



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y  
MATERIALES**

**“Síntesis y cinética de la descomposición alcalina de la  
arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES  
PRESENTA:**

**IQ. IVÁN ALEJANDRO REYES DOMÍNGUEZ**

**Directores:**

**Dr. Francisco Patiño Cardona**

**Dr. Isauro Rivera Landero**

Enero 2013







UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DIRECCIÓN

**M. en A. Julio César Leines Medécigo**  
Director de Administración Escolar  
PRESENTE


Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, del Doctorado en Ciencia de los Materiales, **C. Iván Alejandro Reyes Domínguez**, con número de cuenta 224408, quien presenta el trabajo de tesis titulado **Síntesis y cinética de la descomposición alcalina de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

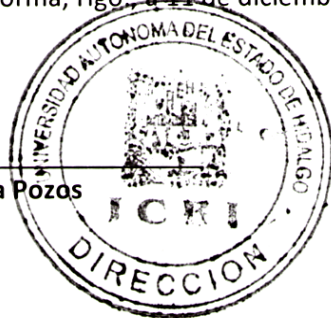
A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Eleazar Salinas Rodríguez  
SECRETARIO: Dr. Isauro Rivera Landero  
VOCAL: Dr. Francisco Patiño Cardona  
SUPLENTE: Dr. Juan Hernández Ávila

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE  
"Amor, Orden y Progreso"  
Minera de la Reforma, Hgo. a 11 de diciembre de 2012.

  
Dr. Orlando Ávila Pozos  
Director del ICBI



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería,  
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad Universitaria,  
Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 ext. 2231, Fax 2109  
avilap@uaeh.edu.mx









**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO  
DE HIDALGO**



# AGRADECIMIENTOS

- A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo** y en especial al **Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**, por abrirme las puertas y permitirme desarrollarme profesionalmente.
- A mis respetados y estimados asesores **Dr. Francisco Patiño Cardona** y **Dr. Isauro Rivera Landero** por su confianza, experiencia y valiosos consejos depositados en mí para la realización de este trabajo.
- A mis amigos y compañeros **Ing. Uriel Flores, M. en C. Martín Reyes** y **Dr. Julio Juárez** por su valiosa colaboración para la realización de este trabajo.
- A mis admirados y apreciados maestros **Dr. Juan Hernández, Dra. Ma. Isabel Reyes, Dr. Fidel Pérez** y demás Profesores del Programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales que siempre hicieron su mejor esfuerzo y de manera incondicional brindaron su enseñanza para la realización de este posgrado.
- A la **Universidad Nacional Autónoma de México** a la que me debo profesionalmente y en especial al **Dr. Thangarasu Pandiyan** de la **Facultad de Química** por el apoyo brindado.
- A mis amigos y compañeros de escuela, **Antonio Betancourt, Isabel Montalvo, Antonio Cruz, Hernán Islas, Ister Mireles, Justo Montiel** y **Eliezer Méndez** que siempre estuvieron dispuestos a participar y brindar algo de sí para un amigo y compañero.
- A **todos mis seres queridos**, que de alguna manera me apoyaron y alentaron a seguir adelante.
- Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por el apoyo desinteresado otorgado para la realización y culminación de este proyecto de vida.



*“La grandeza, con lo pequeño empieza.”*

*A mi esposa Briseyda*

*A mis padres Manuel y Lucrecia*

*A mis hermanos Manuel y Marisol*



## CONTENIDO

	<b>Página</b>
<i>Índice de figuras</i>	<i>v</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>xi</i>
<i>Símbolos y abreviaciones</i>	<i>xv</i>
<i>Resumen/abstract</i>	<i>xix</i>
<b>I JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b>	
<b>1.1 Justificación</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Objetivo general</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Objetivos particulares</b>	<b>4</b>
<b>II ANTECEDENTES</b>	
<b>2.1 Arsénico</b>	<b>5</b>
2.1.1 Historia del arsénico	5
2.1.2 Propiedades del arsénico	6
2.1.3 Presencia del arsénico	7
2.1.4 Toxicidad del arsénico y riesgos a la salud	12
2.1.5 Liberación de arsénico en agua	13
2.1.6 Episodios de contaminación por arsénico alrededor del mundo	15
2.1.7 Incidentes de contaminación en México	19
2.1.8 Remoción de arsénico del agua	21
2.1.9 Descripción de algunas opciones de tratamiento	24
2.1.10 Desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento	26
2.1.11 Remoción de arsénico por compuestos tipo jarosita	27
<b>2.2 Compuestos tipo jarosita</b>	<b>28</b>
2.2.1 Generalidades	28
2.2.2 Nombres y propiedades	29
2.2.3 Origen y usos	32
2.2.4 Precipitación de jarositas en el laboratorio	38

2.2.5 Precipitación de compuestos tipo jarosita con arsénico	40
2.2.6 Otras especies en la precipitación de compuestos tipo jarosita.	42
2.2.7 Estudios de descomposición de compuestos tipo jarosita	45
<b>2.3 Cinética Química</b>	<b>49</b>
2.3.1 Conceptos	49
2.3.2 Dependencia de la temperatura según la ley de Arrhenius	52
2.3.3 Cinética heterogénea	53
2.3.4 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos	55
2.3.5 Efecto de la temperatura en sistemas heterogéneos	56
2.3.6 Modelos idealizados para las reacciones sólido-fluido	57
2.3.7 Modelo de núcleo sin reaccionar	69
2.3.8 Modelización en sistemas sólido-fluido	64
<b>III MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
<b>3.1 Introducción</b>	<b>69</b>
<b>3.2 Síntesis de la arsenojarosita de sodio</b>	<b>70</b>
<b>3.3 Caracterización</b>	<b>71</b>
<b>3.4 Experimentos de descomposición en medio alcalino</b>	<b>72</b>
<b>IV RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	
<b>4.1 Caracterización</b>	<b>75</b>
4.1.1 DRX	75
4.1.2 MEB-EDS	79
4.1.3 FT-IR	80
4.1.4 Análisis químico elemental	81
4.1.5 Análisis granulométrico: acotamiento de tamaño de partícula	82
<b>4.2 Naturaleza de la reacción</b>	<b>84</b>
4.2.1 Modelo cinético	84
4.2.3 Etapa controlante	90



<b>4.3 Cinética química: descomposición en medio NaOH</b>	<b>98</b>
4.2.1 Efecto concentración de NaOH	99
4.2.1 Efecto temperatura	108
4.2.3 Efecto tamaño de partícula	118
4.2.4 Efecto velocidad de agitación	124
<b>4.3 Cinética química: descomposición en medio CaO</b>	<b>130</b>
4.2.1 Efecto concentración de CaO	131
4.2.1 Efecto temperatura	140
4.2.3 Efecto tamaño de partícula	151
4.2.4 Efecto velocidad de agitación	157
<b>V RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	
<b>5.1 Síntesis y caracterización</b>	<b>163</b>
<b>5.2 Descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio alcalino</b>	<b>164</b>
5.2.1 Estequiometría de la reacción	164
5.2.2 Curvas de descomposición	165
<b>5.3 Dependencia de la concentración de <math>\text{OH}^-</math>: orden de reacción</b>	<b>172</b>
5.3.1 Efecto de la concentración de $\text{OH}^-$ en el periodo de conversión progresiva	172
5.3.2 Efecto de la concentración de $\text{OH}^-$ en el periodo de inducción	174
<b>5.4 Dependencia de la temperatura: energía de activación</b>	<b>177</b>
5.4.1 Efecto de la temperatura en el periodo de conversión progresiva	178
5.4.2 Efecto de la temperatura en el periodo de inducción	180
<b>5.5 Dependencia del tamaño de partícula: periodo de inducción y conversión progresiva</b>	<b>183</b>
<b>5.6 Dependencia de la velocidad de agitación: periodo de inducción y conversión progresiva</b>	<b>185</b>
<b>5.7 Validación de resultados</b>	<b>187</b>

5.7.1 Expresiones cinéticas	187
5.7.2 Modelado cinético	189
5.7.3 Diseño de experimentos	194
5.7.4 Diseño factorial $2^3$	195
5.7.5 Modelado estadístico	199
<b>5.8 Implicaciones de la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO</b>	<b>202</b>
<b>5.9 Comparación con otros estudios de descomposición</b>	<b>204</b>
<b>VI CONCLUSIONES</b>	<b>207</b>
<b>VII ANEXOS</b>	
<b>7.1 Técnicas de análisis cuantitativo</b>	<b>209</b>
7.1.1 Determinación de hierro por dicromatometría (volumetría)	209
7.1.2 Determinación de $\text{SO}_4^{2-}$ por gravimetría como sulfato de bario	210
7.2.3 Espectroscopia de absorción atómica	210
7.1.4 Espectroscopia de plasma de acoplamiento inducido	212
7.1.5 Espectrometría de Infrarrojo (FT-IR)	213
<b>7.2 Cálculo de <math>[\text{OH}^-]</math></b>	<b>215</b>
7.2.1 Constante de ionización del agua: $k_w$	215
7.2.1 Calculo de $[\text{OH}^-]$ a partir del pH	217
<b>7.3 Preparación y valoración de una solución de CaO</b>	<b>218</b>
<b>VIII REFERENCIAS</b>	<b>219</b>

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	LEYENDA	PAGINA
2.1	Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido.	54
2.2	Esquema de una partícula esférica que está reaccionando de acuerdo al modelo de conversión progresiva.	58
2.3	Esquema de una partícula esférica que reacciona sin formación de capa de productos de acuerdo al modelo de núcleo sin reaccionar.	58
2.4	Esquema de una partícula esférica que reacciona con formación de una capa de productos de acuerdo al modelo de núcleo sin reaccionar.	59
2.5	Perfil de concentraciones cuando el transporte de materia en la capa de productos es la etapa limitante.	61
2.6	Perfil de concentraciones cuando la reacción química es la etapa controlante.	62
2.7	Perfil de concentraciones en régimen de control mixto.	63
3.1	Diagrama de flujo experimental.	70
3.2	Esquema del arreglo de equipo utilizado para la síntesis de la arsenojarsita de sodio.	71
3.3	Esquema del arreglo del equipo utilizado para el estudio cinético de la descomposición alcalina en medio NaOH y CaO de la arsenojarsita de sodio sintetizada.	73
4.1	Difractograma de rayos X de la arsenojarsita de sodio sintetizada.	77
4.2	Imagen general de tamaños de partícula de la arsenojarsita de sodio sintetizada a 93 °C y 24 h. SEM.	78
4.3	Imagen semi-detalle de una partícula con tendencia esférica de la arsenojarsita de sodio sintetizada. SEM.	79
4.4	Imagen a detalle de una partícula con tendencia esférica de arsenojarsita de sodio sintetizada, constituida por microcristales de tipo romboédrico con textura euhedral. SEM.	79
4.5	Espectro de EDS de la jarsita de sodio obtenida. SEM.	80
4.6	Espectro de infrarrojo de la arsenojarsita obtenida.	81
4.7	(a) Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de arsenojarsita de sodio en medio NaOH, <i>pH</i> 12.77, 30 °C, 38 μm; (b) análisis de EDS correspondiente al núcleo y halo en la Fig. 4.7 <sup>a</sup> .	85
4.8	Mapeos de los distintos elementos que forman la arsenojarsita de sodio sobre una partícula parcialmente descompuesta (NaOH. <i>pH</i> = 12.87, 30 °C, <i>d</i> <sub>0</sub> = 38 μm, <i>RPM</i> = 750 min <sup>-1</sup> , 75 min de reacción).	86

4.9	Espectros de rayos X de los sólidos residuales en medio NaOH y CaO a distintas temperaturas y a 5 h de reacción.	87
4.10	(a) Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de arsenojarosita de sodio en medio Ca(OH) <sub>2</sub> ( <i>pH</i> 12.44, 30 °C, 38 μm, 75 min). (b) Escaneo lineal por EDS de una partícula parcialmente descompuesta, desde el núcleo hacia la capa de cenizas.	88
4.11	Mapeos de los distintos elementos que forman la arsenojarosita de sodio sobre una partícula parcialmente descompuesta (CaO. <i>pH</i> = 12.44, 30 °C, <i>d</i> <sub>0</sub> = 38 μm, <i>RPM</i> = 750 min <sup>-1</sup> , 75 min de reacción).	89
4.12	(a) Curva de descomposición en medio NaOH, <i>pH</i> = 12.87, 30 °C, <i>d</i> <sub>0</sub> = 38 μm, <i>RPM</i> = 750 min <sup>-1</sup> ; (b) Curva de descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio CaO ( <i>pH</i> = 12.44, 30 °C, <i>d</i> <sub>0</sub> = 38 μm, <i>RPM</i> = 750 min <sup>-1</sup> ).	92
4.13	Difractogramas de los productos de reacción a diferentes tiempos de reacción: (a) medio NaOH; (b) medio CaO.	93
4.14	Evaluación de las ecuaciones 56 y 57, correspondientes al control por transporte de materia y control químico respectivamente; $X_N$ y $X_S$ es la fracción de azufre y sodio en solución. (a) NaOH, <i>pH</i> = 12.87, 30 °C, <i>d</i> <sub>0</sub> = 38 μm, <i>RPM</i> = 500 min <sup>-1</sup> ; (b) CaO, <i>pH</i> = 12.44, 30 °C, <i>d</i> <sub>0</sub> = 38 μm, <i>RPM</i> = 500 min <sup>-1</sup> .	96
4.15	(a) Curva de descomposición, NaOH: 0.1 mol L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	100
4.16	(a) Curva de descomposición, NaOH: 0.03 mol L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	101
4.17	(a) Curva de descomposición, NaOH: 0.01 mol L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	102
4.18	(a) Curva de descomposición, NaOH: 0.0066 mol L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	103
4.19	(a) Curva de descomposición, NaOH: 0.0033 mol L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	104
4.20	(a) Curva de descomposición, NaOH: 0.0022 mol L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	105
4.21	(a) Curva de descomposición, NaOH: 0.001 mol L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	106
4.22	(a) Curva de descomposición, NaOH: 0.00055 mol L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	107
4.23	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 20 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	109
4.24	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 25 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	110

<b>4.25</b>	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 30 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>111</b>
<b>4.26</b>	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 35 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>112</b>
<b>4.27</b>	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 40 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>113</b>
<b>4.28</b>	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 45 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>114</b>
<b>4.29</b>	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 50 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>115</b>
<b>4.30</b>	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 55 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>116</b>
<b>4.31</b>	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 60 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>117</b>
<b>4.32</b>	(a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 75 μm; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>119</b>
<b>4.33</b>	(a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 53 μm; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>120</b>
<b>4.34</b>	(a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 44 μm; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>121</b>
<b>4.35</b>	(a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 38 μm; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>122</b>
<b>4.36</b>	(a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 25 μm; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>123</b>
<b>4.37</b>	(a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación: 100 min <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>125</b>
<b>4.38</b>	(a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación: 300 min <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>126</b>
<b>4.39</b>	(a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación: 500 min <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>127</b>
<b>4.40</b>	(a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación: 700 min <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>128</b>
<b>4.41</b>	(a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación: 1000 min <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>129</b>
<b>4.42</b>	(a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO: 1.3342 g L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>132</b>
<b>4.43</b>	(a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO: 1.2 g L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	<b>133</b>

4.44	modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3). (a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO: 1.0 g L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	134
4.45	(a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO: 0.8 g L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	135
4.46	(a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO: 0.4 g L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	136
4.47	(a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO: 0.1 g L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	137
4.48	(a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO: 0.08g L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	138
4.49	(a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO: 0.04g L <sup>-1</sup> ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	139
4.50	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 20 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	141
4.51	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 25 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	142
4.52	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 30 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	143
4.53	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 35 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	144
4.54	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 40 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	145
4.55	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 45 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	146
4.56	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 50 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	147
4.57	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 55 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	148
4.58	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 60 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	149
4.59	(a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 70 °C; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	150
4.60	(a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 75 μm; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	152
4.61	(a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 53 μm; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	153

4.62	(a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 44 $\mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	154
4.63	(a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 38 $\mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	155
4.64	(a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 25 $\mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	156
4.65	(a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación: 100 $\text{min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	158
4.66	(a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación: 300 $\text{min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	159
4.67	(a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación: 500 $\text{min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	160
4.68	(a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación: 700 $\text{min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	161
4.69	(a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación: 1000 $\text{min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).	162
5.1	Morfología de la superficie de una partícula de arsenojarosita de sodio durante el periodo de inducción. 0.1 $\text{mol L}^{-1}$ NaOH, 30 $^{\circ}\text{C}$ , 38 $\mu\text{m}$ , 500 $\text{min}^{-1}$ y 2 min de reacción.	167
5.2	(a) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto [NaOH]; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $I - (I - X_s)^{1/3}$ .	167
5.3	(a) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto temperatura; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $I - (I - X_s)^{1/3}$ .	168
5.4	(a) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto tamaño de partícula; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $I - (I - X_s)^{1/3}$ .	168
5.5	(a) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto velocidad de agitación; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $I - (I - X_s)^{1/3}$ .	169
5.6	(a) Curvas de descomposición en medio CaO, efecto [CaO]; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $I - (I - X_{Ns})^{1/3}$ .	169
5.7	(a) Curvas de descomposición en medio CaO, efecto temperatura; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $I - (I - X_{Ns})^{1/3}$ .	170
5.8	(a) Curvas de descomposición en medio CaO, efecto tamaño de partícula; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $I - (I - X_{Ns})^{1/3}$ .	170
5.9	(a) Curvas de descomposición en medio CaO, efecto velocidad de agitación; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $I - (I - X_{Ns})^{1/3}$ .	171
5.10	Dependencia de la $k_{cp}$ con la concentración de $\text{OH}^-$ para la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO.	174

5.11	Relación del tiempo de inducción $\theta$ con respecto a la $[\text{OH}^-]$ . Descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO.	176
5.12	Descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO. Dependencia del periodo de inducción con $[\text{OH}^-]$ ; $1/\theta \approx [\text{OH}^-]^{1.06}$ en medio NaOH; medio CaO $1/\theta \approx [\text{OH}^-]^{1.03}$ .	176
5.13	Dependencia de la $k_{exp}$ con la temperatura, $E_a = 57.11 \text{ kJ mol}^{-1}$ en medio NaOH; $E_a = 48.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ en medio CaO.	179
5.14	Relación del tiempo de inducción $\theta$ con respecto a temperatura para la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO.	181
5.15	Dependencia del tiempo de inducción ( $\theta$ ) con la temperatura, $E_a = 118.10 \text{ kJ mol}^{-1}$ en medio NaOH y $E_a = 73.50 \text{ kJ mol}^{-1}$ en medio CaO.	182
5.16	Dependencia de la $k_{exp}$ con el tamaño de partícula, $k_{exp} \propto 1/d$ .	184
5.17	Dependencia del tiempo de inducción ( $\theta$ ) con el tamaño de partícula en la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO.	184
5.18	Dependencia de la $k_{exp}$ con la velocidad de agitación. $V_{rpm} = 500 \text{ min}^{-1}$ .	186
5.19	Dependencia del tiempo de inducción ( $\theta$ ) con la velocidad de agitación.	186
5.20	Comparación entre valores calculados y valores experimentales para $\theta$ (período de inducción), medio NaOH y CaO.	192
5.21	Comparación entre valores calculados y valores experimentales para $k_{exp}$ (período de conversión progresiva, medio NaOH y CaO).	192
5.22	Gráfica del tiempo necesario para $X = 0.75$ (experimental contra calculado) en la descomposición alcalina de la arsenojarosita de sodio, modelado cinético.	193
5.23	Representación del diseño factorial $2^3$ para la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO. Las letras minúsculas representan las combinaciones de los tratamientos.	194
5.24	(a) Efectos factoriales para $1/\theta$ ; (b) Efectos factoriales para $k_{exp}$ . Gráficas en escala de probabilidad normal.	198
5.25	Comparación entre valores calculados con el modelo estadístico y valores experimentales para $\theta$ , medio NaOH y CaO.	200
5.26	Comparación entre valores calculados con el modelo estadístico y valores experimentales para $k_{exp}$ , medio NaOH y CaO.	200
5.27	Gráfica del tiempo necesario para $X = 0.75$ , datos experimentales contra calculados con el modelo estadístico.	201
7.1	Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.	214



ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	TITULO	PAGINA
2.1	Nombres comunes, mineralógicos y químicos de las jarositas.	30
2.2	Parámetros de celda y densidades de jarositas sintéticas.	31
2.3	Datos termodinámicos de jarositas más comunes.	32
4.1	Espectro de difracción de rayos X de la arsenojarosita de sodio. Las letras en negrita indican las intensidades más altas.	76
4.2	Caracterización química e instrumental del producto obtenido.	82
4.3	Distribución de tamaño de partículas de acuerdo a la serie de Tyler del precipitado obtenido.	83
4.4	Fracción de S y $\text{SO}_4^{2-}$ a diferentes tiempos de reacción (0.2 g de arsenojarosita de sodio, 38 $\mu\text{m}$ , 0.5 L NaOH/ 0.1 mol L <sup>-1</sup> , pH12.77, 30 °C).	90
4.5	Fracción de Na, S y $\text{SO}_4^{2-}$ a diferentes tiempos de reacción (0.3 g de arsenojarosita de sodio, 38 $\mu\text{m}$ , 0.5 L Ca(OH) <sub>2</sub> / 0.14 mol L <sup>-1</sup> , pH12.44, 30 °C, 500 min <sup>-1</sup> )	91
4.6	Evaluación de las ecuaciones de control de la velocidad del modelo de núcleo decreciente en la descomposición en medio NaOH. Las letras en negrita indican el periodo de conversión progresiva.	95
4.7	Evaluación de las ecuaciones de control de la velocidad del modelo de núcleo decreciente en la descomposición en medio CaO.	95
4.8	Efecto concentración NaOH: 0.1 mol L <sup>-1</sup>	100
4.9	Efecto concentración NaOH: 0.03 mol L <sup>-1</sup>	101
4.10	Efecto concentración NaOH: 0.01 mol L <sup>-1</sup>	102
4.11	Efecto concentración NaOH: 0.0066 mol L <sup>-1</sup>	103
4.12	Efecto concentración NaOH: 0.0033 mol L <sup>-1</sup>	104
4.13	Efecto concentración NaOH: 0.0022 mol L <sup>-1</sup>	105
4.14	Efecto concentración NaOH: 0.001 mol L <sup>-1</sup>	106
4.15	Efecto concentración NaOH: 0.00055 mol L <sup>-1</sup>	107
4.16	Efecto temperatura: 20 °C	109
4.17	Efecto temperatura: 25 °C	110
4.18	Efecto temperatura: 30 °C	111
4.19	Efecto temperatura: 35 °C	112

4.20	Efecto temperatura: 40 °C	113
4.21	Efecto temperatura: 45 °C	114
4.22	Efecto temperatura: 50 °C	115
4.23	Efecto temperatura: 55 °C	116
4.24	Efecto temperatura: 60 °C	117
4.25	Efecto tamaño de partícula: 75 $\mu\text{m}$	119
4.26	Efecto tamaño de partícula: 53 $\mu\text{m}$	120
4.27	Efecto tamaño de partícula: 44 $\mu\text{m}$	121
4.28	Efecto tamaño de partícula: 38 $\mu\text{m}$	122
4.29	Efecto tamaño de partícula: 25 $\mu\text{m}$	123
4.30	Efecto velocidad de agitación: 100 $\text{min}^{-1}$ .	125
4.31	Efecto velocidad de agitación: 300 $\text{min}^{-1}$ .	126
4.32	Efecto velocidad de agitación: 500 $\text{min}^{-1}$ .	127
4.33	Efecto velocidad de agitación: 700 $\text{min}^{-1}$ .	128
4.34	Efecto velocidad de agitación: 1000 $\text{min}^{-1}$ .	129
4.35	Efecto concentración CaO: 1.3342 $\text{g L}^{-1}$	132
4.36	Efecto concentración CaO: 1.2 $\text{g L}^{-1}$	133
4.37	Efecto concentración CaO: 1.0 $\text{g L}^{-1}$	134
4.38	Efecto concentración CaO: 0.8 $\text{g L}^{-1}$	135
4.39	Efecto concentración CaO: 0.4 $\text{g L}^{-1}$	136
4.40	Efecto concentración CaO: 0.1 $\text{g L}^{-1}$	137
4.41	Efecto concentración CaO: 0.08 $\text{g L}^{-1}$	138
4.42	Efecto concentración CaO: 0.04 $\text{g L}^{-1}$	139
4.43	Efecto temperatura: 20 °C	141
4.44	Efecto temperatura: 25 °C	142
4.45	Efecto temperatura: 30 °C	143
4.46	Efecto temperatura: 35 °C	144
4.47	Efecto temperatura: 40 °C	145
4.48	Efecto temperatura: 45 °C	146
4.49	Efecto temperatura: 50 °C	147

4.50	Efecto temperatura: 55 °C	148
4.51	Efecto temperatura: 60 °C	149
4.52	Efecto temperatura: 70 °C	150
4.53	Efecto tamaño de partícula: 75 $\mu\text{m}$	152
4.54	Efecto tamaño de partícula: 53 $\mu\text{m}$	153
4.55	Efecto tamaño de partícula: 44 $\mu\text{m}$	154
4.56	Efecto tamaño de partícula: 38 $\mu\text{m}$	155
4.57	Efecto tamaño de partícula: 25 $\mu\text{m}$	156
4.58	Efecto velocidad de agitación: 100 $\text{min}^{-1}$ .	158
4.59	Efecto velocidad de agitación: 300 $\text{min}^{-1}$ .	159
4.60	Efecto velocidad de agitación: 500 $\text{min}^{-1}$ .	160
4.61	Efecto velocidad de agitación: 700 $\text{min}^{-1}$ .	161
4.62	Efecto velocidad de agitación: 1000 $\text{min}^{-1}$ .	162
5.1	Dependencia de $k_{exp}$ con la concentración de NaOH en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener el orden de reacción.	173
5.2	Dependencia de $k_{exp}$ con la concentración de CaO en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener el orden de reacción.	173
5.3	Dependencia de $\theta$ con la concentración de NaOH en el periodo de inducción.	175
5.4	Dependencia de $\theta$ con la concentración de CaO en el periodo de inducción.	175
5.5	Dependencia de $k_{exp}$ con la temperatura en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener la energía de activación.	178
5.6	Dependencia de $k_{exp}$ con la temperatura en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener la energía de activación.	179
5.7	Dependencia de $\theta$ con la temperatura. Datos para obtener la dependencia energética en el periodo de inducción en medio NaOH.	180
5.8	Dependencia de $\theta$ con la temperatura. Datos para obtener la dependencia energética en el periodo de inducción en medio CaO.	181
5.9	Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO. Datos para el periodo de inducción y conversión progresiva.	183
5.10	Dependencia de la $k_{exp}$ y $\theta$ con la velocidad de agitación, medio NaOH y CaO	185
5.11	Parámetros cinéticos calculados en la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO.	188

5.12	Resultados de la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH.	190
5.13	Resultados de la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio CaO	191
5.14	Variables con niveles máximos y mínimos para la realización del diseño experimental.	195
5.15	Resultados de la experimentación de acuerdo a las condiciones descritas en Tabla 5.14 para el diseño de experimentos factorial $2^3$ .	196
5.16	Matriz de diseño y efectos calculados según el diseño factorial $2^3$ en la descomposición alcalina de la arsenojarosita de sodio.	197
5.17	Coefficientes de regresión para los modelos estadísticos de predicción en la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio alcalino.	199
5.18	Valores de constantes experimentales de reacción para la jarosita de sodio con y sin arsénico.	205
5.19	Parámetros cinéticos obtenidos en la descomposición alcalina de distintos compuestos tipo jarosita.	206
7.1	Condiciones óptimas para determinar Na por medio de espectrometría de absorción atómica.	212
7.2	Constante de ionización del agua a distintas temperaturas.	216

## SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

No se incluyen en esta relación nombres de compuestos, símbolos de los elementos químicos así como los iones correspondientes a excepción de los más relevantes utilizados a lo largo de este trabajo.

<b><i>a, b, c</i></b>	Coefficientes para calcular $C_p = f(T)$
<i>a, b, c, d</i>	Coefficientes estequiométricos
<b><i>a, c</i></b>	Parámetros de red, celda hexagonal
a. u.	Unidades arbitrarias.
<b>1, a, b, ..., abc</b>	Valores de la combinación de tratamientos en el diseño experimental
As	Arsénico
$As^{3+}$ , As(III)	Ion arsenioso, arsénico(III)
$As^{5+}$ , As(V)	Ion arsenico, arsénico(V)
$AsO_4^{3-}$	Ion arseniato.
As-O	Enlace arsénico-oxígeno.
ASTM	American Society for Testing Materials
<i>A, ..., D, P, Q</i>	Reactivos y productos en una reacción química
<b>A, B, ..., ABC</b>	Factores y sus interacciones en el diseño experimental
A.C.	Antes de Cristo
[A], ..., [D]	Concentración de reactivos y productos
<i>c</i>	Combinación de tratamientos en el diseño experimental
<i>C</i>	Concentración
CaO	Oxido de calcio
$C_A$	Concentración del reactivo <i>A</i> en el fluido
$C_p$	Capacidad calorífica
$C_S$	Concentración de reactivo en la capa de cenizas
[CaO]	Concentración de oxido de calcio en $g L^{-1}$
[Ca(OH) <sub>2</sub> ]	Concentración de hidróxido de calcio $mol L^{-1}$
[CN <sup>-</sup> ]	Concentración de ion cianuro $mol L^{-1}$
<i>d</i>	Distancia interplanar en Å

$d_0$	Diámetro inicial de partícula
DAM	Drenaje ácido de mina
DAR	Drenaje ácido de roca
DRX	Difracción de rayos X
D. C.	Después de Cristo
$D$	Coefficiente de difusión en fase fluida
$D_e$	Coefficiente de difusión efectivo
$D_p$	Porosidad de la capa
EAA	Espectroscopia de absorción atómica
EDS	Microanálisis por dispersión de energía de rayos X
$E_a$	Energía de activación
$f$	Valores originales de las variables en el diseño experimental
$\text{Fe}^{2+}$ , Fe(II)	Ion ferroso, hierro(II)
$\text{Fe}^{3+}$ , Fe(III)	Ion férrico, hierro(III)
FT-IR	Fourier Transform-Infrared
$f_1, f_2$	Ecuaciones de las etapas controlantes en el modelo de núcleo decreciente, f(X)
$\Delta G_0^f$	Energía libre de Gibbs de formación
$h, k, l$	Índices de Miller
Ha	Hectáreas
H-O, H-O-H	Enlace hidrogeno-oxígeno
$\Delta H_0^f$	Variación de la entalpía estándar de formación
<b>I</b>	Intensidad en DRX
ICP	Espectroscopia de plasma de acoplamiento inducido
$\text{iAs}^{\text{III}}$ , $\text{iAs}^{\text{V}}$	Compuestos inorgánicos de arsénico (III) y (V)
$k_{exp}$	Constante experimental de velocidad de reacción
$k_{exp}^*$	Constante experimental de velocidad de reacción independiente de $[\text{OH}^-]$
$k_q$	Constante química de velocidad
$k_w$	Constante de ionización del agua
$k_0$	Constante de Arrhenius o factor pre-exponencial
$k_1, k_2$	Constantes químicas de velocidad a diferentes temperaturas
$k_\alpha$	Radiación característica, niveles K-L

$\Delta l$	Espesor de la capa de cenizas
$M$	Sitio catiónico en la fórmula general del supergrupo alunita
Ma	Millones de años
MEB	Microscopia electrónica de barrido
mmol	Milimol, cantidad de materia
$n$	Orden de reacción
ng	Nanogramos $1 \text{ ng} = 10^{-6} \text{ g}$
$N, N_A, N_B$	Número de moles
[NaOH]	Concentración de hidróxido de sodio
$\text{OH}^-$	Ion hidroxilo
orgAs <sup>III</sup> , orgAs <sup>V</sup>	Compuestos orgánicos de arsénico (III) y (V)
[OH <sup>-</sup> ]	Concentración de ion hidroxilo
pH	Potencial ion hidrogeno
pOH	Potencial ion hidroxilo
$r$	Radio de partícula en cm
$r_v$	Velocidad de reacción
$r_0$	Radio inicial de partícula en cm
$R$	Constante de los gases ideales = $8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$R^2$	Coefficiente de correlación en una regresión lineal
RPM	Revoluciones por minuto en $\text{min}^{-1}$
S-O	Enlace azufre-oxígeno
$\text{SO}_4^{2-}$	Ion sulfato
$S^0$	Entropía estandar
$\Delta S_0^f$	Variación de entropía
$S$	Superficie en $\text{m}^2$
$t$	Tiempo
$t_{\text{NaOH}}, t_{\text{CaO}}$	Tiempo necesario para una conversión cualquiera en medio NaOH o CaO
$T, T_1, T_2$	Temperatura en K
$V$	Volumen
$V_m$	Volumen molar en $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$x$	Coefficiente estequiométrico
$X$	Conversión
$X_{Na}, X_S, X_{SO_4}$	Fracción de sodio, azufre o sulfato en solución
$x_1, x_2, x_3$	VARIABLES CODIFICADAS PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL
$x_{máximo}, x_{mínimo}$	Valores máximos y mínimos de las variables en el diseño experimental
$Y$	Elemento de coordinación en la fórmula general del supergrupo alunita
$\hat{y}$	Respuesta seleccionada en el diseño experimental
$Z$	Sitio aniónico en la fórmula general del supergrupo alunita
$\alpha, \beta, \gamma$	Formas alotrópicas del arsénico, gris, negro y amarillo respectivamente
$\alpha, \beta$	Ordenes parciales de reacción
$\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{123}$	Coefficientes de regresión lineal para el modelo estadístico
$\gamma$	Factor de tortuosidad
$\theta$	Tiempo de inducción en min
$\lambda$	Longitud de onda en Å
$\mu g$	Microgramo
$\mu m$	Micrómetro
$\nu_{OH}$	Estiramiento del enlace O-H
$\nu_1, \nu_3$	Estiramiento de enlace simétrico y asimétrico
$\pi$	Constante matemática = 3.1416
$\rho_B$	Densidad molar
$\tau$	Tiempo necesario para una reacción completa
$+, -$	Niveles máximo y mínimo de las variables en el diseño experimental
<b><math>\pm, -</math></b>	Tipos de movimientos vibracionales moleculares



**RESUMEN/ABSTRACT****Resumen**

Las jarositas son compuestos que pueden experimentar sustituciones por varios elementos de importancia ambiental (como el  $\text{As}^{5+}$ ) durante su precipitación; esto debido a los distintos ambientes de coordinación dentro de su estructura: sustituciones en la posición catiónica o la sustitución del  $\text{SO}_4^{2-}$  por oxoaniones ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), etc. El arsénico integrado en la estructura podría influenciar la solubilidad de la jarosita, potencialmente estabilizando la estructura bajo un amplio rango que son toleradas por la jarosita pura. Por esta razón, es importante conocer el comportamiento de este tipo de compuestos en distintas condiciones medioambientales, ya que el arsénico u otras especies tóxicas contenidas en estos compuestos pueden ser liberadas de una forma biodisponible a los ecosistemas después de su disolución o descomposición.

En este estudio una muestra de arsenojarosita de sodio fue sintetizada y extensamente caracterizada. La muestra obtenida es una solución sólida cuya fórmula aproximada es  $[\text{Na}_{0.87}(\text{H}_3\text{O})_{0.13}]\text{Fe}_{2.50}[(\text{SO}_4)_{1.95}(\text{AsO}_4)_{0.05}][(\text{OH})_{4.45}(\text{H}_2\text{O})_{1.55}]$ . El proceso de descomposición en medio alcalino ( $\text{NaOH}$  y  $\text{CaO}$ ) fue estudiado, el orden de reacción y la energía de activación fueron determinados para cada caso. La reactividad alcalina de la jarosita de sodio es caracterizada por la remoción de iones sulfato y sodio de la estructura; partículas parcialmente descompuestas observadas por MEB confirman un núcleo de arsenojarosita sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de cenizas consistente en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  con  $\text{AsO}_4$  adsorbido, lo cual coincide con el modelo de partícula esférica de núcleo decreciente y control químico.

Las curvas de descomposición muestran un periodo de inducción el cual es independiente del tamaño de partícula y decrece exponencialmente conforme la temperatura y concentración de  $\text{OH}^-$  aumentan; seguido por un periodo de conversión progresiva donde las concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  aumentan hasta estabilizarse lo que indica el final de la reacción de descomposición. Así mismo, los datos experimentales en el periodo de conversión progresiva son consistentes con el modelo mencionado.

También fue desarrollado un diseño experimental para determinar los efectos que tienen las variables y sus interacciones que directamente intervienen en la reacción de descomposición. Fue encontrado que la  $T$ ,  $[OH^-]$  y la interacción  $[OH^-] \cdot T$  son los factores que más afectan la reacción de descomposición. Con los datos obtenidos de la cinética química y diseño experimental son planteadas una serie de ecuaciones que satisfactoriamente describen el proceso de descomposición en función de la conversión y el tiempo.

La alta dependencia hacia el medio de reacción y la elevada energía de activación en el período de inducción, indican que para que inicie la reacción de descomposición se requieren elevadas concentraciones de  $OH^-$  y temperatura; por el contrario, si el valor de estas variables son bajos, aunado a la presencia de otras especies iónicas, el inicio de la reacción es cinéticamente lento (elevados tiempos de inducción). Por lo tanto, bajas temperaturas (293-303 K) y pH's 7-8, son condiciones que promueven la estabilidad de este tipo de compuestos en el medio ambiente.

**Abstract**

Jarosites are compounds that can undergo substitutions with several elements of environmental importance (such as  $\text{As}^{5+}$ ) during precipitation; this is due to the different coordination environments within its structure: substitutions in the position of the cations or to the substitution of  $\text{SO}_4^{2-}$  by oxoanions ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), etc. Arsenic integrated in the structure could influence the solubility of the jarosite, potentially stabilizing the structure under a wide range of conditions that are tolerated by pure jarosite. For this reason it is important to know the behavior of this kind of compounds under different environmental conditions, because arsenic or other toxic species contained in these compounds may be released in a bioavailable form into the ecosystems after their dissolution or decomposition.

In this work a sample of sodium arsenojarosite was synthesized and thoroughly characterized. The obtained sample is a solid solution, whose approximate formula is  $[\text{Na}_{0.87}(\text{H}_3\text{O})_{0.13}]\text{Fe}_{2.50}[(\text{SO}_4)_{1.95}(\text{AsO}_4)_{0.05}][(\text{OH})_{4.45}(\text{H}_2\text{O})_{1.55}]$ . The decomposition process in alkaline medium (NaOH and CaO) was studied, and the reaction order and activation energy were determined for each case. The alkaline reactivity in sodium jarosite is characterized by the removal of sulfate and sodium ions from the lattice; partially decomposed particles observed by SEM confirm the presence of a non-reacting arsenojarosite core, a reaction front and an amorphous ash halo consisting of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  with adsorbed  $\text{AsO}_4$ , which coincide with the spherical particle model with decreasing core and chemical control. The decomposition curves show an induction period, which is independent from the particle size and decreases exponentially as the temperature and  $\text{OH}^-$  concentration increases; followed by a conversion period where the concentrations of  $\text{Na}^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  increases drastically until stabilize which indicates the end of the decomposition reaction. Likewise the experimental data on the progressive conversion period are consistent with the mentioned model.

Besides, an experimental design was also developed to determine the effects of the variables and their interactions that are directly involved in the decomposition reaction. It was found that  $T$ ,  $[\text{OH}^-]$ , and  $[\text{OH}^-] \cdot T$  interaction are the factors with the greatest influence on the decomposition reaction. With the data obtained from the chemical kinetics and

experimental design, were proposed and validated a series of equations that satisfactorily describe the decomposition process in function of conversion and time.

The considerable dependence on the reaction medium and high activation energy in the induction period indicates that, for the decomposition reaction to start, high concentrations of  $\text{OH}^-$  and temperature are necessary. On the other hand, if the values of these variables are low, in addition to the presence of other ionic species, the start of the reaction is kinetically slow (long induction times). Therefore, low temperatures (293-303 K) and pH values of 7-8 are conditions that favor the stability of this kind of compound in the environment.

# I JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1 JUSTIFICACIÓN

Los minerales tipo jarosita pertenecen al supergrupo de las alunitas, cuya fórmula general es:  $MY_3(ZO_4)_2(OH)_6$ , donde  $M = Na^+, K^+, Ag^+, Rb^+, H_3O^+, Tl^+, NH_4^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}$ ; y  $Y = Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ;  $X = S^{6+}, Cr^{6+}, As^{5+}$  ó  $P^{5+}$ . El supergrupo alunita consta de tres grupos de minerales (alunita, beudantita y crandallita) que en combinación forman más de 40 compuestos distintos. Los compuestos tipo jarosita donde el sitio  $Y$  es ocupado por el  $Fe^{3+}$  y el sitio  $Z$  es ocupado por el  $S^{6+}$ , son de interés mineralógico y especialmente metalúrgico. Aunque nueve jarositas pueden ser sintetizadas, solamente seis de estos compuestos pueden ser encontrados en la naturaleza como minerales, los más comunes son la jarosita de sodio, potasio e hidronio. Los compuestos tipo jarosita pueden tener un origen tanto natural como antropogénico. Desde el punto de vista geológico, su origen está relacionado con procesos de alteración de sulfuros y rocas encajonantes, tanto supergénicos como hidrotermales. Por otra parte, los procesos de formación de los compuestos tipo jarosita de origen humano abarcan desde la precipitación deliberada de estos compuestos en procesos hidrometalúrgicos (principalmente el del zinc como medio de control de impurezas como Fe, S, As, Sb, P, Cu, Mn, Ni y Pb), hasta las producidas como residuos en



ambientes contaminados por drenaje ácido de roca (DAR) o drenaje ácido de minas (DAM) producidas por la industria minera.

Como ha sido notado, los compuestos tipo jarosita tienen la capacidad de incorporar elementos de importancia ambiental en su estructura, como son el  $Pb^{2+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $F^{-}$ . Por ejemplo, el  $As^{5+}$  es ampliamente precipitado en compuestos tipo jarosita (naturales y sintéticas) y la manera en que se incorpora puede influenciar su movilidad y biodisponibilidad en ambientes naturales o controlados. El As incorporado en la estructura podría influenciar la solubilidad de la jarosita, estabilizándola en un amplio rango de condiciones que son toleradas por la jarosita pura; por ejemplo, será difícil que el arsénico sea solubilizado en condiciones ácidas, condiciones necesarias para que los compuestos tipo jarosita precipiten.

Por esta razón, es importante conocer el comportamiento de este tipo de compuestos en distintas condiciones medioambientales, ya sea los residuos producidos por la industria hidrometalúrgica o los compuestos formados naturalmente, ya que el arsénico u otras especies tóxicas contenidas en estos compuestos pueden ser liberadas de una forma biodisponible a los ecosistemas después de su disolución o descomposición.

Se han desarrollado diversos estudios relacionados con la descomposición de compuestos tipo jarosita, ya sea por interés industrial como la recuperación de valores metálicos (Ag, Zn), para conocer la composición química, propiedades termodinámicas o la manera en que se solubilizan, pero muy pocos están relacionados con el comportamiento y estabilidad de especies tóxicas dentro de la estructura de estos compuestos.

Por lo tanto, el propósito de este trabajo es presentar el estudio cinético de la reactividad de compuestos tipo jarosita con arsénico en medio NaOH y CaO con la finalidad de proveer información de la estabilidad de este compuesto en medio alcalino, ya que si se conocen las etapas con las que se realiza una reacción, se tienen las condiciones para favorecerla o inhibirla. Fue utilizado NaOH con el propósito de someter al compuesto sintetizado a condiciones extremas de alcalinidad, además de que las reacciones de descomposición en



este medio dan como resultado un análisis cinético libre de interferencias (de acuerdo a la literatura revisada). Por otro lado, el CaO como es sabido es uno de los compuestos más utilizados en la industria como medio de control de pH, también es utilizado en diversos procesos de remediación ambiental (tratamiento de agua, de suelos etc.).

El estudio proporciona la cinética y la forma como se lleva a cabo la reacción de descomposición (naturaleza, velocidad y dependencia de la reacción a variables como concentración del medio, temperatura y tamaño de partícula). Así mismo, se realiza un completo análisis estadístico por medio de un diseño experimental factorial, con la finalidad de examinar los efectos que tienen las variables y sus interacciones que intervienen en la reacción de descomposición. Con la cinética química y el diseño de experimentos, son determinados una serie de modelos matemáticos que permiten obtener una buena aproximación sobre el comportamiento que tienen los compuestos tipo jarosita con arsénico en medios con pH alcalino.

## 1.2 Objetivo general

Estudiar la incorporación y la estabilidad del As en la estructura de la arsenojarosita de sodio mediante estudios de cinética heterogénea de la reacción de descomposición alcalina en un amplio rango de condiciones experimentales (en medio NaOH y CaO). Se plantea estudiar la comparación de velocidades de reacción y sus dependencias frente a la concentración ( $OH^-$ ), temperatura, tamaño de partícula y las implicaciones que tiene esta descomposición en el medio ambiente.

## 1.3 Objetivos particulares

- Síntesis de la arsenojarosita de sodio.
- Caracterización de la arsenojarosita de sodio, mediante técnicas químicas analíticas (volumetría y gravimetría), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica



de Barrido (MEB) en conjunción con Microanálisis por Dispersión de Energía (EDS), Espectrometría de Plasma de Inducción acoplado (ICP) y Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).

- Determinación de las fórmulas aproximadas y resolución de la estructura cristalina de la arsenojarosita de sodio mediante DRX.
- Determinación de la estabilidad de la arsenojarosita de sodio en un amplio rango de condiciones experimentales (temperatura, concentración de  $\text{OH}^-$ , tamaño de partícula y velocidad de agitación) en medio NaOH y CaO.
- Determinación de las expresiones cinéticas de la arsenojarosita de sodio en un amplio rango de condiciones experimentales en medio alcalino (NaOH y CaO).
- Validación de las expresiones cinéticas obtenidas.





# II ANTECEDENTES

## 2.1 ARSÉNICO

### 2.1.1 Historia del arsénico

El arsénico es un metal pesado cuyo nombre deriva de la palabra griega *arsenikon*, que significa masculino o viril. Es un elemento ampliamente difundido en la naturaleza, ocupando en rango el número 20 en abundancia en la corteza terrestre, el número 14 en los océanos y el número 12 en el cuerpo humano. La abundancia terrestre del arsénico es alrededor de 1.5-3 mg kg<sup>-1</sup>. Es movilizado a través de las combinaciones de procesos naturales como reacciones de desgaste, actividad biológica y emisiones volcánicas o bien por medio de un amplio rango de actividades antropogénicas. La mayoría de los problemas ambientales con el arsénico son el resultado de movilizaciones bajo condiciones naturales.

<sup>(1)</sup> Sin embargo, el hombre produce un adicional impacto en el ambiente a través de la extracción del oro, quema de combustibles fósiles y el uso de herbicidas y pesticidas arsenicales o por el uso de aditivos en la alimentación de ganado. <sup>(2,3)</sup> Aunque el uso de productos con algún contenido de arsénico ha disminuido significativamente en las últimas décadas, su uso en la preservación de la madera es aun común. <sup>(4)</sup>

Desde su descubrimiento por Alberto Magno en 1250 D.C., este elemento ha sido centro de controversia en la historia humana. <sup>(5)</sup> Los compuestos arsenicales tienen una larga historia como agentes medicinales y venenos. Su uso medicinal fue descrito desde el año 400 A.C.



por Hipócrates, quien recomendó la aplicación de una pasta de realgar ( $As_4S_4$ ) para tratar úlceras cutáneas. En el siglo XIII Paracelso introduce un derivado arsenical, el *arsenicum fixum* como purgante, remedio que se generalizó bastante dada la repercusión que tuvieron sus escritos en la posteridad. Durante la edad media, las propiedades tóxicas del arsénico fueron muy utilizadas y el arsénico blanco (trióxido de arsénico,  $As_2O_3$ ), fue el veneno de elección, por su alta toxicidad. Durante la Primera Guerra Mundial se desarrollaron y utilizaron como armas químicas los gases arsenicales, entre ellos el gas *Lewisita*, (clorovinil-dicloroarsina) que es un potente agente vesicante (produce ampollas), irritante local y tóxico sistémico. A Principios del siglo pasado, los arsenicales orgánicos se emplearon para combatir enfermedades como la tripanosomiasis, la sífilis y, algunos compuestos de arsénico inorgánico, para el tratamiento de enfermedades cutáneas crónicas como la lepra, anemia, leucemia y enfermedades pulmonares. Su uso medicinal actualmente está limitado a casos avanzados de la enfermedad africana del sueño, disentería amebiana y como componente de drogas antiparasitarias de uso tópico. <sup>(6)</sup> Hoy en día, más del 80% de los compuestos de arsénico son utilizados en la manufactura de productos con usos en la agricultura como insecticidas, herbicidas, fungicidas, alguicidas, conservadores de madera, y medicinas en la erradicación de tenias en ovejas y ganado. En medicina veterinaria para tratar enfermedades parasitarias, incluyendo filiarasis en perros, histomoniasis (cabeza negra) en pavos y pollos. Otros usos del arsénico son en la fabricación de desecantes, vidrios, aleaciones, componentes electrónicos (semiconductores) y pigmentos. <sup>(7, 8)</sup> Recientemente, el arsénico ha sido usado como agente contra el cáncer en el tratamiento de leucemia aguda, y su acción terapéutica ha sido atribuida a la inducción de la muerte celular programada (apoptosis) en células de leucemia. <sup>(9)</sup>

### 2.1.2 Propiedades del arsénico

El arsénico se encuentra dentro del grupo 15 (V) de la tabla de los elementos químicos, junto el nitrógeno y el fósforo. Es considerado un metaloide, y como tal posee propiedades metálicas al igual que no metálicas. En su forma pura es un metal quebradizo, gris, pero en la naturaleza se encuentra con mayor frecuencia con otros metales, tales como el hierro,



cobre, plata y níquel; y en combinación con oxígeno y azufre. Su número atómico es 33 y su peso atómico es  $74.9 \text{ g mol}^{-1}$ , haciéndolo más pesado que el hierro, níquel y manganeso pero más liviano que la plata, oro y plomo. Tiene 4 estados comunes de oxidación-reducción -3, 0, +3 y +5, pero sus estados más comunes son el +3 y el +5, al estar en combinación con oxígeno como arsenito o arseniato.<sup>(10)</sup> Presenta tres estados alotrópicos, gris o metálico ( $\alpha$ ), amarillo ( $\gamma$ ) y negro ( $\beta$ ). El arsénico gris, es la forma más estable en condiciones normales y tiene una estructura romboédrica, es un buen conductor de calor pero un mal conductor eléctrico, su densidad es de  $5.73 \text{ g cm}^{-3}$ , pierde su lustre metálico expuesto al aire. El arsénico amarillo se obtiene cuando el vapor del arsénico se enfría rápidamente. Es extremadamente volátil y más reactivo que el arsénico metálico y presenta fosforescencia a temperatura ambiente. El gas está constituido por moléculas tetraédricas de  $\text{As}_4$  de forma análoga que el fósforo y el sólido condensado presenta estructura cúbica, es de textura jabonosa y tiene una densidad aproximada de  $1.97 \text{ g cm}^{-3}$ . Expuesto a la luz o al calor revierte a su forma estable (gris). El arsénico negro, de estructura hexagonal y densidad  $4.7 \text{ g cm}^{-3}$  tiene propiedades intermedias entre las formas alotrópicas ya descritas y se obtiene de la descomposición térmica de la arsina ( $\text{AsH}_3$ ) o bien enfriando lentamente vapor de arsénico. A presión atmosférica el arsénico sublima a  $613 \text{ }^\circ\text{C}$ , y a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  arde con llama blanca. Reacciona violentamente con el cloro y se combina al calentarse con la mayoría de los metales para formar el arseniuro correspondiente y con el azufre. No reacciona con el ácido clorhídrico en ausencia de oxígeno, pero sí con el ácido nítrico caliente, concentrado o diluido y otros oxidantes como el peróxido de hidrógeno, ácido perclórico, etc. Es insoluble en el agua, pero muchos de sus compuestos sí lo son.

### 2.1.3 Presencia del arsénico

#### *Origen natural*

Mucho antes que actividades humanas tuvieran algún efecto en el balance de la naturaleza, el arsénico estaba distribuido ubicuamente en toda la corteza terrestre, suelo, sedimentos, agua, aire y organismos vivos.<sup>(5)</sup>



*Corteza terrestre:* El arsénico es un raro elemento cristalino comprendiendo aproximadamente el 0.00005% de la corteza terrestre. El promedio de concentración de arsénico en rocas ígneas y sedimentarias es  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ . En la mayoría de las rocas este rango va de 0.5 a  $2.5 \text{ mg kg}^{-1}$ . También está presente en algunos sedimentos marinos reducidos, los cuales podrían contener arriba de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ . El arsénico podría ser coprecipitado con hidróxidos de hierro y sulfuros en rocas sedimentarias. En los depósitos de hierro, el hierro sedimentario y los nódulos de manganeso son ricos en arsénico. El arsénico está presente naturalmente en cerca de 200 formas minerales, de las cuales aproximadamente 60% son arseniatos, 20% son sulfuros o sulfosales, y el resto 20% incluye arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos y arsénico elemental.

*Suelo:* El arsénico está presente en suelos en concentraciones más altas que en las rocas. Suelos no contaminados contienen  $1\text{-}40 \text{ mg kg}^{-1}$  de arsénico, con la concentración más baja en suelos arenosos y derivados de granitos, mientras que las concentraciones más altas son encontradas en suelos aluviales y orgánicos. Los factores que influyen en la concentración de los elementos en el suelo son la roca madre y las actividades humanas. Factores como el clima, componentes orgánicos e inorgánicos del suelo y el estado del potencial redox afectan los niveles de arsénico en el suelo. El arsénico aparece mayoritariamente como especies inorgánicas, pero también pueden transformarse a material orgánico. Bajo condiciones oxidantes, en ambientes aeróbicos, arseniatos ( $\text{As}^{5+}$ ) son las especies más estables y son fuertemente adsorbidos en arcillas, óxidos/hidróxidos de hierro y manganeso; y materia orgánica. Bajo condiciones de reducción, arsenitos ( $\text{As}^{3+}$ ) son los compuestos predominantes. Los compuestos inorgánicos de arsénico pueden ser metilados por microorganismos, produciendo bajo condiciones oxidantes ácido monometilarsónico (MMA), ácido dimetilarsónico (DMA) y óxido de trimetilarsina (TMAAsO).

*Agua:* Arsénico es encontrado en bajas concentraciones en aguas naturales. El agua de mar ordinariamente contiene  $0.001\text{-}0.008 \text{ mg L}^{-1}$  de arsénico. La forma química mayoritaria en la que el arsénico aparece termodinámicamente estable es como ion arseniato. La relación de  $\text{As}^{5+}$  a  $\text{As}^{3+}$  basados en cálculos termodinámicos debe ser de  $10^{26}$ :1 para agua de mar oxigenada a  $pH$  8.1. En realidad, esto es de 0.1:1 a 10:1. Este inesperado alto contenido de



$As^{3+}$  es causado por lo menos en parte por la reducción biológica en agua de mar. La concentración de arsénico en aguas frescas no contaminadas típicamente va de  $1-10 \mu\text{g L}^{-1}$ , creciendo a  $100-5000 \mu\text{g L}^{-1}$  en áreas de mineralización de sulfuros y minería. Solamente una muy pequeña fracción del total del arsénico en los océanos permanece en solución en agua de mar, la mayoría es adsorbido en partículas de material suspendido.

*Aire:* En aire, el arsénico existe predominantemente absorbido en partículas de materia, y esta usualmente presente como una mezcla de arsenito y arseniato, con las especies orgánicas siendo de importancia despreciable excepto en áreas de aplicación de pesticidas arsenicales. La exposición humana a través del aire es generalmente muy baja y normalmente la concentración de arsénico en el aire está en el rango de  $0.4$  a  $30 \text{ ng m}^{-3}$ . El monto de arsénico inalado por día es alrededor de  $50 \text{ ng}$  o menos (suponiendo que aproximadamente  $20 \text{ m}^3$  de aire son inhalados por día) en áreas no contaminadas. La entrada diaria de arsénico por medio de la respiración es de aproximadamente  $120 \text{ ng}$  de los cuales  $30 \text{ ng}$  serían absorbidos por el cuerpo.

*Organismos vivos: Plantas.* El arsénico es un elemento el cual es encontrado en tejidos vivos por ser acumulativo, una vez ingerido este es llevado fuera por el organismo muy lentamente si este lo permite del todo. La cantidad de arsénico en una planta, depende entonces casi únicamente de la cantidad de arsénico a la que fue expuesta. Esta concentración varia de menos de  $0.01$  a alrededor de  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  (peso base húmeda). Entonces, parece ser poco probable que un animal sea envenenado por consumir plantas las cuales absorbieron residuos de arsénico de suelos contaminados, porque la muerte de la planta ocurre antes de que concentraciones toxicas puedan presentarse.

*Animales y seres humanos.* Como en las plantas, el arsénico es acumulativo en tejidos animales, permitiendo una amplia diversificación de concentraciones debido a la variación de arsénico ingerido en diferentes áreas. En animales marinos, el arsénico es encontrado ser acumulativo en niveles de  $0.005$  a  $0.3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Algunos mariscos pueden contener arriba de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  de arsénico. El promedio de arsénico contenido en peces de agua dulce es de



0.54  $\mu\text{g g}^{-1}$  en peso total base húmeda, pero algunos valores llegan tan alto como 77.0  $\mu\text{g g}^{-1}$  en el aceite de hígado del pez róbalo de agua dulce.

En mamíferos es encontrado que el arsénico se acumula en ciertas áreas del tejido ectodérmico (tejido externo: piel, uñas, pelo, cuernos, pesuñas, etc.), primordialmente en uñas y pelo en humanos. Los animales domésticos y humanos generalmente contienen menos de 0.3  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso base húmeda. El contenido total en el cuerpo humano varía entre 3 y 4 mg y tiende a incrementar con la edad. Exceptuando uñas, pelo y dientes, análisis revelan que la mayoría de los tejidos del cuerpo humano contienen menos de 0.3-147  $\mu\text{g g}^{-1}$  (peso seco). La absorción del arsénico en el cuerpo humano es alta para especies aniónicas y solubles y baja para especies insolubles. Altas concentraciones de compuestos de arsénico orgánicos como la arsenobetaina y la arsenocolina son encontrados en organismos marinos y son muy resistentes a la degradación química. En general se encuentra que los arsenicales orgánicos son más rápidamente excretados que los inorgánicos y arsenicales pentavalentes son claramente más rápidos que los trivalentes.

### *Origen antropogénico*

Este excede a las fuentes naturales en el ambiente en 3:1. El hombre en su utilización de recursos naturales libera arsénico en el aire, agua y suelo. Estas emisiones pueden a la larga afectar los niveles residuales en plantas y animales. El arsénico puede acumularse en el suelo a través del uso de pesticidas arsenicales, aplicación de fertilizantes, polvo proveniente de la quema de combustibles fósiles, disposición de desechos industriales y animales. <sup>(5,11)</sup>

*Fuentes humanas:* Los principales productores de arsénico en el mundo fueron China, URSS, Francia, México, Perú, Namibia, Suecia y Estados Unidos, y estos países representaron alrededor del 90% de la producción mundial. Durante 1970, cerca del 80% del consumo de arsénico fue con propósitos agrícolas. Hoy en día, el uso del arsénico en la agricultura ha declinado. Aproximadamente, el 97% del arsénico producido es como arsénico blanco y el restante 3% como metal para aditivos en metalurgia, en especial para aleaciones de plomo y cobre.



*Insecticidas y herbicidas:* Anteriormente el arsénico fue ampliamente usado para la preparación de insecticidas y pesticidas. En 1995, la producción mundial de arsénico blanco fue de 37000 ton. De esta cantidad, 10800 ton fueron producidas en Estados Unidos, cuando el consumo doméstico excede las 18000 ton, la mayoría en forma de pesticidas, como arseniato de plomo, arseniato de calcio, acetoarseniato de cobre, ácido arsénico, MSMA (metanoarsonato ácido monosódico), DSMA (metanoarsenato ácido disódico), ácido cacodílico primordialmente usados en la producción de algodón. Los arsenicales inorgánicos, primordialmente, arseniato de sodio, fueron ampliamente usados desde 1890 como herbicidas, particularmente como esterilizante de suelo no selectivo.

*Desecantes y conservadores de madera:* El ácido arsénico ha sido usado extensamente como descante de algodón por muchos años. Dos mil quinientas toneladas de  $H_3AsO_4$  fueron usadas como desecantes en 1, 222, 000 acres (cerca de 495,000 Ha) de algodón en los Estados Unidos en 1964. El primer conservador de madera fue el fluor-cromo-arsenico-fenol (FCAF), el cual fue usado desde 1918 en EUA. Otros preservativos usados en la conservación de la madera son Arseniato de cobre cromado, arseniato de cobre amoniacal y arseniato de cromo.

*Aditivos para forrajes:* Muchos compuestos de arsénico son usados como aditivos para forrajes, como el  $H_3AsO_4$ , ácido 3-nitro-4-hidroxifenilarsonico, ácido 4-nitrofenilarsonico. Todos estos sustituyeron a los ácidos fenilarsonicos.

*Drogas:* Las virtudes medicinales del arsénico son aclamadas desde casi 2500 años atrás. En Austria, los campesinos consumían grandes cantidades de arsénico para limpieza y suavidad de la piel, para dar robustez a la figura, belleza y frescura a la complexión y para mejorar problemas de respiración. Preparaciones medicinales comunes, con algún contenido de arsénico incluyen la solución de Fowler (arseniato de potasio), solución de Donovan (yoduros de mercurio y arsénico), píldoras asiáticas (trióxido de arsénico y pimienta), entre otras. Los compuestos de arsénico son infames como venenos por ser muy potentes y son preferidos por los agentes homicidas y suicidas.



### 2.1.4 Toxicidad del arsénico y riesgos a la salud

Los seres humanos son expuestos a las diferentes formas de los compuestos orgánicos e inorgánicos del arsénico por medio del agua, alimentos y otros medios ambientales. Cada una de las formas del arsénico tiene diferentes propiedades fisicoquímicas y biodisponibilidad.

La forma química y el estado de oxidación del arsénico es lo más importante en cuanto a su toxicidad. Es comúnmente aceptado que los compuestos de As(III) inorgánico son aproximadamente 60-80 veces más tóxicos para los humanos que los compuestos de As(V). Esto es debido a la gran estabilidad termodinámica de la combinación con el grupo *tiol* (-SH) parte de las proteínas. La toxicidad también depende de otros factores como el estado físico, gas, solución o tamaño de partícula del polvo; la velocidad de absorción dentro de las células, la velocidad de eliminación y la naturaleza química de los sustituyentes en el compuesto tóxico. La toxicidad de los arsenicales disminuye en el siguiente orden,  $\text{arsinas} > \text{iAs}^{\text{III}} > \text{orgAs}^{\text{III}} > \text{iAs}^{\text{V}} > \text{orgAs}^{\text{V}} > \text{As}$ . También es generalmente aceptado que los compuestos arsenicales inorgánicos solubles son más tóxicos que los orgánicos solubles.

Uno de los principales mecanismos por el cual el arsénico ejerce sus efectos tóxicos es a través de incapacitar la respiración celular por la inhibición de varias enzimas mitocondriales. La mayor toxicidad del arsénico resulta de su habilidad de interactuar con grupos sulfhidrilo de las proteínas y enzimas y sustituir al fosforo en una gran variedad de reacciones químicas. Mientras que es generalmente aceptado que la metilación de los compuestos de arsénico es la principal forma de desintoxicación en los seres humanos. La ingestión crónica de As, principalmente a través del agua o alimentos (aunque usualmente el envenenamiento puede ser accidental o con fines homicidas por la ingestión de insecticidas o rodenticidas con algún contenido de acetoarseniato de cobre, arseniato de calcio o arseniato de plomo) puede causar una serie de severos desordenes en la salud, desde lesiones en la piel hasta neuropatologías, efectos en la reproducción y varios tipos de





cáncer. El trióxido de arsénico es la forma más peligrosa del arsénico y es aun usado en laboratorios químicos y algunas industrias. Es un polvo soluble con una dosis letal aguda en humanos de 60-120 mg. Los síntomas de intoxicación aguda ocurren dentro de los 30 min después de la ingestión, pero puede demorarse un poco más si el arsénico es consumido con alimentos. En casi todos los casos, los síntomas típicos son diaforesis (sudor excesivo), espasmos musculares, vomito, dolor abdominal, diarrea, anuria (supresión o disminución de la secreción de orina), deshidratación, hipotensión (presión sanguínea baja), colapso cardiovascular, anemia aplastica y la muerte. Las lesiones patológicas descritas en pacientes con una intoxicación fatal de arsénico son la degeneración rápida del tejido graso del hígado, hiperemia (exceso de flujo sanguíneo), hemorragias en tracto intestinal, necrosis tubular renal y desmielización de los nervios. La exposición crónica a compuestos de arsénico inorgánico puede dar lugar a varios efectos en la salud incluyendo efectos en sistema respiratorio, sistema cardiovascular, tracto gastrointestinal, efectos hematológicos, hepáticos, renales dérmicos, neurológicos, de desarrollo, reproductivos, inmunológicos, genotoxicos, mutageneticos, cancerígenos, además la diabetes mellitus ha sido ligada al consumo de agua potable contaminada con arsénico. <sup>(5, 11, 12, 13)</sup>

### 2.1.5 Liberación de arsénico en agua

La movilización de As desde la fuente del material puede ser causada por cambios en las condiciones ambientales. Esta liberación de As puede por lo tanto contaminar corrientes subterráneas de agua y suelos y a partir de entonces ser consumido por plantas y animales. Los riesgos ambientales son ante todo afectados por el cambio de las condiciones anaerobias debido a la oxidación microbiana y procesos de acidificación. Así las condiciones *pH/redox* y las características de los sólidos son importantes factores en la evaluación de la liberación de contaminantes. Sin embargo la liberación de As puede ser retenida a través de la absorción en Fe(III) natural como (oxi)hidróxidos o por precipitación (principalmente como arseniato de hierro(III)). <sup>(11)</sup>



*Desgaste de minerales ricos en arsénico:* La mayoría de los elementos metálicos con algún interés industrial, están presentes naturalmente como depósitos sulfurosos, frecuentemente asociados con arsenopirita FeAsS. Durante el procesamiento del mineral, el As es descartado como colas cerca de los sitios de extracción. Desgaste y oxidación de los sulfuros asociados genera la bien conocida acidificación de las aguas de mina llamada Drenaje Ácido de Mina. Por ejemplo en escombreras expuestas durante varios años a la lluvia bajo temperaturas ambientales, el total de arsénico puede ser alto aunque la formación de sulfuros de arsénico es rara.

*Estabilidad de fases secundarias ricas en arsénico bajo condiciones óxicas:* Una abundante literatura muestra que en el ambiente, el As es fuertemente dependiente de reacciones redox, intercambio de ligantes, precipitación y/o adsorción en diferentes fases superficiales. Además, como se había mencionado anteriormente para la arsenopirita y sus productos de desgaste, parece que diferencias en su mineralogía y la estabilidad de fases secundarias ricas en arsénico son altamente dependientes de las condiciones ambientales. La precipitación de fases siguientes a alteraciones de la arsenopirita no significa una liberación automática de arsénico en una fase disuelta. De hecho As(V) puede ser sustituido por sulfatos o adsorbido por óxidos de Fe y Mn. Sin embargo, el arsénico puede estar en competencia con otros aniones aparte del sulfato, tales como fosfatos especialmente en superficies de óxidos de Fe(III) y Al(III) y esto puede ayudar a la desorción del arsénico.

*Liberación de arsénico en agua bajo condiciones óxicas:* Agua intersticial y subterránea a menudo presentan un contenido de As disuelto debido a su camino, primeramente a través de las estructuras geológicas, algunas veces mineralizadas y después a través de vertederos industriales y mineros. De la misma forma el agua superficial presenta altas concentraciones y fluxes de arsénico disuelto o como partículas suspendidas.

*Depósitos aluviales y condiciones anóxicas:* Es bien conocido el caso de envenenamiento crónico por As en la cuenca del delta de Bengala: oeste de Bengala (en india) y Bangladesh donde millones de habitantes son expuestos a altas concentraciones mortales. La causa de acumulación de arsénico en aguas subterráneas en esta región del delta es un ambiente



anóxico alrededor de depósitos aluviales, piritas geogénicas (proviene de procesos abióticos como actividad volcánica, géiseres, fumarolas y demás actividades geológicas) y (oxi)hidróxidos de hierro con As adsorbido sometidos a reducción microbiana. Por lo tanto estos acuíferos llegan a ser ricos en la forma reducida As(III) junto con Fe(II): los porcentajes de As(III) a 30-40 m de profundidad son reportadas tan altas como 60-90 % del total de concentración de As presente, lo que es crítico debido a la alta toxicidad del As(III) sobre el As(V). La presencia de materia orgánica ya sea de desechos domésticos (letrinas) o depósitos de turba (descomposición de materia vegetal), pueden favorecer tales condiciones reductoras en el agua subterránea, además la disolución reductiva de los (oxi)hidróxidos de hierro(III) y la competencia de los iones As(V) para adsorberse con otras especies iónicas (como  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  o  $\text{CO}_3^{2-}$ ) contribuyen a mantener elevados los niveles en aguas subterráneas.

### 2.1.6 Episodios de contaminación por arsénico alrededor del mundo

Incidentes de envenenamiento por arsénico han sido reportados alrededor de todo el mundo. La exposición al arsénico puede provenir de una fuente natural, de una fuente industrial o por medio de alimentos y bebidas. Por lo tanto los incidentes de alrededor del mundo han sido divididos en dos categorías: <sup>(5)</sup>

- 1.- Contaminación natural de arsénico de aguas subterráneas.
- 2.- Contaminación de arsénico por medio de fuentes industriales.

#### ***Contaminación natural de aguas subterráneas por arsénico:***

Concentraciones de fondo de arsénico en agua subterránea en la mayoría de los países son menores de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  y algunas veces sustancialmente más bajas. Sin embargo, valores citados en la literatura muestra un amplio rango de  $<0.5$  a  $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ . Este rango ocurre bajo condiciones naturales. Altas concentraciones de arsénico son encontradas en aguas subterráneas en una variedad de ambientes. Esto incluye acuíferos con condiciones oxidantes (bajo condiciones de alto *pH*) y reductoras; en áreas afectadas por geotérmica,



minería y actividad industrial. Las concentraciones más altas de arsénico en aguas subterráneas son el resultado de sucesos naturales.

*Incidente en Taiwán:* La contaminación de arsénico en agua de pozo en la costa sureste de Taiwán (1961-1985) es bien conocida. La población endémica es alrededor de 140000. En los pueblos encuestados, el arsénico contenido en el agua de pozo examinada se encontró en el rango de 0.01 a 1.82 mg L<sup>-1</sup>. La especie predominante de arsénico en el agua es iAs<sup>III</sup> con un promedio de proporción de iAs<sup>III</sup> a iAs<sup>V</sup> de 2.6. Arsenicismo crónico es observado en una población de 40421 en 37 pueblos, 7418 casos de hiperpigmentación, 2818 de keratosis, 360 casos de enfermedad de pie negro y algunos casos de cáncer (hígado, pulmonar, piel, próstata, vejiga, riñón). La fuente del arsénico probablemente es material pirítico, esquisto negro (rocas metamórficas en forma de láminas) que se encuentran subyacentes a los estratos geológicos. Para ayudar a la gente en las áreas endémicas en Taiwán, se utilizan plantas de tratamiento para remover el arsénico del agua subterránea antes de su uso.

*Incidente en Antofagasta, Chile:* Alrededor de 130000 habitantes de esta ciudad se les ha suministrado agua con alto contenido de arsénico (0.8 mg L<sup>-1</sup>) por doce años desde 1959 a 1970. La fuente es el alto contenido de arsénico del Río Toconce, del cual el agua proviene de las montañas de los Andes a una altitud de 30000 m y es llevada a través de 300 km hasta Antofagasta. En los comienzos de 1960, fue notada la primera manifestación dermatológica, especialmente en niños. Además de isquemia en la lengua (disminución del flujo sanguíneo), hemiplejia (parálisis de la mitad del cuerpo) y síndrome de Raynaud (transtorno que afecta a los capilares de las extremidades, manos y en menor porcentaje los pies, afectando la circulación de la sangre).

*Incidente del oeste de Bengala, India:* Alrededor del año 1978 varios aspectos de contaminación de arsénico en agua subterránea y arsenicosis entre personas en algunos pueblos del oeste de Bengala, por primera vez llegó a ser notado por el gobierno. Varios estudios recientes, reportan que alrededor de 6 millones de personas en 2600 pueblos están en riesgo de ser afectadas por el arsénico y 8500 (9.8%) de 86000 personas examinadas



sufren de arsenicosis, mientras que la fuente de contaminación es la oxidación de pirita rica en arsénico y la reducción anóxica de hidróxidos de hierro férrico en los sedimentos a hierro ferroso de este modo liberando arsénico adsorbido hacia el agua subterránea.

*Incidente de Argentina:* Un incidente similar de contaminación de arsénico en agua subterránea es también reportado en Monte Quemado, provincia de Córdoba al norte de Argentina. La presencia endémica de la enfermedad de piel por arsénico y cáncer fue reconocida en 1955. La población total del área endémica es de alrededor de 10000. De observaciones en Córdoba, se concluyó que el consumo de agua potable conteniendo más de  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  de arsénico conduce a claramente reconocer los signos de intoxicación y en última instancia a cáncer en la piel.

*Incidente en Bangladesh:* Varios estudios recientes reportan que cerca de 25 millones de personas en 2000 poblados en Bangladesh están en riesgo y 3695 (20.6%) de 17896 personas examinadas sufren de arsenicosis, mientras que la principal fuente es la oxidación de pirita rica en arsénico y reducción en ausencia de oxígeno de hidróxidos de hierro férrico en los sedimentos, liberando así el arsénico adsorbido en la superficie hacia el agua subterránea. Para combatir la situación, Bangladesh necesita utilizar apropiadamente su vasta superficie y recursos de agua de lluvia y un adecuado manejo de sus cuencas.

Otros incidentes relacionados con la contaminación natural de arsénico son: Fallon, Nevada; New Hampshire, Lane County, al oeste de Oregón; Lassen County, California; Millard County, Utah; y Fairbanks, Alaska en Estados Unidos; Ontario y Nueva Escocia en Canadá; la Prefectura de Fukuoka en Japón. Así como Hungría, Nueva Zelanda, Polonia, Sri Lanka, España, China, Vietnam y el norte de la India.

#### ***Contaminación de arsénico por medio de fuentes industriales.***

*Incidente en Ronphibun, Tailandia:* En 1987, la manifestación en la piel por el *envenenamiento crónico por arsénico* (ECA) fue diagnosticado entre los residentes del distrito de Ronphibun de la provincia de Nakorn Srithammarat. La mayoría de los casos son enfermedades relativamente leves, sin embargo, el 21,6% tiene lesiones muy significativas.



El distrito Ronphibun tiene 8 subdistritos y 65 comunidades con una población de 14085 personas. Estas comunidades usan agua con drenaje de la muy contaminada área de Suan Jun y las Montañas Ronna.

*Incidente de la Isla Milandao, Filipinas:* Después de la construcción de la planta de energía geotérmica Mt. Apo, iniciada en 1992, personas que vivían corriente abajo a lo largo de los ríos Matingao y Marbol, los cuales corrían a lo largo del sitio de construcción, se quejaron de síntomas como erupciones en la piel, dolores de cabeza y estómago. Una investigación ambiental llevada a cabo en agosto de 1993, reveló que el agua de corriente abajo del sitio de construcción contenía  $0.1\text{mg L}^{-1}$  de arsénico y muestras de cabello de algunos residentes mostraron alto contenido de mercurio, manganeso y arsénico. Como resultado, la construcción de la planta geotérmica fue suspendida como causa de la contaminación de arsénico.

*Incidente en Toroku y Matsuo, Japón:* Toroku es una pequeña comunidad en las montañas al norte de la prefectura de Miyasaki con una población de 300 personas, donde se producía ácido arsenioso por tostación de pirita de 1920 a 1962. Similarmente, Matsuo es una pequeña comunidad en las montañas al norte de la prefectura Miyasaki. Aquí, arsénico blanco era producido por calcinación de arsenopirita, en hornos muy primitivos hechos de piedra, por casi medio siglo desde 1920. En este sistema, cerca del 10% o más de  $\text{As}_2\text{O}_3$  se perdió como humo a través del proceso de refinamiento. Los residuos ricos en arsénico de la calcinación fueron arrojados al río. Muchos trabajadores de la mina y residentes cercanos murieron por envenenamiento agudo y subagudo por arsénico. Años después aun fueron evidentes los remanentes de la contaminación, muchas personas fueron diagnosticadas con envenenamiento crónico por arsénico, lesiones y tumores malignos en la piel.

*Incidente en Toronto Ontario, Canadá:* Muestras de vegetación y suelo colectadas en 1974 en las vecindades de dos fundidoras secundarias de plomo localizadas a lo largo de un área urbana en Toronto Ontario, Canadá mostró concentraciones sobre 30 veces arriba de la normal para zonas urbanas (tomando como antecedentes las concentraciones de arsénico encontradas en follaje sin lavar en zonas urbanas) y 200 veces más alta de lo normal para



suelos, las cuales fueron encontradas a 200m de las fundidoras. Se encontró que un gran número de personas sufrieron intoxicación por arsénico en esa región.

Otros incidentes relacionados con la contaminación por medio de fuentes industriales son: Nakajo, Japón; Belhala, Calcuta y distrito Rajnandgaon, Madhya Pradesh en la India; Armadale, Escocia; Srednogorie, Bulgaria. De igual manera incidentes en Australia, Grecia, Ghana, Estados Unidos, Inglaterra, el sur de Rodhesia, el norte de Suiza, y lo que antes fuera Checoslovaquia han sido reportados.

### 2.1.7 Incidentes de contaminación en México

*Comarca Lagunera:* Exposición crónica al arsénico por medio del agua potable (extraída sobre los 62 m de profundidad) fue reportada en seis áreas de la Región de la Comarca Lagunera, situada en la parte central del norte de México (estados de Durango y Coahuila) con una población de 200,000 habitantes durante 1963-1983. El rango de concentración total de arsénico es 0.008-0.624 mg L<sup>-1</sup>, y concentraciones mayores a 0.05 mg L<sup>-1</sup> son encontradas es más del 50% en los lugares muestreados. La mayoría del arsénico se encuentra en forma inorgánica y la forma pentavalente es la predominante en el 93 % de los casos. En 36% de las muestras fueron encontrados porcentajes variables (20-50%) de la forma trivalente del arsénico.

Los síntomas observados en esta área son manifestaciones cutáneas (cambios en la pigmentación de la piel, queratosis y cáncer de piel), enfermedad vascular periférica, trastornos gastrointestinales. Es asumido que la fuente de arsénico es de origen geológico (sedimentos volcánicos). *Rosas y colaboradores*<sup>(14)</sup> determinaron el contenido de arsénico en agua, suelo, leche y forraje en la Comarca Lagunera. Encontraron que el total de arsénico inorgánico (III y V) en agua se encuentra en el rango de 0.7 a 700 µg L<sup>-1</sup>. El nivel de As en suelo agrícola fue de 30 µg g<sup>-1</sup>, 0.24 a 3.16 µg g<sup>-1</sup> en alfalfa, cultivo más importante en la región con 40 % de As acumulado en la raíz; y el rango encontrado en la leche fue de <0.9 a 27.4 ng g<sup>-1</sup>.



*Zimapán*: comunidad localizada en el estado de Hidalgo, México a 200 km del norte de la Ciudad de México y 1780 m sobre el nivel del mar. Durante exámenes de rutina de cólera en el suministro de agua, la Comisión Nacional del Agua de México encontró altas concentraciones de arsénico en muchas de las fuentes de agua del Valle de Zimapán. En 1993, la concentración de arsénico en el suministro de agua municipal fue de  $\sim 0.3 \text{ mg L}^{-1}$  y la concentración en el pozo Muhí fue de  $\sim 1 \text{ mg L}^{-1}$ . Estas concentraciones sobrepasan el estándar de OMS para el contenido de arsénico en agua potable de  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$ . Muchos de los residentes de la comunidad de Detzaní (dentro del Valle de Zimapán) consume agua directamente de uno de los pozos más contaminados ( $\sim 0.75 \text{ mg L}^{-1}$ ). En la comunidad el Muhí se ha consumido arsénico por más de 10 años. El bombeo fue detenido en esta comunidad en 1995-1996 para prevenir el consumo de agua contaminada. *Armienta y col.*,<sup>(15)</sup> determinaron el contenido de arsénico en el cabello de personas expuestas a la contaminación natural de arsénico en aguas subterráneas. Encontraron que el promedio de concentración de arsénico en la población de Zimapán fue  $8.5 \pm 3.56 \text{ mg kg}^{-1}$ , el cual es seis veces mayor que el estándar internacional ( $0.3 \text{ a } 1.75 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y dos veces el valor de referencia ( $4.60 \pm 1.96 \text{ mg kg}^{-1}$ , determinado en 17 personas que habitaban en la ciudad de México). De los 120 habitantes muestreados, 97 mostraron algún grado de afectación en la piel (hiperpigmentación, hipopigmentación e hiperqueratosis) y el promedio de contenido de arsénico en este grupo fue de  $9.22 \pm 3.13 \text{ mg kg}^{-1}$ .

El arsénico está presente en el agua subterránea como el resultado de la actividad minera, y la disolución de minerales con algún contenido de arsénico naturalmente presentes en los acuíferos, esta última fuente está relacionada con las concentraciones más altas de arsénico encontradas en el Valle de Zimapán. Aunque las principales fuentes de contaminación han sido identificadas, los procesos geoquímicos que liberan arsénico presente en los acuíferos subterráneos aún no han sido definidos. Además, la complejidad geológica del valle hace difícil la identificación de formaciones que originan la contaminación por arsénico. *Armienta y col.*, proponen que la interacción de las aguas subterráneas con rocas con algún contenido de arsénico (principalmente la oxidación de arsenopirita y la disolución de la scorodita) es una de las principales fuentes de arsénico en el Valle de Zimapán.<sup>(16)</sup>





Desde el siglo XVII la obtención de plomo, plata y zinc ha sido una importante actividad económica en el distrito minero de Zimapán. En el principio de la actividad el mineral era procesado por fundición en el pueblo hasta 1939, cuando era transportado del estado de San Luís Potosí. Después, desde la mitad del siglo XX, el mineral fue procesado en Zimapán por flotación selectiva en varias instalaciones. Los desechos generados fueron transportados y depositados en la vecindad del pueblo de Zimapán cerca de la rivera del río Tolimán. Los desechos más viejos, depositados aproximadamente 60 años atrás son oxidados y generan lixiviados que fluyen directamente al río. Los desechos más recientes aún no han sido oxidados completamente. Sin embargo, estos depósitos no tienen una cubierta protectora y por lo tanto las partículas de los desechos han sido dispersadas por diferentes medios (viento y gravedad) al medio ambiente. Como resultado de estos procesos el sistema fluvial ha recibido esta carga contaminante (arsénico y metales pesados como cadmio, plomo y zinc) la cual es liberada en forma acuosa y principalmente en fases solidas (sedimentos); estos materiales son considerados como una fuente antropogénica de contaminación de arsénico en aguas subterráneas en el Valle de Zimapán. *Espinosa y col.* <sup>(17)</sup> evaluaron el peligro de estos desechos y sedimentos de río, determinando la entrada, transporte y variabilidad estacional de As, Cd, Pb y Zn y sus especiaciones. Las elevadas concentraciones de As, Cd y Zn en las muestra colectadas frente a las colas de la minería prueban que estos elementos provienen de estos desechos y son acumulados en el lecho debido al bajo flujo de agua en esta zona que permite la sedimentación de partículas finas. Además la elevada concentración de estos elementos, indica que las pilas de colas representan un riesgo al ambiente y un método de remediación debe ser considerado para proteger estos materiales del desgaste.

### 2.1.8 Remoción de arsénico del agua

La conciencia mundial que ha ocasionado la crisis del arsénico en Bangladesh y otras partes del mundo ha movilizado investigaciones para diseñar, revisar y resurgir tecnologías para remover este elemento del agua potable. En áreas donde el suministro de agua contiene



niveles inseguros de arsénico, la inmediata preocupación es el abastecimiento de una fuente segura de agua. Dos opciones principales pueden ser identificadas: encontrar una nueva fuente segura (mitigación) o la remoción del arsénico de la fuente contaminada (remediación). Es preferible la sustitución de la fuente pero puede ser imposible, en parte porque puede ser una región árida o puede ser prohibitivamente caro. La remoción del arsénico es preferible en estos casos.

Existe un muy limitado interés comercial en la investigación de plantas y tecnología para recuperar el arsénico y sus compuestos cuando hay un mercado muy limitado para el material recuperado (excepto cuando es un material de elevada pureza). La seguridad en el manejo y almacenamiento ha disminuido aún más la práctica de recuperar el arsénico y por la tanto la recuperación de este material no es una opción viable. Métodos de dilución y dispersión pueden atraer el interés de los operadores de minería y disposición de residuos. El método proporciona la posibilidad de combinar numerosas corrientes de desecho y juntas diluyen el contaminante peligroso y pasando así cualquier limite regulatorio. Esto ayuda a reducir la exposición de los humanos al arsénico. Pero en la práctica técnica esto no resuelve el problema, solo es una solución legislativa.

### ***Tecnologías de remoción***

Convencionalmente, existen varios métodos para la remoción del arsénico. Estos métodos incluyen:

*Reacciones de oxidación-reducción:* estas no remueven el arsénico de la solución, pero a menudo son requeridas como proceso de pre-tratamiento por todas las tecnologías que requieren que el arsénico esté presente en un estado de oxidación específico (V en vez de III) con el fin de realizar una remoción efectiva como los son todas las técnicas de adsorción. Los oxidantes más usados son el  $\text{KMnO}_4$  o el reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

*Reacciones de precipitación/co-precipitación:* el arsénico disuelto puede formar arseniatos metálicos de baja solubilidad (ejem. arseniato de calcio) después de adicionar los químicos



apropiados. El sólido formado llamado floc puede ser removido por filtración o sedimentación.

*Adsorción e intercambio iónico:* algunos sólidos, incluyendo al hierro y los flocs de hidróxido de aluminio tienen una fuerte afinidad por el arsénico disuelto. El arsénico es fuertemente atraído a los sitios de adsorción (centros activos) en la superficie de estos sólidos y es efectivamente removido de la solución. El intercambio iónico involucra el desplazamiento reversible de un ion adsorbido en la superficie del sólido por un ión disuelto.

*Procesos de separación sólido-liquido:* precipitación, co-precipitación, adsorción e intercambio iónico, todos estos transfieren al contaminante de una fase disuelta a una sólida. En algunos casos el sólido es grande y fijo (ejem. granos en la resina de intercambio) entonces una técnica de separación sólido liquido es necesaria. Si el sólido es formado *in situ* (a través de la precipitación o coagulación) debe ser separado del agua. Asentamiento por gravedad (sedimentación) puede acompañar a esta, pero la filtración es más efectiva. Comúnmente filtros de arena son utilizados para este propósito.

*Procesos con membranas:* algunas membranas sintéticas son permeables a ciertos compuestos disueltos pero excluyen a otros. Estas membranas pueden actuar como filtros moleculares para remover arsénico con otros compuestos disueltos o en forma de partículas.

*Procesos biológicos:* las bacterias pueden jugar un papel importante catalizando muchos de los procesos anteriormente mencionados. La hiperacumulación de arsénico en plantas ha sido descubierta y su uso potencial en la fitofiltración para la remoción de arsénico está siendo investigado.

Las tecnologías más comunes para la remoción del arsénico empleadas hoy en día son la coagulación con sales de hierro y aluminio, seguida por filtración. Suavizado con cal para reducir la dureza de carbonatos, es eficiente para remover As(V) y el proceso de



precipitación con hierro-manganeso ocurren naturalmente y precipitan metales en aguas subterráneas y también remueven arsénico. Sin embargo, donde los niveles de arsénico en agua son altos, estos métodos no remueven suficiente arsénico para ser adecuadamente seguro. <sup>(12, 18, 19)</sup>

### 2.1.9 Descripción de algunas opciones de tratamiento

*Coagulación-floculación:* este es uno de los métodos más utilizados para remover arsénico. Aunque los términos coagulación y floculación son usados indistintamente (floculación es usado para describir ambos), son de hecho procesos distintos. La coagulación es la desestabilización de los coloides por medio de la neutralización de las fuerzas que los mantienen separados. Los coagulantes catiónicos proporcionan carga eléctrica positiva para reducir la carga negativa de los coloides. Como resultado, los coloides forman partículas más grandes. La floculación es la acción de polímeros de formar puentes entre las partículas más grandes o flocs y enlazar las partículas en una masa o grandes aglomerados. El puenteo ocurre cuando un segmento de la cadena del polímero adsorbe partículas hasta formar un agregado. Un floculante aniónico reaccionara en contra de una suspensión cargada positivamente adsorbiendo partículas ya se por puenteo o por neutralización de cargas. Comúnmente sales de hierro o aluminio son utilizadas como coagulantes y sulfato férrico y cloruro férrico como floculantes en el tratamiento del arsénico.

*Adsorción e intercambio iónico:* la adsorción es un proceso que usa sólidos para remover sustancias de una solución líquida o gaseosa. El fenómeno de adsorción utiliza sólidos como carbón activado, hidruros metálicos y resinas sintéticas que son ampliamente utilizadas en aplicaciones industriales para la purificación de aguas potables y residuales. El proceso de adsorción involucra la separación de una sustancia en una fase acompañada por su acumulación o concentración en la superficie de otra. La adsorción física es causada principalmente por fuerzas de Van der Waals y fuerzas electrostáticas entre las moléculas de adsorbato y los átomos de la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes son caracterizados por sus propiedades de superficie como área superficial y polaridad.



Para la remoción de arsénico una resina de intercambio iónico, usualmente es cargada con iones cloruro en los “sitios de intercambio” y puestas en reactores. El arsénico contenido en el agua es pasado a través del reactor y el arsénico es intercambiado por los iones cloruro. El agua que sale del reactor es baja en arsénico pero alta en cloruro. Eventualmente la resina se “agota”, esto es, todos o la mayoría de los “sitios de intercambio” fueron ocupados por arsénico u otros iones.

*Procesos con membranas:* La separación con membranas es un proceso impulsado por presión. Los procesos impulsados por presión son comúnmente divididos en cuatro categorías en aumento de su selectividad: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración e hiperfiltración u osmosis inversa. Altas presiones son requeridas para que el cauce de agua atraviese la membrana de una solución concentrada a una diluida. En general incrementando la presión de impulso, incrementa la selectividad. La nanofiltración es considerada uno de los métodos que puede ser usado para cumplir con las regulaciones de concentración de arsénico en agua potable.

*Procesos de precipitación:* Cuatro procesos de precipitación son convenientemente útiles: Coagulación con alumbre, coagulación con hierro, suavizado con cal y la combinación de hierro-manganeso. La precipitación con alumbre es capaz de remover sólidos y metales disueltos. Para la remoción de arsénico, el alumbre es más efectivo si un agente oxidante como el cloro, es agregado antes en el tanque floculador y clarificador, y el *pH* debe ser de 7 o menos.

En la precipitación con hierro sus atributos más relevantes es que la tecnología es simple, versátil, selectiva y de bajo costo. El operador simplemente ajusta el *pH* (<8.5) y la dosis de hierro para remover los elementos traza de elección al grado deseado. En este proceso, un compuesto de hierro (por ejemplo cloruro férrico o sulfato férrico), es adicionado al agua sin tratar. El arsénico se combina con el hierro para formar un precipitado (oxihidroxido de hierro en forma de lodo) el cual se asienta en el clarificador y después es retirado por medio de filtración.



El suavizado con cal también removerá sustancias del agua que no sean de dureza (iones de calcio y magnesio). El arsénico también puede ser removido por suavizado con cal. Sin embargo, la tecnología de suavizado con cal es justificada cuando el suavizado del agua es requerido. El lodo producido no presenta ningún valor agregado y puede limitar el uso de este método. La eficiencia de remoción de arsénico en el proceso es significativamente afectada por el *pH* y por la presencia (o ausencia) de cloro, requerido para oxidar al arsénico.

Existen numerosos procesos que utilizan la remoción de hierro y/o manganeso del agua por oxidación de su estado soluble (2+) a una valencia más alta para formar precipitados de hierro y/o manganeso que pueden ser filtrados del agua. Para la remoción de arsénico es muy importante la selección del medio y el *pH*.

A de tenerse en cuenta, que como cualquier otro proceso de producción, los sistemas de tratamiento de agua producirán residuos. Frecuentemente, es la disposición de los residuos que produce el tratamiento del arsénico y no la tecnología en sí misma la cuestión más difícil en la práctica. Restricciones han sido implementadas para la descarga de residuos en los cuerpos de agua y tierra para prevenir contaminación adicional.

#### 2.1.10 Desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento

La mayoría de las innovaciones están encaminadas a retirar arsénico de procesos hidrometalúrgicos. El arsénico puede ser removido de soluciones de proceso por precipitación hidrotermal a temperaturas en el rango de 170-200 °C. La presencia de Fe(III) es requerida para la combinación con el As(V) para formar un arseniato férrico hidratado cristalino conocido como escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). El arsénico es efectivamente inmovilizado en un compuesto cristalino de baja solubilidad.<sup>(20-23)</sup> También el arsénico puede ser removido por adsorción sobre carbón activado,<sup>(24)</sup> o ser retirado mediante



extracción líquido-líquido con extractantes como el Cyanex 301, 923, 925 y sus mezclas. (25,26)

Concentraciones de arsénico en áreas contaminadas son naturalmente atenuadas por la formación de precipitados de shwertmanita, goethita y jarosita. Estos minerales tienen un importante papel en la remoción de elementos traza de soluciones por adsorción y co-precipitación. Dado que el arsénico inorgánico acuoso es una preocupación ambiental y de salud, se han llevado a cabo estudios dirigidos al uso de diferentes sorbentes como la shwertmanita, goethita y jarosita. Existe poca bibliografía sobre la adsorción del arsénico con el resultado que la relativa habilidad del jarosita y la goethita de retener arsénico aun es incierta. Algunos estudios exponen que el arsénico puede ser inmovilizado en la jarosita reemplazando el sulfuro en su estructura, mientras que otros trabajos muestran que el arsénico es mayormente retenido en la goethita que en la jarosita. (27)

### 2.1.11 Remoción de arsénico por compuestos tipo jarosita

Recientemente se ha centrado la atención en los compuestos tipo jarosita como medio de control del arsénico en agua. Las jarositas con fórmula general  $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , donde  $M$  es predominantemente K, Na,  $NH_4$  o  $H_3O$ , puede sufrir sustituciones con cantidades significativas de elementos de importancia ambiental durante su precipitación como lo son:  $As^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ó  $Hg^{2+}$ , esto gracias a los distintos ambientes de coordinación en la posición de los cationes; o por la sustitución de  $SO_4^{2-}$  por oxoaniones formados por estos elementos ( $AsO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ). Aunque el  $As^{3+}$  no es precipitado con la jarosita, el  $As^{5+}$  es ampliamente removido con la precipitación de la jarosita y podría ser útil como una estrategia para el control del arsénico. Es sabido que el arsénico es parcialmente precipitado en los compuestos tipo jarosita a temperaturas de 100-150 °C. Estudios en plantas piloto han mostrado una eliminación significativa del arsénico durante la precipitación de la jarosita, pero la forma en que se incorpora el arsénico y su estabilidad final son desconocidas.



## 2.2 COMPUESTOS TIPO JAROSITA

### 1.2.1 Generalidades

La primera referencia en la literatura científica a la jarosita procede del prestigioso mineralogista sajón Johann Friederich August Breithaupt.<sup>(28)</sup> Fue descubierta en 1852 en un barranco localizado en España, llamado “El Jaroso”, un paraje situado en sierra Almagrera (Almería), que es precisamente la localidad tipo de este mineral a nivel mundial.

A primera vista, la jarosita ( $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) en estado natural, resulta difícil de identificar, ya que se confunde fácilmente con la *limonita* ( $FeO(OH) \cdot nH_2O$ ) y la *goethita* ( $\alpha\text{-}FeO(OH)$ ). Tiene un color amarillo-pardo y es un mineral poco considerado por los coleccionistas porque su forma más frecuente es que se presente en masas granulares, pulverulento o terroso, aunque a veces forma pequeños cristales tubulares, pseudocúbicos o romboédricos.

Entre sus propiedades destaca, que a diferencia de otros sulfatos, este es insoluble en agua. Desde el punto de vista geológico, su origen está relacionado con procesos de alteración de sulfuros y rocas encajonantes, tanto supergenicos como hidrotermales. Se trata de procesos complejos en los que influyen múltiples variables como la mineralogía primaria, las condiciones de oxidación-reducción del medio, el clima y la tectónica. Su formación posee gran interés minero como mineral indicador de la posible presencia de mineralizaciones profundas de sulfuros complejos. Realmente, más que referirse a la jarosita como mineral, es más correcto hablar de los minerales del *grupo de la jarosita*. Se trata de sulfatos que pertenecen a la serie isomorfa alunita-jarosita y que comprenden desde la natroalunita ( $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) hasta la plumbojarosita ( $Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ), con la posibilidad de sustituciones acopladas. También son conocidos como *alumbre* y como *almagra* ya que de ellos se obtenía una sustancia cuyo conocimiento y usos en la industria textil se remonta a la antigüedad. Por ejemplo, se sabe que la lana junto con el alumbre eran recursos de gran importancia en el comercio internacional en la edad media. En esta época el alumbre era el





mineral de mayor importancia por su valor estratégico. Se utilizaba, fundamentalmente, como mordiente en tintes y estampados, para curtido en pieles y como astringente en medicina. Los antiguos egipcios utilizaron el alumbre con fines monetarios, en la elaboración de desodorantes y como colorante en la falsificación de piedras y metales preciosos. <sup>(29)</sup> De igual forma culturas nativas prehispánicas norteamericanas usaron jarositas como pigmentos en pinturas. <sup>(30)</sup>

Especímenes naturales han sido encontrados en diversos lugares de la tierra datando de varios millones de años. Estos hallazgos aumentan el interés en los campos de la arqueología y paleoclimatología. Como lo citado por *Stoffregen y col.*, “los múltiples sitios cristalográficos disponibles para la medida de isotopos estables en las alunitas y jarositas las hacen candidatos de muestras deseables en estudios paleoambientales”, estos materiales pueden conducir a información importante acerca de la geocronología y clima donde fueron encontrados. <sup>(31)</sup>

### 2.2.2 Nombres y propiedades

Como se mencionó anteriormente, el grupo de minerales tipo jarosita pertenece al grupo de minerales tipo alunita que este a su vez pertenece al supergrupo de las alunitas, cuya fórmula general de este último es:  $MY_3(ZO_4)_2(OH)_6$ , donde  $M = Na^+, K^+, Ag^+, Rb^+, H_3O^+, Tl^+, NH_4^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}$ ; y  $Y = Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{3+}, Zn^{2+}$ ; y  $Z = S^{6+}, Cr^{6+}, As^{5+}, P^{5+}$ . El supergrupo alunita consta de tres grupos de minerales, que en combinación forman más de 40 compuestos distintos: <sup>(32)</sup>

- 1.- Grupo alunita, donde  $ZO_4$  es representado por  $SO_4$  como dominante en los minerales. En las jarositas el lugar  $B$  es representado por  $Fe^{3+}$ .
- 2.- Grupo beudantita, uno de los dos grupos  $SO_4$  es reemplazado por  $PO_4$  o  $AsO_4$ .
- 3.- Grupo crandallita,  $ZO_4$  es representado por uno ambos  $PO_4$  o  $AsO_4$ .



*Nombres químicos y mineralógicos:* Los compuestos tipo jarosita cuya fórmula general es  $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , son de interés mineralógico y especialmente metalúrgico comprometidos en una variedad de actividades. Aunque nueve jarositas pueden ser sintetizadas, solamente seis de estos compuestos pueden ser encontrados en la naturaleza como minerales. Los correspondientes nombres químicos y mineralógicos son puestos en la Tabla 2.1 para las nueve posibilidades. <sup>(33,34)</sup> Los más comúnmente encontrados en la naturaleza son la jarosita de sodio, la jarosita de potasio y la jarosita de hidronio.

**Tabla 2.1** Nombres comunes, mineralógicos y químicos de las jarositas.

Fórmula	Nombre		
	Común	Mineralógico	Químico*
$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Jarosita de hidronio	Hidroniojarosita	
$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Jarosita de sodio	Natrojarosita	
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Jarosita de potasio	Jarosita	
$RbFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Jarosita de rubidio	-----	Hexahidroxobisulfatoferrato(III) de <i>M</i>
$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Jarosita de plata	Argentojarosita	
$(NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Jarosita de amonio	Amoniojarosita	
$TlFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Jarosita de talio	-----	
$Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Jarosita de plomo	Plumbojarosita	
$Hg_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Jarosita de mercurio	-----	

\* IUPAC; *M* = hidronio, sodio, potasio, rubidio, plata, amonio, talio, plomo, mercurio

*Parámetros de celda y densidades de las jarositas:* Las jarositas cristalizan en el grupo espacial  $\bar{R}3m$  y pueden ser descritas por una celda unitaria hexagonal. *Dutrizac y Kaiman* <sup>(34)</sup> calcularon las densidades por medio del refinamiento de los parámetros de celda y después midieron las densidades por medio del método del picnómetro de jarositas sintéticas, encontrando que en general, las densidades no son dramáticamente afectadas por el cambio del metal “alcalino”. La jarosita de amonio es la menos densa de los compuestos estudiados y la jarosita de talio es la más densa. Por otro lado, las densidades de la jarosita de plomo y mercurio no son excepcionalmente grandes porque estos compuestos contienen



solamente  $\frac{1}{2}$  de Pb o Hg respectivamente, por peso fórmula. La diferencia entre las densidades calculadas y medidas es atribuida a la sustitución de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en los sitios ocupados por cationes más pesados. En la Tabla 2.2 son presentados los datos de densidad y parámetros de celda de las jarositas.

Tabla 2.2 Parámetros de celda y densidades de jarositas sintéticas.

Jarosita sintética	Celda hexagonal (Å)		Densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ )	
	<i>a</i>	<i>c</i>	Calculada	Medida
$\text{H}_3\text{O}^+$	7.35	16.99	3.01	2.93
$\text{Na}^+$	7.33	16.70	3.11	2.94
$\text{K}^+$	7.32	17.12	3.15	2.82
$\text{Rb}^+$	7.32	17.36	3.38	3.12
$\text{Ag}^+$	7.35	16.55	3.67	3.26
$\text{NH}_4^+$	7.33	17.37	2.96	2.66
$\text{TI}^+$	7.33	17.42	4.10	3.54
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$	7.34	33.85	3.57	3.11
$\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+}$	7.35	33.14	3.61	3.40

*Datos termodinámicos de compuestos tipo jarosita más comunes:* Solo unos cuantos estudios han sido dirigidos a la termodinámica de las jarositas, sus propiedades aún son pobremente conocidas <sup>(35-37)</sup>. Nuevos o mejorados datos termodinámicos pueden ser de ayuda en el avance de tecnologías porque los compuestos tipo jarosita juegan un papel clave en algunas áreas de la hidrometalurgia, especialmente en procesos relacionados con los minerales de zinc. *Drouet y col.*, <sup>(38)</sup> determinaron las entalpías estándares de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ) por medio de calorimetría de solución de óxidos fundidos a alta temperatura de las jarositas de hidronio, potasio y sodio. *Stoffregen* <sup>(35)</sup> calculó con el programa PHRQPITZ (aplicación del modelo de interacción iónica de Pitzer), las propiedades termodinámicas de la jarosita de potasio y sodio por medio de experimentos de estabilidad de los compuestos a diferentes temperaturas (150, 200 y 250 °C). *Majzlan y col.* <sup>(39)</sup> presentan una completa relación de propiedades termodinámicas de la jarosita de hidronio, incluyendo entalpia de formación, capacidad calorífica ( $C_p$ ), entropía a temperatura y presión estándar, y el volumen molar. Han sido muy pocos los datos reportados para otras jarositas. *Majzlan y col.* <sup>(40)</sup>, reportan tablas de calor específico a distintas temperaturas, entropía y propiedades



magnéticas de jarositas menos comunes ( $Rb^+$  y  $NH_4^+$ ). En la Tabla 2.3 se resumen los datos termodinámicos para las jarositas más comunes.

Tabla 2.3. Datos termodinámicos de jarositas más comunes.

A 1 bar y 298 K	Jarosita		
	H <sub>3</sub> O	K	Na
$\Delta H_0^f / \text{kJ mol}^{-1}$	$-3829.6 \pm 8.3$	$-3783.4 \pm 8.3$	$-3741.6 \pm 8.3$
$S^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	388.9	382.4	563.5
$\Delta S_0^f / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-1648.8	-1642.9	-1709.1
$\Delta G_0^f / \text{kJ mol}^{-1}$	$-3309.8 \pm 1.7$	$-3256.7 \pm 8.4$	$-3232.3 \pm 8.4$
$V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-3}$	160.11	159.54	154.33
<i>Coefficientes para calcular el calor específico <math>C_p(T)</math>, ecuación Maier-Kelley</i> <i>(<math>C_p = a + bT + cT^{-2}</math>)</i>			
<b>a</b>	287.2	616.89	616.39
<b>b</b>	$62.81 \cdot 10^{-2}$	$98.74 \cdot 10^{-3}$	$91.21 \cdot 10^{-3}$
<b>c</b>	$-32.86 \cdot 10^5$	$-199.6 \cdot 10^5$	$-203.76 \cdot 10^5$

### 2.2.3 Origen y usos

Los compuestos tipo jarosita pueden tener un origen tanto natural como antropogénico. Desde el punto de vista geológico, su origen está relacionado con procesos de alteración de sulfuros y rocas encajonantes, tanto supergenicos como hidrotermales, como ya se había mencionado. Por otra parte los procesos de formación de los compuestos tipo jarosita de origen humano abarcan desde la precipitación deliberada de estos compuestos en procesos hidrometalurgicos hasta las producidas como residuos en ambientes contaminados por drenaje ácido de roca o drenaje ácido de minas producidas por la industria metalúrgica extractiva entre otras actividades.

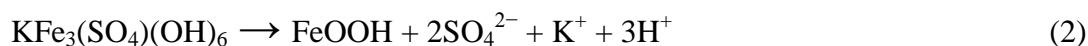
*Jarositas generadas por drenaje ácido de minas y ácido de roca:* El drenaje ácido de roca (DAR) es el que resulta de la oxidación atmosférica (efectos del agua y oxígeno) de sulfuros (ejemplo, pirita) contenido en las rocas o suelos. Cuando materiales que contienen sulfuros



de hierro son expuestos en la superficie por la actividad humana, tanto agrícola (deseccación de marjales) como minera (extracción de carbón o explotación de menas sulfuradas), la oxidación de estos sulfuros, principalmente pirita, confiere una fuerte acidez a los suelos (suelos sulfato-ácidos) y en mayor medida a las aguas superficiales, constituyendo drenajes ácidos de mina (*DAM*). La oxidación de la pirita produce directamente sulfatos básicos de hierro (jarosita y óxidos de hierro de baja cristalinidad esencialmente), y puede ser representada por la siguiente ecuación:



*Barral*, <sup>(41)</sup> caracterizó los productos que resultan de la oxidación de sulfuros de hierro contenidos en rocas anfíbolitas (rocas formadas por silicatos de hierro) encontrando que la jarosita era el precipitado más abundante de los medios sulfato-ácidos con un color amarillo claro muy característico. Los óxidos de hierro podrían originarse por hidrólisis de la jarosita, aunque también pueden transformarse por oxidación e hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$  disuelto, ambas reacciones generan acidez y pueden ser representadas por las siguientes ecuaciones:



En las muestra analizadas solo se encontraron óxidos de hierro de bajo grado de cristalinidad cuya asignación, bien a ferihidrita ( $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$  ó  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) o bien ferroxihita ( $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})$ , oxohidroxido férrico).

*Jarositas de origen supergenico:* Los minerales supergenicos son aquellos que no pertenecen a los depósitos originales (minerales primarios), sino que se han formado a partir de estos por alteración. También se denominan secundarios. Son procesos en los que interviene agua infiltrada desde la superficie con o sin material disuelto o bien el mineral o yacimiento formado por la acción y/o enriquecimiento de aguas descendentes. También



existen otros métodos de formación de minerales supergenicos como la meteorización química, evaporación y la formación de minerales por acción de organismos vivos.

En los procesos de oxidación y alteraciones supergenicas de minerales sulfurosos en condiciones de bajo  $pH$ , la formación compuestos tipo jarosita es común. A baja temperatura, minerales tipo jarosita son formados en una gran variedad de ambientes. Es común, pero no necesario, para jarositas formadas a bajas temperaturas, formarse como resultado de la oxidación de la pirita. El ambiente de formación es importante en el control de las condiciones de cristalización de la jarosita, los cuales afectan solubilidad y estabilidad. Jarositas de baja temperatura tienden a formar granos muy finos a diferencia de las formadas en los desechos de mina que se concentran en la malla  $< 325$  ( $< 45\mu m$ ) y están íntimamente mezcladas con minerales asociados como cuarzo y óxidos de hierro <sup>(42)</sup>.

Minerales del grupo jarosita han sido identificados en numerosos distritos mineros. Por ejemplo, *Butler y col.* <sup>(43)</sup> encontraron a la jarosita como un producto de la oxidación a baja temperatura de sulfuros en el distrito Tintic en Utah. Isotopos estables de jarosita supergenica de Paradise Peak y del distrito Pioche en Nevada revelaron características del ambiente a baja temperatura. <sup>(44)</sup> También minerales tipo jarosita han sido identificados en otras variedades de ambiente a baja temperatura. Por ejemplo, *Van Breemen*, <sup>(45)</sup> reporta “Las motas amarillo-pálido [de la jarosita] son tan características [de los suelos ácidos] que son usadas, junto con el  $pH$ , como criterio de diagnóstico para clasificar los suelos sulfato-ácidos”.

*Jarositas de origen hidrotermal:* Un hidrotermal es un filón (deposito) cuyos minerales provienen de la precipitación en una cavidad de la roca de sustancias contenidas en disolución por aguas profundas muy calientes y sometidas a altas presiones. Las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales se han formado los depósitos hidrotermales pueden haber sido muy diferentes y hacen que el depósito de minerales difiera química y estructuralmente. De ahí que se subdividan en tres clases:

- *Depósitos hipotermales* (con temperaturas y presiones elevadas, 300-500 °C)



- *Depósitos mesotermales* (condiciones de temperatura y presión intermedias, 200-300 °C)
- *Depósitos epitermales* (con temperatura y presión bajas, 100-200 °C)

Los hidrotermales se encuentran comúnmente en lugares que son volcánicamente activos donde el magma está relativamente cerca de la superficie del planeta. Se forman cerca de fuentes de agua termal, fumarolas y géiseres.

Las características de jarositas de origen hidrotermal típicamente son en forma altamente oxidada, se forman en condiciones epitermales, ambientes cercanos a la superficie y bajo *pH*. Jarositas hidrotermales son formadas a alta temperatura (típicamente 100-300 °C), y son mejor cristalizadas y más grandes en tamaño que las jarositas supergenicas. <sup>(42)</sup> Jarositas calentadas al vapor existen en depósitos minerales en Marysvale, Utah, y en depósitos de sulfuros en el distrito minero de Gilbert, Nevada. <sup>(44)</sup> *Lueth y col.*, <sup>(46)</sup> estudiaron isotopos estables de 24 muestras de jarosita hidrotermales de “gas amargo” de 14 minas del norte de México y Nuevo México y reportaron <sup>39</sup>Ar/<sup>40</sup>Ar con fechas que van desde alrededor de 0.5 a 9.5 Ma.

*Precipitación de jarositas con asistencia bacteriana:* *Tiobacilo ferrooxidans* es una bacteria autotrófica la cual usualmente vive a *pH*'s en el rango de 1.5 a 4.5. Esta bacteria es capaz de oxidar compuestos de hierro y azufre para obtener energía. La bacteria prolifera en sitios ácidos de minas, donde son expuestas a superficies de carbón y minerales que le proveen de sustratos. Los principales productos de oxidación son hierro férrico (Fe<sup>3+</sup>) y sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), los cuales son problemáticos por su impacto ambiental en la formación de drenaje ácido de mina. Una importante componente en esta lixiviación biológica es la oxidación del hierro ferroso por *T. ferrooxidans*:

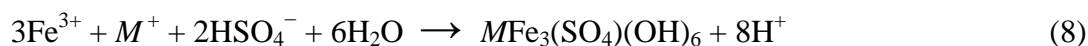


Hierro férrico así formado se hidroliza en solución acuosa:





El grado de hidrólisis del ion férrico es dependiente del  $pH$ ; en general, el ion férrico tiene una extremadamente baja solubilidad a  $pH > 2.5$ . Una reacción de competencia por la hidrólisis es la formación de sulfato férrico básico, compuestos tipo jarosita, comúnmente jarosita de potasio, sodio, amonio o hidronio. La reacción de formación de la jarosita también produce ácido: <sup>(47,48)</sup>



De acuerdo a lo anterior, procesos microbiológicos pueden influenciar en la formación de la jarosita. *Ivarson*, <sup>(49)</sup> fue de los primeros en demostrar la influencia de *Tiobacilo ferrooxidans* en la formación de la jarosita; y más tarde demostró la “temperatura ambiente” de formación de las jarositas de potasio, sodio, amonio e hidronio; la cual ocurre sobre periodos de varios días a varias semanas usando *T. ferrooxidans*. <sup>(50)</sup> *Liu Jian-she* y *col.* <sup>(51)</sup> prepararon jarosita de potasio por asistencia de *T. ferrooxidans* aislada de drenaje de ácido de mina, obteniendo partículas muy pequeñas y de tamaño homogéneo, con mejores características que las obtenidas por precipitación.

*Jarositas en procesos hidrometalúrgicos:* La precipitación de jarositas es un medio conveniente de remoción de hierro no deseado, iones metálicos y iones sulfato de soluciones de procesamiento hidrometalúrgicas. Uno de los avances de este tipo de precipitación es la relativa facilidad de filtración de la jarosita resultante. La obtención de un material tipo jarosita tiene lugar mediante la neutralización de las disoluciones de lixiviación en presencia de agentes complejantes. Bajo estas condiciones, se obtiene un precipitado cristalino con elevada densidad más fácil de decantar y filtrar. La precipitación





de jarositas permite la eliminación de impurezas tales como As, Sb y P, así como cationes de Cu, Zn, Co, Mn y Ni. Esta tecnología es ampliamente utilizada en circuitos de procesamiento de cobre, cobalto, plomo y aluminio, aunque la mayor aplicación es en la industria del zinc para la eliminación de hierro y sulfato de soluciones acidas de lixiviación a 100°C. <sup>(52)</sup>

*Usos potenciales de compuestos tipo jarosita:* Como se mencionó anteriormente el principal uso de los compuestos tipo jarosita se da en la industria hidrometalurgica. Aunque en los últimos años se han estado desarrollando nuevas aplicaciones, no existen muchos trabajos publicados relativos al reciclaje y uso de estos compuestos.

*Pappu y col.* <sup>(53)</sup> se centraron en recuperar zinc, lixiviación de metales tóxicos y la reutilización de residuos sólidos en vitroceramica a partir de los residuos de jarosita generados en los procesos hidrometalúrgicos en la India. El resultado del estudio reveló que las propiedades como el esfuerzo a la compresión, capacidad de absorción de agua y densidad de una mezcla 3:1 de jarosita-arena cumplía con los estándares de calidad para materiales usados en el sector de la construcción. Además la caracterización fisicoquímica indica que hay un uso potencial como material de construcción como ladrillos, blocks, cemento, azulejos, compositos. Además, usando pequeñas adiciones de cemento portland o cal, el esfuerzo a la compresión y la resistencia al agua de los compuestos tipo jarosita se incrementan. Estos materiales pueden ser usados en general en aplicaciones de ingeniería civil como bases o sub-bases en caminos, pistas de aterrizaje en aeropuertos, presas, reemplazando piedras naturales machacadas como arena o grava. *Katsioti y col.* <sup>(54)</sup> estudiaron la utilización de residuos de jarosita/alunita como morteros en la restauración de edificios históricos. Encontraron que la adición de residuos de jarosita/alunita (estos residuos no contenían residuos peligrosos de metales como As, Cd, Hg, Pb o Cr) en morteros base cal mejoraban las propiedades mecánicas. El mortero producido presento buena manejabilidad, rápido y seguro fraguado, y relativa baja porosidad que los morteros con solamente base cal.

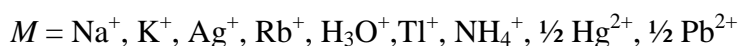


Por otro lado, *Vu y col.* <sup>(55)</sup> obtuvieron un pigmento de magnetita de alta calidad a partir de la descomposición alcalina de jarositas de amonio y sodio y una subsecuente reacción con  $\text{FeSO}_4$ , los pigmentos obtenidos no se compararon con pigmentos comerciales.

## 2.2.4 Precipitación de jarositas en el laboratorio

La mayoría de los compuestos tipo jarosita pueden ser preparados por simple calentamiento, con el apropiado sulfato alcalino, por ejemplo para la preparación de la jarosita de sodio se utiliza  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , con sulfato férrico, ajustando el *pH* y llevando la solución a temperaturas cercanas al punto de ebullición de la solución. También estos compuestos pueden ser preparados por el calentamiento de estas soluciones en autoclaves a temperaturas muy por encima del punto normal de ebullición del agua. <sup>(34)</sup>

La reacción de precipitación de las jarositas puede ser descrita mediante la siguiente ecuación química general:



Como es de esperarse de la ecuación anterior, la reacción de precipitación es principalmente dependiente de la temperatura, *pH* y concentraciones de sulfato férrico y sulfato alcalino.

En general, la reacción de precipitación de los compuestos tipo jarosita implica la creación de una superficie sólida de jarosita de una solución homogénea, y la iniciación en tales reacciones puede ser cinéticamente lenta. Por lo tanto, el periodo de inducción, anterior al inicio de la precipitación de la jarosita, a menudo ha sido reportado en sistemas homogéneos. La presencia de semillas de jarosita disminuye el periodo de inducción y promueve la precipitación de la jarosita. El incremento de la velocidad es de una manera casi lineal con el incremento de adiciones de semillas. La jarosita de sodio, potasio, plata y



plomo son igual de efectivas como semillas en la precipitación de jarosita de sodio. Por extensión, cualquier compuesto tipo jarosita seguramente serían semillas efectivas en la precipitación de cualquier otra especie de jarosita. <sup>(56)</sup>

*Factores que afectan la precipitación de las jarositas:* En general, muchos factores afectan la precipitación de jarositas alcalinas (jarosita de sodio, jarosita de potasio, jarosita de rubidio y jarosita de amonio). <sup>(57, 58)</sup>

El *pH* de la solución de reacción es el factor que mayor influencia ejerce en la cantidad de jarosita formada, pero tiene un efecto pequeño en la composición del producto obtenido. Los compuestos tipo jarosita son formados en medio ácido y generalmente en un rango restringido de *pH*. Si el *pH* es demasiado bajo (<1), la cantidad de jarosita formada es reducida; si el *pH* es demasiado alto (>2), entonces otros compuestos de hierro con pobre propiedades de filtración precipitan con la jarosita.

La temperatura es otro de los parámetros claves de control en la precipitación compuestos tipo jarosita. No existe formación de producto por debajo de 60 °C, pero el monto de precipitado incrementa rápidamente a temperaturas >60°C. Esto tiende a continuar hasta el rango de 90-100 °C, donde las cantidades de hierro precipitado son casi constantes. Aunque el monto de precipitado varía significativamente cuando la temperatura de síntesis se incrementa a aproximadamente 100 °C, la composición del álcali en los precipitados es independiente de la temperatura. Para la jarosita de potasio los contenidos de K, Fe y SO<sub>4</sub> permanecen esencialmente constantes en el rango de 65-210 °C; este comportamiento también se aplica a la precipitación de la jarosita de sodio excepto que la máxima temperatura de precipitación es limitada a aproximadamente 200 °C, porque la precipitación de hierro como hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ocurre a altas temperaturas. En general, altas temperaturas significativamente incrementan el rendimiento y aumentan ligeramente el contenido de metal alcalino en la jarosita.

El tiempo es otro de los factores clave en la precipitación de las jarositas. A 97 °C el monto del producto aumenta con largos tiempos de retención cercanos a 15 h. El rendimiento del



producto, el cual es esencialmente equivalente al monto de hierro precipitado, incrementa fuertemente con el incremento de tiempo a aproximadamente 10 h. Además, una menor precipitación ocurre dentro de las 24 h a la temperatura de formación y casi una completa precipitación ocurre en una hora a 150 °C.

Otros factores de relevancia son el contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  inicial, el monto del precipitado aumenta directamente cuando la concentración de hierro aumenta en la solución, pero la composición del producto es casi independiente de esta variable. El rendimiento y el contenido de álcali en la jarosita son incrementados cuando la concentración de álcali es aumentada a dos veces la cantidad estequiométrica, a partir de entonces la cantidad presente en la jarosita es casi constante. Es necesario un grado de agitación alto para suspender el producto y evitar el revestimiento de jarosita en el reactor y así impedir rendimientos bajos. Una vez que el producto es adecuadamente suspendido, velocidades de agitación mayores no tienen un efecto significativo en el rendimiento.

### 2.2.5 Precipitación de compuestos tipo jarosita con arsénico

*Dutrizac y col.* <sup>(59)</sup> examinaron la precipitación de arseniato y arsenito durante la precipitación de jarositas a  $\approx 100$  °C. El estudio mostro que la mayor parte se  $\text{AsO}_4^{3-}$  fue eliminado con la jarosita. El arseniato generalmente estaba presente como una fase amorfa, similar a la escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), aunque un nivel bajo de sustitución de  $\text{AsO}_4^{3-}$  ( $\approx 2\%$ ) por  $\text{SO}_4^{2-}$  en la jarosita también fue observado. La presencia del arseniato en fase amorfa, hace la interpretación de los resultados difícil y previno cualquier conclusión cuantitativa de los niveles de arseniato en soluciones solidas de varios tipos de jarosita.

También se realizaron estudios de precipitación de arsénico en jarositas a 150 °C. <sup>(60)</sup> El comportamiento del arsénico ( $\text{As}^{5+}$ ) fue estudiado como una función de la composición y *pH* inicial de la solución. El arseniato es preferencialmente precipitado durante la formación de la jarosita y una precipitación casi completa ocurre de soluciones que contienen  $>5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{As}^{5+}$ . La precipitación del arsénico es retardada a *pH*'s iniciales en la



solución  $<1.0$ , pero es casi independiente de la concentración de sulfato alcalino. Bajas concentraciones de sulfato férrico resultan en una selectiva formación de escorodita, pero la cantidad de precipitado es pequeña. Los análisis químicos y difracción de rayos X sugieren un bajo nivel de sustitución de  $\text{AsO}_4$  en compuestos tipo jarosita:  $\approx 1.5\%$  de  $\text{AsO}_4$  es estructuralmente incorporado en la jarosita de sodio o plomo y arriba del 4% de  $\text{AsO}_4$  de sustitución ocurre en la jarosita de potasio.

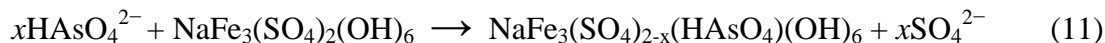
Al igual que en la precipitación de jarositas puras, los factores que mayormente afectan la precipitación del arsénico en las jarositas son: temperatura, concentración de arseniato inicial en la solución, el  $pH$ , la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$ , y la concentración inicial de sulfatos.

*Mecanismo de incorporación del arsénico en la jarosita.* El mecanismo de incorporación en la precipitación de jarositas tiene mucha importancia desde una perspectiva ambiental. Arsénico estructuralmente incorporado en jarositas será liberado solamente por la descomposición de la jarosita misma. Por lo tanto, el arsénico no será solubilizado en condiciones acidas necesarias para estabilizar el residuo de jarosita. Por otro lado, si el arsénico está presente como una escorodita separada o como una fase similar a la escorodita, su comportamiento químico será diferente al de la jarosita y la disolución del arsénico podría ocurrir bajo condiciones acidas prevalentes en depósitos de jarositas.

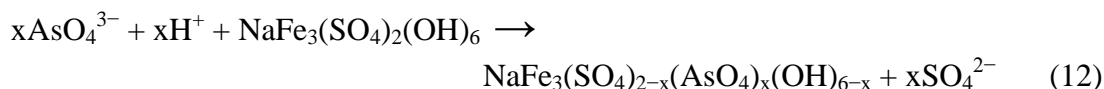
Los aniones sulfato y arseniato difieren en carga, los grupo arseniato son sustancialmente más grandes en tamaño. El promedio en longitud de enlace para S-O es de  $1.473 \text{ \AA}$ , mientras que para el enlace As-O es de  $1.682 \text{ \AA}$ . Así, la diferencia de carga y tamaño de enlace pueden limitar su mutua sustitución.

En compuestos tipo jarosita, la alta carga del ion arseniato puede ser acomodada de dos maneras. En la primera el ion arseniato es convertido a  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (o  $\text{AsO}_3 \cdot \text{OH}^{2-}$ ) y así obtener la igualdad en cargas para la lograr la sustitución en la jarosita.





La incorporación de especies como  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (o  $\text{AsO}_3\cdot\text{OH}^{2-}$ ) parece posible, pero no existe evidencia directa para soportar dicha hipótesis. Porque las jarositas son formadas en medio ácido, siempre habría suficiente hidrogeno para la reacción. El segundo posible mecanismo de incorporación de arseniato envuelve la conversión de iones hidroxilo en agua:



La evidencia que soporta indirectamente la reacción anterior, viene de que se ha detectado excesos de agua en muchas jarositas, especialmente las que tienen grandes deficiencias de hierro.

Existe una notable diferencia entre la composición teórica y las encontradas en jarositas naturales y sintéticas. Primero por la sustitución del ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  por K o Na en el sitio *M* (forman soluciones sólidas  $\text{H}_3\text{O-Na-K}$ ), <sup>(34, 40)</sup> y en segundo lugar por la deficiencia de hierro en el sitio *Y*, y son expresadas a través de la proporción molar  $\text{Fe}^{3+}:\text{SO}_4^{2-}$ , la cual es típicamente más baja que la ideal que es 3:2. En muchas de la jarositas estudiadas se han observado relaciones como 2.69:2, 2.91-2.81:2, 2.97-2.34:2, etc. <sup>(38, 42, 60)</sup> Esta deficiencia de Fe en el sitio *B* es por el balanceo de cargas por la formación de agua en la estructura debido a la unión de iones hidroxilo que contrarrestan la pérdida de carga positiva (ya sea para contrarrestar la diferencia de carga entre el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{AsO}_4^{3-}$ , o bien por la conversión de algunos  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{HSO}_4^-$ ). <sup>(61, 62)</sup> Cabe señalar que la estructura cristalina no se ve afectada por estas deficiencias y por la presencia del exceso de agua débilmente unida a la estructura.

## 2.2.6 Otras especies en la precipitación de compuestos tipo jarosita

Está bien establecido que varias especies pueden sustituir el sitio *M*, Fe y el  $\text{SO}_4$  y en menor medida OH, componentes de la estructura de la jarosita. Existen especies las cuales son



conocidas por sustituir completamente el componente  $\text{Fe}^{3+}$ . Incluye al  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  y el  $\text{Cr}^{3+}$ . Recientemente análogos de jarosita  $\text{V}^{3+}$  fueron sintetizados. Los elementos tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu) tienen propiedades químicas similares y comúnmente están presentes en medio acuoso en estado de valencia  $3+$  y podrían sustituir al  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura de la jarosita. *Dutrizac* <sup>(61)</sup> fracasó en su intento de sintetizar análogos de tierras raras de jarosita de potasio y sodio. La precipitación de jarosita de potasio y sodio en presencia de tierras raras resultó en la incorporación de  $<0.3\%$  en peso tierras raras en la estructura de la jarosita. Un comportamiento parecido se observó con el escandio, ytrio y uranio (cuyo estado de oxidación común es  $3+$ ) en la precipitación de las jarositas, para el  $\text{Sc}^{3+}$  hubo una incorporación de  $2.70\%$  en peso, para el  $\text{Y}^{3+}$  fue de  $<0.082\%$  y para el  $\text{U}^{3+}$  fue de  $<0.0032\%$ . <sup>(63)</sup> El  $\text{Tl}^{3+}$  tuvo mejores resultados. Aunque no fue posible sintetizar el análogo de  $\text{Tl}^{3+}$  en compuestos tipo jarosita ( $\text{MTl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), fue posible incorporar significantes montos de  $\text{Tl}^{3+}$  en la jarosita de potasio y arriba de un  $20\%$  en peso de sustitución de  $\text{Tl}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  fue obtenido. <sup>(64)</sup>

Así mismo, se han realizado estudios para especies que pueden sustituir en el sitio *M*, por ejemplo, el comportamiento del cesio y el litio. Contenidos de  $<2\%$  en peso de  $\text{Cs}^+$  fue notado en la jarosita de potasio y el máximo obtenido para el  $\text{Li}^+$  fue de  $\sim 2\%$  en peso. <sup>(65)</sup> De igual manera se ha estudiado la manera en que el rubidio y el talio se incorporan en la jarosita. A diferencia del Li y el Cs, con el Rb y el Tl es posible incorporar mayores cantidades de estos metales en las jarositas, de hecho se considera que estas dos especies pueden formar jarositas puras. <sup>(66)</sup>

Debido a que el uso actual de las jarositas es en la industria metalúrgica principalmente, se han estudiado especies que podrían interferir en la precipitación de estos compuestos en los circuitos de proceso. El tiocinato ( $\text{SCN}^-$ ) y el cianato ( $\text{CNO}^-$ ) son especies utilizadas en la producción de oro y plata por cianuración alcalina directa, es la técnica mayormente utilizada en el mundo. El comportamiento de estas especies en la precipitación de jarositas ha sido investigado. El tiocianato compleja fuertemente el ion férrico disuelto reduciendo la cantidad de jarosita precipitada y la composición fue independiente de la concentración de tiocianato y  $<0.1\%$  de  $\text{SCN}^-$  se incorporó en la estructura de la jarosita. La presencia de



cianato tiene poco efecto ya sea en la cantidad de jarosita formada o en su composición; la jarosita consistentemente contenía <0.1% en peso de  $\text{CNO}^-$ .<sup>(67)</sup>

Otros metales de importancia ambiental en la precipitación de compuestos tipo jarosita como lo es el plomo, el cadmio y el cromo también han sido estudiados:

Se han realizado estudios de los factores que afectan la formación de la jarosita de plomo: adición lenta de reactivos, altas temperaturas, la relación de  $\text{PbSO}_4/\text{Fe}^{3+}$ , remoción selectiva de  $\text{PbSO}_4$  residual, concentración de ácido, y una buena agitación.<sup>(68)</sup> *Dutrizac y col.*<sup>(69)</sup> estudiaron la precipitación de la jarosita de plomo en distintas soluciones de cloruros ( $\text{FeCl}_3\text{-LiCl-PbCl}_2$ ) y determinaron los parámetros que afectan la precipitación: *pH* en el rango de 0.0-0.8 y a temperaturas entre 80-150 °C llevan a un buen rendimiento de reacción. El monto de la precipitación incrementa con el aumento de concentración de cloruros en la solución. También encontraron que la cinética de precipitación a 98°C es relativamente lenta y a las 24 h son necesarias establecer condiciones de estado estacionario.

También el comportamiento del cadmio en la precipitación de compuestos tipos jarosita fue estudiado. El contenido de cadmio en la jarosita parece aumentar de una manera lineal con el incremento de Cd en la solución pero el grado de incorporación de cadmio es siempre lento. Menos de 100 ppm de Cd está presente en los precipitados hechos de soluciones que contienen arriba de 3000  $\text{mg L}^{-1}$  de Cd. Los cálculos de balance de masa muestran que <1% de cadmio en la solución se incorporó en la estructura de la jarosita de amonio bajo todas las condiciones estudiadas.<sup>(70)</sup>

El cromo (como  $\text{Cr}^{3+}$ ) es otro de los metales estudiados en la precipitación de compuestos tipo jarosita. *Dutrizac y col.*<sup>(71)</sup> estudiaron los factores que afectan la precipitación del cromo en los compuestos tipo jarosita. Aunque el análogo de  $\text{Cr}^{3+}$  en las jarositas no precipitan a temperaturas <100°C, se observó la sustitución de  $\text{Cr}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  en la jarosita de potasio y sodio. A temperaturas >200°C el análogo de  $\text{Cr}^{3+}$  en la jarosita de potasio ( $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) es ampliamente precipitado. El material bien cristalizado típicamente





contiene (% en peso): ~7K, ~25Cr, ~41SO<sub>4</sub>. La composición sugiere una sustitución parcial del ion hidronio por potasio y la existencia de algunas vacancias de Cr en la estructura. La formación del análogo de Cr<sup>3+</sup> es promovido por altas temperaturas, tiempos de retención largos y elevadas concentraciones de Cr<sup>3+</sup>. Incrementando la concentración de ácido se reduce el monto del precipitado pero se suprime la precipitación de indeseables fases amorfas.

*Gunneriusson y col.* <sup>(72)</sup> estudiaron la incorporación de flúor en la jarosita como medio de control de fluoruros, precipitado común en sistemas de biolixiviación (lixiviación por medio de bacterias). La presencia de fluoruros en sistemas de biolixiviación (típicamente lixiviación de minerales sulfurosos) tiene un efecto adverso en el crecimiento bacterial. Sintetizaron jarosita cristalina en presencia de varias concentraciones de iones fluoruro; los resultados mostraron que cantidades sustanciales de flúor fueron absorbidas por la jarosita incrementando con el *pH* y la concentración de fluoruro. Debido a la similitud entre los iones flúor e hidroxilo, el probable mecanismo es un intercambio de iones hidroxilo y flúor dentro de la jarosita dando la composición:  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_{6-x}F_x$

### 2.2.7 Estudios de descomposición de compuestos tipo jarosita

Diversos estudios han sido llevados a cabo acerca de la descomposición de las jarositas, ya sea por interés industrial, por ejemplo, la recuperación de valores metálicos contenidos en los residuos de jarosita como Ag y Zn en la industria metalúrgica; por intereses ambientales, para conocer el comportamiento y estabilidad de especies tóxicas como As, Pb, Cr, etc.; o simplemente para conocer sus propiedades termodinámicas o composición química.

La producción de zinc en todo el mundo envuelve la generación de grandes montos de compuestos tipo jarosita (típicamente jarositas de amonio y sodio, por el bajo costo de las sales) para el control de hierro, la cual genera grandes cantidades de residuos. Estos residuos son un importante factor de contaminación ambiental. En el futuro la industria del



zinc debe de parar de producir estos residuos o debe de tratar de encontrar nuevos métodos de tratamiento o regeneración. Por estas razones, investigaciones relacionadas con la reactividad alcalina de varios compuestos tipo jarosita han sido realizadas. *Salinas y col.* <sup>(73)</sup> realizaron la caracterización y descomposición alcalina y posterior cianuración de la jarosita industrial de amonio, producida en una planta de zinc (Industrial Minera-México, San Luís Potosí, México). El residuo consistía en jarosita de amonio, con algunos contenidos de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  en los sitios alcalinos y  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  sustituyendo parcialmente al  $\text{Fe}^{3+}$ . Las curvas de descomposición alcalina exhiben un periodo de inducción seguido por un periodo de conversión progresiva. Los datos experimentales son consistentes con el modelo de partícula esférica de núcleo decreciente con control químico. La descomposición (NaOH) presente un orden de reacción de 1.1 con respecto a  $[\text{OH}^-]$  y la energía de activación es de  $77 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En medio NaOH/ $\text{CN}^-$  el proceso es de orden 0.8 con respecto al a  $[\text{OH}^-]$  y 0.15 con respecto a  $\text{CN}^-$ . La energía de activación fue de  $46 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Los productos obtenidos fueron amorfos.

De una manera similar *Roca y col.* <sup>(74)</sup> estudiaron la cianuración de la jarosita de amonio en medio alcalino en el rango de temperaturas de 25-60 °C y 5-30 mmol  $\text{L}^{-1}$  de NaCN. El proceso se llevó a cabo en dos pasos: un paso de descomposición alcalina que controla la eficacia del proceso, seguido por un rápido paso de complejación de los productos de descomposición. La descomposición alcalina de la jarosita de plata es caracterizada por la remoción de iones del sulfato y la formación de gel consistente en hierro e hidróxidos de plata, el cual envuelve a la ferrita de plata en ausencia de cianuros. Las curvas de descomposición muestran un periodo de inducción seguido por un periodo de conversión progresiva. El periodo de conversión progresiva fue independiente del tamaño de partícula y disminuye exponencialmente cuando se aumenta la temperatura. El periodo de conversión es caracterizado por la creación de un halo de reacción que rodea el núcleo de la jarosita sin reaccionar. Los datos cinéticos son consistentes con control químico. En un trabajo anterior *Roca y col.* <sup>(75)</sup> sintetizaron amoniojarosita de plata obteniendo un producto con una única fase con fórmula  $[(\text{NH}_4)_{0.71}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}\text{Ag}_{0.040}]\text{Fe}_{2.85}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{5.50}$ . El producto consistió en agregados esféricos con cristales romboédricos. Determinaron la naturaleza y cinética de las reacciones de descomposición alcalina y cianuración. Durante la descomposición el



inverso del periodo de inducción es proporcional a  $[\text{OH}^-]^{0.75}$  y la energía de activación aparente de  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  fue obtenida. Durante el periodo de conversión es de orden 0.6 (concentración de  $\text{OH}^-$ ) y una energía de activación de  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  fue obtenida. Durante la cianuración, el inverso del periodo de inducción es proporcional a  $[\text{CN}^-]^{0.5}$ , y con una energía de activación aparente de  $54 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; durante el periodo de conversión progresiva la reacción es de orden 0 con respecto a la concentración de  $\text{CN}^-$  con una energía de activación de  $52 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Los resultados obtenidos son consistentes con el modelo de partícula esférica con núcleo decreciente y control químico.

*Patiño y col.* <sup>(76)</sup> realizaron la cinética de descomposición y cianuración de la amoniojarosita de plata en medio oxido de calcio y encontraron que la reacción es caracterizada por un periodo de inducción y un periodo de conversión progresiva en el que los iones sulfato y amonio pasan a la solución mientras que el calcio es incorporado en el residuo sólido junto con el hierro; este residuo es amorfo. El proceso es controlado químicamente y el orden de reacción con respecto a la concentración de hidróxido es 0.4; la energía de activación es de  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La cianuración presenta el mismo tipo de reacción en el rango de  $0\text{-}10.2 \text{ mol m}^{-3}$  de  $[\text{CN}^-]$ ; en este rango de concentraciones el proceso de cianuración puede ser descrito por dos etapas, como en otras jarositas: una etapa de descomposición alcalina que controla el total del proceso seguida por una etapa rápida de complejación de la plata. Para altas concentraciones de cianuro, el orden de reacción con respecto al cianuro es de 0.65, y los modelos cinéticos de control químico y control por difusión a través de la capa de productos se ajustan a las condiciones empleadas. La energía de activación obtenida es de  $29 \text{ kJ mol}^{-1}$ , esto es indicativo de mezcla de controles en el proceso de cianuración. De igual forma en trabajos anteriores *Patiño y col.* realizaron estudios de cinética descomposición alcalina y cianuración de la plumbojarosita argentífera y de la natrojarosita argentífera encontrando un comportamiento similar al ya descrito. <sup>(77, 78)</sup>

*Smith y col.* <sup>(79)</sup>, estudiaron la disolución de la jarosita de plomo a distintos  $pH$ 's, simularon las condiciones de ambientes contaminados por *DAM/DAR* recientemente tratados por  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (cal). Encontraron que las disoluciones fueron incongruentes. La disolución a  $pH$



2 conlleva a Pb, Fe y  $\text{SO}_4^{2-}$  acuosos. La disolución a  $pH$  8 conlleva a Pb,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pobremente cristalizado. También estudiaron la disolución de la arsenojarosita de plomo a  $pH$  2 y 8, resultando en la formación de compuestos secundarios ( $\text{PbSO}_4$  con pobre cristalinidad para la disolución con  $pH$  2;  $\text{PbSO}_4$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  con pobre cristalinidad para la disolución con  $pH$  8). En la disolución a  $pH$  2 además se forman Fe,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  y la disolución a  $pH$  8, precipita  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  con la subsecuente reabsorción del  $\text{AsO}_4^{3-}$  acuoso. En un trabajo anterior, estos mismos autores investigaron la disolución de la jarosita de potasio a las mismas condiciones ya descritas encontrando un comportamiento similar. <sup>(80)</sup>

El análisis térmico es una excelente técnica para el estudio de jarositas. Este análisis depende fuertemente de la composición de la jarosita. *Frost y col.* <sup>(81)</sup> realizaron la descomposición térmica de las jarositas de K, Na y Pb naturales, mediante termogravimetría acoplada a espectrometría de masas. Los eventos de pérdida de masa de la jarosita de potasio ocurren sobre los rangos de temperatura de 130-330 °C y 500-622 °C y son atribuidos a la deshidroxilación y desulfatación. En contraste el comportamiento de la descomposición térmica de la jarosita de sodio muestra tres eventos de pérdida de peso: de 215-230 °C, 316-352 °C y 555-595 °C. El primer evento de pérdida de peso es atribuido a la desprotonación. Para la jarosita de plomo los eventos de pérdida de peso asociados con la deshidroxilación son observados a 390 y 418 °C y un tercer evento de pérdida de masa a 531 °C y es atribuido a la pérdida de  $\text{SO}_3$ . De manera independiente también fue investigada la descomposición de la jarosita de amonio preparada en medio  $\text{H}_2\text{O}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Las curvas de TG-DTA mostraron que la descomposición de la jarosita de amonio comienza a ~643 K, con la completa conversión a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a ~1073 K. La descomposición hidrotérmica de la jarosita fue estudiada por la variación de  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ , tiempo, temperatura y  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ . La jarosita era estable arriba de 503K. A 523 K la completa descomposición de la jarosita toma lugar en 3 h. <sup>(82)</sup>

También el análisis térmico es ampliamente utilizado en la determinación de propiedades termodinámicas de las jarositas. Se han llevado a cabo experimentos para la determinación de  $\Delta H_f^0$ ,  $S^0$ ,  $\Delta S_f^0$ ,  $\Delta G_f^0$ ,  $V_m$  y  $C_p$  para las jarositas de K, Na,  $\text{H}_3\text{O}$ , Rb y  $\text{NH}_4$ . <sup>(36, 39, 40, 42, 82)</sup>



## 2.3 CINÉTICA QUÍMICA

La Cinética Química <sup>(83-86)</sup> es el estudio de la velocidad, los factores que afectan esta velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La *velocidad* es la masa, en moles, de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada. No es necesario conocer el mecanismo de una reacción, lo que si se necesita es una ecuación de velocidad satisfactoria. Hay muchas variables que afectan la velocidad de una reacción química. En el caso de los sistemas homogéneos, la temperatura, la presión, y la composición son las variables más evidentes. En los sistemas heterogéneos hay más de una fase, por lo que el problema se complica. Es posible que el material tenga que moverse de una fase a otra durante la reacción por lo tanto la velocidad de transferencia de masa podría volverse importante. De igual manera la transferencia de calor también puede ser importante.

### 2.3.1 Conceptos

*Velocidad de reacción:* Se define formalmente como el cambio en el número de moles de un componente con respecto al tiempo, por unidad de volumen de la mezcla reaccionante. Esta cantidad es negativa cuando el componente es un reactante y positiva cuando es un producto. Para que la velocidad sea igual en todo el volumen de la mezcla reaccionante la concentración y temperatura deben ser uniformes. Para un reactor por lotes, con concentración y temperatura uniformes, la variable independiente es el tiempo, y la expresión matemática de la velocidad  $r_v$  es

$$r_v = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{\text{moles}}{\text{volumen} \times \text{tiempo}} \quad (13)$$

donde  $V$  es el volumen de la mezcla reaccionante y  $N$  es el número de moles de una especie de producto y  $t$  es el tiempo.



El curso de una reacción se mide por lo general por medio del cambio de *concentración* de un reactante o producto. También pueden verificarse cambios de volumen (por ejemplo debido a un cambio en el número total de moles), especialmente en las reacciones gaseosas. Por lo tanto, los cambios de concentración pueden provenir de variaciones de volumen y del curso de la reacción. La influencia del cambio de volumen puede estudiarse escribiendo  $N = CV$ . De esta forma, la Ecuación (13) toma la forma

$$r = \frac{1}{V} \frac{d(CV)}{dt} \quad (14)$$

Si el volumen, o la densidad, de la mezcla reaccionante es constante, la Ecuación (14) se reduce a la forma común

$$r = \frac{dC}{dt} \quad (15)$$

Cuando los coeficientes estequiométricos de los reactantes o productos son distintos, la velocidad expresada en términos de un reactante, no será igual a la velocidad expresada en términos de otro. Suponga la reacción



Los cambios de concentración para los cuatro reactantes y productos están relacionados de la siguiente forma

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (17)$$

donde  $[A]$  es la concentración del reactante A, etc.

*Molecularidad y orden de reacción:* La molecularidad de una reacción elemental es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y se ha encontrado que es te valor



puede ser uno, dos y ocasionalmente, tres. Obsérvese que la molecularidad se refiere solamente a una reacción elemental. En términos generales, supóngase que la velocidad de reacción en la Ecuación (16) es

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta, \quad n = \alpha + \beta \quad (18)$$

El exponente al que están elevadas las concentraciones se conoce como *orden de reacción*, así la reacción anterior es de orden  $\alpha$  con respecto a  $A$  y de orden  $\beta$  con respecto a  $B$  y la suma de ambos ordenes es  $n$ , el orden global de la reacción. Imponiendo la restricción de que la densidad de una mezcla reaccionante es constante, es posible aplicar la Ecuación (15), medida en términos del reactante  $A$ , entonces la Ecuación (18) puede escribirse como

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_q[A]^\alpha[B]^\beta \quad (19)$$

El orden de reacción se determina por comparación de los datos experimentales con la Ecuación (19) o sus formas integradas. El orden de reacción es una cantidad empírica, por lo que  $\alpha$  y  $\beta$  no siempre tienen valores enteros; además, no es necesario que exista una relación entre el orden y los coeficientes estequiométricos en la ecuación de reacción; es decir, no se requiere que  $\alpha = a$  y  $\beta = b$  en la reacción (16).

*Constante química de velocidad  $k_q$* : Cuando la expresión de velocidad para una reacción química homogénea se escribe en la forma de la Ecuación (19), las dimensiones de la constante cinética  $k$  para la reacción de orden  $n$  son

$$(\text{tiempo})^{-1}(\text{concentración})^{-1}$$

que para una reacción de primer orden es simplemente:

$$(\text{tiempo})^{-1}$$



### 2.3.2 Dependencia de la temperatura según la ley de Arrhenius

Hasta ahora, solamente se ha considerado la influencia de la concentración sobre la velocidad. La *constante de química de velocidad*  $k_q$  en la Ecuación (19) incluye los efectos de todas las demás variables, la más importante es la temperatura.

Para muchas reacciones y en particular para las reacciones elementales, la expresión de la velocidad puede escribirse como producto de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición:

$$\begin{aligned}r_i &= f_1(\text{temperatura}) \cdot f_2(\text{composición}) \\ &= k \cdot f_2(\text{composición})\end{aligned}$$

Para la inmensa mayoría de estas reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius:

$$k_q = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (20)$$

donde  $k_0$  se denomina factor de frecuencia o factor preexponencial y  $E_a$  es la energía de activación de la reacción. Esta expresión se ajusta bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de temperaturas y desde diferentes puntos de vista, se considera una muy buena aproximación de la verdadera dependencia de la temperatura.

Combinando las Ecuaciones (19) y (20) se obtiene:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 e^{-E_a/RT} [A]^\alpha [B]^\beta \quad (21)$$

Esto proporciona una descripción de la velocidad en términos de variables que, como la concentración y la temperatura, pueden medirse experimentalmente. A la misma concentración, pero a diferentes temperaturas, la ley de Arrhenius indica que:





$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (22)$$

### 2.3.3 Cinética heterogénea

La *velocidad de reacción en sistemas heterogéneos* es una expresión cuantitativa del cambio de composición en un sistema en función del tiempo y depende fundamentalmente de:

- Naturaleza de las sustancias.
- Concentración de reactantes fluidos.
- Temperatura.
- Área de interfase.
- Geometría de la interfase.
- Naturaleza de la interfase.
- Presencia y naturaleza de productos de reacción en la interfase.

La naturaleza de las sustancias determina la estructura y energía del (o los) complejo activado interfacial a través del cual progresará la reacción. La concentración de los reactantes fluidos afecta tanto a los procesos químicos superficiales como a la velocidad del transporte. Un incremento de temperatura tiende a incrementar la velocidad de reacción puesto que facilita el proceso endotérmico que supone el cambio del estado inicial al complejo activado. El resto de las dependencias se comprende si se examinan las etapas que deben verificarse en un proceso heterogéneo y pueden ser apreciadas en la Figura 2.1:



- 1.- Transporte de *A* a la superficie del sólido *B*.
- 2.- Transporte de *A* a través de la capa de productos sólidos *Q*.
- 3.- Adsorción de *A* en la interfase.
- 4.- Reacción química en la interfase.



- 5.- Desorción de los productos de reacción.
- 6.- Transporte de productos fluidos ( $P$ ) de reacción a través de la capa  $Q$  de productos.
- 7.- Transporte de productos fluidos ( $P$ ) de reacción a través de la interfase de la superficie  $Q$  de productos hacia el seno de la solución.

El transporte en la interfase es el primer requisito para que se verifique la reacción. Si las etapas propiamente químicas del proceso son rápidas (etapas 3, 4 y 5), la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se obtienen un *control por transporte* y por tanto las variables hidrodinámicas (velocidad del fluido, viscosidad, etc.) afectan significativamente la velocidad de reacción. Por el contrario, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un *control químico*. En este caso, las variables hidrodinámicas no afectan la velocidad de reacción.

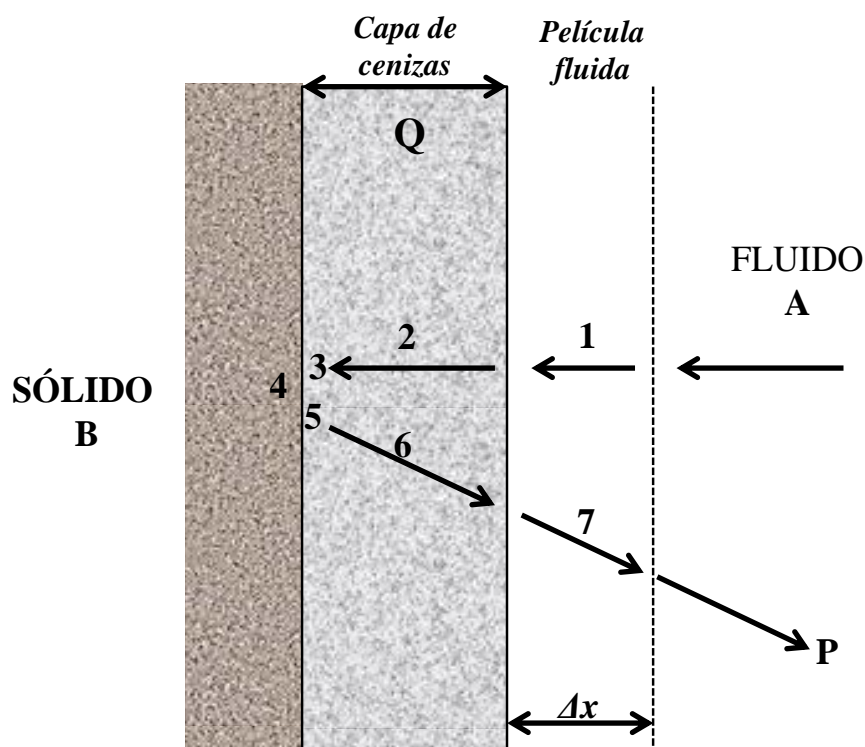
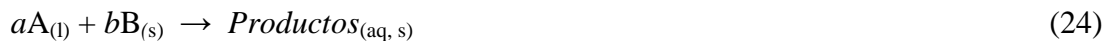


Figura 2.1 Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido.

Para las reacciones en las que se forma una capa de productos sólidos, la naturaleza de dicha capa puede afectar drásticamente a la velocidad de reacción; de igual manera el área de la interfase afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que al aumentar dicha área conlleva un aumento proporcional en puntos activos. Por ello, en las reacciones que intervienen sólidos, una disminución en el tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción.

### 2.3.4 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos

Con el objeto de que pueda ser combinada con la velocidad de transporte, la velocidad de reacción heterogénea se define a través de una unidad de superficie. Considérese un proceso general sólido-fluido:



La velocidad de transporte se define como el flujo de materia normal a la superficie unidad:

$$\text{velocidad de transporte de } A = -\frac{1}{S} \left( \frac{dN_A}{dt} \right) \quad (25)$$

donde  $S$  es el área de la superficie del sólido,  $n_A$  es el número de moles de  $A$  y  $t$  el tiempo.

La velocidad de reacción respecto al fluido  $A$  se define de idéntica manera:

$$\text{velocidad de reacción de } A = -\frac{1}{S} \left( \frac{dN_A}{dt} \right) \quad (26)$$

Respecto a  $B$ , como la estequiometría de la reacción indica:

$$dN_B = b dN_A \quad (27)$$



donde  $N_B$  es el número de moles de  $B$  y  $b$  el coeficiente estequiométrico de acuerdo a la reacción (15). Entonces se tiene:

$$\text{velocidad de reacción de } B = -\frac{1}{s} \left( \frac{dN_B}{dt} \right) = -b \frac{1}{s} \left( \frac{dN_A}{dt} \right) \quad (28)$$

Una ley o ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas. Al menos en ciertos intervalos de condiciones, para los sistemas heterogéneos esta expresión toma la forma general de acuerdo a la Ecuación (19):

$$r_v = -\frac{1}{s} \left( \frac{dN_B}{dt} \right) = k_q [A]^\alpha [B]^\beta \quad (29)$$

Nótese que para una reacción en particular, la ecuación cinética puede cambiar al hacerlo las condiciones, lo que indica un cambio de mecanismo o de tipo de control. Debe tenerse en cuenta que, en cinética heterogénea, una constante de velocidad puede ser:

- a) Una constante química de velocidad. En este caso cuantifica el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase.
- b) Una constante de transporte. En este caso cuantifica el régimen del transporte y depende por lo tanto de las variables hidrodinámicas.
- c) Una constante mixta cuando el transporte y la reacción química tienen lugar a velocidades comparables.

### 2.3.5 Efecto de la temperatura en sistemas heterogéneos

De acuerdo a la Ecuación (21), debe tenerse en cuenta que el valor de  $E_a$  es especialmente importante para dilucidar el tipo de control de una reacción heterogénea. En procesos solido-fluido controlados por la reacción química, la energía de activación es superior a 40  $\text{kJ mol}^{-1}$ , mientras que en control por transporte de materia se obtienen valores inferiores a 20  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Energías de activación comprendidas entre 20 y 40  $\text{kJ mol}^{-1}$  indican regímenes



de control mixto. Muchos procesos cambian el tipo de control al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas las reacciones químicas son lentas y se tiene un control químico en muchos casos. Esto se manifiesta en una elevada energía de activación. Al aumentar la temperatura se incrementa exponencialmente la velocidad de reacción química y el proceso pasa a ser controlado por un fenómeno de transporte de materia exhibiendo un cambio en la energía de activación.

### 2.3.6 Modelos idealizados para las reacciones sólido-fluido

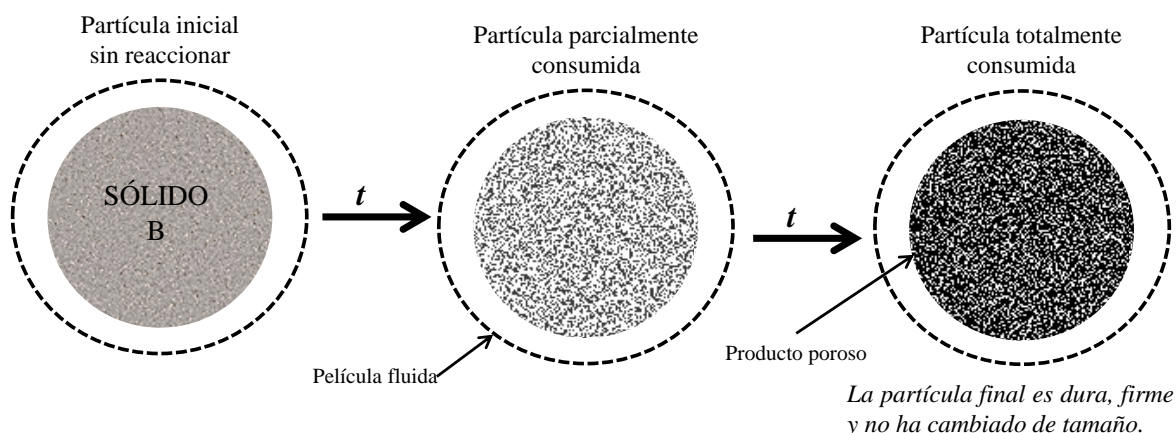
A cualquier esquema conceptual o modelo para el transcurso de una reacción, le corresponde una representación matemática, su ecuación cinética. En consecuencia, si elegimos un modelo hemos de aceptar su ecuación cinética y viceversa. Si un modelo se ajusta al comportamiento real su expresión cinética predecirá y describirá el proceso cinético real; si el modelo difiere mucho del comportamiento real, su expresión cinética resultara inútil. Para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidos con el fluido que las rodea, consideramos dos modelos idealizados: el de *conversión progresiva* y el de *núcleo sin reaccionar*.

*Modelo de conversión progresiva:* Aquí consideramos que el fluido reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida, aunque lo más probable es que las velocidades de reacción sean diferentes en distintos lugares de esta partícula sólida. Por consiguiente, el reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula, como se muestra en la Figura 2.2.

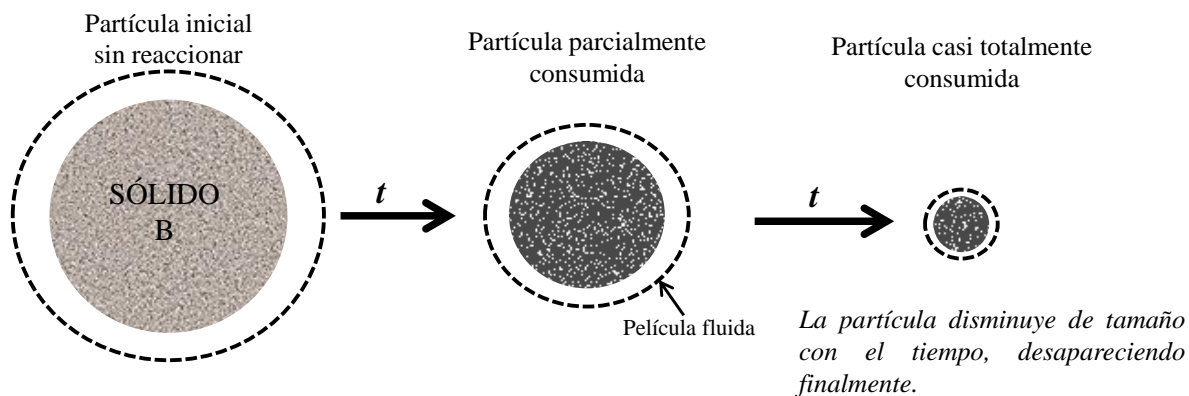
*Modelo de núcleo sin reaccionar:* La reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza al interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte (al que denominaremos “cenizas”). De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción, aunque



también el tamaño de la partícula puede disminuir por la pérdida de materia como productos gaseosos, fluidos o sólidos como lo indica Figura 2.3.



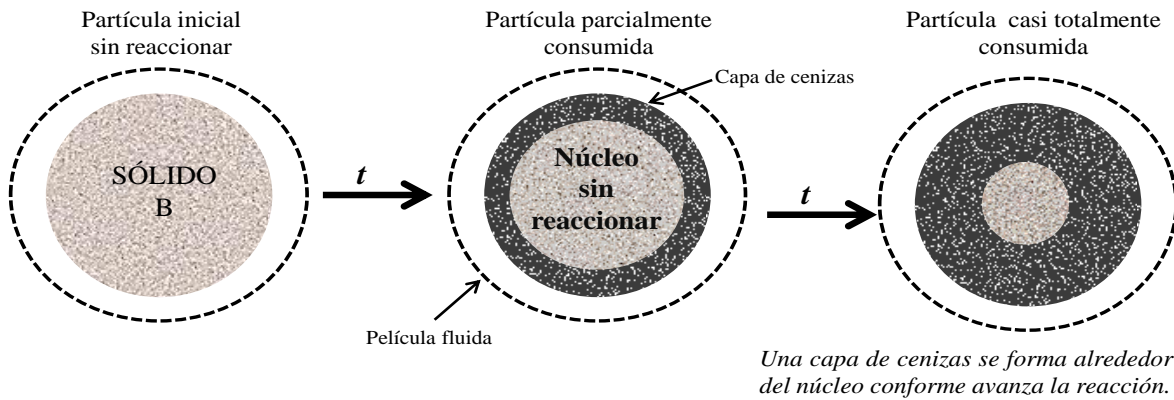
**Figura 2.2** Esquema de una partícula esférica que está reaccionando de acuerdo al modelo de conversión progresiva



**Figura 2.3** Esquema de una partícula esférica que reacciona sin formación de capa de productos de acuerdo al modelo de núcleo sin reaccionar.

Al cortar y examinar la sección transversal de las partículas que han reaccionado parcialmente, en general encontramos material sólido que no ha reaccionado, rodeado de una capa de cenizas (Figura 2.4). El contorno de este núcleo que no ha reaccionado puede

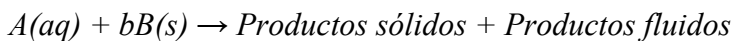
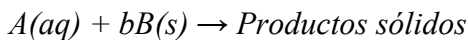
no estar siempre bien definido como se presenta en el modelo; sin embargo la observación de un elevado número de casos indica que la mayor parte de las veces, el modelo de núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real que al modelo de conversión progresiva, por ello en el siguiente punto se deducen las ecuaciones cinéticas para este modelo.



**Figura 2.4** Esquema de una partícula esférica que reacciona con formación de una capa de productos de acuerdo al modelo de núcleo sin reaccionar.

### 2.3.7 Modelo de núcleo sin reaccionar

Considérense procesos del tipo:



Los tipos de control posibles son el control por transporte en la capa de cenizas, el control químico y el control mixto. El control por difusión en la película fluida carece de sentido físico ya que, en caso de ser el transporte de materia el factor controlante, siempre es más lenta la difusión a través de una capa de productos sólidos que a través de una película fluida.

*Etapas controlantes: transporte de materia a través de la capa de productos sólidos.* El perfil de concentraciones es el presentado en la Figura 2.5. En este caso, se produce un gradiente de concentración de reactantes fluidos en la capa de productos.

La difusión de A a través de la capa puede ser descrita por la ley de difusión de Fick:

$$-\frac{1}{s} \frac{dN_A}{dt} = \frac{D_e}{\Delta l} (C_A - C_S) \quad (30)$$

donde  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectivo ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) y  $\Delta l$  es el espesor de la capa de cenizas. El coeficiente de difusión en fase efectivo depende del coeficiente de difusión en fase fluida  $D$ , pero sobre todo de las características de la capa:

$$D_e = \frac{D\varepsilon}{\gamma} \quad (31)$$

donde  $\varepsilon$  es la porosidad de la capa y  $\gamma$  es el factor de tortuosidad ( $\gamma \geq 1$ ) de la capa de referencia al tipo de canales de la misma por los que el fluido difunde. Normalmente  $\gamma$  no se conoce y el valor de  $D_e$  se obtiene experimentalmente a partir de velocidades de reacción. Usualmente  $D_e$  es  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  veces  $D$ , para capas porosas. Como en este caso  $C_S = 0$ , la velocidad de reacción resulta:

$$-\frac{1}{s} \frac{dN_A}{dt} = b \frac{D_e}{\Delta l} C_A \quad (32)$$

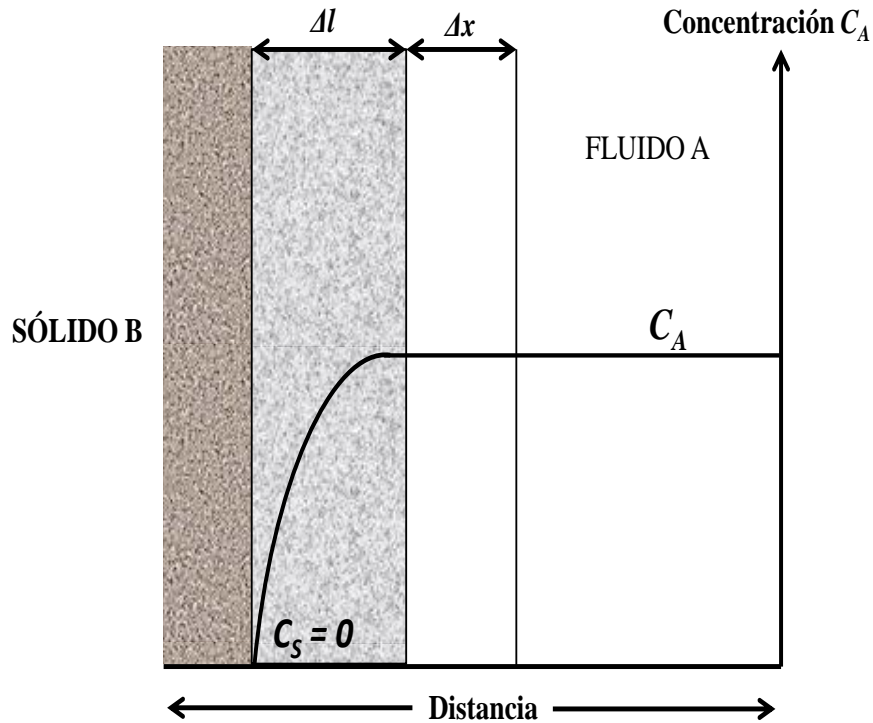
Nótese que en este caso no puede hablarse de constante de transporte ya que

$$\frac{D_e}{\Delta l} \neq cte \quad (33)$$

al aumentar  $\Delta l$  cuando progresa la reacción.







**Figura 2.5** Perfil de concentraciones cuando el transporte de materia en la capa de productos es la etapa limitante.

Las principales características de este control son:

- Orden de reacción unitario
- Poca dependencia de la temperatura ( $5-15 \text{ kJ mol}^{-1}$ )
- Velocidad de reacción por unidad de superficie no constante

*Etapas controlantes: la reacción química.* Cuando la reacción química es muy lenta comparada con los fenómenos asociados al transporte de materia, no se produce un gradiente de concentración significativo en la capa de cenizas (Figura 2.6) y la velocidad de reacción es independiente de dicha capa (este control químico es idéntico al de las reacciones sólido-líquido sin formación de capa de cenizas, *modelo de conversión progresiva*).

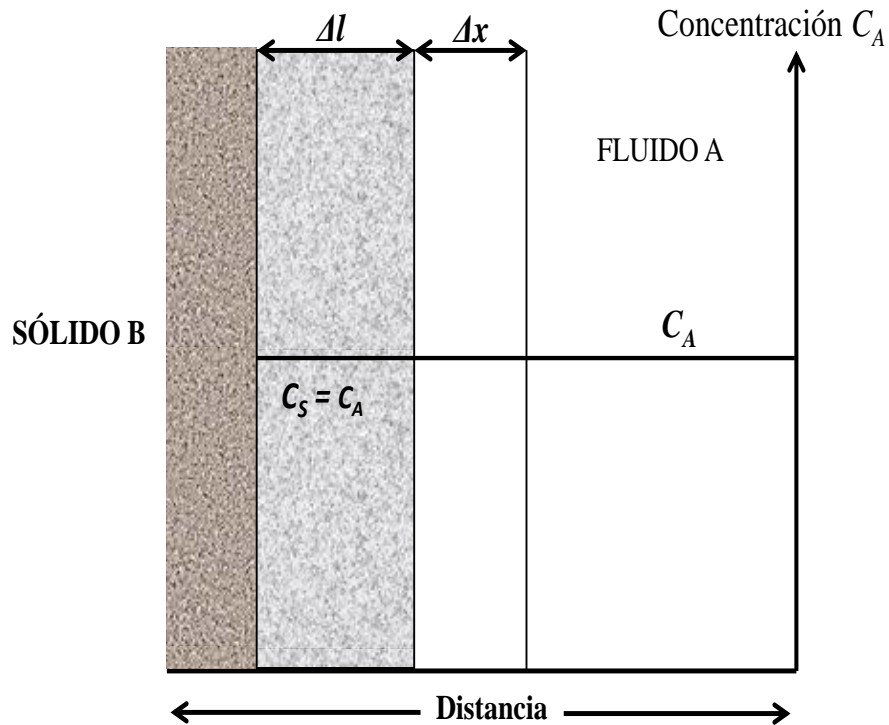


Figura 2.6 Perfil de concentraciones cuando la reacción química es la etapa controlante.

En este caso, para la velocidad de reacción se tiene:

$$-\frac{1}{s} \frac{dN_B}{dt} = bk_q C_A^n \quad (34)$$

donde  $k_q$  es la constante química de velocidad de reacción y  $n$  es el orden de reacción. Nótese que  $k_q$  será independiente de las variables hidrodinámicas, muy sensible a la temperatura y  $n$  tendrá valores distintos de la unidad dependiendo del mecanismo intrínseco de la reacción.

*Control mixto en la capa de productos:* Cuando ambos procesos ocurren a velocidades comparables, se observa un perfil de concentraciones como el que se muestra en la Figura 2.7. En condiciones estacionarias se igualan ambas velocidades, la reacción química y la velocidad de transporte de materia a través de la capa de cenizas, lo que permite, análogamente, determinar la concentración de A en la superficie. Para  $n = 1$ , se tiene:

$$C_S = \frac{\frac{D_e}{\Delta l}}{k_q + \frac{D_e}{\Delta l}} \quad (35)$$

con lo que la velocidad resulta:

$$-\frac{1}{s} \frac{dn_A}{dt} = b \frac{\frac{D_e}{\Delta l}}{k_q + \frac{D_e}{\Delta l}} C_A \quad (36)$$

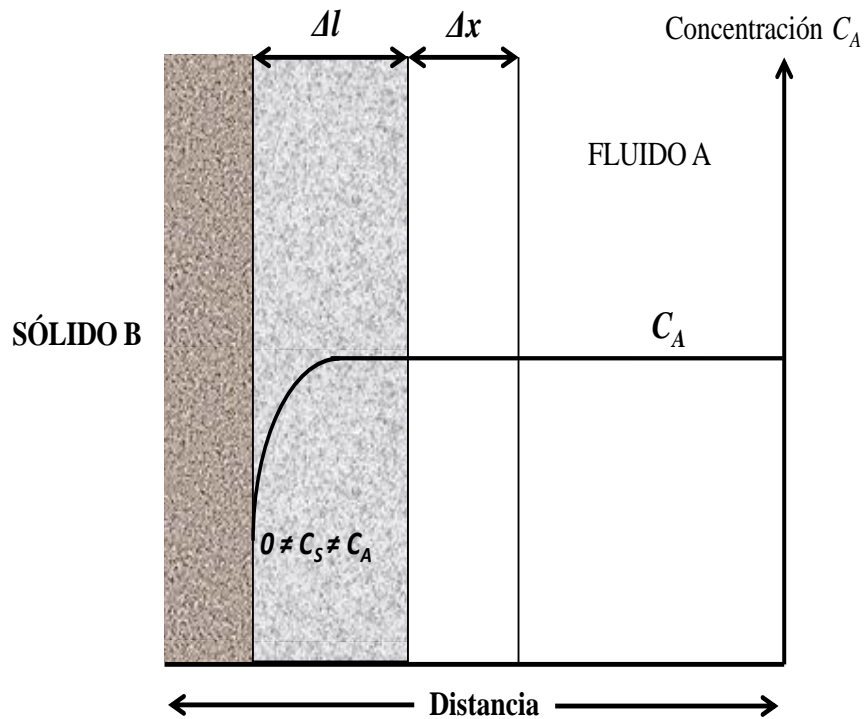


Figura 2.7 Perfil de concentraciones en régimen de control mixto.

Nótese que aquí no puede hablarse de constante mixta ya que  $\Delta l \neq cte.$ , debido a que aumenta progresivamente durante la reacción. Normalmente, la variable que posibilita estos regímenes mixtos es el tamaño de partícula. Para partículas muy pequeñas, la capa de productos, necesariamente, tendrá pequeños espesores. En estas condiciones  $D_e \gg k_q \Delta l$  y



se tiene control químico. Para partículas muy grandes sucede lo contrario: la capa de cenizas alcanza grandes espesores incluso a bajas conversiones del sólido. En este caso  $k_q \Delta l \gg D_e$  y se tiene control por transporte por materia. Para partículas intermedias suele manifestarse un control químico al inicio de la conversión, un control por transporte al final de la conversión y control mixto a conversiones intermedias.

### 2.3.8 Modelización en sistemas sólido-fluido

Las expresiones sólido fluido obtenidas anteriormente para los distintos tipos de control sólo son conceptuales y no informan directamente cómo evolucionará la reacción en una partícula sólida en función de las variables cinéticas. La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la *conversión*,  $X$ , que es un número adimensional y que físicamente es la cantidad de sustancia que ha reaccionado:

$$X = \frac{\text{masa reaccionada}}{\text{masa inicial}} = \frac{\text{volumen reaccionado}}{\text{volumen inicial}} \quad (37)$$

La conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo  $\tau$ , el cual es el tiempo necesario para que la reacción sea completa.

Un *modelo cinético* es realmente una hipótesis de cómo funcionará una reacción, lo cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En los sistemas sólido-fluido, en general, el modelo cinético se describe por la conversión. A cada modelo le corresponde una representación matemática. Si el modelo se ajusta al comportamiento real, predecirá también el proceso real. Si el modelo difiere mucho de la realidad, su expresión matemática no describirá el modelo real. Las condiciones que en la práctica debe cumplir un modelo es que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesiva complicación. Resulta inútil seleccionar un modelo muy aproximado a la realidad pero que sea tan complejo que sea inaplicable.



*Modelo para control químico:* si la reacción química es la etapa lenta,  $C_S = C_A$  y por lo tanto la velocidad de reacción es independiente de la presencia o no de capas de productos y la ecuación de velocidad de reacción es la (34).

Para esferas de un sólido  $B$ :

$$S = 4\pi r^2 \quad (38)$$

y además:

$$N_B = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_B \quad (39)$$

donde  $r$  es el radio de la partícula y  $\rho_B$  es su densidad molar. Diferenciando  $n_B$ :

$$dN_B = 4\pi\rho_B r^2 dr \quad (40)$$

y sustituyendo (40) en (34), reagrupando e integrando desde  $r = r_0$  a  $t = 0$  hasta  $r = r$  y  $t = t$ , se tiene:

$$-\rho_B \int_{r_0}^r dr = bk_q \int_0^t C_A^n dt \quad (41)$$

Si  $C_A$  no es constante debe conocerse la función  $C_A = f(t)$  y resolver la integración. Sin embargo, en la inmensa mayoría de las reacciones sólido-fluido se opera a  $C_A = cte$ . En este caso, la integración resulta:

$$r_0 - r = \frac{bk_q C_A^n}{\rho_B} t \quad (42)$$

y dividiendo por  $r_0$ :



$$1 - \frac{r}{r_0} = \frac{bk_q C_A^n}{\rho_B r_0} t \quad (43)$$

a demás:

$$X = \frac{\text{volumen reaccionado}}{\text{volumen inicial}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (44)$$

Finalmente:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{bk_q C_A^n}{\rho_B r_0} t \quad (45)$$

Para una reacción completa  $X = 1$  y  $t = \tau$ .

$$\tau = \frac{\rho_B r_0}{bk_q C_A^n} \quad (46)$$

y por lo tanto:

$$X = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \quad (47)$$

En principio tanto la Ecuación (45) como la Ecuación (47) pueden ser utilizadas para comprobar si una reacción en particular se ajusta al modelo. Sin embargo es preferible utilizar datos conversión/tiempo ya que la determinación directa de  $\tau$  suele estar sujeta a grandes errores experimentales. Entonces la Ecuación (45) puede escribirse como:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp} t \quad (48)$$

donde:

$$k_{exp} = \frac{bk_q C_A^n}{\rho_B r_0} \quad (49)$$



Por lo tanto, si se hacen experimentos a  $r_0$ ,  $C_A$  y  $T$  constantes, y se determina la conversión del sólido a diferentes tiempos, una representación de  $1 - (1 - X)^{1/3}$  frente a  $t$  debe ser lineal. La pendiente será  $k_{exp}$ .

*Modelo para el control por transporte de materia en la capa de cenizas.* Tomando como base la Ecuación (32) asumiendo que la concentración de  $A$  en la superficie es cero se tiene:

$$-\frac{1}{s} \frac{dN_A}{dt} = b \frac{D_e}{\Delta l} C_A \quad (50)$$

y después de un razonamiento matemático, obtenemos la relación entre el tiempo y el radio para una reacción completa:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 + 2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^3 \quad (51)$$

La cual en función de la conversión fraccional es:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (52)$$

En donde el tiempo para una reacción completa del sólido es:

$$\tau = \frac{\rho_B r_0}{6bD_e C_A} \quad (53)$$

Este modelo también ha sido extensamente utilizado. La comprobación del modelo puede hacerse determinando experimentalmente curvas de conversión/tiempo obtenidas a  $r_0$ ,  $C_A$  y  $T$  constantes. De acuerdo a la ecuación (52) puede escribirse:

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_{exp} t \quad (54)$$



dónde:

$$k_{exp} = \frac{2bD_e C_A r^2}{\rho_B r_0} \quad (55)$$





# III MATERIALES Y MÉTODOS

## 3.1 Introducción

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la incorporación del arsénico en los compuestos tipo jarosita y su eventual estabilidad en el medio ambiente. Para ello es necesario determinar parámetros cinéticos como la energía de activación (que indica la energía necesaria para iniciar el proceso de descomposición), el orden de reacción (que indica la dependencia del proceso hacia el medio de reacción) y el tiempo de inducción (que es el tiempo necesario para que inicie el periodo de conversión progresiva) para poder inferir sobre dicha estabilidad. Por tal motivo se ha desarrollado un método experimental para poder determinar las velocidades de reacción y las dependencias de las variables que afectan al proceso de descomposición alcalina. El método propuesto para el presente trabajo se basa en el empleado en trabajos anteriores de descomposición de compuestos tipo jarosita sin arsénico <sup>(73-78, 88)</sup> y abarca las siguientes etapas:

- 1) Sintetizar y caracterizar la jarosita de sodio con arsénico para los estudios de descomposición.
- 2) Determinar la naturaleza de la reacción de descomposición para ambos medios, es decir, determinar el modelo cinético a utilizar que describe el proceso, la etapa



- controlante, así como la identificación de los sólidos producto de la descomposición y la estequiometría de reacción.
- 3) Estudio cinético de la descomposición alcalina en medio NaOH y CaO, evaluando primero el efecto de la concentración, seguido por el efecto de la temperatura, tamaño de partícula y velocidad de agitación.
  - 4) Determinación de los parámetros cinéticos.
  - 5) Obtención de los modelos cinéticos experimentales que describen los procesos de descomposición en ambos medios.
  - 6) Validación de los modelos cinéticos obtenidos.

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo experimental utilizado para este trabajo.

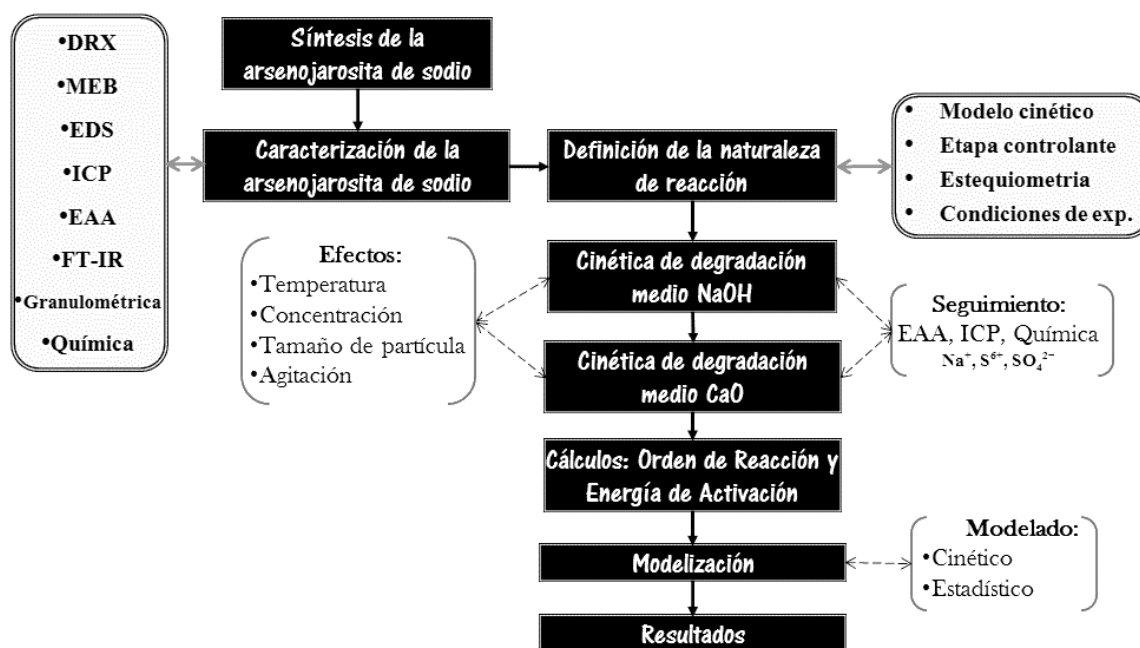


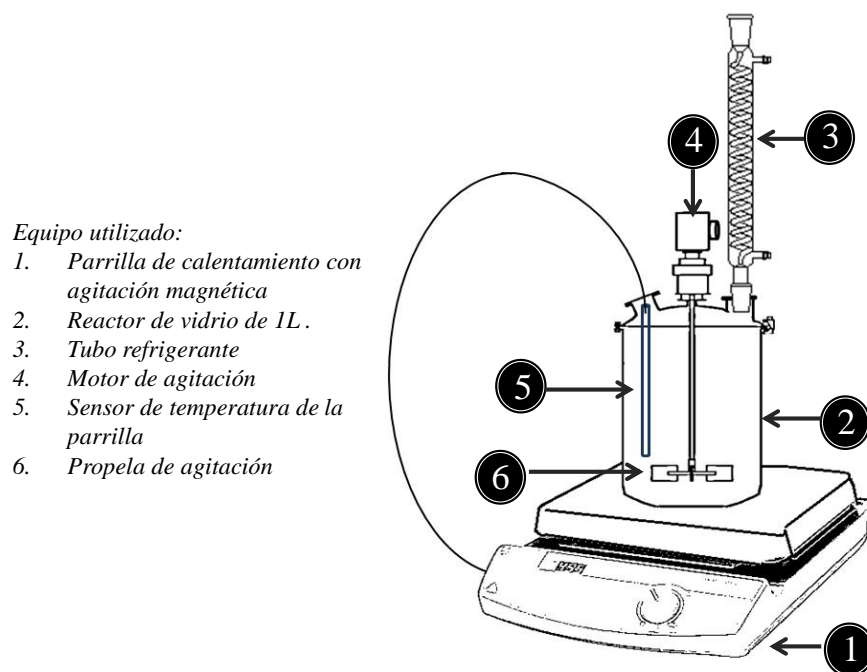
Figura 3.1. Diagrama de flujo experimental

### 3.2 Síntesis de la arsenojarosita de sodio

La arsenojarosita de sodio fue sintetizada usando un método similar al descrito por *Dutrizac, y col.* <sup>(59,60)</sup> Fue preparada un litro de solución conteniendo 0.3 mol L<sup>-1</sup> de



$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $0.027 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , todos en grado reactivo AR (J. T. Baker). La solución fue colocada en un reactor de vidrio con un condensador de espiral acoplado sobre una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura (Super-Nuova/Barnstead-Thermoline) y agitación mecánica con una propela de tres aspas. La solución fue mantenida a temperatura constante de  $94.5 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $367.6 \text{ K}$ ) y velocidad de agitación de  $500 \text{ min}^{-1}$  por 24 h. El precipitado obtenido fue filtrado y lavado varias veces con agua desionizada caliente ( $\approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para eliminar el exceso de Fe y secado a temperatura ambiente en un desecador por 48 h. El arreglo del equipo utilizado es mostrado en la Figura 3.2.



**Figura 3.2** Esquema del arreglo de equipo utilizado para la síntesis de la arsenojarosita de sodio.

### 3.3 Caracterización

El producto obtenido fue caracterizado por difracción de rayos X, DRX (Siemens D-500); microscopio electrónico de barrido, SEM (JEOL JSM-5900LV) equipado con un detector de energía retrodispersiva de rayos X, EDS (Thermo); Espectrometría de Infrarrojo, FT-IR

(Perkin-Elmer FT-IR System 2000); el análisis químico cuantitativo elemental fue realizado mediante espectrometría de emisión de plasma de acoplamiento inducido, ICP (Perkin Elmer Optima-3000XL) para la determinación de Na, Fe, S y As.

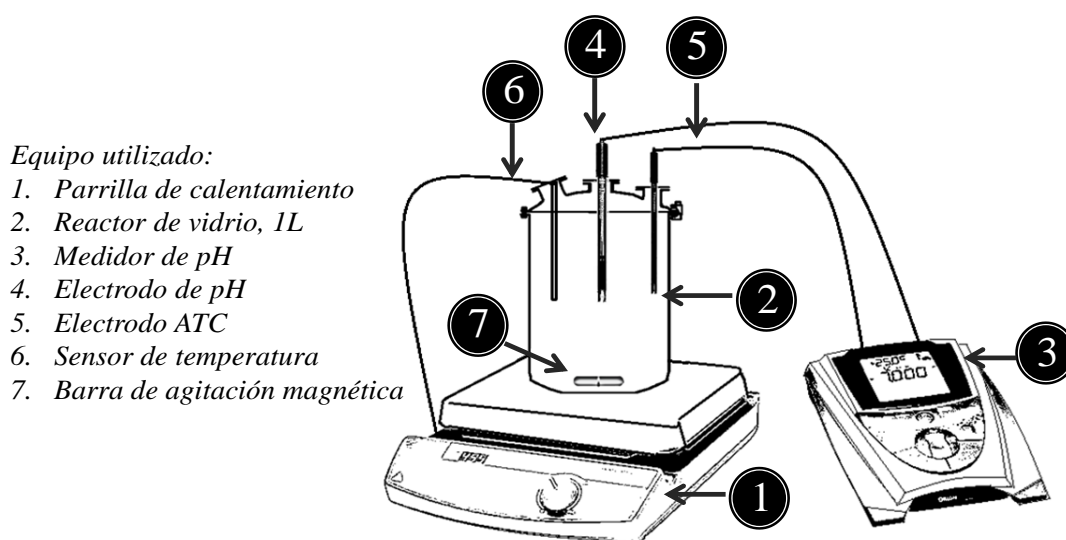
Para el análisis cuantitativo elemental fue necesario primero disolver una muestra (1 g) en una solución 1:1 de agua-ácido clorhídrico concentrado. La solución fue mantenida en un vaso de precipitado de vidrio con agitación magnética y calentamiento de 70 °C (343 K) hasta que no se observaron productos sólidos, posteriormente esta solución fue llevada a un volumen de 100 mL; disoluciones y estándares fueron preparados en matrices idénticas. El tamaño de las partículas fue acotado mediante una serie de tamices Tyler (USA Estándar Testing Sieve, ASTM-11 specifications) con los siguientes diámetros de malla: 125, 90, 75, 53, 45, 38 y 25  $\mu\text{m}$ .

### 3.4 Experimentos de descomposición en medio alcalino

Todos los experimentos de descomposición alcalina fueron llevados a cabo en un reactor de vidrio de 0.5 L, sobre una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura y agitación magnética. El pH de la solución fue medido constantemente con un medidor de pH Orion 3 Star equipado con un electrodo de *pH* Thermo Ross Ultra Sure Flow. Para los estudios de descomposición en medio alcalino, fueron usados 0.2 g de arsenojarosita de sodio para la descomposición en medio NaOH y 0.3 g en medio CaO, con un diámetro inicial de partícula de 38  $\mu\text{m}$  y una velocidad de agitación de 500  $\text{min}^{-1}$ . En ambos medios, el *pH* fue mantenido constante agregando pequeñas cantidades de una solución concentrada de NaOH o CaO, según el caso. Para el estudio del efecto concentración de  $\text{OH}^-$ , la temperatura fue mantenida constante a 30 °C (303 K) con un tamaño de partícula de 38  $\mu\text{m}$  y variando las concentraciones NaOH o CaO, según el caso. Para el efecto temperatura, la concentración de NaOH o CaO y el tamaño de partícula fueron constantes y fue modificada la temperatura de reacción en cada experimento; mientras que para el efecto tamaño de partícula, la temperatura y la concentración del medio fueron constantes y fue variando el tamaño de partícula para cada experimento.



En trabajos previos de descomposición de compuestos tipo jarosita sin arsénico, ha sido reportado que la reacción está caracterizada por la liberación de iones ocupados por los sitios *M* y *Z* de la estructura y su rápida difusión hacia la solución. <sup>(75-78)</sup> Por lo tanto, el avance de la reacción se realizó tomando muestras de la solución (5 mL) a distintos tiempos (establecidos de acuerdo a las condiciones de reacción de cada experimento) y determinando azufre por ICP para las reacciones en medio NaOH. Para las reacciones en medio CaO, el seguimiento de la reacción se efectuó determinando sodio por espectrometría de absorción atómica, EAA (Perkin Elmer Analyst 200). Además, para ambos medios es posible seguir el avance de la reacción determinando  $\text{SO}_4^{2-}$  gravimétricamente como sulfato de bario. Las alteraciones en el volumen de reacción debidas a la toma de muestras y adición de reactivos fueron corregidas mediante un balance de masa.



**Figura 3.3** Esquema del arreglo de equipo utilizado para el estudio cinético de la descomposición alcalina en medio NaOH y CaO de la arsenojarosita de sodio sintetizada.

La variable más útil para describir la evolución de una reacción sólido-fluido es la *conversión*  $X$ , que es un número adimensional y que físicamente es la cantidad de sustancia que ha reaccionado; para nuestro caso es posible calcular  $X$  como sigue:

$$X = \frac{A_t}{A_\tau} \quad (56)$$

donde  $X$  es la fracción de arsenojarsita de sodio que ha reaccionado,  $A_t$  es la cantidad de Na, S o  $\text{SO}_4^{2-}$  en la solución a cualquier tiempo  $t$  y  $A_\tau$  es la cantidad de Na, S o  $\text{SO}_4^{2-}$  al final de la reacción.

Por otra parte, con la finalidad de elegir el modelo cinético que describa el proceso de descomposición, varios experimentos fueron realizados previamente para observar la evolución de los sólidos a diferentes valores de conversión. Estos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS).



# IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

## 4.1 CARACTERIZACIÓN

### 4.1.1 DRX

Los sólidos que resultaron de la síntesis fueron analizados por difracción de rayos X <sup>(89)</sup>. El equipo utilizado en este trabajo fue un difractómetro modelo SIEMENS D-500, operado bajo las siguientes condiciones:

- Radiación: Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )
- Monocromador: Secuencial de grafito
- Voltaje: 30 kV
- Intensidad: 20 mA
- Velocidad de barrido:  $2^\circ (2\text{-theta}) \text{ min}^{-1}$
- Contador: Centelleo

y realizando barridos en el rango de  $2\text{-theta} = 20^\circ$  a  $90^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  con un tiempo de paso de 0.6 s por cada paso efectuado.

La evaluación del espectro de difracción obtenido se realizó con la ayuda del software *Diffract Plus XRD Commander Diffractometer* que incluye la base de datos *ICCD* (*International Center for Diffraction Data*). La Tabla 4.1 presenta los valores de los



espaciamientos interplanares ( $d$ ), así como las intensidades de la jarosita de sodio. La comparación del patrón de DRX obtenido del producto sintetizado sugiere que los picos más intensos mostrados corresponden a la estructura de la arsenojarosita de sodio (Figura 4.1). La ausencia de picos adicionales intensos indica que otros compuestos no se encuentran a niveles detectables.

**Tabla 4.1** Espectro de difracción de rayos X de la arsenojarosita de sodio. Las letras en negrita indican las intensidades más altas.

<b>Jarosita de sodio (PDF-301-203)</b>						
<i>2-theta</i>	<i>d</i> (Å)	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	
14.90	5.94	30	1	0	1	
15.89	5.57	40	0	0	3	
<b>17.50</b>	<b>5.06</b>	<b>90</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	
24.29	3.66	30	1	1	0	
25.50	3.49	20	1	0	4	
<b>28.58</b>	<b>3.12</b>	<b>90</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	
<b>29.16</b>	<b>3.06</b>	<b>100</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	
30.16	2.96	20	0	1	5	
32.13	2.78	30	0	0	6	
35.49	2.52	30	0	2	4	
38.99	2.30	10	1	2	2	
<b>40.30</b>	<b>2.23</b>	<b>50</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>7</b>	
<b>45.81</b>	<b>1.97</b>	<b>50</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	
47.59	1.90	30	0	2	7	
49.01	1.85	10	0	0	9	
<b>49.67</b>	<b>1.83</b>	<b>50</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	
52.45	1.74	20	2	0	8	
53.07	1.72	20	3	1	2	
54.12	1.69	5	2	1	7	
55.40	1.65	5	1	1	9	
56.66	1.62	20	1	3	4	
58.43	1.57	20	4	0	1	
59.17	1.56	20	0	4	2	
60.37	1.53	30	2	2	6	
62.54	1.48	10	4	0	4	
62.77	1.47	40	0	2	10	





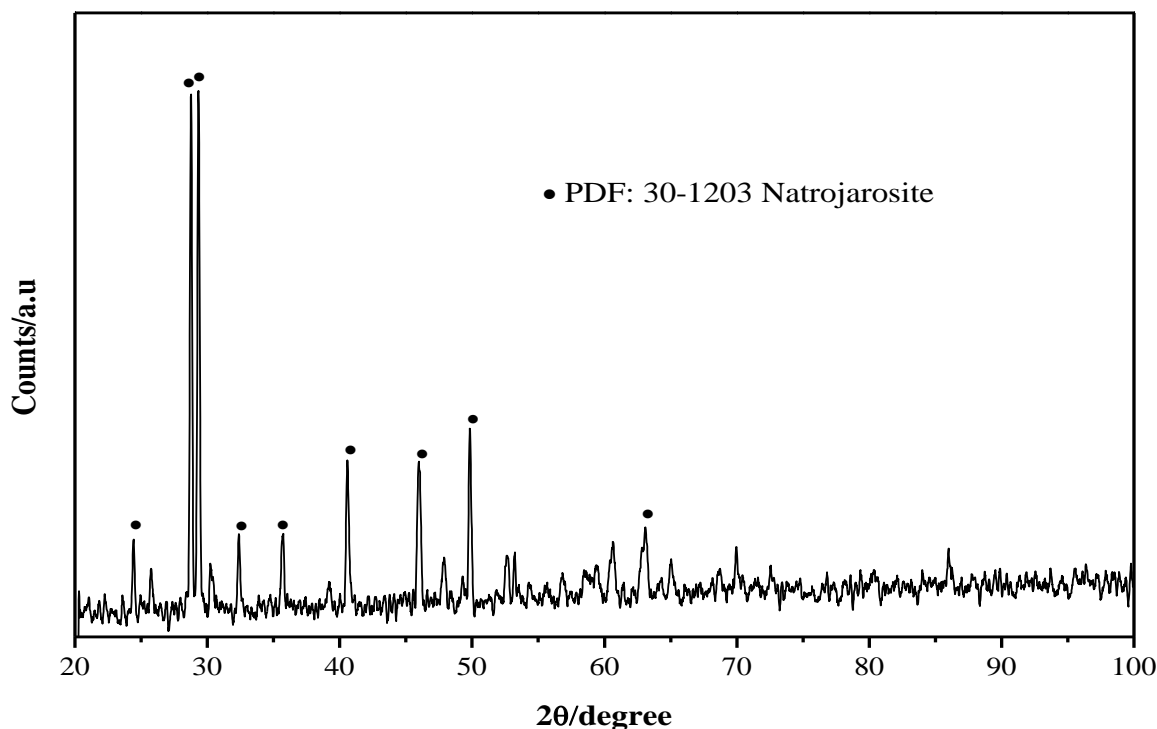


Figura 4.1 Difractograma de rayos X de la arsenojarsita de sodio sintetizada.

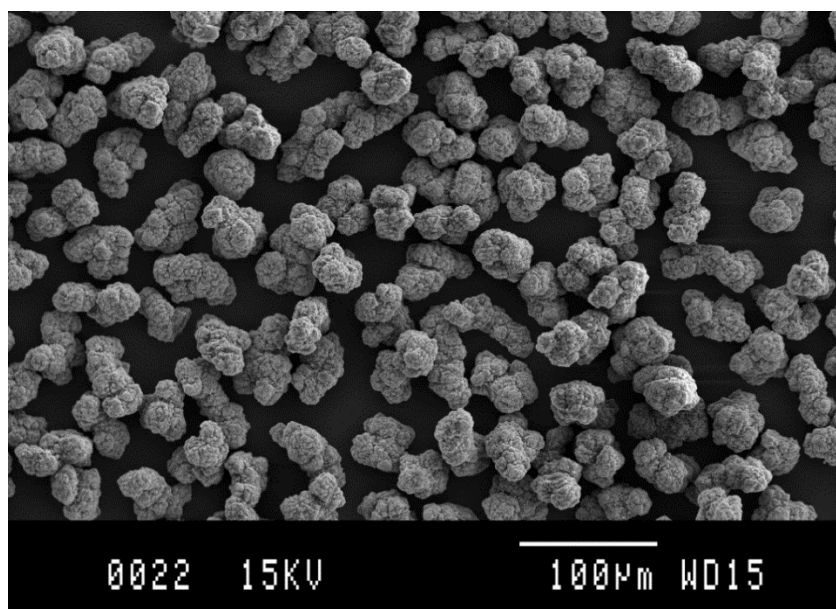
#### 4.1.2 MEB-EDS

La jarosita de sodio sintetizada fue observada por microscopia electrónica de barrido <sup>(89)</sup>, utilizando un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca *JEOL* modelo *JSM-5900LV* con un alcance de 500,000 magnificaciones, tamaño insitu (spot size) de  $10^{-2}$  a  $10^{-5}$  amp, aceleración de voltaje de 30 kV, equipado con un detector de energía retrodispersiva de rayos X (EDS) marca Thermo.

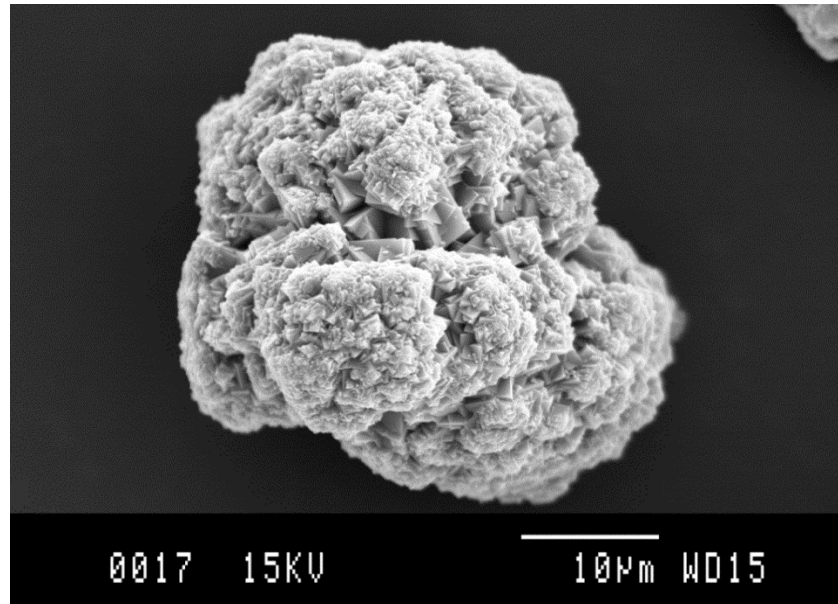
Con el objeto de estudiar las morfologías y la distribución de tamaño de partícula del precipitado obtenido se prepararon probetas en las que las muestras se montaron en cinta adhesiva de grafito y posteriormente fueron recubiertas con una fina capa de oro con la finalidad de volver conductora la muestra. Las muestras para el estudio de microanálisis de energía dispersiva se depositaron sobre una cinta adhesiva de grafito que posteriormente fue recubierta con una delgada capa de grafito para evitar la interferencia de las líneas

características del oro durante el microanálisis semi-cuantitativo, además, para mejorar la conductividad y tener una mejor calidad de imagen.

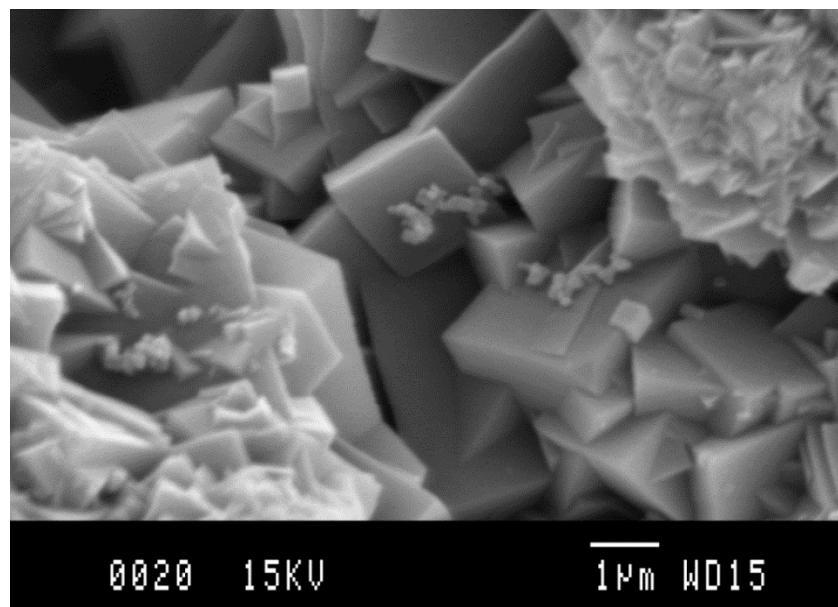
La Figura 4.2 corresponde a una imagen general de las partículas de la arsenojarosita de sodio sintetizada a 93 °C y 24 h, donde es posible apreciar la distribución de tamaños de partícula que va desde ~25  $\mu\text{m}$  a los ~55  $\mu\text{m}$ , concordando con los resultados del tamizado en húmedo por medio de la serie de tamices de Tyler, además, en la mayoría de las partículas se puede apreciar que tienen una geometría con tendencia esférica. En la Figura 4.3 se muestra una imagen a semi-detalle de una partícula de la imagen anterior, confirmando su forma geométrica esferoidal. Una imagen a detalle de las partículas, muestra que están conformadas por cristales con textura euhedral fuertemente enlazados entre sí en una estructura compacta, con tamaños que van desde 1-10  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.4). El espectro por dispersión de energías de rayos X se muestra en la Figura 4.5, revelando los picos característicos que conforman las especies en la arsenojarosita de sodio y es congruente con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, confirmando que el producto sintetizado corresponde a la arsenojarosita de sodio.



**Figura 4.2** Imagen general de tamaños de partícula de la arsenojarosita de sodio sintetizada a 93 °C y 24 h. SEM.



**Figura 4.3** Imagen semi-detalle de una partícula con tendencia esférica de la arsenojarosita de sodio sintetizada. SEM.



**Figura 4.4** Imagen a detalle de una partícula con tendencia esférica de arsenojarosita de sodio sintetizada, constituida por microcristales de tipo romboédrico con textura euhedral. SEM.

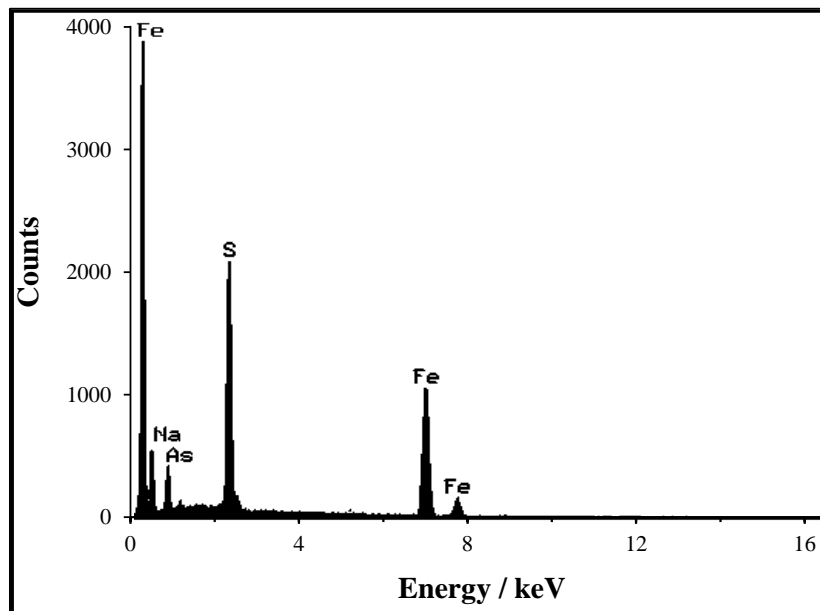


Figura 4.5 Espectro de EDS de la jarosita de sodio obtenida. SEM.

### 4.1.3 FT-IR

El espectro de infrarrojo fue obtenido en un espectrofotómetro con transformada de Fourier (FT-IR), marca Perkin-Elmer modelo FT-IR System 2000 con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ , usando la técnica del pellet de bromuro de potasio (KBr). El espectro ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) fue obtenido en modo de transmisión inmediatamente después de la preparación del pellet. El espectro es presentado en la Figura 4.6. Los resultados son similares para otros compuestos tipo jarosita con y sin arsénico ya sintetizados. La absorción intensa en la región de  $2800\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al estiramiento del enlace O-H ( $\nu_{\text{OH}}$ ). Esta banda cambia a frecuencias más bajas para Pb-jarosita ( $3352\text{ cm}^{-1}$ ), Pb-As-jarosita ( $3343\text{ cm}^{-1}$ ), Na-jarosita ( $3365\text{ cm}^{-1}$ ) y aumenta para la K-jarosita ( $3385\text{ cm}^{-1}$ ), probablemente debido al incremento en la energía de enlace del hidrogeno con la estructura del mineral. <sup>(88,92)</sup>

La banda observada a  $1634\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la deformación del enlace H-O-H. Tres bandas de absorción intensas son observadas cerca de  $1187$ ,  $1095$  y  $1009\text{ cm}^{-1}$  y son atribuidas respectivamente a las vibraciones  $\nu_3$  (doblete) y  $\nu_1$  de los sulfatos. Sin embargo otros autores atribuyen a la banda observada a  $1009\text{ cm}^{-1}$  a la deformación del O-H.

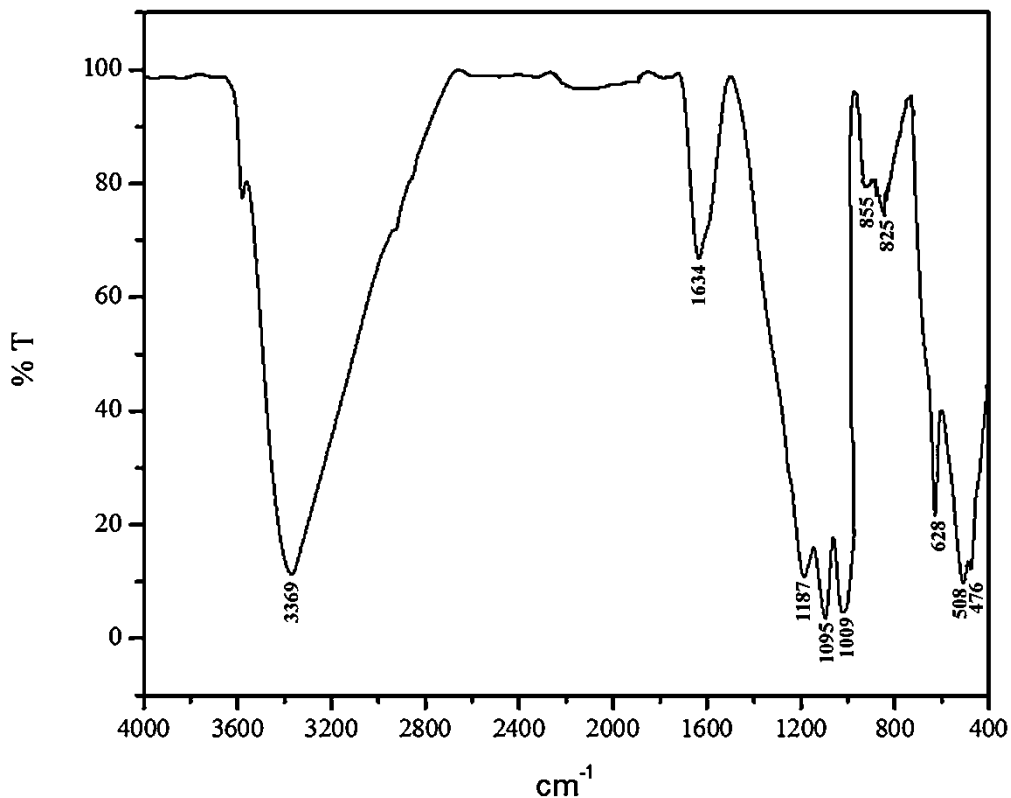


Figura 4.6 Espectro de infrarrojo de la arsenojarosita obtenida.

El arseniato es presentado en el espectro como dos picos a 855 y 825  $\text{cm}^{-1}$  (estos corresponden respectivamente a las vibraciones  $\nu_1$  ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y  $\nu_3$  ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ). Varios picos de absorción son observados en la región de 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ . La absorción cercana a 628  $\text{cm}^{-1}$ , aun observada como una señal débil (hombro), puede ser atribuida al modo de vibración  $\nu_4$  del sulfato. Las señales observadas a 508 y 476  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a las vibraciones de la coordinación octaédrica del  $\text{FeO}_6$ .

#### 4.1.4 Análisis químico elemental

Se realizó el análisis químico de los elementos que conforman la estructura de los compuestos tipo jarosita. En la Tabla 4.2 se presenta la composición química de la

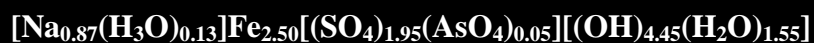
arsenojarosita de sodio obtenida. El contenido de  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$  fue obtenido por diferencia. Los métodos analíticos utilizados son descritos en el anexo 7.1.

Tabla 4.2 Caracterización química e instrumental del producto obtenido.

Especie	Composición encontrada (%)	Técnica de análisis
$\text{Fe}^{3+}$	28.84	Volumetría
$\text{SO}_4^{2-}$	41.83	Gravimetría
$\text{As}^{5+}$	0.56*	EAA
$\text{Na}^+$	4.11	EAA
$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$	24.19	Diferencia

\*1.01 % como  $\text{AsO}_4^{3-}$

De acuerdo a los resultados anteriores es posible establecer una fórmula aproximada del producto obtenido, recordando que  $\text{Na}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ = 1$ ,  $\text{SO}_4^{2-} + \text{AsO}_4^{3-} = 2$  y  $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = 6$  de acuerdo a la fórmula teórica de la jarosita de sodio:  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . La fórmula obtenida es la siguiente:



Además, fue determinada la densidad de la de la arsenojarosita de sodio obtenida por medio de un picnómetro, utilizando agua como medio de inmersión resultando  $2.83 \text{ g mL}^{-1}$ , muy similar a la reportada en otros trabajos sobre compuestos tipo jarosita. <sup>(34, 78)</sup>

#### 4.1.5 Análisis granulométrico: acotamiento de tamaño de partícula

El acotamiento de tamaño de partícula se elaboró por medio de una serie de tamices de Tyler con las siguientes mallas: 120, 170, 200, 270, 325, 400 y 500 correspondiente a los



diámetros 125, 90, 75, 53, 44, 38 y 25  $\mu\text{m}$  respectivamente. El tamizado se realizó en húmedo. Los resultados de la distribución de tamaño de partícula se muestran en la Tabla 4.3. Se puede observar que el diámetro que predomina es el de 25 $\mu\text{m}$  correspondiente a la malla 500, lo que nos indica que en su mayoría es muy fino.

**Tabla 4.3** Distribución de tamaño de partículas de acuerdo a la serie de Tyler del precipitado obtenido.

Malla	Diámetro ( $\mu\text{m}$ )	% en peso retenido
120	125	0.53
170	90	0.53
200	75	0.53
270	53	1.11
325	44	12.99
400	38	39.23
500	25	45.07



## 4.2 NATURALEZA DE LA REACCIÓN

### 4.2.1 Modelo cinético

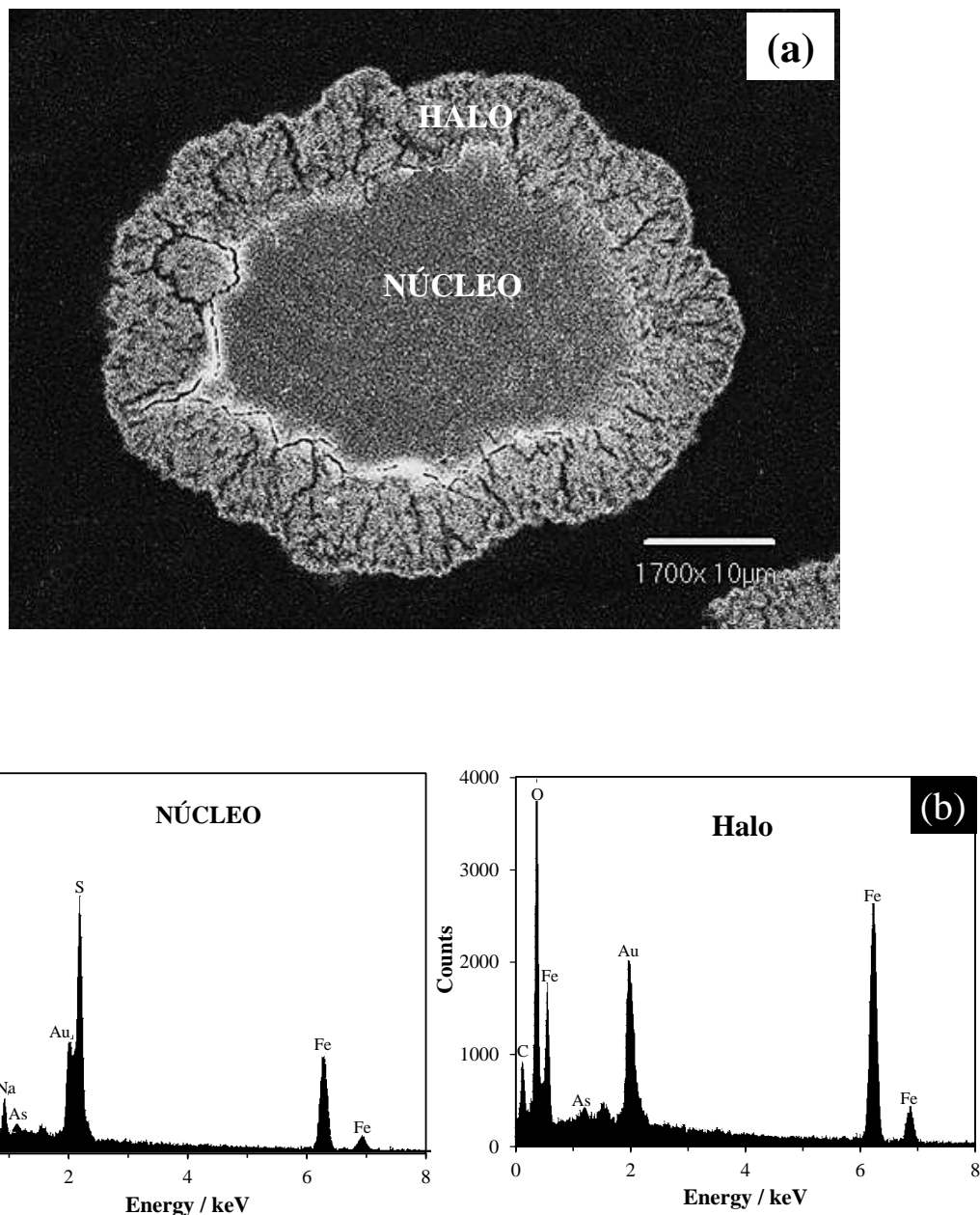
Para la elección del modelo cinético y para determinar la etapa controlante (lenta) que describe el proceso de descomposición, diversas muestras de arsenojarosita de sodio fueron tratadas con NaOH o CaO. La solución fue analizada a distintos intervalos de tiempo y los residuos sólidos fueron caracterizados por MEB-EDS. La observación de un elevado número de casos, indica que la mayoría de las veces el modelo cinético de núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real de la reacción de descomposición de compuestos tipo jarosita.<sup>(73-78)</sup> Esto puede ser confirmado observando la Figura 4.7a, que es una imagen de una partícula parcialmente descompuesta, donde se puede observar un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de cenizas de subproductos sólidos, a través del cual los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  difunden hacia la solución, al tiempo que los iones  $\text{OH}^-$  difunden de la solución al núcleo sin reaccionar. Puede observarse en los análisis de EDS (Figura 4.7b) cómo en el núcleo están presentes el Fe, S, Na, O y As, lo que indica que permanece sin reaccionar, mientras que en el halo sólo es posible apreciar al Fe, O y As, lo que indica que el S y Na han difundido hacia la solución. Las señales que aparecen como Au y C se deben a que la muestra fue fijada en resina y recubierta con oro.

Estos resultados también pueden ser corroborados mediante un mapeo por rayos X de los distintos elementos que conforman la arsenojarosita de sodio. En la Figura 4.8 se observa cómo la presencia del Fe, As y O permanece en toda la partícula, mientras que el S y Na sólo es posible apreciarlos en el núcleo de la partícula. También puede ser notado que la presencia del Fe no es constante en la partícula, esto se atribuye a que en el halo sólo está presente el Fe (posiblemente como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y en menor medida  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) por lo que la proporción de este elemento en esta zona es mucho mayor que en el núcleo, ya que esta zona aún no ha reaccionado y por lo tanto, aún se encuentran el K y el  $\text{SO}_4$  disminuyendo la proporción de Fe. Es importante señalar que no se detectó As en la solución excedente, lo que indica que este elemento no difunde hacia la solución, sino que permanece retenido en el sólido residual (probablemente hidróxido de hierro, oxihidróxido de hierro o ferrihidrita),

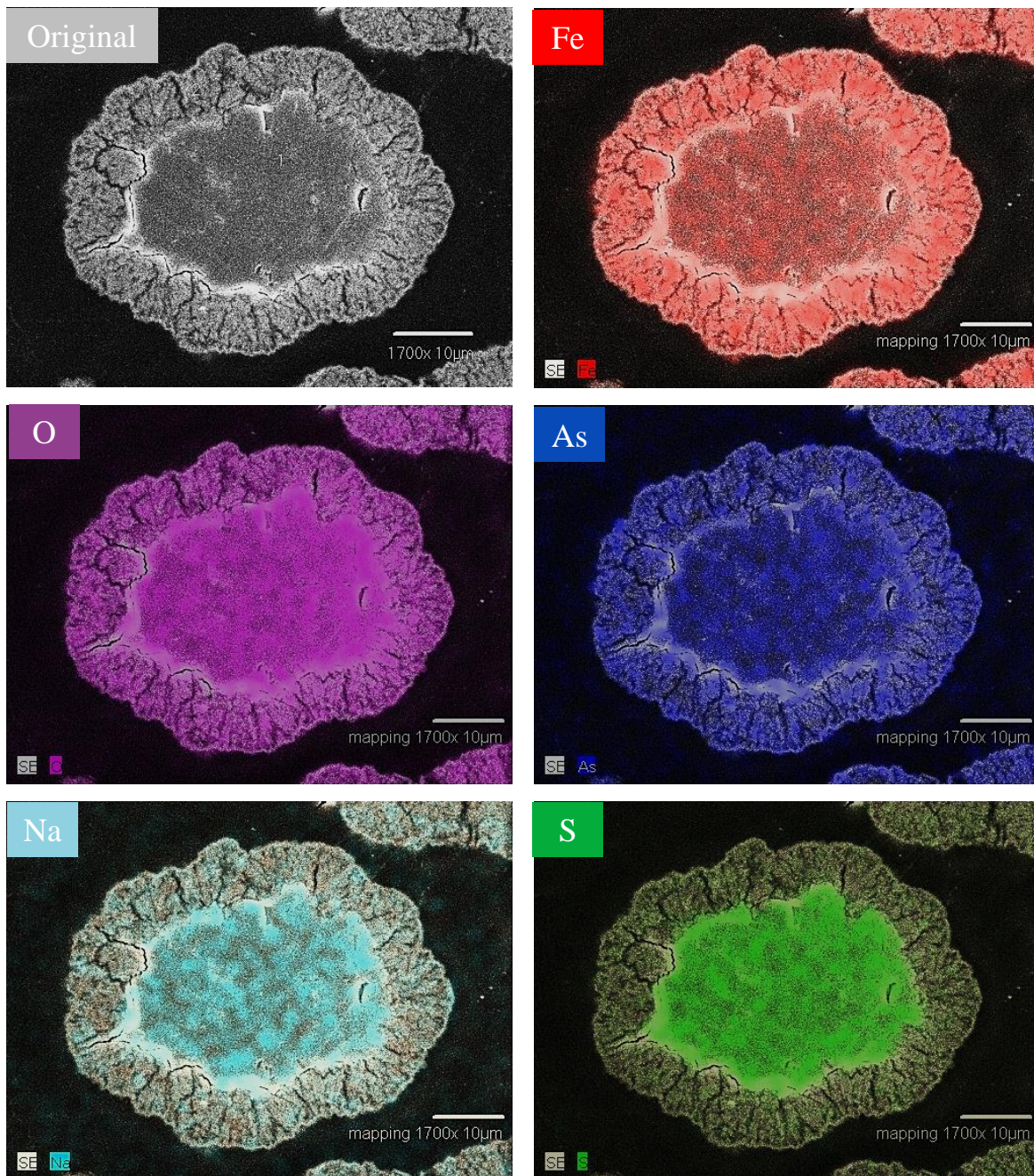




(41,65,90) aunque es difícil comprobar cuál especie es la que se forma, ya que los análisis de DRX de los sólidos residuales indican un producto final amorfo, aun después de largos tiempos de descomposición (Figura 4.9).



**Figura 4.7** (a) Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de arsenosulfato de sodio en medio NaOH,  $pH$  12.77, 30 °C, 38 µm; (b) análisis de EDS correspondiente al núcleo y halo en la Fig. 4.7a.



**Figura 4.8** Mapeos de los distintos elementos que forman la arsenojarosita de sodio sobre una partícula parcialmente descompuesta (NaOH,  $pH = 12.87$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_p = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 750\text{ min}^{-1}$ , 75 min de reacción).



Así mismo, los sólidos residuales producto de las descomposiciones en ambos medios fueron expuestos a altas temperaturas, encontrando que a 373, 573 y 673 K no existe la formación de nuevas fases cristalinas; sin embargo, a una temperatura de 873 K, se encontró óxido de hierro(III) en forma cristalina (hematita) en ambos medios de reacción, como es observado en la Figura 4.9.

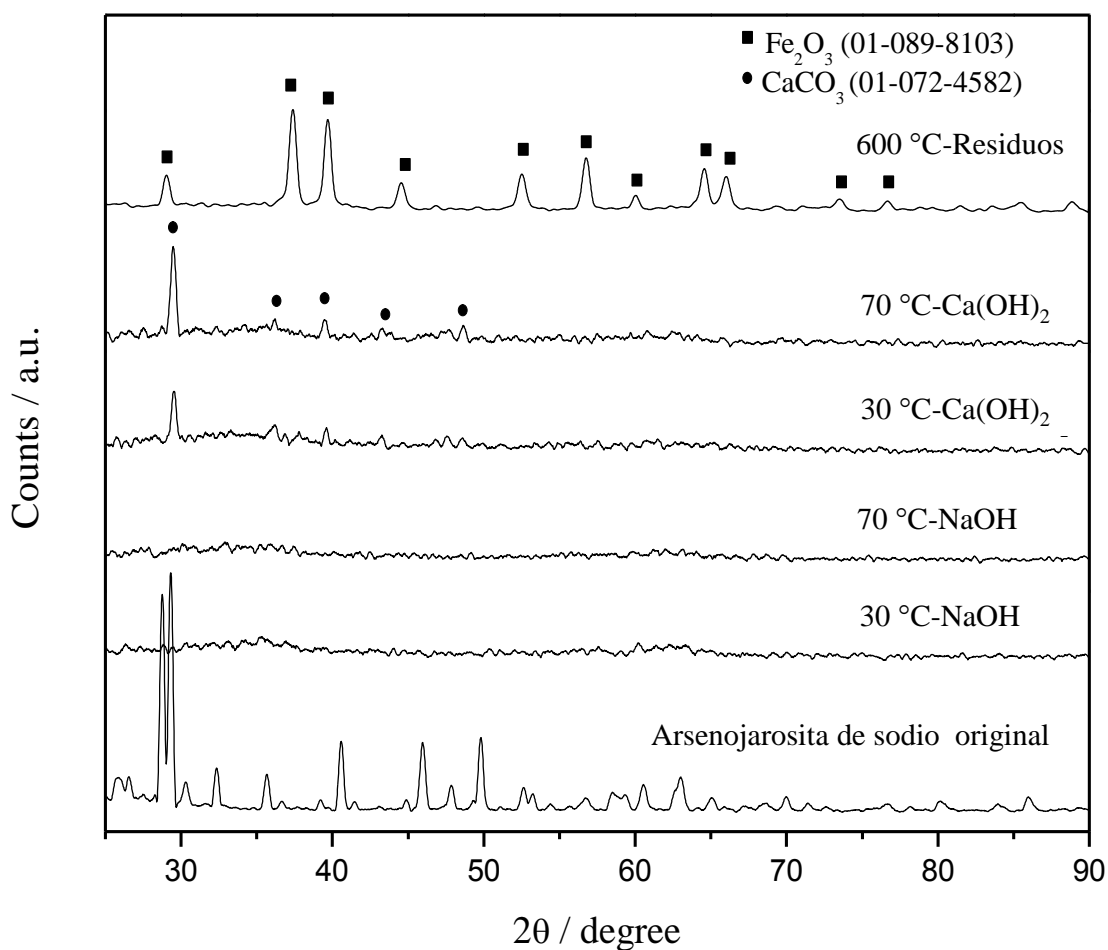
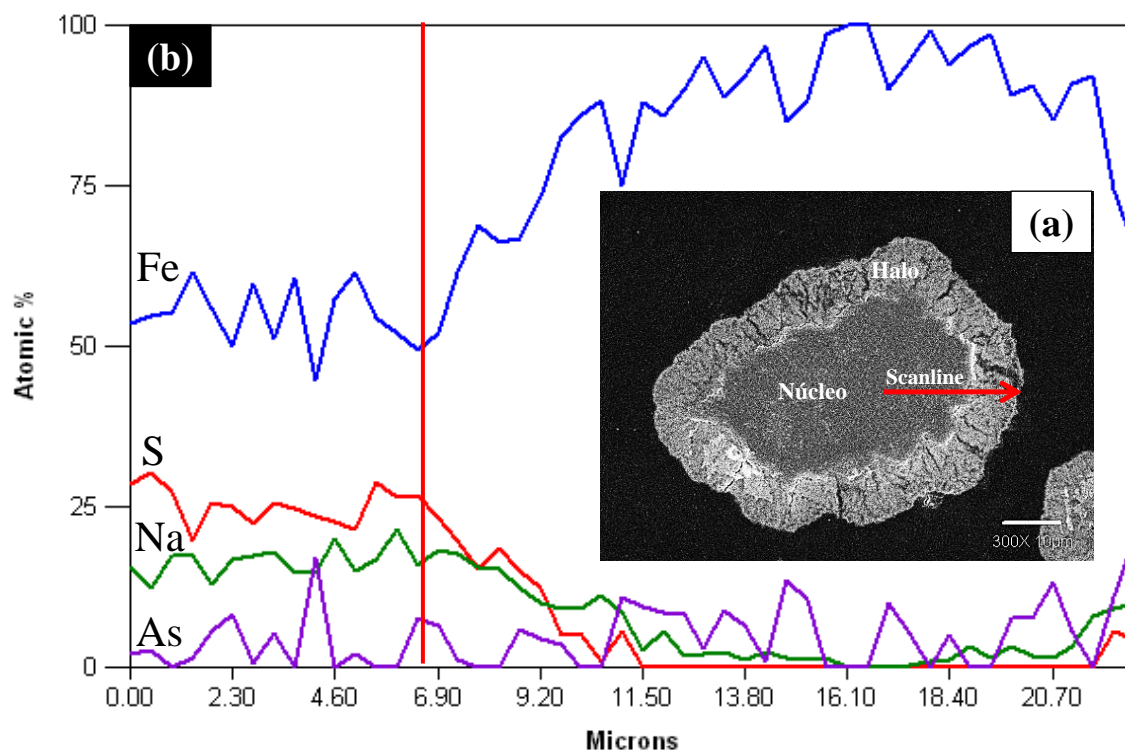


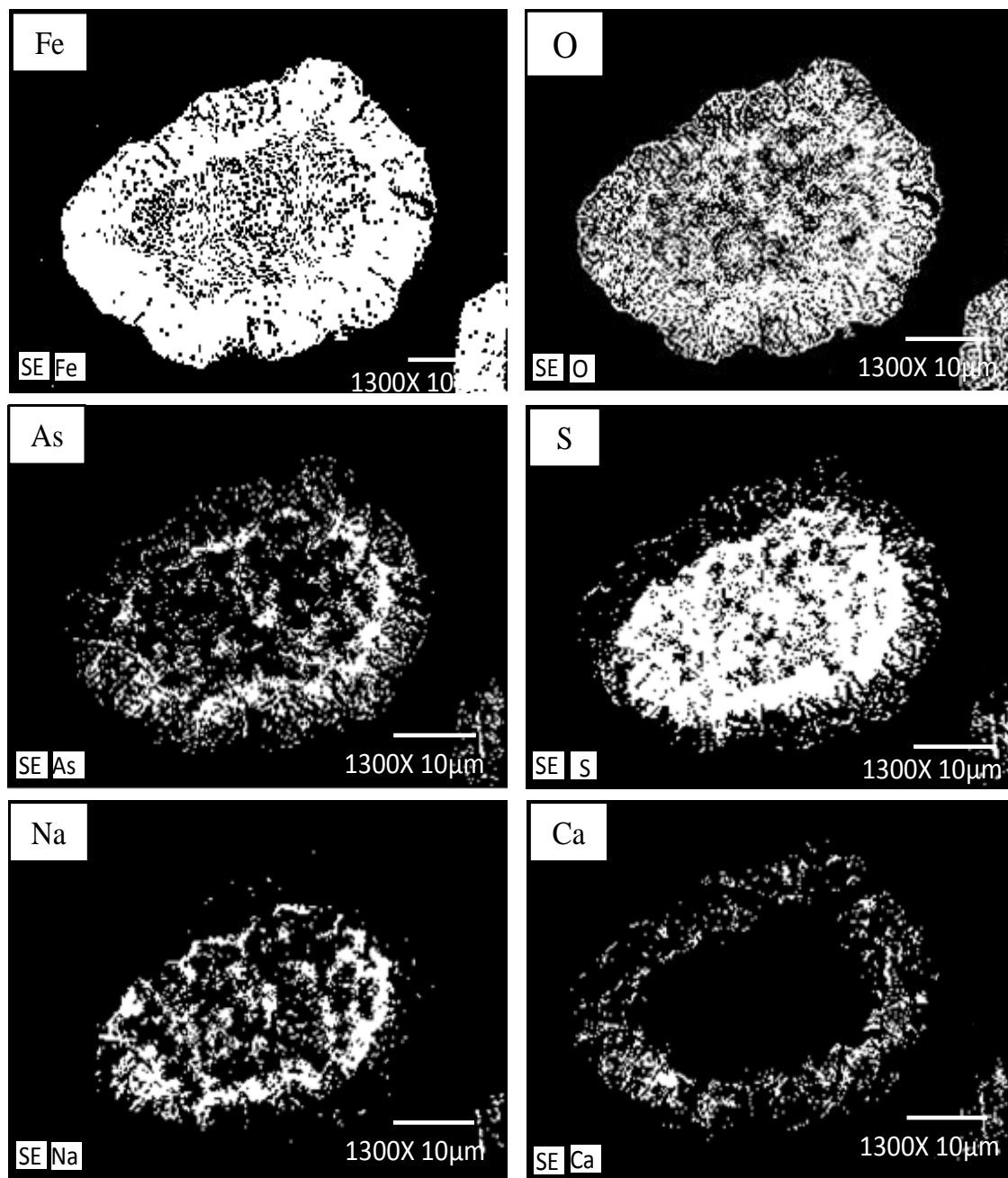
Figura 4.9 Espectros de rayos X de los sólidos residuales en medio NaOH y CaO a distintas temperaturas y a 5 h de reacción.

En la Figura 4.10a se muestra una partícula parcialmente descompuesta después 75 min de reacción en medio CaO en la cual es posible apreciar un comportamiento análogo a la

descomposición en medio NaOH (no obstante fue necesario un mayor tiempo de reacción), aunque una escasa carbonatación es detectada en la descomposición como lo muestra el mapeo de los distintos elementos que forman la arsenojarosita de sodio (Figuras 4.9 y 4.11), inclusive a bajas temperaturas de reacción como lo revela los análisis de DRX. Del mismo modo que en medio NaOH, no se detectó As en los análisis de espectrometría de absorción atómica, lo que indica que este elemento no difunde hacia la solución, y este hecho nuevamente queda confirmado observando la Figura 4.10b, que corresponde a un barrido lineal por rayos X de la partícula parcialmente descompuesta donde se puede apreciar que el As está presente a lo largo de toda la partícula.



**Figura 4.10** (a) Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de arsenojarosita de sodio en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{pH}$  12.44,  $30^\circ\text{C}$ ,  $38\ \mu\text{m}$ , 75 min). (b) Barrido lineal por EDS de una partícula parcialmente descompuesta, desde el núcleo hacia la capa de cenizas.



**Figura 4.11** Mapeos de los distintos elementos que forman la arsenojarosita de sodio sobre una partícula parcialmente descompuesta ( $\text{CaO}$   $pH=12.44$ ,  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_p=38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM=750\text{ min}^{-1}$ ,  $75\text{ min}$  de reacción).

### 4.2.2 Etapa controlante

La descomposición se llevó a cabo con 0.2-0.3 g de arsenojarosita de sodio con tamaños de partícula de 38  $\mu\text{m}$ , 30 °C y con una concentración de  $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  y  $[\text{CaO}] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$  equivalente a  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.14 \text{ mol L}^{-1}$ . El seguimiento de la reacciones se llevó a cabo determinando azufre por emisión por plasma de inducción acoplada, sodio por espectroscopia de absorción atómica y también determinando sulfato por medio de gravimetría como sulfato de bario. Los datos de conversión y tiempo para ambos medios de reacción son mostrados en la Tabla 4.4 y 4.5. Con estos datos se construyen las curvas de descomposición mostradas en la Figura 4.12, para ambos medios de reacción es posible observar un período de inducción, un período de conversión progresiva y una zona de estabilización. Durante el período de inducción, el color y morfología de los sólidos permanece sin cambios y sólo trazas de iones sodio y sulfato fueron encontradas en la solución. El final del período de inducción se identificó con un cambio de color en las partículas, pasando de amarillo a naranja, con lo que las concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  aumentaron progresivamente (período de conversión progresiva) hasta alcanzar el estado estacionario (zona de estabilización), lo que indicó el final del proceso de descomposición.

**Tabla 4.4** Fracción de S y  $\text{SO}_4^{2-}$  a diferentes tiempos de reacción (0.2 g de arsenojarosita de sodio, 38  $\mu\text{m}$ , 0.5 L NaOH/ 0.1 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}$  12.77, 30 °C).

S-ICP		$\text{SO}_4^{2-}$ -Gravimetría	
t (min)	$X_S$	t (min)	$X_{\text{SO}_4}$
0	0.000	0	0.000
2	0.110	1	0.034
4	0.361	3	0.216
6	0.652	5	0.494
8	0.798	7	0.71
10	0.894	9	0.843
12	0.977	12	0.966
14	0.999	15	0.993
20	1.000	20	1.000



**Tabla 4.5** Fracción de Na, S y  $\text{SO}_4^{2-}$  a diferentes tiempos de reacción (0.3 g de arsenojorosita de sodio, 38  $\mu\text{m}$ , 0.5 L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / 0.14 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}$  12.44, 30 °C, 500  $\text{min}^{-1}$ ).

S-ICP		Na-EAA		$\text{SO}_4^{2-}$ -Gravimetría	
t (min)	$X_S$	t (min)	$X_{\text{Na}}$	t (min)	$X_{\text{SO}_4}$
0	0.000	0	0.000	0	0.000
10	0.000	10	0.014	30	0.030
20	0.002	20	0.000	60	0.171
30	0.009	30	0.023	90	0.502
40	0.028	50	0.096	120	0.721
50	0.055	60	0.210	150	0.868
60	0.135	70	0.311	180	1.000
70	0.237	80	0.405	200	1.001
80	0.380	90	0.520	-	-
90	0.485	110	0.677	-	-
100	0.572	120	0.746	-	-
110	0.668	140	0.838	-	-
120	0.715	160	0.917	-	-
140	0.819	180	1.000	-	-
150	0.869	200	1.000	-	-
160	0.941	-	-	-	-
190	1.000	-	-	-	-

Las Figura 4.13 muestra los difractogramas de los residuos correspondientes a los datos en las Tablas 4.4 y 4.5, incluidos periodos de tiempo después de la descomposición total. Puede ser notado que mientras la concentración de  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  aumentan progresivamente las intensidades de reflexión de la arsenojorosita de sodio original disminuyen gradualmente hasta desaparecer coincidiendo con los resultados mostrados en la Figura 4.12. Los residuos sólidos son amorfos y no evolucionan a nuevas fases cristalinas bajo las condiciones de descomposición aquí estudiadas.



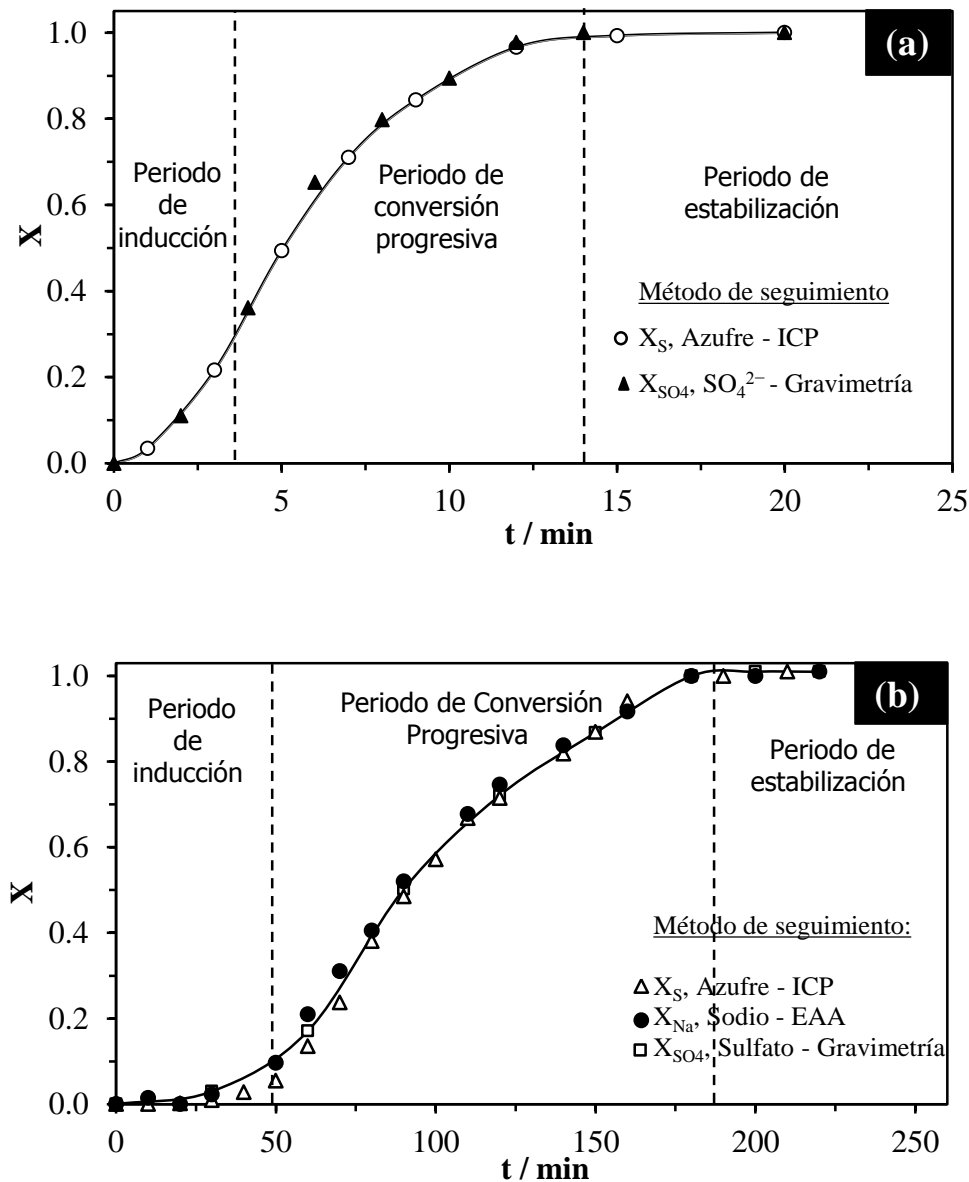


Figura 4.12 (a) Curva de descomposición en medio NaOH,  $pH = 12.87$ ,  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_p = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 750\text{ min}^{-1}$ ; (b) Curva de descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio CaO ( $pH = 12.44$ ,  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_p = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 750\text{ min}^{-1}$ ).





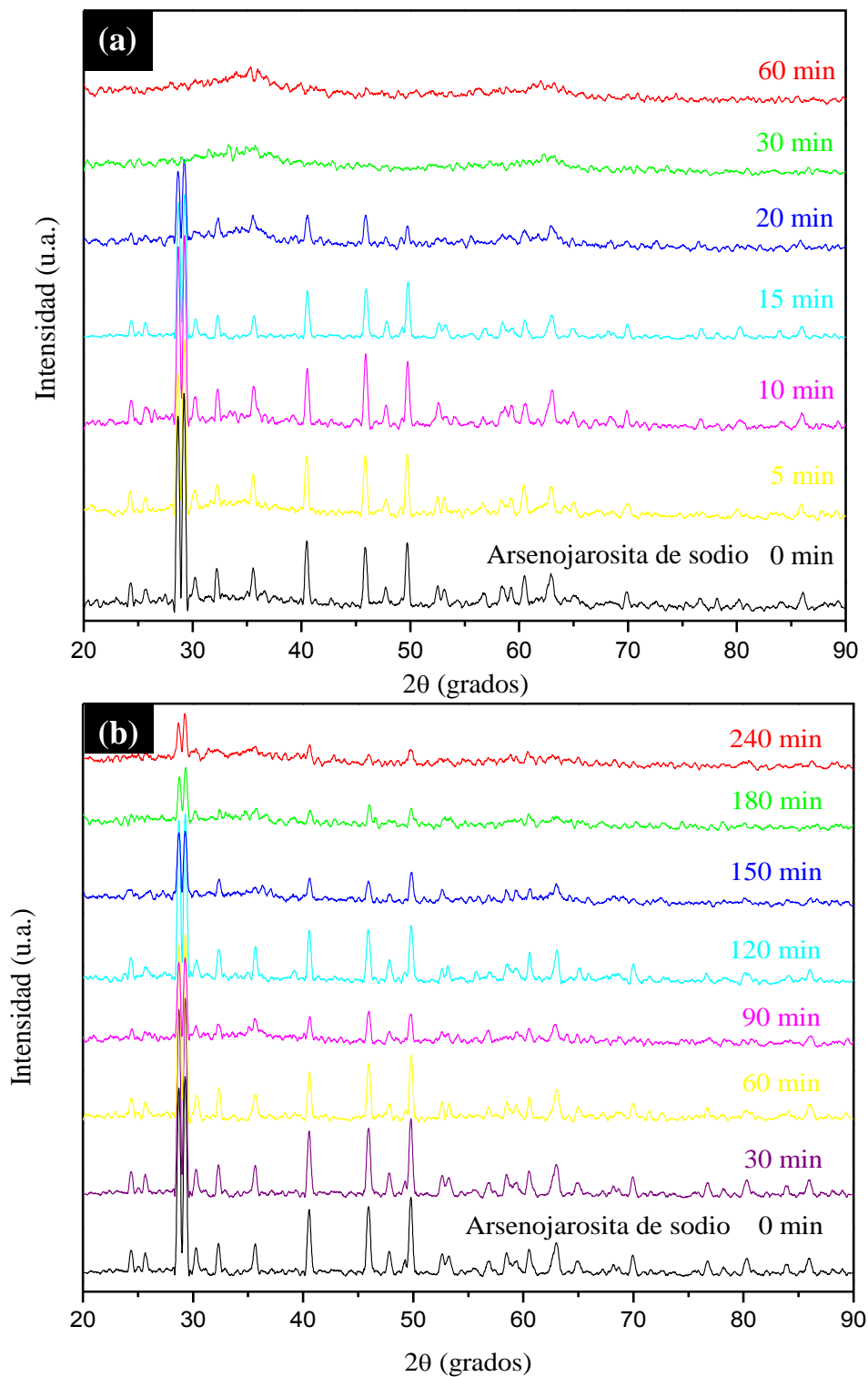


Figura 4.13 Difractogramas de los productos de reacción a diferentes tiempos de reacción: (a) medio NaOH; (b) medio CaO.

La etapa controlante en una reacción heterogénea es aquella que presente mayor resistencia. En el modelo cinético de núcleo decreciente para partículas esféricas, dos etapas pueden ser lentas: la difusión a través de la capa de cenizas (halo) o la reacción química en la interfase del núcleo sin reaccionar y el halo de cenizas como ya se había mencionado en el apartado 1.3. Cuando la difusión a través de la capa de cenizas es lenta, la ecuación cinética que describe el proceso puede expresarse como sigue:

$$f_1 = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_{exp}t \quad (56)$$

por el contrario, si la velocidad de la reacción química es lenta comparada con la velocidad de transporte de materia, la ecuación cinética es la siguiente:

$$f_2 = 1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t \quad (57)$$

En ambas ecuaciones,  $X$  es la fracción de arsenojarosita de sodio descompuesta,  $k_{exp}$  es la constante experimental de velocidad y  $t$  es el tiempo. Para la comprobación de cualquiera de las dos ecuaciones se realiza un experimento a  $[OH^-]$ ,  $T$  y  $d_0$  constantes y se determina la conversión a diferentes tiempos. Una representación de  $f_1$  o  $f_2$  contra el tiempo debe ser lineal, la pendiente es  $k_{exp}$  y la intersección con el eje  $t$  es el tiempo de inducción ( $\theta$ ) que representa la duración del período de inducción. En las Tablas 4.6 y 4.7 se muestran los resultados obtenidos de la cinética de descomposición a las condiciones antes mencionadas. Se presentan los tiempos de muestreo ( $t$ ), las fracciones en peso de sodio o azufre en la solución,  $X$  (de acuerdo al medio de reacción), las dos columnas siguientes corresponden a la evaluación de las ecuaciones de control de la velocidad del modelo cinético de núcleo decreciente (control químico y control difusivo respectivamente). La Figura 4.14 corresponde a la evaluación de las ecuaciones 55 y 56 para ambos medios de reacción. Como puede observarse en ambas gráficas, la ecuación 3 correspondiente a un control químico se ajusta mucho mejor al requerimiento lineal. Por lo tanto, es aceptado el modelo de núcleo decreciente con control químico, para describir el proceso de descomposición alcalina de la arsenojarosita de sodio después del período de inducción.



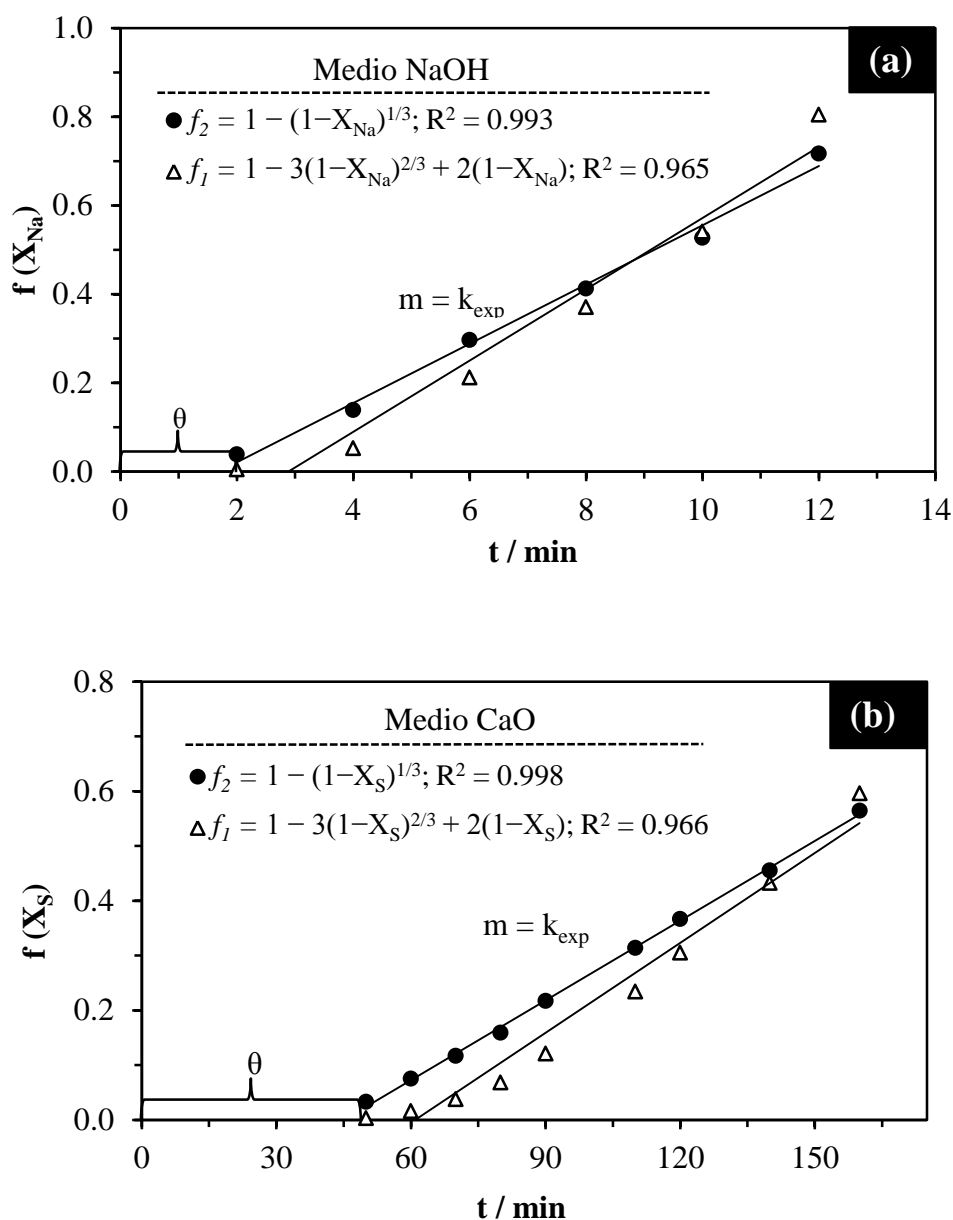
**Tabla 4.6** Evaluación de las ecuaciones de control de la velocidad del modelo de núcleo decreciente en la descomposición en medio NaOH. Las letras en negrita indican el periodo de conversión progresiva.

Medio	t (min)	X <sub>S</sub>	Control Químico $1-(1-X_S)^{1/3}$	Control Difusivo $1-3(1-X_S)^{2/3}+2(1-X_S)$
NaOH	0	0.000	0.000	0.000
	2	<b>0.111</b>	<b>0.038</b>	<b>0.004</b>
	4	<b>0.361</b>	<b>0.139</b>	<b>0.052</b>
	6	<b>0.652</b>	<b>0.297</b>	<b>0.212</b>
	8	<b>0.798</b>	<b>0.413</b>	<b>0.371</b>
	10	<b>0.894</b>	<b>0.527</b>	<b>0.540</b>
	12	<b>0.977</b>	<b>0.717</b>	<b>0.805</b>
	14	1.000	0.975	0.998
	20	1.000	1.000	1.000
			$R^2 = 0.993$	$R^2 = 0.965$

**Tabla 4.7** Evaluación de las ecuaciones de control de la velocidad del modelo de núcleo decreciente en la descomposición en medio CaO.

Medio	t (min)	X <sub>Na</sub>	Control Químico $1-(1-X_{Na})^{1/3}$	Control Difusivo $1-3(1-X_{Na})^{2/3} + 2(1-X_{Na})$
CaO	0	0.000	0.000	0.000
	10	0.014	0.005	0.000
	20	0.000	0.000	0.000
	30	0.023	0.008	0.000
	50	<b>0.096</b>	<b>0.033</b>	<b>0.003</b>
	60	<b>0.210</b>	<b>0.075</b>	<b>0.016</b>
	70	<b>0.311</b>	<b>0.117</b>	<b>0.038</b>
	80	<b>0.405</b>	<b>0.159</b>	<b>0.068</b>
	90	<b>0.520</b>	<b>0.217</b>	<b>0.121</b>
	110	<b>0.677</b>	<b>0.314</b>	<b>0.234</b>
	120	<b>0.746</b>	<b>0.367</b>	<b>0.305</b>
	140	<b>0.838</b>	<b>0.455</b>	<b>0.433</b>
	160	<b>0.917</b>	<b>0.564</b>	<b>0.596</b>
	180	1.000	1.000	1.000
	200	1.000	1.000	1.000
			$R^2 = 0.998$	$R^2 = 0.966$





**Figura 4.14** Evaluación de las ecuaciones 56 y 57, correspondientes al control por transporte de materia y control químico respectivamente;  $X_s$ ,  $X_w$  es la fracción de azufre y sodio en solución. (a) NaOH,  $pH = 12.87$ ,  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500\text{ min}^{-1}$ ; (b) CaO,  $pH = 12.44$ ,  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500\text{ min}^{-1}$ .

Por lo tanto, la constante experimental de velocidad de reacción para un control químico puede definirse como sigue:

$$k_{exp} = \frac{2V_m k_q C_A^n}{d_0} \quad (58)$$

donde  $V_m$  es el volumen molar,  $k_q$  es la constante química de velocidad de reacción,  $C_A$  es la concentración del reactante,  $n$  es el orden de reacción y  $d_0$  es el diámetro inicial de la partícula en  $\mu\text{m}$ . El volumen molar es obtenido mediante el peso molecular del compuesto ( $459.3 \text{ g mol}^{-1}$ ) y la densidad calculada, resultando  $V_m = 162.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .



### 4.3 CINÉTICA QUÍMICA: DESCOMPOSICIÓN EN MEDIO NaOH

Para el estudio cinético se evaluó el efecto que tienen sobre la velocidad de reacción las siguientes variables:

- Efecto de la concentración de NaOH.
- Efecto de la temperatura.
- Efecto del tamaño de partícula.
- Efecto de la velocidad de agitación.

Todos los experimentos realizaron en un volumen de reacción de 0.5 L con una velocidad de agitación de  $500 \text{ min}^{-1}$ , excepto para el efecto velocidad de agitación y siendo la concentración de arsenojarosita de sodio  $0.2 \text{ g L}^{-1}$ .



### 4.3.1 Efecto concentración de NaOH

Para el estudio de esta variable en la descomposición alcalina de la arsenojarosita de sodio, la temperatura, el tamaño de partícula y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes variando la concentración de NaOH de acuerdo a las siguientes condiciones experimentales:

- Concentración de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ ): **0.1, 0.03, 0.01, 0.0066, 0.0033 0.002, 0.001, 0.0005**
- Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): **30**
- Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ): **38** (malla No. 400 de serie Tyler)
- Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ) **500**

Para las primeras 5 concentraciones fueron obtenidas por pesada directa de NaOH; las dos últimas se realizaron diluciones de una solución  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH para evitar errores de pesada. Todas las soluciones fueron aforadas a 500 mL con agua desionizada. La concentración exacta de  $\text{OH}^{-}$  en solución fue determinada a través del *pH* de la solución que se mantuvo constante a lo largo de cada experimento adicionando volúmenes controlados de una solución  $2 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH y mediante la constante del producto iónico del agua, tal como se había indicado anteriormente. El seguimiento de la reacción se realizó determinando S por ICP.

Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 4.8-4.15; gráficamente en las Figuras 4.15-4.22. Nótese claramente como los datos experimentales obtenidos se ajustan al requerimiento lineal de la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico representada en la ecuación 48 para el periodo de conversión progresiva. Observando los resultados de las constantes de velocidad de reacción  $k_{exp}$  obtenidas, la velocidad de reacción aumenta conforme la concentración de  $\text{OH}^{-}$  crece; ocurriendo lo contrario con el tiempo de inducción  $\theta$ , que disminuye gradualmente conforme aumenta la concentración de  $\text{OH}^{-}$ .



Efecto concentración:  $[NaOH] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.8 Efecto concentración NaOH:  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$

$t \text{ (min)}$	Fración peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.111	0.038
4	0.361	0.139
6	0.652	0.297
8	0.798	0.413
10	0.894	0.527
12	0.977	0.717
14	1.000	0.975
20	1.000	1.000

$pH = 12.87$   $k_{exp} \text{ (min)} = 0.0667$   
 $\theta \text{ (min)} = 1.97$   $R^2 = 0.993$

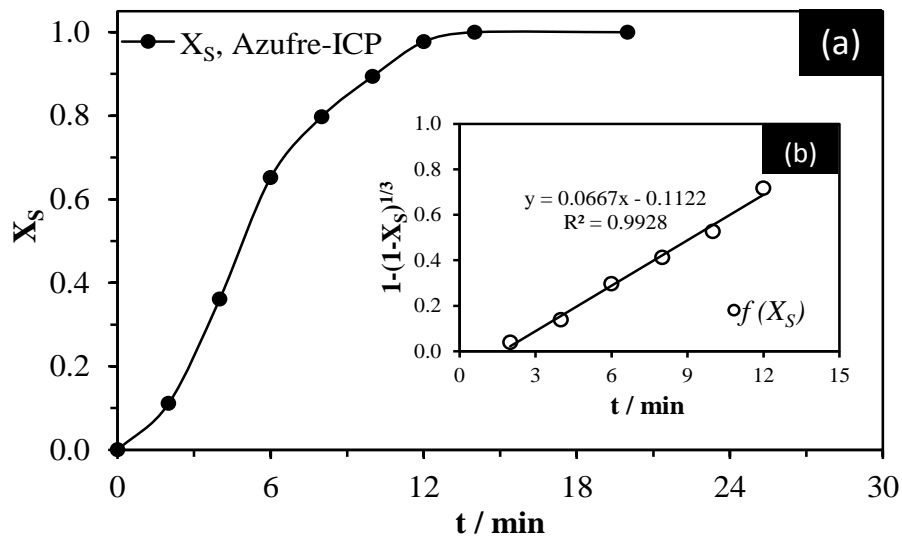


Figura 4.15 Curva de descomposición, NaOH:  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).





Efecto concentración:  $[NaOH] = 0.03 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.9 Efecto concentración NaOH:  $0.03 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fración peso ( $X_S$ )	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	0.027	0.009
6	0.073	0.025
9	<b>0.154</b>	<b>0.054</b>
12	<b>0.295</b>	<b>0.110</b>
15	<b>0.459</b>	<b>0.185</b>
18	<b>0.608</b>	<b>0.268</b>
24	<b>0.802</b>	<b>0.417</b>
27	<b>0.869</b>	<b>0.493</b>
30	<b>0.927</b>	<b>0.583</b>
35	<b>0.961</b>	<b>0.660</b>
40	1.000	1.000

---

$pH = 12.33$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0244$   
 $\theta (\text{min}) = 7.32$   $R^2 = 0.996$

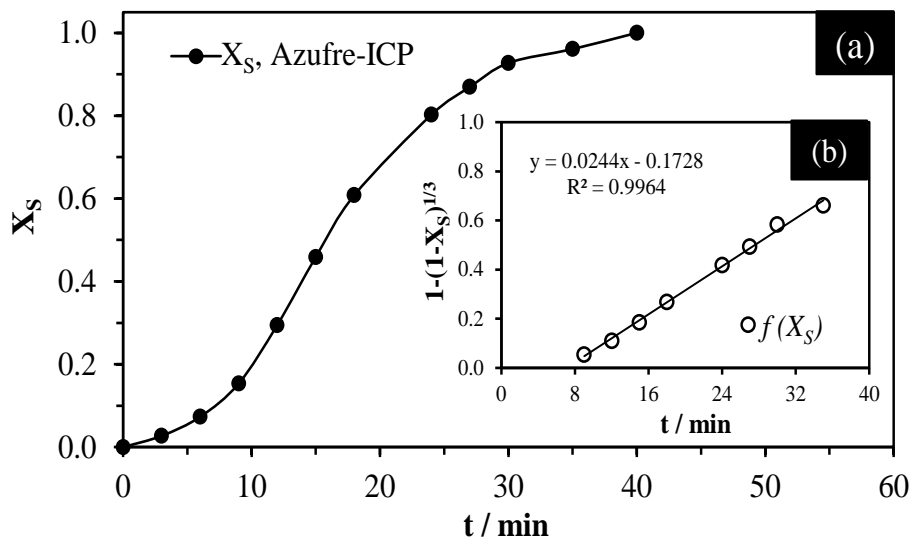


Figura 4.16 (a) Curva de descomposición, NaOH:  $0.03 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[NaOH] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.10 Efecto concentración NaOH:  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_s$	Modelo $1-(1-X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
6	0.011	0.004
12	0.044	0.015
18	0.069	0.024
<b>27</b>	<b>0.179</b>	<b>0.064</b>
<b>30</b>	<b>0.246</b>	<b>0.090</b>
<b>35</b>	<b>0.353</b>	<b>0.135</b>
<b>40</b>	<b>0.490</b>	<b>0.201</b>
<b>50</b>	<b>0.686</b>	<b>0.321</b>
<b>60</b>	<b>0.841</b>	<b>0.458</b>
<b>70</b>	<b>0.925</b>	<b>0.579</b>
90	0.969	0.686
100	1.000	1.000

$pH = 11.91$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.012$   
 $\theta (\text{min}) = 22.94$   $R^2 = 0.998$

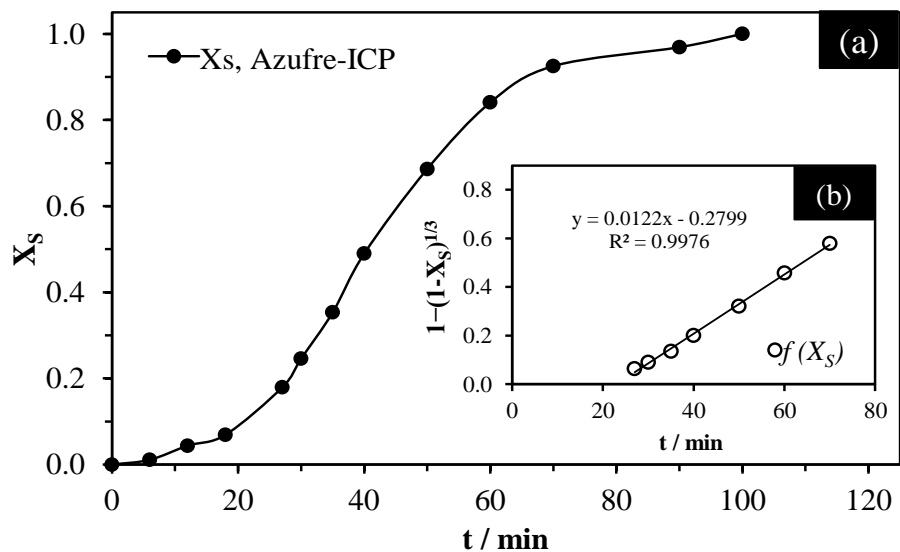


Figura 4.17 (a) Curva de descomposición, NaOH:  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[NaOH] = 0.0066 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.11 Efecto concentración NaOH:  $0.0066 \text{ mol L}^{-1}$

<b>t (min)</b>	<b>Fración peso <math>X_s</math></b>	<b>Modelo <math>1-(1-X_s)^{1/3}</math></b>
0	0.000	0.0000
20	0.029	0.0099
36	0.082	0.0281
48	0.143	0.0503
<b>60</b>	<b>0.250</b>	<b>0.0915</b>
<b>70</b>	<b>0.354</b>	<b>0.1354</b>
<b>80</b>	<b>0.473</b>	<b>0.1923</b>
<b>90</b>	<b>0.606</b>	<b>0.2671</b>
<b>100</b>	<b>0.717</b>	<b>0.3436</b>
<b>110</b>	<b>0.798</b>	<b>0.4132</b>
<b>120</b>	<b>0.878</b>	<b>0.5035</b>
140	0.979	0.7234
150	1.000	1.0106

---

$pH = 11.61$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0069$

$\theta (\text{min}) = 51.53$   $R^2 = 0.991$

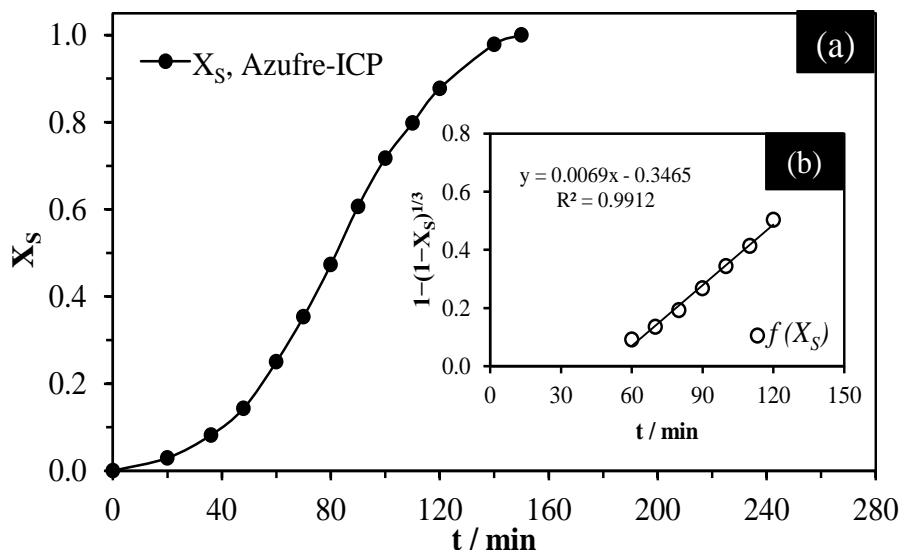


Figura 4.18 (a) Curva de descomposición, NaOH:  $0.0066 \text{ mol L}^{-1}$ . (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[NaOH] = 0.0033 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.12 Efecto concentración NaOH:  $0.0033 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fración peso $X_s$	Modelo $1-(1-X_s)^{1/3}$
0	0.00	0.00
24	0.02	0.01
48	0.06	0.02
70	0.13	0.05
<b>90</b>	<b>0.24</b>	<b>0.09</b>
<b>110</b>	<b>0.43</b>	<b>0.17</b>
<b>120</b>	<b>0.55</b>	<b>0.24</b>
<b>130</b>	<b>0.65</b>	<b>0.29</b>
<b>140</b>	<b>0.74</b>	<b>0.36</b>
<b>150</b>	<b>0.81</b>	<b>0.43</b>
<b>170</b>	<b>0.90</b>	<b>0.53</b>
200	1.00	1.00
220	1.01	1.21

$pH = 11.42$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0057$   
 $\theta (\text{min}) = 78.07$   $R^2 = 0.995$

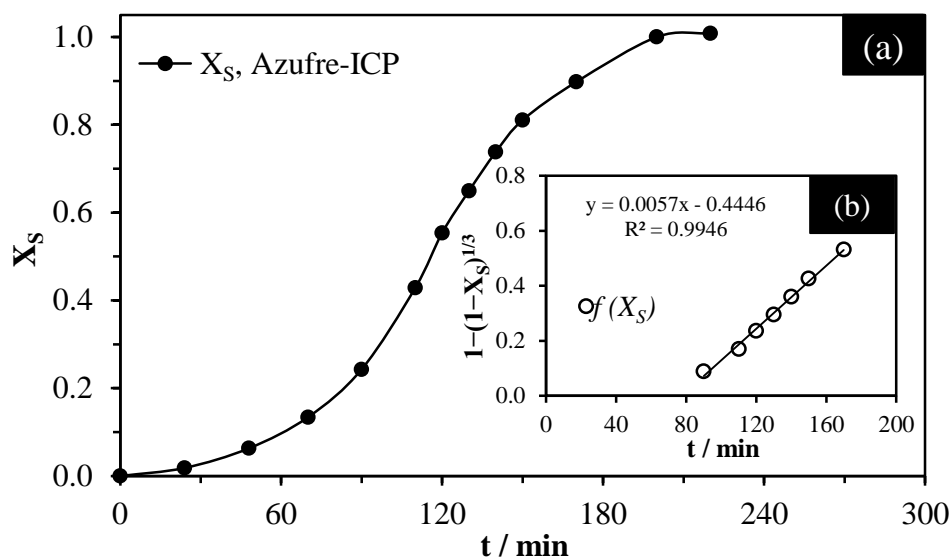


Figura 4.19 (a) Curva de descomposición, NaOH:  $0.0033 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[NaOH] = 0.0022 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.13 Efecto concentración NaOH:  $0.0022 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
16	0.012	0.004
40	0.024	0.008
72	0.066	0.022
110	0.133	0.047
140	0.230	0.083
<b>170</b>	<b>0.388</b>	<b>0.151</b>
<b>185</b>	<b>0.547</b>	<b>0.232</b>
<b>200</b>	<b>0.681</b>	<b>0.317</b>
<b>220</b>	<b>0.811</b>	<b>0.426</b>
<b>240</b>	<b>0.917</b>	<b>0.565</b>
260	1.000	1.000
280	1.002	1.124
$pH = 11.29$		$k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0059$
$\theta (\text{min}) = 44.00$		$R^2 = 0.997$

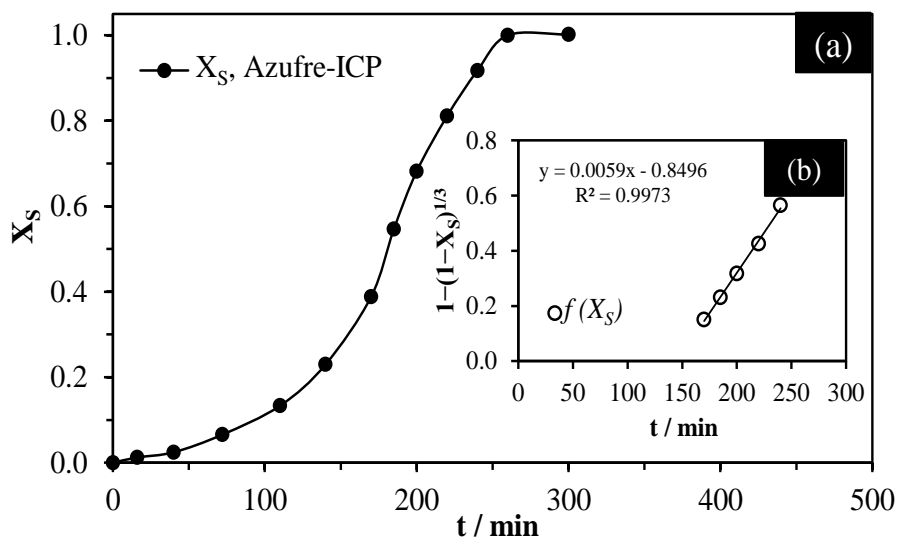


Figura 4.20 (a) Curva de descomposición, NaOH:  $0.0022 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[NaOH] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.14 Efecto concentración NaOH:  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.015	0.005
60	0.051	0.017
100	0.136	0.048
130	0.220	0.080
160	0.324	0.122
<b>190</b>	<b>0.464</b>	<b>0.187</b>
<b>205</b>	<b>0.575</b>	<b>0.248</b>
<b>220</b>	<b>0.686</b>	<b>0.321</b>
<b>235</b>	<b>0.818</b>	<b>0.433</b>
<b>250</b>	<b>0.899</b>	<b>0.534</b>
<b>275</b>	<b>0.960</b>	<b>0.657</b>
300	1.000	1.061

$pH = 11.04$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0058$   
 $\theta (\text{min}) = 159.4$   $R^2 = 0.992$

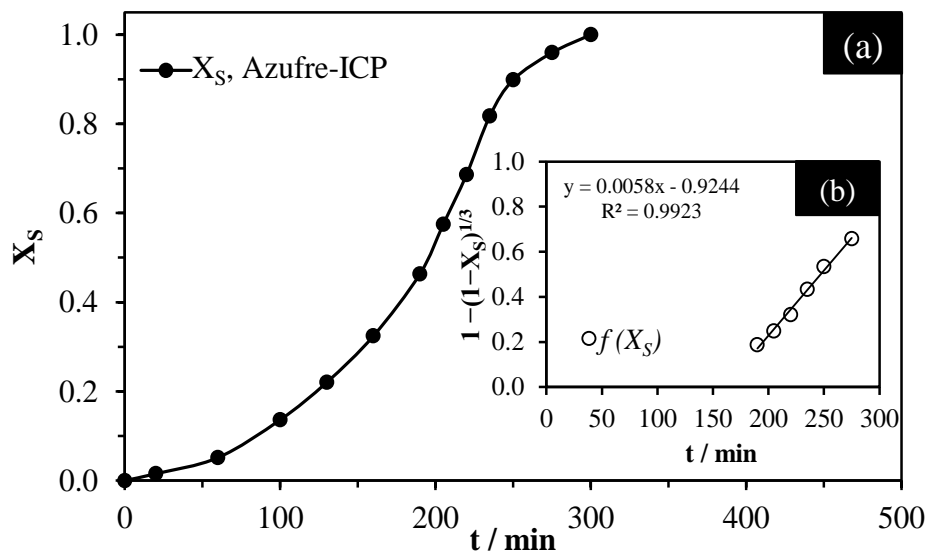


Figura 4.21 (a) Curva de descomposición, NaOH:  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$ . (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[\text{NaOH}] = 0.00055 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.15 Efecto concentración NaOH:  $0.00055 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fración peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
40	0.018	0.006
120	0.080	0.027
200	0.161	0.057
280	0.318	0.120
330	0.432	0.172
360	0.518	0.216
390	0.597	0.262
420	0.675	0.313
<b>450</b>	<b>0.751</b>	<b>0.371</b>
<b>480</b>	<b>0.877</b>	<b>0.503</b>
<b>500</b>	<b>0.952</b>	<b>0.637</b>
<b>530</b>	<b>0.989</b>	<b>0.777</b>
<b>560</b>	<b>1.000</b>	<b>1.000</b>
590	1.005	1.166

---

$pH = 10.63$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0057$   
 $\theta (\text{min}) = 387.1$   $R^2 = 0.991$

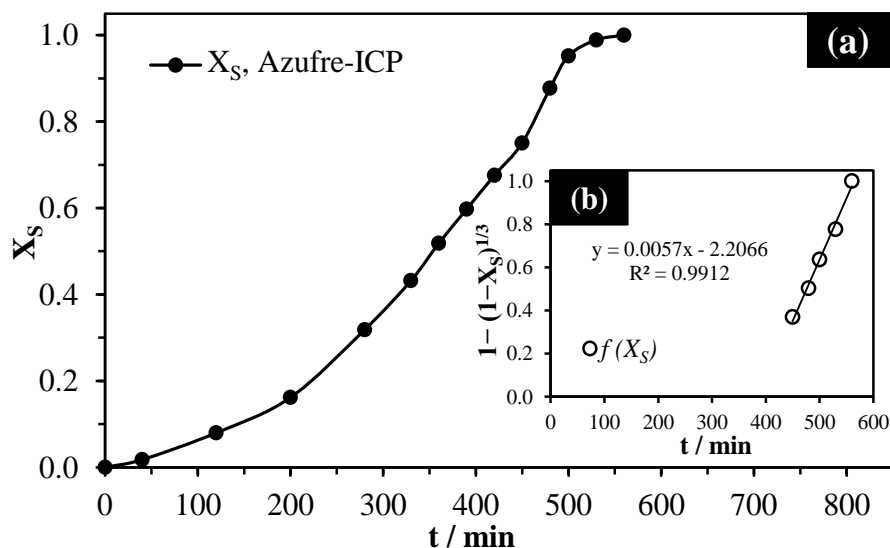


Figura 4.22 (a) Curva de descomposición, NaOH:  $0.00055 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



### 4.3.2 Efecto temperatura

Para el estudio de este factor se mantuvieron constantes la concentración de NaOH, el tamaño de partícula y variando la temperatura según las siguientes condiciones experimentales:

- Temperatura (°C): **20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60**
- Concentración de NaOH (mol L<sup>-1</sup>): **0.1**
- Tamaño de partícula (µm): **38** (malla No. 400 de la serie de Tyler)
- Velocidad de agitación (min<sup>-1</sup>): **500**

Los resultados experimentales son mostrados en las Tablas 4.16-4.24 y en las Figuras 4.23-, 4.31. En estas figuras puede apreciarse que los datos se ajustan bien a la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico. Al igual que en el estudio del efecto anterior, la constante de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) y el tiempo de inducción ( $\theta$ ) son calculados mediante regresión lineal.

De las gráficas se desprende que conforme la temperatura aumenta, también el valor de la constante experimental aumenta de una manera significativa; ocurriendo lo contrario para el tiempo de inducción que disminuye drásticamente conforme la temperatura aumenta, llegando casi a desaparecer después de los 50 °C.





Efecto temperatura:  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.16 Efecto temperatura:  $20\text{ }^\circ\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.00	0.00
3	0.03	0.01
<b>6</b>	<b>0.12</b>	<b>0.04</b>
<b>9</b>	<b>0.28</b>	<b>0.10</b>
<b>12</b>	<b>0.45</b>	<b>0.18</b>
<b>15</b>	<b>0.61</b>	<b>0.27</b>
<b>18</b>	<b>0.78</b>	<b>0.39</b>
<b>21</b>	<b>0.87</b>	<b>0.49</b>
<b>24</b>	<b>0.92</b>	<b>0.57</b>
27	0.96	0.67
30	1.00	0.97
33	1.00	0.90
36	1.01	1.20

---

$\text{pH} = 13.02$   $k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0305$   
 $\theta\text{ (min)} = 5.43$   $R^2 = 0.993$

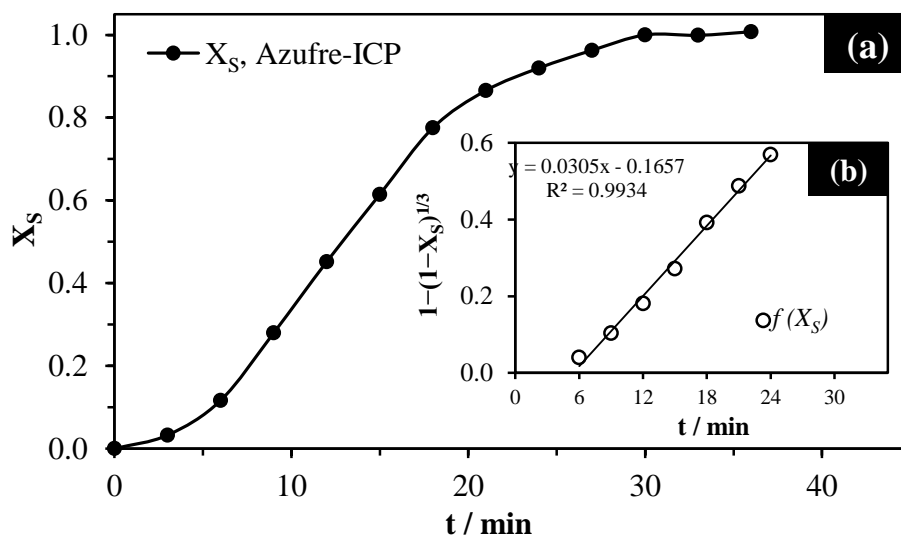


Figura 4.23 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.17 Efecto temperatura:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

t (min)	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	0.074	0.025
<b>6</b>	<b>0.240</b>	<b>0.087</b>
<b>9</b>	<b>0.578</b>	<b>0.250</b>
<b>12</b>	<b>0.815</b>	<b>0.430</b>
<b>15</b>	<b>0.934</b>	<b>0.596</b>
18	1.000	1.000
21	0.993	0.812
24	0.997	0.851

$\text{pH} = 12.97$   $k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0569$   
 $\theta (\text{min}) = 3.38$   $R^2 = 0.999$

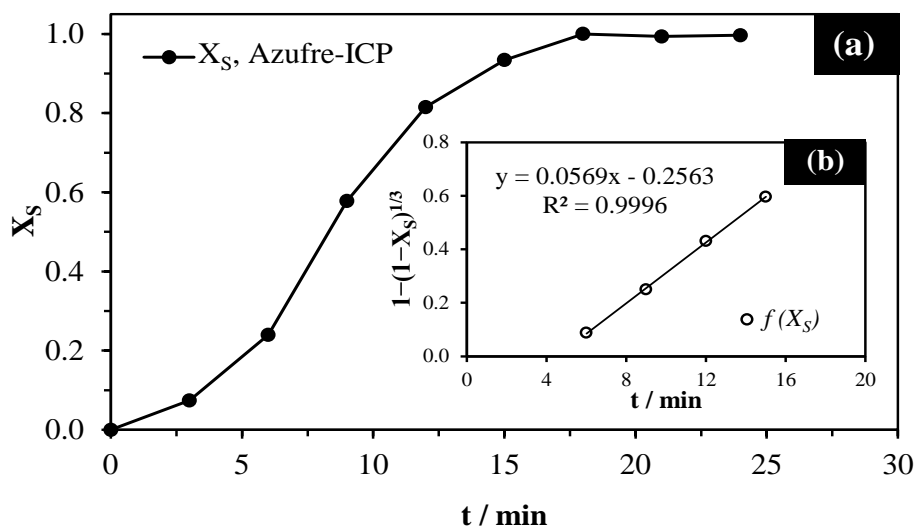


Figura 4.24 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.18 Efecto temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	<b>0.111</b>	<b>0.038</b>
4	<b>0.361</b>	<b>0.139</b>
6	<b>0.652</b>	<b>0.297</b>
8	<b>0.798</b>	<b>0.413</b>
10	<b>0.894</b>	<b>0.527</b>
12	<b>0.977</b>	<b>0.717</b>
14	1.000	0.975
20	1.000	1.000

---

$\text{pH} = 12.87$   $k_{\text{exp}}\text{ (min)} = 0.0667$

$\theta\text{ (min)} = 1.97$   $R^2 = 0.993$

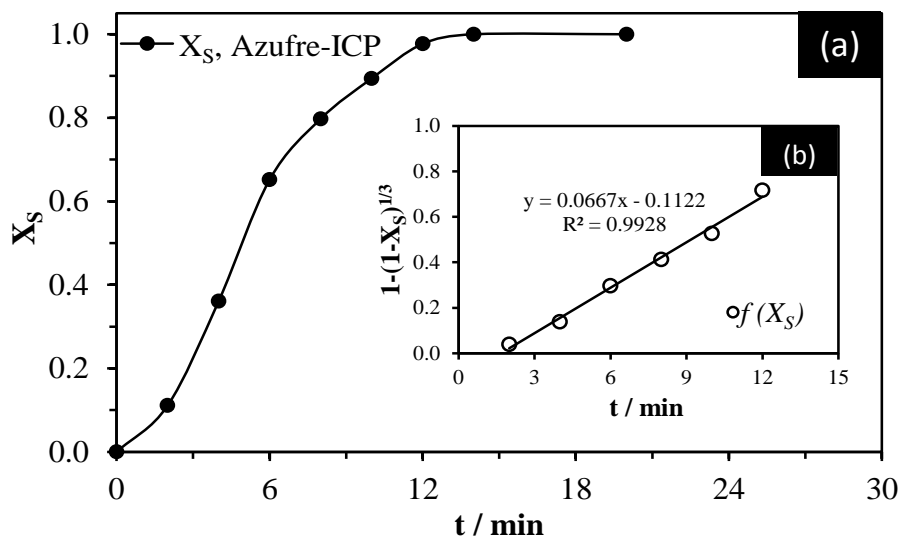


Figura 4.25 Curva de descomposición, efecto temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.19 Efecto temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	<b>0.122</b>	<b>0.042</b>
2	<b>0.341</b>	<b>0.130</b>
3	<b>0.546</b>	<b>0.232</b>
4	<b>0.718</b>	<b>0.344</b>
5	<b>0.815</b>	<b>0.430</b>
6	<b>0.881</b>	<b>0.509</b>
7	<b>0.946</b>	<b>0.623</b>
8	<b>0.976</b>	<b>0.710</b>
12	0.990	0.781
14	1.000	1.000
16	0.990	0.781

$pH = 12.61$   $k_{exp}\text{ (min}^{-1}) = 0.0959$

$\theta\text{ (min)} = 0.56$   $R^2 = 0.998$

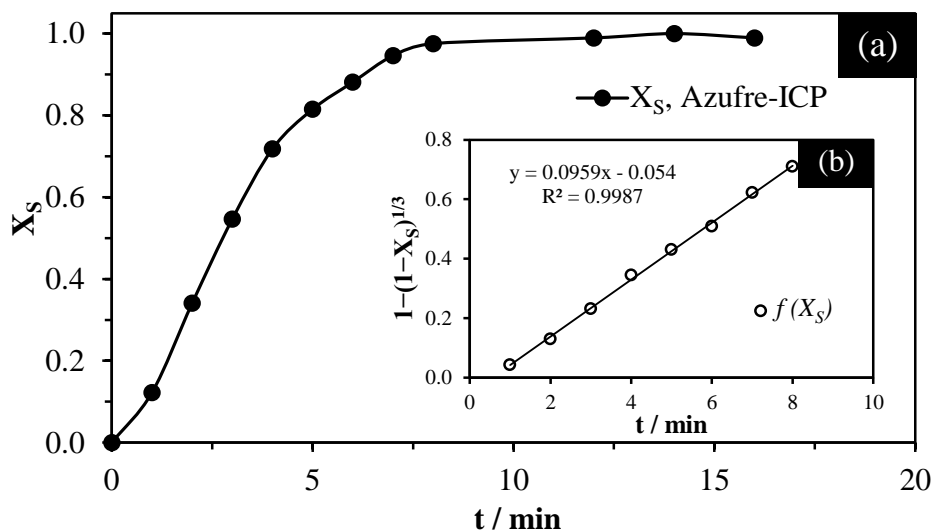


Figura 4.26 (a) Curva de descomposición: efecto temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.20 Efecto temperatura:  $40\text{ }^\circ\text{C}$

$t$ (min)	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	<b>0.145</b>	<b>0.051</b>
2	<b>0.449</b>	<b>0.180</b>
3	<b>0.665</b>	<b>0.305</b>
4	<b>0.836</b>	<b>0.453</b>
5	<b>0.901</b>	<b>0.537</b>
6	<b>0.942</b>	<b>0.613</b>
7	1.000	1.023
8	0.999	0.900

---

$\text{pH} = 12.35$   $k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.1151$

$\theta (\text{min}) = 0.40$   $R^2 = 0.997$

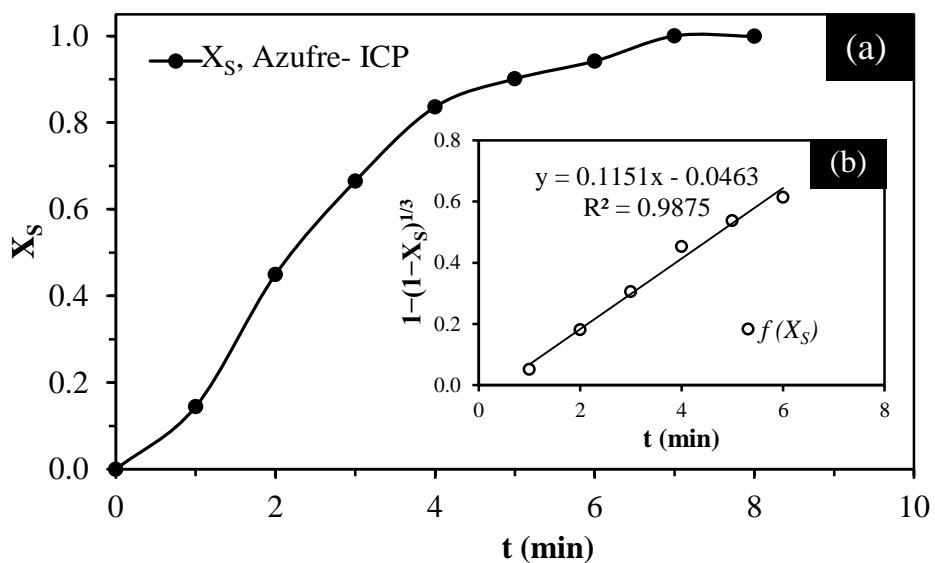


Figura 4.27 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.21 Efecto temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	<b>0.276</b>	<b>0.102</b>
2	<b>0.657</b>	<b>0.300</b>
3	<b>0.859</b>	<b>0.480</b>
3.5	<b>0.935</b>	<b>0.597</b>
4	0.987	0.764
5	1.000	0.968
6	0.977	0.716
7	0.977	0.716

---

$pH = 12.30$   $k_{exp}\text{ (min}^{-1}) = 0.1949$   
 $\theta\text{ (min)} = 0.19$   $R^2 = 0.998$

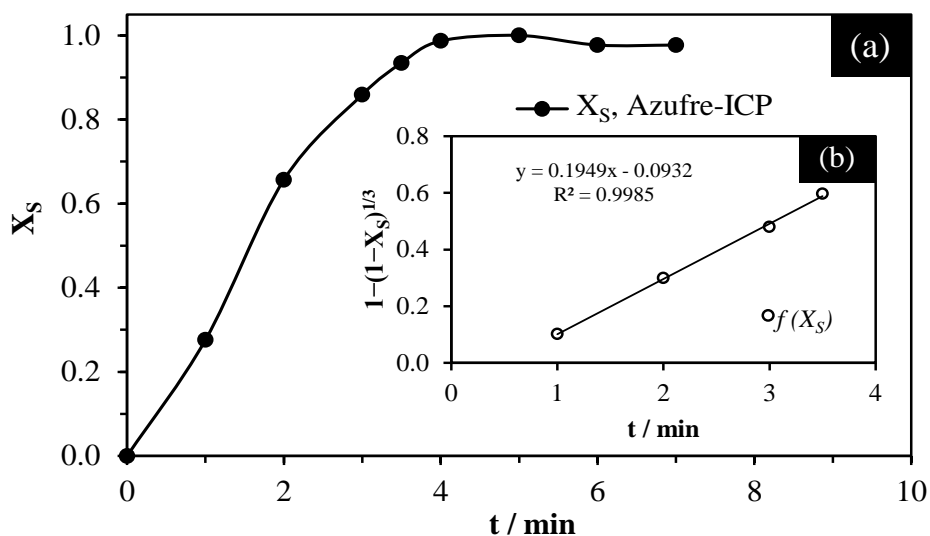


Figura 4.28 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.22 Efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t$ (min)	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0.0	0.000	0.000
<b>0.5</b>	<b>0.266</b>	<b>0.098</b>
<b>1.0</b>	<b>0.482</b>	<b>0.197</b>
<b>1.5</b>	<b>0.748</b>	<b>0.369</b>
<b>2.0</b>	<b>0.847</b>	<b>0.466</b>
<b>2.5</b>	<b>0.942</b>	<b>0.613</b>
<b>3.0</b>	<b>0.974</b>	<b>0.704</b>
<b>3.5</b>	<b>0.994</b>	<b>0.815</b>
4.0	1.000	1.006
4.5	0.998	0.874
5.0	0.990	0.785

---

$pH = 12.15$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.2436$   
 $\theta (\text{min}) = 0.087$   $R^2 = 0.994$

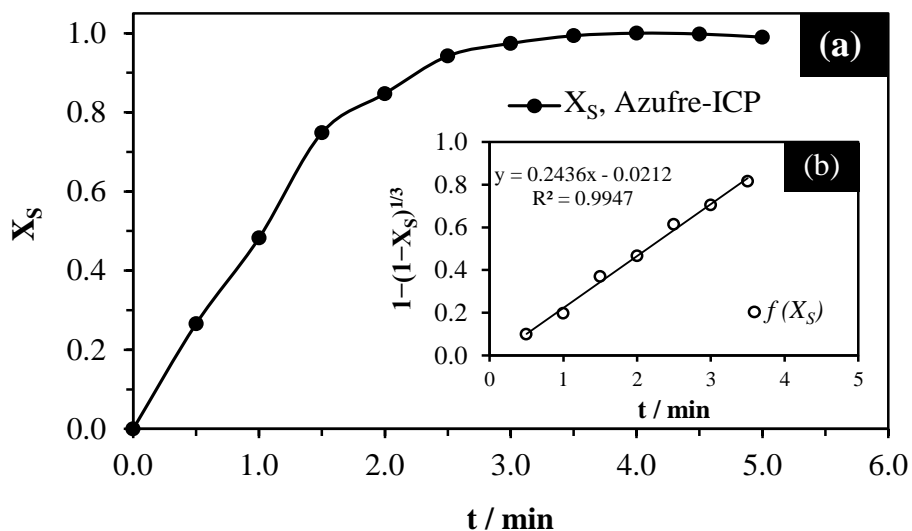


Figura 4.29 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.23 Efecto temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t$ (min)	Fración peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0.00	0.000	0.000
0.25	0.209	0.075
0.50	0.441	0.176
0.75	0.627	0.280
1.00	0.780	0.396
1.25	1.000	1.000
2.00	1.011	1.225
3.00	1.000	1.000
3.50	1.011	1.225
4.00	1.004	1.156

$\text{pH} = 12.01$   $k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.3992$   
 $\theta (\text{min}) = 0.035$   $R^2 = 0.994$

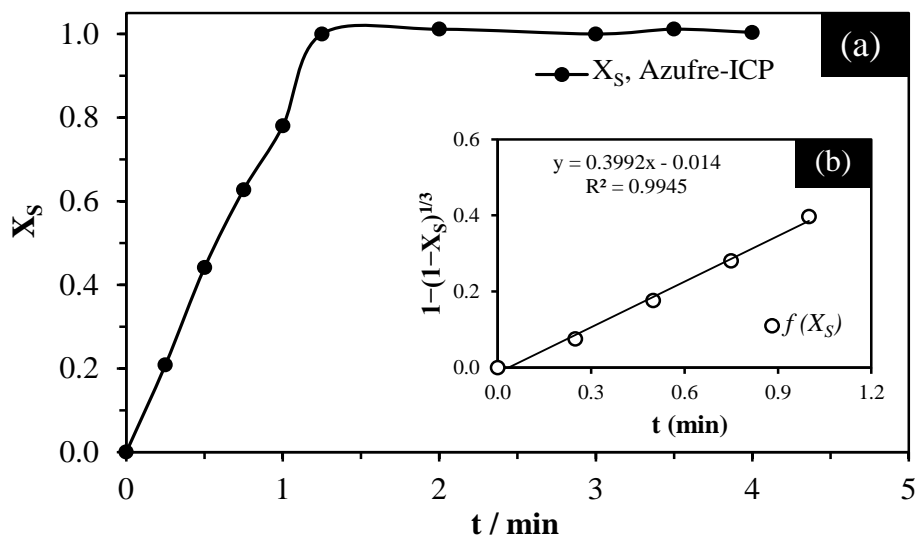


Figura 4.30 Curva de descomposición, efecto temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).





Efecto temperatura:  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.24 Efecto temperatura:  $60\text{ }^\circ\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0.00	0.000	0.000
<b>0.25</b>	<b>0.300</b>	<b>0.112</b>
<b>0.50</b>	<b>0.610</b>	<b>0.269</b>
<b>0.75</b>	<b>0.753</b>	<b>0.373</b>
<b>1.00</b>	<b>0.849</b>	<b>0.467</b>
<b>1.25</b>	<b>0.932</b>	<b>0.592</b>
<b>1.50</b>	<b>0.986</b>	<b>0.761</b>
<b>1.75</b>	<b>0.993</b>	<b>0.804</b>
2.00	1.000	1.019
2.50	1.002	1.136
3.00	0.991	0.795

$pH = 11.85$	$k_{exp}\text{ (min}^{-1}) = 0.4732$
$\theta\text{ (min)} = 0.017$	$R^2 = 0.993$

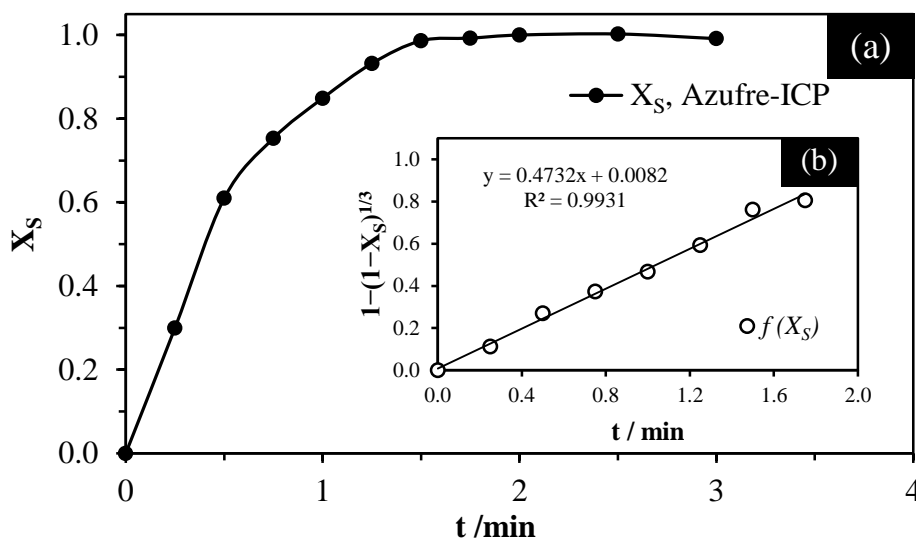


Figura 4.31 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



### 4.3.3 Efecto tamaño de partícula

El estudio del efecto tamaño de partícula se llevó cabo manteniendo constante la concentración de NaOH, la temperatura y la velocidad de agitación y variando el tamaño de las partículas ( $d_0$ ), de acuerdo a las siguientes condiciones experimentales:

- Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ): **75 , 53, 44, 38, 25**
- Concentración de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ ): **0.1**
- Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): **30**
- Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ): **500**

Los resultados experimentales son mostrados en las Tablas 4.25-4.29; y en las Figuras 4.32-4.36. El tipo de control es el mismo que en el estudio de los efectos anteriormente estudiados (concentración y temperatura). La constante experimental de reacción y el tiempo de inducción también son calculados y son mostrados en cada una de las Tablas.



Efecto Tamaño de partícula:  $d_0 = 75 \mu\text{m}$  (malla No. 200),  $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.25 Efecto tamaño de partícula: 75  $\mu\text{m}$

$t \text{ (min)}$	Fracción peso $X_s$	Modelo $1-(1-X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	<b>0.107</b>	<b>0.037</b>
6	<b>0.332</b>	<b>0.126</b>
9	<b>0.472</b>	<b>0.192</b>
12	<b>0.664</b>	<b>0.305</b>
15	<b>0.793</b>	<b>0.408</b>
18	<b>0.878</b>	<b>0.504</b>
21	0.956	0.646
24	0.993	0.813
27	1.002	1.118
30	1.000	1.000

---

$pH = 12.77$   $k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0314$   
 $\theta \text{ (min)} = 2.05$   $R^2 = 0.995$

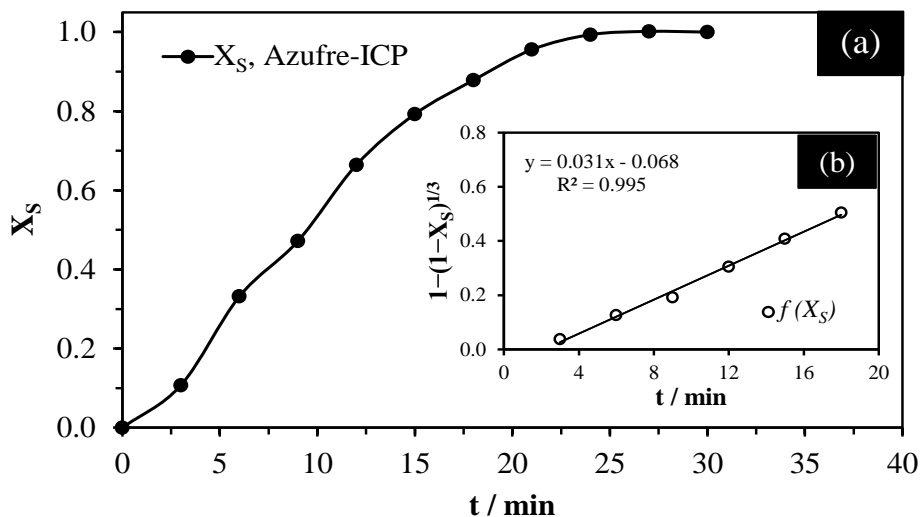


Figura 4.32 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 75  $\mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Tamaño de Partícula:  $d_0 = 53 \mu\text{m}$  (malla No. 270),  $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.26 Efecto tamaño de partícula:  $53 \mu\text{m}$

$t \text{ (min)}$	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	<b>0.133</b>	<b>0.046</b>
6	<b>0.417</b>	<b>0.165</b>
9	<b>0.627</b>	<b>0.280</b>
12	<b>0.827</b>	<b>0.442</b>
15	0.905	0.544
18	0.934	0.596
21	0.962	0.664
24	0.984	0.749
30	1.000	1.000

$\text{pH} = 12.73$   $k_{\text{exp}} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0425$   
 $\theta \text{ (min)} = 2.03$   $R^2 = 0.996$

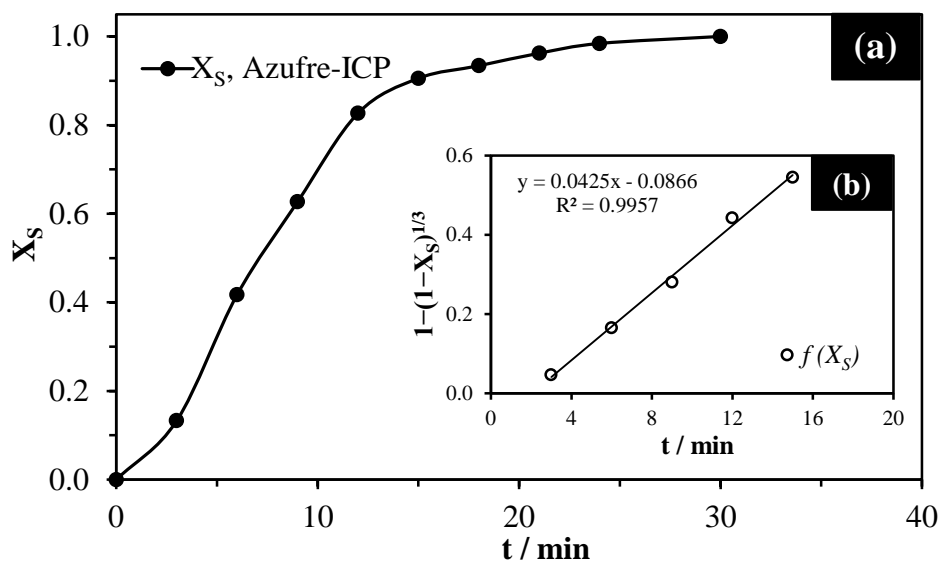


Figura 4.33 Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula =  $53 \mu\text{m}$ ; (a) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Tamaño de Partícula:  $d_0 = 44 \mu\text{m}$  (malla No. 325),  $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.27 Efecto tamaño de partícula 44  $\mu\text{m}$

t (min)	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	<b>0.198</b>	<b>0.071</b>
6	<b>0.540</b>	<b>0.228</b>
9	<b>0.773</b>	<b>0.390</b>
12	<b>0.899</b>	<b>0.534</b>
15	<b>0.985</b>	<b>0.753</b>
18	1.002	1.130
21	0.990	1.130

$\text{pH} = 12.78$   $k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0518$   
 $\theta (\text{min}) = 1.97$   $R^2 = 0.994$

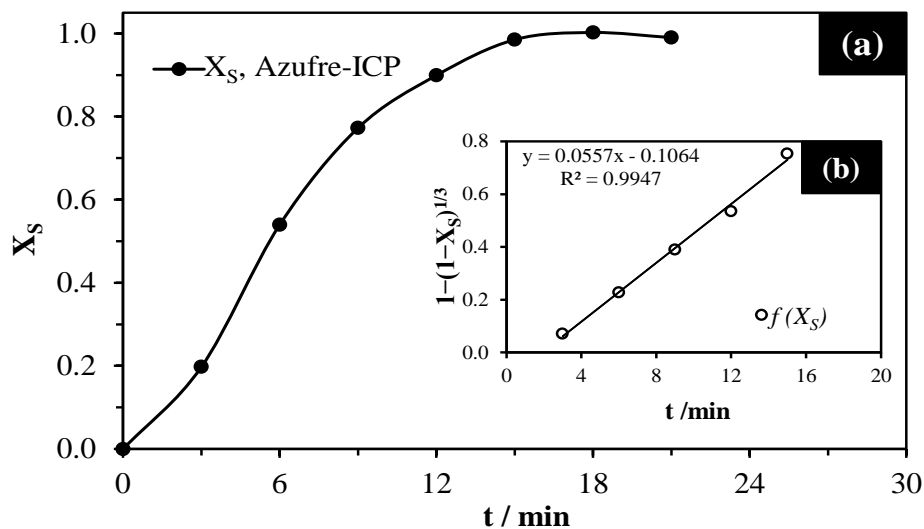


Figura 4.34 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 44  $\mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Tamaño de Partícula:  $d_0 = 38 \mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.28 Efecto tamaño de partícula  $38 \mu\text{m}$

$t \text{ (min)}$	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.111	0.038
4	0.361	0.139
6	0.652	0.297
8	0.798	0.413
10	0.894	0.527
12	0.977	0.717
14	1.000	0.975
20	1.000	1.000

$\text{pH} = 12.74$   $k_{exp} \text{ (min}^{-1}) = 0.0667$

$\theta \text{ (min)} = 1.97$   $R^2 = 0.993$

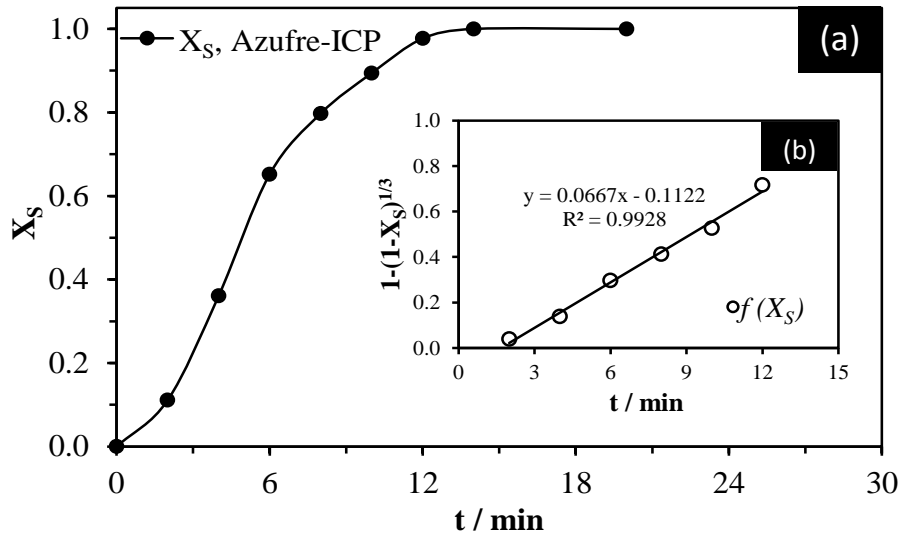


Figura 4.35 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $38 \mu\text{m}$ ; (b) y modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Tamaño de Partícula:  $d_0 = 25 \mu\text{m}$  (malla No. 500),  $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.29 Efecto tamaño de partícula: 25  $\mu\text{m}$

t (min)	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.099	0.034
4	0.291	0.108
<b>6</b>	<b>0.519</b>	<b>0.216</b>
<b>8</b>	<b>0.749</b>	<b>0.369</b>
<b>10</b>	<b>0.898</b>	<b>0.532</b>
<b>12</b>	<b>0.972</b>	<b>0.695</b>
14	0.988	0.770
18	0.991	0.791
20	0.998	0.885
24	1.000	1.000

---

$\text{pH} = 12.77$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.08$   
 $\theta (\text{min}) = 1.99$   $R^2 = 0.999$

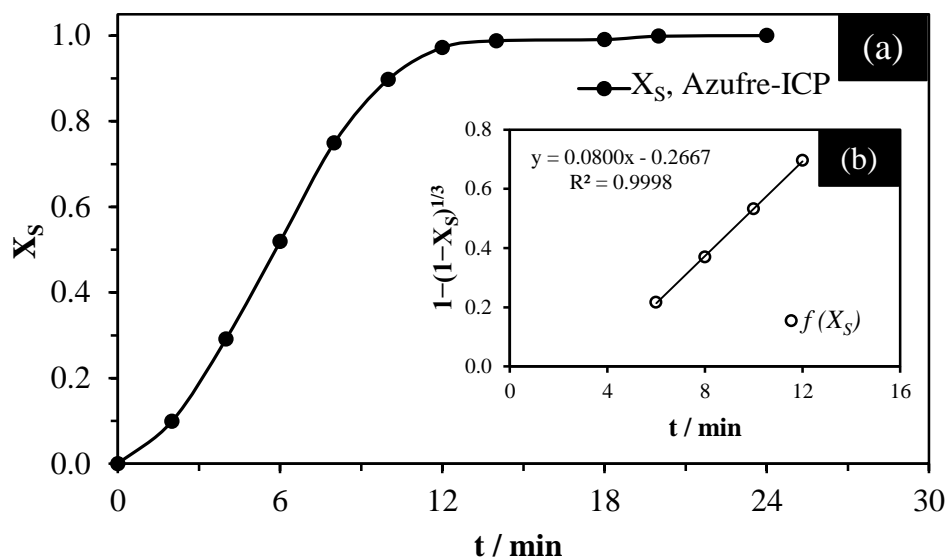


Figura 4.36 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 25  $\mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



#### 4.3.4 Efecto velocidad de agitación

El estudio del efecto de la velocidad de agitación se llevó cabo manteniendo constante la concentración de NaOH, la temperatura y el tamaño de partícula y variando la velocidad de agitación, de acuerdo a las siguientes condiciones experimentales:

- Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ): **100, 300, 500, 700, 1000**
- Concentración de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ ): **0.1**
- Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): **30**
- Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ): **38** (malla No. 400 de la serie de Tyler)

Los resultados experimentales son mostrados en las Tablas 4.30-4.34; y en las Figuras 4.37-4.41. El tipo de control es el mismo que en el estudio de los efectos anteriormente estudiados (concentración, temperatura y tamaño de partícula. Una vez determinada la conversión de azufre a diferentes tiempos, una representación de  $1-(1-X_S)^{1/3}$  (modelo de núcleo decreciente con control químico) frente a  $t$  (tiempo en minutos) debe ser lineal. La pendiente será  $k_{exp}$ .





Efecto Velocidad de Agitación:  $RPM = 100 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[NaOH] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.30 Efecto velocidad de agitación:  $100 \text{ min}^{-1}$ .

$t \text{ (min)}$	Fración peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	<b>0.158</b>	<b>0.056</b>
6	<b>0.480</b>	<b>0.196</b>
9	<b>0.712</b>	<b>0.340</b>
12	<b>0.855</b>	<b>0.474</b>
15	<b>0.932</b>	<b>0.592</b>
18	<b>0.967</b>	<b>0.681</b>
21	0.984	0.749
24	1.000	1.020
27	0.996	0.842
30	1.001	1.098

---

$pH = 12.81$   $k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0423$   
 $\theta \text{ (min)} = 1.29$   $R^2 = 0.993$

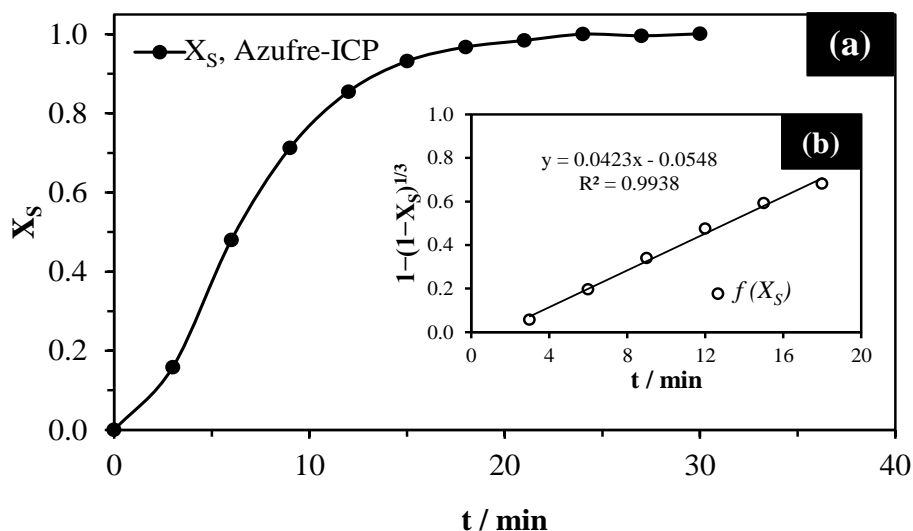


Figura 4.37 (a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación:  $100 \text{ min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Velocidad de Agitación:  $RPM = 300 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[NaOH] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.31 Efecto velocidad de agitación:  $300 \text{ min}^{-1}$ .

t (min)	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	0.136	0.048
<b>6</b>	<b>0.337</b>	<b>0.128</b>
<b>9</b>	<b>0.649</b>	<b>0.294</b>
<b>12</b>	<b>0.850</b>	<b>0.468</b>
15	0.997	0.851
18	1.000	0.976
24	0.975	0.707
30	1.004	1.155

$pH = 12.76$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0567$   
 $\theta (\text{min}) = 3.76$   $R^2 = 0.999$

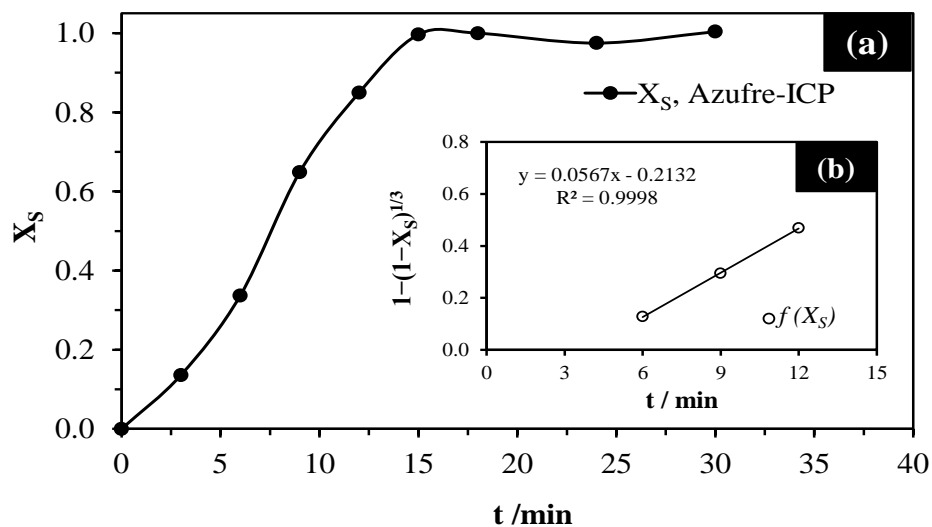


Figura 4.38 (a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación:  $300 \text{ min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Velocidad de Agitación:  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[NaOH] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.32 Efecto velocidad de agitación:  $500 \text{ min}^{-1}$ .

$t \text{ (min)}$	Fración peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	<b>0.111</b>	<b>0.038</b>
4	<b>0.361</b>	<b>0.139</b>
6	<b>0.652</b>	<b>0.297</b>
8	<b>0.798</b>	<b>0.413</b>
10	<b>0.894</b>	<b>0.527</b>
12	<b>0.977</b>	<b>0.717</b>
14	1.000	0.975
20	1.000	1.000

---

$pH = 12.87$   $k_{exp} \text{ (min}^{-1}) = 0.0667$

$\theta \text{ (min)} = 1.97$   $R^2 = 0.993$

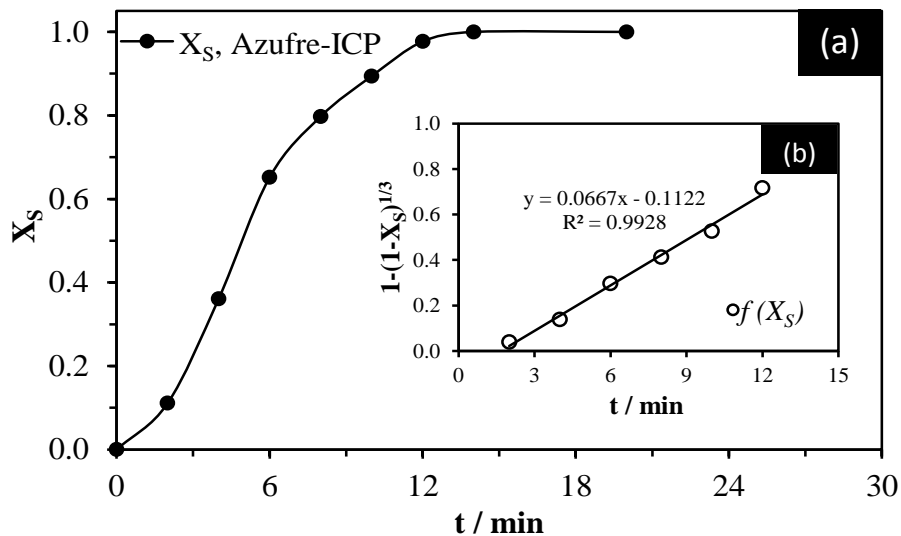


Figura 4.39 (a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación:  $500 \text{ min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Velocidad de Agitación:  $RPM = 700 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[NaOH] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.33 Efecto velocidad de agitación  $700 \text{ min}^{-1}$ .

$t \text{ (min)}$	Fracción peso $X_S$	Modelo $1-(1-X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	<b>0.168</b>	<b>0.059</b>
4	<b>0.455</b>	<b>0.183</b>
6	<b>0.706</b>	<b>0.335</b>
8	<b>0.910</b>	<b>0.553</b>
10	<b>0.962</b>	<b>0.665</b>
12	1.000	1.014
14	0.997	0.859
16	0.968	0.684
18	0.976	0.711

$pH = 12.71$   $k_{exp} \text{ (min}^{-1}) = 0.079$   
 $\theta \text{ (min)} = 1.78$   $R^2 = 0.990$

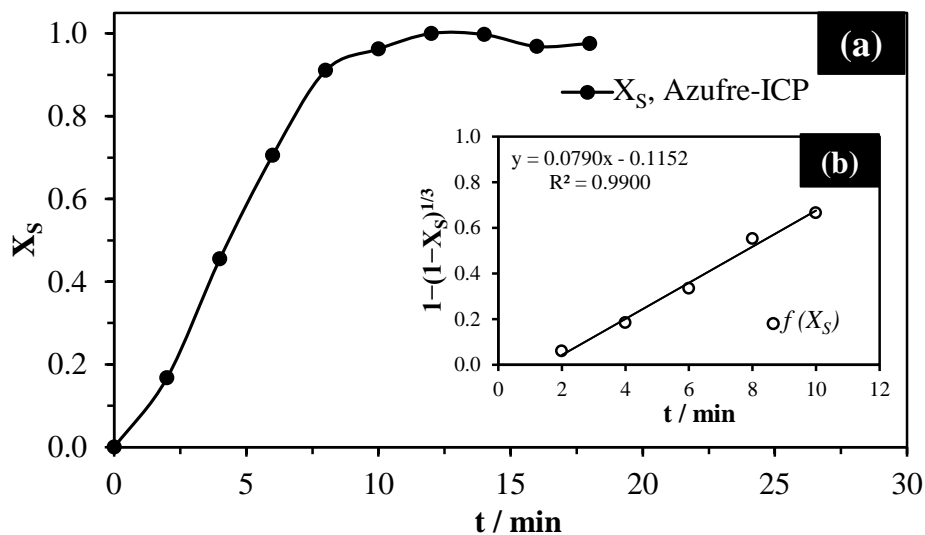


Figura 4.40 (a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación:  $700 \text{ min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Velocidad de Agitación:  $RPM = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_0 = 38 \mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[NaOH] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.34 Efecto velocidad de agitación  $1000 \text{ min}^{-1}$ .

$t \text{ (min)}$	Fracción peso $X_s$	Modelo $1-(1-X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.070	0.024
4	<b>0.299</b>	<b>0.112</b>
6	<b>0.576</b>	<b>0.249</b>
8	<b>0.778</b>	<b>0.394</b>
10	<b>0.893</b>	<b>0.525</b>
12	<b>0.956</b>	<b>0.647</b>
14	<b>0.993</b>	<b>0.805</b>
16	0.996	0.847
18	1.000	0.976
20	0.998	0.865

---

$pH = 12.77$   $k_{exp} \text{ (min}^{-1}) = 0.0684$   
 $\theta \text{ (min)} = 2.34$   $R^2 = 0.999$

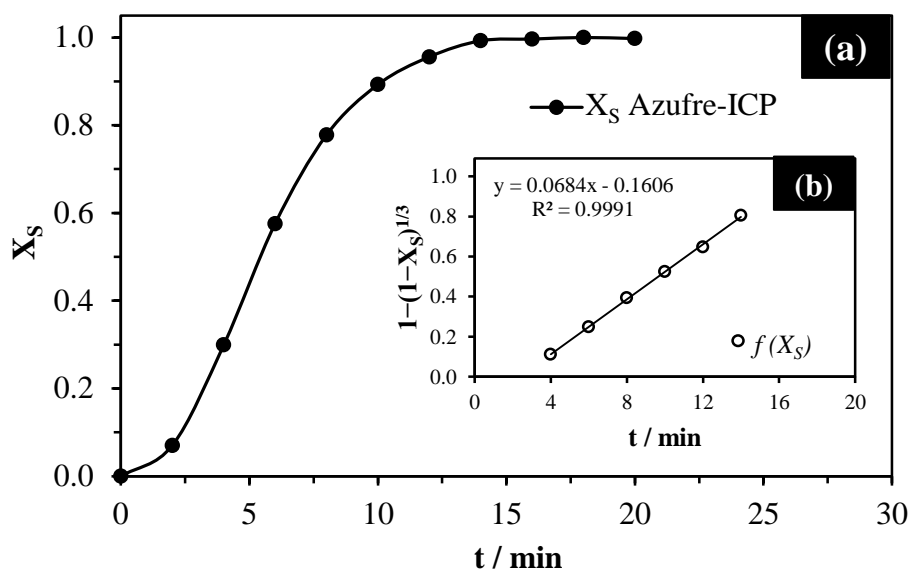


Figura 4.41 (a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación:  $1000 \text{ min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



#### 4.4 CINÉTICA QUÍMICA: DESCOMPOSICIÓN EN MEDIO CaO

Para el estudio cinético se evaluó el efecto que tienen sobre la velocidad de reacción las siguientes variables:

- Efecto de la concentración de CaO.
- Efecto de la temperatura.
- Efecto del tamaño de partícula.
- Efecto de la velocidad de agitación.

Todos los experimentos realizaron en un volumen de reacción de 0.5 L con una velocidad de agitación de  $500 \text{ min}^{-1}$ , excepto para el efecto velocidad de agitación y siendo la concentración de arsenojarosita de sodio  $0.3 \text{ g L}^{-1}$ . El monto de arsenojarosita de sodio utilizada en la descomposición en medio CaO es mayor ya que la cantidad de sodio en la estructura es mucho menor con respecto al azufre y el seguimiento de la reacción se realizó determinando Na por EAA. Con una cantidad mayor de arsenojarosita de sodio se garantiza una concentración confiable de sodio en las alícuotas para su determinación por medio de EAA.

Para cada experimento fue necesario preparar previamente una solución de CaO y determinando la concentración de CaO como  $\text{Ca(OH)}_2$  de la solución madre mediante una valoración con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La forma de preparar esta solución es mostrada en el anexo 7.3.



#### 4.4.1 Efecto de la concentración de CaO

Para el estudio de esta variable en la descomposición alcalina de la arsenojarosita de sodio, la temperatura, el tamaño de partícula y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes variando la concentración de CaO de acuerdo a las siguientes condiciones experimentales:

- Concentración de CaO ( $\text{g L}^{-1}$ ): **1.3342, 1.2, 1.0, 0.8, 0.4 0.1, 0.08, 0.04**
- Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): **30**
- Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ): **38** (malla No. 400 de serie Tyler)
- Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ): **500**

La primera concentración utilizada corresponde a la disolución máxima obtenida de CaO en agua en condiciones ambientales. Las demás concentraciones corresponden a disoluciones de una solución madre de CaO. Todas las soluciones fueron aforadas a 500 mL con agua desionizada. La concentración exacta de  $\text{OH}^{-}$  en solución fue determinada a través del *pH* de la solución que se mantuvo constante a lo largo de cada experimento adicionando volúmenes controlados de una solución  $1.3342 \text{ g L}^{-1}$  de CaO y mediante la constante del producto iónico del agua, tal como se había indicado anteriormente. La concentración equivalente en  $\text{mol L}^{-1}$  como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  también es mostrada para cada experimento.

Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 4.35-4.42 y gráficamente en las Figuras 4.42-4.49. Nótese claramente como los datos experimentales obtenidos se ajustan al requerimiento lineal de la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico representada en la ecuación 48 para el periodo de conversión progresiva.



Efecto concentración:  $[CaO] = 1.3342 \text{ g L}^{-1}$  /  $[Ca(OH)_2] = 0.233 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.35 Efecto concentración CaO:  $1.3342 \text{ g L}^{-1}$

t (min)	Fración peso $X_{Na}$	Modelo $1-(1-X_{Na})^{1/3}$
0	0.0000	0.000
8	0.0000	0.000
16	0.0300	0.010
32	0.1279	0.045
40	0.3126	0.117
48	0.4781	0.195
56	0.6309	0.283
<b>60</b>	<b>0.6916</b>	<b>0.324</b>
<b>66</b>	<b>0.7921</b>	<b>0.408</b>
<b>74</b>	<b>0.8811</b>	<b>0.508</b>
<b>78</b>	<b>0.9317</b>	<b>0.591</b>
<b>84</b>	<b>0.9715</b>	<b>0.694</b>
<b>90</b>	<b>0.9928</b>	<b>0.807</b>
100	1.0001	1.044

$pH = 12.68$   $k_{exp} = 0.0161$   
 $\theta \text{ (min)} = 42.7$   $R^2 = 0.992$

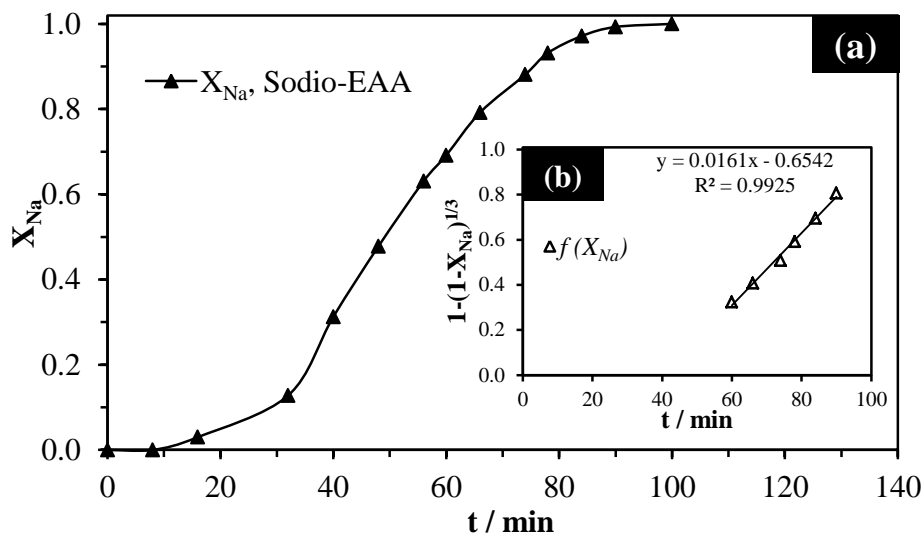


Figura 4.42 (a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO:  $1.3342 \text{ g L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).





Efecto concentración:  $[CaO] = 1.2 \text{ g L}^{-1}$  /  $[Ca(OH)_2] = 0.210 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.36 Efecto concentración CaO:  $1.2 \text{ g L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_{Na}$	Modelo $1-(1-X_{Na})^{1/3}$
0	0.000	0.000
15	0.028	0.009
35	0.099	0.034
45	0.151	0.053
<b>55</b>	<b>0.243</b>	<b>0.089</b>
<b>60</b>	<b>0.373</b>	<b>0.144</b>
<b>68</b>	<b>0.506</b>	<b>0.209</b>
<b>76</b>	<b>0.667</b>	<b>0.307</b>
<b>84</b>	<b>0.785</b>	<b>0.401</b>
<b>92</b>	<b>0.861</b>	<b>0.482</b>
<b>100</b>	<b>0.927</b>	<b>0.582</b>
110	1.000	0.957
120	1.003	1.149

---

$pH = 12.56$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0109$   
 $\theta (\text{min}) = 44.7$   $R^2 = 0.996$

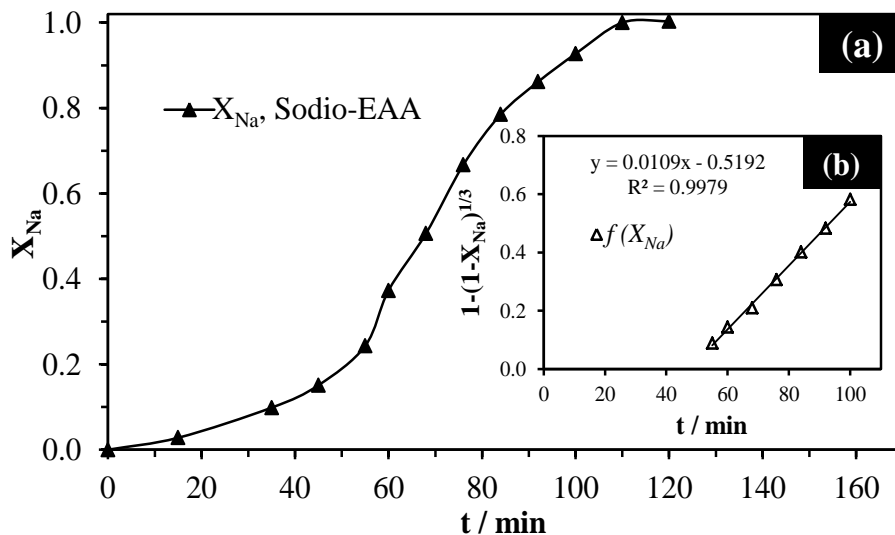


Figura 4.43 (a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO:  $1.2 \text{ g L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[CaO] = 1.0 \text{ g L}^{-1}$  /  $[Ca(OH)_2] = 0.175 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.37 Efecto concentración CaO:  $1.0 \text{ g L}^{-1}$

t (min)	Fración peso $X_{Na}$	Modelo $1-(1-X_{Na})^{1/3}$
0	0.000	0.000
12	0.000	0.000
24	0.000	0.000
36	0.099	0.034
48	0.296	0.110
60	0.376	0.146
72	0.478	0.195
84	0.592	0.258
<b>90</b>	<b>0.663</b>	<b>0.304</b>
<b>100</b>	<b>0.735</b>	<b>0.357</b>
<b>110</b>	<b>0.807</b>	<b>0.422</b>
<b>120</b>	<b>0.878</b>	<b>0.504</b>
130	0.977	0.715
140	1.000	1.050
150	0.996	0.835

$pH = 12.44$   $k_{exp} = 0.0066$   
 $\theta \text{ (min)} = 44.2$   $R^2 = 0.994$

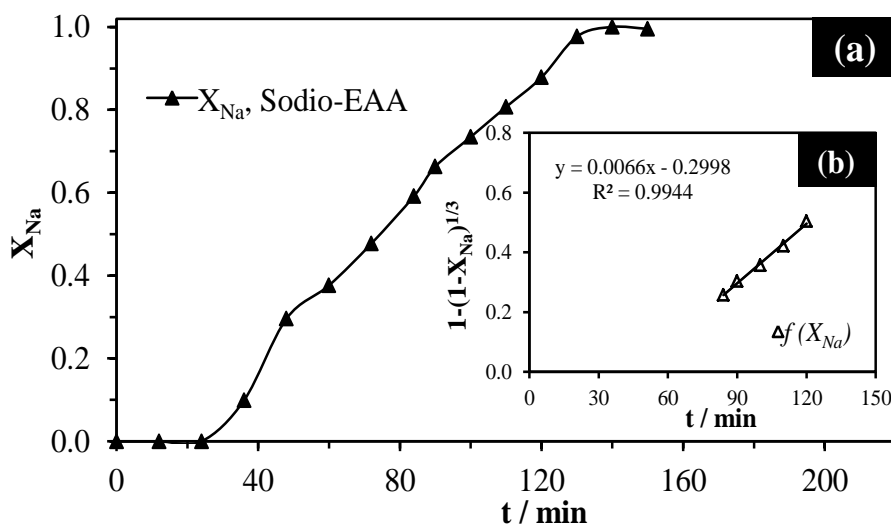


Figura 4.44 (a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO:  $1.0 \text{ g L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[CaO] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$  /  $[Ca(OH)_2] = 0.140 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.38 Efecto concentración CaO:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$

<b>t (min)</b>	<b>Fración peso <math>X_{Na}</math></b>	<b>Modelo <math>1-(1-X_{Na})^{1/3}</math></b>
0	0.000	0.000
20	0.000	0.000
50	<b>0.096</b>	<b>0.033</b>
60	<b>0.210</b>	<b>0.075</b>
70	<b>0.311</b>	<b>0.117</b>
80	<b>0.405</b>	<b>0.159</b>
90	<b>0.520</b>	<b>0.217</b>
110	<b>0.677</b>	<b>0.314</b>
120	<b>0.746</b>	<b>0.367</b>
140	<b>0.838</b>	<b>0.455</b>
160	<b>0.917</b>	<b>0.564</b>
180	1.000	0.955
200	1.022	1.280

---

$pH = 12.35$   $k_{exp} = 0.0049$   
 $\theta \text{ (min)} = 44.6$   $R^2 = 0.998$

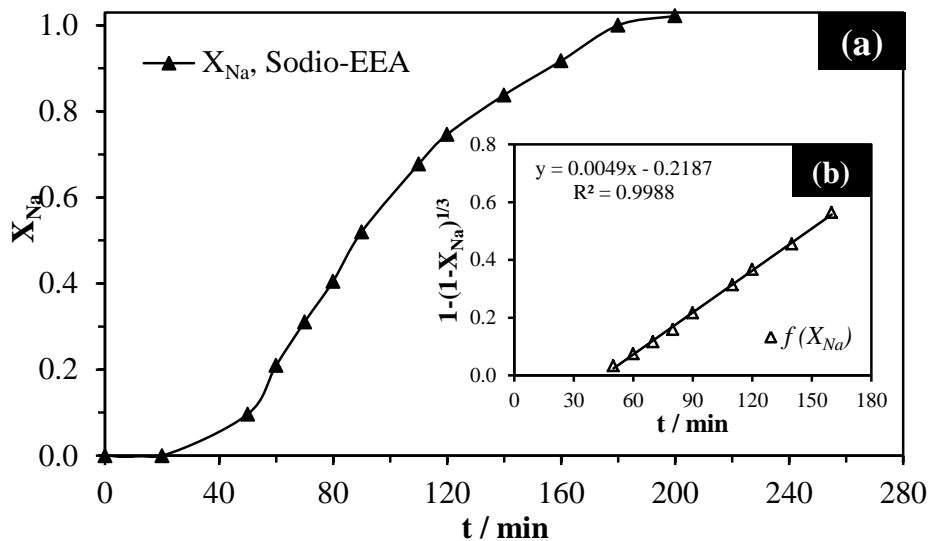


Figura 4.45 (a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[CaO] = 0.4 \text{ g L}^{-1}$  /  $[Ca(OH)_2] = 0.070 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.39 Efecto concentración CaO:  $0.4 \text{ g L}^{-1}$

t (min)	Fración peso $X_{Na}$	Modelo $1-(1-X_{Na})^{1/3}$
0	0.000	0.000
30	0.014	0.005
45	<b>0.091</b>	<b>0.031</b>
60	<b>0.167</b>	<b>0.059</b>
75	<b>0.269</b>	<b>0.099</b>
90	<b>0.352</b>	<b>0.135</b>
105	<b>0.445</b>	<b>0.178</b>
120	<b>0.542</b>	<b>0.229</b>
135	<b>0.613</b>	<b>0.271</b>
150	<b>0.675</b>	<b>0.312</b>
180	0.795	0.410
220	0.932	0.592
260	1.000	0.950

$pH = 12.18$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0027$   
 $\theta (\text{min}) = 44.6$   $R^2 = 0.995$

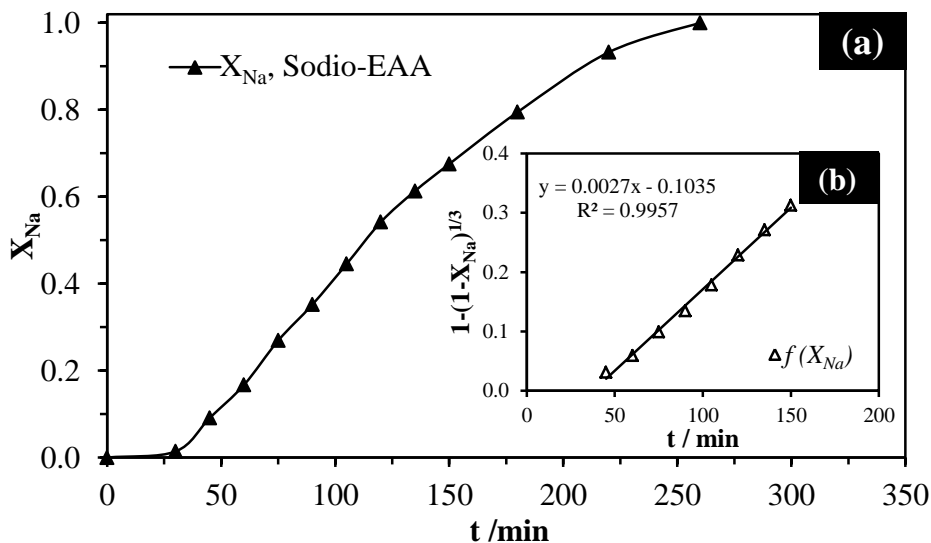


Figura 4.46 (a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO:  $0.4 \text{ g L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[CaO] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$  /  $[Ca(OH)_2] = 0.018 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.40 Efecto concentración CaO:  $0.1 \text{ g L}^{-1}$

<b>t (min)</b>	<b>Fración peso <math>X_{Na}</math></b>	<b>Modelo <math>1-(1-X_{Na})^{1/3}</math></b>
0	0.000	0.000
40	0.051	0.017
80	0.210	0.076
<b>100</b>	<b>0.334</b>	<b>0.127</b>
<b>120</b>	<b>0.425</b>	<b>0.168</b>
<b>140</b>	<b>0.547</b>	<b>0.232</b>
<b>160</b>	<b>0.633</b>	<b>0.284</b>
<b>180</b>	<b>0.714</b>	<b>0.341</b>
<b>200</b>	<b>0.769</b>	<b>0.387</b>
<b>220</b>	<b>0.831</b>	<b>0.447</b>
<b>240</b>	<b>0.866</b>	<b>0.488</b>
300	0.966	0.677
360	1.000	1.000

---

$pH = 11.59$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0026$   
 $\theta (\text{min}) = 57.2$   $R^2 = 0.998$

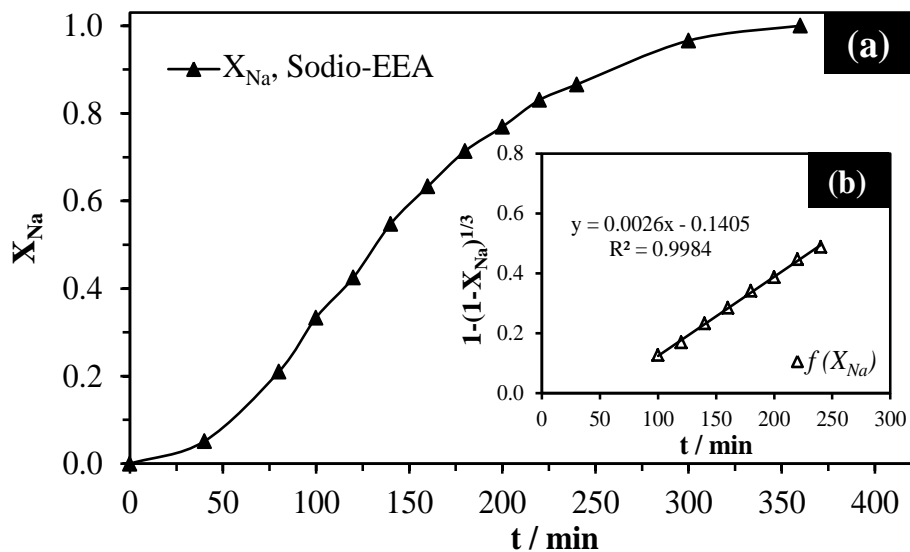


Figura 4.47 (a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO:  $0.1 \text{ g L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[CaO] = 0.08 \text{ g L}^{-1}$  /  $[Ca(OH)_2] = 0.014 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.41 Efecto concentración CaO:  $0.08 \text{ g L}^{-1}$

t (min)	Fración peso $X_{Na}$	Modelo $1-(1-X_{Na})^{1/3}$
0	0.000	0.000
50	0.177	0.063
100	0.355	0.136
150	0.519	0.216
<b>175</b>	<b>0.581</b>	<b>0.252</b>
<b>200</b>	<b>0.658</b>	<b>0.301</b>
<b>225</b>	<b>0.740</b>	<b>0.362</b>
<b>250</b>	<b>0.790</b>	<b>0.406</b>
<b>275</b>	<b>0.860</b>	<b>0.481</b>
<b>300</b>	<b>0.894</b>	<b>0.527</b>
<b>325</b>	<b>0.943</b>	<b>0.615</b>
<b>350</b>	<b>0.976</b>	<b>0.710</b>
400	0.995	0.832
430	1.000	1.035

$pH = 11.42$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0024$   
 $\theta (\text{min}) = 80.5$   $R^2 = 0.991$

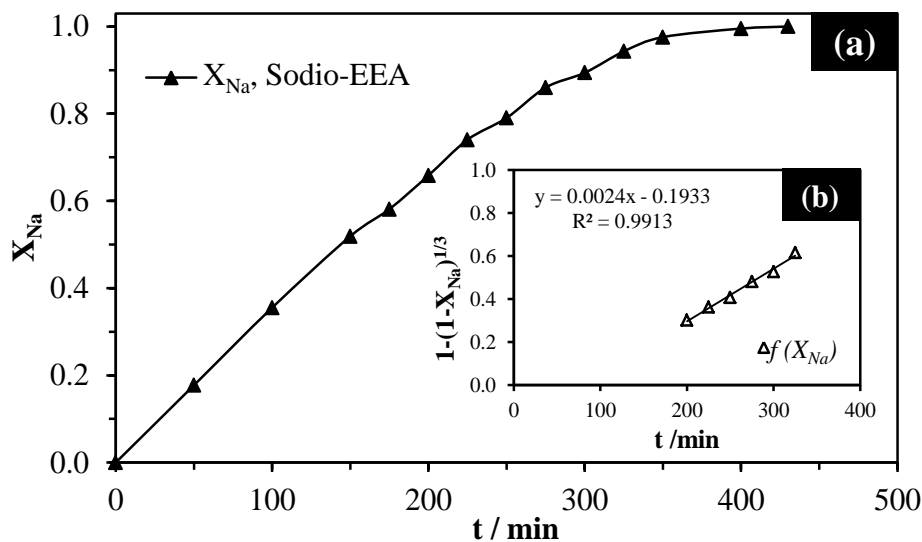


Figura 4.48 (a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO:  $0.08 \text{ g L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto concentración:  $[CaO] = 0.04 \text{ g L}^{-1} / [Ca(OH)_2] = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.42 Efecto concentración CaO:  $0.04 \text{ g L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_{Na}$	Modelo $1-(1-X_{Na})^{1/3}$
0	0.000	0.000
50	0.114	0.040
100	0.275	0.102
150	0.380	0.147
200	0.478	0.195
250	0.596	0.261
<b>275</b>	<b>0.686</b>	<b>0.320</b>
<b>300</b>	<b>0.751</b>	<b>0.371</b>
<b>325</b>	<b>0.806</b>	<b>0.421</b>
<b>350</b>	<b>0.874</b>	<b>0.498</b>
<b>375</b>	<b>0.930</b>	<b>0.587</b>
<b>400</b>	<b>0.960</b>	<b>0.658</b>
<b>440</b>	<b>0.988</b>	<b>0.769</b>
480	1.000	0.960

$pH = 11.12$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0028$   
 $\theta (\text{min}) = 167.9$   $R^2 = 0.993$

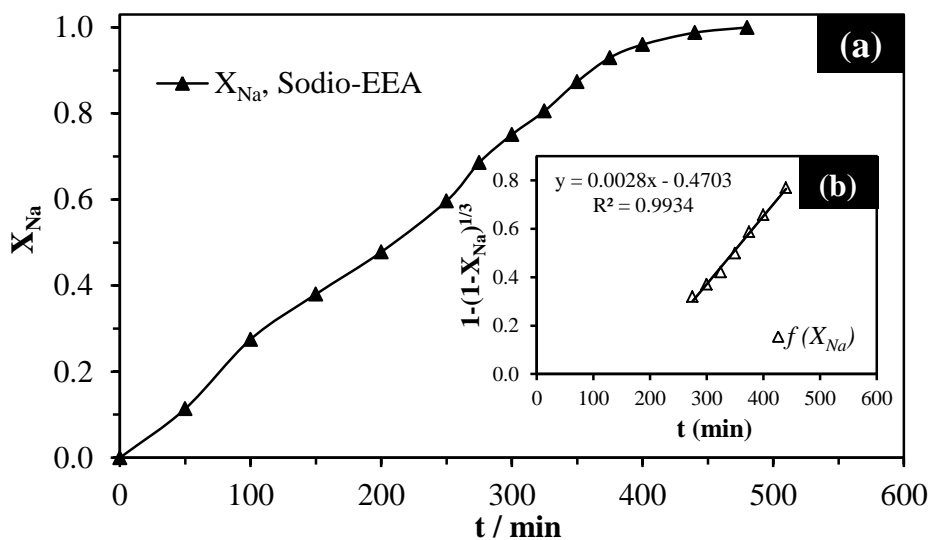


Figura 4.49 (a) Curva de descomposición, efecto concentración CaO:  $0.04 \text{ g L}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



#### 4.4.2 Efecto temperatura

Para el estudio de este factor se mantuvieron constantes la concentración de CaO, el tamaño de partícula y la velocidad de agitación; y variando la temperatura según las siguientes condiciones experimentales:

- Temperatura (°C): **20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70**
- CaO (g L<sup>-1</sup>) / Ca(OH)<sub>2</sub> (mol L<sup>-1</sup>): **0.8 / 0.144**
- Tamaño de partícula (μm): **38** (malla No. 400 de la serie de Tyler)
- Velocidad de agitación (min<sup>-1</sup>): **500**
- 

Los resultados experimentales son mostrados en las Tablas 4.43-4.52 y en las Figuras 4.50-4.59. En estas figuras puede apreciarse que los datos se ajustan bien a la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico. La constante de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) y el tiempo de inducción ( $\theta$ ) son calculados mediante regresión lineal.

Al igual que en el estudio en medio NaOH, conforme la temperatura aumenta, también el valor de la constante experimental aumenta de una manera significativa; ocurriendo lo contrario para el tiempo de inducción que disminuye drásticamente conforme la temperatura aumenta, llegando casi a desaparecer después de los 70 °C.





Efecto temperatura:  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{CaO}] = 0.8\text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.43 Efecto temperatura:  $20\text{ }^\circ\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.000
48	0.000	0.000
96	0.109	0.038
120	0.157	0.055
<b>144</b>	<b>0.273</b>	<b>0.101</b>
<b>156</b>	<b>0.335</b>	<b>0.127</b>
<b>168</b>	<b>0.410</b>	<b>0.161</b>
<b>180</b>	<b>0.473</b>	<b>0.192</b>
<b>200</b>	<b>0.634</b>	<b>0.285</b>
<b>220</b>	<b>0.725</b>	<b>0.350</b>
240	0.839	0.456
260	0.944	0.618
280	1.000	1.000
300	1.001	1.100

---

$pH = 12.81$   $k_{exp}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0023$   
 $\theta\text{ (min)} = 97.3$   $R^2 = 0.991$

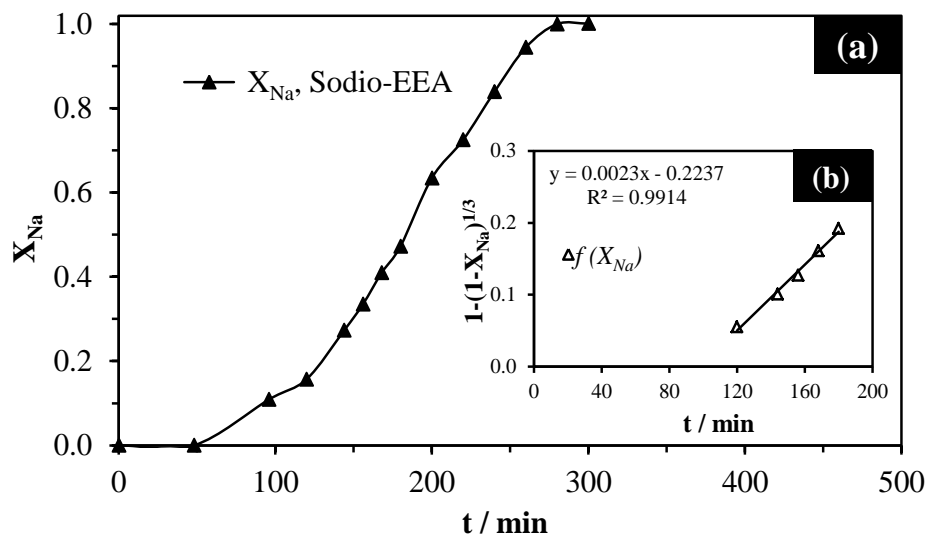


Figura 4.50 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{CaO}] = 0.8\text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.44 Efecto temperatura  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.009	0.003
40	0.026	0.009
60	0.045	0.015
<b>80</b>	<b>0.0645</b>	<b>0.022</b>
<b>90</b>	<b>0.139</b>	<b>0.049</b>
<b>100</b>	<b>0.239</b>	<b>0.087</b>
<b>110</b>	<b>0.320</b>	<b>0.121</b>
<b>120</b>	<b>0.397</b>	<b>0.155</b>
<b>135</b>	<b>0.532</b>	<b>0.224</b>
150	0.661	0.303
165	0.832	0.448
180	0.959	0.656
225	1.000	1.000

---

$\text{pH} = 12.61$   $k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0038$   
 $\theta\text{ (min)} = 74.0$   $R^2 = 0.996$

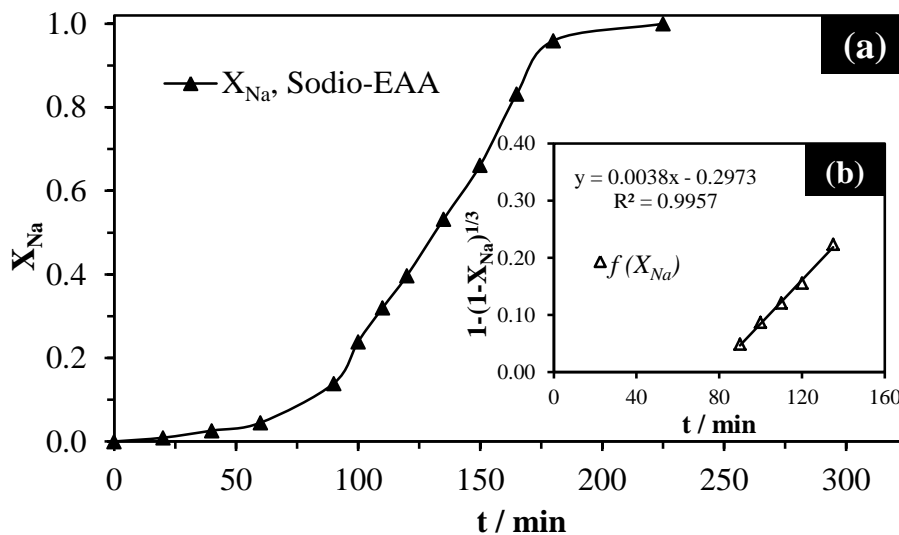


Figura 4.51 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{CaO}] = 0.8\text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  
 $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.45 Efecto temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.000	0.000
50	<b>0.096</b>	<b>0.033</b>
60	<b>0.210</b>	<b>0.075</b>
70	<b>0.311</b>	<b>0.117</b>
80	<b>0.405</b>	<b>0.159</b>
90	<b>0.520</b>	<b>0.217</b>
110	<b>0.677</b>	<b>0.314</b>
120	<b>0.746</b>	<b>0.367</b>
140	<b>0.838</b>	<b>0.455</b>
160	<b>0.917</b>	<b>0.564</b>
180	1.000	0.955
200	1.022	1.280

$pH = 12.35$   $k_{exp} = 0.0049$   
 $\theta\text{ (min)} = 44.6$   $R^2 = 0.998$

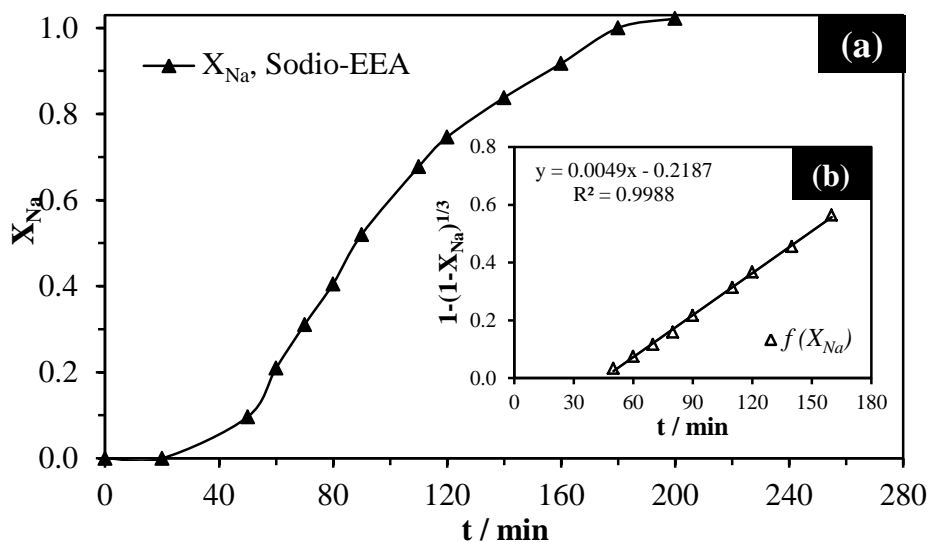


Figura 4.52 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{CaO}] = 0.8\text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.46 Efecto temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.000
15	0.000	0.000
30	0.119	0.041
<b>40</b>	<b>0.218</b>	<b>0.079</b>
<b>50</b>	<b>0.357</b>	<b>0.137</b>
<b>55</b>	<b>0.442</b>	<b>0.177</b>
<b>65</b>	<b>0.572</b>	<b>0.246</b>
<b>70</b>	<b>0.627</b>	<b>0.280</b>
<b>78</b>	<b>0.701</b>	<b>0.331</b>
86	0.795	0.410
94	0.874	0.499
110	0.987	0.768
130	1.000	1.000

$pH = 12.29$   $k_{exp}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.068$   
 $\theta\text{ (min)} = 25.8$   $R^2 = 0.999$

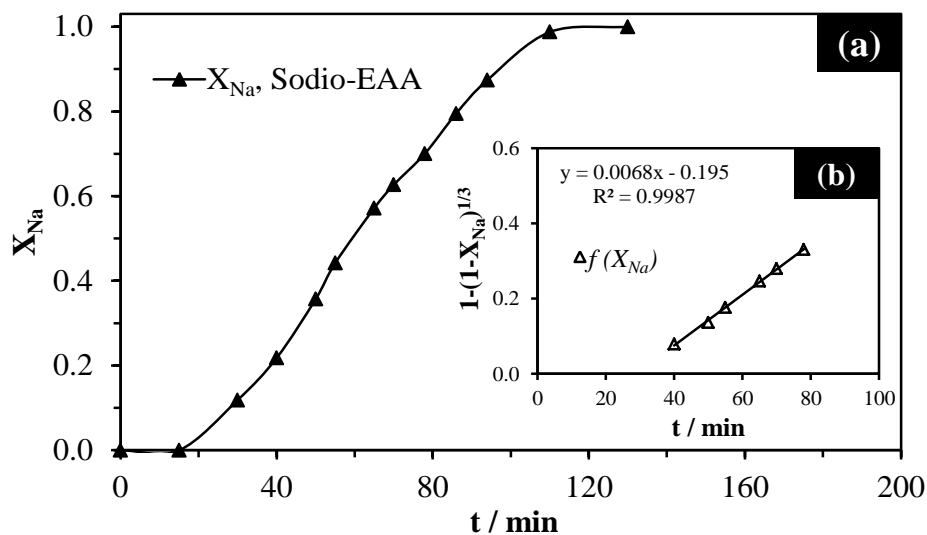


Figura 4.53 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{CaO}] = 0.8\text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  
 $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.47 Efecto temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

t (min)	Fraci3n peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.000
8	0.026	0.009
24	0.187	0.067
32	0.283	0.105
40	0.339	0.129
48	0.459	0.185
<b>56</b>	<b>0.565</b>	<b>0.242</b>
<b>64</b>	<b>0.627</b>	<b>0.280</b>
<b>72</b>	<b>0.698</b>	<b>0.329</b>
<b>94</b>	<b>0.872</b>	<b>0.496</b>
<b>102</b>	<b>0.918</b>	<b>0.566</b>
125	0.992	0.803
140	1.000	1.000

---

$\text{pH} = 12.15$   $k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0071$   
 $\theta (\text{min}) = 16.0$   $R^2 = 0.994$

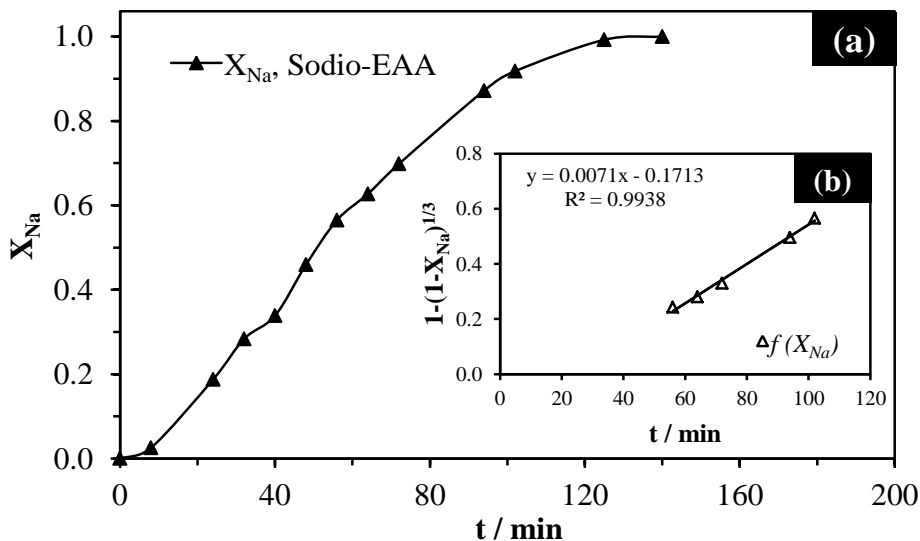


Figura 4.54 (a) Curva de descomposici3n, efecto temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de n3cleo decreciente con control qu3mico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{CaO}] = 0.8\text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  
 $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.48 Efecto temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.000
4	0.000	0.000
8	0.081	0.028
<b>12</b>	<b>0.224</b>	<b>0.081</b>
<b>16</b>	<b>0.315</b>	<b>0.118</b>
<b>20</b>	<b>0.384</b>	<b>0.149</b>
<b>24</b>	<b>0.454</b>	<b>0.183</b>
<b>28</b>	<b>0.524</b>	<b>0.219</b>
<b>32</b>	<b>0.604</b>	<b>0.266</b>
36	0.716	0.343
40	0.786	0.402
48	0.944	0.617
56	0.981	0.732
60	1.000	0.931

$pH = 12.01$   $k_{exp}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0091$   
 $\theta\text{ (min)} = 10.7$   $R^2 = 0.996$

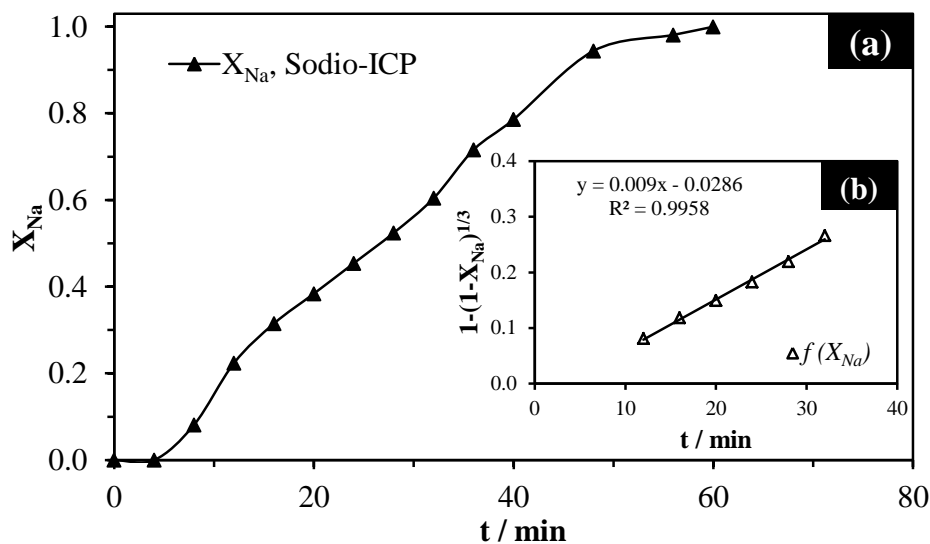


Figura 4.55 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{CaO}] = 0.8\text{ g L}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  
 $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.49 Efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

t (min)	Fraci3n peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.000
6	0.050	0.017
12	0.103	0.036
<b>18</b>	<b>0.231</b>	<b>0.084</b>
<b>24</b>	<b>0.370</b>	<b>0.143</b>
<b>30</b>	<b>0.518</b>	<b>0.216</b>
<b>36</b>	<b>0.655</b>	<b>0.299</b>
42	0.906	0.545
48	1.000	1.030
54	0.997	0.856

---

$\text{pH} = 11.89$   $k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.012$   
 $\theta (\text{min}) = 7.6$   $R^2 = 0.994$

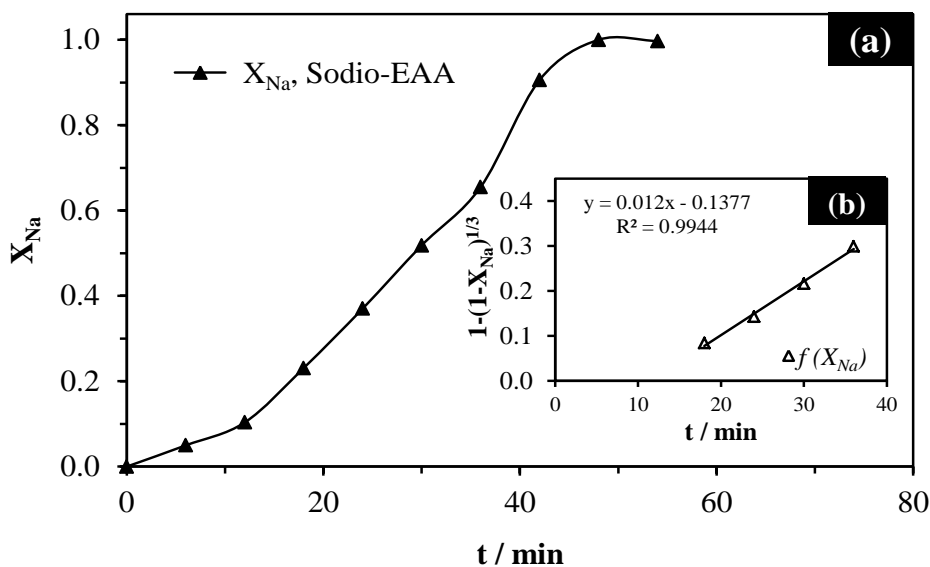


Figura 4.56 (a) Curva de descomposici3n, efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de n3cleo decreciente con control qu3mico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{CaO}] = 0.8\text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  
 $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.50 Efecto temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.0000
4	0.033	0.0111
8	<b>0.121</b>	<b>0.0423</b>
10	<b>0.201</b>	<b>0.0720</b>
12	<b>0.269</b>	<b>0.0990</b>
14	<b>0.383</b>	<b>0.1485</b>
16	<b>0.455</b>	<b>0.1830</b>
18	<b>0.495</b>	<b>0.2037</b>
20	<b>0.571</b>	<b>0.2456</b>
28	0.735	0.3577
32	0.850	0.4691
36	0.924	0.5764
40	1.000	1.0130
48	0.988	0.7711

$\text{pH} = 11.76$   $k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0171$   
 $\theta\text{ (min)} = 3.9$   $R^2 = 0.993$

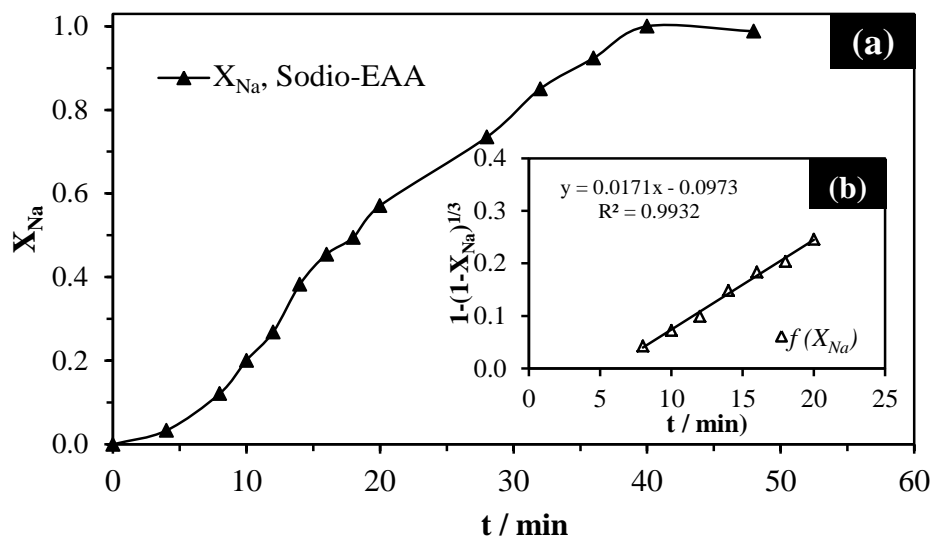


Figura 4.57 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).





Efecto temperatura:  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{CaO}] = 0.8\text{ g L}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  
 $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.51 Efecto temperatura:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.0000
2	0.039	0.0132
4	<b>0.300</b>	<b>0.1122</b>
6	<b>0.390</b>	<b>0.1519</b>
8	<b>0.475</b>	<b>0.1933</b>
10	<b>0.535</b>	<b>0.2253</b>
12	0.650	0.2953
14	0.735	0.3577
16	0.850	0.4687
20	1.000	0.9758
39	1.013	1.2356

---

$\text{pH} = 11.63$   $k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.023$   
 $\theta\text{ (min)} = 2.9$   $R^2 = 0.990$

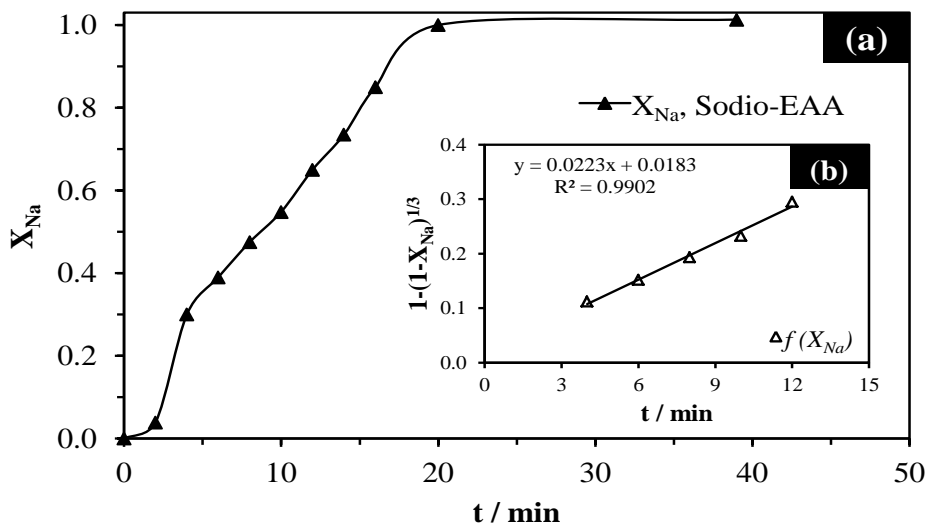


Figura 4.58 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto temperatura:  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{CaO}] = 0.8\text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  
 $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$

Tabla 4.52 Efecto temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.057	0.019
2	0.110	0.038
3	0.215	0.077
4	<b>0.385</b>	<b>0.149</b>
4.5	<b>0.423</b>	<b>0.167</b>
6	<b>0.512</b>	<b>0.212</b>
7	<b>0.587</b>	<b>0.255</b>
8	<b>0.655</b>	<b>0.298</b>
9	<b>0.696</b>	<b>0.327</b>
10	<b>0.754</b>	<b>0.373</b>
12	0.868	0.490
14	1.000	1.037
16	0.982	0.739

$pH = 11.38$   $k_{exp}\text{ (min}^{-1}) = 0.0363$   
 $\theta\text{ (min)} = 0.73$   $R^2 = 0.996$

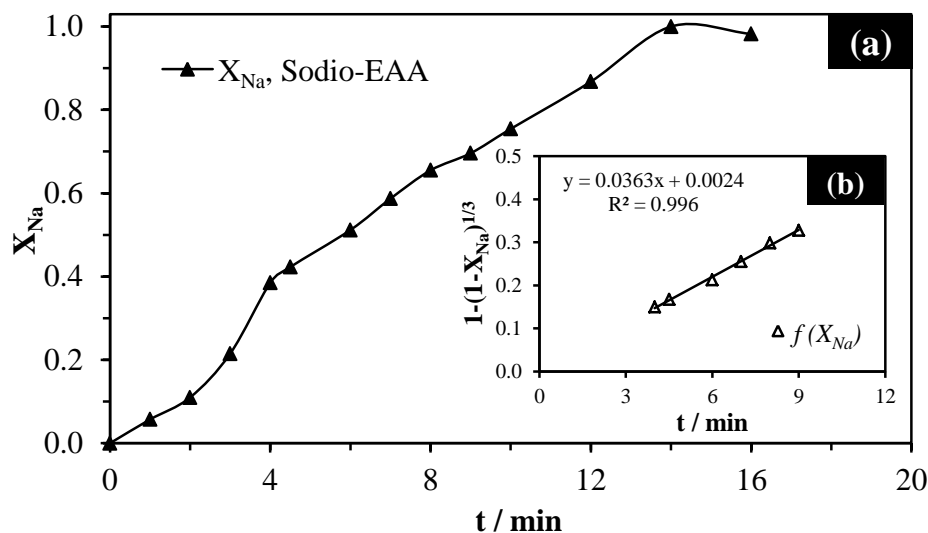


Figura 4.59 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



#### 4.4.3 Efecto tamaño de partícula

El estudio del efecto tamaño de partícula en medio CaO se llevó cabo manteniendo constante la concentración de  $\text{OH}^-$ , la temperatura y la velocidad de agitación y variando el tamaño de las partículas ( $d_0$ ), de acuerdo a las siguientes condiciones experimentales:

- Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ): **75 , 53, 44, 38, 25**
- CaO ( $\text{g L}^{-1}$ ) / Ca(OH)<sub>2</sub> ( $\text{mol L}^{-1}$ ): **0.8 / 0.144**
- Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): **30**
- Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ): **500**

Los resultados experimentales son mostrados en las Tablas 4.53-4.57 y en las Figuras 4.60-4.64. El tipo de control es el mismo que en el estudio de los efectos anteriormente estudiados (concentración y temperatura). La constante experimental de reacción y el tiempo de inducción también son calculados y son mostrados en cada una de las Tablas.



Efecto Tamaño de partícula:  $d_0 = 75 \mu\text{m}$  (malla No. 200),  $[\text{CaO}] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca(OH)}_2] = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.53 Efecto tamaño de partícula:  $75 \mu\text{m}$

$t \text{ (min)}$	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.000	0.000
40	<b>0.192</b>	<b>0.069</b>
60	<b>0.360</b>	<b>0.138</b>
80	<b>0.473</b>	<b>0.192</b>
100	<b>0.578</b>	<b>0.250</b>
120	<b>0.699</b>	<b>0.330</b>
140	<b>0.813</b>	<b>0.428</b>
160	<b>0.882</b>	<b>0.510</b>
180	0.972	0.696
190	1.000	0.974
200	1.002	1.126

$\text{pH} = 12.40$	$k_{\text{exp}} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0032$
$\theta \text{ (min)} = 37.8$	$R^2 = 0.995$

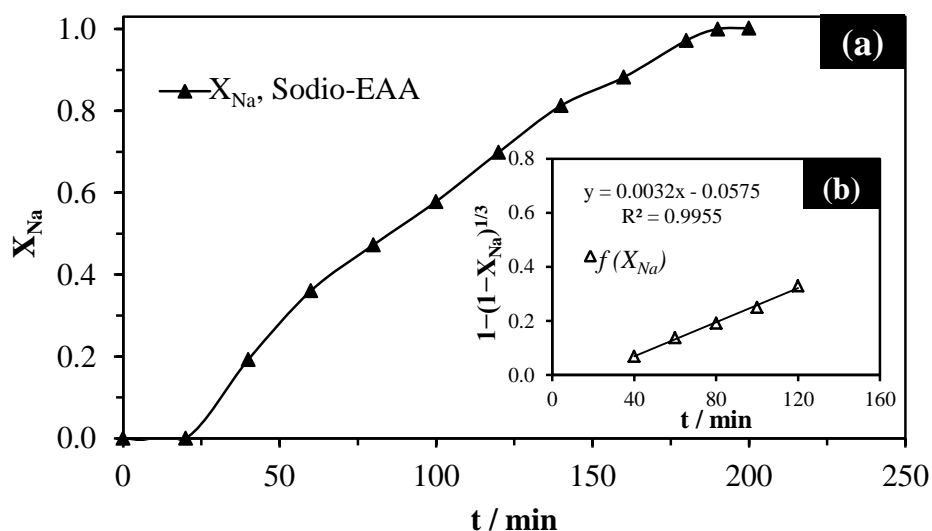


Figura 4.60 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $75 \mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Tamaño de partícula:  $d_0 = 53 \mu\text{m}$  (malla No. 270),  $[\text{CaO}] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca(OH)}_2] = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.54 Efecto tamaño de partícula: 53  $\mu\text{m}$

<b>t (min)</b>	<b>Fración peso <math>X_{\text{Na}}</math></b>	<b>Modelo <math>1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}</math></b>
0	0.000	0.000
20	0.000	0.000
<b>40</b>	<b>0.026</b>	<b>0.009</b>
<b>60</b>	<b>0.219</b>	<b>0.079</b>
<b>80</b>	<b>0.435</b>	<b>0.173</b>
<b>100</b>	<b>0.552</b>	<b>0.235</b>
<b>120</b>	<b>0.668</b>	<b>0.307</b>
<b>140</b>	<b>0.791</b>	<b>0.406</b>
160	0.913	0.557
180	0.979	0.724
200	0.994	0.822
220	1.003	1.144

---

$\text{pH} = 12.48$   $k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0039$   
 $\theta (\text{min}) = 37.6$   $R^2 = 0.994$

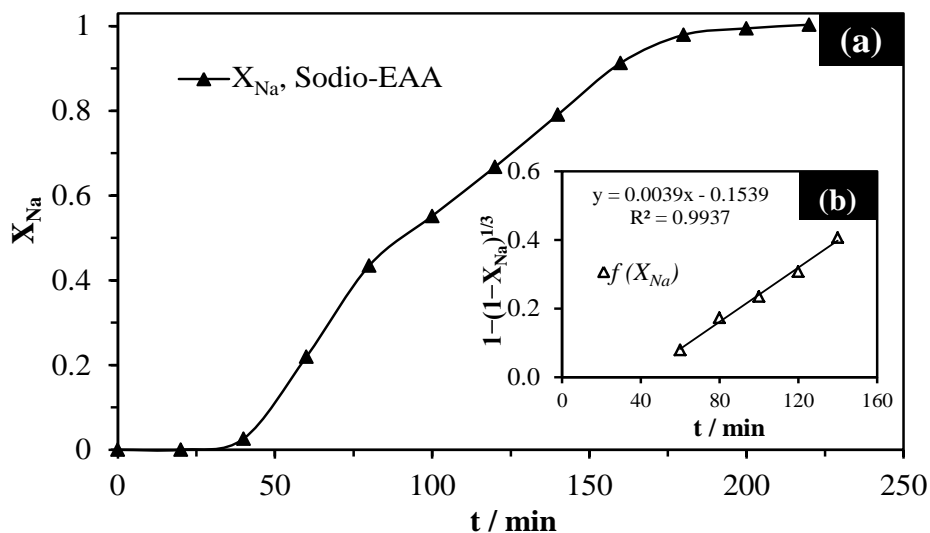


Figura 4.61 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 53  $\mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Tamaño de partícula:  $d_0 = 44 \mu\text{m}$  (malla No. 325),  $[\text{CaO}] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.55 Efecto tamaño de partícula:  $44 \mu\text{m}$

$t$ (min)	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0	0.000
20	0	0.000
40	0	0.000
50	<b>0.043</b>	<b>0.015</b>
60	<b>0.161</b>	<b>0.057</b>
70	<b>0.267</b>	<b>0.098</b>
80	<b>0.361</b>	<b>0.139</b>
90	<b>0.446</b>	<b>0.179</b>
100	<b>0.541</b>	<b>0.229</b>
110	<b>0.639</b>	<b>0.288</b>
120	0.723	0.649
140	0.917	0.967
160	0.991	0.994
180	1.001	1.000

$\text{pH} = 12.48$   $k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0044$   
 $\theta (\text{min}) = 40.7$   $R^2 = 0.995$

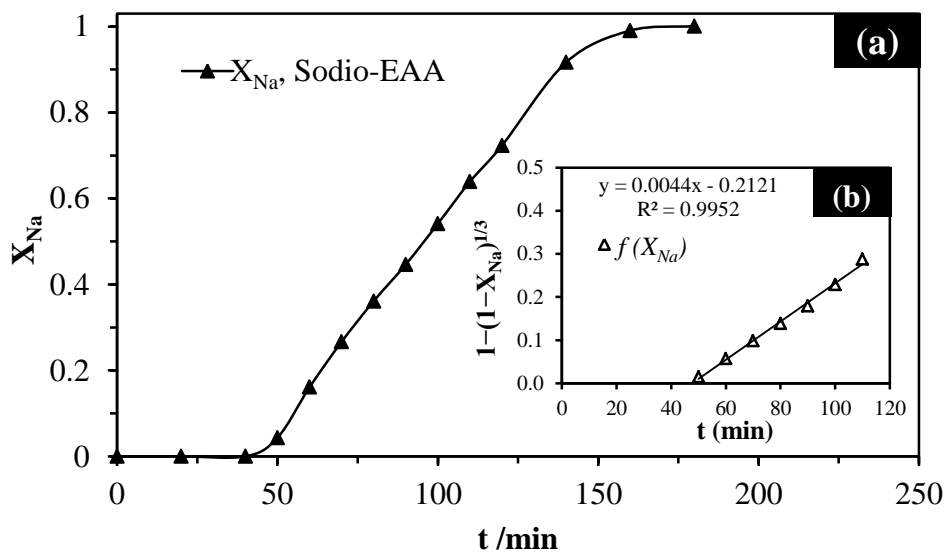


Figura 4.62 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $44 \mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Tamaño de partícula:  $d_0 = 38 \mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[\text{CaO}] = 0.8 \text{ g L}^{-1} / [\text{Ca(OH)}_2] = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.56 Efecto tamaño de partícula 38  $\mu\text{m}$

<b>t (min)</b>	<b>Fración peso <math>X_{\text{Na}}</math></b>	<b>Modelo <math>1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}</math></b>
0	0.000	0.000
20	0.000	0.000
50	<b>0.096</b>	<b>0.033</b>
60	<b>0.210</b>	<b>0.075</b>
70	<b>0.311</b>	<b>0.117</b>
80	<b>0.405</b>	<b>0.159</b>
90	<b>0.520</b>	<b>0.217</b>
110	<b>0.677</b>	<b>0.314</b>
120	<b>0.746</b>	<b>0.367</b>
140	<b>0.838</b>	<b>0.455</b>
160	<b>0.917</b>	<b>0.564</b>
180	1.000	0.955
200	1.022	1.280

---

$pH = 12.35$   $k_{exp} = 0.0049$   
 $\theta \text{ (min)} = 44.6$   $R^2 = 0.998$

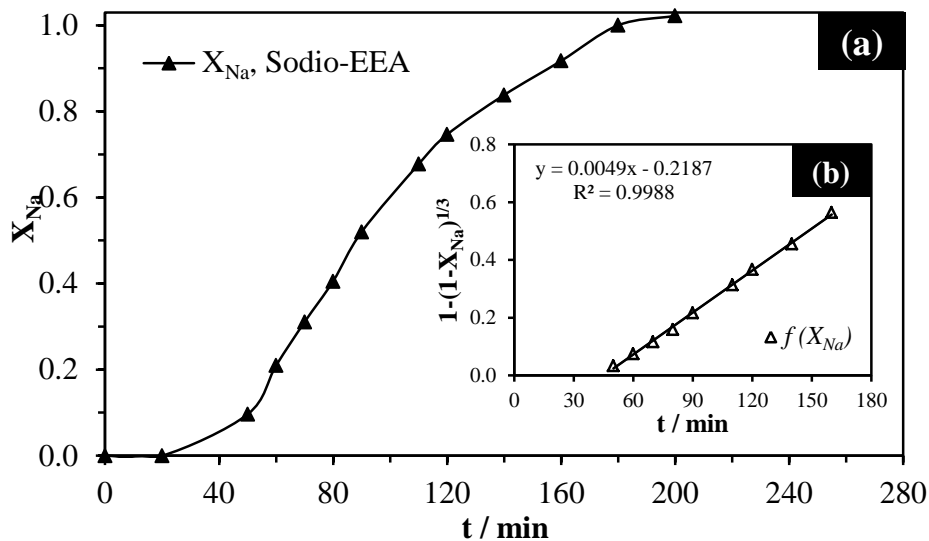


Figura 4.63 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 38  $\mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Tamaño de partícula:  $d_0 = 25 \mu\text{m}$  (malla No. 500),  $[\text{CaO}] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$  /  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tabla 4.57 Efecto tamaño de partícula 25  $\mu\text{m}$

t (min)	Fración peso $X_{\text{Na}}$	Modelo $1-(1-X_{\text{Na}})^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.000	0.000
40	0.020	0.007
60	0.114	0.040
80	0.216	0.078
100	0.308	0.115
<b>110</b>	<b>0.371</b>	<b>0.143</b>
<b>120</b>	<b>0.454</b>	<b>0.183</b>
<b>130</b>	<b>0.583</b>	<b>0.253</b>
<b>140</b>	<b>0.691</b>	<b>0.324</b>
<b>150</b>	<b>0.773</b>	<b>0.390</b>
<b>160</b>	<b>0.846</b>	<b>0.464</b>
<b>180</b>	<b>0.991</b>	<b>0.792</b>
200	1.001	1.100

$\text{pH} = 12.51$   $k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0066$   
 $\theta (\text{min}) = 37.3$   $R^2 = 0.994$

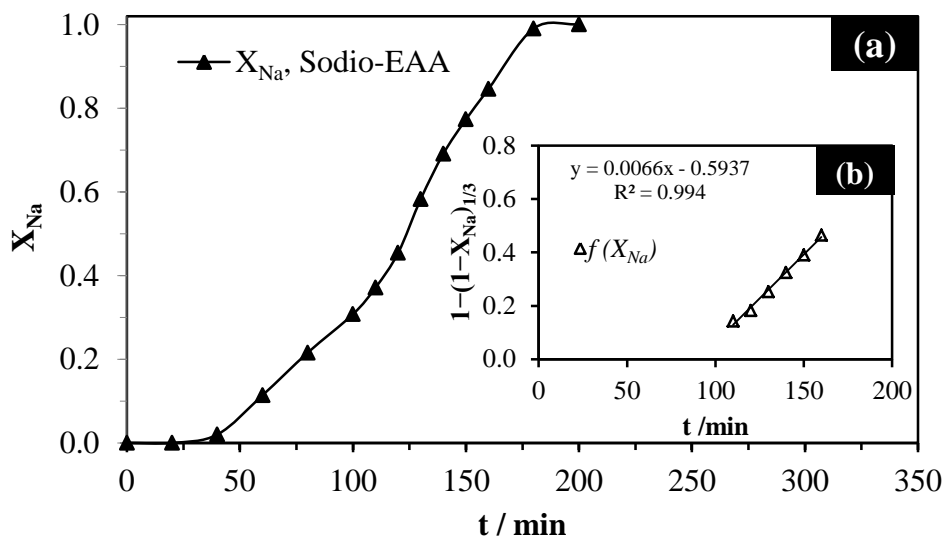


Figura 4.64 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 25  $\mu\text{m}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).





#### 4.4.4 Efecto velocidad de agitación

El estudio del efecto de la velocidad de agitación se llevó cabo manteniendo constante la concentración de CaO, la temperatura y el tamaño de partícula y variando la velocidad de agitación, de acuerdo a las siguientes condiciones experimentales:

- Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ): **100, 300, 500, 700, 1000**
- CaO ( $\text{g L}^{-1}$ ) / Ca(OH)<sub>2</sub> ( $\text{mol L}^{-1}$ ): **0.8 / 0.144**
- Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): **30**
- Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ): **38** (malla No. 400 de la serie de Tyler)

Los resultados experimentales son mostrados en las Tablas 4.58-4.62 y en las Figuras 4.65-4.69. El tipo de control es el mismo que en el estudio de los efectos anteriormente estudiados (concentración, temperatura y tamaño de partícula. Una vez determinada la fracción de sodio a diferentes tiempos, una representación de  $1-(1-X_S)^{1/3}$  (modelo de núcleo decreciente con control químico) frente a  $t$  (tiempo en minutos) debe ser lineal. La pendiente será  $k_{exp}$ .



Efecto Velocidad de Agitación:  $RPM = 100 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[CaO] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[Ca(OH)_2] = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.58 Efecto velocidad de agitación:  $100 \text{ min}^{-1}$ .

$t \text{ (min)}$	Fración peso $X_{Na}$	Modelo $1-(1-X_{Na})^{1/3}$
0	0.000	0.000
40	0.020	0.007
80	0.175	0.062
100	0.332	0.126
<b>120</b>	<b>0.477</b>	<b>0.194</b>
<b>140</b>	<b>0.588</b>	<b>0.256</b>
<b>150</b>	<b>0.638</b>	<b>0.287</b>
<b>165</b>	<b>0.689</b>	<b>0.322</b>
<b>180</b>	<b>0.733</b>	<b>0.356</b>
<b>195</b>	<b>0.777</b>	<b>0.393</b>
225	0.890	0.521
260	1.000	1.013
290	1.001	1.100

$pH = 12.45$   $k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0026$   
 $\theta \text{ (min)} = 43.0$   $R^2 = 0.994$

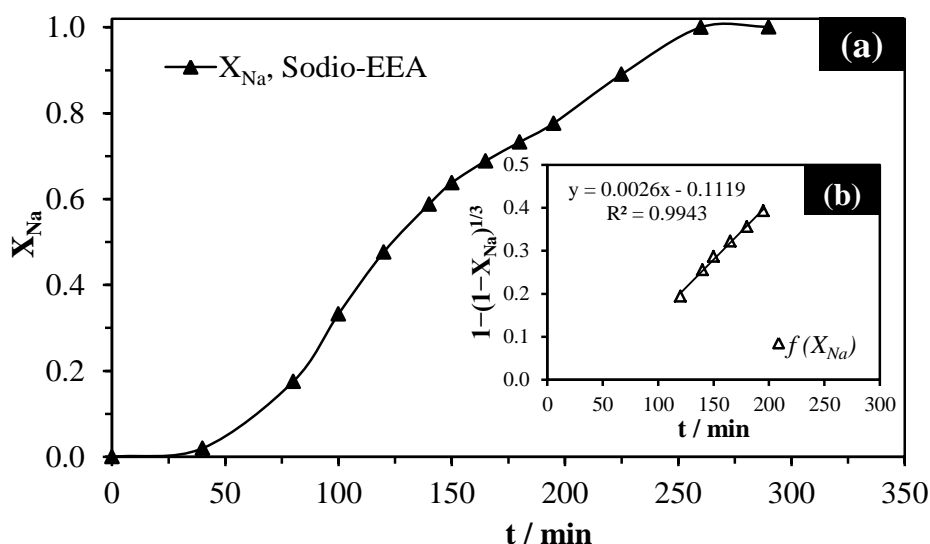


Figura 4.65 (a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación:  $100 \text{ min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Velocidad de Agitación:  $RPM = 300 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[CaO] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[Ca(OH)_2] = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.59 Efecto velocidad de agitación:  $300 \text{ min}^{-1}$ .

<b>t (min)</b>	<b>Fración peso <math>X_{Na}</math></b>	<b>Modelo <math>1-(1-X_{Na})^{1/3}</math></b>
0	0.000	0.000
20	0.000	0.000
40	0.034	0.011
<b>60</b>	<b>0.161</b>	<b>0.057</b>
<b>80</b>	<b>0.318</b>	<b>0.120</b>
<b>100</b>	<b>0.472</b>	<b>0.192</b>
<b>120</b>	<b>0.605</b>	<b>0.267</b>
<b>140</b>	<b>0.713</b>	<b>0.340</b>
<b>180</b>	<b>0.850</b>	<b>0.469</b>
<b>210</b>	<b>0.925</b>	<b>0.579</b>
240	1.000	1.038
260	1.001	1.100

$pH = 12.45$	$k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0035$
$\theta (\text{min}) = 44.5$	$R^2 = 0.999$

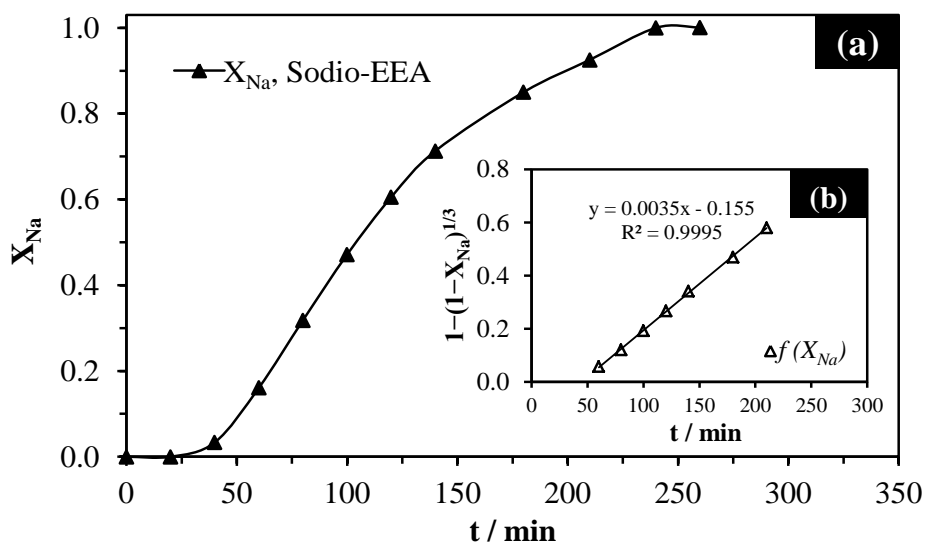


Figura 4.66 (a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación:  $300 \text{ min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Velocidad de Agitación:  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_0 = 38 \mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[CaO] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[Ca(OH)_2] = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.60 Efecto velocidad de agitación:  $500 \text{ min}^{-1}$ .

$t \text{ (min)}$	Fración peso $X_{Na}$	Modelo $1-(1-X_{Na})^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.000	0.000
50	0.096	0.033
60	0.210	0.075
70	0.311	0.117
80	0.405	0.159
90	0.520	0.217
110	0.677	0.314
120	0.746	0.367
140	0.838	0.455
160	0.917	0.564
180	1.000	0.955
200	1.022	1.280

$pH = 12.35$   $k_{exp} = 0.0049$   
 $\theta \text{ (min)} = 44.6$   $R^2 = 0.998$

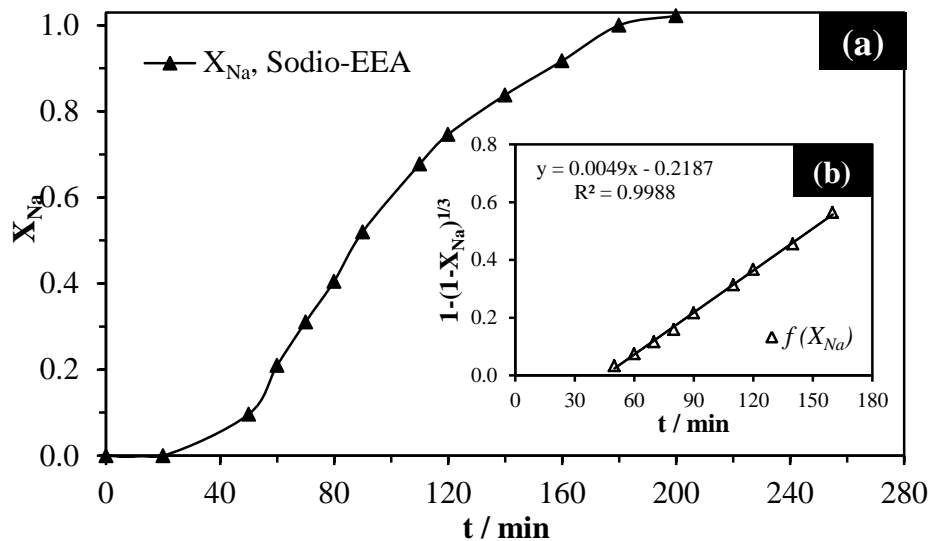


Figura 4.67 (a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación:  $500 \text{ min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Velocidad de Agitación:  $RPM = 700 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[CaO] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[Ca(OH)_2] = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.61 Efecto velocidad de agitación  $700 \text{ min}^{-1}$ .

<b>t (min)</b>	<b>Fración peso <math>X_{Na}</math></b>	<b>Modelo <math>1-(1-X_{Na})^{1/3}</math></b>
0	0.000	0.000
20	0.027	0.009
40	0.094	0.032
60	0.156	0.055
<b>70</b>	<b>0.192</b>	<b>0.069</b>
<b>80</b>	<b>0.274</b>	<b>0.101</b>
<b>90</b>	<b>0.403</b>	<b>0.158</b>
<b>100</b>	<b>0.495</b>	<b>0.203</b>
<b>110</b>	<b>0.568</b>	<b>0.244</b>
<b>120</b>	<b>0.673</b>	<b>0.311</b>
140	0.839	0.456
160	0.965	0.671
180	1.000	1.039

---

$pH = 12.44$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0049$   
 $\theta (\text{min}) = 57.6$   $R^2 = 0.994$

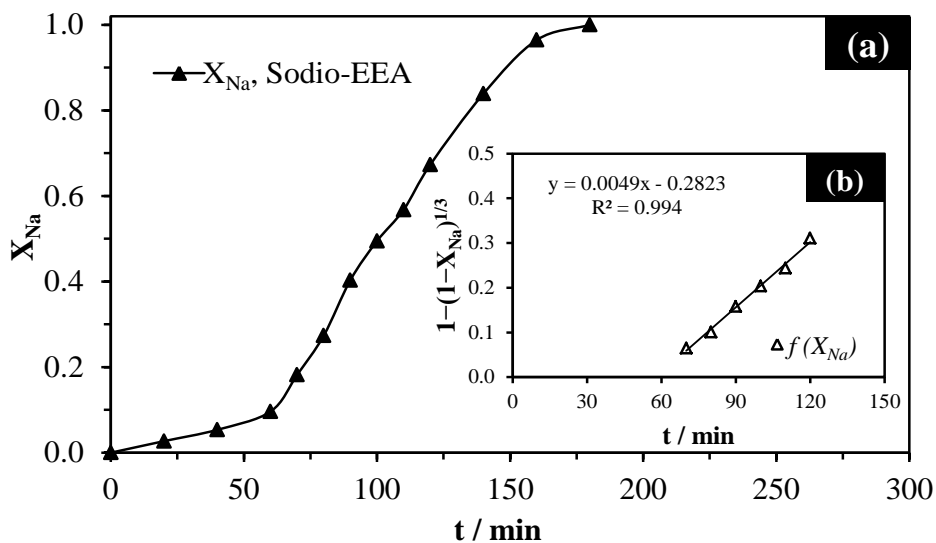


Figura 4.68 (a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación:  $700 \text{ min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



Efecto Velocidad de Agitación:  $RPM = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$  (malla No. 400),  $[CaO] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$  /  $[Ca(OH)_2] = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.62 Efecto velocidad de agitación  $1000 \text{ min}^{-1}$ .

t (min)	Fración peso $X_{Na}$	Modelo $1-(1-X_{Na})^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.000	0.000
40	0.090	0.031
60	0.243	0.088
80	0.401	0.157
<b>90</b>	<b>0.462</b>	<b>0.187</b>
<b>100</b>	<b>0.530</b>	<b>0.222</b>
<b>110</b>	<b>0.618</b>	<b>0.274</b>
<b>120</b>	<b>0.698</b>	<b>0.329</b>
<b>130</b>	<b>0.757</b>	<b>0.376</b>
<b>140</b>	<b>0.810</b>	<b>0.425</b>
160	0.954	0.643
180	1.000	1.035
200	1.003	1.144

$pH = 12.45$   $k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.0049$   
 $\theta (\text{min}) = 52.9$   $R^2 = 0.997$

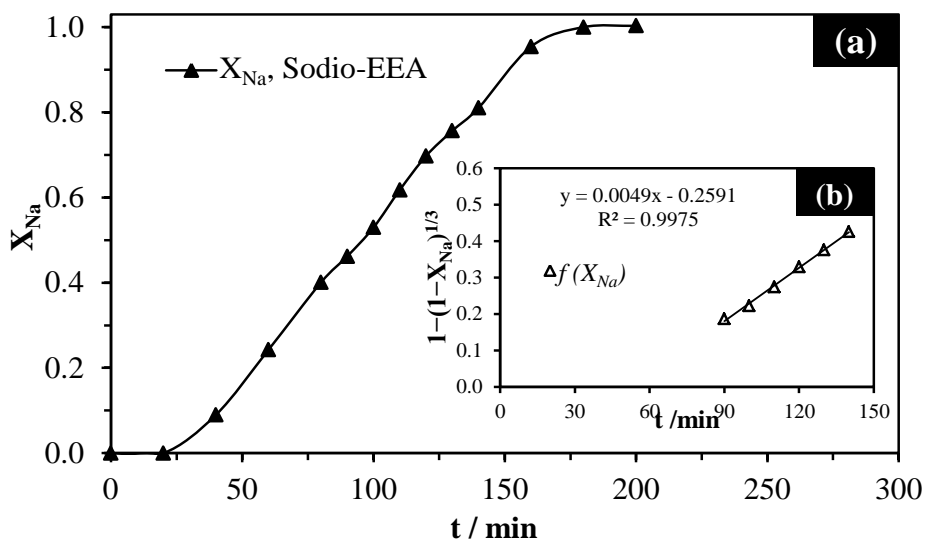


Figura 4.69 (a) Curva de descomposición, efecto velocidad de agitación:  $1000 \text{ min}^{-1}$ ; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3).



# V ANÁLISIS DE RESULTADOS

## 5.1 Síntesis y caracterización

La síntesis de la arsenojarosita de sodio bajo las siguientes condiciones:  $0.3 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.027 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $93^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ min}^{-1}$  y 24 h de reacción, conduce a la formación de un precipitado amarillo. Los análisis por difracción de rayos X (DRX) (Figura 4.1) y microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) (Figura 4.5) confirman la formación de un producto monofásico consistente con la arsenojarosita de sodio. La morfología observada del producto sintetizado consiste esencialmente de partículas con tendencia esférica con tamaños que varían entre  $25\text{-}50 \mu\text{m}$  de diámetro (Figura 4.2) constituidas por cristales romboédricos de  $0.2\text{-}5 \mu\text{m}$  con textura euhedral, fuertemente unidos entre sí (Figura 4.4).

El análisis químico cuantitativo muestra la siguiente composición: 4.1% Na, 28.8% Fe, 1.0%  $\text{AsO}_4$ , 41.8%  $\text{SO}_4$ , 24.2%  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$  (calculado por diferencia). Una posible limitación que rige la captación máxima de arsénico en compuestos tipo jarosita es el desbalanceo de cargas impuesta por la substitución del arseniato (con carga  $-3$ ) por el sulfato (con carga  $-2$ ). Este desbalanceo de cargas es adicionalmente complicado por la deficiencia en  $\text{Fe}^{3+}$ , reportadas en algunas jarositas naturales y sintéticas. <sup>(34,41,60,62)</sup>



Considerando las relaciones molares  $\text{Na}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ = 1$ ,  $\text{SO}_4^{2-} + \text{AsO}_4^{3-} = 2$ ,  $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = 6$  y tomando en cuenta que la diferencia en el balance de carga por la deficiencia de Fe en la estructura y la diferencia de carga entre el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{AsO}_4^{3-}$  es compensada por la conversión de OH a  $\text{H}_2\text{O}$  (aunque el exceso de agua forma parte de la estructura, esta se encuentra unida débilmente) o bien por la conversión de algunos  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{HSO}_4^-$  es posible calcular la siguiente fórmula aproximada: <sup>(34,40)</sup>

$[\text{Na}_{0.87}(\text{H}_3\text{O})_{0.13}]\text{Fe}_{2.50}[(\text{SO}_4)_{1.95}(\text{AsO}_4)_{0.05}][(\text{OH})_{4.45}(\text{H}_2\text{O})_{1.55}]$ , la diferencia entre la composición teórica y la encontrada experimentalmente para la arsenojarosita de sodio sintetizada según la fórmula general  $M\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  se debe a la sustitución del ion  $\text{Na}^+$  por el ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  en el sitio *M* (forman soluciones sólidas  $\text{H}_3\text{O-Na}$ ). <sup>61,62</sup>

Fueron realizadas un total de 3 síntesis con un promedio en el rendimiento de cada reacción de 50 g y una buena replicación en la composición química fue obtenida. Además, fue determinada la densidad de la arsenojarosita de sodio por medio de un picnómetro utilizando agua como liquido de inmersión resultando  $2.83 \text{ g cm}^{-3}$ . Los resultados del acotamiento del tamaño de partícula mostraron que predominantemente el precipitado obtenido quedo retenido en las mallas con los diámetros 44, 38 y 25  $\mu\text{m}$  con un porciento en peso retenido de 12.99%, 39.23% y 45.07% respectivamente, lo que indica que el precipitado mayoritariamente es muy fino. Además los resultados obtenidos de composición química, difracción de rayos X, MEB-EDS y densidad son muy similares a los obtenidos para otras jarositas sintéticas obtenidas en condiciones análogas. <sup>(32, 34, 35)</sup>

## 5.2 Descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio alcalino

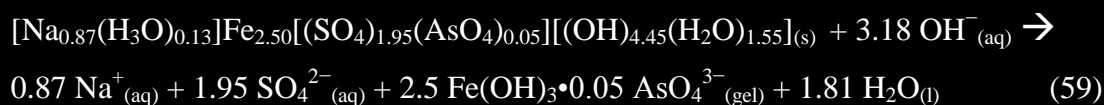
### 5.2.1 Estequiometría de la reacción

Los productos sólidos de la descomposición alcalina en medio NaOH y CaO, fueron analizados por difracción de rayos X (Figuras 4.9 y 4.13a-b) y EDS (Figuras 4.7b, 4.8, 4.10 y 4.11); estos resultados junto los obtenidos por análisis químico (ICP y gravimetría) presentados en las Tablas 4.4 y 4.5, confirman que durante la reacción se produce la





difusión de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Na}^+$  de la red cristalina de arsenojarosita de sodio hacia la disolución. Además, si se observan las Figuras 4.8, 4.10 y 4.11, donde es posible apreciar que el arsénico queda retenido en los residuos sólidos en ambos medios de reacción, es posible justificar que el arsénico queda adsorbido sobre el gel amorfo de hidróxido de hierro formado (Figura 4.7a), hecho que coincide con el comportamiento de otras jarositas con arsénico que ya han sido estudiadas,<sup>(79)</sup> así mismo es bien conocida la capacidad de los compuestos de hierro de retener arsénico en su superficie.<sup>(90)</sup> Este es un hecho favorable, ya que el arsénico no es liberado a la solución de inmediato reduciendo la biodisponibilidad en el ambiente. Por lo tanto el proceso de descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH o CaO puede representarse mediante la siguiente reacción química:



### 5.2.2 Curvas de descomposición

La forma general de las curvas de descomposición de cada uno de los experimentos realizados es mostrada en la Figura 4.12 para ambos medios de reacción. Esta curva puede ser obtenida según la estequiometría de la reacción, por medio de la determinación del ion sulfato en solución; ya sea por determinación gravimétrica (como sulfato de bario), como azufre elemental por medio de ICP o la determinación de sodio por medio de ICP o EAA. Por obvias razones no es posible determinar sodio en medio NaOH. Se escogieron las técnicas de determinación de azufre espectroscopia de plasma de acoplamiento inducido (ICP) para las reacciones en medio NaOH y espectroscopia de absorción atómica (EAA) para las reacciones en medio CaO por la facilidad de procesar muchas muestras en un intervalo relativamente corto de tiempo, el pre-tratamiento de las mismas es mínimo, además de tener buena sensibilidad incluso a concentraciones muy bajas.



A simple vista, es posible apreciar una de las principales características de las curvas de descomposición y es la presencia de un periodo de inducción, relacionado con la dificultad de adsorción química (quimisorción) de los iones  $\text{OH}^-$  sobre los centros catiónicos superficiales que son muy estables por la coordinación de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{AsO}_4^{3-}$ - $\text{OH}^-$  en la red de la arsenojarosita de sodio; en este periodo, la conversión es muy baja (la difusión de iones hacia la solución es mínima), debido al proceso de formación de puntos activos, finalizando con la formación de un frente de reacción y por lo tanto dando inicio a un periodo de conversión progresiva, en el cual la concentración de  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en la solución aumenta drásticamente hasta estabilizarse lo cual indica que el proceso ha finalizado (periodo de estabilización). Durante el periodo de inducción no existen cambios morfológicos tal y como es mostrado en la Figura 5.1, ni de color en las partículas, pero el final de este periodo se reconoce por un cambio en color de la superficie de las partículas pasando de un color amarillo-pardo a un color rojizo, indicando que se ha establecido un frente de reacción dando inicio al periodo de conversión progresiva. Por lo anterior no se consideró eliminar el periodo de inducción y determinar la dependencia de este hacia las variables estudiadas ( $[\text{OH}^-]$ ,  $T$ ,  $d_0$  y  $\text{RPM}$ ), ya que puede ser un fenómeno general en la descomposición alcalina de los compuestos tipo jarosita con y sin arsénico. Los análisis de MEB-EDS (Figuras Figuras 4.7b, 4.8, 4.10 y 4.11) en esta etapa, revelan la presencia de un frente de reacción con un núcleo que no ha reaccionado y un halo de gel de hidróxido de hierro, lo que indica que la reacción sólo ocurre en la interfase entre el halo de gel y el núcleo, por lo tanto es posible describir el periodo de inducción y el de conversión progresiva de forma independiente. Esto permitirá observar por separado las dependencias de cada etapa hacia las variables estudiadas en este trabajo.

En las Figuras 5.2-5.9 son mostradas las curvas de descomposición de todos los experimentos realizados en medio NaOH y CaO, así como las líneas obtenidas después de aplicar el modelo de núcleo decreciente con control químico. Una característica de las curvas de descomposición es la presencia de un período de inducción, que disminuye cuando la temperatura y concentración de NaOH o CaO aumentan (Figuras 5.2-5.3, 5.6-5.7) y viceversa. Para el efecto tamaño de partícula y velocidad de agitación el tiempo de inducción es casi el mismo en ambos medios de reacción (Figuras 5.4-5.5, 5.8-5.9). Para la



$k_{exp}$  ocurre lo contrario, cuando la temperatura y  $[OH^-]$  aumentan, el valor de la constante también aumenta drásticamente.

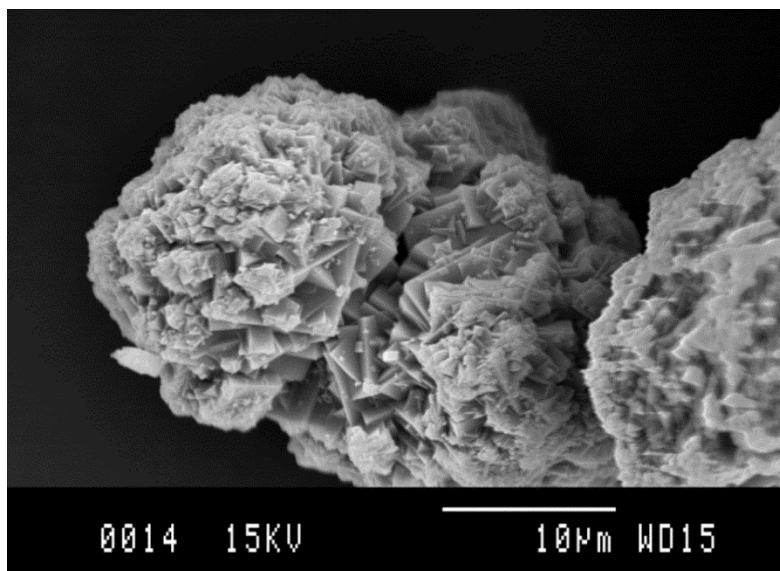


Figura 5.1 Morfología de la superficie de una partícula de arseniojarosita de sodio durante el periodo de inducción.  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $500 \text{ min}^{-1}$  y 2 min de reacción.

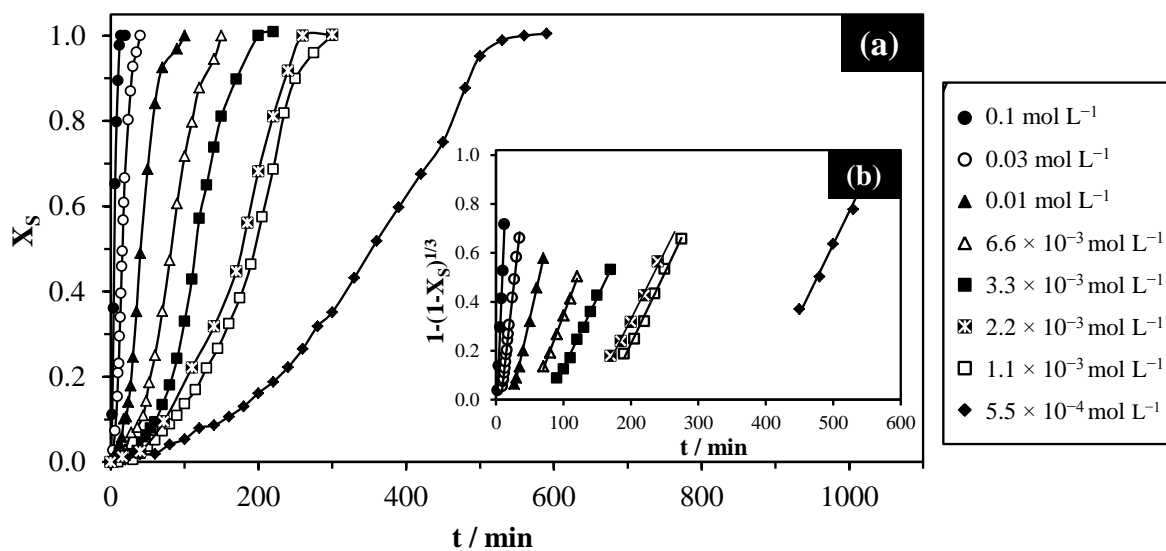


Figura 5.2 (a) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto  $[\text{NaOH}]$ ; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $1 - (1 - X_s)^{1/3}$ .

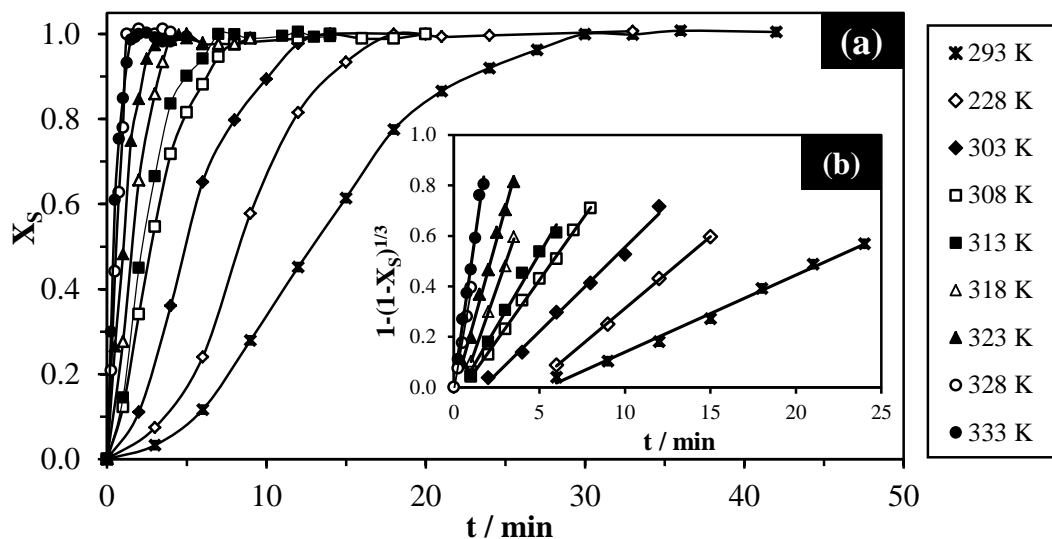


Figura 5.3 (a) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto temperatura; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $1 - (1 - X_s)^{1/3}$ .

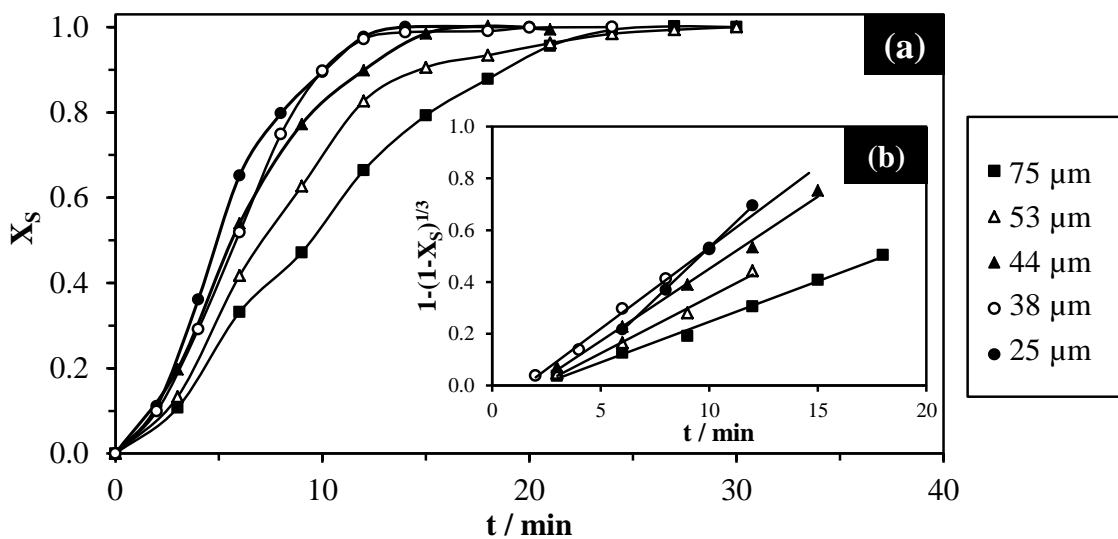


Figura 5.4 (a) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto tamaño de partícula; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $1 - (1 - X_s)^{1/3}$ .

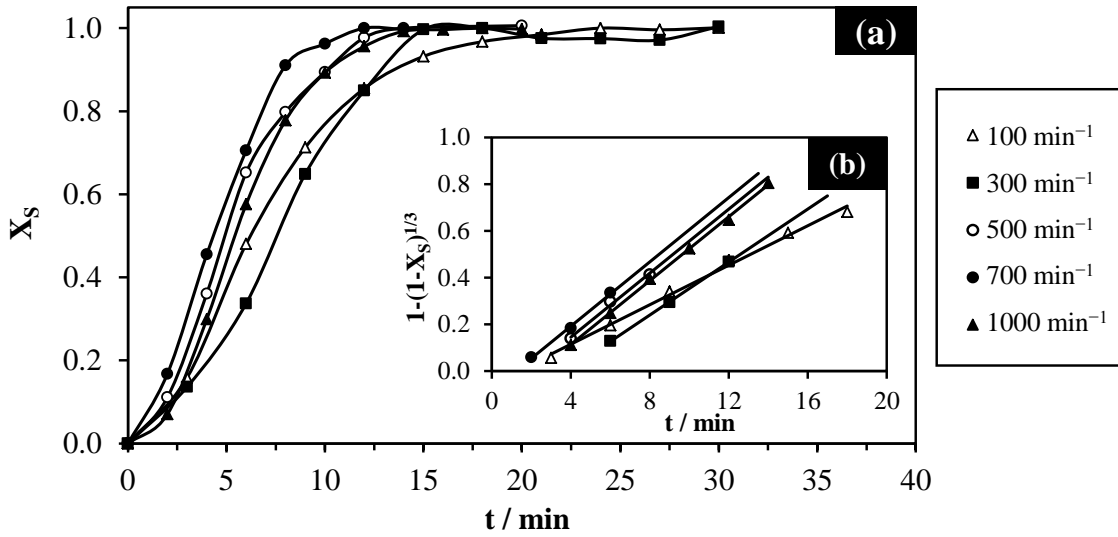


Figura 5.5 (a) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto velocidad de agitación; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $1 - (1 - X_s)^{1/3}$ .

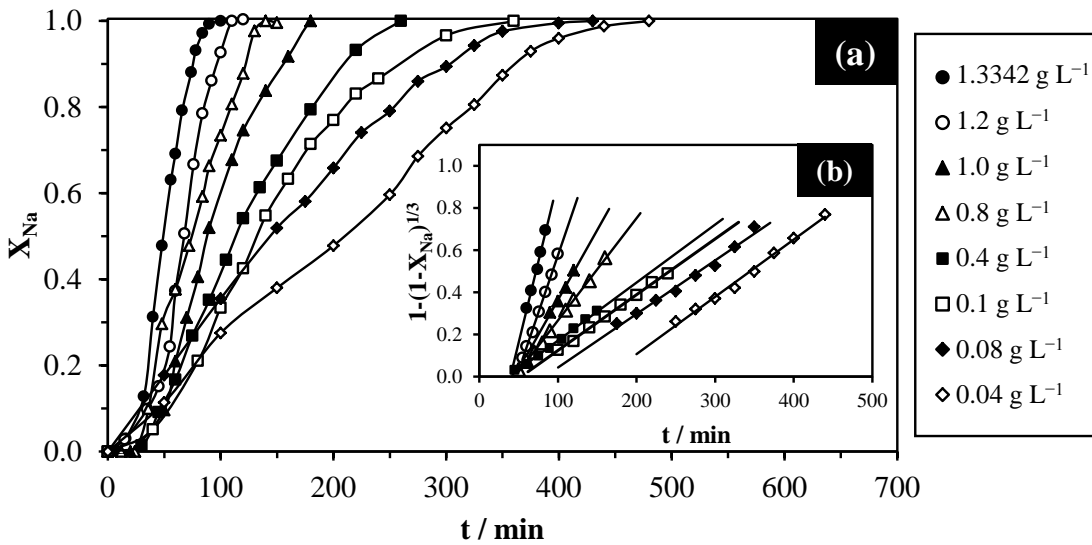


Figura 5.6 (a) Curvas de descomposición en medio CaO, efecto  $[\text{CaO}]$ ; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $1 - (1 - X_{Na})^{1/3}$ .

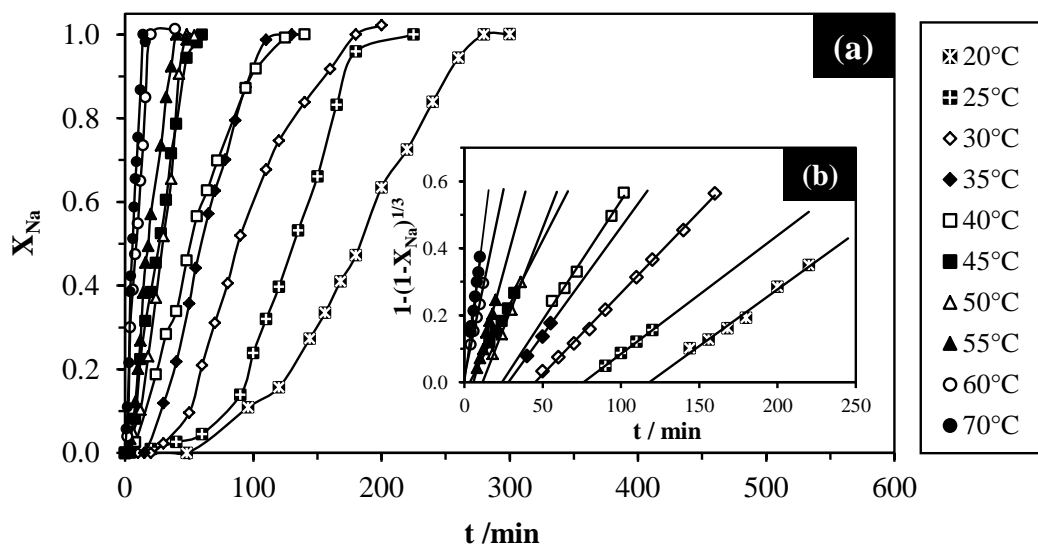


Figura 5.7 (a) Curvas de descomposición en medio CaO, efecto temperatura; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $1 - (1 - X_{Na})^{1/3}$ .

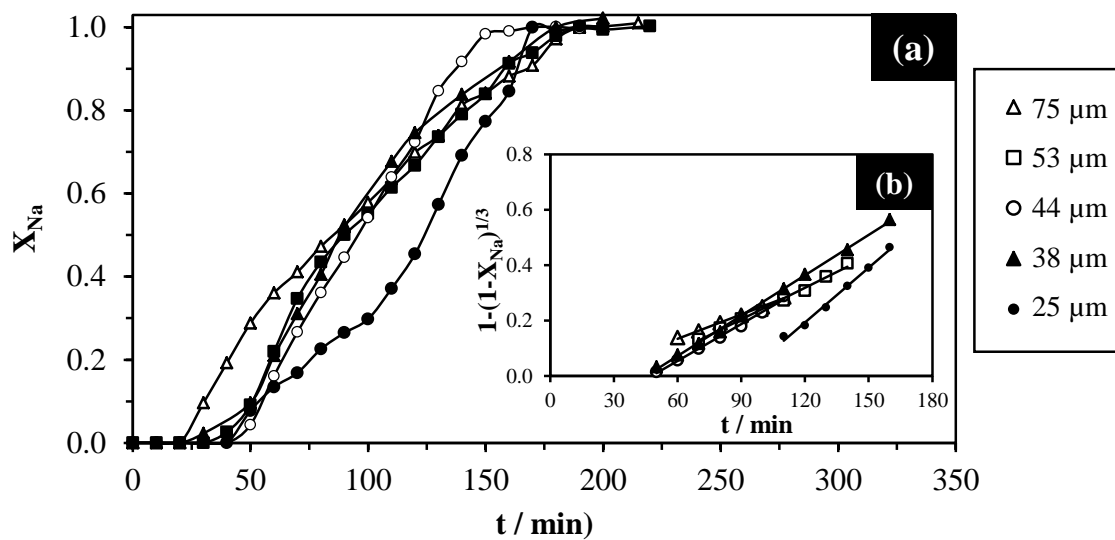


Figura 5.8 (a) Curvas de descomposición en medio CaO, efecto tamaño de partícula; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $1 - (1 - X_{Na})^{1/3}$ .

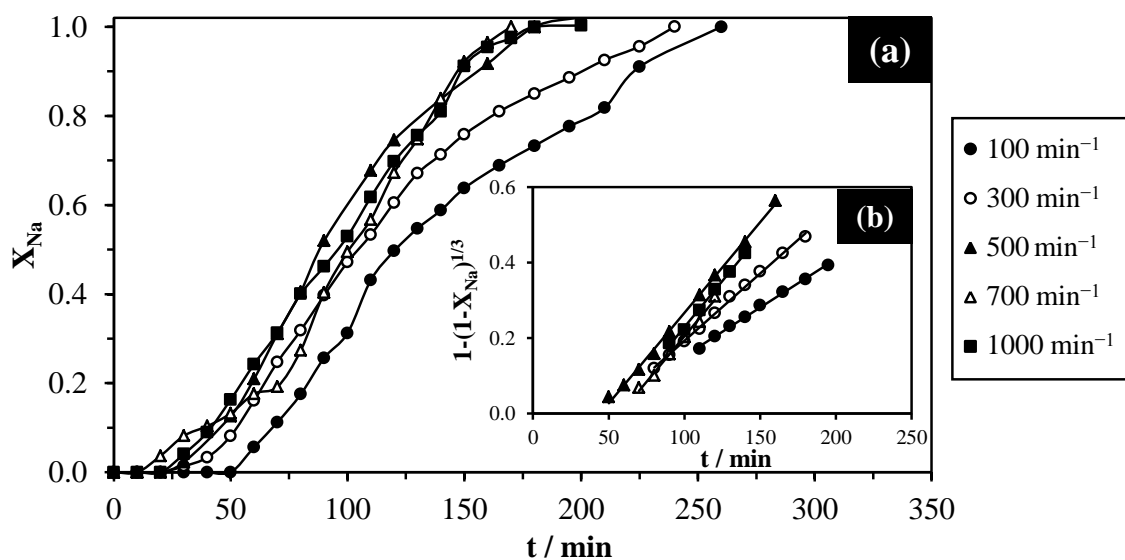


Figura 5.9 (a) Curvas de descomposición en medio CaO, efecto velocidad de agitación; (b) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $1 - (1 - X_{Na})^{1/3}$ .

### 5.3 Dependencia de la concentración de $\text{OH}^-$ : Orden de Reacción

Para saber el orden de reacción, se realizaron experimentos a  $T$ ,  $d_0$  y  $RPM$  constantes, y se determinaron los datos conversión/tiempo para distintas concentraciones de NaOH y CaO. Tomando logaritmos de la Ecuación (58) obtenemos:

$$\log k_{exp} = \log \frac{bk_q}{\rho_B r_0} + n \log C_A \quad (60)$$

Por lo tanto, una representación de los valores del logaritmo de  $k_{exp}$  frente al logaritmo de la concentración de  $C_A$  ( $[\text{OH}^-]$ ) debe obtenerse una línea recta cuya pendiente es el orden de reacción  $n$ . En la Figura 5.2 se presentan todas las curvas de descomposición obtenidas con los datos de conversión/tiempo para todos los experimentos realizados para el estudio del efecto concentración de  $\text{OH}^-$  en medio NaOH y en la Figura 5.6 en medio CaO, en ambas Figuras también son mostradas las líneas obtenidas después de aplicar la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico. Considerando que el agua sufre una auto-disociación descrita mediante la Ecuación (61) y que los productos de esta reacción son iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) e iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), la concentración de OH dada por la disociación del NaOH o CaO no será correcta ya que es necesario agregar los iones OH que se generan por la auto-disociación del agua. Por lo tanto, la concentración de OH fue determinada mediante el  $pH$  y la constante de disociación del agua ( $k_w$ ) a la temperatura de trabajo. Este cálculo de la concentración de  $\text{OH}^-$ , así como los diferentes valores de la constante iónica del agua a distintas temperaturas es mostrado en el anexo 7.2.



#### 5.3.1 Efecto de la concentración de $\text{OH}^-$ en el periodo de conversión progresiva

Con los datos obtenidos en los experimentos del efecto concentración de NaOH y CaO ( $k_{exp}$  y  $pH$ ) se construyen las Tablas 5.1 y 5.2 y con estos datos se traza la gráfica presente en la Figura 5.10 para el periodo de conversión progresiva. En este caso existen dos pendientes,





para  $[OH^-] \geq 3.84 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  el orden de reacción es  $n = 0.745$ , a estas condiciones la velocidad de reacción tiene una elevada dependencia de la concentración de NaOH; para  $[OH^-] < 3.84 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   $n = 0$ , lo que indica la nula dependencia de la velocidad de reacción a concentraciones bajas de NaOH debido a la falta de iones  $OH^-$  para sostener la reacción y por lo tanto esta transcurre por el efecto de otras variables, principalmente la temperatura. De igual manera un comportamiento similar es obtenido en medio CaO, para  $[OH^-] \geq 2.21 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$   $n = 1.56$ , para concentraciones más bajas el orden de reacción es 0.

**Tabla 5.1** Dependencia de  $k_{exp}$  con la concentración de NaOH en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener el orden de reacción.

[NaOH] (mol L <sup>-1</sup> )	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	log ( $k_{exp}$ )	pH	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	log [OH <sup>-</sup> ]
0.1	0.0667	1.18	12.87	0.966	0.10814	0.966
0.03	0.0247	1.61	12.33	1.506	0.03119	1.506
0.01	0.0122	1.91	11.91	1.926	0.01186	1.926
0.0066	0.0071	2.15	11.61	2.226	0.00594	2.226
0.0033	0.0057	2.24	11.42	2.416	0.00384	2.416
0.0022	0.0059	2.23	11.29	2.546	0.00284	2.546
0.0011	0.0058	2.24	11.04	2.796	0.00160	2.796
0.00055	0.0057	2.24	10.63	3.206	0.00062	3.206

$k_w$  a 30°C = 13.836

**Tabla 5.2** Dependencia de  $k_{exp}$  con la concentración de CaO en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener el orden de reacción.

[CaO] (g L <sup>-1</sup> )	[Ca(OH) <sub>2</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	log $k_{exp}$	pH	pOH	[OH <sup>-</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	log [OH <sup>-</sup> ]
1.3342	0.233	0.0161	1.793	12.68	1.156	0.0698	1.156
1.2	0.210	0.0106	1.975	12.56	1.276	0.0530	1.276
1	0.175	0.0066	2.180	12.44	1.396	0.0402	1.396
0.8	0.140	0.0049	2.310	12.35	1.486	0.0327	1.486
0.4	0.070	0.0027	2.569	12.18	1.656	0.0221	1.656
0.1	0.018	0.0026	2.585	11.59	2.246	0.0057	2.246
0.08	0.014	0.0026	2.585	11.42	2.416	0.0038	2.416
0.04	0.007	0.0026	2.585	11.12	2.716	0.0019	2.716

$k_w$  a 30 °C = 13.836



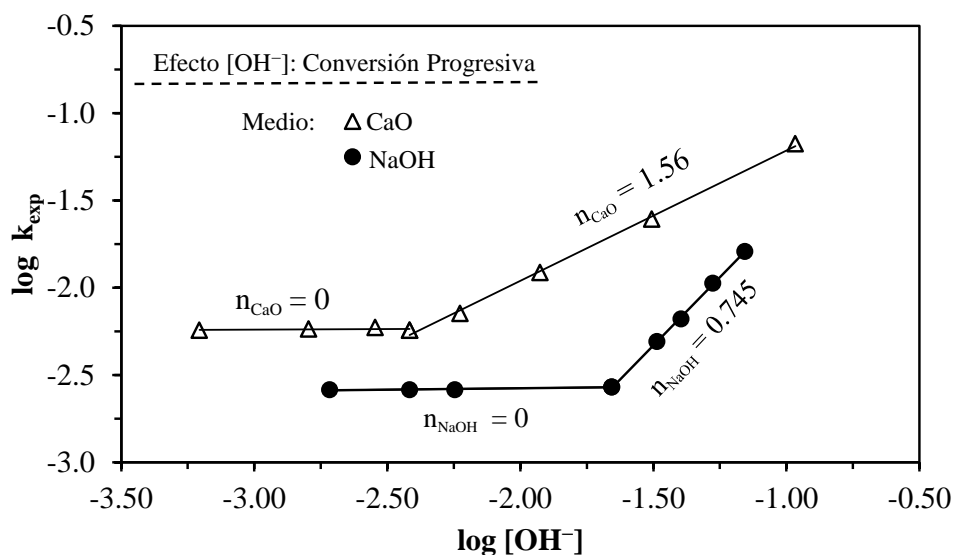


Figura 5.10 Dependencia de la  $k_{exp}$  con la concentración de  $OH^-$  para la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO.

### 5.3.2 Efecto de la concentración de $OH^-$ en el periodo de inducción

Para el período de inducción, un procedimiento similar al anterior es utilizado para obtener las dependencias de concentración de  $OH^-$ . Con los datos obtenidos del tiempo de inducción ( $\theta$ ) en los experimentos del efecto concentración para ambos medios de reacción se obtienen las Tablas 5.3 y 5.4; y con estos datos se construyen la Figuras 5.11 y 5.12

La relación del tiempo de inducción con respecto a la concentración de  $OH^-$  se da en la Figura 5.11; se puede notar que el periodo de inducción aumenta conforme la concentración de  $OH^-$  disminuye como ya había sido mencionado, para el caso de la descomposición en medio NaOH,  $\theta$  tiende a 0 a concentraciones elevadas; sin embargo, en medio CaO a concentraciones elevadas de  $OH^-$ ,  $\theta$  es constante.

La Figura 5.12 muestra la dependencia del periodo de inducción con la concentración de  $OH^-$ . En medio NaOH,  $1/\theta$  es proporcional a  $[OH^-]^{1.06}$  y en medio CaO,  $1/\theta$  es proporcional a  $[OH^-]^{1.03}$  en un amplio rango de concentración de  $OH^-$ , pero a concentraciones elevadas  $\theta$



tiende rápidamente a un valor constante (44 min), ya que concentraciones elevadas de CaO como  $\text{Ca(OH)}_2$  se forma capa de  $\text{CaCO}_3$  sobre la superficie de las partículas y así dificultando la difusión de los iones  $\text{OH}^-$  hacia la superficie de las partículas (ver Fig. 4.11-Ca). Si extrapolamos la línea de regresión con el eje de las abscisas, obtendremos el valor de concentración en el que  $\theta = 0$ ; y es aproximadamente  $\log([\text{OH}^-]) = -0.683$ , es decir para concentraciones igual o mayores a  $0.207 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{OH}^-$ ,  $\theta$  será igual a cero. Este valor de concentración de  $\text{OH}^-$  corresponde a un  $pH$  de  $\approx 13.6$ , este valor indica que a un  $pH$  igual o superior, la reacción comenzará instantáneamente (no hay periodo de inducción) en medio NaOH.

**Tabla 5.3** Dependencia de  $\theta$  con la concentración de NaOH en el periodo de inducción.

[NaOH] ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\theta$ (min)	$1/\theta$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\log(1/\theta)$	pH	pOH	$[\text{OH}^-]$	$\log[\text{OH}^-]$
0.1	1.68	0.5945	0.2259	12.87	0.966	0.10814	0.966
0.03	7.32	0.1366	0.8645	12.33	1.506	0.03119	1.506
0.01	22.94	0.0436	1.3606	11.91	1.926	0.01186	1.926
0.0066	51.53	0.0194	1.7121	11.61	2.226	0.00594	2.226
0.0033	78.07	0.0128	1.8925	11.42	2.416	0.00384	2.416
0.0011	159.37	0.0063	2.2024	11.04	2.796	0.00160	2.796
0.00055	387.12	0.0026	2.5878	10.63	3.206	0.00062	3.206

$k_w$  a  $30^\circ\text{C} = 13.836$

**Tabla 5.4** Dependencia de  $\theta$  con la concentración de CaO en el periodo de inducción.

[CaO] (g/L)	$[\text{Ca(OH)}_2]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\theta$ (min)	$1/\theta$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\log(1/\theta)$	pH	pOH	$[\text{OH}^-]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\log[\text{OH}^-]$
1.3342	0.233	42.680	0.0234	1.6302	12.68	1.156	0.0698	1.156
1.2	0.210	44.737	0.0224	1.6507	12.56	1.276	0.0530	1.276
1.0	0.175	44.242	0.0226	1.6458	12.44	1.396	0.0402	1.396
0.8	0.140	44.633	0.0224	1.6497	12.35	1.486	0.0327	1.486
0.4	0.070	44.667	0.0224	1.6500	12.18	1.656	0.0221	1.656
0.1	0.018	57.222	0.0175	1.7576	11.59	2.246	0.0057	2.246
0.08	0.014	80.542	0.0124	1.9060	11.42	2.416	0.0038	2.416
0.04	0.007	167.960	0.0060	2.2252	11.12	2.716	0.0019	2.716

$k_w$  a  $30^\circ\text{C} = 13.836$



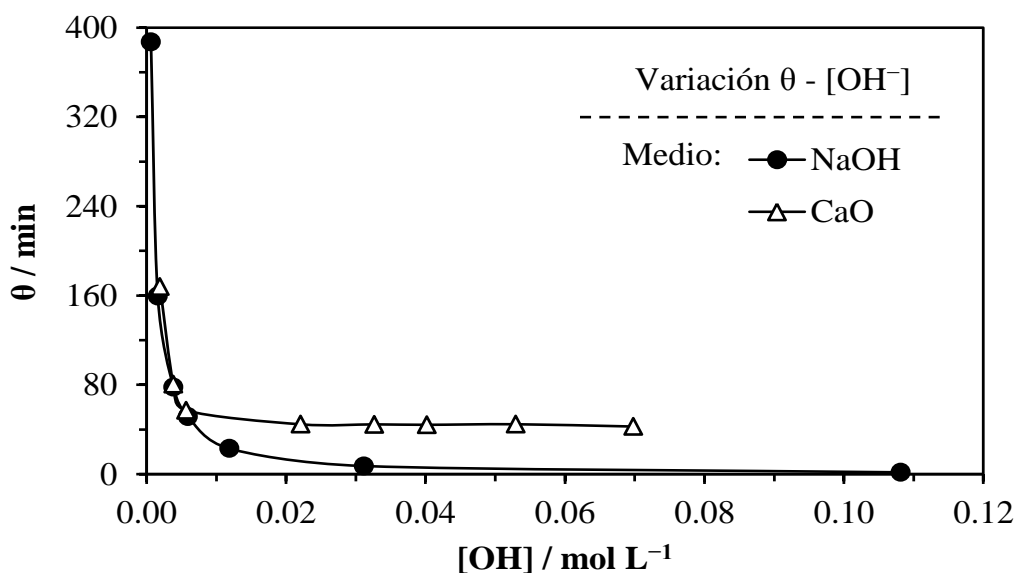


Figura 5.11 Relación del tiempo de inducción  $\theta$  con respecto a la  $[\text{OH}^-]$ . Descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO.

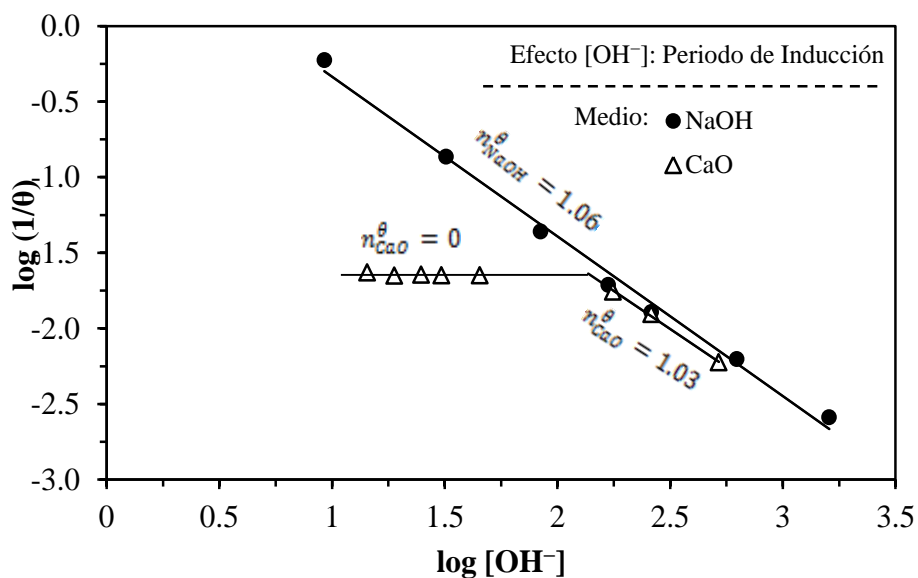


Figura 5.12 Descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO. Dependencia del periodo de inducción con  $[\text{OH}^-]$ ;  $1/\theta \approx [\text{OH}^-]^{1.06}$  en medio NaOH; medio CaO  $1/\theta \approx [\text{OH}^-]^{1.03}$ .



#### 5.4 Dependencia de la temperatura: Energía de Activación

Como ya se había mencionado, la dependencia de la temperatura con la constante experimental ( $k_{exp}$ ) viene dada mediante la ecuación de Arrhenius (Ecuación 20). Pero como es sabido, existe una variación del  $pH$  en función de la temperatura ( $k_w$  varía considerablemente con la temperatura), por lo tanto la concentración de  $OH^-$  también se modifica para una sola concentración nominal de NaOH o CaO. Por ello es necesario definir una constante experimental independiente de la concentración de  $OH^-$ , que para el presente trabajo de acuerdo a la Ecuación 58 es como sigue:

$$k_{exp}^* = \frac{k_{exp}}{[OH]^{-n}} = \frac{bk_q}{\rho_B r_0} \quad (62)$$

donde  $n$  es el orden de reacción anteriormente obtenido ( $n = 0.745$  para NaOH y  $n = 1.56$  para CaO). Si sustituimos en la Ecuación 20 obtenemos:

$$\frac{k_{exp}}{[OH]^{-n}} = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (63)$$

después, tomando logaritmos neperianos:

$$\ln \left( \frac{k_{exp}}{[OH]^{-n}} \right) = \ln k_0 - \left[ \left( \frac{-E_a}{R} \right) \cdot \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad (64)$$

Por lo tanto, para determinar la energía de activación, se realizaron experimentos a  $d_0$ , [NaOH] o [CaO] y velocidad de agitación constantes y se determinaron los datos de conversión/tiempo a diferentes temperaturas. Una representación del logaritmo neperiano de  $k_{exp}^*$  frente a  $1/T$ , debe de obtenerse una recta de pendiente  $-E_a/R$ , lo que permite determinar la energía de activación. En las Figuras 5.3 y 5.7 se presentan todas las curvas de descomposición obtenidas con los datos de conversión/tiempo para todos los experimentos realizados para el estudio del efecto temperatura para ambos medios de

reacción. En estas Figuras también son mostradas las líneas obtenidas después de aplicar la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico.

#### 5.4.1 Efecto de la Temperatura en el periodo de conversión progresiva

Los valores de  $k_{exp}$  obtenidos en cada uno de los experimentos del efecto temperatura están resumidos en la tabla 5.5 y 5.6, así como también los cálculos para obtener el valor de la energía de activación. Con estos valores se construye la gráfica de Arrhenius (Figura 5.13) de acuerdo a la Ecuación 64. El valor de la pendiente obtenida es  $-6.869$  en medio NaOH y  $-5.78$  en medio CaO, estos valores corresponden a  $-E_a/R$ . Con el valor de  $R = 8.3144 \text{ kJ mol}^{-1}$  es obtenido el valor de la energía de activación. Para NaOH,  $E_a = 57.11 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $E_a = 48.22$  para CaO. Este valor confirma que el proceso de descomposición en medio NaOH y CaO de la arsenojarosita de sodio es controlado por la reacción química.

**Tabla 5.5** Dependencia de  $k_{exp}$  con la temperatura en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener la energía de activación.

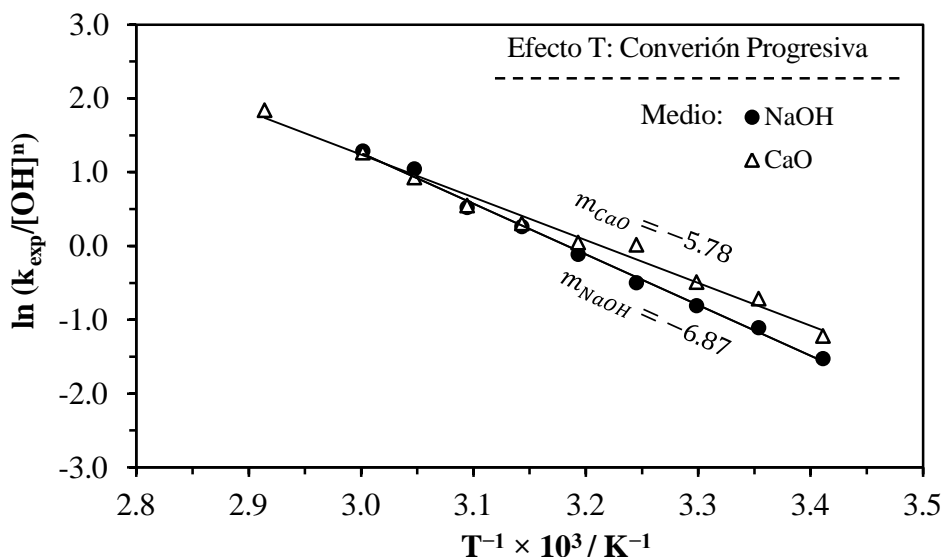
T (°C)	$k_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	T (K)	1000/T	pH	$k_w$	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	$\ln(k_{exp}/[\text{OH}^-]^n)$
20	0.0305	293.15	3.411	13.02	14.163	1.143	0.072	-1.528
25	0.0569	298.15	3.354	12.97	13.995	1.025	0.094	-1.107
30	0.0667	303.15	3.299	12.73	13.836	1.106	0.078	-0.809
35	0.0959	308.15	3.245	12.61	13.685	1.075	0.084	-0.499
40	0.1151	313.15	3.193	12.35	13.542	1.192	0.064	-0.116
45	0.1949	318.15	3.143	12.30	13.405	1.105	0.079	0.262
50	0.2436	323.15	3.095	12.15	13.275	1.125	0.075	0.519
55	0.3992	328.15	3.047	12.01	13.152	1.142	0.072	1.042
60	0.4732	333.15	3.002	11.85	13.034	1.184	0.065	1.284
								$R^2 = 0.995$ $n = 0.745$



**Tabla 5.6** Dependencia de  $k_{exp}$  con la temperatura en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener la energía de activación.

T (°C)	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	T (K)	1000/T (K <sup>-1</sup> )	pH	K <sub>w</sub>	pOH	[OH <sup>-</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	ln (k <sub>exp</sub> /[OH <sup>-</sup> ] <sup>n</sup> )
20	0.0023	293.15	3.41	12.81	14.163	1.353	0.0444	-1.2211
25	0.0034	298.15	3.35	12.61	13.995	1.385	0.0412	-0.7154
30	0.0049	303.15	3.30	12.49	13.836	1.346	0.0451	-0.4898
35	0.0068	308.15	3.25	12.29	13.685	1.395	0.0403	0.0136
40	0.0071	313.15	3.19	12.15	13.542	1.392	0.0406	0.0460
45	0.0091	318.15	3.14	12.01	13.405	1.395	0.0403	0.3050
50	0.0120	323.15	3.09	11.89	13.275	1.385	0.0412	0.5457
55	0.0171	328.15	3.05	11.76	13.152	1.392	0.0406	0.9250
60	0.0230	333.15	3.00	11.63	13.034	1.404	0.0394	1.2645
70	0.0367	343.15	2.91	11.38	12.814	1.434	0.0368	1.8394

$R^2 = 0.986$      $n = 1.56$



**Figura 5.13** Dependencia de la  $k_{exp}$  con la temperatura,  $E_a = 57.11$  kJ mol<sup>-1</sup> en medio NaOH;  $E_a = 48.22$  kJ mol<sup>-1</sup> en medio CaO.

Extrapolando la línea de regresión con el eje de las ordenadas ( $\ln k_{exp}/[OH^-]^n$ ) obtenemos el valor de  $\ln k_0 = 21.87$ , aplicando antilogaritmos obtenemos el valor de  $k_0 = 3.14 \times 10^9$  para la descomposición en medio NaOH, que es el valor de la constante o factor pre-exponencial de Arrhenius en la Ecuación 64. Para el caso de la descomposición en medio CaO,  $\ln k_0 =$



20.94 que corresponde a un valor de  $k_0 = 1.24 \times 10^9$ . El término  $k_0$  o factor pre-exponencial comprende el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo encontrando su origen en la teoría cinética de los gases.

### 5.3.2 Efecto de la temperatura en el periodo de inducción

Con los datos obtenidos del tiempo de inducción ( $\theta$ ) en los experimentos del efecto temperatura, se obtienen las Tablas 5.7 y 5.8, con estos datos se construyen la Figuras 91 y 92. La relación del tiempo de inducción con respecto a la temperatura se da en la Figura 91; se puede notar que el periodo de inducción disminuye conforme la temperatura aumenta, también es posible apreciar que la dependencia de la temperatura con el tiempo de inducción es más notoria en medio NaOH ya que rápidamente tiende a 0 el tiempo de inducción con pequeños incrementos de temperatura. La Figura 5.15 muestra la dependencia del periodo de inducción con la temperatura. Es una gráfica de  $\ln(1/\theta)$  vs.  $1/T$ ; el valor obtenido de la dependencia energética fue de  $118.10 \text{ kJ mol}^{-1}$  y el valor de la constante de Arrhenius es de  $k_0 = 1.57 \times 10^{20}$  para la descomposición en medio NaOH. Para la descomposición en medio CaO,  $E_a = 73.50 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $k_0 = 3.42 \times 10^{17}$ . Así, con los valores de energía de activación de ambos medios es posible también comprobar que la dependencia energética es mucho mayor en medio NaOH con respecto a CaO.

**Tabla 5.7** Dependencia de  $\theta$  con la temperatura. Datos para obtener la dependencia energética en el periodo de inducción en medio NaOH.

T (°C)	$\theta$ (min)	$1/\theta$ (min <sup>-1</sup> )	$\ln(1/\theta)$	T (K)	$1000/T$ (K <sup>-1</sup> )
20	5.43	0.184	-1.692	293.15	3.41
25	3.38	0.296	-1.219	298.15	3.35
30	1.68	0.594	-0.520	303.15	3.30
35	0.56	1.776	0.574	308.15	3.25
40	0.40	2.486	0.911	313.15	3.19
45	0.19	5.181	1.645	318.15	3.14
50	0.09	11.492	2.442	323.15	3.09
55	0.04	28.571	3.352	328.15	3.05
60	0.02	57.737	4.056	333.15	3.00

$R^2 = 0.991$

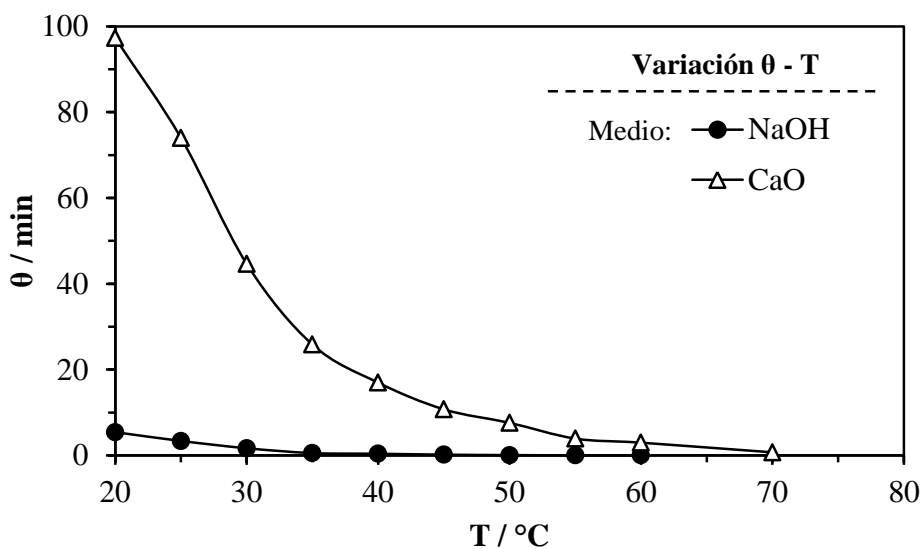




**Tabla 5.8** Dependencia de  $\theta$  con la temperatura. Datos para obtener la dependencia energética en el periodo de inducción en medio CaO.

T (°C)	$\theta$ (min)	1/ $\theta$ (min <sup>-1</sup> )	T (K)	ln (1/ $\theta$ )	1000/T (K <sup>-1</sup> )
20	97.261	0.010	293.15	-4.577	3.411
25	74.000	0.014	298.15	-4.304	3.354
30	44.630	0.022	303.15	-3.798	3.299
35	25.840	0.039	308.15	-3.252	3.245
40	16.970	0.059	313.15	-2.831	3.193
45	10.750	0.093	318.15	-2.375	3.143
50	7.600	0.132	323.15	-2.028	3.095
55	3.932	0.254	328.15	-1.369	3.047
60	2.979	0.336	333.15	-1.092	3.002
70	0.734	1.362	343.15	0.309	2.914

$R^2 = 0.994$



**Figura 5.14** Relación del tiempo de inducción  $\theta$  con respecto a temperatura para la descomposición de la arsenojarsita de sodio en medio NaOH y CaO.



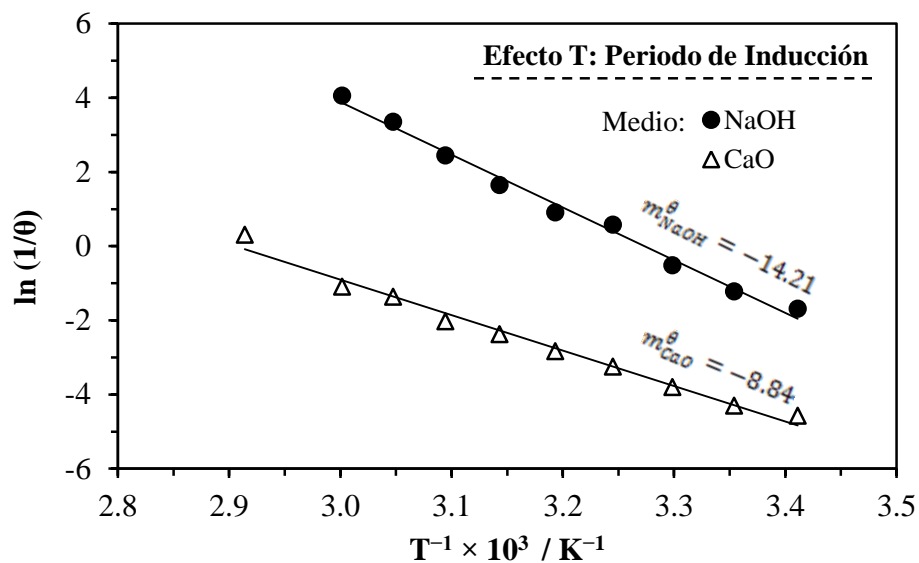


Figura 5.15 Dependencia del tiempo de inducción ( $\theta$ ) con la temperatura,  $E_a = 118.10 \text{ kJ mol}^{-1}$  en medio NaOH y  $E_a = 73.50 \text{ kJ mol}^{-1}$  en medio CaO.

## 5.5 Dependencia del tamaño de partícula: periodo de inducción y conversión progresiva

De acuerdo con la Ecuación 58, una representación de las constantes experimentales determinadas a concentración, temperatura y velocidad de agitación constantes frente al inverso del radio de las partículas debe ser lineal pasando por el origen. En las Figuras 5.4 y 5.8 se presentan todas las curvas de descomposición obtenidas con los datos de conversión/tiempo para todos los experimentos realizados para el estudio del efecto tamaño de partícula. En estas Figuras también son mostradas las líneas obtenidas después de aplicar la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico. En la Tabla 5.9 y en la Figura 5.16 se presenta la dependencia de  $k_{exp}$  con respecto al diámetro inicial de la partícula  $d_0$ . De esta grafica se desprende que la constante experimental es inversamente proporcional al diámetro de la partícula ( $k_{exp} \propto 1/d_0$ ), por lo que la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO es consistente con el modelo de núcleo decreciente con control químico, sin embargo el periodo de inducción es prácticamente independiente del tamaño de partícula como puede apreciarse en la Figura 5.17.

**Tabla 5.9** Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO. Datos para el periodo de inducción y conversión progresiva.

Medio	Malla	$d_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$k_{exp}$	$\theta$ (min)	$1/d_0 \times 10^2$	$k_{exp} \times 10^3$
NaOH	200	75	0.031	2.05	1.33	3.1
	270	53	0.043	2.03	1.89	4.3
	325	45	0.052	1.91	2.22	5.2
	400	38	0.067	1.97	2.63	6.7
	500	25	0.080	1.99	4.00	8.0
CaO	200	75	0.0028	37.81	1.3	2.8
	270	53	0.0039	37.58	1.9	3.9
	325	45	0.0044	40.71	2.2	4.4
	400	38	0.0049	38.50	2.6	4.9
	500	25	0.0066	37.28	4.0	6.6



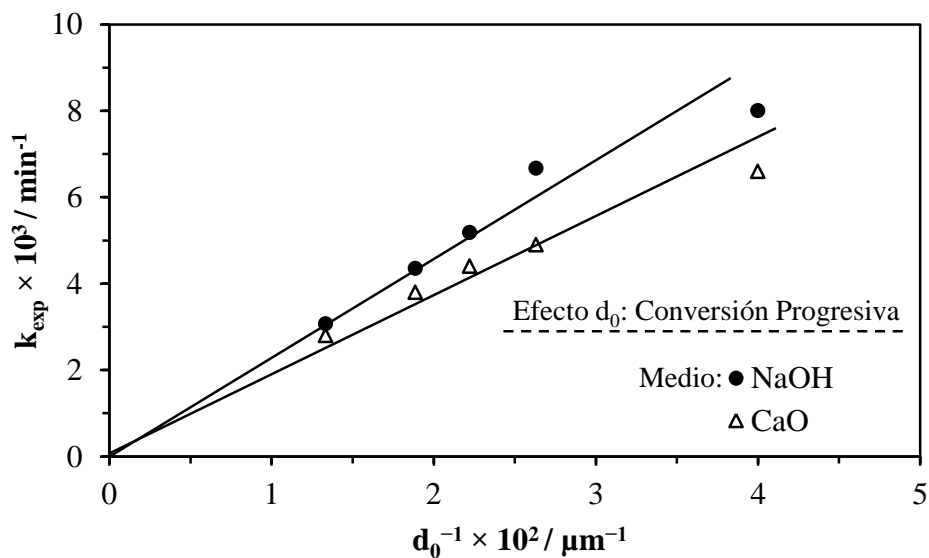


Figura 5.16 Dependencia de la  $k_{\text{exp}}$  con el tamaño de partícula,  $k_{\text{exp}} \propto 1/d_0$ .

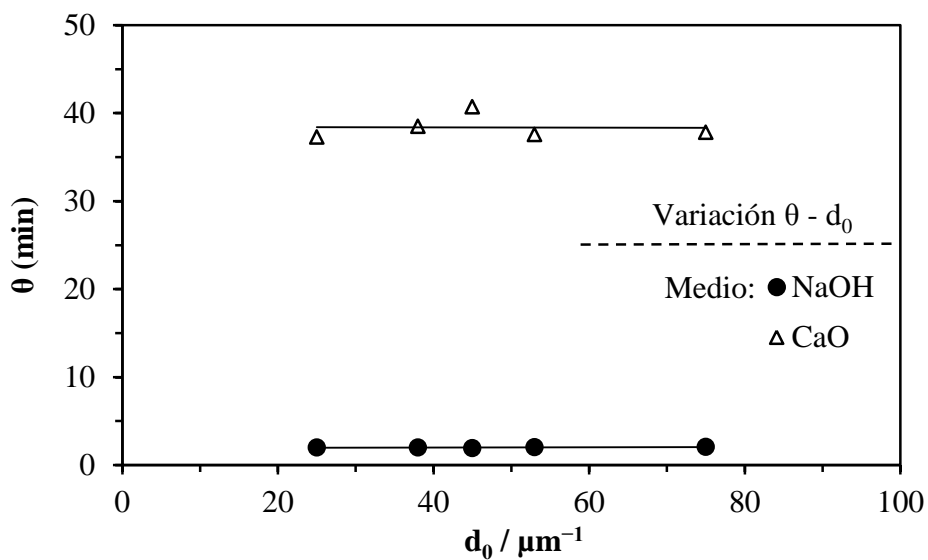


Figura 5.17 Dependencia del tiempo de inducción ( $\theta$ ) con el tamaño de partícula en la descomposición de la arsenojorosita de sodio en medio NaOH y CaO.



## 5.6 Dependencia de la velocidad de agitación en el período de inducción y conversión progresiva

Para descartar un efecto de las variables hidrodinámicas del sistema (descartar un efecto difusivo) se realizaron experimentos a  $d_0$ ,  $[\text{OH}]$  y temperatura constante; y posteriormente fueron determinados los datos de conversión/tiempo a diferentes velocidades de agitación. Una representación de  $k_{exp}$  frente a la velocidad de agitación debe ser lineal con pendiente  $\approx 0$  (no existe un efecto difusivo de materia considerable). Las Figuras 5.5 y 5.9 muestran los resultados de todos los experimentos para este factor. La dependencia de la constante experimental con respecto a la velocidad de agitación ésta dada en la Tabla 5.10 y en la Figura 5.18 para ambos medios de reacción. La grafica presentada muestra que a velocidades de agitación inferiores a  $500 \text{ min}^{-1}$  existe un ligero efecto difusivo, pero a velocidades igual o superiores, esta restricción desaparece (se logra romper la película de fluido adyacente a la superficie del solido), ya que se observa que las  $k_{exp}$  después de esta velocidad son casi constantes, lo que indica que después de  $500 \text{ min}^{-1}$ , la velocidad de agitación carece de efecto alguno sobre la velocidad de descomposición en medio NaOH y CaO. También, la velocidad de agitación carece de efecto sobre el periodo de inducción, como se puede observar en la Figura 5.19.

Tabla 5.10 Dependencia de la  $k_{exp}$  y  $\theta$  con la velocidad de agitación, medio NaOH y CaO.

Medio	Agitación ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_{exp} \times 10^a$	$\theta$ (min)
NaOH	100	0.0423	4.23	1.29
	300	0.0567	5.67	3.76
	500	0.0686	6.86	1.97
	700	0.0689	6.89	1.78
	1000	0.0684	6.84	2.34
CaO	100	0.0025	2.5	43.0
	300	0.0038	3.8	44.5
	500	0.0048	4.8	44.3
	700	0.0048	4.8	57.6
	1000	0.0049	4.9	52.9

Para NaOH  $a = 2$ ; para CaO  $a = 3$



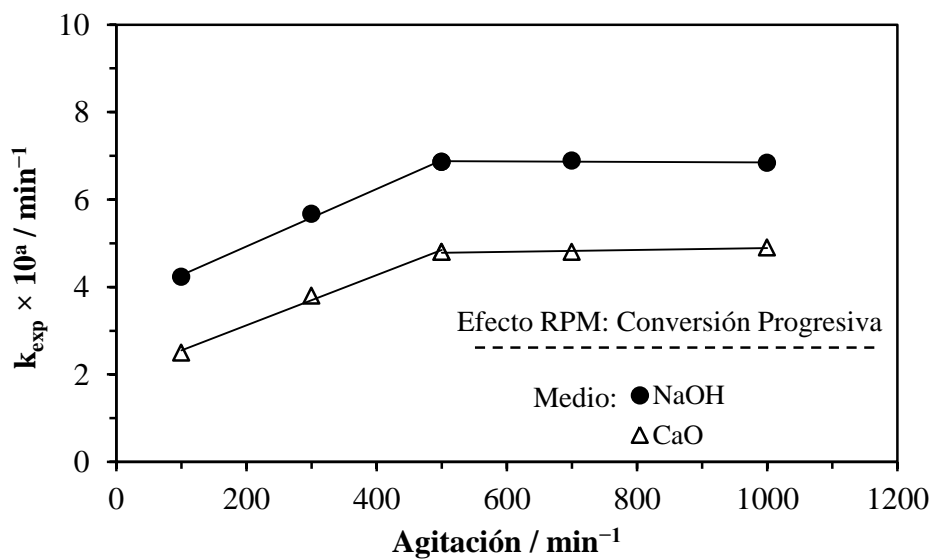


Figura 5.18 Dependencia de la  $k_{exp}$  con la velocidad de agitación.  $V_{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

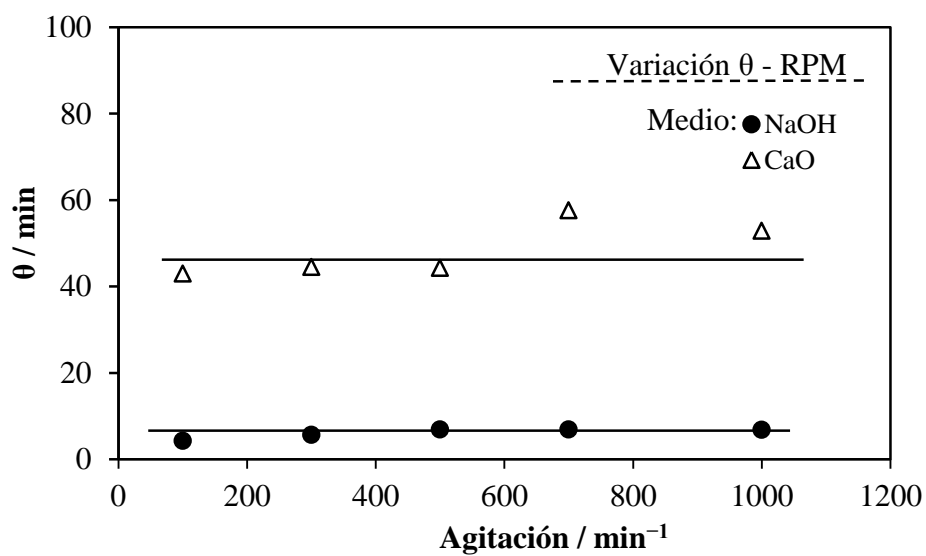


Figura 5.19 Dependencia del tiempo de inducción ( $\theta$ ) con la velocidad de agitación.



## 5.7 Validación de Resultados

### 5.7.1 Expresiones cinéticas

El valor de la energía de activación obtenido para ambos medios de reacción es muy superior al límite establecido para un control por la reacción química ( $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ );  $k_{exp}$  es inversamente proporcional al diámetro inicial de la partícula ( $k_{exp} \propto 1/d_0$ ), además es lineal y pasa por el origen (Figura 5.16). Por lo tanto, la dependencia energética, la dependencia del tamaño de partícula, junto los análisis de MEB-EDS (Figuras 4.7b, 4.8, 4.10 y 4.11) confirman que en efecto, el modelo de núcleo decreciente con control químico es el que describe satisfactoriamente el proceso de descomposición alcalina en medio NaOH y CaO de la arsenojarosita de sodio.

Así, con la Ecuación 65 y todos los parámetros cinéticos obtenidos para ambos medios de reacción (resumidos en la Tabla 5.11) es posible establecer las expresiones cinéticas para cada una de las etapas del proceso de la reacción de descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio alcalino (periodo de inducción, periodo de conversión progresiva). Por lo tanto combinando y reordenando las Ecuaciones 21 y 49, para nuestro caso obtenemos:

$$r_{desc} = \left[ 1 - (1 - X)^{1/3} \right] = \frac{V_m k_0}{r_0} e^{E_a/RT} [\text{OH}^-]^n t \quad (65)$$

dónde:

$r_{desc}$  = Velocidad de descomposición de la arsenojarosita de sodio

$r_0$  = radio inicial de la partícula (cm)

$V_m$  = volumen molar,  $162.28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$X$  = conversión, fracción de azufre o sodio en la solución

$k_0$  = Factor de frecuencia o pre-exponencial de Arrhenius

$E_a$  = Energía de activación,  $\text{J mol}^{-1}$

$R$  = constante de los gases ideales;  $8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



$T$  = temperatura (K)

$[OH^-]$  = concentración de reactivo ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$n$  = Orden de reacción

$t$  = tiempo (min)

Tabla 5.11 Parámetros cinéticos calculados en la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO.

Parámetro Cinético	NaOH		CaO	
	Inducción	Conversión Progresiva	Inducción	Conversión Progresiva
$E_a / \text{J mol}^{-1}$	118,110	57,110	73,500	48,220
$n$	1.06	0.745 <sup>a</sup>	1.03 <sup>b</sup>	1.56 <sup>c</sup>
$V_m k_0 / r_0$	$1.57 \times 10^{20}$	$3.14 \times 10^9$	$3.42 \times 10^{17}$	$1.24 \times 10^8$

<sup>a</sup> Para  $[OH^-] < 3.84 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   $n = 0$ ; <sup>b</sup> para  $[OH^-] > 2.21 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$   $n = 0$ ; <sup>c</sup> para  $[OH^-] < 2.21 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$   $n = 0$

De acuerdo a los resultados obtenidos, para el período de inducción en medio NaOH, la expresión cinética de esta etapa queda establecida como sigue:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{r_0}{V_m} \cdot 1.57 \times 10^{20} \cdot e^{-118,110/RT} \cdot [OH^-]^{1.06} \quad (66)$$

y en medio CaO:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{r_0}{V_m} \cdot 3.42 \times 10^{17} \cdot e^{-73,500/RT} \cdot [OH^-]^{1.03} \quad (67)$$

Para el período de conversión progresiva, correspondiente a la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH, para  $[OH^-] \geq 3.84 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  la expresión cinética es la siguiente:





$$1 - (1 - X)^{1/3} = 3.14 \times 10^9 \cdot e^{-57,110/RT} \cdot [OH^-]^{0.745} \cdot t \quad (68)$$

De igual manera, para el período de conversión progresiva en medio CaO, para  $[OH^-] \geq 2.21 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  la expresión cinética queda como sigue:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 1.24 \times 10^8 \cdot e^{-48,220/RT} \cdot [OH^-]^{1.56} \cdot t \quad (69)$$

### 5.7.2 Modelado cinético

Las Tablas 5.12 y 5.13 resumen todos los resultados experimentales como son  $[OH^-]$ ,  $\theta$  y  $k_{exp}$ ; así como también las condiciones a las que fue realizado cada experimento de descomposición como el  $pH$ , temperatura, tamaño de partícula y velocidad de agitación. La concentración de  $OH^-$  fue determinada considerando el  $pH$  de la solución y la constante de ionización del agua, de acuerdo a la temperatura de trabajo en cada experimento.<sup>(93)</sup>

La Figura 5.20 es una gráfica de  $\log \theta_{modelo}$  (calculado de acuerdo a las ecuaciones 66 y 67) contra  $\log \theta_{exp}$  (valores experimentales) para los distintos efectos estudiados en ambos medios de reacción; la Figura 5.21 es una gráfica de  $k_{modelo}$  (calculadas con las ecuaciones 68 y 69) contra  $k_{exp}$  (valores experimentales); en ambos casos son graficados todos los puntos experimentales obtenidos (Tablas 5.12 y 5.13). En las Figuras 5.20 y 5.21 se observa que las ecuaciones establecidas para el período de inducción y conversión progresiva concuerdan satisfactoriamente con los resultados experimentales.

Tabla 5.12 Resultados de la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH

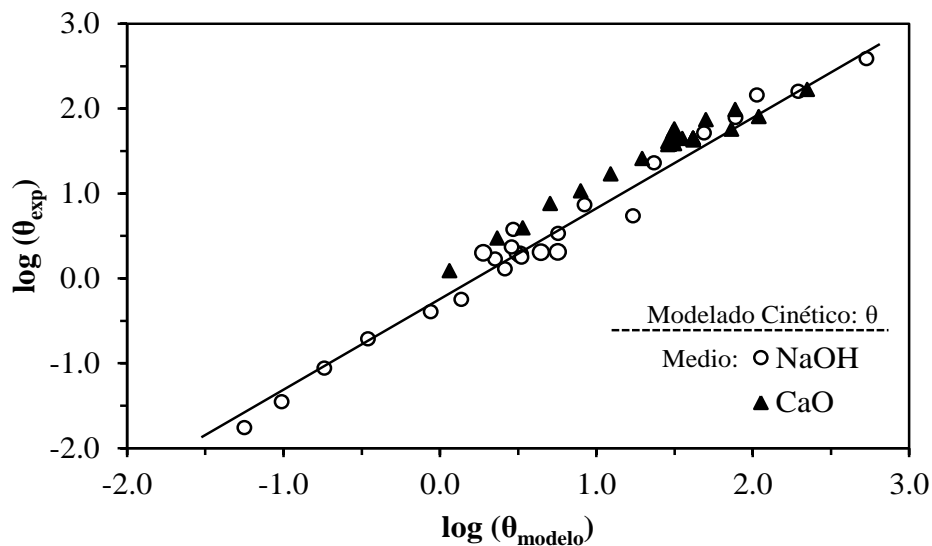
Efecto	pH	$[\text{OH}^-] / \text{mol L}^{-1}$	T / K	$d_0 / \mu\text{m}$	Agitación $\text{min}^{-1}$	$\theta / \text{min}$	$k_{\text{exp}} / \text{min}^{-1}$
[NaOH]	12.87	0.10814	303	38	500	1.68	0.0667
	12.33	0.03119	303	38	500	7.32	0.0247
	11.91	0.01186	303	38	500	22.94	0.0122
	11.61	0.00594	303	38	500	51.54	0.0071
	11.42	0.00384	303	38	500	78.07	0.0057
	11.29	0.00284	303	38	500	144.00	0.0059
	11.04	0.00160	303	38	500	159.37	0.0058
	10.63	0.00062	303	38	500	387.12	0.0057
T	13.02	0.07194	293	38	500	5.43	0.0305
	12.97	0.09441	298	38	500	3.38	0.0569
	12.61	0.08414	308	38	500	0.56	0.0959
	12.35	0.06427	313	38	500	0.40	0.1151
	12.30	0.07852	318	38	500	0.19	0.1949
	12.15	0.07499	323	38	500	0.09	0.2436
	12.01	0.07211	328	38	500	0.04	0.3992
	11.85	0.06546	333	38	500	0.02	0.4732
$d_0$	12.77	0.08590	303	75	500	2.05	0.0314
	12.73	0.07834	303	53	500	2.03	0.0435
	12.78	0.08790	303	45	500	1.91	0.0518
	12.77	0.08590	303	25	500	1.99	0.0800
RPM	12.81	0.09419	303	38	100	1.29	0.0423
	12.76	0.08395	303	38	300	3.76	0.0567
	12.71	0.07482	303	38	700	1.78	0.0689
	12.77	0.08590	303	38	1000	2.34	0.0684



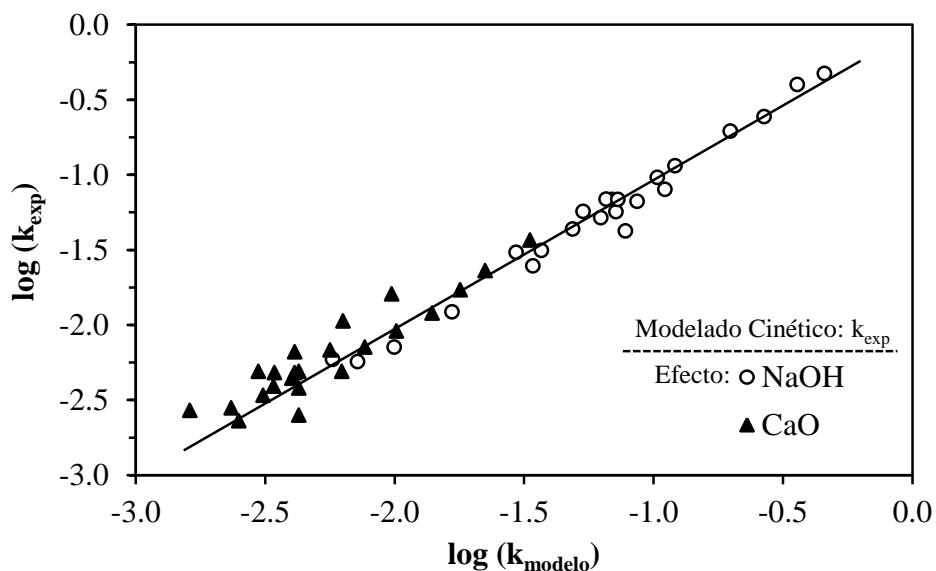
Tabla 5.13 Resultados de la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio CaO.

Efecto	pH	$[\text{OH}^-] / \text{mol L}^{-1}$	T / K	$d_0 / \mu\text{m}$	Agitación $\text{min}^{-1}$	$\theta / \text{min}$	$k_{\text{exp}} / \text{min}^{-1}$
[CaO]	12.68	0.06982	303	38	500	42.68	0.0161
	12.56	0.05297	303	38	500	44.74	0.0106
	12.44	0.04018	303	38	500	44.24	0.0066
	12.35	0.03266	303	38	500	44.63	0.0049
	12.18	0.02208	303	38	500	44.67	0.0027
	11.59	0.00568	303	38	500	57.22	0.0026
	11.42	0.00384	303	38	500	80.54	0.0026
	11.12	0.00192	303	38	500	167.96	0.0026
T	12.81	0.04436	293	38	500	97.26	0.0023
	12.61	0.04121	298	38	500	74.00	0.0034
	12.29	0.04027	308	38	500	25.84	0.0068
	12.15	0.04055	313	38	500	16.97	0.0071
	12.01	0.04027	318	38	500	10.75	0.0091
	11.89	0.04121	323	38	500	7.60	0.0120
	11.76	0.04055	328	38	500	3.93	0.0171
	11.63	0.03945	333	38	500	2.98	0.0230
$d_0$	12.47	0.04325	303	75	500	37.81	0.0028
	12.48	0.04406	303	53	500	37.58	0.0039
	12.48	0.04406	303	45	500	40.71	0.0044
	12.44	0.04018	303	25	500	38.50	0.0049
RPM	12.45	0.04111	303	38	100	43.0	0.0025
	12.45	0.04111	303	38	300	44.5	0.0038
	12.44	0.04018	303	38	700	57.6	0.0048
	12.45	0.04111	303	38	1000	52.9	0.0049





**Figura 5.20** Comparación entre valores calculados y valores experimentales para  $\theta$  (período de inducción), medio NaOH y CaO.



**Figura 5.21** Comparación entre valores calculados y valores experimentales para  $k_{exp}$  (período de conversión progresiva, medio NaOH y CaO).

Entonces, considerando que el tiempo total de descomposición es la suma de las etapas cinéticas independientes (período de inducción y período de conversión progresiva), una nueva expresión general puede ser establecida con la finalidad de determinar el tiempo

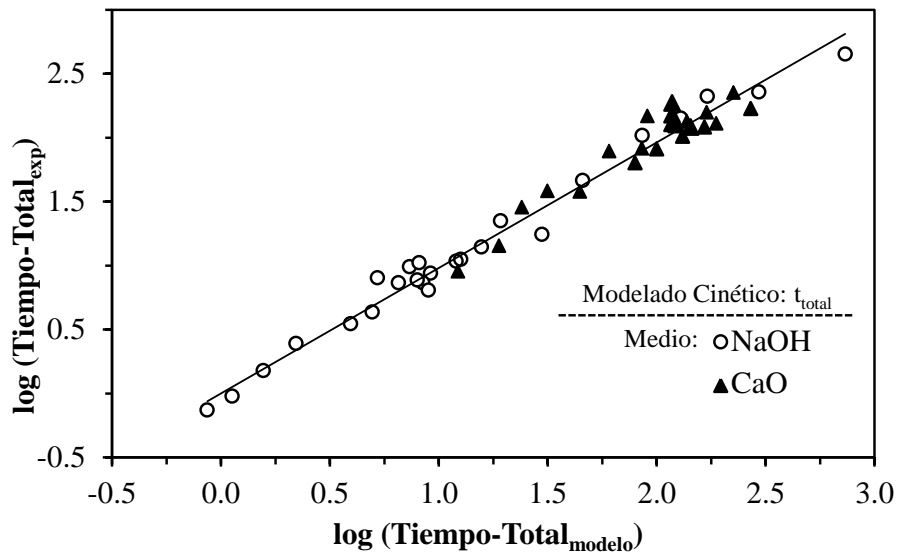


necesario para una conversión cualquiera de arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO, los modelos cinéticos son los siguientes:

$$t_{NaOH} = \frac{1}{\frac{r_0}{V_m} \cdot 1.57 \times 10^{20} \cdot [OH^-]^{1.06} \cdot e^{-118,110/RT}} + \frac{1 - (1-X)^{1/3}}{3.14 \times 10^9 \cdot [OH^-]^{0.745} \cdot e^{-57,110/RT}} \quad (70)$$

$$t_{CaO} = \frac{1}{\frac{r_0}{V_m} \cdot 3.42 \times 10^{17} \cdot [OH^-]^{1.03} \cdot e^{-73,500/RT}} + \frac{1 - (1-X)^{1/3}}{1.24 \times 10^8 \cdot [OH^-]^{1.56} \cdot e^{-48,220/RT}} \quad (71)$$

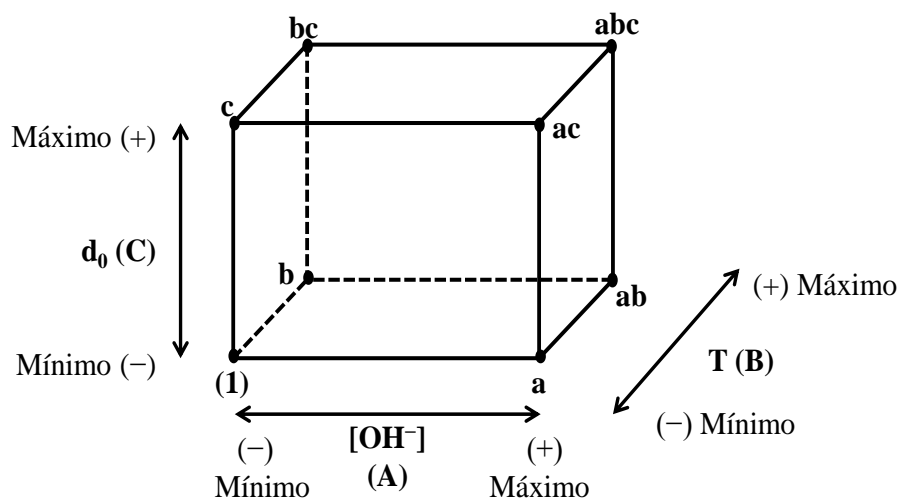
La Figura 5.22 muestra el tiempo de reacción necesario para obtener una conversión  $X = 0.75$ , calculado con las ecuaciones 70 y 71 contra los valores obtenidos experimentalmente; es concluido que las expresiones referidas describen favorablemente el proceso de descomposición ya que no existe una diferencia considerable entre los datos experimentales y calculados. Estas expresiones son similares a otras obtenidas para la descomposición de jarositas con y sin arsénico en medios similares. <sup>(75, 96-97)</sup>



**Figura 5.22** Gráfica del tiempo necesario para  $X = 0.75$  (experimental contra calculado) en la descomposición alcalina de la arsenojarosita de sodio, modelado cinético.

### 5.7.3 Diseño de experimentos

El diseño estadístico de experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos apropiados, que pueden ser analizados mediante métodos estadísticos, con el objeto de producir conclusiones válidas, objetivas y significativas a partir de los datos obtenidos. Tiene la ventaja de que con un mínimo de experimentos proporciona cuales variables o la interacción entre sí de estas tiene un efecto significativo en el proceso estudiado, además ofrece un modelo sencillo de regresión que combina las diferentes variables independientes y sus interacciones con la finalidad de predecir valores deseados en la respuesta. Para usar un enfoque estadístico al diseñar y analizar un experimento adecuadamente ha de tenerse cuidado en la elección o realización de los siguientes puntos: factores y sus niveles, la variable de respuesta, el tipo de diseño experimental y el análisis de los datos. <sup>(98)</sup> De acuerdo al diseño factorial  $c = 2^k$ ,  $k = 3$  (número de variables independientes), por lo tanto  $c = 8$  que son las combinaciones de tratamientos y pueden representarse como un cubo como lo muestra la Figura 5.23.



**Figura 5.23** Representación del diseño factorial  $2^3$  para la descomposición de la arsenojarsita de sodio en medio NaOH y CaO. Las letras minúsculas representan las combinaciones de los tratamientos.



Existen diversos factores que afectan la descomposición de los compuestos tipo jarosita (naturales y sintéticas) con y sin arsénico como lo es el  $pH$  del medio (concentración y medio generador de  $H_3O^+/OH^-$ ), temperatura, tipo de sustituyentes en los sitios catiónicos y aniónicos, tamaño de partícula, etc. La descomposición de compuestos tipo jarosita en medio alcalino ha sido estudiada con anterioridad <sup>(41,73-77,96-97,99-101)</sup> y se concluye que la temperatura, el  $pH$  y el tamaño de partícula son las variables que mayor influyen en el proceso de descomposición. En este trabajo un diseño factorial a dos niveles fue utilizado ( $2^K$ ) con tres variables independientes:  $[OH^-]$  (A), la temperatura (B) y el tamaño de partícula (C). La variable dependiente o respuesta seleccionada ( $\hat{y}$ ) fue la constante de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) y el inverso del tiempo de inducción ( $1/\theta$ ).

#### 5.7.4 Diseño Factorial $2^3$

Los niveles máximos y mínimos de los factores (valores límite de las variables) fueron determinados de acuerdo a los resultados experimentales de la cinética química, considerando intervalos de  $T$ ,  $[OH^-]$  y  $d_0$  donde el proceso de descomposición tiene un comportamiento lineal, en la Tabla 5.14 son mostrados los niveles seleccionados. En la Tabla 5.15 se exponen los resultados obtenidos de cada experimento para el proceso descomposición alcalina en ambos medios utilizando los mencionados niveles, los signos “+” o “-” se refieren al nivel máximo y mínimo respectivamente de cada factor.

**Tabla 5.14** Variables con niveles máximos y mínimos para la realización del diseño experimental.

Variable	Factor	Niveles			
		NaOH		CaO	
		-	+	-	+
$[OH^-] / \text{mol L}^{-1}$	A	0.001	0.1	0.0175	0.2334
T / K	B	293	333	293	333
$d_0 / \mu\text{m}$	C	25	75	25	75

Tabla 5.15 Resultados de la experimentación de acuerdo a las condiciones descritas en Tabla 5.14 para el diseño de experimentos factorial  $2^3$ .

<i>c</i>	Factor / variable			Respuesta ( $\hat{y}$ ) / medio			
	A	B	C	NaOH		CaO	
	$[OH^-] / \text{mol L}^{-1}$	$T / \text{K}$	$d_0 / \mu\text{m}$	$1 / \theta$	$k_{exp}$	$1 / \theta$	$k_{exp}$
1	–	–	–	0.0042	0.0082	0.0065	$1.3 \times 10^{-4}$
2	+	–	–	0.0667	0.0228	0.0222	0.0061
3	–	–	+	0.0036	0.0039	0.0046	$1.1 \times 10^{-4}$
4	+	–	+	0.0585	0.0108	0.0109	0.0029
5	–	+	–	0.0637	0.0494	0.0695	0.0015
6	+	+	–	1.3699	0.4192	0.1316	0.0254
7	–	+	+	0.0588	0.0126	0.0366	0.0011
8	+	+	+	0.1848	0.2465	0.0621	0.0213

Para estimar el efecto de cada factor y sus interacciones, son utilizados los totales de las combinaciones en orden estándar y se construye la matriz de diseño que es mostrada en la Tabla 5.16. Como era de esperarse y concordando con los resultados de la cinética química, puede observarse en la descomposición alcalina de la arsenojarosita de sodio las variables que más afectan la reacción son:  $T$ ,  $[OH^-]$  y la interacción  $[OH^-] \cdot T$ . Sin embargo, el efecto que proporciona el tamaño de partícula ( $d_0$ ) es negativo en todos los casos, lo que indica que cuando el diámetro de partícula aumenta, la velocidad de reacción disminuye y el tiempo de inducción aumenta ya que el área superficial es incrementada, aunque este efecto es pequeño comparado con los efectos principales por lo que la velocidad de reacción no es modificada considerablemente.

De igual forma es posible observar que para el período de conversión progresiva en medio CaO la reacción depende mas de la  $[OH^-]$  que de las otras variables, y este hecho esta relacionado con la dificultad de los iones  $OH^-$  de adsorberse en las partículas de arsenojarosita de sodio ya que otros iones probablemente estén adsorbidos, que como en este caso, no hay una adecuada difusión de los iones  $OH^-$  hacia la interfase del solido residual-núcleo sin reaccionar porque el calcio (como  $CaCO_3$ ) y en menor medida el sodio y el sulfato están obstruyendo los poros en la partícula (ver Figura 4.9 y 4.11) y por lo tanto hace necesario una mayor demanda de iones  $OH^-$  para una rápida velocidad de reacción; así





mismo, esto puede ser confirmado con el orden de reacción obtenido para el período de conversión progresiva ( $n = 1.56$ ), que es mayor que el obtenido en el período de inducción ( $n = 1.03$ ) en este medio, e inclusive es mayor que los conseguidos en medio NaOH para ambos períodos, lo que indica una mayor dependencia de la reacción hacia la  $[OH^-]$  en el período de conversión progresiva en medio CaO.

Como se mencionó anteriormente, existe una fuerte relación entre la temperatura de reacción y la  $[OH^-]$ , y viene dada con la constante de ionización del agua que indica que conforme la temperatura aumenta el  $pH$  disminuye y por lo tanto también la concentración de  $[OH^-]$  disminuye, por esta razón la interacción  $[OH^-] \cdot T$  tiene una fuerte dependencia en el proceso de descomposición de la arsenojarosita de sodio. Los resultados de las interacciones  $[OH^-] \cdot d_0$  (AC),  $T \cdot d_0$  (BC) y  $[OH^-] \cdot T \cdot d_0$  (ABC) pueden considerarse despreciables ya que no tienen un efecto significativo en la reacción de descomposición.

**Tabla 5.16** Matriz de diseño y efectos calculados según el diseño factorial  $2^3$  en la descomposición alcalina de la arsenojarosita de sodio.

Combinación de tratamientos		Matriz de diseño							
		I	A	B	AB	C	AC	BC	ABC
	1	+	-	-	+	-	+	+	-
	a	+	+	-	-	-	-	+	+
	b	+	-	+	-	-	+	-	+
	ab	+	+	+	+	-	-	-	-
	c	+	-	-	+	+	-	-	+
	ac	+	+	-	-	+	+	-	-
	bc	+	-	+	-	+	-	+	-
	abc	+	+	+	+	+	+	+	+
Medio		Efectos Factoriales							
NaOH	$k_{exp}$	0.193	0.156	0.171	0.146	-0.056	-0.036	-0.048	-0.032
	$1/\theta$	0.453	0.387	0.389	0.329	-0.300	-0.297	-0.295	-0.293
CaO	$k_{exp} \times 10$	0.146	0.132	0.100	0.088	-0.019	-0.017	-0.003	-0.001
	$1/\theta \times 10$	0.860	0.274	0.639	0.164	-0.289	-0.115	-0.223	-0.068



En la Figura 5.24 se presentan las gráficas de probabilidad normal de todos los efectos calculados para ambos medios de reacción. Las gráficas fueron trazadas con el programa comercial *MINITAB 15, Statistical Software*. Todos los efectos que se ubican en las líneas rectas son despreciables, mientras que los efectos grandes están alejados de éstas. Los efectos más significativos que se descubren con este análisis, al igual que en la Tabla 5.16, son  $T$ ,  $[OH^-]$  y la interacción  $T \cdot [OH^-]$  para ambos medios y períodos; estos efectos son positivos, lo que revela que estas variables, en sus niveles bajos, favorecerán a una velocidad de descomposición lenta y viceversa (ver Tabla 5.15).

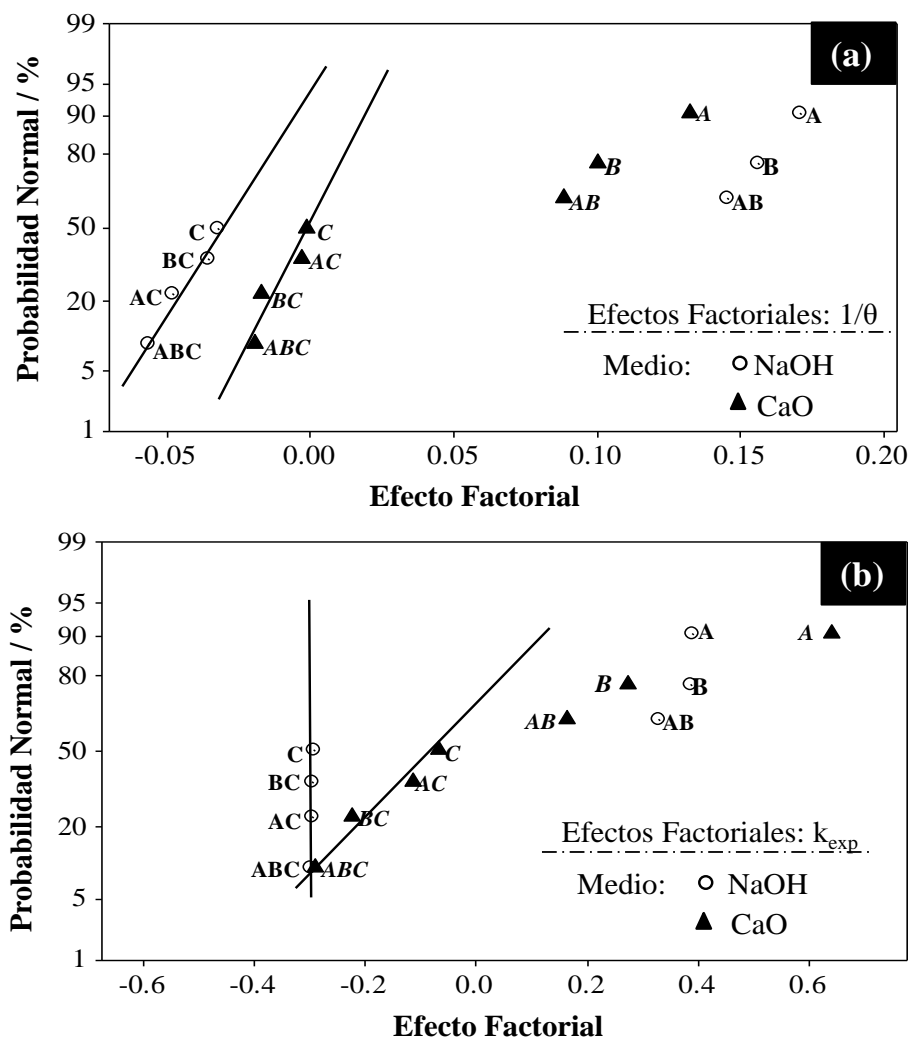


Figura 5.24 (a) Efectos factoriales para  $1/\theta$ ; (b) Efectos factoriales para  $k_{exp}$ . Gráficas en escala de probabilidad normal.



### 5.7.5 Modelado estadístico

Con todos los datos obtenidos del diseño factorial  $2^3$  es posible escribir un modelo estadístico para predecir la  $k_{exp}$  y  $\theta$ . El modelo tiene la siguiente expresión:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (72)$$

donde  $x_i$  es una variable codificada que representa a  $[OH^-]$ ,  $x_2$  a  $T$  y  $x_3$  a  $d_0$ ; las  $\beta$  son los coeficientes de regresión ( $\beta_0$  es la ordenada al origen y es el gran promedio de las 8 observaciones de cada experimento de descomposición) y  $\hat{y}$  es la respuesta seleccionada. La relación entre las variables naturales ( $[OH^-]$ ,  $T$  y  $d_0$ ) y las variables codificadas está dada por:

$$x_i = \frac{f - \frac{(x_{\text{mínimo}} + x_{\text{máximo}})}{2}}{\frac{x_{\text{mínimo}} - x_{\text{máximo}}}{2}} \quad (73)$$

donde  $x_i$  es la variable codificada,  $f$  es el valor original de la variable,  $x_{\text{mínimo}}$  y  $x_{\text{máximo}}$  son los niveles mínimo y máximo que  $f$  puede tener (Tabla 5.14). Los coeficientes para el modelo de regresión para cada medio y período son mostrados en la Tabla 5.17. Para verificar la validez de los modelos obtenidos se comparan los valores experimentales con los calculados por cada modelo (Figura 5.25 y 5.26). Los puntos en ambas gráficas se encuentran razonablemente en una línea recta. Esto apoya la conclusión de que los factores mencionados anteriormente son significativos en el proceso estudiado.

**Tabla 5.17** Coeficientes de regresión para los modelos estadísticos de predicción en la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio alcalino.

Medio	$\hat{y}$	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_{12}$	$\beta_3$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$\beta_{123}$
NaOH	$k_{exp}$	0.0967	0.0782	0.0853	0.0728	-0.0282	-0.0180	-0.0241	-0.0160
	$1/\theta$	0.2263	0.1937	0.1930	0.1644	-0.1498	-0.1485	-0.1476	-0.1466
Ca(OH) <sub>2</sub>	$k_{exp}$	0.0073	0.0066	0.0050	0.0044	-0.0010	-0.0009	-0.0002	-0.0001
	$1/\theta$	0.0430	0.0137	0.0320	0.0082	-0.0145	-0.0057	-0.0111	-0.0034



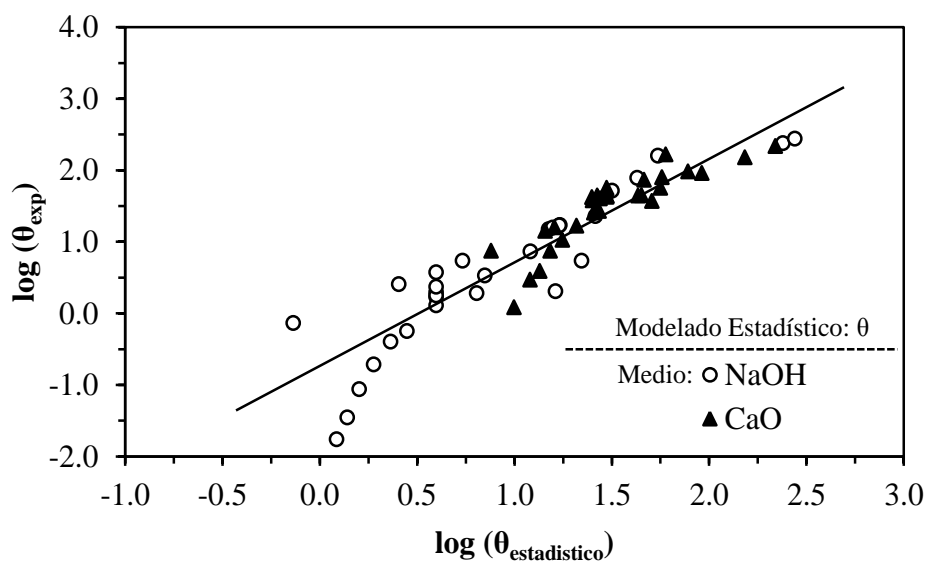


Figura 5.25 Comparación entre valores calculados con el modelo estadístico y valores experimentales para  $\theta$ , medio NaOH y CaO.

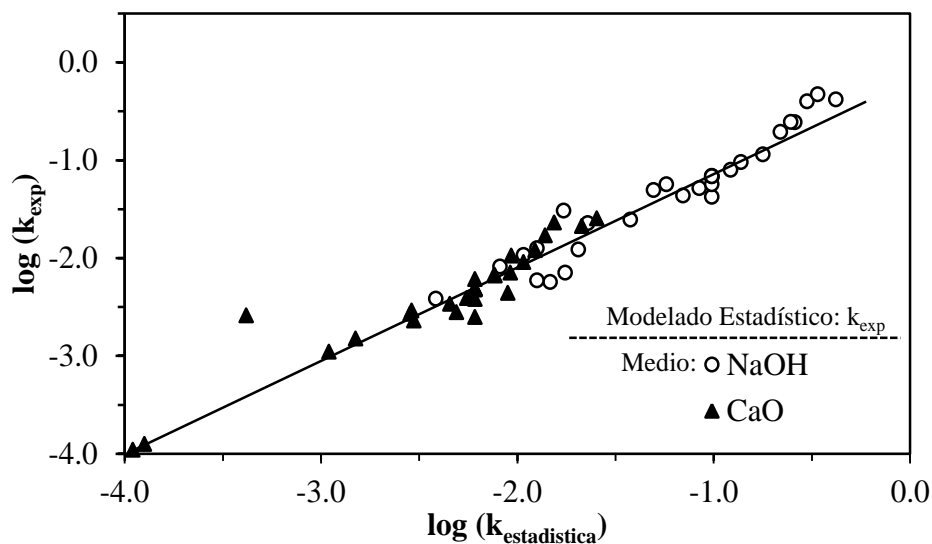


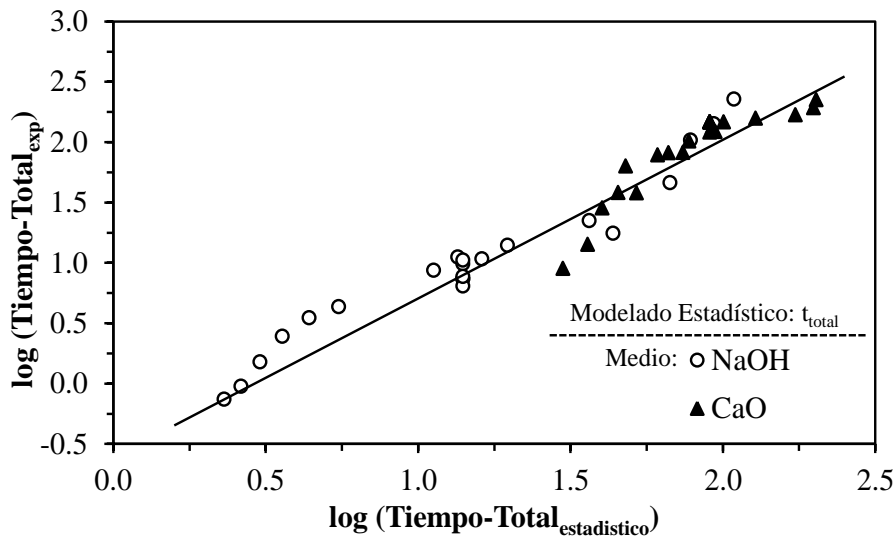
Figura 5.26 Comparación entre valores calculados con el modelo estadístico y valores experimentales para  $k_{\text{exp}}$ , medio NaOH y CaO.

Al igual que en el modelado cinético, es posible establecer una ecuación general que permita predecir el tiempo necesario para una conversión cualquiera de arsenojarosita de sodio. Considerando que la relación entre el tiempo y la  $k_{\text{exp}}$  es dada mediante el modelo de núcleo decreciente con control químico, las ecuaciones pueden expresarse como sigue:



$$t_{NaOH} = \frac{1}{0.226 + 0.194x_1 + 0.193x_2 + 0.164x_1x_2 - 0.150x_3 - 0.148x_1x_3 - 0.148x_2x_3 - 0.146x_1x_2x_3} + \frac{1 - (1-X)^{1/3}}{0.097 + 0.078x_1 + 0.085x_2 + 0.073x_1x_2 - 0.028x_3 - 0.018x_1x_3 - 0.024x_2x_3 - 0.016x_1x_2x_3} \quad (74)$$

$$t_{CaO} = \frac{1}{0.043 + 0.014x_1 + 0.32x_2 + 0.008x_1x_2 - 0.014x_3 - 0.006x_1x_3 - 0.011x_2x_3 - 0.003x_1x_2x_3} + \frac{1 - (1-X)^{1/3}}{0.007 + 0.007x_1 + 0.005x_2 + 0.004x_1x_2 - 0.001x_3 - 0.0009x_1x_3 - 0.0002x_2x_3 - 0.0001x_1x_2x_3} \quad (75)$$



**Figura 5.27** Gráfica del tiempo necesario para  $X = 0.75$ , datos experimentales contra calculados con el modelo estadístico.

La Figura 5.27 muestra el tiempo de reacción necesario para obtener una conversión  $X = 0.75$ , calculado con las ecuaciones 74 y 75 contra los valores obtenidos experimentalmente; los puntos de esta gráfica se encuentran razonablemente en una línea recta; por lo tanto, se considera que las ecuaciones de predicción estadísticas describen satisfactoriamente el proceso de descomposición de la arsenojarosita de sodio en ambos medios.

## 5.8 Implicaciones de la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio NaOH y CaO

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, muestran que la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio alcalino es una disolución incongruente, es decir, la disolución de la partícula es incompleta y la porción no disuelta o remanente da lugar a la formación de productos insolubles de naturaleza química distinta al compuesto inicial. Los resultados muestran una disolución selectiva de los sitios *M* y *Z*, según la fórmula general presentada. Esto debido a las elevadas concentraciones de sodio y azufre encontradas en solución relativas al hierro, elemento que no se encontró en ninguna de las soluciones analizadas en los períodos de tiempo aquí estudiados, lo que indica que todo el hierro quedó en el sólido remanente. Sin embargo, este hecho carece de relevancia ya que el Na, el SO<sub>4</sub> y el Fe, no tienen un impacto ambiental importante inmediato.

Respecto al arsénico, que también se encuentra en el sitio *Z*, se esperaría encontrar elevadas concentraciones en solución, pero como lo mostraron los resultados de ICP y EAA, no fue encontrado arsénico en ninguna de las soluciones analizadas. Los resultados del análisis MEB-EDS de partículas parcialmente descompuestas, mostraron que el arsénico quedó retenido en el sólido residual, formado por hidróxido de hierro. Este hecho es muy conveniente, ya que después de la descomposición de la arsenojarosita de sodio en medio alcalino, el arsénico adsorbido en el hidróxido de hierro no es liberado a la solución, lo que reduce la biodisponibilidad del arsénico en ambientes naturales con *pH* alcalino, como el agua de mar y aguas subterráneas.

Asimismo, fueron comparados los datos obtenidos en este trabajo, con los obtenidos en otros estudios de descomposición en medio ácido (HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y ácido oxálico) en jarositas sin arsénico (*Smith et al., 2006; Welch et al., 2008*) y con arsénico (*Smith et al., 2006*). Fue notado que los tiempos necesarios para alcanzar el estado estacionario en la reacción de descomposición son mucho más pequeños en la descomposición en medio alcalino; lo que indica que los compuestos tipo jarosita son mucho más estables en condiciones ácidas.



Respecto a los parámetros cinéticos obtenidos, se puede notar que la descomposición de la arsenojarosita de sodio es fuertemente dependiente de las condiciones de reacción, como la temperatura y la concentración del medio de reacción (coincidiendo con los resultados del diseño experimental), es decir, presenta una dependencia elevada hacia la  $[OH^-]$ ; el orden de reacción calculado para el período de conversión progresiva fue de 0.75 y para el período de inducción fue de 1.06 en medio NaOH; mientras que en medio CaO fue de 1.56 y 1.03, respectivamente; lo que revela que al principio la reacción se caracteriza por un alto consumo de iones  $OH^-$ , pero bajas concentraciones de  $OH^-$  volverán lento el inicio de la reacción de descomposición. De estos parámetros también es posible notar que los órdenes de reacción para el período de inducción en ambos medios son muy similares, lo que indica que esta etapa es independiente del medio generador de  $OH^-$ , además de que es directamente proporcional a la concentración inicial de  $[OH^-]$ , ya que esta etapa sólo depende de la forma en que el  $OH^-$  difunde a través de la interfase líquido-sólido formada por el contacto entre las partículas y el medio de reacción. También fue encontrado que la presencia de otras especies iónicas como el  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  vuelve cinéticamente lento el inicio de la reacción, ya que existe una competencia con el  $OH^-$  para adsorberse en la partícula, aunque en la naturaleza puede haber otras muchas especies iónicas que podrían incrementar dicho efecto.

Un dato importante obtenido es el  $pH$  al cual la descomposición de la arsenojarosita de sodio comienza instantáneamente, es decir, no hay período de inducción, calculado a partir de la representación de  $\log 1/\theta$  contra  $\log [OH^-]$  y la intersección de la regresión lineal con el eje de las abscisas ( $\log [OH^-]$ ). Para ambos medios este valor es  $pH \approx 13.6$ , lo que significa que un  $pH$  igual o superior promoverá la descomposición inmediata de las partículas de arsenojarosita de sodio.

Por otro lado, la dependencia energética calculada para el período de conversión progresiva en ambos medios, es mucho menor que la dependencia en el período de inducción (ver Tabla 5.11); esta diferencia está relacionada con la dificultad de adsorción química y posterior establecimiento de un frente de reacción de los iones  $OH^-$  sobre los centros



catiónicos superficiales que son muy estables, por lo que la demanda energética es mucho mayor en esta etapa.

Otra variable estudiada fue el tamaño de partícula. Se encontró que la velocidad de reacción disminuye cuando el diámetro inicial de la partícula aumenta, es decir,  $k_{exp} \propto 1/d_0$ , por lo tanto, tamaños de partícula superiores a 38  $\mu\text{m}$  favorecen una reacción de descomposición relativamente lenta con respecto a diámetros más pequeños; estos resultados son coherentes con los obtenidos en el diseño factorial de experimentos.

Con las ecuaciones obtenidas mediante el modelado cinético y el diseño de experimentos, es posible predecir el comportamiento de este tipo de compuestos a condiciones de  $pH$  y temperatura conocidas, siempre y cuando se consideren los límites a los que estas ecuaciones fueron obtenidas y que sólo ofrecen una aproximación, ya que están referenciadas al NaOH y CaO como medio generador de  $OH^-$ .

### 5.9 Comparación con otros estudios de descomposición

De acuerdo a los resultados bajo las condiciones experimentales usadas en este trabajo, la jarosita con arsénico sintética obtenida por Flores *et al.* <sup>(97)</sup>, tiene una más elevada dependencia energética comparada con la jarosita de sodio con arsénico sintética obtenida en este trabajo <sup>(102)</sup>; inclusive esta diferencia en la dependencia energética es mucho más notoria cuando se compara los valores obtenidos en la descomposición en medio alcalino de la jarosita de potasio sintética sin arsénico. <sup>(78)</sup> La elevada energía de activación de la jarosita con arsénico podría estar relacionada con la capacidad que tiene esta jarosita de incorporar más arsénico que la jarosita de sodio (4 veces más) y esto causa que la red se expanda y como consecuencia, la cantidad de energía requerida para la descomposición es mayor.

Es importante mencionar que las constantes de velocidad obtenidas en este estudio para ambos medios de reacción no son muy diferentes a las obtenidas por Patiño *et al.* <sup>(78)</sup> en la





descomposición alcalina de la natrojarosita sin arsénico. Al parecer el arsénico contenido en la estructura de la jarosita de sodio estudiada en este trabajo no tiene influencia significativa en velocidad de reacción. Valores de constantes de velocidad experimental en la descomposición de la natrojarosita sin arsénico obtenidas a 50 °C, 0.1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH y corregidas por un factor de tamaño ( $k_{\text{exp}} \times d_0$ ) son mostradas en la tabla 5.18.

**Tabla 5.18.** Valores de constantes experimentales de reacción para la jarosita de sodio con y sin arsénico.

Tipo de jarosita/fórmula	$k_{\text{exp}}/\text{min}^{-1}$	
	NaOH	Ca(OH) <sub>2</sub>
Natrojarosita con arsénico: <sup>a</sup> [Na <sub>0.87</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0.13</sub> ]Fe <sub>2.50</sub> [(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.95</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>0.05</sub> ][(OH) <sub>4.45</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.55</sub> ]	0.2436	0.0120
Natrojarosita: <sup>b</sup> [Na <sub>0.675</sub> Ag <sub>0.005</sub> H <sub>3</sub> O <sub>0.32</sub> ]Fe <sub>2.70</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5.10</sub>	0.2353	0.0126

<sup>a</sup> Este trabajo <sup>102</sup>; <sup>b</sup> Patiño *et al.*, 1998

Considerando a otros estudios de descomposición de jarositas sintéticas sin arsénico en condiciones similares, resulta que la dependencia energética es menor en la jarosita de plata <sup>(74)</sup> y en la jarosita de plomo <sup>(77)</sup>; y mayor en la jarosita de amonio <sup>(76)</sup> y en la jarosita de potasio. <sup>(78)</sup> Con respecto al efecto de la concentración, esta dependencia es mayor en la jarosita con arsénico en medio NaOH y en las otros compuestos tipo jarosita presentados es menor en todos los casos; en medio CaO esta dependencia es menor para todos los casos mostrados. Observando los resultados para otros compuestos es posible notar que no existe una tendencia definida sobre la cual comparar debido a que los reactivos difunden de manera distinta en la superficie de las partículas (la morfología varía en la superficie en cada compuesto) como es mostrado en los resultados en la Tabla 5.19. Debido a que el comportamiento de estos compuestos no difiere mucho entre sí, probablemente los compuestos naturales tengan un comportamiento similar también a los compuestos sintéticos ya estudiados.



**Tabla 5.19.** Parámetros cinéticos obtenidos en la descomposición alcalina de distintos compuestos tipo jarosita.

Tipo de jarosita/fórmula	Parámetro cinético/medio			
	NaOH		CaO	
	$E_a$ / kJ mol <sup>-1</sup>	n	$E_a$ / kJ mol <sup>-1</sup>	n
Natrojarosita argentífera <sup>a</sup> [Na <sub>0.675</sub> Ag <sub>0.005</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0.32</sub> ]Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	96	0.4	39.6	0.5
Amoniojarosita argentífera <sup>b, c</sup> [(NH <sub>4</sub> ) <sub>0.71</sub> Ag <sub>0.040</sub> ]Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5.50</sub>	60	0.6	70	0.4
Plumbojarosita argentífera <sup>d</sup> [Pb <sub>0.32</sub> Ag <sub>0.011</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0.35</sub> ]Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	53	1	47	0
Argentojarosita <sup>e</sup> [Ag <sub>0.78</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0.22</sub> ]Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	42	0.5	42	0
Jarosita con arsénico <sup>f</sup> [K <sub>0.75</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0.25</sub> ]Fe <sub>1.84</sub> [(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.82</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>0.18</sub> ][(OH) <sub>2.34</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3.66</sub> ]	69.3	1.86	74.4	1.14
Natrojarosita con arsénico <sup>g</sup> [Na <sub>0.87</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0.13</sub> ]Fe <sub>2.50</sub> [(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.95</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>0.05</sub> ][(OH) <sub>4.45</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.55</sub> ]	57.1	0.74	48.2	1.56

<sup>a</sup> Patiño *et al.*<sup>78</sup>; <sup>b</sup> Patiño *et al.*<sup>76</sup>; <sup>c</sup> Patiño *et al.*<sup>77</sup>; <sup>e</sup> Roca *et al.*<sup>74</sup>; <sup>f</sup> Flores *et al.*<sup>97</sup>; <sup>g</sup> este trabajo.<sup>102</sup>



# VI CONCLUSIONES

Este estudio permitió conocer que la descomposición alcalina de la arsenojarosita de sodio es caracterizada por la remoción de iones sulfato y sodio de la red del compuesto y su rápida difusión hacia la solución, mientras que un gel formado por hidróxido de hierro con arseniato adsorbido es formado. La descomposición de la arsenojarosita de sodio presenta un periodo de inducción, un periodo de conversión progresiva y un periodo de estabilización. Durante el periodo de inducción, no hay cambios morfológicos o la formación de otros sólidos según los resultados de EDS y DRX. Este periodo de inducción disminuye exponencialmente cuando la temperatura aumenta, además fue independiente del tamaño de partícula en las condiciones aquí estudiadas. También el periodo de inducción disminuye cuando la concentración de  $\text{OH}^-$  aumenta.

El periodo de conversión progresiva es caracterizado por la formación de un frente de reacción formado por hidróxido de hierro con un núcleo de arsenojarosita sin reaccionar con arseniato adsorbido. Los datos experimentales son consistentes con el modelo cinético de núcleo decreciente y con control químico. La descomposición en medio NaOH de la arsenojarosita de sodio tiene un orden de reacción fraccional de 0.745 para  $[\text{OH}^-] \geq 3.84 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  y en medio CaO para  $[\text{OH}^-] \geq 2.21 \times 10^{-2}$ ,  $n = 1.56$ . Para concentraciones menores el orden de reacción fue cero para ambos medios. Para el periodo de inducción el



orden de reacción fue de  $n = 1.06$  en medio NaOH y  $n = 1.03$  en medio CaO. Los órdenes de reacción en el periodo de inducción son muy similares en ambos medios lo que posiblemente indica que esta etapa es independiente del medio generador de iones  $OH^-$ , así mismo, el pH necesario para exista una descomposición inmediata es de  $\approx 13.6$  para ambos medios de reacción. Pero para el periodo de conversión, el orden de reacción es muy distinto en ambos medios, el valor de  $n$  en la descomposición en medio CaO es casi del doble que en la descomposición en medio NaOH, y esta marcada diferencia esta relacionada con la dificultad de los iones  $OH^-$  de adsorberse en la superficie del núcleo de la partícula ya que existe una competencia con otros iones que también pueden adsorberse y por lo tanto es necesaria una mayor demanda de iones  $OH^-$  para sostener la reacción.

La energía de activación para la reacción en medio NaOH para el periodo de conversión progresiva fue de  $57.11 \text{ kJ mol}^{-1}$  y para el periodo de inducción fue de  $120.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; mientras que para la reacción en medio CaO  $E_a = 48.22 \text{ kJ mol}^{-1}$  para el periodo de conversión progresiva y  $118.11 \text{ kJ mol}^{-1}$  para el periodo de inducción. La alta dependencia hacia el medio de reacción y la elevada energía de activación en el periodo de inducción denotan que para que inicie la reacción de descomposición son necesarias elevadas concentraciones de  $OH^-$  y temperatura, y por el contrario, si el valor de estas variables son bajos, hace que el inicio de la reacción sea cinéticamente lento (elevados tiempos de inducción). Por otra parte, el arsénico es retenido en los sólidos residuales inclusive a tiempos subsecuentes a la descomposición total de la arsenojarosita de sodio.

Por lo tanto la relativamente alta energía de activación y la nula dependencia de la reacción hacia bajas concentraciones de  $OH^-$ , se concluye que la arsenojarosita de sodio es estable bajo las condiciones aquí estudiadas. Así, temperaturas bajas ( $< 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $pH$  con tendencia neutra y tamaños de partícula relativamente grandes ( $d_0 > 38 \text{ }\mu\text{m}$ ) favorecerán la estabilidad de este compuesto en el medio ambiente. Además del hecho de que el arsénico queda retenido en el sólido residual aun después de la descomposición, es posible pensar en los compuestos tipo jarosita como una alternativa en la remoción de arsénico del agua. Así mismo, con las ecuaciones cinéticas y las obtenidas en el diseño experimental es posible predecir el posible comportamiento de este tipo de compuestos en condiciones de  $pH$  y temperatura conocidas.



# VII ANEXOS

## 7.1 Técnicas de análisis cuantitativo

### 7.1.1 Determinación de hierro por dicromatometría (volumetría)

A un gramo de producto sintetizado en un vaso de precipitado se le añade una solución 1:1 de agua-ácido clorhídrico (20 mL) y se calienta suavemente hasta que desaparezca la coloración rojiza de los residuos. La solución se filtra en un matraz aforado de 100 mL y los residuos se lavan con HCl al 5% (50 mL) y finalmente se afora con agua desionizada. Posteriormente se toma una alícuota de 25 mL de la solución madre y se calienta hasta ebullición y se le añade gota a gota una solución concentrada de cloruro estanoso al 15% en HCl al 50% hasta que la solución clarifique. Una vez clarificada la solución se enfría súbitamente en un re-cristalizador y se añaden 10 mL cloruro mercuríco al 5 % tornándose la solución a un color blanco sedoso. Después a esta solución se le agregan 10 ml de una solución 1:1 de  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  y 10 gotas de indicador difenilaminosulfato de sodio (solución al 0.2%). Finalmente esta solución se titula con dicromato de sodio 0.1 N hasta que aparezca una coloración azul-violeta permanente. La relación entre el dicromato de sodio y el hierro es: 1 mL de  $\text{Na}_2\text{CrO}_7$  equivalen a 0.005584 g de Fe y considérese el factor de dilución de 4<sup>(91)</sup>.



### 7.1.2 Determinación de $\text{SO}_4^{2-}$ por gravimetría como sulfato de bario

Un gramo de producto sintetizado se ataca con una solución 1:1 de agua-ácido clorhídrico concentrado. Esta solución se calienta hasta ebullición y se filtra si se observan residuos sólidos. A la solución caliente se le agrega gota a gota una solución de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  al 10 %). El precipitado formado (sólido blanco) se deja sedimentar por 2 min y nuevamente se agregan unas gotas de la solución de cloruro de bario para comprobar si ya no existe la formación de más precipitado. Si ya no existe la formación de más precipitado, la solución se calienta por 2 h (no a ebullición), el volumen de la solución debe disminuirse en por lo menos 50 %. Nuevamente se investiga la presencia del ion sulfato agregando unas gotas de cloruro de bario. Si no se produce precipitado la solución puede filtrarse y el sólido recuperado puede lavarse con una solución de diluida de ácido clorhídrico (1/50  $\text{H}_2\text{O}$ ); un total de 10 lavados. Se debe utilizar papel filtro cuantitativo (libre de cenizas). Se calienta un crisol de porcelana de paredes delgadas en un horno tipo mufla a 600 °C por 30 min. Se deja enfriar en un desecador y se pesa. El papel filtro húmedo con el sólido obtenido se dobla y se coloca en el crisol tratado y se pone en el horno mufla a una temperatura entre 600-800 °C durante 30 min. Después del tiempo de calcinación se retira el crisol del horno y se deja enfriar en un desecador. Posteriormente el crisol frío se pesa y se determina el % de  $\text{SO}_4^{2-}$  presente en la muestra inicial. La relación entre el  $\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4$  es  $96.066/233.426 = 0.4155$  (factor de conversión). Por lo tanto, para obtener el % de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la muestra inicial se utiliza la siguiente relación:  $\text{Factor} \times P_{\text{BaSO}_4} \times 100 = \% \text{SO}_4^{2-}$  <sup>(91)</sup>.

### 7.2.3 Espectroscopia de absorción atómica (EAA)

Aunque inicialmente se utilizó sólo para la determinación de elementos metálicos, se han desarrollado métodos indirectos que permiten la cuantificación de una gran variedad de aniones y compuestos orgánicos. Esta técnica se basa en la medida de la radiación absorbida por los átomos libres en su estado fundamental. En este proceso el átomo pasa desde un estado energético inferior a otro superior. Para que esto ocurra es necesario



suministrar energía de una longitud de onda específica del elemento al cual se quiere excitar. La fuente de radiación consiste en una lámpara que contiene un cátodo del elemento que se pretende analizar. Este cátodo emite las radiaciones típicas de ese elemento. Al hacer incidir esta radiación a través de la muestra, los átomos absorberán parte de la energía emitida. La diferencia entre la energía incidente y la transmitida se recoge en un detector, permitiendo realizar una determinación cuantitativa del elemento. El sistema de obtención de átomos en estado fundamental de la muestra consiste en un nebulizador que transporta la muestra a un sistema energético, llama, donde se suministra a las moléculas la energía necesaria para romper los enlaces y obtener átomos en estado fundamental.

En el caso de la determinación de sodio (y otros metales alcalinos y alcalinotérreos), existen interferencias de ionización, ya que estos elementos son fácilmente ionizables. Para evitarlo, se puede adicionar un supresor de la ionización, que es un elemento que proporcione una concentración de electrones relativamente alta, con lo que inhibe la ionización del elemento de interés.



La presencia del elemento B (fácilmente ionizable) hace que el equilibrio de ionización del Na se desplace hacia la izquierda. En la determinación de Na se puede utilizar K con este fin. Pero para el presente trabajo se utiliza óxido de lantano al 10%. Para conseguir mejores resultados conviene utilizar concentraciones de muestras y patrones que estén dentro del intervalo óptimo de condiciones, Tabla 7.1.



**Tabla 7.1** Condiciones óptimas para determinar Na por medio de espectrometría de absorción atómica.

Elemento	$\lambda$ (nm)	Gases	Conc. Carac. (mg L <sup>-1</sup> )	Sensibilidad (mg L <sup>-1</sup> )	Lineal hasta (mg L <sup>-1</sup> )
Na	589.6	Aire- acetileno	0.007	0.3	0.5
	330.24	Aire- acetileno	0.9	45	---

Se debe analizar un blanco entre las lecturas de la muestra y el patrón para comprobar la estabilidad de la línea base, esto también es necesario cuando los datos que presenta el equipo ya sea en absorbancia o concentración dan valores inestables de lectura de una misma muestra que se pasa varias veces; volver a cero cuando sea necesario. Para el presente trabajo se utilizó un equipo Perkin Elmer-Analyst 200<sup>(92,94)</sup>.

#### 7.1.4 Espectroscopia de plasma de acoplamiento inducido (ICP)

Mediante la espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratrazas, partiendo de muestras en disolución acuosa. La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la





concentración de cada elemento en la muestra. Para el presente trabajo fue utilizado un equipo de la marca Perkin Elmer-Optima 3000-XL<sup>(92)</sup>.

### 7.1.5 Espectrometría de absorción en el infrarrojo (FT-IR)

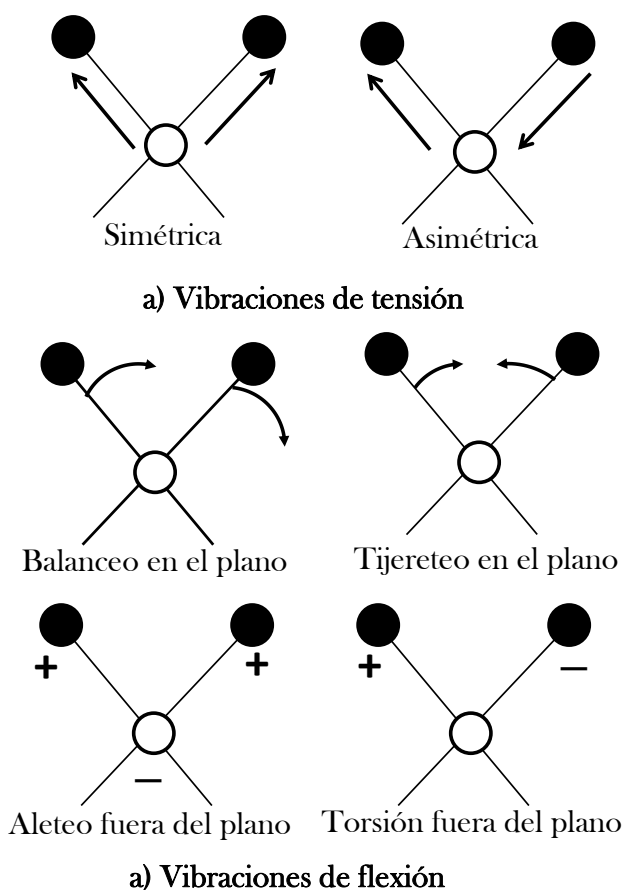
Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energías vibracionales y rotacionales a otros.

La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación es UV/Visible, rayos X etc. La absorción de radiación en el infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Por ejemplo la distribución de la carga alrededor de una molécula de ácido clorhídrico no es simétrica, ya que el cloro posee una mayor densidad electrónica que el hidrógeno. Por tanto, el ácido clorhídrico posee un momento dipolar significativo y se dice que es una molécula polar. El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia de los dos centros de carga. Dado que la molécula de ácido clorhídrico vibra, se produce una constante variación del momento dipolar lo que origina un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de la radiación. De manera análoga, la rotación de las moléculas asimétricas, alrededor de sus centros de masa, produce una variación periódica en el dipolo que puede interactuar con la radiación.



Cuando se trata de especies homonucleares como el O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o Cl<sub>2</sub>, el momento dipolar no sufre un cambio neto durante la vibración o rotación y, como consecuencia, este tipo de compuestos no absorben en el infrarrojo.

En infrarrojo pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de *tensión* y de *flexión*. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos; de *tijereteo*, de *balanceo*, de *aleteo*, y de *torsión*. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Figura 7.1.



**Figura 7.1** Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.

En una molécula que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones mostrados en la Figura 7.1. Además puede producirse una interacción o *acoplamiento* de las vibraciones si éstas involucran a un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones implicadas. <sup>(92)</sup>

## 7.2 Cálculo de $[OH^-]$

### 7.2.1 Constante de ionización del agua: $k_w$

*Constante de disociación del agua:* La auto-ionización del agua (también llamada autodisociación del agua) es la reacción química en la que dos moléculas de agua reaccionan para producir un ion hidronio ( $H_3O^+$ ) y un ion hidroxilo ( $OH^-$ ) de acuerdo a la siguiente reacción:



Como el agua sólo se encuentra muy escasamente ionizada, las concentraciones iónicas serán pequeñas y sus factores actividad se pueden tomar iguales a la unidad; el factor de actividad de las moléculas sin disociar, se puede tomar también como unidad, entonces la expresión de la constante de equilibrio resulta ser:

$$k_{eq} = \frac{[H_3O^+] \times [OH^-]}{[H_2O]} = \text{constante} \quad (77)$$

Para reacciones en agua, soluciones acuosas diluidas o agua pura, la molaridad del agua, es prácticamente constante. Por consiguiente:

$$[H_3O^+] \times [OH^-] = k_w \quad (78)$$



La constante que resulta se denomina producto iónico del agua  $k_w$ . En condiciones estándar de presión y temperatura, alrededor de 25 °C:

$$k_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \quad (79)$$

El agua pura se ioniza en cantidades iguales de  $OH^-$  y  $H_3O^+$ , por lo que sus molaridades son iguales:  $[OH^-] = [H_3O^+]$ . El producto iónico el agua varía con la temperatura, la Tabla 7.1 muestra los valores de  $k_w$  a distintas temperaturas <sup>(95)</sup>.

**Tabla 7.2.** Constante de ionización del agua a distintas temperaturas.

T (°C)	-log $k_w$
0	14.938
5	14.727
10	14.528
15	13.34
20	14.163
25	13.995
30	13.836
35	13.685
40	13.542
45	13.405
50	13.275
55	13.152
60	13.034
65	12.921
70	12.814
80	12.613
90	12.428
100	12.265



### 7.2.2 Calculo de $[OH^-]$ a partir del pH

*Concentración del ión hidrogeno, pH:* Para muchos fines, especialmente cuando se trata de pequeñas concentraciones, es engorroso expresar la concentración de los iones hidrogeno y hidroxilo en molaridad, por lo que fue introducido el concepto de pH definido por la expresión:

$$pH = -\log_{10}[H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} \text{ o } [H^+] = 10^{-pH} \quad (80)$$

El *pH*, de ese modo definido, es el logaritmo del inverso de la concentración del ion hidrogeno. Esta forma de expresar la concentración tiene la ventaja de que todos los estados de acides y alcalinidad entre los que corresponden las soluciones molares (o normales) con respecto a los iones hidrógeno u hidroxilo se pueden expresar por una serie de números positivos entre 0 y 14. En una solución ácida la concentración de iones hidrogeno es mayor que lo de los iones hidroxilo, mientras que un una solución alcalina, la concentración del ion hidroxilo es mayor que la concentración del ion hidrógeno.<sup>(91)</sup> Por lo tanto la concentración del ion hidroxilo se puede expresar de un modo similar:

$$pOH = -\log_{10}[OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]} \text{ o } [OH^-] = 10^{-pOH} \quad (81)$$

Si se expresa la Ecuación (79) en la forma logarítmica obtenemos:

$$\log[H^+] + \log[OH^-] = \log k_w \quad (82)$$

luego:

$$pH + pOH = k_w \quad (83)$$

Esta expresión se debe cumplir para todas las soluciones diluidas a cualquier temperatura según la Tabla 43.



### 7.3 Preparación y valoración de una solución de CaO

Se pesan 5 g de CaO y se aforan a 1 L con agua desionizada en un matraz volumétrico. Posteriormente esta solución se agita fuertemente por 3 h para que solubilice al máximo el CaO. Al cabo de este tiempo, esta solución se filtra a vacío y nuevamente el líquido remanente (solución madre) se afora a 1 L. De esta solución madre se toman 25 mL en un matraz Erlenmeyer y se llevan a un volumen aproximado de 50 mL con agua destilada, se añaden 3 gotas de indicador fenolftaleína (solución alcohólica al 2%) y se titula con una solución valorada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N (0.05 mol L<sup>-1</sup>).<sup>(91)</sup> El cálculo de la concentración de CaO se da como sigue:

$$V_T \times \frac{0.003704 \text{ g Ca(OH)}_2}{1 \text{ mL sol. } 0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4} \times \frac{1000 \text{ mL sol. madre}}{25 \text{ mL sol. muestra}} \times \frac{Pm \text{ CaO} = 56 \text{ g mol}^{-1}}{Pm \text{ Ca(OH)}_2 = 74 \text{ g mol}^{-1}} = \text{g L}^{-1} \text{CaO} \quad (84)$$

donde  $V_T$  es el volumen ocupado de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N (m<sub>eq</sub> L<sup>-1</sup>) en la titulación.



# VIII REFERENCIAS

1. Welch, A. H.; Stollenwerk K. G.; Arsenic in groundwater-geochemistry and occurrence; *WHO, Guidelines for drinking-water quality*, 3<sup>rd</sup> ed; Kluwer, Dordrecht, Recommendations WHO, Geneva **2004**, 1.
2. Smedley P. L.; Kinniburgh D. G.; A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.* **2002**, 17, 517-569.
3. Bednar A. J.; Garbarino J. R.; Ferrer I.; Rutherford D. W.; Wershaw J.; Ranville F.; Photodegradation of Roxarsone in poultry litter leachates, *Sci. Total Environ.* **2003**, 302, 237-245.
4. Nico P. S.; Ruby M. V.; Lowney Y. W.; Holm S. E.; Chemical speciation and bioaccessibility of arsenic and chromium in chromated copper arsenate-treated wood and soils, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 402-408.
5. Mandal B. K.; Suzuki K. T.; Arsenic round the world: a review, *Talanta* **2002**, 58, 201-235.



6. Palacios, A.; America L.; ECO, Introducción a la Ecología Ambiental, Metepec, **1997**, 247-261.
7. Waugh J. L. T.; Encyclopedia of Science and Technology, McGraw-Hill, New York, **1982**.
8. NAS: Arsenic. National Academy of Science, Washington DC, **1977**.
9. Rousselot P.; Laboume S.; Marolleau J. P.; Larghero T.; Noguera M. L.; Brouet J. C.; Femand J. P.; Arsenic trioxide and melarsoprol induce apoptosis in plasma cell lines and in plasma cells from myeloma patients, *Cancer Res.* **1999**, *59*, 1041–1048.
10. Henke L.; Un Repaso General del Tratamiento de Arsénico Inquietudes y Aplicaciones para los Sistemas de Pequeña y muy Pequeña Escala, *Agua Latinoamérica* **2005**, *9*, 1.
11. Villaescusa, I.; Bollinger, J. C.; Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review), *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2008**, *7*, 307–323.
12. Thomas, S. Y.; Choong, T. G.; Chuah, Y.; Robiah, F. L.; Koay, G., Azni I.; Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination* **2007**, *217*, 139–166.
13. Tchounwou, P. B.; Centeno, J. A.; Patlolla A. K.; Arsenic toxicity, mutagenesis, and carcinogenesis, a health risk assessment and management approach, *Molecular and Cellular Biochemistry* **2004**, *255*, 47–55.
14. Rosas, I.; Belmont, R.; Armienta A.; Baez, A.; Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, Mexico, *Water, Air, and Soil Pollution* **1999**, *112*, 133-149.





15. Armienta, M. A.; Rodríguez, R.; Cruz, O.; Arsenic Content in Hair of People Exposed to Natural Arsenic Polluted Groundwater at Zimapán, México, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1997**, *59*, 583-589.
16. Armienta, M. A.; Villaseñor, G.; Rodríguez, R.; Ongley, L. K.; Mango, H.; The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México, *Environmental Geology* **2001**, *40*:4-5, 571-581.
17. Espinosa, E.; Armienta, M.A.; Cruz, O.; Aguayo, A.; Cenicerros, N.; Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapán, a historical polymetallic mining zone of México, *Environ. Geol.* **2009**, *58*, 1467–1477.
18. Vaclavikova, M.; Gallios, G. P.; Hredzak, S.; Jakabsky, S.; Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques, *Clean Techn. Environ. Policy* **2008**, *10*, 89-95.
19. Garelick, H.; Dybowska, A.; Valsami-Jones, E.; Priest, N. D.; Remediation Technologies for Arsenic Contaminated Drinking Waters, *JSS–J Soils & Sediments* **2005**, *5*:3, 182-190.
20. Monhemius, A. J.; Swash, P.M.; Removing and stabilizing As from copper refining circuits by hydrothermal processing, *JOM* **1999**, *51*:9, 30.
21. Papassiopi, N.; Virciková, E.; Nenov, V.; Kontopoulos, A.; Molnár, L.; Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates. Three parallel experimental studies, *Hydrometallurgy* **1996**, *41*, 243-253.
22. Demopoulos, G. P.; Droppert, D. J.; Van-Weert, G.; Precipitation of crystalline scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) from chloride solutions, *Hydrometallurgy* **1995**, *38*, 245-261.



23. Lawrence, R. W.; Higgs, T. W.; Removing and stabilizing As in acid mine water, *JOM* **1999**, *51*:9, 27.
24. Navarro, P.; Alguacil, F. J.; Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon, *Hydrometallurgy* **2002**, *66*, 101-105.
25. Wisniewski, M.; Extraction of arsenic from sulphuric acid solutions by Cyanex 923, *Hydrometallurgy* **1997**, *46*, 235-241.
26. Vircikova, E.; Molnar, J.; Lech, P.; Reitznerov, E.; Solubilities of amorphous Fe-As precipitates, *Hydrometallurgy* **1995**, *38*, 111-123.
27. Asta, M. P.; Cama, J.; Martínez, M.; Giménez, J.; Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *171*, 965-972.
28. Breithaupt, A.; Beschreibung der zum Teil neuen Gang-Mineral des Barranco Jaroso in der Sierra Almagrera, *Berghüttenmänn Z* **1852**, *11*, 65-69.
29. Lunar, R.; Martínez, F.; La jarosita, una andaluza universal, *Minerales de Nuestro Siglo, Historia Natural, Revista de la Sociedad Española de Historia Natural* **2003**, *2*, 60-61.
30. Kay, P. T.; Wendlandt, R. F.; Williamson, D. L.; McGrew, R. A.; Widespread use of natrojarosite as pigment by prehistoric Native American cultures of the Four Corners region, southwestern U.S.A. *Geological Society of America, 28th Ann. Meeting* **1996**, *28*, 88.
31. Stoffregen, R. E.; Alpers, C. N.; Jambor J. L.; Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics and geochronology, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2000**, *40*, 453-479.



32. Jambor, J. L.; Nomenclature of the alunite supergroup, *The Canadian Mineralogist* **1999**, *37*, 1323-134.
33. Dutrizac J. E.; Kaiman, S.; Rubidium jarosite and thallium jarosite-new synthetic jarosite-type compounds and their structures, *Hydrometallurgy* **1975**, *1*, 51-59.
34. Dutrizac, J. E.; Kayman, S.; Synthesis and properties of jarosita-type compounds, *Canadian Mineralogist* **1976**, *14*, 151-158.
35. Stoffregen, R. E.; Stability relations of jarosite and natrojarosite at 150-250 °C, *Geochim. t Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 2417-2429.
36. Drouet, C.; Pass, K. L.; Baron, D.; Draucker, S.; Navrotsky, A.; Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite-natroalunite solid solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68:10*, 2197-2205.
37. Baron, D.; Palmer C. D.; Solubility of  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$  at 4 to 35 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 3815-3824.
38. Drouet, C.; Navrotsky, A.; Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na- $\text{H}_3\text{O}$  jarosites, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67:11*, 2063-2076.
39. Majzlan, J.; Stevens, R.; Boerio-Goates, J.; Woodfield, B. F.; Navrotsky, A.; Burns, P.C.; Crawford, M.K.; Amos, T.G; Thermodynamic properties, low-temperature heat-capacity anomalies, and single-crystal X-ray refinement of hydronium jarosite,  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , *Phys. Chem. Minerals* **2004**, *31*, 518-531.
40. Majzlan, J.; Glasnák, P.; Fisher, R.A.; White, M. A.; Johnson, M. B.; Woodfield, B.; Boerio-Goates, J.; Heat capacity, entropy, and magnetic properties of jarosite-group compounds, *Phys. Chem. Minerals* **2010**, DOI10.1007/s00269-010-0363-6.



41. Barral-Silva, M. T.; Precipitados de hierro en medio sulfato-ácidos que resultan de la alteración de anfibolitas ricas en sulfuros, *Cuaderno Xeológico de Laxe* **1989**, *14*, 29-42.
42. Desborough, G.A.; Smith, K.S.; Lowers, H.A.; Swayze, G.A.; Hammarstrom, J.M.; Diehl, S.F.; Leinz, R.W.; Driscoll, R.L.; Mineralogical and chemical characteristics of some natural jarosites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74*, 1041-1056.
43. Butler, B.S.; Loughlin, G. F; Heikes, V. C.; The ore deposits of Utah. *USGS Prof. Pap.* **1920**, 111.
44. Rye, R. O.; Alpers, C. N.; The stable isotope geochemistry of jarosite. *USGS Open-File Rept.* **1997**, 97-88.
45. Van-Breemen, N.; Genesis, morphology and classification of acid sulfate soils in coastal plains in acid sulfate weathering (eds. J. A. Kittrick, D. S. Fanning and I. R. Hossner). *SSSA Spec.* **1982**, *10*, 95-108.
46. Lueth, V. W.; Rye, R. O.; Peters L.; “Sour Gas” hydrothermal jarosite: ancient to modern acid-sulfate mineralization in the southern Rio Grande Rift. *Chem. Geol.* **2005**, *215*, 339-360.
47. Grishin, S. I.; Bigham, J. M.; Tuovinen, O. H.; Characterization of Jarosite Formed upon Bacterial Oxidation of Ferrous Sulfate in a Packed-Bed Reactor, *Applied And Environmental Microbiology* **1988**, *54:12*, 3101-3106.
48. Ahonen, L.; Tuovinen, O. H.; Microbiological Oxidation of Ferrous Iron at Low Temperatures, *Applied and Environmental Microbiology* **1989**, *55:2*, 312-316.
49. Ivarson, K. C.; Microbiological formation of basic ferric sulfates, *Can. J. Soil Sci.* **1973**, *53*, 315-323.



50. Ivarson, K. C.; Ross, G. J.; Miles N. M.; Microbiological transformations of iron and sulfur and their applications to acid sulfate soils and tidal marshes in Acid Sulfate Weathering (eds. J. A. Kittrick, D. S. Fanning and I. R. Hossner). *SSSA Spec.* **1982**, *10*, 57-76.
51. Liu, J. S.; Li, B. M., Zhong, D. Y.; Xia, L .X.; Qiu, G. Z.; Preparation of jarosite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* oxidation, *J. Cent. South Univ. Technol.* **2007**, *05*, 0623-06.
52. Arregui, V.; Gordon, A. R.; Steintveit, G.; The jarosita process-past, present and future, in lead-zinc, *Tin 80,TMS-AIME* **1979**, 97-123.
53. Pappu, A.; Saxena, M.; Asolekar, S. R.; Jarosite characteristics and its utilisation potentials, *Science of the Total Environment* **2006**, *359*, 232– 243.
54. Katsioti, M.; Mauridou, O.; Moropoulou, A.; Aggelakopoulou, E.; Tsakiridis, P. E.; Agatzini-Leonardou P. Oustadakis, S.; Utilization of jarosite/alunite residue for mortars restoration production, *Materials and Structures* **2010**, *43*, 167-177.
55. Vu, H.; Jandová, J.; Hron, T.; Recovery of pigment-quality magnetite from jarosite precipitates, *Hydrometallurgy* **2010**, *101*, 1-6.
56. Dutrizac, J. E.; The effect of seeding on the rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite, *Hydrometallurgy* **1996**, *42*, 293-312.
57. Dutrizac, J. E.; Factors Affecting the Precipitation of Potassium Jarosite in Sulfate and Chloride Media, *Metallurgical And Materials Transactions B* **2008**, *39:B*, 771-783.
58. Dutrizac, J. E; Factors affecting alkali jarosite precipitation, *Metallurgical Transaction B* **1983**, *14:4*, 531-539.



59. Dutrizac, J. E.; Jambor J. L.; The behavior of arsenic during jarosite precipitation; Arsenic precipitation at 97 °C from sulphate and chloride media, *Canadian Metallurgical Quarterly* **1987**, 26:2, 91-107.
60. Dutrizac, J. E.; Jambor, J. L.; Chen, T. T.; The behavior of arsenic during jarosite precipitation: reactions at 150°C and mechanism of arsenic precipitation, *Canadian Metallurgical Quarterly* **1987**, 26:2, 103-115.
61. Dutrizac, J. E.; The behavior of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites, *Hydrometallurgy* **2004**, 73, 11-30.
62. Savage, K. S.; Bird, D. K.; O'Day, P. A.; Arsenic speciation in synthetic jarosite, *Chemical Geology* **2005**, 215, 473-498.
63. Dutrizac, J. E.; Chen, T. T.; The behavior of scandium, yttrium and uranium during jarosite precipitation, *Hydrometallurgy*, **2009**, 98, 128-135.
64. Dutrizac, J. E.; Chen, T. T.; Beauchemin, S.; The behavior of thallium(III) during jarosite precipitation, *Hydrometallurgy* **2005**, 79, 138– 153.
65. Dutrizac, J. E.; Jambor, J. L.; Behavior of Cesium and Lithium During the Precipitation of Jarosite-type Compounds, *Hydrometallurgy* **1987**, 17, 251-265.
66. Dutrizac, J. E.; Kaiman, S.; Rubidium jarosite and thallium jarosite-new synthetic jarosite-type compounds and their structures, *Hydrometallurgy* **1975**, 1, 51-59.
67. Dutrizac, J. E.; Hardy, D. J.; The behaviour of thiocyanate and cyanate during jarosite precipitation, *Hydrometallurgy* **1997**, 45, 83-95.
68. Dutrizac, J. E.; Dinardo, O.; Kaiman, S.; Factors affecting lead jarosite formation, *Hydrometallurgy* **1980**, 5, 305-324.



69. Dutrizac, J. E.; The precipitation of lead jarosite from chloride media, *Hydrometallurgy* **1991**, *26*, 327-346.
70. Dutrizac, J. E.; Hardy, D. J.; Chen, T. T.; The behaviour of cadmium during jarosite precipitation, *Hydrometallurgy* **1996**, *41*, 269-285.
71. Dutrizac, J. E.; Chen, T. T.; Factors Affecting the Precipitation of Chromium(III) in Jarosite-Type Compounds, *Metallurgical and Materials Transactions B* **2005**, *36:B*, 33-42.
72. Gunneriusson, L.; Sandström, Å.; Holmgren, A.; Kuzmann, E.; Kovacs, K.; Vértes, A.; Jarosite inclusion of fluoride and its potential significance to bioleaching of sulphide minerals, *Hydrometallurgy* **2009**, *96*, 108-116.
73. Salinas, E.; Roca, A.; Cruells, M.; Patiño, F.; Cordoba, D. A.; Characterization and alkaline decomposition-cyanidation kinetics ammonium jarosite in NaOH media, *Hydrometallurgy* **2001**, *60*, 237-246.
74. Roca, A.; Patiño, F.; Viñals, J.; Nuñez, C.; Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentojarosite, *Hydrometallurgy* **1993**, *33*, 341-358.
75. Roca, A.; Cruells, M.; Patiño, F.; Rivera, I.; Plata, M.; Kinetic model for the cyanidation of silver ammonium jarosite in NaOH medium, *Hydrometallurgy* **2006**, *81*, 15-23.
76. Patiño, F.; Cruells, M.; Roca, A.; Salinas, E.; Perez, M.; Kinetics of alkaline decomposition and cyanidation of argentian ammonium jarosite in lime medium, *Hydrometallurgy* **2003**, *70*, 153-161.
77. Patiño, F.; Viñals, J.; Roca, A.; Nuñez, C.; Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentian plumbojarosite, *Hydrometallurgy* **1994**, *34*, 279-291.



78. Patiño, F.; Salinas, E.; Cruells, M.; Roca, A.; Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentinian natrojarosite, *Hydrometallurgy* **1998**, *49*, 323-336.
79. Smith, A. M. L.; Dubbin, W. E.; Wright, K.; Hudson-Edwards, K.A.; Dissolution of lead- and lead-arsenic-jarosites at pH 2 and 8 and 20 °C: Insights from batch experiments, *Chemical Geology* **2006**, *229*, 344-361.
80. Smith, A. M. L.; Hudson-Edwards, K. A.; Dubbin, W. E.; Wright, K.; Dissolution of jarosite  $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$  at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modelling, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70*, 608-621.
81. Frost, R. L.; Weier, M. L.; Martens, W.; Thermal decomposition of jarosites of potassium, sodium and lead, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2005**, *82*, 115-118.
82. Das, G. K.; Anand, S.; Acharya, S.; Das, R. P.; Preparation and decomposition of ammoniojarosite at elevated temperatures in  $H_2O-(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4$  media, *Hydrometallurgy* **1995**, *38*, 263-276.
83. Levenspiel, O.; *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3th ed.; Reverte: Barcelona, **2010**, capítulo 25.
84. Ballester, A.; Verdeja, L. F.; Sancho, J.; *Metalurgia Extractiva Fundamentos*, vol. 1; 1st ed.; Editorial Síntesis: Madrid, **2000**, capítulo 7.
85. Smith, J. M.; *Ingeniería de la Cinética Química*; 1<sup>st</sup> ed.; Editorial McGraw-Hill, **1991**, capítulo 7.
86. Missen, R. W.; Mims, C. A.; Saville, B.A.; *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc, **1999**, capítulo 9.





87. Patiño, F.; Reyes, I.; Rivera, I.; Reyes, M.; Hernández J.; Pérez, M.; Decomposition kinetics of argentian lead jarosite in NaOH media; *J. Mex. Chem. Soc.* **2011**, 55, 197-202.
88. Cruells, M.; Roca, A.; Patiño, F.; Salinas, E.; Rivera, I.; Cyanidation kinetics of argentian jarosite in alkaline media, *Hydrometallurgy* **2000**, 55, 153-163.
89. Leng, Y.; *Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons (Asia), **2008**, capítulo 1-2.
90. Paktunc, D.; Dutrizac, J.; Gertsman, V.; Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: Implications for arsenic mobility, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, 72, 2649-2672.
91. Vogel, A. I; *Química analítica cualitativa*, 5 ed. Editorial Kapelusz, Argentina, **1953**, capítulo 3-4.
92. Skoog A. D.; Holler, F. J.; Crouch S. R; *Principios de Análisis Instrumental*, 6th ed., Cengage Learning, **2008**, capítulo 9-10.
93. Welch, S. A.; Kirste, D.; Christy, A. G.; Beavis, F. R.; Beavis, S. G.; Jarosite dissolution II—Reaction kinetics, stoichiometry and acid flux, *Chemical Geology* **2008**, 254, 73-86.
94. Environmental Protection Agency; Method 7770: *Sodium (Atomic Absorption, Direct Aspiration)*; Atomic Absorption Methods, USA, **1992**, 7000A:1-14, 7770:1-3.
95. Lide, D.R.; *Handbook of chemistry and physics*, 89<sup>th</sup> ed. CRC press: Boston, **2009**, capítulo 8.



96. Patiño, F.; Roca, A.; Reyes, M.; Cruells, M.; Rivera, I.; Hernández, L. E.; Kinetic modeling of the alkaline decomposition and cyanidation of argentojarosite; *J. Mex. Chem. Soc.* **2010**, *54*, 216-222.
97. Flores, M. U.; Patiño, F.; Reyes, I. A.; Reyes, M.; Rivera, I.; Juárez, J. C.; Kinetic modeling of the alkaline decomposition of potassium arsenojarsite; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*:6, 1018-1023.
98. Montgomery, D. C.; *Design and analysis of experiments*, 5<sup>th</sup> ed.; John Wiley and Sons Inc.: United States of America, 1997, chapter 6.
99. Roca, A.; Cruells, M.; Patiño, F.; Rivera, I.; Plata, M.; Kinetic model for the cyanidation of silver ammonium jarosite in NaOH medium; *Hydrometallurgy* **2006**, *81*, 15-23.
100. Patiño, F.; Cruells, M.; Roca, A.; Salinas, E.; Perez, M.; Kinetics of alkaline decomposition and cyanidation of argentinian ammonium jarosite in lime medium; *Hydrometallurgy* **2003**, *70*, 153-161.
101. Patiño, F.; Viñals, J.; Roca, A.; Nuñez, C.; Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentinianplumbojarosite; *Hydrometallurgy* **1994**, *34*, 279-291.
102. Reyes I. A.; Patiño F.; Rivera I.; Flores M.U.; Reyes M.; Hernández J.; Alkaline Reactivity of Arsenical Natrojarosite; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*:12, 2260-2267.

