0.1 M, 1.0 M, 3.0 M y 6.0 M NaOH, previamente burbujeadas con nitrógeno por 40 minutos y con agitación magnética de 600 r.p.m. Las disoluciones se realizaron con agitación magnética a 600 r.p.m. y un burbujeo constante de nitrógeno, el tiempo de la reacción fue de 30 minutos. Al finalizar este tiempo se filtraron los sólidos con filtros de membrana con tamaño de poro de 45  $\mu\text{m}$  y portafiltros Swinnex-Millipore de 25  $\mu\text{m}$ .

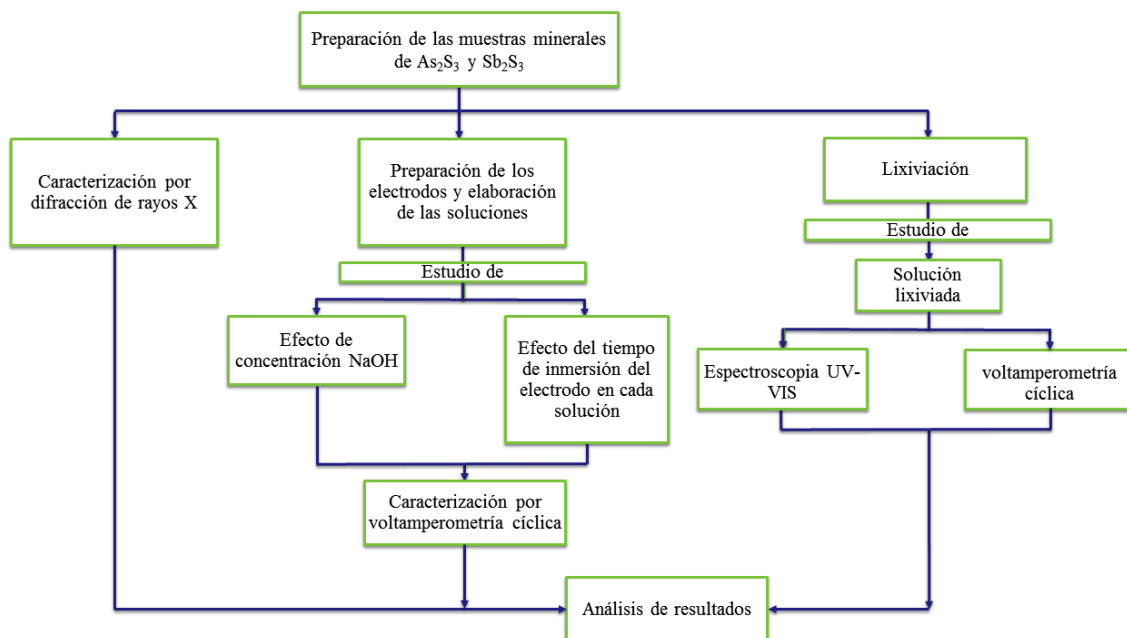
### 3.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS DE LAS LIXIVIACIONES

Los residuos líquidos fueron filtrados inmediatamente después finalizadas las lixivitaciones, y estos fueron caracterizados por voltamperometría cíclica sobre un electrodo de disco de Pt de 2 mm de diámetro en una celda de tres electrodos, a una velocidad de barrido de 50  $\text{mVs}^{-1}$ . Adicionalmente, las soluciones lixiviadas fueron caracterizadas por espectroscopia UV-visible 30 minutos después de filtradas las soluciones (dilución en las correspondientes soluciones de hidróxido 1:10), los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2401PC-UV-VIS en una celda de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico. Con la finalidad de identificar la posible formación de arsenito  $\text{AsS}_3^{3-}$  durante las

lixiviaciones, se hizo reaccionar bajo agitación 4.6 g de sulfuro de sodio hidratado con 0,5 g de oropimente en 1.0 M NaOH [12]. El producto de la reacción (dilución 1:10) fue caracterizado por espectroscopia UV-visible y voltamperometría cíclica sobre un electrodo de platino.

### 3.8. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

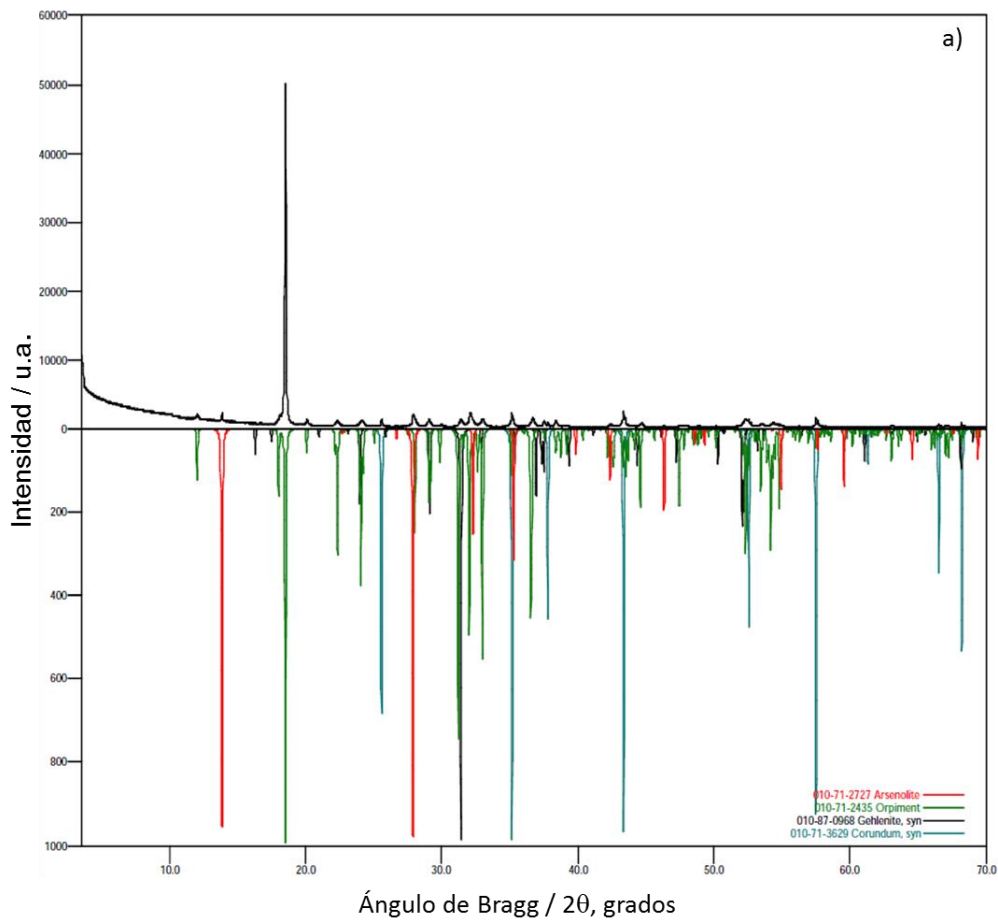
A continuación se presenta el diagrama de flujo de la metodología seguida en la realización del proyecto de investigación.

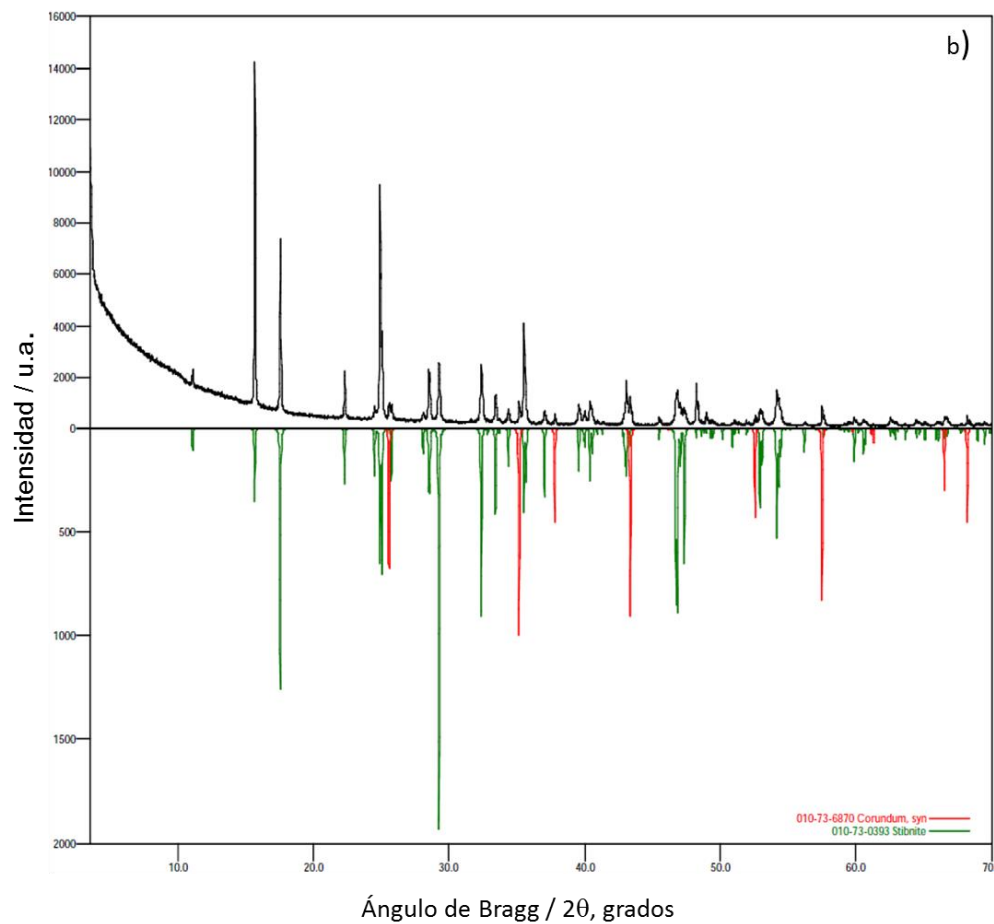


#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras minerales usadas y comparadas con los patrones de referencia de la base de datos ICDD. En la Figura 1a se presenta el difractograma de la muestra de oropimente, la cual contiene 32.7 % p/p de  $\text{As}_2\text{S}_3$  (PDF 010-71-2435) y 2.5 % de arsenolita  $\text{As}_2\text{O}_3$  (PDF 010-71-2727), las cuales corresponden al 35.2 % de sólidos cristalinos, mientras que la cantidad de sólidos amorfos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es 64.8 %. En el caso de la muestra de estibina (Figura 1b), esta contiene 63.9 % de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (010-73-0393) y 36.1 % de amorfos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

**Figura 1.** Perfil de difracción de rayos X de una muestra natural de a) oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y b) estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .



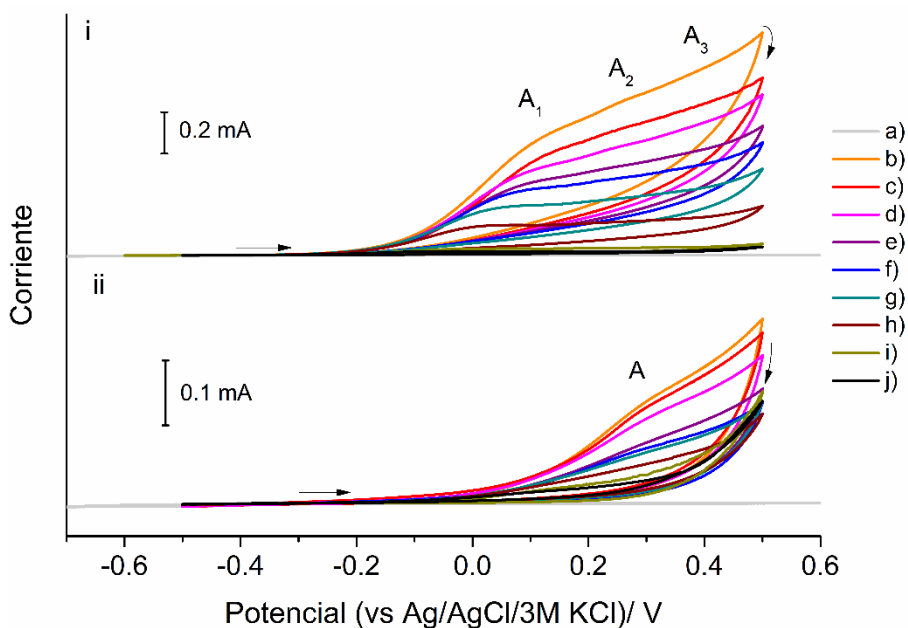


#### 4.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE OROPIMENTE Y ESTIBINA

La Fig. 2 muestra los voltamperogramas cíclicos característicos del oropimente y la estibina dispersos en un electrodo de pasta de carbono (CPE), a diferentes velocidades de barrido, obtenidos en una solución acuosa 1.0 M NaOH. Los barridos de potencial inician en dirección positiva a partir del potencial de circuito abierto. Para el CPE sin muestra mineral no se observan procesos de oxidación o reducción significativos en el intervalo de potencial estudiado. El comportamiento electroquímico de ambos minerales muestra tres procesos de oxidación para el oropimente (Fig. 2i) y al menos uno para la estibina (Fig. 2ii). A mayor velocidad de

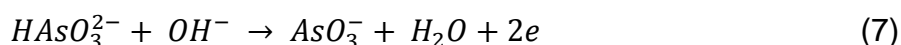
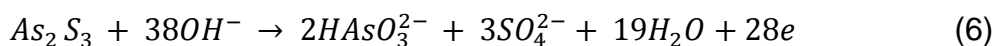
barrido la magnitud de corriente del primer proceso es menor que el subsecuente, por ejemplo la corriente de pico para oropimente aumenta en el siguiente orden  $A_1 < A_2 < A_3$  (Fig. 2i). Así, entre mayor es la velocidad de barrido los picos de oxidación se traslapan cada vez más dificultando distinguir claramente cada proceso. Por lo tanto, se eligió una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  para realizar los estudios posteriores que se presentan de aquí en adelante.

**Figura 2.** Voltamperogramas cíclicos de a) un electrodo de pasta de carbono ( $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ ), i) oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y ii) estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtenidos a diferentes velocidades de barrido /  $\text{mVs}^{-1}$ : b) 250, c) 200, d) 150, e) 100, f) 75, g) 50, h) 25, i) 10 y j) 5.

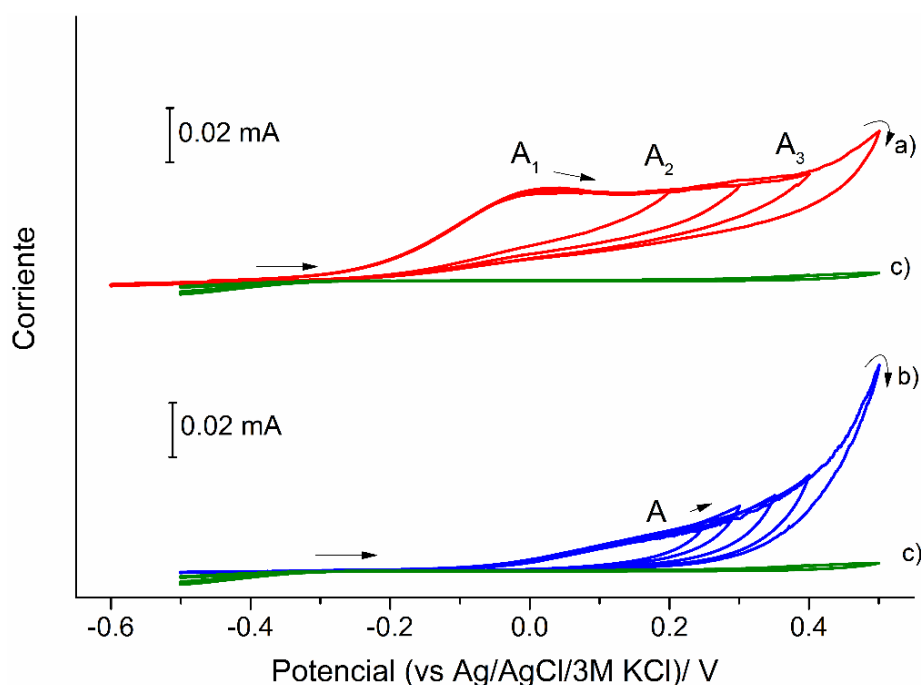


En la Fig. 3 se muestran los estudios voltamperométricos de potenciales de inversión de oropimente y estibina en una solución  $1.0 \text{ M NaOH}$ . Con ambos minerales es posible obtener respuestas reproducibles y repetibles, debido a que los minerales se encuentran homogéneamente distribuidos en el electrodo, así cada vez que se renueva la superficie del electrodo para realizar una nueva medición la cantidad de oropimente o estibina es la misma. La caracterización para oropimente muestra tres picos de oxidación  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$  (Fig. 3a), los cuales se encuentran

aproximadamente en los potenciales -0.02 V, 0.17 V y 0.37 V, respectivamente. Según la literatura [0], el pico  $A_1$  está asociado a la oxidación del sulfuro del oropimente para producir sulfato y arsenato (Ec. 6), mientras que el pico  $A_2$  es atribuido a la oxidación de arsenito  $AsO_3^{3-}$  a arsenato  $AsO_4^{3-}$  (Ec. 7) y el pico  $A_3$  corresponde a la oxidación del ion bisulfuro  $HS^-$ .



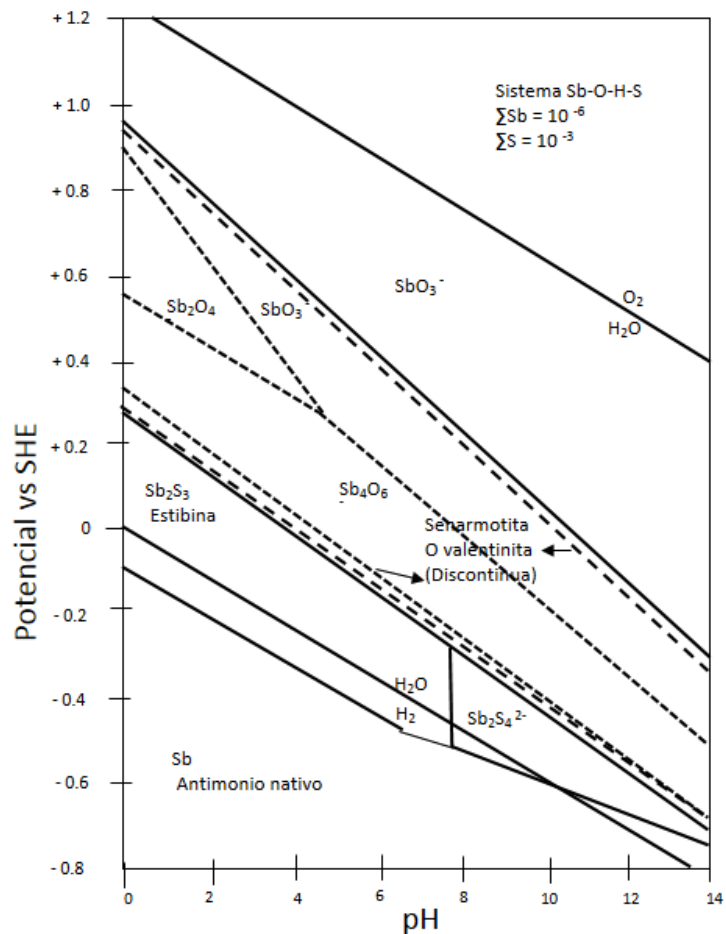
**Figura 3.** Voltamperogramas cíclicos ( $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ) de a) oropimente  $As_2S_3$ , b) estibina  $Sb_2S_3$  y c) un electrodo de pasta de carbono sin mineral obtenidos en 1.0 M NaOH.



En el caso de la estibina (Fig. 3b) el voltamperograma muestra un incremento continuo de la corriente a potenciales cercanos a -0.1 V. Hasta donde se sabe no se ha reportado en la literatura el comportamiento voltamperométrico de estibina en medio alcalino, por lo que para asignar el proceso de oxidación asociado al pico A, en la Fig. 4 se presenta el diagrama tipo Pourbaix del sistema Sb-O-H-S [0]. En el

intervalo de potencial donde se registra la oxidación de estibina, la especie termodinámicamente estable es el antimonato  $\text{SbO}_3^-$ ; aunque a la velocidad de barrido que se presenta en la Fig. 3b no se observa un pico de oxidación, a mayores velocidades de barrido se registra un pico en  $\sim 0.3$  V que puede atribuirse a la formación de antimonato  $\text{SbO}_3^-$ . De acuerdo a los estudios de potenciales de inversión para la estibina (Figura 3b), cuando el barrido de potencial se invierte en el intervalo de 0.25 V a 0.5 V la corriente del barrido inverso disminuye rápidamente. Este comportamiento es asociado a la formación de una capa pasiva en la superficie del electrodo [0]. Por lo tanto, se propone que durante la oxidación de estibina se puede formar una capa pasiva de azufre o de óxido de antimonio.

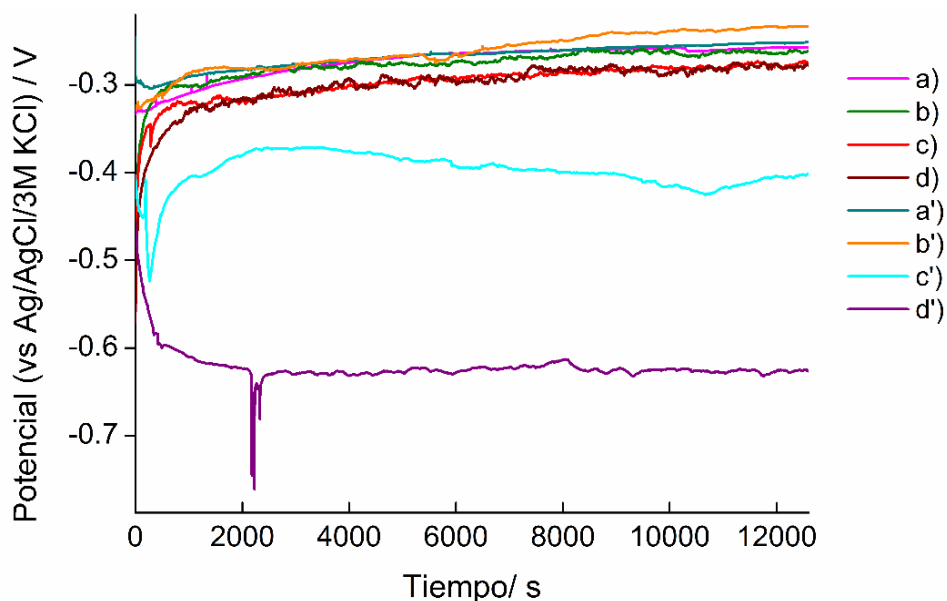
**Figura 4.** Diagrama tipo Pourbaix (potencial vs pH) del sistema Sb-O-H-S. Tomado y adaptado de la referencia [0].



#### 4.2. INTERACCIÓN DE OROPIMENTE Y ESTIBINA EN SOLUCIONES DE HIDRÓXIDO DE SODIO LIBRES DE OXÍGENO

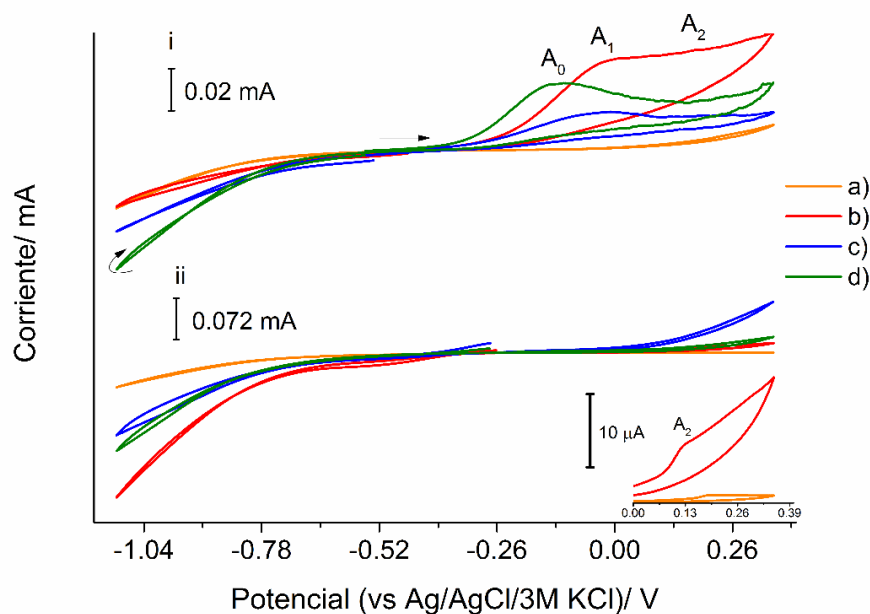
El potencial de circuito abierto (OCP) es una medida en la cual no hay ninguna corriente neta fluyendo a través del circuito externo de la celda electroquímica, permitiendo el seguimiento de fenómenos espontáneos que ocurren en la interfase electrodo/electrolito sin transferencia de carga [0]. La Fig. 5 muestra la variación del potencial de circuito abierto a partir de la inmersión de cada electrodo conteniendo oropimente o estibina en soluciones (0.1, 1.0, 3.0 y 6.0) M NaOH. En el caso del oropimente el comportamiento del OCP es similar en todas las soluciones de hidróxido; así, los valores del OCP aumentan hacia valores menos negativos, en mayor medida durante los primeros 10 min, y posteriormente el potencial aumenta paulatinamente hasta alcanzar un valor aproximadamente constante de -0.257 V, -0.261 V, -0.275 V y -0,278 V en las soluciones (0.1, 1.0, 3.0 y 6.0) M NaOH, respectivamente. Entre mayor es la concentración de NaOH las medidas de OCP son ligeramente más negativas. Debido a que las medidas de OCP dependen de la naturaleza de la interfase mineral/solución, el desplazamiento del OCP hacia valores más negativos al incrementar la concentración de NaOH puede estar asociada con el cambio en la concentración de las especies químicas solubles producidas durante la disolución de oropimente, sugiriendo que el mismo tipo de especies solubles son formadas y lo que cambia es sólo su concentración.

**Figura 5.** Evolución del potencial a circuito abierto de a-d) oropimente y estibina a'-d') dispersos en electrodos de pasta de carbono después sumergir los electrodos en soluciones desoxigenadas a) 0.1 M b) 1.0 M c) 3.0 M d) 6.0 M NaOH.



En el caso de la interacción de estibina con las soluciones de hidróxido 0.1 M y 1.0 M, la evolución del OCP y sus valores son similares a los del oropimente, mientras que para las soluciones 3.0 M y 6.0 M de NaOH los valores del OCP se desplazan a potenciales más negativos con el aumento de la concentración de NaOH. Con el propósito de explicar con qué están relacionados los cambios del OCP, se realizaron medidas voltamperométricas comparativas i) inmediatamente después de la inmersión del electrodo, y ii) después de 3.5 h de inmersión en las soluciones de NaOH de distinta concentración, tanto para oropimente (Figura 6) como para estibina (Figura 7).

**Figura 6.** Voltamperogramas cíclicos ( $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ) de oropimente disperso en CPE en contacto con soluciones de NaOH desoxigenadas a) 0.1 M b) 1.0 M c) 3.0 M d) 6.0 M, obtenidos i) inmediatamente después de ser sumergidos y ii) después de 3.5 h de inmersión.



En la Fig. 6i se muestran los voltamperogramas cíclicos de oropimente disperso en pasta de carbono en soluciones (0.1, 1.0, 3.0 y 6.0) M NaOH obtenidos inmediatamente después de sumergidos los electrodos. En la solución 0.1 M NaOH (Fig. 6ia) no se observan picos de oxidación lo que muestra la necesidad de tener la suficiente cantidad de iones hidroxilo para llevar a cabo la oxidación de oropimente (Ec. 6). En las soluciones 1.0 M y 3.0 M NaOH se presentan los picos de oxidación  $A_1$  y  $A_2$  en potenciales similares (Tabla 1) lo que indica que en estas soluciones los productos solubles de la oxidación son los mismos (Ecs. 6 y 7). Para la solución 6.0 M NaOH aunque se observan dos picos de oxidación  $A_0$  y  $A_2$ , el primero se registra a potenciales menos positivos que los picos  $A_1$  y  $A_2$ . Esto sugiere que uno de los productos de la oxidación de oropimente en la solución 6.0 M NaOH es diferente a los producidos en las soluciones de hidróxido de menor concentración.

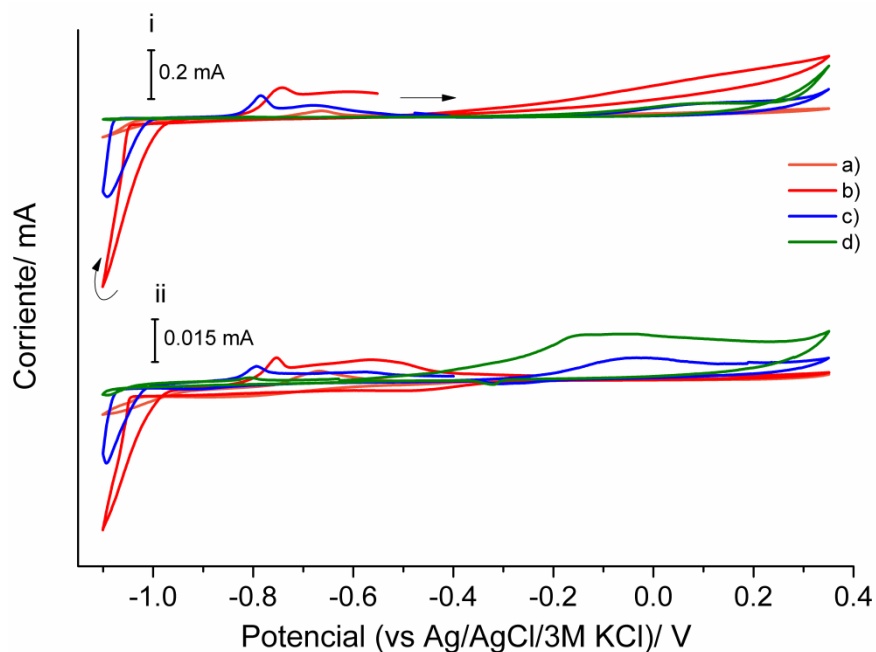
**Tabla 1.** Potencial vs Ag/AgCl/KCl (3 M) y corriente de pico de las señales A<sub>0</sub>, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> registradas para la oxidación de oropimente en distintas soluciones de hidróxido.

NaOH / M	Pico A <sub>0</sub>		Pico A <sub>1</sub>		Pico A <sub>2</sub>	
	Potencial / V	Corriente / $\mu$ A	Potencial / V	Corriente / $\mu$ A	Potencial / V	Corriente / $\mu$ A
0.1	-	-	-	-	-	-
1.0	-	-	-0.021	0.43	0.178	0.47
3.0	-	-	-0.009	0.18	0.197	0.16
6.0	-0.113	0.32	-	-	0.245	0.25

Los voltamperogramas cíclicos de oropimente obtenidos después de 3.5 h (Fig. 6ii) para la solución 0.1 M NaOH muestra dos picos de oxidación situados en 0.195 V y 0.238 V, los cuales están asociados a la oxidación del arsenito (Ec. 7) y el ion bisulfuro HS<sup>-</sup> formados durante la disolución química de oropimente; mientras que para 1.0 M sólo se observa un pequeño pico de oxidación que inicia en  $\sim$ 0.075 V, y para 3.0 y 6.0 M no se observan picos de oxidación. Esto muestra que la disolución de oropimente después de 3.5 h es mayor a medida que la concentración de NaOH se incrementa, ya que para las soluciones más concentradas se espera que todas las partículas hayan sido disueltas por lo que no se observan picos de oxidación. De acuerdo a Darban *et al.* [0], el comportamiento electroquímico de oropimente varía significativamente dependiendo del tiempo de inmersión del electrodo en una solución desoxigenada 1 M NaOH, ya que los iones hidróxido hidrolizan la superficie del As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> formando distintas especies solubles de arsénico y azufre.

En la Fig. 7 se muestran los voltamperogramas cíclicos de estibina en distintas soluciones de NaOH, obtenidos inmediatamente después de ser sumergidos en estas soluciones y después de 3.5 h. En el primer caso (Fig. 7i), para las concentraciones 3.0 M y 6.0 M NaOH se observa un proceso de oxidación A en potenciales  $\sim$ 0.14 V y sólo en el caso de la solución 3.0 M NaOH se observa un proceso adicional a potenciales  $\sim$ 0.22 V, mientras que en las soluciones 0.1 M y 1.0 M NaOH (ver Figuras 2 y 3b) sólo se observa un incremento de la corriente sin presentarse un pico de oxidación.

**Figura 7.** Voltamperogramas cíclicos ( $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ) de estibina dispersa en CPE en contacto con soluciones de NaOH desoxigenadas a) 0.1 M b) 1.0 M c) 3.0 M d) 6.0 M, obtenidos i) inmediatamente después de ser sumergidos y ii) después de 3.5 h de inmersión.



Al invertir el barrido de potencial se observa a potenciales cercanos a  $-1.0 \text{ V}$  un incremento de corriente asociado a la reducción de una especie química soluble de  $\text{Sb(III)} [0]$  (ver más abajo). Entre mayor es la concentración de NaOH ( $1.0 \text{ M} < 3.0 \text{ M} < 6.0 \text{ M}$ ), el potencial de inicio de la reducción se hace más negativo, por lo que de acuerdo a la ecuación de Nernst, entre mayor es la concentración de NaOH en la solución hay una menor cantidad de  $\text{Sb(III)}$  en la solución disponible para ser reducido. Esto es confirmado por la magnitud de las corrientes de pico catódicas registradas en el barrido inverso. Al invertir la dirección de barrido por segunda vez (último segmento de la perturbación) se observa la disolución oxidativa del antimonio elemental  $\text{Sb}^0$  previamente depositado. En la solución  $0.1 \text{ M}$  NaOH la curva de reducción observada tiene una pendiente diferente, esto es debido posiblemente a que la especiación química es diferente a la de las soluciones concentradas.

En lo que respecta a las caracterizaciones de estibina realizadas después de 3.5 h de permanecer en contacto las partículas de estibina con las soluciones de NaOH (Fig. 7ii), se observa que conforme aumenta la concentración de NaOH las corrientes son mayores, esto indica que entre mayor es la concentración de hidróxido la disolución de estibina es mayor [0]. En la Tabla 2 se presentan las posiciones a las cuales se presentan los máximos de los picos de oxidación mostrados en la Fig. 7ii. En las soluciones concentradas se observa que al menos dos productos solubles de la disolución de estibina son identificados.

**Tabla 2.** Potencial vs Ag/AgCl/KCl (3 M) y corriente de los picos registrados en la oxidación de estibina para distintas soluciones de hidróxido.

NaOH / M	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Potencial / V	Corriente / $\mu$ A	Potencial / V	Corriente / $\mu$ A	Potencial / V	Corriente / $\mu$ A
0.1	-	-	-	-	-	-
1.0			-0.100	0.82	0.076	1.76
3.0			-0.054	7.7	0.065	6.50
6.0	-0.147	15.47	-0.064	15.80	0.060	14.67

#### 4.3. LIXIVIACIONES DE OROPIMENTE Y ESTBINA EN SOLUCIONES DE HIDRÓXIDO LIBRES DE OXÍGENO

Con la finalidad de identificar las especies químicas de As y Sb producto de la disolución de  $As_2S_3$  y  $Sb_2S_3$ , se realizaron lixiviaciones de 0.5 g de cada uno de estos minerales en 50 mL de soluciones (0.1, 1.0, 3.0 y 6.0) M NaOH por un tiempo de 30 minutos. En las soluciones concentradas las partículas de oropimente fueron disueltas totalmente en menos de 30 min, dejando un residuo negro que corresponde a las impurezas identificados por XRD. Comparativamente la disolución de las partículas de estibina fue menor que en el caso de las partículas de oropimente. Las soluciones resultantes fueron caracterizadas por espectroscopia UV–visible y voltamperometría cíclica. A continuación se presenta la Tabla 3 correspondiente a los tiempos de disolución de las partículas de oropimente y estibina en las soluciones (0.1, 1.0, 3.0, 6.0) M de NaOH.

**Tabla 3.** Tiempo máximo de disolución y cantidad disuelta de las partículas minerales en las distintas soluciones de hidróxido durante las lixiviaciones realizadas por 30 minutos.

NaOH / M	Tiempo de disolución / min	
	Oropimente, As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Estibina, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
0.1	Se disolvió poco	Ligera disolución
1.0	~10	Ligera disolución
3.0	~8	Moderada disolución
6.0	~4	Moderada disolución

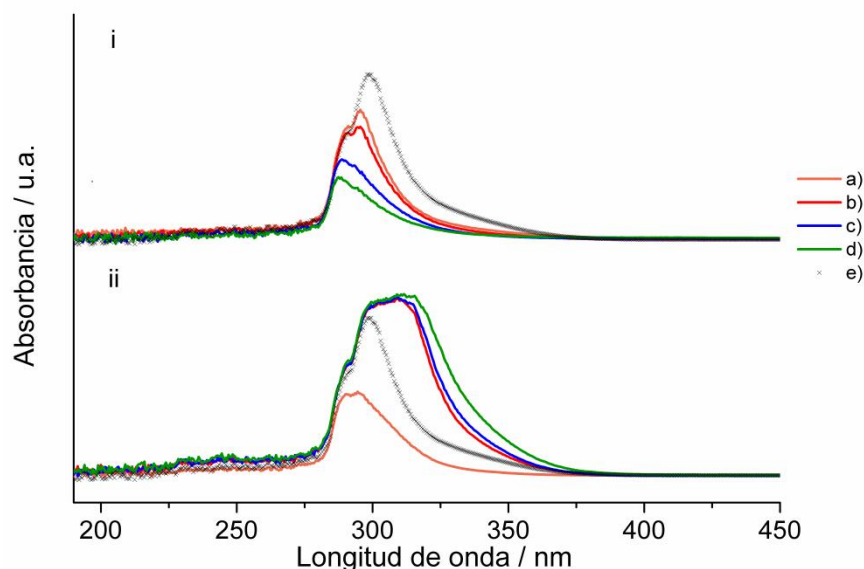
#### 4.3.1. Espectroscopia electrónica

Las soluciones de oropimente y estibina lixiviadas en las soluciones de hidróxido fueron estudiadas por medio de espectroscopia de absorción UV-vis (Fig. 8). Para evitar la saturación de la absorción óptica las soluciones fueron diluidas en las correspondientes soluciones de NaOH. En las soluciones lixiviadas de oropimente se observan claramente dos máximos de absorción, uno en el intervalo (287.5 – 291.0) nm y el otro en el intervalo (293.5 – 295.5 nm). Comparando estos espectros con el de los productos de la reacción de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>S [Ec. (9)], que por la estequiometría (exceso de Na<sub>2</sub>S) corresponde a una solución con iones bisulfuro HS<sup>-</sup> y tioarsenito AsS<sub>3</sub><sup>3-</sup> (λ<sub>max</sub> 298.5 nm) [0], se muestra que los productos de la lixiviación contienen estos dos tipos de iones.



En la Fig. 8ii se presentan los espectros UV-vis de las soluciones lixiviadas de estibina comparados con el espectro de la solución con iones bisulfuro. Así se muestra que la disolución de estibina en NaOH produce iones bisulfuro. Los espectros de absorción son más anchos para la estibina y a medida que aumentan las concentraciones de NaOH los picos se hacen más anchos. Esto sugiere que varias especies solubles tales como antimonitos, tioantimonitos y oxotioantimonitos pueden formarse [0,0,0].

**Figura 8.** Espectro de absorción UV de las soluciones obtenidas de la lixiviación (diluciones 1:10) de i) oropimente y ii) estibina en soluciones de NaOH a) 0.1 M b) 1.0 M c) 3.0 M d) 6.0 M. e)  $\text{HS}^- + \text{AsS}_3^{3-}$ .



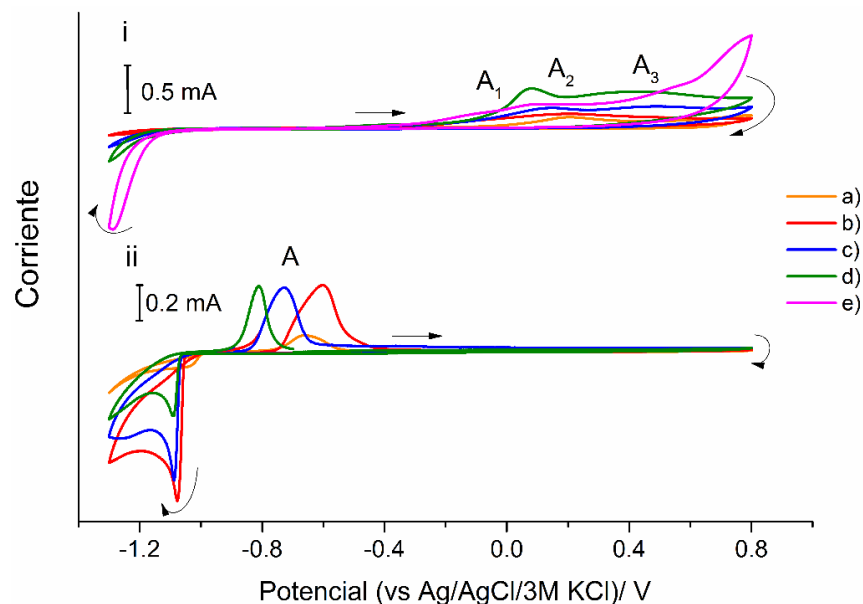
#### 4.3.2. Caracterización electroquímica de las soluciones lixiviadas

Además de la caracterización de las soluciones por espectroscopia UV-vis, las soluciones lixiviadas fueron caracterizadas por voltamperometría cíclica sobre un electrodo de disco de platino, iniciando el barrido en dirección positiva. (Fig. 9). En general se observan tres picos de oxidación que corresponden según la literatura [0] a la oxidación de a) tioarsenito  $\text{AsS}_3^{3-}$  (pico  $A_1$ ), b) arsenito  $\text{AsO}_3^{3-}$  y c) bisulfuro  $\text{HS}^-$ . Sólo en la solución más diluida no se alcanza a detectar esta última especie.

Es importante resaltar que en la caracterización voltamperométrica realizada a las soluciones lixiviadas de estibina no se observan procesos de oxidación (Fig. 9ii). Considerando que las especies de Sb(V) no producen respuesta electroquímica, ya sea durante el barrido de potencial en dirección positiva o negativa, y que la estibina está formada de Sb(III), se concluye que en el barrido inverso (Fig. 9ii) y a potenciales cercanos a -1.0 V se observa la reducción de Sb(III) a Sb elemental. Este proceso también fue encontrado durante la disolución de las partículas de

estibina con los electrodos de pasta de carbono (Figura 7). El potencial de inicio del proceso de reducción se incrementa en el siguiente orden según las soluciones lixiviantes  $0.1 \text{ M} < 6.0 \text{ M} < 3.0 \text{ M} < 1.0 \text{ M NaOH}$ , y este orden es el mismo para las corrientes de pico catódico. Así, de acuerdo a la ecuación de Nernst la cantidad de Sb(III) aumenta en el mismo orden que el presentado anteriormente para las soluciones de hidróxido. Estos resultados parecen contradecir que la disolución de estibina aumenta al incrementar la concentración de iones hidroxilo en la solución (Figura 7ii); sin embargo, esto sugiere que una fracción significativa de Sb(V) es formada en la solución. Este argumento es sustentado por los resultados de Mosselmasn *et. al.* [0], ya que la presencia de  $\text{HS}^-$  en la solución lixiviada puede promover la oxidación de Sb(III) a Sb(V). Considerando que durante la disolución de estibina en una solución desoxigenada de  $2.0 \text{ M NaOH}$  y  $2.0 \text{ M HS}^-$  se forma la especie  $\text{Sb(V)S}_4^{3-}$  [0], puede ser posible que esta especie o una especie similar de Sb(V) sea formada durante la lixiviación de estibina con soluciones de hidróxido.

**Figura 9.** Voltamperogramas cíclicos ( $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) representativos obtenidos sobre un electrodo de Pt para las soluciones lixivadas por 30 min de i) oropimente y ii) estibina en soluciones de NaOH, a)  $0.1 \text{ M}$  b)  $1.0 \text{ M}$  c)  $3.0 \text{ M}$  d) y  $6.0 \text{ M}$ . e)  $\text{HS}^- + \text{AsS}_3^{3-}$ .



## 5. CONCLUSIONES

La disolución de oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en soluciones alcalinas libres de oxígeno se produce al reaccionar la superficie de estos minerales con iones hidroxilo, por lo que estos deben adsorberse primero sobre la superficie tanto del oropimente como de la estibina para luego formar especies químicas más estables en la solución. Así, a mayor concentración de iones hidroxilo mayor es la disolución de estos minerales.

En el caso del oropimente su disolución en NaOH produce especies de arsénico(III) ( $\text{AsS}_3^{3-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$ ); sin embargo, en la literatura [0].se ha informado que aun en ausencia de oxígeno pueden formarse especies de arsénico(V) (tioarsenatos  $\text{AsO}_x\text{S}_{4-x}^{3-}$  con  $x = \{1, 2, 3\}$ ). En lo que respecta a la estibina su disolución forma una especie química de antimonio(III), la cual no fue identificada pero puede ser reducida a potenciales de  $\sim -1$  V vs Ag/AgCl/KCl(3 M), y al menos una especie de antimonio(V) que puede ser químicamente similar al compuesto  $\text{SbS}_4^{3-}$ . Además, la disolución de ambos minerales sulfurosos produce iones bisulfuro  $\text{HS}^-$ .

La diferencia en la oxidación del oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y la estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en soluciones alcalinas se debe principalmente al carácter no metálico del As y al carácter predominantemente metálico del Sb. Por tanto, es más fácil reducir las especies solubles de Sb(III) de la estibina mientras que en el caso del oropimente es más fácil oxidar los compuestos de As(III). Además, se encontró que la disolución del oropimente ocurre a una mayor velocidad que la disolución de estibina, debido a que el  $\text{As}^{3+}$  tiene un menor tamaño que el  $\text{Sb}^{3+}$  y como la carga está más concentrada en el primero la interacción es más grande con los iones hidroxilo [0].

La contribución al entendimiento de la disolución de oropimente y estibina teniendo en cuenta la naturaleza química del As y el Sb es de importancia para el tratamiento de menas refractarias de oro y plata, ya que es considerado uno de los principales

retos en la industria minero-metalúrgica a nivel mundial y sobre todo en Colombia por lo tipos de yacimientos que se tienen en el país.

## 6. RECOMENDACIONES

Identificar y cuantificar los productos solubles de la disolución de estibina por otras técnicas como la Espectroscopía de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).

Determinar por medio de Absorción Atómica la cantidad de arsénico y antimonio provenientes de las disoluciones de oropimente y estibina respectivamente de las distintas soluciones lixiviadas con NaOH.

Realizar un estudio comparativo de las lixiviaciones de arsénico del oropimente y de antimonio de la estibina como aquí fue realizado pero en presencia de oxígeno.

Estudiar la disolución de otros minerales de arsénico y antimonio.

## REFERENCIAS

- [1] Gupta, C.K. (2003). Chemical metallurgy: principles and practice. Alemania: Wiley-VCH, 119, 343, 459, 562.
- [2] Sminčáková, E. (2009). Leaching of natural stibnite using sodium hydroxide solution. En: Journal of the Minerals, Metals y Materials Society, 61, 32-35.
- [3] Marsden, J., House, I. (1992). The chemistry of gold extraction. Londres: Ellis Horwood, 189, 212, 213, 597.
- [4] Shon, H.Y., Wadsworth, M. (Eds.). (1979). Rate processes of extractive metallurgy. Nueva York, (3), 182, 191, 201, 217.
- [5] Salinas, E., Rivera, I., Carrillo, F.R., Patiño, F., Hernández, J.Y., Hernández, L.E. Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono. En: Journal of the Mexican Chemical Society, 2004, vol. 48, p. 315-320.
- [6] Asadi, H.H., Voncken, J.H.L., Hale, M. (1999). Invisible gold at Zarshuran, Iran. En: Economic Geology, 94, 1367–1374.
- [7] Oh, S.J., Cook, D.C., Townsend, H.E. (1998). Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. En: Hyperfine Interactions, 112, 59-65.
- [8] Gallego Hernandez, A.N. (2007). The silver bearing and associated minerals in El Zancudo deposit, Antioquia, Colombia. En: Japan Resource Geology, 57(4), 386–399.
- [9] Gallego Hernandez, A.N. (2010). Ag-rich tetrahedrite in the El Zancudo deposit, Colombia: occurrence, chemical composition and genetic temperatures. En: Japan Resource Geology, 60(3), 218 – 233.

- [10] Gemmell, J.B., Zantop, H., Birnie, R.W. (1989). Silver sulfosalts of the Santo Niño vein, Fresnillo district, Zacatecas, Mexico. En: Canadian Mineralogist, 27, 401-418.
- [11] Anderson, C.G. (2012). The metallurgy of antimony. En: Chemie der Erde. 72, 3-8.
- [12] Darban, A.K., Aazami, M., Meléndez, A.M., Abdollahy, M., González. I. (2011). Electrochemical study of orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) dissolution in NaOH solution. En: Hydrometallurgy, 105, 296-303.
- [13] Arias Arce, V., Coronado Falcón, R., Puente Santibañez, L., Y Lovera Dávila, D. (2005). Refractariedad de concentrados auríferos. En: Revista del Instituto de Investigación Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, 8, 5-14.
- [14] Parga, J.R., Y Carrillo, F.R. (1996). Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios. En: Revista de Metalurgia, 32, 254-261.
- [15] Zhang, S. (2004). Oxidation of refractory gold concentrates and simultaneous dissolution of gold in aerated alkaline solutions. Tesis de doctorado. Australia. Universidad de Murdoch.
- [16] Ochoa García, M.C. (2014). Estudio de la disolución de arsénico de arsenopirita,  $\text{FeAsS}$ , en soluciones alcalinas libres de oxígeno. Tesis de pregrado. Colombia. Universidad Industrial de Santander.
- [17] Alp, İ., Celep, O., Paktunç, D., Thibault, Y. (2014). Influence of potassium hydroxide pretreatment on the extraction of gold and silver from a refractory ore. En: Hydrometallurgy, 146, 64–71.
- [18] Anderson, C.G., Twidwell, L. (2008). The alkaline sulfide hydrometallurgical separation, recovery and fixation of tin, arsenic, antimony, mercury and gold. En:

Congress lead and zinc 2008, South African Institute of Mining and Metallurgy Publications, 121-132.

[19] Vegliò, F., Ubaldini, S. (2001). Optimisation of pure stibnite leaching conditions by response surface methodology. En: The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 1, 103-112.

[20] Dodangeh, A., Halali, M. (2014). Leaching kinetics of stibnite in sodium hydroxide solution. En: International Journal of Engineering, 27, 325-332.

[21] Raschman, P., Smincakova, E. (2012). Kinetics of leaching of stibnite by mixed  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{NaOH}$  solutions. En: Hydrometallurgy, 113-114, 60–66.

[22] Sminčáková, E., Raschman, P. (2012). Leaching of stibnite by mixed  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{NaOH}$  solutions. En: Acta Technica Corvinensis-Bulletin of Engineering, 5, 1-5.

[23] Celep, O., Alp, İ., Deveci, H. (2011). Improved gold and silver extraction from a refractory antimony ore by pretreatment with alkaline sulphide leach. En: Hydrometallurgy, 105, 234–239.

[24] Suess, E., Planer-Friedrich, B. (2012). Thioarsenate formation upon dissolution of orpiment and arsenopyrite. En: Chemosphere, 89, 1390-1398.

[25] Lázaro, I., and González, I. (1997). Electrochemical study of orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) and realgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ) in acidic medium. En: Journal of the Electrochemical Society, 144, 4129-4132.

[26] Celep, O., Alp, I., Paktunç, D., Thibault, Y. (2011). Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores. En: Hydrometallurgy, 108, 109-114.

[27] Ubaldini, S., Veglio, F., Fornari, P., Abbruzzese, C. (2000). Process flow sheet for gold and antimony recovery from stibnite. En: Hydrometallurgy, 57, 187–199.

[28] Ko, I.Y., Choe, J.S., Oh, J.H. (1981). En: Taehan Kumsok Hakhoe Chi, 19, 418.

- [29] Vink, B.W. (1996). Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. En: Chemical Geology, 130, 21-30.
- [30] Parada, F., Jeffrey, M.I., Asselin, E. (2012). Leaching kinetics of enargite in alkaline sodium sulphide solutions. En: Hydrometallurgy, 146, 48–58.
- [31] Meléndez, A.M. (2011). Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  (proustita) y  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (pirargirita) en soluciones de cianuro: extracción de plata. Tesis doctorado. México, D.F. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.
- [32] Lu, P., Zhu. Ch. (2011). Arsenic Eh–pH diagrams at 25° C and 1 bar. En: Environmental Earth Sciences. 62, 1673–1683.
- [33] Nordberg, G. (1998). Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo: Metales-propiedades químicas y toxicidad, Capítulo 63. Madrid: Ministerio de trabajo y asuntos sociales-Subdirección general de publicaciones, 63,3-63,8.
- [34] Urbano, G., Meléndez, A.M., Reyes, V.E., Veloz, M.A., González, I. (2007). Galvanic interactions between galena–sphalerite and their reactivity. En: International Journal of Mineral Processing, 82, 148–155
- [35] Meléndez, A. M., Lima, E., and González, I. (2008). Influence of cation Na/Ca/Ag ratio on ion exchange rate in zeolite a modified carbon paste electrodes. En: The Journal of Physical Chemistry C, 112, 17206-17213.
- [36] Frederick, J., Mosselmansa, W., Helzb, G.R., Patrickc, R.A.D., Charnocka, J.M., Vaughanc, D.J. (2000). A study of speciation of Sb in bisulfide solutions by X-ray absorption spectroscopy. En: Applied Geochemistry, 15, 879-889.

## BIBLIOGRAFÍA

CELEP, Oktay; ALP, Ibrahim; PAKTUNÇ, Doğan and THIBAUT, Yves. Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores. *Hydrometallurgy*, 2011. 108. 109 p.

DARBAN, Ahmad Khodadadi; AAZAMI, Mokhtar; MELÉNDEZ, Angel Manuel; ABDOLLAHY, Mahmood; GONZÁLEZ Ignacio. Electrochemical study of orpiment ( $As_2S_3$ ) dissolution in NaOH solution. *Hydrometallurgy*, 2011. 105. 296 p.

SUESS, Elke; PLANER-FRIEDRICH, Britta. Thioarsenate formation upon dissolution of orpiment and arsenopyrite. *Chemosphere*, 2012. 89. 1390 p.

VEGLIÒ, Francesco; UBALDINI, Stefano. Optimisation of pure stibnite leaching conditions by response surface methodology. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2001. 1. 103 p.