



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DESCOMPOSICIÓN ALCALINA DE LA
JAROSITA DE MERCURIO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

P R E S E N T A:

IQ. SAYRA ORDOÑEZ HERNÁNDEZ.

DIRECTORES:

DR. FRANCISCO PATIÑO CARDONA. DR. MIZRAIM URIEL FLORES GUERRERO.

MAYO 2018



Mineral de la Reforma, Hgo., a 8 de mayo de 2018

Número de control: ICBI-D/401/2018
Asunto: Solicitud de impresión de tesis.

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

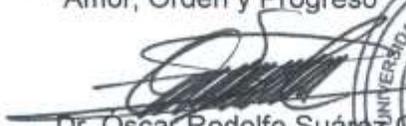
Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante del Doctorado en Ciencias de los Materiales, **C. Sayra Ordoñez Hernández**, con número de cuenta 156471, quien presenta el trabajo de tesis titulado "**Síntesis, caracterización y descomposición alcalina de la jarosita de mercurio**", 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. Fidel Pérez Moreno
SECRETARIO: Dr. Mizraim Uriel Flores Guerrero
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"


Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI



ORS/IBO

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

- A dios por darme la fortaleza y paciencia para culminar esta etapa de mi vida.
- A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme formar parte del programa de estudios del doctorado en Ciencias de los Materiales y por las facilidades otorgadas para la elaboración del trabajo experimental en el laboratorio de metalurgia extractiva del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado para realizar mis estudios de doctorado.
- A mi familia por ser el pilar que me impulsa a salir adelante ante las circunstancias que se me presentan.
- A mis asesores el Dr. Francisco Patiño Cardona, Dr. Mizraim Uriel Flores Guerrero, Dr. Fidel Pérez Moreno, Dr. Juan Hernández Ávila quienes contribuyeron de manera significativa con la disposición, orientación y consejos que me compartieron a través de sus conocimientos y experiencia profesional.
- A mis compañeros que me brindaron su ayuda durante mi estancia en el doctorado.
- A mis profesores por impregnarle dedicación y esfuerzo para impartir sus cátedras.
- A la Dra. Elia G. Palacios al Dr. Martín Reyes Pérez y al Dr. Iván A. Reyes Domínguez por su valiosa colaboración que me proporcionaron a través de sus asesorías y para la realización de los análisis de MEB–EDS y DRX.

“Cuando estás inspirado por algún gran propósito, por algún extraordinario proyecto, los pensamientos rompen las barreras; la mente trasciende sus limitaciones, la conciencia se expande en todas las direcciones y te encuentras en un nuevo mundo maravilloso. Las fuerzas, las facultades y los talentos dormidos cobran vida. En ese momento te das cuenta de que eres mucho más grande de lo que jamás hubieras soñado”

Patañjali

Dedicada especialmente a las personas que me brindaron su apoyo incondicional.

A mis padres

J. Concepción Ordoñez Hernández.

Teodora Hernández Luna.

A mis hermanas

Dra. Yolanda Ordoñez Hernández.

M.A.H. Elizabeth Ordoñez Hernández.

I.C.M. Delin Ordoñez Hernández.

A mi sobrino

Ricardo Emilio Romero Ordoñez.

A mi asesor

Dr. Mizraim Uriel Flores Guerrero.

CONTENIDO

	Página
Índice de figuras.....	iv
Índice de tablas.....	xiv
Nomenclatura y simbología.....	xix
Abreviaturas.....	xxiv
Resumen.....	xxvi
Abstract.....	xxvii
CAPÍTULO I. GENERALIDADES.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Justificación.....	4
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo general.....	5
1.3.2 Objetivo específicos.....	5
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES.....	7
2.1 Mercurio.....	7
2.1.1 Propiedades del mercurio.....	7
2.1.2 Usos del mercurio.....	7
2.1.3 Presencia del mercurio.....	8
2.1.4 Toxicidad del mercurio y riesgo a la salud.....	11
2.1.5 Contaminación por mercurio en distintas partes del mundo.....	13
2.1.6 Alternativas de remoción de mercurio.....	16
2.2 Jarosita.....	18
2.2.1 Generalidades de los compuestos tipo jarosita.....	18
2.2.2 Jarosita de mercurio.....	19
2.2.3 Descomposición de compuestos tipo jarosita.....	20
2.3 Cinética.....	24
2.3.1 Velocidad de reacción.....	24
2.3.2 Modelos idealizados para reacciones sólido–fluido.....	25

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	30
3.1 Síntesis y caracterización de jarosita de mercurio.....	30
3.2 Naturaleza de la reacción en medio NaOH y Ca(OH) ₂	31
3.3 Estudio cinético de la descomposición de jarosita de mercurio en medio alcalino (NaOH y Ca(OH) ₂).....	32
3.4 Modelado cinético para la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH) ₂	33
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
4.1 Caracterización de jarosita de mercurio.....	34
4.2 Modelo cinético y etapa controlante de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH) ₂	38
4.3 Cinética de la reacción de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH) ₂	49
4.3.1 Efecto de concentración en la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH) ₂	49
4.3.2 Efecto de temperatura en la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH) ₂	70
4.3.3 Efecto de tamaño de partícula en la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH) ₂	92
4.4 Evaluación de las expresiones cinéticas de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH) ₂	104
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	113
ANEXOS.....	116
Anexo A.1 Digestión de jarosita para determinar el contenido de mercurio.....	116
Anexo A.2 Determinación de hierro por dicromatometría mediante volumetría.....	116
Anexo A.3 Determinación de SO ₄ ²⁻ por precipitación de sulfato de bario mediante gravimetría.....	117
Anexo A.4 Valoración de óxido de calcio (CaO).....	118
Anexo A.5 Constante del producto iónico del agua (pK _w).....	119

Anexo A.6 Cálculo de la concentración de los iones hidroxilo [OH ⁻]	121
Anexo A.7 Fórmula aproximada de la síntesis de jarosita de mercurio	123
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

Índice de figuras

	Página
Figura 1. Esquema de una partícula esférica que reacciona de acuerdo al modelo de conversión progresiva.....	26
Figura 2. Esquema del modelo de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar.....	27
Figura 3. Esquema de un proceso heterogéneo sólido–fluido.....	28
Figura 4. Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius y los diferentes valores de la energía de activación para cada control de la velocidad de reacción.....	29
Figura 5. Patrón de difracción de rayos X de jarosita de mercurio sintetizada comparada con el ICDD–PDF: 00–030–0837...	34
Figura 6. a) Análisis de EDS de jarosita de mercurio, b) Micrografía general del precipitado sintetizado, c) Micrografía de una partícula esferoidal, d) Micrografía de cristales romboédricos que conforman a una partícula esferoidal.....	36
Figura 7. a) Micrografía de la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta en medio NaOH, b) Análisis de EDS del núcleo, c) Análisis de EDS del halo de cenizas.	39
Figura 8. a) Micrografía de la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta en medio Ca(OH) ₂ , b) Análisis de EDS del núcleo, c) Análisis de EDS del halo de cenizas.	39
Figura 9. Mapeos de los elementos que conforman la jarosita de mercurio en una partícula parcialmente descompuesta en medio NaOH.....	40
Figura 10. Mapeos de los elementos que conforman la jarosita de mercurio en una partícula parcialmente descompuesta en medio Ca(OH) ₂	40

Figura 11.	Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.05 mol L ⁻¹ , T = 303.15 K, pH = 12.70, d ₀ = 38 μm y velocidad de agitación = 500 min ⁻¹	44
Figura 12.	Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ 0.1785 mol L ⁻¹ , T = 303.15 K, pH = 12.28, d ₀ = 38 μm y velocidad de agitación = 500 min ⁻¹	44
Figura 13.	Difractogramas de residuos sólidos de jarosita de mercurio a diferentes tiempos de descomposición en medio NaOH.....	45
Figura 14.	Difractogramas de residuos sólidos de jarosita de mercurio a diferentes tiempos de descomposición en medio Ca(OH) ₂	45
Figura 15.	Evaluación del control por transporte de materia para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH...	46
Figura 16.	Evaluación del control por transporte de materia para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂	47
Figura 17.	Evaluación del control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.....	47
Figura 18.	Evaluación del control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂	48
Figura 19.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.1 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	50

Figura 20.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.05 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	51
Figura 21.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.033 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	52
Figura 22.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.01 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	53
Figura 23.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.0033 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	54
Figura 24.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.001 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	55
Figura 25.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.0005 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	56
Figura 26.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ 0.2321 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	57

Figura 27.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 0.2142 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	58
Figura 28.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 0.1785 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	59
Figura 29.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 0.1428 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	60
Figura 30.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 0.0714 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	61
Figura 31.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 0.0178 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	62
Figura 32.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 0.0142 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	63
Figura 33.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 0.0071 mol L ⁻¹ , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	64

Figura 34.	a) Curvas de descomposición para el efecto de concentración, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.....	65
Figura 35.	a) Curvas de descomposición para el efecto de concentración, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂	66
Figura 36.	Evaluación del efecto concentración (log C _A de OH ⁻ con respecto al log k _{exp}) para determinar el orden de reacción del periodo de conversión progresiva.....	68
Figura 37.	a) Variación de la concentración de OH ⁻ con respecto al tiempo de inducción, b) Representación gráfica del efecto concentración para obtener el orden de reacción en el periodo de inducción.....	69
Figura 38.	Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 298.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	71
Figura 39.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 303.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	72
Figura 40.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 308.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	73

Figura 41.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 313.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	74
Figura 42.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 318.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	75
Figura 43.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 323.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	76
Figura 44.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 328.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	77
Figura 45.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 333.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	78
Figura 46.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ a una temperatura de 298.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	79
Figura 47.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ a una temperatura de 303.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.....	80

Figura 48.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 308.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{expt}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	81
Figura 49.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 313.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{expt}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	82
Figura 50.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 318.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{expt}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	83
Figura 51.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 323.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{expt}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	84
Figura 52.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 328.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{expt}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	85
Figura 53.	a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 333.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{expt}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	86
Figura 54.	a) Curvas de descomposición para el efecto temperatura, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH ...	87

Figura 55.	a) Curvas de descomposición para el efecto temperatura, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂	88
Figura 56.	Evaluación de la energía de activación correspondiente a la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH) ₂ en el periodo de conversión progresiva.....	90
Figura 57.	a) Variación de la temperatura con respecto al tiempo de inducción, b) Representación gráfica del efecto de temperatura para obtener la energía de activación en el periodo de inducción.....	91
Figura 58.	a) Curva de descomposición en medio NaOH empleando un d ₀ de 53 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{expt}t$ para los datos de conversión progresiva.....	93
Figura 59.	a) Curva de descomposición en medio NaOH empleando un d ₀ de 44 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{expt}t$ para los datos de conversión progresiva.....	94
Figura 60.	a) Curva de descomposición en medio NaOH empleando un d ₀ de 38 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{expt}t$ para los datos de conversión progresiva.....	95
Figura 61.	a) Curva de descomposición en medio NaOH empleando un d ₀ de 25 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{expt}t$ para los datos de conversión progresiva.....	96

Figura 62.	a) Curva de descomposición en medio Ca(OH)_2 empleando un d_0 de 53 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	97
Figura 63.	a) Curva de descomposición en medio Ca(OH)_2 empleando un d_0 de 44 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	98
Figura 64.	a) Curva de descomposición en medio Ca(OH)_2 empleando un d_0 de 38 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	99
Figura 65.	a) Curva de descomposición en medio Ca(OH)_2 empleando un d_0 de 25 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.....	100
Figura 66.	a) Curvas de descomposición para el efecto tamaño de partícula, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH ...	101
Figura 67.	a) Curvas de descomposición para el efecto tamaño de partícula, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2	101
Figura 68.	a) Representación gráfica de k_{exp} frente al r_0^{-1} en el efecto tamaño de partícula para el periodo de conversión progresiva, b) Variación del t_{ind} con respecto r_0 en el periodo de inducción.....	103

Figura 69.	Comparación entre los valores experimentales y calculados correspondientes al periodo de inducción en la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH...	108
Figura 70.	Comparación entre los valores experimentales y calculados correspondientes al periodo de inducción en la descomposición de jarosita de mercurio en el medio Ca(OH) ₂	108
Figura 71.	Comparación de log k_{exp} vs. log k_{calc} para el periodo de conversión progresiva en la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.....	110
Figura 72.	Comparación de log k_{exp} vs. log k_{calc} para el periodo de conversión progresiva en la descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂	110
Figura 73.	Comparación del tiempo requerido para $X = 0.75$ (t_{X-exp} vs. t_{X-calc}) durante la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.....	111
Figura 74.	Comparación del tiempo requerido para $X = 0.75$ (t_{X-exp} vs. t_{X-calc}) durante la descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂	112

Índice de tablas

	Página
Tabla 1. Acotamiento del tamaño de partícula de acuerdo a la serie de tamices Tyler de jarosita de mercurio sintetizada.....	36
Tabla 2. Datos de fracción masa de Hg y S a distintos tiempos de reacción en medio NaOH.....	43
Tabla 3. Datos de fracción masa de Hg y S a distintos tiempos de reacción en medio Ca(OH) ₂	43
Tabla 4. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.1 mol L ⁻¹	50
Tabla 5. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.05 mol L ⁻¹	51
Tabla 6. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.033 mol L ⁻¹	52
Tabla 7. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.01 mol L ⁻¹	53
Tabla 8. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.0033 mol L ⁻¹	54
Tabla 9. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.001 mol L ⁻¹	55
Tabla 10. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.0005 mol L ⁻¹	56
Tabla 11. Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ cuya concentración es 0.2321 mol L ⁻¹ (CaO = 1.3 g L ⁻¹).....	57
Tabla 12. Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ cuya concentración es 0.2142 mol L ⁻¹ (CaO = 1.2 g L ⁻¹).....	58

Tabla 13.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 cuya concentración es $0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 1 \text{ g L}^{-1}$).....	59
Tabla 14.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 cuya concentración es $0.1428 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 0.8 \text{ g L}^{-1}$).....	60
Tabla 15.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 cuya concentración es $0.0714 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 0.4 \text{ g L}^{-1}$).....	61
Tabla 16.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 cuya concentración es $0.0178 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$).....	62
Tabla 17.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 cuya concentración es $0.0142 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 0.08 \text{ g L}^{-1}$).....	63
Tabla 18.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 cuya concentración es $0.0071 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 0.04 \text{ g L}^{-1}$).....	64
Tabla 19.	Efecto concentración de NaOH y Ca(OH)_2 en la descomposición de jarosita de mercurio ($T = 303.15 \text{ K}$, $p_{kw} = 13.836$, Velocidad de agitación = 500 min^{-1} , $d_0 = 38 \mu\text{m}$).....	66
Tabla 20.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 298.15 K	71
Tabla 21.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 303.15 K	72
Tabla 22.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 308.15 K	73
Tabla 23.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 313.15 K	74

Tabla 24.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 318.15 K.....	75
Tabla 25.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 323.15 K.....	76
Tabla 26.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 328.15 K.....	77
Tabla 27.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 333.15 K.....	78
Tabla 28.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ a una temperatura de 298.15 K.....	79
Tabla 29.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ a una temperatura de 303.15 K.....	80
Tabla 30.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ a una temperatura de 308.15 K.....	81
Tabla 31.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ a una temperatura de 313.15 K.....	82
Tabla 32.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ a una temperatura de 318.15 K.....	83
Tabla 33.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ a una temperatura de 323.15 K.....	84
Tabla 34.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ a una temperatura de 328.15 K.....	85
Tabla 35.	Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH) ₂ a una temperatura de 333.15 K.....	86
Tabla 36.	Efecto temperatura para la descomposición de jarosita de mercurio en medio alcalino ([NaOH] = 0.05 mol L ⁻¹ con $n = 0.99$ y [Ca(OH) ₂] = 0.1785 mol L ⁻¹ con $n = 0.59$, Velocidad de agitación = 500 min ⁻¹ , $d_0 = 38 \mu\text{m}$).....	89
Tabla 37.	Descomposición en medio NaOH empleando un diámetro de partícula de 53 μm de jarosita de mercurio..	93

Tabla 38.	Descomposición en medio NaOH empleando un diámetro de partícula de 44 μm de jarosita de mercurio..	94
Tabla 39.	Descomposición en medio NaOH empleando un diámetro de partícula de 38 μm de jarosita de mercurio.	95
Tabla 40.	Descomposición en medio NaOH empleando un diámetro de partícula de 25 μm de jarosita de mercurio..	96
Tabla 41.	Descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un diámetro de partícula de 53 μm de jarosita de mercurio..	97
Tabla 42.	Descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un diámetro de partícula de 44 μm de jarosita de mercurio..	98
Tabla 43.	Descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un diámetro de partícula de 38 μm de jarosita de mercurio..	99
Tabla 44.	Descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un diámetro de partícula de 25 μm de jarosita de mercurio..	100
Tabla 45.	Efecto tamaño de partícula para la descomposición de jarosita de mercurio en medio alcalino ($[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.1785 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 303.15 \text{ K}$, Velocidad de agitación = 500 min^{-1}).....	102
Tabla 46.	Resultados experimentales de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.....	104
Tabla 47.	Resultados experimentales de la descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	105
Tabla 48.	Parámetros cinéticos de la reacción de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.....	106
Tabla 49.	Parámetros cinéticos de la reacción de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	106
Tabla A.5-1.	Constante de ionización del agua a diferentes temperaturas.....	120
Tabla A.7-1.	Datos para la obtención del peso molecular de jarosita de mercurio.....	123

Tabla A.7-2.	Caracterización química del producto obtenido.....	124
Tabla A.7-3.	Datos para la obtención del peso molecular de la fórmula aproximada de jarosita de mercurio.....	126

Nomenclatura y simbología

-	Guión
-	Menos
%	Porcentaje
&	Conjunción copulativa y
()	Paréntesis
*	Asterisco indica pie de tabla
D_e	Coefficiente de difusión en la capa de cenizas
$r_{Descomposición}$	Velocidad de descomposición de jarosita de mercurio
/	Diagonal
[Ca(OH) ₂]	Concentración de hidróxido de calcio
[H ⁺]	Concentración de iones hidrógeno
[H ₃ O ⁺]	Concentración de iones hidronio
[NaOH]	Concentración de hidróxido de sodio
[OH ⁻]	Concentración de los iones hidroxilo
+	Más
<	Menor que
=	Igual que
>	Mayor que
±	Más menos
×	Multiplicación
≤	Menor o igual que
≥	Mayor o igual que
⇌	Flecha reversible
→	Flecha
2x	Cantidad del ion hidronio
A	Factor preexponencial o de frecuencia
A	Anexo
a	Base 10
A, B	Reactantes

$\text{Ag}(\text{CN})^{-2}$	Ion cianuro de plata
Ag^{+}	Ion plata
AgOH	Hidróxido de plata
As	Arsénico
$\text{As}(\text{V})$	Arsénico pentavalente
AsO_4^{3-}	Ion arseniato
A_t	Cantidad del elemento en la solución en cualquier tiempo
A_T	Cantidad del elemento al final de la reacción
Au	Oro
b	Coeficiente estequiométrico
b	Punto de intercepción en la ordenada
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cloruro de bario dihidratado
BaSO_4	Sulfato de bario
C	Carbono
Ca	Calcio
C_A	Concentración del reactante
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de calcio
CaCO_3	Carbonato de calcio
CaO	Óxido de calcio
Cd^{2+}	Ion cadmio
CO_2	Dióxido de carbono
$\text{Cr}(\text{VI})$	Cromo hexavalente
Cu	Cobre
d_0	Diámetro de partícula
e	Exponencial
E_a	Energía de activación
f	Función signo
Fe	Hierro
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido de hierro
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato férrico
Fe^{3+}	Ion hierro

H ⁺	Ion hidrógeno
H ₂ O	Agua
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ O ⁺	Ion hidronio
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorhídrico
Hg	Mercurio
Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	Nitrato mercúrico monohidratado
Hg ²⁺	Ion mercurio
HgS	Sulfuro de mercurio (Cinabrio)
HNO ₃	Ácido nítrico
II B	Grupo de la tabla periódica
<i>k</i>	Constante de velocidad
K ⁺	Ion potasio
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potasio
<i>k_{calc}</i>	Constante de velocidad teórico
<i>k_{exp}</i>	Constante experimental de velocidad
<i>k_q</i>	Constante química de la velocidad
K α	Nivel de energía
<i>m</i>	Pendiente de una línea recta
<i>M, N</i>	Denota números en expresiones matemáticas
MFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Fórmula general de jarosita donde M es el sitio catiónico
mol	Unidad de cantidad de materia
<i>n</i>	Orden de reacción
<i>n</i>	Número de moles
Na ⁺	Ion sodio
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NH ₄ ⁺	Ion amonio
O	Oxígeno
OH ⁻	Ion hidroxilo

P, Q	Productos
Pb	Plomo
Pb(OH) ₂	Hidróxido plumboso
Pb ²⁺	Ion plomo
PbSO ₄	Sulfato de plomo
pH	Medida de acidez o alcalinidad de una disolución
pK_w	Producto iónico del agua
pOH	Potencial ion hidroxilo
R	Posición radial
R	Constante de los gases ideales
r_0	Radio inicial de la partícula
R^2	Coefficiente de correlación lineal
Rb ⁺	Ion rubidio
S	Azufre
SO ₄ ²⁻	Ion sulfato
t	Tiempo
T	Temperatura
T	Tiempo final de reacción
t_{ind}	Tiempo de inducción
$t_{ind - calc}$	Tiempo de inducción calculado
$t_{ind - exp}$	Tiempo de inducción experimental
Tl ⁺	Ion talio
$t_X - calc$	Tiempo requerido para obtener una conversión de reacción calculada
$t_X - exp$	Tiempo requerido para obtener una conversión de reacción experimental
V_m	Volumen molar
V_T	Volumen de la solución titulante
X	Fracción masa de sustancia reaccionada o conversión
x	Eje de las abscisas
X_{Hg}	Fracción masa mercurio

X_s	Fracción masa azufre
y	Eje de las ordenadas
Δx	Espesor de la película fluida
θ	Ángulo formado entre los planos cristalográficos y el haz de rayos X
λ	Longitud de onda
ρ, ρ_B	Densidad
Σ	Sigma designado como sumatoria
r	Velocidad de reacción

Abreviaturas

μg	Microgramo
μm	Micrómetro
Å	Angstrom
<i>ac</i>	Acuoso
Antilog	Antilogaritmo
ASTM	Asociación Americana de Ensayo de Materiales
cm	Centímetro
cm^3	Centímetro cúbico
D. F.	Distrito federal
DAM	Drenaje ácido de mina
DAR	Drenaje ácido de roca
DOI	Identificador de objeto digital
DRX	Difracción de rayos X
EAA	Espectrofotometría de absorción atómica
ec.	Ecuación
ed.	Edición
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
<i>fl</i>	Fluido
g	Gramo
h	Hora
ICDD–PDF	International Center for Diffraction Data–Powder Diffraction Files
ICP	Plasma acoplado inductivamente
J	Joule
K	Kelvin
kcal	Kilocalorías
keV	Kiloelectronvoltio
kg	Kilogramo

kJ	Kilojoule
L	Litro
<i>l</i>	Líquido
<i>ln</i>	Logaritmo neperiano
log ₁₀	Logaritmo base 10
m ³	Metro cúbico
MEB	Microscopio electrónico de barrido
mg	Miligramo
min	Minutos
mL	Mililitro
N	Normalidad
nd	Número ordinal en inglés denominado second
NEI	Inventario Nacional de Emisiones
ng	Nanogramo
°C	Grado Celsius
OMS	Organización Mundial de la Salud
<i>PM</i>	Peso molecular
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
pp.	Páginas
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
<i>s</i>	Sólido
S. A.	Sociedad anónima
S. R. L.	Sociedad de responsabilidad limitada
<i>sol.</i>	Solución
u. a.	Unidades arbitrarias
USA	Estados Unidos de América
Vol.	Volumen
vs.	Versus

Resumen

En este trabajo de investigación se presenta la síntesis, caracterización y descomposición de jarosita de mercurio cuya fórmula aproximada es $\text{Hg}_{0.39}(\text{H}_3\text{O})_{0.22}\text{Fe}_{2.71}(\text{SO}_4)_{2.17}(\text{OH})_{4.79}(\text{H}_2\text{O})_{2.09}$, en medio alcalino con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con la finalidad de analizar el comportamiento del mercurio dentro del compuesto tipo jarosita; en el estudio se determinó la naturaleza de reacción bajo las siguientes condiciones: 0.05 mol L^{-1} de NaOH y $0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ para $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a pH de 12.70 y 12.28 respectivamente, temperatura 303.15 K, diámetro de partícula $38 \mu\text{m}$ y velocidad de agitación de 500 min^{-1} , el mecanismo de descomposición es descrito por el modelo cinético de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar con control químico, transcurriendo el proceso de reacción en la superficie del compuesto con difusión de iones hidroxilo (OH^-) desde la solución hacia el interior de la partícula y con liberación de iones SO_4^{2-} y Hg^{2+} desde el núcleo hacia el medio de reacción. Las curvas de descomposición están conformadas por un periodo de inducción seguido de otro de conversión progresiva culminando la reacción en la zona de estabilización.

En el estudio cinético de descomposición en ambos medios, se evaluó el efecto y la dependencia de la concentración, temperatura y tamaño de partícula que influyen sobre la velocidad. El orden de reacción depende del pH de la solución así como de las fuerzas de las bases; la energía de activación, para el periodo de conversión progresiva se determinó de $56.917 \text{ kJ mol}^{-1}$ en NaOH y de $52.124 \text{ kJ mol}^{-1}$ en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y para el periodo de inducción fue de $81.715 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $77.580 \text{ kJ mol}^{-1}$ correspondientes al medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mediante estos parámetros se determinaron de las expresiones cinéticas parciales y globales del proceso de descomposición, comparando los resultados experimentales con los calculados para verificar que el modelado propuesto describe satisfactoriamente la cinética de descomposición.

Abstract

In this research work is presented the synthesis, characterization and decomposition of mercury jarosite whose approximate formula is $\text{Hg}_{0.39}(\text{H}_3\text{O})_{0.22}\text{Fe}_{2.71}(\text{SO}_4)_{2.17}(\text{OH})_{4.79}(\text{H}_2\text{O})_{2.09}$, in alkaline medium with NaOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, with the purpose of analyzing the behavior of mercury within the jarosite type compound; in the study, the reaction nature was determined under the following conditions: 0.05 mol L^{-1} NaOH and $0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ for $\text{Ca}(\text{OH})_2$, at pH 12.70 and 12.28 respectively, temperature of 303.15 K, particle diameter of $38 \mu\text{m}$ and agitation speed of 500 min^{-1} , the decomposition mechanism is described by the kinetic model of spherical particles of constant size and unreacted core with chemical control, the reaction process proceeding on the compound surface with hydroxyl ion (OH^-) diffusion from the solution towards the particle interior and with release of SO_4^{2-} and Hg^{2+} ions from the core towards the reaction medium. The decomposition curves are formed by an induction period followed by another of progressive conversion culminating the reaction in the stabilization zone.

In the kinetic study of decomposition in both media, the effect of and dependence on concentration, temperature and particle size that influence the speed were evaluated. The reaction order depends on the pH of the solution as well as the strengths of the bases; the activation energy for the period of progressive conversion was determined to be $56.917 \text{ kJ mol}^{-1}$ in NaOH and $52.124 \text{ kJ mol}^{-1}$ in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and for the induction period it was $81.715 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $77,580 \text{ kJ mol}^{-1}$ corresponding to the NaOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ medium, by these parameters were determined from the partial and global kinetic expressions of the decomposition process, comparing the experimental results with those calculated to verify that the proposed modeling satisfactorily describes the decomposition kinetics.

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

1.1 Introducción

Un contaminante global de especial importancia ecológica es considerado el mercurio (Hg) como un elemento altamente tóxico [1, 2], presente en el medio ambiente en diversas formas químicas tales como orgánico, inorgánico y elemental [3], emitido por fuentes naturales como erupciones volcánicas, incendios forestales [1], erosión de rocas, actividad geotérmica [4] y mediante fuentes antropogénicas principalmente por la minería de oro [1], el uso de combustibles fósiles en centrales eléctricas (carbón y petróleo) [5], incineración de residuos industriales y municipales [6], fabricación de metales [7], cemento, plantas de productos químicos como sosa cáustica y cloruro de vinilo [5]. Debido a la versatilidad de las propiedades del mercurio tiene una amplia variedad de aplicaciones incluyendo interruptores, termostatos, termómetros, manómetros, barómetros, baterías, lámparas [8], amalgamas de oro, plata y estaño [4]. Sin embargo, el uso del mercurio en diversos procesos industriales, productos comerciales, en la minería [1] y la agricultura [4], repercute en la movilidad de este elemento [5] constantemente en diferentes entornos como el aire, suelo y agua [9], promoviendo efectos nocivos sobre la salud de los seres humanos [10], a través de inhalación e ingestión de alimentos o agua contaminada [3], consecuencia de la exposición aguda al mercurio ocasionando cansancio, depresión, irritabilidad, daños en los riñones [11], en el hígado, enfermedad cardíaca, ceguera [12], trastornos cognitivos y de movimiento [13]. Alternativamente, la exposición crónica puede inducir cáncer, dificultad respiratoria, deficiencia en el funcionamiento del sistema nervioso central incluyendo enfermedades como Alzheimer y Parkinson [12, 14]. Con respecto a los efectos tóxicos referidos en las últimas décadas, los países en desarrollo como Brasil, China, India y México han sido susceptibles a la contaminación por mercurio debido a la rápida industrialización y urbanización creciente sin adecuado control de residuos [3], que ha llevado a establecer un control regulatorio por la Agencia de Protección Ambiental de

Estados Unidos (EPA), recomendando un nivel máximo de mercurio de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ en agua potable [15]. En la actualidad el gobierno, la industria y el público reconocen los peligros potenciales que el mercurio representa para el medio ambiente en respuesta a una creciente necesidad de abordar la contaminación ambiental, se han emprendido muchos esfuerzos para desarrollar tecnologías de remoción de mercurio [7, 16] a través de la filtración de membrana, adsorción y tratamiento biológico [15], métodos de alta eficiencia que generalmente requieren un exceso de costosos adsorbentes y productos químicos [17]. Una alternativa que resulta eficiente y de bajo costo es la mitigación del mercurio mediante la precipitación de los compuestos tipo jarosita [18, 19], denominados como minerales de sulfato de hierro pertenecientes al grupo alunita [20], representados por la fórmula general $M\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ donde el sitio M puede ser ocupado por Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Tl^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$ y $\frac{1}{2}\text{Hg}^{2+}$ [21]. Su precipitación ha sido empleada como un método para concentrar metales en solución [22], naturalmente se forman por la acidificación de depósitos de mineral que contienen sulfuros, especialmente por rocas como la pirita, provocada por la oxidación del aire o por la acción bacteriana, permaneciendo estable bajo condiciones ácidas [23, 24] donde el pH del suelo es inferior a 3 [25]. El proceso de precipitación de jarosita es ampliamente utilizado en los circuitos hidrometalúrgicos en la industria del zinc [26, 27], para purificar las soluciones de lixiviación ácida antes de la electrolisis del zinc [24], como medio de precipitación de hierro no deseado, metales alcalinos o iones de sulfato [28], mejorando considerablemente el proceso de filtrado [27], ofreciendo la ventaja de retirar el hierro por la alta eficiencia de precipitación de la solución con relativamente bajas pérdidas de metales base divalente tales [29, 30] como el zinc, cadmio y cobre [24]. La particularidad de estos compuestos es que pueden someterse a distintas sustituciones en la estructura de la jarosita con elementos de importancia ambiental, tales como Tl^+ , $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{As}(\text{V})$, $\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$, $\frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}$ y $\frac{1}{2}\text{Hg}^{2+}$ reduciendo su impacto en el medio ambiente [31]. Uno de los compuestos tipo jarosita escasamente estudiados es la jarosita de mercurio cuya fórmula es $\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, sintetizada por Dutrizac y Kaiman en 1976 determinando un

contenido de 14.62 % en peso de mercurio [28]. Posteriormente Dutrizac y Chen en 1981 realizaron nuevamente la síntesis adicionando diversas cantidades de semillas, analizando un contenido de mercurio con un rango de 7.06 a 8.74 % en peso de mercurio, no obstante, en la literatura solo se hace mención a estudios que describen sus propiedades de formación [32] y hasta la fecha no existe precedente acerca del comportamiento y la estabilidad de este compuesto [33] en contacto con agentes químicos neutralizantes, ya que el método más utilizado para mitigar efluentes y suelos ácidos es la adición [22] de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que es ampliamente utilizado para controlar el pH y en diferentes procesos de remediación ambiental empleado en la mitigación de efluentes de drenajes ácidos de mina, tratamientos de aguas y suelos [34, 35]. De igual forma es utilizado el hidróxido de sodio (NaOH) con el propósito de someter a los compuestos tipo jarosita a condiciones alcalinas, permitiendo propiciar un análisis cinético libre de interferencias en la reacción de descomposición [36, 34]. El uso de agentes neutralizantes en ambientes ácidos puede repercutir en la estabilidad de la jarosita [22], precipitada de forma deliberada en los procesos hidrometalúrgicos generando una gran cantidad de residuos [37], implicando un problema ambiental y ecológico importante debido a su disposición y almacenamiento en la intemperie [38] tornándose en un ambiente potencialmente peligroso, porque después de su descomposición, pueden liberarse metales tóxicos como el Hg de la estructura de jarosita en forma biodisponible en los ecosistemas [37].

1.2 Justificación

La distribución generalizada de mercurio en el medio ambiente proveniente de actividades antropogénicas y fuentes naturales, hace que sea una amenaza frecuente a nivel mundial para la conservación de los recursos humanos y la salud humana, debido a la alta biodisponibilidad, biomagnificación trófica y la extrema toxicidad, considerando el efecto adverso ambiental y biológico de la contaminación por mercurio, la aportación de este trabajo de investigación radica en documentar el comportamiento del mercurio contenido en una jarosita utilizada para concentrar metales de importancia ambiental, reduciendo así su impacto en el medio ambiente. Existen estudios cinéticos de estabilidad de compuestos tipo jarosita que contienen metales tóxicos como arsénico, cromo y plomo en medios alcalinos como NaOH y Ca(OH)₂ en estos estudios se determina que su descomposición está estrechamente relacionada con las condiciones de reacción, sin embargo, con respecto al compuesto tipo jarosita de mercurio se desconoce acerca del comportamiento en medio alcalino, por esta razón se plantea obtener la síntesis y caracterización de este compuesto tipo jarosita, examinando la naturaleza de reacción, proporcionando información del modelo cinético, la etapa controlante del proceso de descomposición y especialmente es importante el desarrollo del estudio cinético para evaluar el efecto y la dependencia de la velocidad experimental de reacción bajo distintas condiciones experimentales como la concentración, temperatura y tamaño de partícula que permiten determinar los parámetros cinéticos útiles para definir las expresiones cinéticas parciales y global que permite describir el progreso de la reacción de jarosita de mercurio en medio acuoso con pH alcalino.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar la estabilidad de jarosita de mercurio en medio alcalino, mediante el estudio de cinética de descomposición bajo distintas condiciones de temperatura, concentración y tamaño de partícula, para establecer las expresiones cinéticas que describen el comportamiento del compuesto tipo jarosita.

1.3.2 Objetivo específicos

- Sintetizar mediante la adición lenta de nitrato mercúrico monohidratado ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a una solución de sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), para obtener el compuesto de jarosita de mercurio.
- Caracterizar el compuesto sintetizado utilizando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS), espectrofotometría de absorción atómica (EAA), técnicas de análisis químico cuantitativo y análisis granulométrico, para determinar la formación de jarosita de mercurio, composición, morfología y el tamaño de partícula.
- Determinar la naturaleza de reacción de jarosita de mercurio en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para establecer el modelo cinético y la etapa controlante que describe el proceso de descomposición.
- Estudiar la cinética que describe la velocidad de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, bajo condiciones experimentales de concentración, temperatura y tamaño de partícula, para determinar los parámetros cinéticos como el orden de reacción y la energía de activación,

que permitirán establecer las expresiones cinéticas del proceso de descomposición.

- Platear las expresiones cinéticas que describan el comportamiento de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂, a través del modelado para calcular la velocidad de reacción bajo distintas condiciones experimentales.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

2.1 Mercurio

2.1.1 Propiedades del mercurio

El mercurio es un metal pesado, cuyo nombre proviene de la palabra griega *hydrargyrum* que significa plata líquida, se encuentra en el grupo II B de la tabla periódica de los elementos denotado con el símbolo Hg, tiene número atómico 80 con peso atómico de $200.59 \text{ g mol}^{-1}$, sus estados de oxidación son: 0, +1, +2, es el único metal en estado líquido a temperatura ambiente de color blanco plateado, con estructura cristalina romboédrica, tiene un punto de fusión de $-38.83 \text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $356.73 \text{ }^\circ\text{C}$, su densidad a 293.15 K es 13.456 g cm^{-3} , este elemento químico es un mal conductor de calor, pero un buen conductor de electricidad y posee alta tensión superficial [39, 40].

2.1.2 Usos del mercurio

La versatilidad de las propiedades del mercurio tiene una amplia variedad de aplicaciones, el 25 % se utiliza en la producción industrial de cloro, el 20 % en la industria eléctrica para la fabricación de interruptores, baterías y lámparas de luz, el 15 % en pinturas, el 10 % en sistemas de medición como termómetros, termostatos, manómetros y barómetros, el 5 % en la agricultura principalmente como pesticidas y fertilizantes, el 3 % en odontología para la restauración dental a través de aleaciones con metales como oro y plata para la obtención de amalgamas y el 2 % en laboratorios. El 20 % restante se divide entre usos militares como detonadores, catalizadores, amalgamas con estaño para la producción de espejos, conservantes en la industria papelera, productos farmacéuticos, cosméticos [4, 8, 41], predominando la actividad minera y la industria de la metalurgia extractiva especialmente en la fundición de metales [7].

2.1.3 Presencia del mercurio

El mercurio es considerado un contaminante global, presente en la corteza terrestre en concentraciones de 0.5 ppm [42, 43]. Este metal se emite en el medio ambiente por fuentes naturales principalmente de erupciones volcánicas, erosión de rocas, incendios forestales, actividad geotérmica y a través de fuentes antropogénicas mediante la quema de combustibles fósiles en centrales eléctricas especialmente por plantas térmicas de carbón y la explotación de petróleo, incineración de residuos industriales, fábricas de cemento, plantas de producción de productos químicos como sosa caustica y cloruro de vinilo, manufactura de metales, también puede producirse mercurio elemental como un subproducto de la minería de cinabrio (HgS), oro, zinc y cobre, sin embargo, la excesiva industrialización a contribuido significativamente en la liberación de mercurio a nivel mundial, una vez diseminado en el medio ambiente puede convertirse en compuestos inorgánicos y orgánicos, movilizándose constantemente en el aire, agua y suelo [1, 5, 6, 44].

Aire: La atmósfera es la principal vía de transporte de las emisiones de mercurio transportándolo a largas distancias y distribuyéndolo en los ecosistemas terrestres, de agua dulce y marinos, llegando a contaminar lugares remotos como el Ártico y la Antártida [45]. Una gran parte de mercurio presente en la atmósfera hoy en día es el resultado de muchos años de liberaciones, debido a fuentes naturales y principalmente por las actividades antropogénicas transfiriendo el mercurio en la tierra y océanos [45]. Se estima que aproximadamente 10,000 toneladas anuales provienen de la desgasificación de la corteza terrestre y 20,000 toneladas al año se emiten por fuentes antropogénicas, destacando la cobertura de emisiones de mercurio por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y el Inventario Nacional de Emisiones (NEI) que las centrales eléctricas de carbón representan el 52.7 %, mientras que la combustión de residuos municipales contribuyen 5.6 %, las plantas de cloro álcali al igual que los incineradores de residuos peligrosos 4 %, los motores estacionarios de

combustión interna 3.5 %, la fabricación de cal 3.0 %, la incineración de residuos médicos 1.0 %, complementando la emanación de mercurio a la atmósfera generada por la minería informal de oro [46], de acuerdo con el informe compilado por Pacyna y colaboradores manifestaron que la mayor emisión de mercurio a la atmósfera se produce por la combustión de combustibles fósiles ascendiendo a alrededor de 2190 toneladas en el año 2000 a nivel mundial [47], resaltando la combustión de carbón con un contenido de mercurio oscilando entre 0.1 y 1.5 ppm. Por otro lado también destaca la combustión de petróleo con un rango de concentración de mercurio de 0.01 a 0.5 ppm, ambos combustibles son utilizados en procesos industriales para producir electricidad y calor, aportando una gran contaminación de las emisiones de mercurio en los países en desarrollo industrial principalmente a mediados de los años noventa como Asia, Sudáfrica, seguido de China, Japón, Australia, Estados Unidos y Rusia debido a la mayor demanda de energía junto con el aumento de la población en estas regiones [48].

Agua: La propagación del mercurio en la atmósfera promueve la contaminación al depositarse eventualmente en la hidrósfera [1] y a menudo por numerosas fábricas que descargan directamente los efluentes no tratados contaminando las aguas subterráneas [46], sobresaliendo las operaciones mineras en la extracción de mercurio implicando la obtención de residuos mineros sin medidas preventivas para impedir la dispersión de mercurio y grandes volúmenes de minerales promoviendo la formación de agua ácida, que se manifiesta en forma de drenaje ácido de mina (DAM) con sus típicos precipitados rojizos que fluyen en las aguas superficiales y se infiltran en ambientes acuáticos [2], propiciando la transformación microbiológica del mercurio inorgánico en un compuesto orgánico (metilmercurio) originando que sea más propenso a la biomagnificación en las cadenas alimenticias [45]. La especie predominante de mercurio en aguas difiere, no obstante, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) recomienda que la concentración de mercurio en agua de mar sea aproximadamente de 10 ng L^{-1} para aguas costeras y aguas dulces [1], mientras que para agua potable ha establecido un nivel de contaminación máximo de

2 $\mu\text{g L}^{-1}$ [15], de acuerdo a reportes de distintas partes del mundo que proporcionan información del contenido de mercurio en el agua potable oscilando entre 5 y 100 ng L^{-1} (2006–2007) en Dinamarca, para México el rango incide de 10–170 ng L^{-1} (2007), con respecto en aguas superficiales como estanques, lagos, arroyos y ríos se detectó mercurio de 8–40 ng L^{-1} y para aguas subterráneas de 0.8–4.1 ng L^{-1} (2003–2004) en Polonia, mientras que en agua de lluvia oscila entre 46.3–63.6 ng L^{-1} (2011–2012) para Nanjing, China [45]. En los ríos Boise y Snake localizados en Estados Unidos, el intervalo es de 0.73 y 1.21 ng L^{-1} (2013) [45], en particular la presencia de concentraciones considerablemente elevadas de mercurio se manifiesta en aguas residuales industriales y en zonas circundantes de las minas de oro y cinabrio abandonadas, como la situada en Idrija, Eslovenia detectando niveles de mercurio en agua con un rango de 2.8–322 ng L^{-1} , para la mina de cinabrio localizada en Guizhou, China el contenido de mercurio en agua es de 22–360 ng L^{-1} , mientras que en la mina ubicada en Almadén, España oscila de 7.6–20300 ng L^{-1} , en consecuencia por los intervalos de concentración elevados, la calidad del agua es significativamente afectada por la contaminación de mercurio [1, 45].

Suelo: La distribución de mercurio depositado en el suelo generalmente originado por los procesos naturales y antropogénicos [7], puede ser transformado microbiológicamente de acuerdo a las propiedades del suelo, favoreciendo la formación de compuestos orgánicos principalmente el metilmercurio en suelos con pH bajo y el dimetilmercurio en suelos neutros a alcalinos [12], mientras que los desechos producidos por las actividades mineras contienen cinabrio, cloruro, sulfatos y óxidos de mercurio causando la contaminación directa de los suelos adyacentes, reflejando niveles altos de concentración de mercurio especialmente en las zonas de cultivo [7, 49] donde fácilmente es acumulado en la raíz de las plantas [50] absorbiendo también mercurio mediante la aplicación de pesticidas y fertilizantes [4], generalmente en el trigo el contenido de mercurio detectado es de 2.4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ y de 2.3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ en centeno [45], con respecto a información recabada por Qian y colaboradores indican que la concentración de mercurio osciló entre

0.05 y 0.13 mg kg⁻¹ en hortalizas y 18 mg kg⁻¹ en coles verdes cultivadas en suelos circundantes en el área minera ubicada en Lanmuchang, China [7], además, en Tongguan el nivel de mercurio en el suelo se manifiesta con un rango de 0.9–76 mg kg⁻¹ en la zona minera de oro donde usualmente es empleada la amalgamación [7, 51]. En contraste, el contenido de mercurio en el suelo cerca de la planta de combustión de carbón situada en Qingzhen, China es de 0.2–1.7 µg g⁻¹ [45], mientras que en los suelos aledaños a la región industrial metalúrgica que practica la fundición de zinc y plomo localizada en la República de Macedonia tiene una amplia gama de concentraciones de mercurio de 0.01–12 mg kg⁻¹ de acuerdo al reporte realizado por Stafilov y colaboradores [7]. Con relación a estimaciones realizadas por Bernaus y colaboradores en suelos circundantes a las fábricas de cloro-álcali ubicadas en Europa indican un intervalo de mercurio entre 0.44 y 0.69 mg kg⁻¹, concretamente los datos disponibles destacan la contaminación por mercurio en el suelo originando la exposición a los residentes y en consecuencia representa un riesgo para la salud de la población local [7].

2.1.4 Toxicidad del mercurio y riesgo a la salud

La amplia distribución del mercurio en el medio ambiente proveniente de las actividades antropogénicas y fuentes naturales, representa una amenaza potencial a nivel mundial para la salud humana y de los recursos naturales, debido a la alta biodisponibilidad, biomagnificación trófica y la extrema toxicidad [52], relacionada esencialmente con la dosis, variación de la forma química [45], destacando los compuestos orgánicos (hidróxido y cloruro de metilmercurio, fenilmercurio, dietilmercurio y metilmercurio) por ser más tóxicos que los compuestos inorgánicos (cloruro y sulfuro de mercurio) [12, 43, 53, 54] y por el nivel de exposición, que específicamente se produce a través de la inhalación e ingestión de agua y alimentos contaminados con mercurio [3, 45], causando efectos adversos sobre la salud del ser humano [55], a través de la exposición aguda puede inducir la depresión, cansancio, agitación, irritabilidad, ceguera, enfermedad

cardiaca, daño en el hígado, riñón, trastornos cognitivos y de movimiento, alternativamente, la exposición crónica promueve la dificultad respiratoria, cáncer, interrupción de sueño, deficiencia en el funcionamiento del sistema nervioso central incluyendo temblores musculares, pérdida de memoria, enfermedades neurodegenerativas como Alzheimer y Parkinson [7, 11–14, 56]. Concretamente el riesgo de exposición al mercurio se magnifica debido a la aceleración de los procesos industriales en la producción energética, agricultura, combustión de residuos y minería, desembocando los desechos en el suelo y en ambientes acuáticos afectando a las poblaciones ubicadas en las zonas aledañas [7, 14, 45, 57, 58] y que usualmente de manera prolongada consumen el pescado contaminado con metilmercurio promoviendo la biomagnificación en las cadenas alimenticias ocasionando en el ser humano efectos nocivos [12, 59], especialmente en mujeres embarazadas el compuesto orgánico es transferido a través de la placenta y depositado en el feto [14], mientras que en lactantes se filtra en la leche materna provocando el riesgo de daños significativos en la descendencia, como deficiencia en el desarrollo del sistema neurológico incluyendo parálisis cerebral, reducción del coeficiente intelectual, decremento en el aprendizaje y déficit de atención [60]. No obstante, como el consumo de pescado es una de las principales vías de exposición de metilmercurio para la fauna y el ser humano influyendo en la supervivencia, reproducción y crecimiento [7, 60, 61]. Diversas organizaciones reguladoras han establecido directrices que consideran un límite de exposición al mercurio seguro para el pescado que se comercializa en los mercados, como la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos estipula un nivel de concentración de metilmercurio en el pescado de 1 mg kg^{-1} , mientras que en Canadá y Europa la dosis de referencia máxima para los mariscos comercializables es de 0.5 ppm [53, 58], en particular la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) sugieren una ingesta máxima de mercurio de $1.6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ y $0.1 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ por semana para el ser humano [17]. Sin embargo, con la finalidad de mitigar el riesgo de exposición al mercurio en octubre de 2013 gobiernos de 92 países firmaron el Convenio de Minamata sobre Mercurio el cual enfatiza en la

reducción de emisiones de una variedad de fuentes antropogénicas y limitar el comercio de mercurio para resarcir progresivamente el impacto en el medio ambiente [17, 51, 59]. En consecuencia la exposición significativa del mercurio está vinculada en las últimas décadas con los países en desarrollo como Brasil, China, India y México que han sido susceptibles a los efectos de contaminación por mercurio debido a la rápida industrialización y a la creciente urbanización sin el control adecuado de residuos prevaleciendo el riesgo de desarrollar una serie de enfermedades degenerativas en el ser humano [3, 45, 59].

2.1.5 Contaminación por mercurio en distintas partes del mundo

A nivel mundial el mercurio es considerado como uno de los contaminantes ambientales más importantes debido a su capacidad de bioacumularse y por la alta toxicidad que causa efectos deletéreos en la salud del ser humano [10, 12, 62], atribuido a la constante contribución de las emisiones de distintas fuentes antropogénicas aportando en la proliferación en diferentes entornos como en el aire, suelo y agua [9], afectando negativamente distintos sitios alrededor de mundo destacando China entre los países con mayores emisiones mundiales de mercurio, seguido de otros países como India, Japón y Kazajstán ubicados en el continente de Asia donde existe la mayor población en el mundo con aproximadamente 4000 millones de personas produciendo un notable crecimiento industrial generando un gran peligro en el medio ambiente y exponiendo a los seres humanos concibiendo brotes de intoxicación severos por mercurio [63], como el incidente suscitado en Japón por una fábrica productora de acetaldehído que descargó efluentes contaminados con mercurio en la Bahía de Minamata (1940–1968) y causó la exposición de la población, aproximadamente 200,000 personas fueron afectadas por el consumo de pescado y otros productos de mar, los adultos desarrollaron una serie de problemas neurológicos incluyendo visión borrosa, alteraciones significativas en la coordinación de movimientos involuntarios, auditivos, olfatorios y gustativos así como trastornos psiquiátricos, en casos de exposición fetal se manifestaron graves alteraciones en la evolución

mental [14, 63]. No obstante, a comienzos de los años 70, una gran catástrofe de envenenamiento ocurrió en Irak por el consumo de semillas de trigo tratado con fungicidas de metilmercurio, se estima que 10,000 personas murieron y 100,000 fueron dañadas de forma severa y permanente [63] presentando síntomas como parestesia, ataxia, disartria y constricción de la visión [14]. Los desastres acontecidos en Minamata, Japón e Irak causaron un gran impacto al ecosistema y a los seres humanos, sin embargo, en distintos sitios del mundo existe una diversidad de fuentes de emisión de mercurio causando una grave contaminación como la actividad minera desarrollada en la mina situada en Palawan, Filipinas que produjo alrededor de 2,900 toneladas de Hg desde 1953 a 1976 y aproximadamente 2,000,000 toneladas de residuos con altas concentraciones de mercurio que oscilaban entre 43 y 660 $\mu\text{g g}^{-1}$, mientras el agua de la mina que fluye a través de los desechos mostró concentraciones de 18–31 $\mu\text{g L}^{-1}$, en esta categoría destaca la mina de Wanshan ubicada en China explotada por 3000 años generando desechos con un contenido de mercurio de 4400 mg kg^{-1} introducidos a los sistemas fluviales con un rango de 0.17–3.9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ y en los suelos superficiales podría ser aproximadamente de 790 mg kg^{-1} , también la distribución de mercurio en el suelo se suscitó en la mina de Wuchuan que oscila entre 0.69 y 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ [63]. Con respecto a México la producción estimada fue de 13 toneladas en el periodo 2007 a 2009, actualmente las regiones mineras están operando en San Luis Potosí y en el estado de Querétaro en la comunidad Plazuela ubicada en el municipio de Peñamiller donde residen aproximadamente 1000 habitantes, en la zona el mercurio ha sido minado desde tiempos precoloniales (grupos indígenas como los aztecas trabajaron en la región), sin embargo, en los años setenta a ochenta un horno rotatorio produjo cientos de toneladas de mercurio al año, detectándose concentraciones en el suelo de hasta 23 mg kg^{-1} , mientras que los niveles de mercurio en el agua de mina alcanzaban 100 ppb, provocando a la comunidad enfermedades como infecciones respiratorias, hipertensión y diabetes atribuible a la actividad histórica minera [64]. Esta problemática también se desarrolló en la mina de San Joaquín ubicada al Sur de la Sierra Gorda de Querétaro, repercutiendo en la inserción de mercurio en el aire (22–153 ng m^{-3}),

agua de lluvia ($1.5\text{--}339 \mu\text{g L}^{-1}$), agua potable ($10\text{--}170 \text{ng L}^{-1}$), en el bosque ($0.2\text{--}69 \text{mg kg}^{-1}$), suelos agrícolas ($0.5\text{--}314 \text{mg kg}^{-1}$), en sedimentos de corriente ($0.6\text{--}687 \text{mg kg}^{-1}$), residuos de mina ($2.4\text{--}4164 \text{mg kg}^{-1}$) y cultivos de maíz ($0.04\text{--}8.2 \text{mg kg}^{-1}$) influyendo en la calidad del medio ambiente [65], dentro de las zonas mineras de mercurio y de metales preciosos como el oro se consideran Almadén y Asturias en España, Idrija en Eslovenia, Amiata en Italia, Sudáfrica, Australia, Estados Unidos, Perú y Rusia [42, 63, 66], mientras que los sitios contaminados por las plantas de cloro-álcali actualmente inactivas están ubicadas en Europa, India, Japón, Canadá, Estados Unidos [66], las fábricas operaban utilizando tecnología de celdas de mercurio para producir sosa cáustica como la instalación de Albania (1967–1992) resultando la descarga de residuos que contenían mercurio directamente a la bahía de Vlora considerada como una zona de pesca importante, al igual que el río Santa Lucía afectado por la contaminación de desechos generados por la planta ubicada en la provincia de San José en Uruguay, suscitándose descargas de desechos a los cursos de aguas locales por la planta situada en Volgograd, Rusia [59] y en el entorno circundante de la planta localizada en Pavlodar al norte de Kazajistán donde los sedimentos del lago Balkyldak alcanzan un contenido de mercurio en la capa superficial de 1500mg kg^{-1} [63]. En relación con México están instaladas en el área de Coatzacoalcos y Minatitlán, Veracruz una planta de cloro-álcali, incineradores de desechos peligrosos y una refinería de petróleo, estas instalaciones colindan con el río Coatzacoalcos que desemboca en el Golfo de México [59] contaminando con los residuos provenientes de las industrias [67] exponiendo la salud de los habitantes que dependen de la agricultura, ganadería y pesca [68]. Desafortunadamente los estudios publicados relacionados con la presencia del mercurio de peces en aguas Mexicanas son escasos, no obstante, se estima que el consumo anual per cápita es de aproximadamente 9.01kg [69], considerando que la concentración de mercurio en especies marinas de la costa en el estado de Baja California Sur es de $1.68 \mu\text{g g}^{-1}$ para tiburones azules y $0.15 \mu\text{g g}^{-1}$ en el atún aleta amarilla [70], mientras los límites de detección en camarones producidos en las acuiculturas localizadas en Sonora, Nayarit y Sinaloa es de aproximadamente

0.539 $\mu\text{g g}^{-1}$, 1.48 $\mu\text{g g}^{-1}$, 0.861 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente [71], algunos peces están por encima del límite máximo permisible de mercurio (1 $\mu\text{g g}^{-1}$) considerado seguro para el consumo humano por la legislación mexicana [72, 73], producto de las continuas descargas de aguas residuales con contenido de mercurio proveniente de las zonas urbanas, industriales y agrícolas hacia los mantos acuíferos [74, 75], otros sitios que reflejan la contaminación por mercurio en la categoría de producción de metales no ferrosos como zinc, cobre, plomo y níquel se distribuyen en Norteamérica, Europa, Asia y Sudamérica [66], además existen actividades industriales como la producción de cemento, estas instalaciones están localizadas en Dhaka, Bangladesh emitiendo el mercurio contenido en el combustible utilizado en los hornos con una capacidad de producción de 7400 toneladas por día, en Douala, Camerún está instalada una planta de cemento adyacente al río Wouri un importante lugar de pesca [48, 59] y la principal fuente de emisiones de mercurio es a través de la combustión de carbón [48]. En el sitio de Tha Tum en Tailandia están instaladas 75 fábricas que consumen alrededor de 900,000 toneladas al año de carbón, contaminando el canal Shalongwaeng por medio de la ceniza volante que emanan las centrales termoeléctricas afectando a la comunidad que consume el pescado en esta zona [59], la contaminación en las distintas partes del mundo receptoras de las emisiones de mercurio generadas por los sectores industriales considerados en el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) destaca la cobertura que tienen las emisiones tendiendo a transportarse en la atmósfera depositándose en los sistemas fluviales y en áreas de cultivo ocasionando riesgos a la salud del ser humano y al medio ambiente [63, 76, 77].

2.1.6 Alternativas de remoción de mercurio

En la actualidad considerando los efectos adversos que produce la contaminación del mercurio sobre la salud y los ecosistemas [78], diversas normas proponen reducir las emisiones de mercurio causada por la deposición atmosférica, vertidos urbanos, industriales, agrícolas y combustión minera hacia los cursos de

aguas [17, 79], emprendiendo el desarrollo de tecnologías para remover el mercurio [7] en el campo del tratamiento de agua [80] incluyendo la precipitación, en este método el intervalo de pH requerido es de 7 a 9, emplea la adición de un producto químico como sulfuro de sodio a la corriente de aguas residuales convirtiendo el mercurio disuelto en un compuesto relativamente insoluble como sulfuro de mercurio [15]. También la adsorción es un método utilizado para reducir el mercurio de los efluentes industriales, entre los absorbentes más empleados destacan las zeolitas y el carbón activado [81], generalmente están envasados en una columna donde fluye el agua contaminada pasando a través del absorbente, concentrándose el mercurio en la superficie obteniendo una fase líquida purificada, así mismo, la depuración del mercurio en agua potable, subterránea o residual proveniente de las industrias se realiza mediante la filtración de membrana, este método emplea presión para impulsar la corriente del efluente que pasa a través de una membrana semipermeable microporosa para concentrar los contaminantes de mercurio y mediante el método de tratamiento biológico aplicado a escala piloto para remover el mercurio de aguas residuales, el cual consiste en introducir el efluente a un reactor transformando aeróbicamente del mercurio soluble en una forma elemental insoluble mediante una enzima llamada reductasa mercúrica, que se genera naturalmente por especies bacterianas capaces de reducir el ion mercúrico a elemental, la tecnología suele requerir de nutrientes como sacarosa, cloruro de sodio (NaCl) y extracto de levadura para propiciar el crecimiento microbiano e incluye el pretratamiento para ajustar el pH en un rango de 6.5 a 7.5 utilizando hidróxido sódico y ácido fosfórico. Alternativamente existe el proceso que utiliza una combinación de métodos aeróbicos y anaeróbicos para tratar aguas residuales provenientes de la minería, convirtiendo el mercurio soluble en fases minerales insolubles como sulfuros [15], otra alternativa para mitigar el mercurio es a través de la precipitación de los compuestos tipo jarosita generados en entornos donde existen aguas ricas en sulfato bajo condiciones ácidas [82].

2.2 Jarosita

2.2.1 Generalidades de los compuestos tipo jarosita

La primera referencia en la literatura científica acerca de la jarosita también conocida como piedra de alumbre o almagra procede del mineralogista sajón Johann Friederich August Breithaupt, descubierta en 1852 en el barranco llamado El Jaroso, un paraje situado en la Sierra Almagrera (Almería), España, este mineral es insoluble en agua y posee un color amarillo pardo frecuentemente se encuentra en masas granulares, pulverulento o en forma de pequeños cristales tubulares, pseudocúbicos o romboédricos [83], comúnmente se produce en la naturaleza cerca de lugares volcánicos, lagos salinos ácidos [84], en ambientes contaminados por drenajes ácidos de rocas y de minas sobre todo en residuos mineros [29], en donde el entorno es rico en hierro y sulfato característicos de estos efluentes, produciéndose las condiciones geoquímicas necesarias para su formación [85, 86] mediante la acidificación de los depósitos de mineral que contienen sulfuros especialmente por rocas como la pirita, provocada por la oxidación del aire o por la acción bacteriana, permaneciendo estables bajo condiciones ácidas [23, 24] donde el pH del suelo requerido para su formación es de 1 e inferior a 3 [25, 87] superior a este rango se forman otras especies (la goethita y hematita) [36], su estabilidad depende en gran medida del pH y la temperatura, siendo más estable a 120 °C que a 90 °C [30]. Los compuestos tipo jarosita son minerales de sulfato de hierro pertenecientes al grupo alunita [20] representados por la fórmula general $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ donde el sitio M puede ser ocupado Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Tl^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2}Hg^{2+}$ y $\frac{1}{2}Pb^{2+}$ [21], el cual comprende desde la nantrojarosita hasta la plumbojarosita [83], son de interés mineralógico y especialmente metalúrgico [28]. Su precipitación ha sido empleada como un método para concentrar metales en solución [22], es una tecnología de bajo costo, principalmente utilizada en los circuitos hidrometalúrgicos en la industria del zinc para purificar soluciones de lixiviación ácidas antes de la electrolisis del zinc como un medio de precipitación de hierro no deseado, metales

alcalinos o iones de sulfato [18, 24, 26, 28, 88], mediante la adición de amonio o sosa ajustando el pH a 1.5 y fijando la temperatura de 90 °C [89], mejorando considerablemente el proceso de filtrado [27], ofreciendo la ventaja de retirar el hierro por la alta eficiencia de precipitación con relativamente bajas pérdidas de metales base divalente como el zinc, cadmio y cobre [24, 29, 30], además, permite que el proceso se lleve a cabo a temperaturas más bajas y en medios ligeramente ácidos que evitan la costosa etapa de neutralización. Este precipitado de jarosita, sin embargo, a menudo incluye pequeñas cantidades de plomo, arsénico y mercurio [90], por la particularidad que tienen estos compuestos para someterse a diferentes sustituciones en su estructura con elementos de importancia ambiental reduciendo así su impacto en el medio ambiente [31].

2.2.2 Jarosita de mercurio

Particularmente uno de los compuestos escasamente estudiados es la jarosita de mercurio cuya fórmula es $\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, sintetizada por Dutrizac y Kaiman en 1976 empleando la técnica de adición lenta agregando una solución de nitrato mercúrico monohidratado ($(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$) ligeramente acidificada con ácido nítrico (HNO_3) en un medio de sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) caliente, determinado un contenido de mercurio de 14.62 % en peso [28], posteriormente Dutrizac y Chen en 1981 realizaron nuevamente la síntesis involucrando la variación de pH, temperatura del sulfato férrico, el suministro de la solución de nitrato mercúrico monohidratado y la adición de diversas cantidades de semillas, analizando un contenido de mercurio con un rango de 7.06 a 8.74 % en peso, la concentración de este elemento es relativamente baja debido a que las cantidades adicionadas de mercurio fueron estequiométricamente inferiores, influyendo significativamente al pH el cual debe de ser menor a 1.4 para la formación de jarosita de mercurio, no obstante, en la literatura únicamente se hace mención a estudios que describen propiedades de formación y hasta la fecha no existe precedente acerca del comportamiento y estabilidad de este compuesto [32].

2.2.3 Descomposición de compuestos tipo jarosita

La importancia de la formación de jarosita y su descomposición depende de su presencia en suelos y sedimentos [91], con respecto a la industria del zinc son liberadas 600 toneladas anualmente de jarosita en la Unión Europea, la mayor cantidad de este compuesto se ha generado principalmente en España, Holanda, Canadá, Francia, Australia, Yugoslavia, Corea, México, Noruega, Finlandia, Alemania, Argentina y Japón, implicando un problema ambiental y ecológico importante debido a su disposición y almacenamiento a la intemperie [38] afectando su estabilidad [82], exponiéndolos a la liberación de los metales tóxicos contenidos en estos compuestos en una forma biodisponible en los ecosistemas después de su disolución o descomposición [37, 38]; esto se lleva a cabo cuando la jarosita es expuesta en contacto con agentes neutralizantes como el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que es ampliamente utilizado para controlar el pH y en diferentes procesos de remediación ambiental empleado en la mitigación de efluentes de drenajes ácidos de mina, tratamientos de aguas y suelos [22, 34, 35]. El hidróxido de sodio (NaOH) se emplea con el propósito de someter a los compuestos tipo jarosita a condiciones alcalinas, permitiendo propiciar un análisis cinético libre de interferencias en la reacción de descomposición [34, 36], distintos estudios se han realizado con respecto a la descomposición de compuestos tipo jarosita en medio alcalino para conocer el comportamiento y estabilidad de los metales tóxicos, determinando que la movilidad de estos compuestos está estrechamente relacionada con las condiciones de reacción [34], autores como Smith y colaboradores estudiaron la disolución de la jarosita de plomo y de la arsenojarosita de plomo sintéticas a pH 2 y 8, simulando las condiciones de ambientes contaminados por DAM/DAR tratadas en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En la disolución de jarosita de plomo a pH 2 fue reportada la liberación de Pb^{2+} , Fe^{3+} y SO_4^{2-} , mientras que en la disolución a pH 8 indica la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y liberación de Pb^{2+} y SO_4^{2-} en el medio. Con respecto a la disolución de arsenojarosita de plomo a pH 2 fue manifestada la precipitación de PbSO_4 y la liberación de SO_4^{2-} , Fe^{3+} y AsO_4^{3-} , en la dilución a pH 8 resulta la precipitación de

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ y PbSO_4 , además existe la presencia de SO_4^{2-} y AsO_4^{3-} en el medio, generalmente en este estudio muestra la evidencia de la dilución en un entorno alcalino con dos tipos de jarositas a diferente pH documentando información de la formación de precipitados, proporcionando un panorama importante sobre las vías geoquímicas ambientalmente relevantes de Pb y As en ambientes DAM/DAR [92, 93]. Entorno a los precipitados de compuestos tipo jarosita que implican la retención en la estructura de elementos con interés económico especialmente la plata [30] investigadores como Roca y colaboradores abordaron un estudio acerca de la amonio jarosita de plata $[(\text{NH}_4)_{0.71}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}\text{Ag}_{0.040}]\text{Fe}_{2.85}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{5.50}$, obteniendo un producto con partículas esféricas constituidas de cristales romboédricos, determinaron la naturaleza y la cinética de las reacciones de descomposición alcalina y cianuración. Durante la reacción de descomposición en medio NaOH los iones sulfato y amonio difunden a la solución, obteniendo un orden de reacción en el periodo de inducción de 0.75 con una energía de activación de 80 kJ mol^{-1} , mientras que en el periodo de conversión progresiva el orden de reacción fue de 0.6 y la energía de activación de 60 kJ mol^{-1} , durante la cianuración la plata se encuentra como un complejo de cianuro, reportando en el periodo de inducción un orden de reacción de 0.5 y una energía de activación de 54 kJ mol^{-1} y para el periodo de conversión progresiva el orden de reacción obtenido fue de 0 con una energía de activación de 52 kJ mol^{-1} . Los resultados obtenidos son consistentes con el modelo cinético de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar con control químico [94]. Bajo este contexto Patiño y colaboradores argumentan estudios acerca de la cinética de descomposición alcalina y posterior cianuración para recuperar la plata contenida en compuestos como la argentojarosita $(\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$ determinando la descomposición en medio NaOH obteniendo un orden de reacción de 0.5 con una energía de activación de 71 kJ mol^{-1} y 42 kJ mol^{-1} para el periodo de inducción y de conversión progresiva respectivamente, mientras que en el proceso de cianuración en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la plata fue obtenida como $\text{Ag}(\text{CN})^{-2(ac)}$ determinando en el periodo de inducción una energía de activación de 71 kJ mol^{-1} con un orden de reacción de 0.5 y en el periodo de conversión progresiva la

energía de activación fue de 42 kJ mol^{-1} con un orden de reacción de 0, los resultados indican que el comportamiento de la reacción corresponde al modelo cinético de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar con control químico [27], como ocurre en el estudio cinético de descomposición y cianuración de jarosita de plomo argentífera sintética $[(\text{H}_3\text{O})_{0.47}\text{Ag}_{0.007}\text{Pb}_{0.262}]\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, en medio NaOH. Resultando la difusión de los iones sulfato en el medio alcalino, obteniendo una energía de activación de $101.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ con un orden de reacción de 0.7, reportando principalmente la producción de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$), hidróxido plumboso ($\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$) e hidróxido de plata ($\text{AgOH}_{(s)}$), mientras que para la cianuración se produce $\text{Ag}(\text{CN})^{-2(ac)}$, los parámetros cinéticos obtenidos como el orden de reacción fue de 0 y la energía de activación de $109.54 \text{ kJ mol}^{-1}$, concluyendo que el proceso global de cianuración consiste en dos etapas: inicialmente ocurre la reacción de descomposición alcalina, seguida de la cianuración instantánea de los productos de descomposición [88]. Recientemente estos autores han desarrollado el estudio cinético de la descomposición alcalina en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de compuestos tipo jarosita con arsénico destacando la arsenojarosita de sodio $[(\text{Na}_{0.87}(\text{H}_3\text{O})_{0.13})\text{Fe}_{2.50}[(\text{SO}_4)_{1.95}(\text{AsO}_4)_{0.05}][(\text{OH})_{4.45}(\text{H}_2\text{O})_{1.55}]$ o nantrojarosita arsenical sintética también estudiada por Reyes y colaboradores argumentando principalmente que la elevada energía de activación obtenida en el periodo de inducción ($118.11 \text{ kJ mol}^{-1}$, $73.50 \text{ kJ mol}^{-1}$) y de conversión progresiva ($57.11 \text{ kJ mol}^{-1}$, $48.22 \text{ kJ mol}^{-1}$) en ambos medios alcalinos (NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$); y aunado a las bajas temperaturas ($293.15\text{--}303.15 \text{ K}$) y valores de pH de 7–8 son condiciones que favorecen la estabilidad de este tipo de compuestos en el medio ambiente. Además indican que durante el progreso de la reacción existe la presencia de iones sulfato (SO_4^{2-}) y sodio (Na^+) en la solución, confirmando a través de MEB–EDS que las partículas parcialmente descompuestas muestran un núcleo sin reaccionar rodeado de un halo de cenizas de hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) con arseniato (AsO_4^{3-}) adsorbido, resultando benéfica la retención de arsénico en la estructura de la jarosita, reduciendo la biodisponibilidad en entornos naturales con pH alcalino [37, 95], como sucede en el estudio realizado por Flores

y colaboradores, enfocado en el modelado propiciando la comparación de los datos obtenidos experimentalmente mediante la cinética de descomposición con los datos calculados del compuesto de arsenojarosita de potasio sintética ($[\text{K}_{0.75}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}]\text{Fe}_{1.84}[(\text{SO}_4)_{1.82}(\text{AsO}_4)_{0.18}][(\text{OH})_{2.34}(\text{H}_2\text{O})_{3.66}]$) y en la arsenojarosita de amonio-potasio ($[(\text{NH}_4)_{0.23}\text{K}_{0.77}]\text{Fe}_{2.47}[(\text{SO}_4)_{1.69}(\text{AsO}_4)_{0.31}][(\text{OH})_{4.1}(\text{H}_2\text{O})_{1.9}]$) estudiada por Juárez y colaboradores determinando que el modelado propuesto en cada estudio describe el proceso de descomposición permitiendo predecir el comportamiento de estos compuestos a diferentes condiciones de temperatura y concentración, permaneciendo estable el arsénico en la estructura de jarosita [96, 97], igualmente como destaca en la investigación realizada por Mireles y colaboradores, quienes argumentan que el elemento cromo potencialmente peligroso para el medio ambiente es retenido en la estructura del compuesto jarosita de potasio con cromo sintética tratada en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y cuya fórmula aproximada es $[\text{K}_{0.86}(\text{H}_3\text{O})_{0.14}]\text{Fe}_{2.67}[(\text{SO}_4)_{1.23}(\text{CrO}_4)_{0.77}][(\text{OH})_{5.01}(\text{H}_2\text{O})_{0.99}]$, determinado que el cromo es estable evitando ser liberado en condiciones ambientales de temperatura (303.15 K) y a bajas concentraciones de OH^- . Generalmente cada uno de los estudios muestra el comportamiento de los elementos tóxicos contenidos en los compuestos tipo jarosita, expuestos a condiciones alcalinas proporcionando información con respecto a la estabilidad, naturaleza de reacción, cinética y modelado [22].

2.3 Cinética

La cinética química estudia la velocidad de reacción, los distintos factores que la afectan y el mecanismo de cómo transcurre la reacción desde el inicio hasta que finaliza [98].

2.3.1 Velocidad de reacción

La velocidad de reacción (r) es una medida de la rapidez con la que disminuye la concentración de un reactante o la velocidad con la que aumenta la concentración del producto de una reacción en un intervalo de tiempo [99, 100]. Una manera de estudiar el efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción es determinar de qué forma la velocidad al comienzo de una reacción depende de las concentraciones iniciales, generalmente la ecuación de velocidad puede expresarse como $r = k[\text{reactivo 1}]^h[\text{reactivo 2}]^j$ denominando k como la constante de velocidad, la suma de los exponentes h y j se conoce como el orden de reacción (n) que especifica la dependencia de la velocidad con respecto a las concentraciones [99]. Existen diferentes factores que afectan la velocidad de reacción fundamentalmente [99] la *naturaleza de las sustancias* que determina la energía del complejo activado interfacial a través del cual progresará la reacción [101]. La *concentración de los reactantes fluidos* afecta tanto a los procesos químicos superficiales como a la velocidad de transporte [101], la velocidad de reacción disminuye conforme se reduce la concentración de los reactivos e inversamente, la velocidad aumenta cuando se incrementa la concentración de los reactivos [99], con respecto a un aumento de *temperatura* incrementa la velocidad de reacción [101], en relación con el *área superficial del sólido* o *área de la interfase* una disminución del tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción, indicando que al incrementar el área conlleva a un aumento proporcional del número de puntos activos [99, 101]. De acuerdo a la *naturaleza de la interfase* afecta a las etapas químicas de la reacción y también es importante en las reacciones donde intervienen sólidos [101]. De igual forma la *geometría de*

la interfase condicionará la evolución del área durante la reacción, considerándose que las partículas con geometría laminar reaccionan rápidamente en contraste con las formas isométricas como una esfera, con igual superficie inicial y reaccionando en idéntico medio al cabo de un tiempo, el frente de reacción se ha desplazado por lo que la partícula laminar habrá reaccionado totalmente, mientras que la esfera todavía presentará un núcleo sin reaccionar [101].

2.3.2 Modelos idealizados para reacciones sólido–fluido

Numerosos procesos de importancia sobre todo en hidrometalurgia, se verifican en condiciones de baja o moderada velocidad de reacción [101]. En este caso, la información cinética es esencial para el diseño de procesos, puesto que así transcurren la inmensa mayoría de procesos de metalurgia extractiva, principalmente se tratan las reacciones heterogéneas no catalizadas [101] en las que un gas o un líquido entra en contacto con un sólido, reaccionan y se transforman en productos [102]. La cinética heterogénea es una ciencia experimental y esencialmente la reacción tiene lugar en o a través de una interfase [101], sin embargo, a cada esquema conceptual le corresponde una representación matemática formulando la ecuación cinética idónea, para el modelo cinético que muestra el transcurso de una reacción [101, 102]. En consecuencia, si es elegido un modelo se debe 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 del comportamiento real, su expresión cinética no describirá el modelo real [102]. Las condiciones que en la práctica ha de cumplir un modelo son que constituya la representación más próxima al proceso real y pueda emplearse sin excesiva complicación matemática, resulta poco útil seleccionar un modelo aproximado a la realidad pero que sea tan complejo que resulte inaplicable [101, 102]. Para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidas con el fluido que las rodea, también denominadas reacciones sólido–fluido [102] generalmente progresan a través del desplazamiento del frente

de reacción y el modelo cinético se describe por la conversión [101], son considerados dos modelos idealizados [102]:

El *modelo de conversión progresiva* que se presenta cuando 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 dicha partícula sólida. Por consiguiente, el reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula, como se muestra en la figura 1 [102].

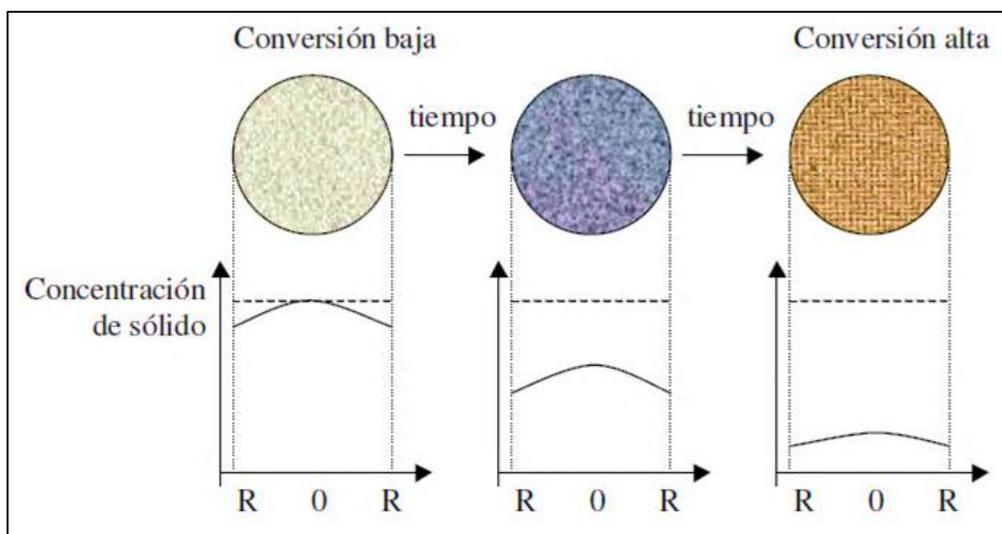


Figura 1. Esquema de una partícula esférica que reacciona de acuerdo al modelo de conversión progresiva [102].

El *modelo de núcleo sin reaccionar* también nombrado como el *modelo de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar*, en este caso la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido (denominado capa o halo de cenizas). De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuya superficie irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción, como se muestra en la figura 2 [102].

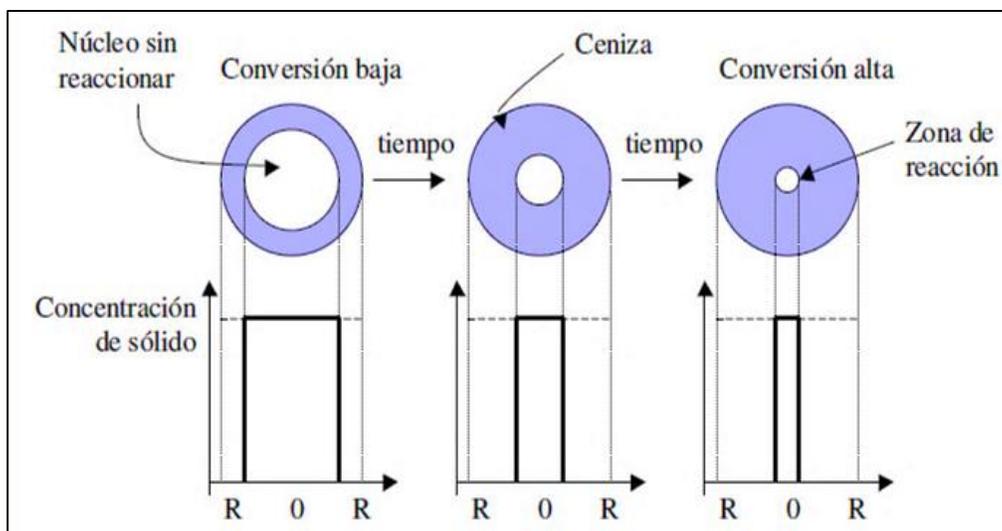


Figura 2. Esquema del modelo de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar [102].

Especialmente destaca este modelo porque al cortar y examinar la sección transversal de las partículas que han reaccionado parcialmente, en general se encuentra material sólido que no ha reaccionado, rodeado de una capa de cenizas [102]. El contorno de este núcleo que no ha reaccionado puede no estar perfectamente definido como se representa en el modelo (figura 2); sin embargo, la observación de un elevado número de casos, indica que las reacciones sólido-fluido se ajusta mejor al comportamiento real descrito por el modelo de núcleo sin reaccionar que el modelo de conversión progresiva [102]. Como el modelo de núcleo sin reaccionar representa con mayor aproximación el comportamiento real en la inmensa mayoría de las reacciones se hace especial enfoque en las etapas que deben verificarse en un proceso heterogéneo [101, 102], considerando que durante el caso general de reacciones sólido-fluido se presentan sucesivamente las etapas como se observa en la figura 3, implicando como requisito principal para que se verifique la reacción el transporte a la interfase [101], cabe hacer mención que la etapa que presenta mayor resistencia constituye la etapa controlante de la velocidad [102], en este modelo de núcleo sin reaccionar existen etapas lentas como la difusión a través del halo o capa de cenizas, suscitándose cuando las etapas 2 y 6 transcurren lentamente existe un *control por transporte* y en consecuencia las variables hidrodinámicas como la

velocidad del fluido y la viscosidad afectan a la velocidad de reacción [101, 102]. Entorno a la reacción química en la interfase del núcleo sin reaccionar y el halo o capa de cenizas es originada cuando las etapas 3, 4 y 5 son lentas, en este caso se tiene un *control químico* [101, 102]. Las expresiones cinéticas correspondientes a cada tipo de control se muestran en la figura 3, en ambas ecuaciones X es la variable más útil para describir la evolución de un sólido denominada como la fracción masa de sustancia reaccionada o conversión cuyo número es adimensional, siendo cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo T al cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido [101]. La conversión (X) resulta de la división entre A_t que es la cantidad del elemento en la solución en cualquier tiempo (t) y A_τ que indica la cantidad del elemento al final de la reacción, también se observa en ambas ecuaciones k_{exp} es la constante experimental de velocidad y t es el tiempo [95, 101].

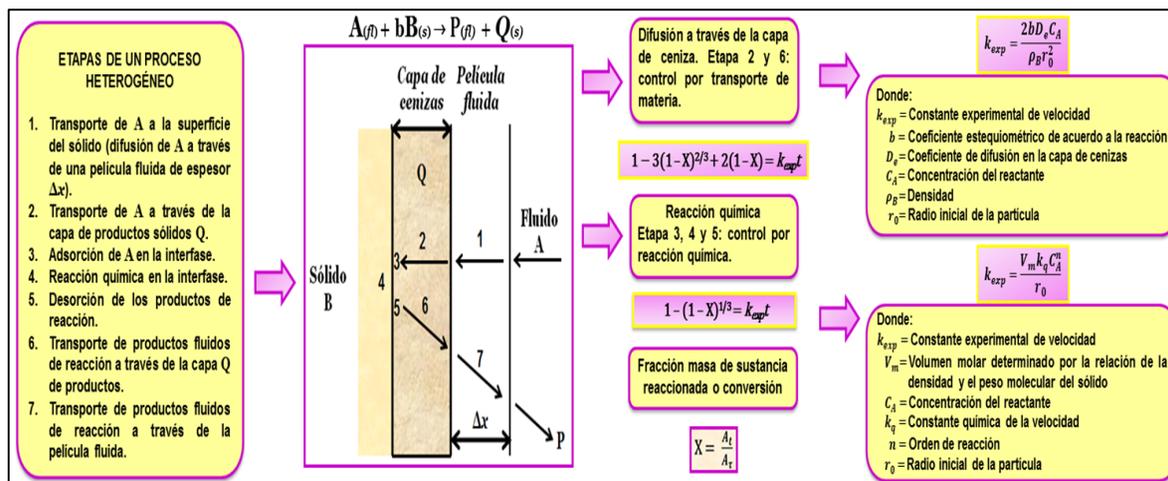


Figura 3. Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido [101].

Bajo este contexto es importante resaltar que para evaluar la dependencia de la constante de velocidad (k) exponencialmente con respecto a la temperatura se realiza mediante la ecuación de Arrhenius denotada en la figura 4 [100, 101], denominando A como el factor preexponencial o de frecuencia el cual representa el número de colisiones que conduce a la reacción [99, 101], el término R es la constante de los gases ideales ($0.0083145 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura (Kelvin) [99] y E_a es la energía de activación de la reacción cuyo valor se

determina al aplicar logaritmos neperianos en ambos miembros de la ecuación de Arrhenius, al representar gráficamente $1/T$ frente al $\ln k$ se obtiene una línea recta con pendiente (m) igual a $-E_a/R$ expresión que permite calcular la energía mínima que se requiere para iniciar una reacción química denominada energía de activación [99–101], este valor es especialmente importante porque es otra alternativa para determinar el tipo de control de una reacción heterogénea [101]. En procesos sólido–fluido controlados por la reacción química la energía de activación es superior a 40 kJ mol^{-1} ($> 10 \text{ kcal mol}^{-1}$), mientras que en el control por transporte se obtienen valores inferiores a 20 kJ mol^{-1} ($< 5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Energías de activación comprendidas entre 20 y 40 kJ mol^{-1} indican un control mixto cuando ambos procesos ocurren a velocidades comparables [101].

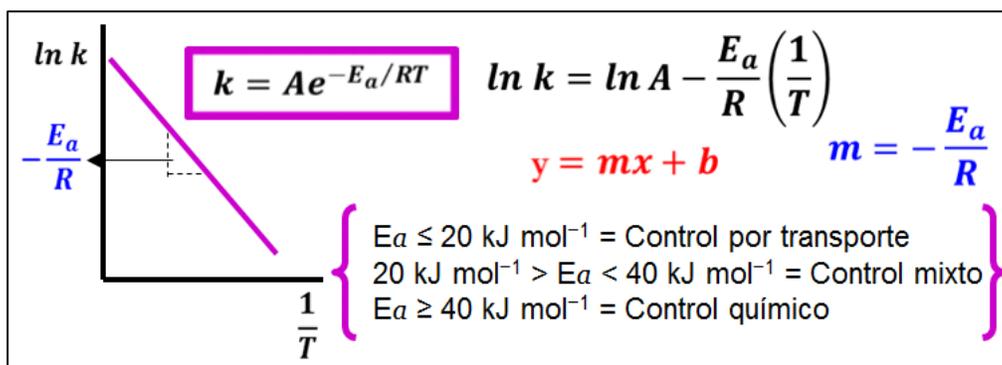


Figura 4. Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius y los diferentes valores de la energía de activación para cada control de la velocidad de reacción.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis y caracterización de jarosita de mercurio

La síntesis de jarosita de mercurio, se realizó con base al método reportado por Dutrizac y Kaiman en 1976 [28], mediante la técnica de adición lenta, agregando 10 mL h^{-1} de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.58 mol L^{-1} ligeramente acidificada con ácido clorhídrico concentrado durante diez horas, a una solución con un volumen de 750 mL de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.27 mol L^{-1} y un pH inicial de 1.3, contenida en un reactor de vidrio de 1 L (Pyrex), inmerso en un baño de aceite (Quaker State SAE 25W-60), colocado sobre una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura (Super-Nuova/Barnstead-Thermoline), acoplado con un refrigerante tipo serpentín para recircular agua y un motor de agitación mecánica (IKA-RW16 basic) con una propela de tres aspas helicoidales, manteniendo la solución a una velocidad de agitación de 400 min^{-1} con una temperatura de 366.15 K durante 24 horas. El precipitado obtenido fue filtrado y lavado exhaustivamente con agua destilada caliente a 343.15 K y posteriormente fue secado en una estufa de calentamiento durante 1 hora a 338.15 K. Los sólidos fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro modelo D8 FOCUS operando con una radiación de $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) para confirmar la formación del compuesto de jarosita de mercurio. La morfología y constitución del precipitado fue observado a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo JEOL JSM-6701F, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) marca INCA. El acotamiento de tamaño de partícula se realizó usando una serie de tamices Tyler (USA Standard Testing Sieve, ASTM-11 specifications) con la siguiente apertura de malla: 120, 170, 200, 270, 325, 400 y 500, también fue determinada la densidad de jarosita de mercurio por medio de un picnómetro de 10 mL marca Pyrex utilizando agua como medio de inmersión. La composición química del precipitado se determinó cuantificando el porcentaje de mercurio (Hg^{2+} , Anexo A.1) mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA, PerkinElmer AAnalyst 200); el contenido de hierro (Fe^{3+}) y sulfato (SO_4^{2-})

fue determinado empleando técnicas químicas analíticas como dicromatometría y gravimetría (Anexo A.2 y A.3) respectivamente.

3.2 Naturaleza de la reacción en medio NaOH y Ca(OH)₂

El estudio de naturaleza de la reacción en medio alcalino de jarosita de mercurio se llevó a cabo a una concentración 0.05 mol L⁻¹ de NaOH y 0.1785 mol L⁻¹ para Ca(OH)₂ (Anexo A.4), colocando cada solución en un reactor de vidrio de 0.5 L sobre una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura y agitación magnética, agregando 0.2 gramos de jarosita con un diámetro de partícula de 38 μm a una temperatura de 303.15 K, con agitación magnética de 500 min⁻¹ y manteniendo constante el pH de ambas soluciones de 12.70 y 12.28, mediante la adición de NaOH 1 mol L⁻¹ y Ca(OH)₂ concentrado respectivamente medido con un equipo de pH. El progreso de la reacción fue seguido tomando muestras de las soluciones alcalinas de 5 mL a distintos tiempos durante el experimento, determinando mercurio y azufre por plasma acoplado inductivamente (ICP). Los sólidos parcialmente reaccionados en cada medio fueron montados en una probeta de resina epóxica, la cual fue desbastada y recubierta con una capa de Au para que la muestra fuera conductora y examinar la sección transversal de las partículas parcialmente descompuestas, a través de microscopia electrónica de barrido en conjunción microanálisis de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDS).

Distintos experimentos fueron realizados bajo las condiciones previamente mencionadas, para observar la evolución de los sólidos a diferentes tiempos de conversión de 2, 4, 6, 10, 15, 20 y 25 minutos en medio NaOH y en Ca(OH)₂ de 25, 50, 75, 100, 125, 160, 180 y 220 minutos, para obtener los sólidos fue interrumpida la reacción para cada tiempo en específico disminuyendo el pH de la solución alcalina a 5, adicionando ácido clorhídrico (HCl) al 10 %, evitando disolver los sólidos que fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X (DRX).

3.3 Estudio cinético de la descomposición de jarosita de mercurio en medio alcalino (NaOH y Ca(OH)₂)

En el estudio cinético de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂, fueron evaluados el efecto y la dependencia de diversas variables que influyen sobre la velocidad experimental de reacción como la concentración, temperatura y tamaño de partícula.

Distintos experimentos fueron realizados de forma similar al descrito en el estudio de naturaleza de reacción en un reactor de vidrio de 0.5 L colocado sobre una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura y agitación magnética, preparando un volumen de 0.5 L de las soluciones alcalinas para cada experimento, variando la concentración molar para el medio NaOH de 0.1, 0.05, 0.033, 0.01, 0.0033, 0.001 y 0.0005 mol L⁻¹, asimismo para el medio Ca(OH)₂ de 0.2321, 0.2142, 0.1785, 0.1428, 0.0714, 0.0178, 0.0142 y 0.0071 mol L⁻¹ (correspondientes a las concentraciones de CaO de 1.3, 1.2, 1, 0.8, 0.4, 0.1, 0.08 y 0.04 g L⁻¹ respectivamente), manteniendo la temperatura (*T*) constante a 303.15 K y velocidad de agitación magnética de 500 min⁻¹, agregando 0.2 gramos de jarosita de mercurio con un diámetro de partícula (*d₀*) de 38 μm. También fueron realizados experimentos variando la temperatura a 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15, 323.15, 328.15 y 333.15 K, manteniendo constante la concentración del medio NaOH de 0.05 mol L⁻¹ y 0.1785 mol L⁻¹ para Ca(OH)₂, la cantidad de jarosita de mercurio y la velocidad de agitación magnética. En el efecto tamaño de partícula fue variado el diámetro de la partícula de 53, 44, 38 y 25 μm manteniendo constante la concentración del medio alcalino, la velocidad de agitación y la temperatura de 303.15 K. El pH del medio alcalino en cada experimento fue constantemente medido con un equipo de pH. El progreso de la reacción fue seguido tomando muestras de la solución de 5 mL a distintos tiempos durante todos los experimentos, determinando la cantidad de azufre por plasma acoplado inductivamente (ICP).

Para cada experimento se realizó la representación gráfica de las curvas de descomposición con base a los datos obtenidos del tiempo frente a la fracción masa del contenido de azufre liberado de la partícula hacia la solución, de igual forma, fueron evaluados los datos del periodo de conversión progresiva aplicando el modelo que mejor se ajusta al proceso de descomposición de la reacción frente al tiempo, obteniendo la ecuación de una línea recta cuya pendiente es la constante experimental de velocidad (k_{exp}) y el tiempo de inducción (t_{ind}) es la intersección al eje de las abscisas correspondiente al tiempo. Fue determinada la concentración de los iones hidroxilo $[OH^-]$ calculada de acuerdo a la temperatura con el respectivo valor de la constante del producto iónico del agua (pK_w) y pH de la solución alcalina (Anexo A.5 y A.6), también fueron obtenidos los parámetros cinéticos para el periodo de inducción y de conversión progresiva en ambos medios alcalinos.

3.4 Modelado cinético para la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y $Ca(OH)_2$

En el modelado cinético se procedió a generar la expresión cinética general de acuerdo a un modelo que mejor describa el comportamiento de la reacción, así mismo, fueron establecidas y evaluadas las expresiones cinéticas para el periodo de inducción y de conversión progresiva, sustituyendo los parámetros cinéticos y los valores experimentales obtenidos en ambos estudios cinéticos, variando los factores que influyen en la velocidad de reacción, obteniéndose así las expresiones calculadas parciales y la expresión global de la reacción de descomposición alcalina de jarosita de mercurio.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de jarosita de mercurio

El producto sintetizado conduce a la formación de un precipitado de color amarillo característico de los compuestos tipo jarosita, con una densidad de 3.23 g cm^{-3} similar a la densidad reportada por J. E. Dutrizac y S. Kaiman (1976) de 3.40 g cm^{-3} [28].

La caracterización de los sólidos mediante difracción de rayos X, confirmó que el compuesto obtenido coincide con los planos cristalográficos del patrón de difracción ICDD-PDF 00-030-0837 de la base de datos del International Center for Diffraction Data-Powder Diffraction Files, correspondiente a la estructura de jarosita de mercurio como se observa en la figura 5.

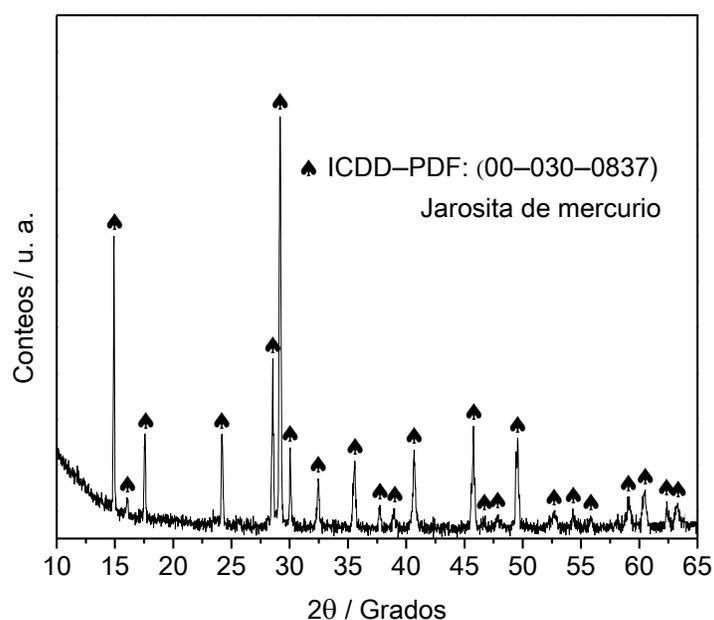


Figura 5. Patrón de difracción de rayos X de jarosita de mercurio sintetizada comparada con el ICDD-PDF: 00-030-0837.

La formación del espectro por microanálisis de energías dispersivas de rayos X presentado en la figura 6a, muestra la distribución de los elementos químicos que constituyen la estructura de jarosita de mercurio como azufre (S), hierro (Fe),

mercurio (Hg) y oxígeno (O) cuyo microanálisis semicuantitativo mostró el porcentaje en peso de cada elemento correspondiente a 11.08, 29.39, 13.91 y 45.62, la presencia de carbono (C) se atribuye a la cinta adhesiva de grafito colocada sobre un portamuestras donde fue depositada el polvo de jarosita de mercurio. Posteriormente, fue recubierta propiciando la conductividad de la muestra con oro (Au) durante 180 segundos mediante el equipo denominado sputtering, para observar la morfología de las partículas a través de MEB y se determinó que presentan una geometría con tendencia esferoidal como se aprecia en la micrografía general mostrada en la figura 6b, favorable para el desarrollo del estudio cinético heterogéneo lo cual permite realizar estudios del modelo de partículas esféricas de tamaño decreciente o del modelo de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar. Los tamaños de partícula son aproximadamente de 38 μm como se observa en la figura 6c, estas partículas están constituidas por microcristales romboédricos con rangos de tamaños desde 1 hasta 2 μm (figura 6d), coincidiendo con los datos obtenidos en el análisis granulométrico presentados en la tabla 1, donde se observa que el diámetro predominante de las partículas es de $38 \pm 2 \mu\text{m}$ correspondiente a la malla 400.

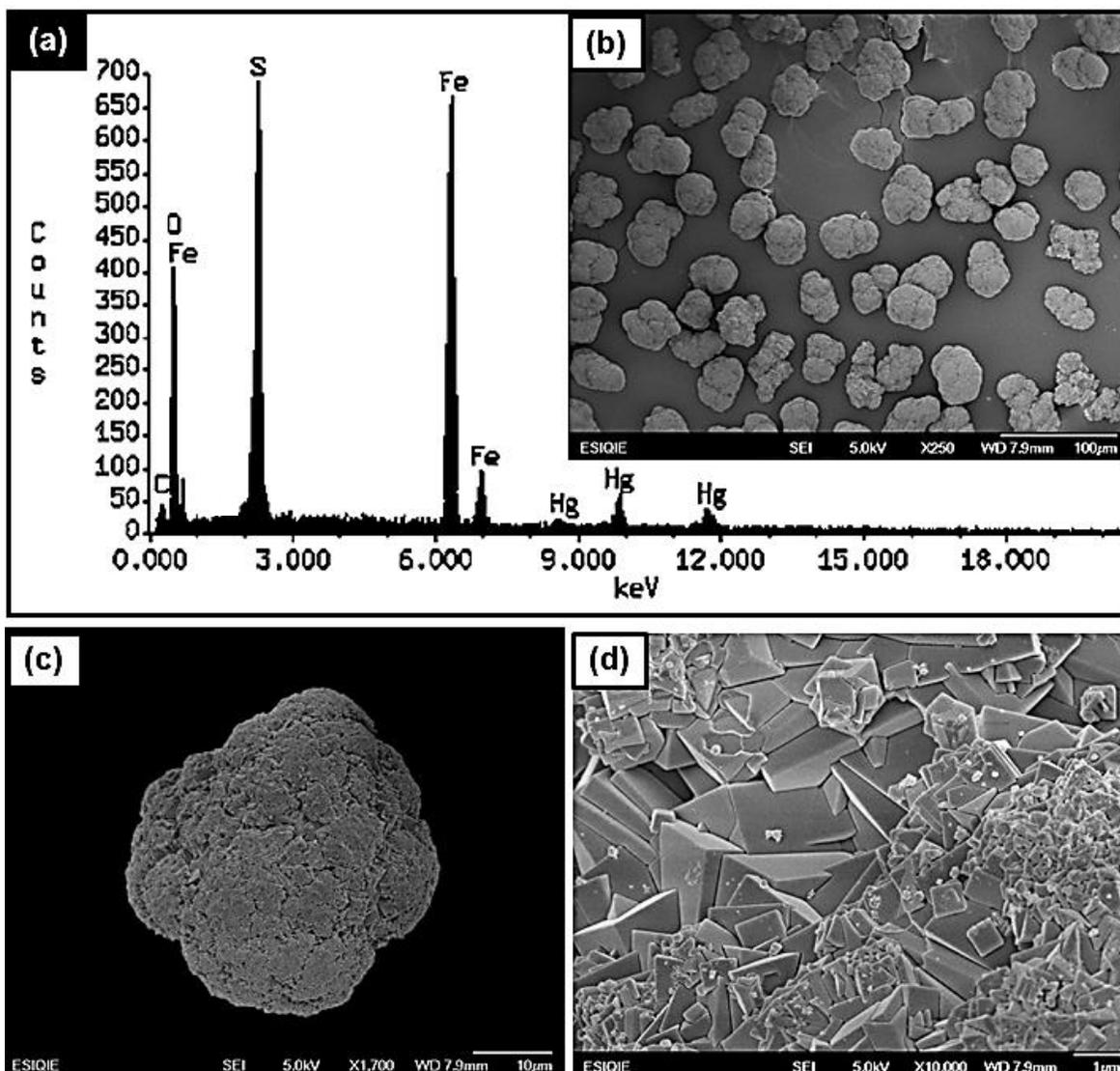


Figura 6. a) Análisis de EDS de jarosita de mercurio, b) Micrografía general del precipitado sintetizado, c) Micrografía de una partícula esférica, d) Micrografía de cristales romboédricos que conforman a una partícula esférica.

Tabla 1. Acotamiento del tamaño de partícula de acuerdo a la serie de tamices Tyler de jarosita de mercurio sintetizada.

Tamaño de malla	Diámetro / μm	Peso retenido / g	% en peso retenido
120	125	0.033	0.34
170	90	0.016	0.17
200	75	0.026	0.28
270	53	0.369	3.86
325	44	1.627	16.97
400	38	5.962	62.17
500	25	1.468	15.31
- 500	< 25	0.086	0.90

Con base al análisis químico se determinó la siguiente composición: 26.97 % de Fe^{3+} por dicromatometría, 37.05 % de SO_4^{2-} mediante gravimetría, 14.05 % de Hg^{2+} por EAA y 21.93 % de $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ obtenido por diferencia; con estos datos y la fórmula teórica indicada por J. E. Dutrizac y S. Kaiman de jarosita de mercurio ($\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) [28] fue calculada la composición porcentual en peso de Hg^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , OH^- , H_3O^+ , de igual forma fueron realizadas las relaciones molares para obtener el número de moles considerando que el sitio M ocupado por el Hg^{2+} puede ser parcialmente sustituido por el ion H_3O^+ debido a que es una propiedad inherente de los compuestos tipo jarosita [32, 36], además, es estimado que las fórmulas aproximadas se basan en la suposición de que existen dos grupos sulfato por fórmula, asimismo la presencia de $\text{Fe}^{3+} = 3$ y la suficiente agua para compensar los iones OH^- y H_3O^+ [28], los moles de H_2O fueron obtenidos mediante la resta del porcentaje obtenido por diferencia y la sumatoria de la composición porcentual de OH^- , H_3O^+ realizando una relación molar para convertir el porcentaje de H_2O en moles, fue realizado el cálculo para determinar la fórmula aproximada del compuesto sintetizado (Anexo A.7) la cual se muestra a continuación:



El peso molecular de jarosita de mercurio sintetizada es de $561.33 \text{ g mol}^{-1}$.

4.2 Modelo cinético y etapa controlante de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂

Para el estudio de naturaleza de reacción en medio alcalino, fue determinado el modelo cinético y la etapa controlante que describe el proceso de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂.

El modelo cinético en ambos medios alcalinos fue determinado caracterizando por MEB-EDS la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta (figura 7a y 8a), mostrando material sólido sin reaccionar en el núcleo, un frente de reacción rodeado de un halo de cenizas. En el análisis de EDS mostrado en la figura 7b y 8b se observa el espectro del material sólido no reaccionado en el núcleo, constituido por O, Fe, Hg y S, en cambio, en los análisis de EDS correspondientes al del halo de cenizas se observan los picos de Fe y O en la figura 7c, con respecto a la figura 8c se aprecian los picos de O, Fe, Hg y Ca proveniente del medio Ca(OH)₂, en cada uno de los espectros de EDS la presencia de C y Au se atribuye a la resina epóxica donde fueron montadas las partículas parcialmente descompuestas de ambos medios alcalinos y al recubrimiento de la probeta respectivamente.

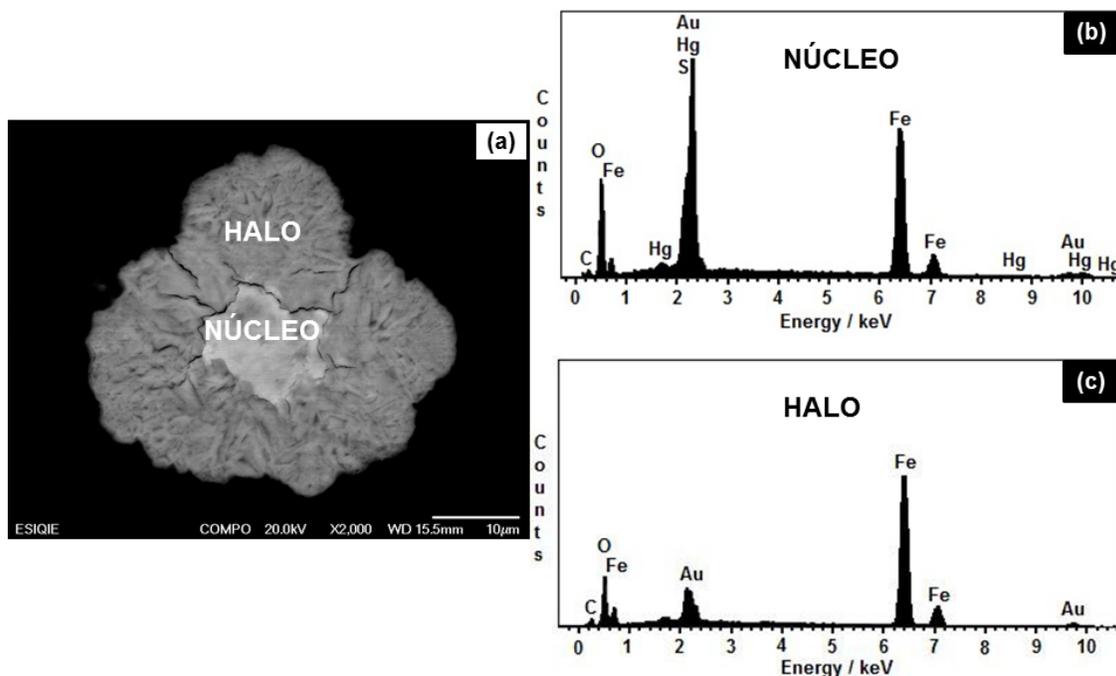


Figura 7. a) Micrografía de la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta en medio NaOH, b) Análisis de EDS del núcleo, c) Análisis de EDS del halo de cenizas.

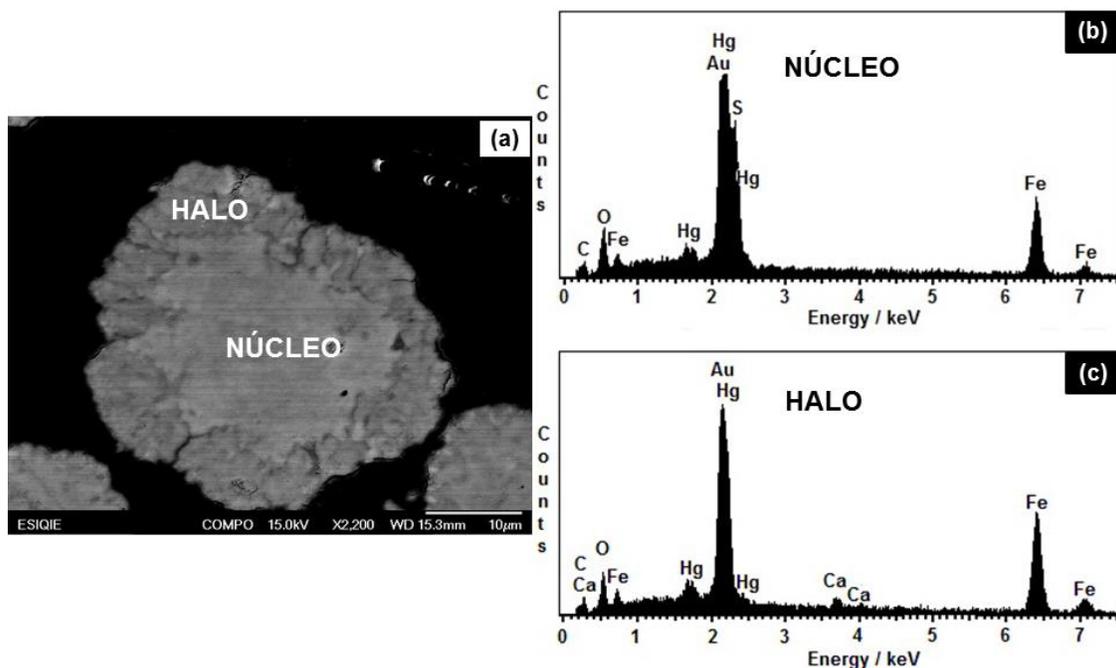


Figura 8. a) Micrografía de la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, b) Análisis de EDS del núcleo, c) Análisis de EDS del halo de cenizas.

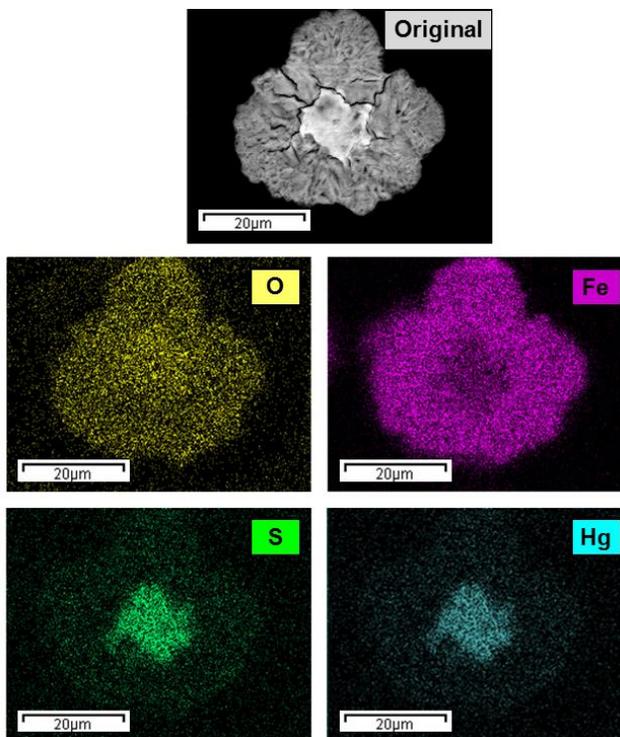


Figura 9. Mapeos de los elementos que conforman la jarosita de mercurio en una partícula parcialmente descompuesta en medio NaOH.

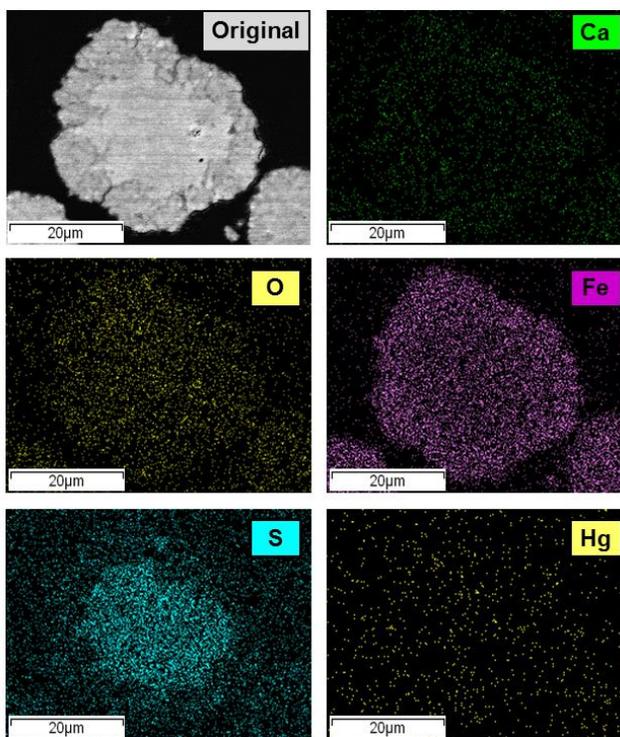


Figura 10. Mapeos de los elementos que conforman la jarosita de mercurio en una partícula parcialmente descompuesta en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Para confirmar la distribución de los elementos en la partícula parcialmente descompuesta se realizaron mapeos mediante EDS. Las figuras 9 y 10 muestran que la presencia de Fe y O es uniforme en toda la partícula, mientras que el S y Hg se encuentran visiblemente en el núcleo de la partícula parcialmente descompuesta y se observa tenuemente en el halo en el medio NaOH, así mismo ocurre con la presencia del S en el medio Ca(OH)₂ y el Hg se observa tenuemente en el núcleo y en halo, indicando que los iones OH⁻ difunden desde la solución hacia el interior de la partícula a través de la capa de cenizas, conjuntamente a esta difusión, los iones SO₄²⁻ y Hg²⁺ se desplazan desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución.

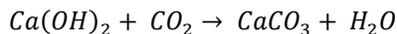
Esto sugiere que el modelo cinético que más se ajusta al comportamiento real de la reacción para ambos medios alcalinos es el de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar, debido a que la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material reaccionado. De este modo, durante la reacción existirá un núcleo del material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción [101, 102]. En este modelo dos etapas pueden ser lentas: la difusión a través del halo de cenizas (ecuación 1) y la reacción química en la interfase del núcleo sin reaccionar y el halo de cenizas (ecuación 2) [102] como se denota a continuación:

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

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

Donde X la variable más útil para describir la evolución de un sólido, es la fracción masa de sustancia reaccionada también denominada como la fracción de jarosita de mercurio descompuesta o conversión, k_{exp} es la constante experimental de velocidad y t es el tiempo [95, 101], la etapa que presenta mayor resistencia constituye la etapa controlante de la velocidad [102], para determinarla fue

realizado el seguimiento de la reacción de descomposición. En la tabla 2 y 3 se presentan los datos del contenido de azufre y mercurio liberado por la jarosita hacia la solución, empleados para observar el progreso de la reacción mediante la representación gráfica de las curvas de descomposición mostradas en la figura 11 y 12, donde se puede apreciar un periodo de inducción en el cual los sólidos permanecen inalterados con respecto al color, encontrando niveles insignificantes de la concentración de ambos elementos, este periodo es menor en el medio NaOH, ocurriendo la reacción de manera prolongada en Ca(OH)₂ debido a que al momento de entrar en contacto con el medio ambiente como se observa en el siguiente equilibrio químico:



Este sufre la formación parcial de carbonato de calcio (CaCO₃), que envuelve a las partículas de jarosita de mercurio, lo cual impide la entrada libre de los iones OH⁻ a la partícula para que ocurra la reacción, una vez que entran en contacto los iones OH⁻ con la partícula estos forman puntos activos los cuales dan paso a un frente de reacción para que comience el periodo de conversión progresiva, cuyas concentraciones de azufre y mercurio incrementan conforme la reacción de descomposición transcurre y finalmente se presenta la zona de estabilización a los 25 y 220 minutos en medio NaOH y Ca(OH)₂ respectivamente, donde la concentración de ambos elementos es invariable por lo que se considera que la reacción a concluido.

Tabla 2. Datos de fracción masa de Hg y S a distintos tiempos de reacción en medio NaOH.

Tiempo / min	Fracción masa de Hg	Fracción masa de S
0	0	0
1	0.0099	0.0018
2	0.0224	0.0660
3	0.0325	0.1763
4	0.1089	0.2451
5	0.1747	0.3243
6	0.2471	0.4169
7	0.3428	0.5207
8	0.4363	0.5835
9	0.5033	0.6225
10	0.5680	0.6745
11	0.6310	0.7392
12	0.6788	0.7919
14	0.7244	0.8532
16	0.7983	0.8839
18	0.8646	0.9285
20	0.9309	0.9692
25	1	1
30	1	1
35	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ T = 303.15 K d₀ = 38 μm
pH = 12.7 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹

Tabla 3. Datos de fracción masa de Hg y S a distintos tiempos de reacción en medio Ca(OH)₂.

Tiempo / min	Fracción masa de Hg	Fracción masa de S
0	0	0
20	0.0403	0.0402
40	0.0922	0.0856
50	0.0935	0.1394
60	0.1128	0.1605
70	0.1738	0.1955
80	0.2317	0.3031
90	0.3002	0.3877
100	0.3931	0.4825
120	0.5376	0.6154
140	0.6611	0.7391
160	0.7631	0.8283
180	0.8339	0.8970
200	0.9026	0.9518
220	1	1
240	1	1
260	1	1
300	1	1

[Ca(OH)₂] = 0.1785 mol L⁻¹ T = 303.15 K d₀ = 38 μm
pH = 12.28 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹

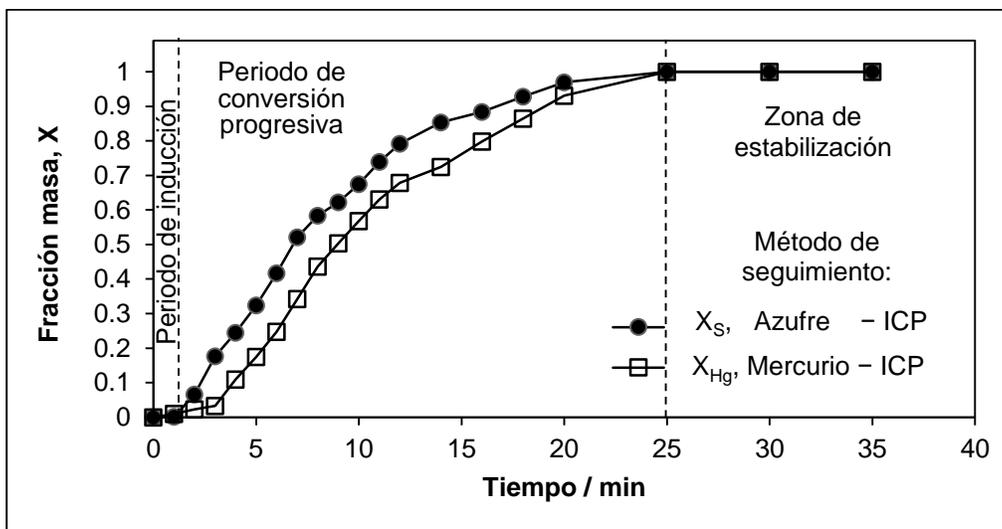


Figura 11. Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.05 mol L⁻¹, T = 303.15 K, pH = 12.70, d₀ = 38 μm y velocidad de agitación = 500 min⁻¹.

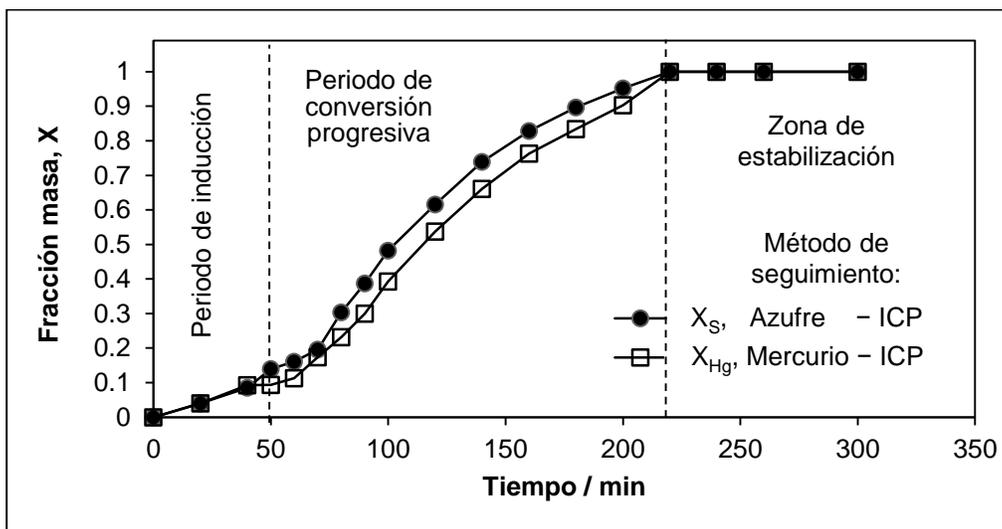


Figura 12. Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)₂ 0.1785 mol L⁻¹, T = 303.15 K, pH = 12.28, d₀ = 38 μm y velocidad de agitación = 500 min⁻¹.

Para determinar si a distintos tiempos de reacción los sólidos de descomposición se transforman a otra fase cristalina en ambos medios alcalinos, estos fueron caracterizados por difracción de rayos X a distintos tiempos de conversión, los difractogramas se muestran en la figura 13 para el medio NaOH donde se observa que no presentan nuevas fases cristalinas y la intensidad de los planos cristalográficos disminuyen conforme el tiempo de reacción aumenta conduciendo a la formación de un compuesto amorfo cuando la descomposición de jarosita de mercurio ha finalizado. Con respecto a la figura 14 se observa el mismo

comportamiento en los sólidos de descomposición a diferentes tiempos de reacción en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con la presencia de carbonato de calcio procedente de la carbonatación cuyo patrón de difracción es ICDD-PDF 00-088-1812 de la base de datos del International Center for Diffraction Data-Powder Diffraction Files.

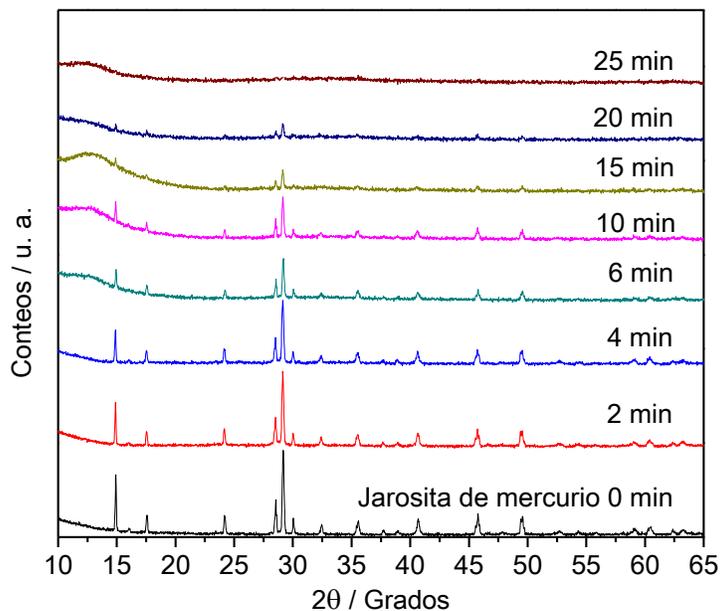


Figura 13. Difractogramas de residuos sólidos de jarosita de mercurio a diferentes tiempos de descomposición en medio NaOH.

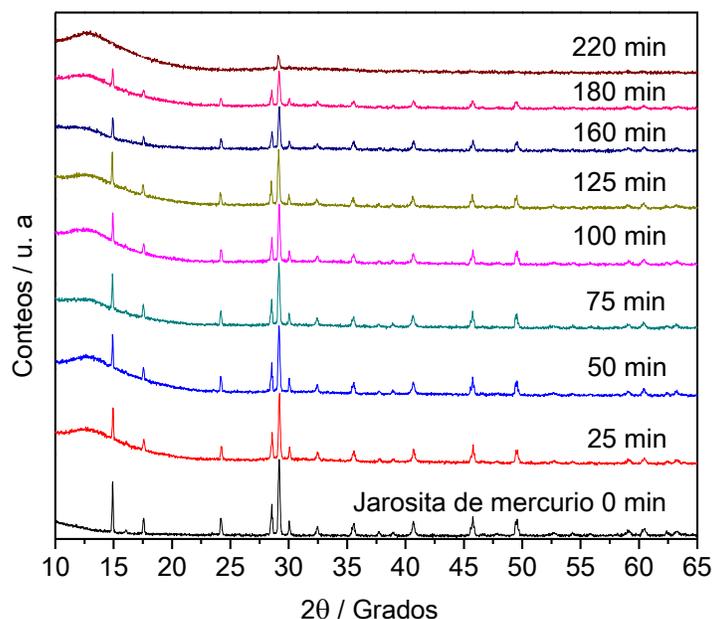


Figura 14. Difractogramas de residuos sólidos de jarosita de mercurio a diferentes tiempos de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Mediante los datos correspondientes al periodo de conversión progresiva (marcados en la columna del tiempo con letras negritas) presentados en las tablas 2 y 3, fueron evaluadas las ecuaciones 1 y 2 representadas gráficamente en las figuras 15–18, donde se observa que los datos experimentales se ajustan a la ecuación 2 en ambos medios alcalinos, obteniendo un mayor coeficiente de correlación lineal (R^2), indicando que la velocidad de la reacción química es lenta comparada con la velocidad de transporte de materia por consiguiente se asume que en el proceso de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ está determinada por el control químico, por lo que la constante experimental de la velocidad puede expresarse con la siguiente ecuación:

$$k_{exp} = \frac{V_m k_q C_A^n}{r_0} \quad (3)$$

Donde $V_m = 173.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ es el volumen molar de jarosita de mercurio determinado por la relación de la densidad de jarosita ($\rho = 3.23 \text{ g cm}^{-3}$) y el peso molecular ($PM = 561.33 \text{ g mol}^{-1}$), k_q es la constante química de la velocidad [101], C_A es la concentración del reactante, n es el orden de reacción y r_0 es el radio inicial de la partícula en μm .

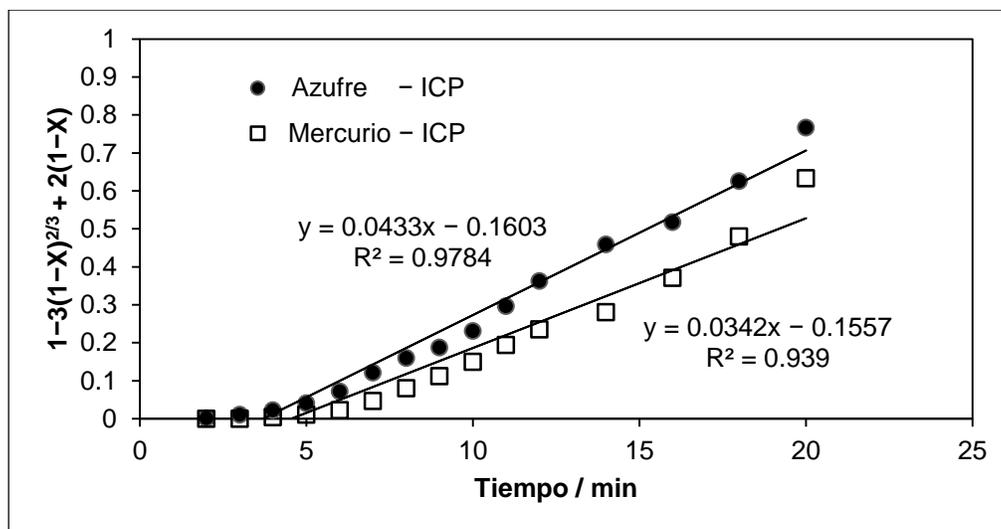


Figura 15. Evaluación del control por transporte de materia para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.

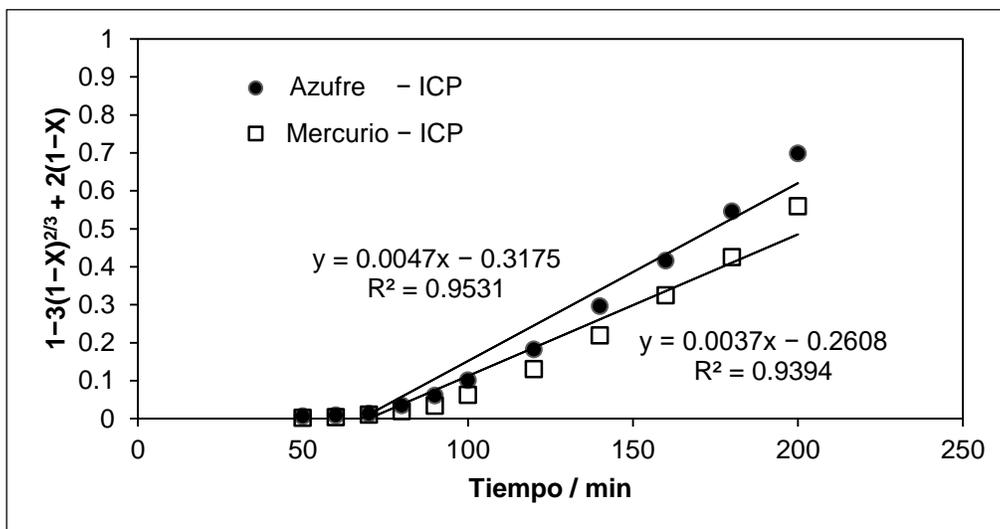


Figura 16. Evaluación del control por transporte de materia para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

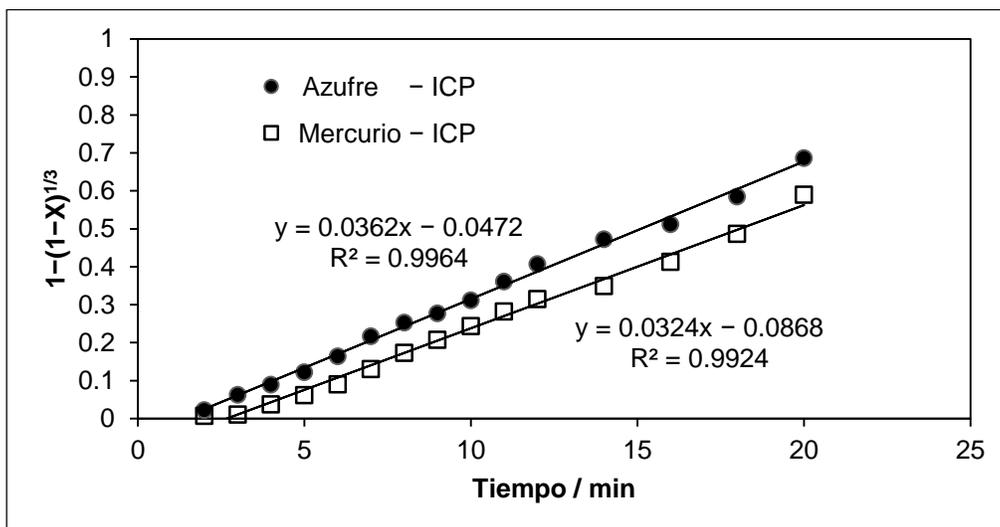


Figura 17. Evaluación del control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH .

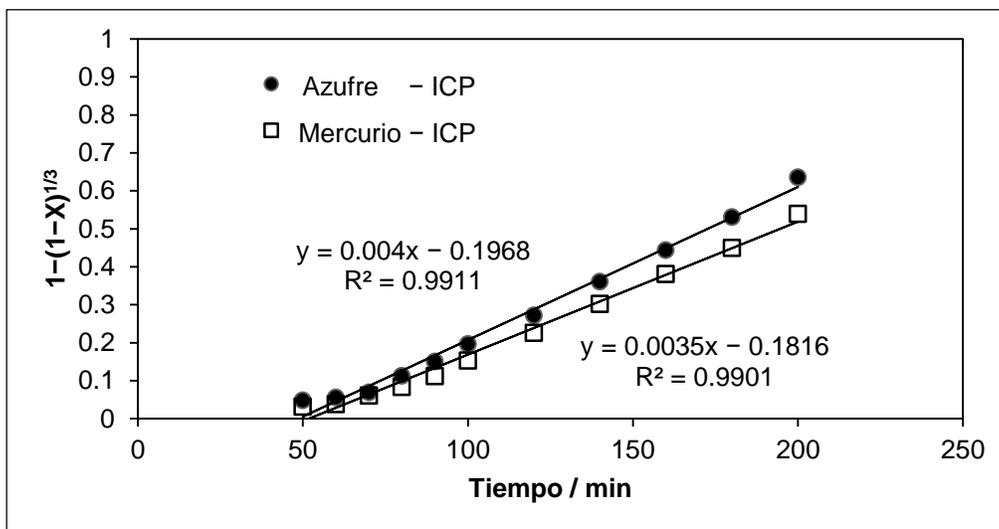


Figura 18. Evaluación del control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)₂.

Con base a este análisis fue realizada la cinética de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂ seguida mediante la fracción masa de azufre en la solución debido a que la figura 17 y 18 muestran la evaluación de la ecuación 2 correspondiente al control químico con un mayor coeficiente de correlación lineal (R²) de 0.9964 en medio NaOH y 0.9911 en Ca(OH)₂ con respecto al mercurio resultando de 0.9924 y 0.9901 en el medio NaOH y Ca(OH)₂ respectivamente, para obtener una mejor cinética que sería similar si fuera seguida por medio de mercurio porque no existe una considerable discrepancia.

4.3 Cinética de la reacción de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂

4.3.1 Efecto de concentración en la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂

En las tablas 4-10 y 11-18 son mostrados los resultados experimentales obtenidos de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂ respectivamente a diferentes concentraciones, indicando en la parte inferior las condiciones experimentales y los datos obtenidos mediante la regresión lineal. En las figuras 19a,b-25a,b y 26a,b-33a,b correspondientes al medio NaOH y Ca(OH)₂ se observa la representación gráfica de la fracción masa de azufre liberado en la solución frente al tiempo de reacción, de igual forma se muestra la evaluación de los datos de conversión progresiva (marcados en la columna del tiempo con letra negrita en cada tabla) aplicando la ecuación correspondiente al control químico frente al tiempo.

Tabla 4. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.1 mol L⁻¹.

Tiempo / min	Fracción masa de X _s	Modelo: 1 - (1 - X _s) ^{1/3}
0	0	0
0.25	0.0468	0.0158
0.5	0.0662	0.0226
0.75	0.1025	0.0354
1	0.1928	0.0689
1.25	0.2232	0.0807
1.5	0.2606	0.0957
1.75	0.3057	0.1145
2	0.3532	0.1352
2.25	0.4203	0.1662
2.5	0.4737	0.1926
2.75	0.5475	0.2323
3	0.5801	0.2511
3.5	0.6478	0.2938
4	0.7091	0.3374
5	0.7797	0.3960
6	0.8275	0.4434
8	0.8901	0.5210
9	0.9614	0.6622
10	1	1
12	1	1
15	1	1
20	1	1

T = 303.15 K d₀ = 38 μm pH = 13.16 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 t_{ind} = 0.3156 min k_{exp} = 0.0887 min⁻¹ R² = 0.9904

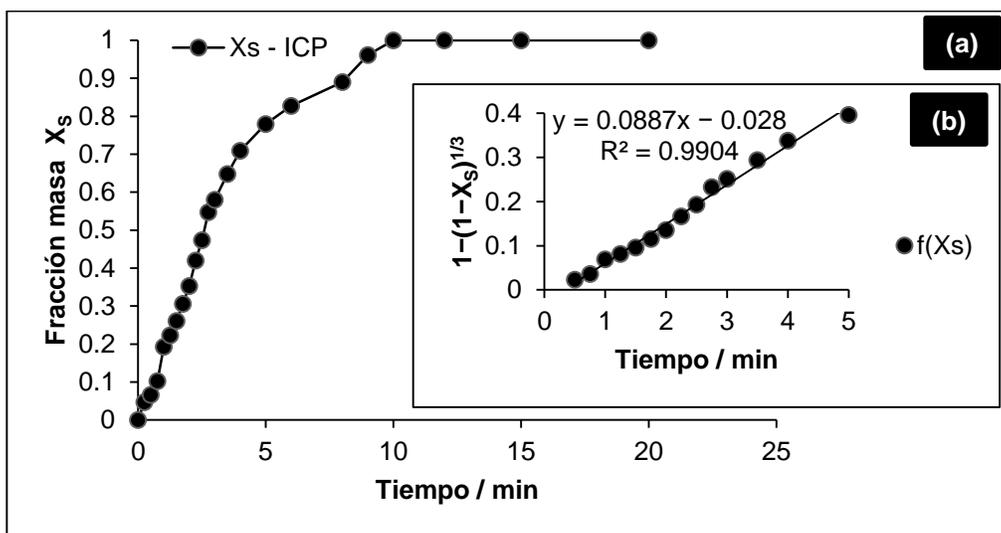


Figura 19. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.1 mol L⁻¹, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 5. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.05 mol L⁻¹.

Tiempo / min	Fracción masa de X _s	Modelo: 1 - (1 - X _s) ^{1/3}
0	0	0
1	0.0018	0.0006
2	0.0660	0.0225
3	0.1763	0.0626
4	0.2451	0.0895
5	0.3243	0.1225
6	0.4169	0.1645
7	0.5207	0.2174
8	0.5835	0.2532
9	0.6225	0.2772
10	0.6745	0.3121
11	0.7392	0.3611
12	0.7919	0.4074
14	0.8532	0.4725
16	0.8839	0.5121
18	0.9285	0.5849
20	0.9692	0.6866
25	1	1
30	1	1
35	1	1

T = 303.15 K d₀ = 38 μm pH = 12.7 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 t_{ind} = 1.3038 min k_{exp} = 0.0362 min⁻¹ R² = 0.9964

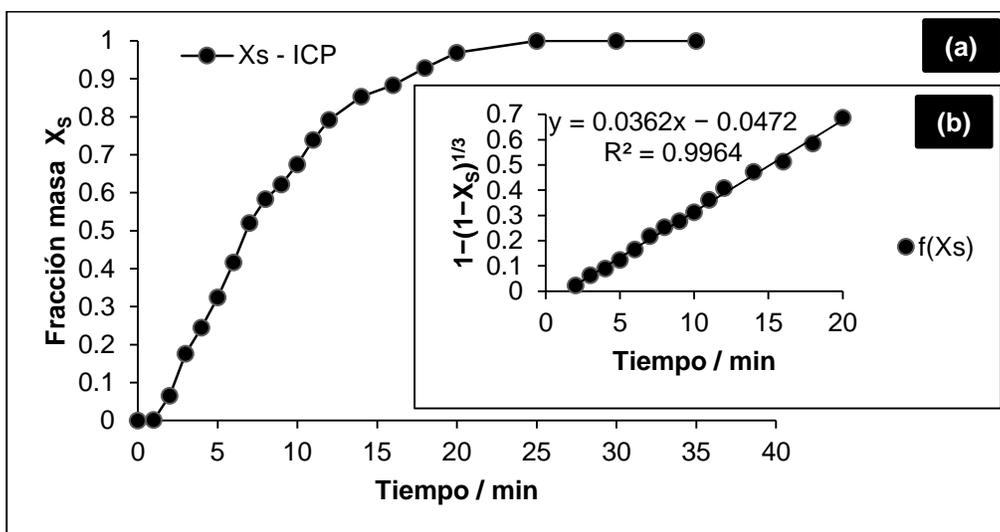


Figura 20. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.05 mol L⁻¹, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 6. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.033 mol L^{-1} .

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
1	0.0018	0.0006
2	0.0082	0.0027
3	0.0569	0.0193
4	0.1070	0.0370
5	0.1397	0.0489
6	0.1909	0.0681
8	0.3116	0.1170
9	0.3991	0.1561
10	0.4565	0.1839
12	0.5360	0.2258
15	0.6397	0.2884
18	0.7118	0.3395
20	0.7761	0.3928
25	0.8829	0.5107
30	1	1
35	1	1
40	1	1
45	1	1

T = 303.15 K $d_0 = 38 \mu\text{m}$ pH = 12.44 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 2.4933 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0227 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9965$

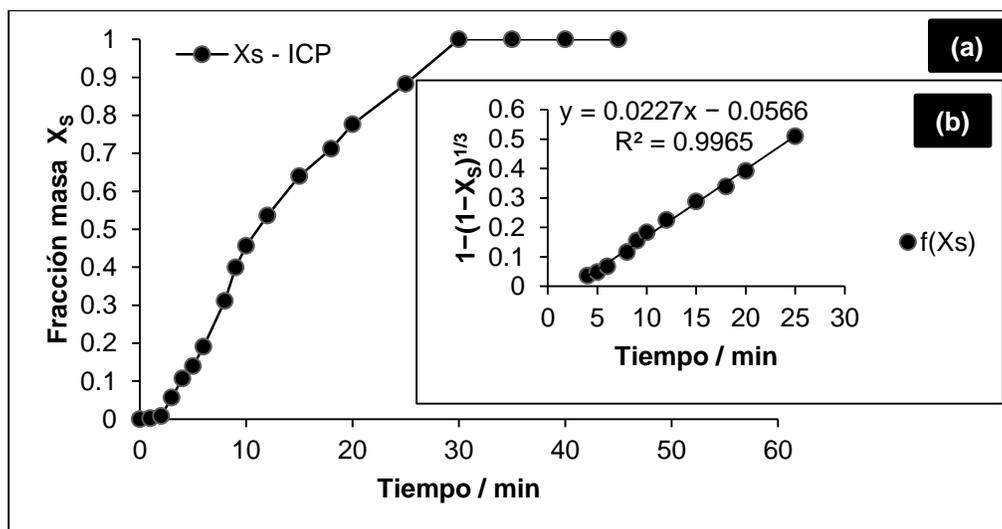


Figura 21. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.033 mol L^{-1} , b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 7. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.01 mol L⁻¹.

Tiempo / min	Fracción masa de X _s	Modelo: 1 - (1 - X _s) ^{1/3}
0	0	0
4	0.0026	0.0008
6	0.0186	0.0062
8	0.0758	0.0259
10	0.0867	0.0297
12	0.1056	0.0365
15	0.1260	0.0439
18	0.1573	0.0554
20	0.1802	0.0641
25	0.2700	0.0996
30	0.3591	0.1378
35	0.4800	0.1958
40	0.5628	0.2410
45	0.6361	0.2861
50	0.7194	0.3453
55	0.7769	0.3935
60	0.8525	0.4717
65	0.9808	0.7322
70	0.9998	0.9467
75	1	1
80	1	1

T = 303.15 K d₀ = 38 μm pH = 12.11 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 t_{ind} = 12.5444 min k_{exp} = 0.009 min⁻¹ R² = 0.9905

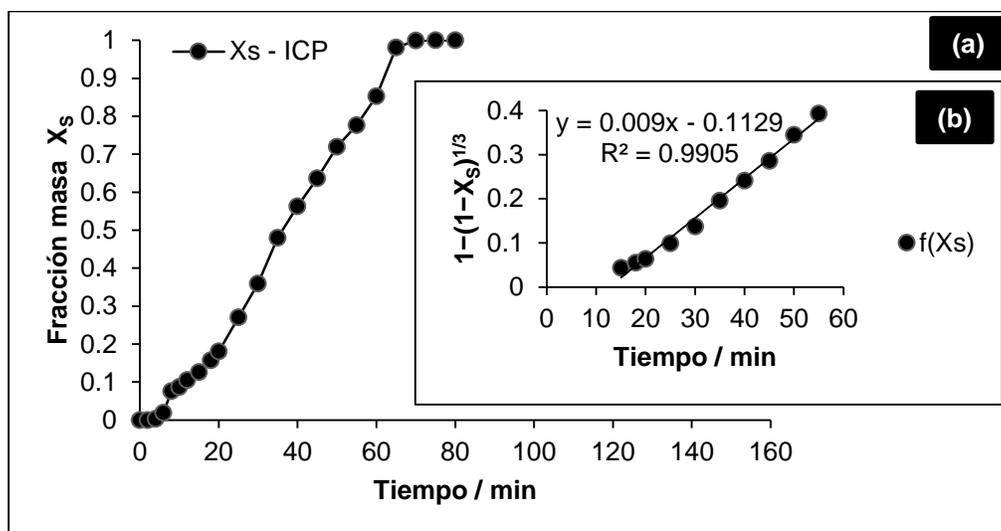


Figura 22. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.01 mol L⁻¹, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 8. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.0033 mol L⁻¹.

Tiempo / min	Fracción masa de X _s	Modelo: 1 - (1 - X _s) ^{1/3}
0	0	0
5	2.7x10 ⁻⁵	9.2x10 ⁻⁶
10	0.0078	0.0026
15	0.0111	0.0037
20	0.0357	0.0120
30	0.0915	0.0314
40	0.1467	0.0515
50	0.1954	0.0699
60	0.2690	0.0992
80	0.3843	0.1492
100	0.5012	0.2069
120	0.5922	0.2584
160	0.7317	0.3550
180	0.8164	0.4316
200	0.9163	0.5627
220	1	1
240	1	1
260	1	1
280	1	1

T = 303.15 K d₀ = 38 μm pH = 11.59 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 t_{ind} = 20.44 min k_{exp} = 0.0025 min⁻¹ R² = 0.9986

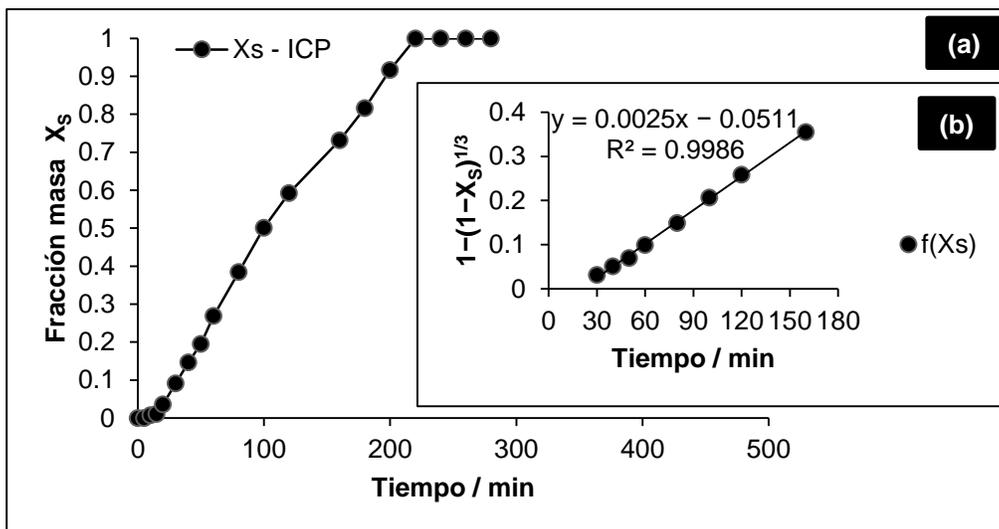


Figura 23. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.0033 mol L⁻¹, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 9. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.001 mol L⁻¹.

Tiempo / min	Fracción masa de X _s	Modelo: 1 - (1 - X _s) ^{1/3}
0	0	0
20	0.0018	0.0006
30	0.0044	0.0014
40	0.0410	0.0138
60	0.0878	0.0301
80	0.1821	0.0648
100	0.2504	0.0916
120	0.3433	0.1307
140	0.4609	0.1861
160	0.5664	0.2431
180	0.6574	0.3002
200	0.7279	0.3520
250	0.8138	0.4289
300	0.9151	0.5606
350	1	1
400	1	1
450	1	1
500	1	1

T = 303.15 K d₀ = 38 μm pH = 10.85 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
t_{ind} = 52.5217 min k_{exp} = 0.0023 min⁻¹ R² = 0.9932

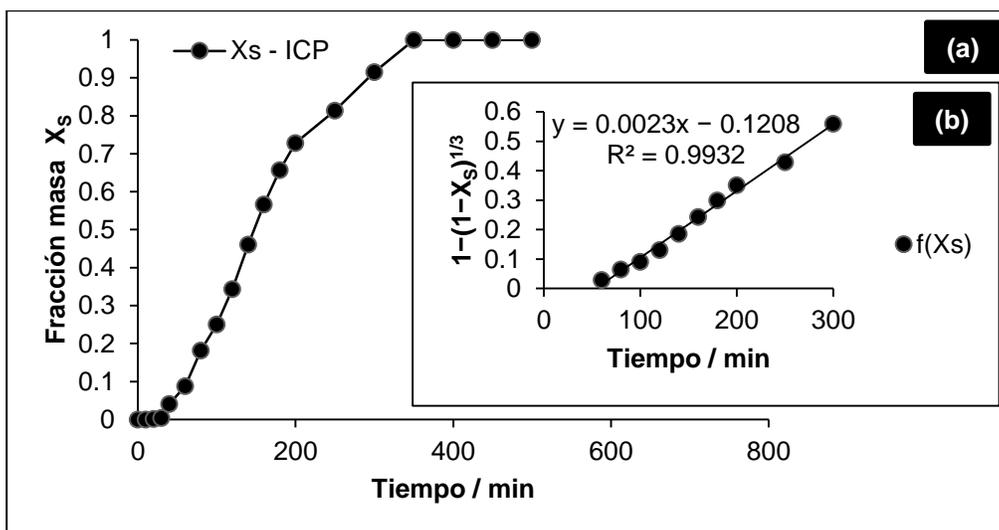


Figura 24. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.001 mol L⁻¹, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 10. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH cuya concentración es 0.0005 mol L⁻¹.

Tiempo / min	Fracción masa de X _s	Modelo: 1 - (1 - X _s) ^{1/3}
0	0	0
30	0.0003	0.0001
60	0.0057	0.0019
90	0.0223	0.0075
120	0.0257	0.0086
150	0.0257	0.0086
180	0.0953	0.0328
210	0.2168	0.0782
240	0.3539	0.1355
270	0.4621	0.1867
300	0.5435	0.2300
350	0.7156	0.3424
400	0.8411	0.4584
450	0.9325	0.5930
500	0.9796	0.7268
550	1	1
600	1	1
700	1	1
800	1	1

T = 303.15 K d₀ = 38 μm pH = 9.88 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
t_{ind} = 175.7273 min k_{exp} = 0.0022 min⁻¹ R² = 0.9904

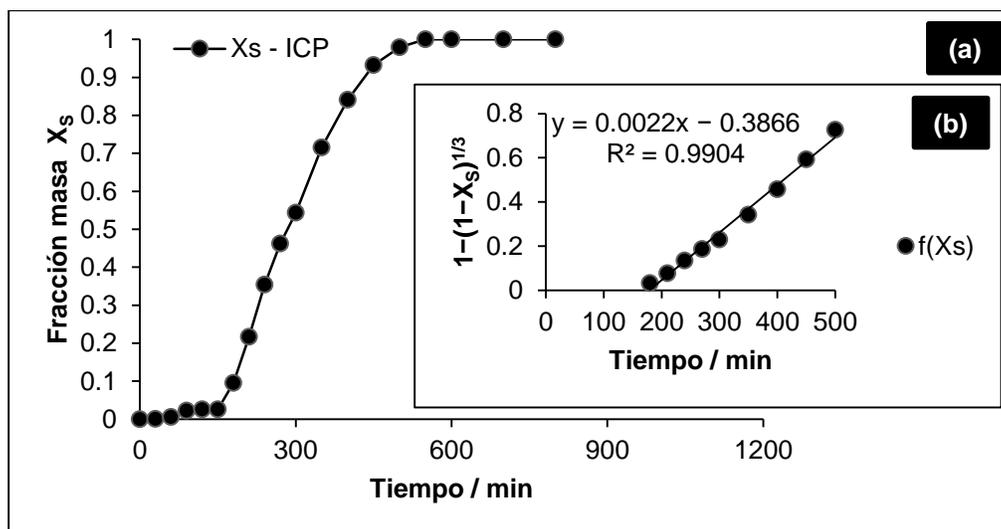


Figura 25. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH 0.0005 mol L⁻¹, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 11. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuya concentración es $0.2321 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 1.3 \text{ g L}^{-1}$).

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
8	0.0648	0.0221
16	0.1412	0.0495
32	0.3645	0.1402
40	0.4703	0.1909
48	0.5722	0.2465
56	0.6717	0.3101
60	0.7067	0.3356
66	0.7818	0.3979
70	0.8212	0.4366
80	0.8836	0.5118
90	0.9409	0.6105
100	1	1
110	1	1
120	1	1
140	1	1

T = 303.15 K $d_o = 38 \mu\text{m}$ pH = 12.77 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 13.5194 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0077 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9901$

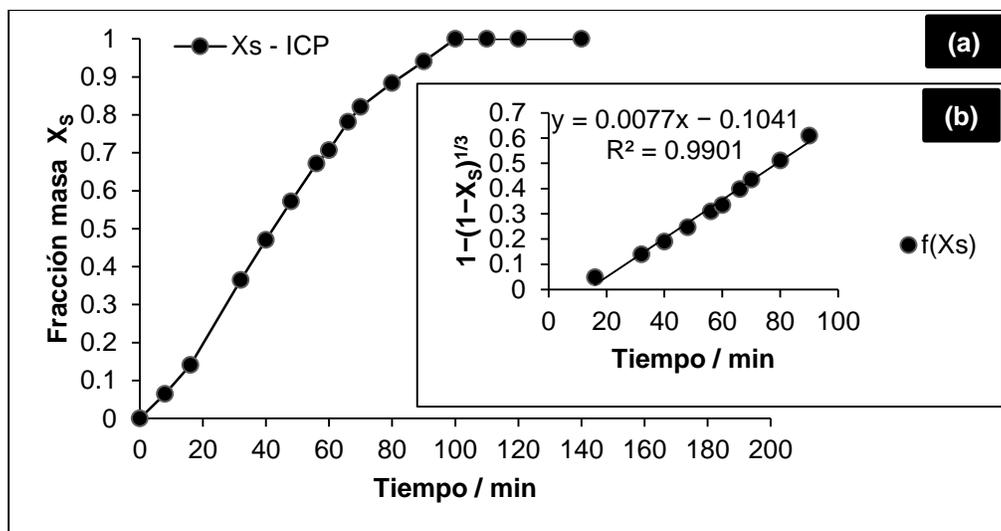


Figura 26. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $0.2321 \text{ mol L}^{-1}$, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 12. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuya concentración es $0.2142 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 1.2 \text{ g L}^{-1}$).

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
19	0.0767	0.0262
30	0.1594	0.0562
45	0.2819	0.1045
60	0.4498	0.1805
70	0.5799	0.2510
80	0.6746	0.3121
90	0.7541	0.3735
100	0.8203	0.4357
120	0.9097	0.5514
150	1	1
170	1	1
200	1	1
220	1	1

T = 303.15 K $d_0 = 38 \mu\text{m}$ pH = 12.53 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 24.8070 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0057 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.993$

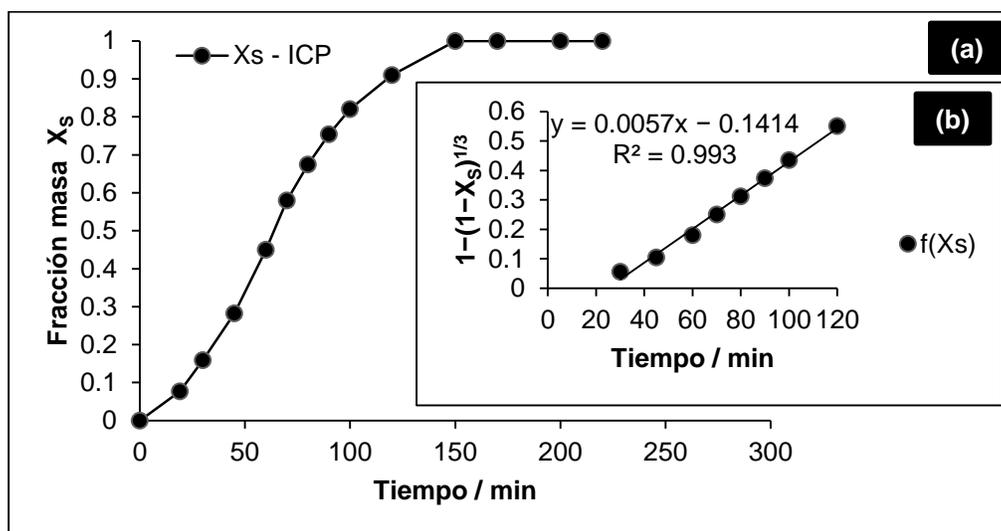


Figura 27. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $0.2142 \text{ mol L}^{-1}$, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 13. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuya concentración es $0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 1 \text{ g L}^{-1}$).

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
20	0.0402	0.0135
40	0.0856	0.0294
50	0.1394	0.0488
60	0.1605	0.0566
70	0.1955	0.0699
80	0.3031	0.1134
90	0.3877	0.1508
100	0.4825	0.1971
120	0.6154	0.2728
140	0.7391	0.3610
160	0.8283	0.4441
180	0.8970	0.5313
200	0.9518	0.6361
220	1	1
240	1	1
260	1	1
300	1	1

T = 303.15 K $d_0 = 38 \mu\text{m}$ pH = 12.28 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 49.2 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.004 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9911$

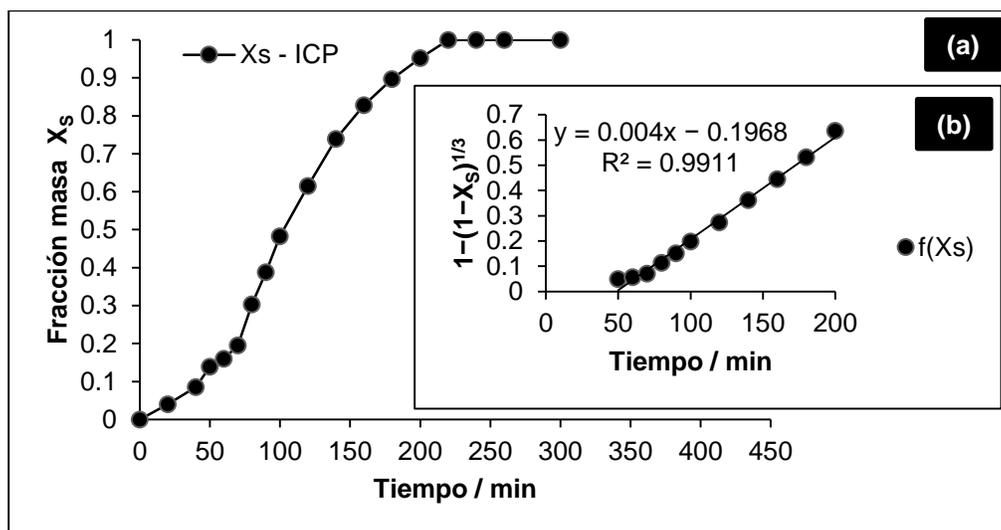


Figura 28. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $0.1785 \text{ mol L}^{-1}$, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 14. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuya concentración es $0.1428 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 0.8 \text{ g L}^{-1}$).

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
20	0.0154	0.0051
30	0.0475	0.0161
40	0.0701	0.0239
50	0.0765	0.0261
60	0.1180	0.0409
70	0.1563	0.0551
80	0.1969	0.0704
90	0.2629	0.0967
100	0.3256	0.1230
110	0.3639	0.1399
120	0.4224	0.1672
130	0.4879	0.1999
140	0.5556	0.2369
160	0.6538	0.2978
180	0.7501	0.3701
200	0.8271	0.4429
220	0.8943	0.5272
240	0.9304	0.5888
260	0.9613	0.6618
280	1	1
300	1	1
320	1	1
340	1	1

T = 303.15 K $d_0 = 38 \mu\text{m}$ pH = 12.13 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 60.3437 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0032 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9901$

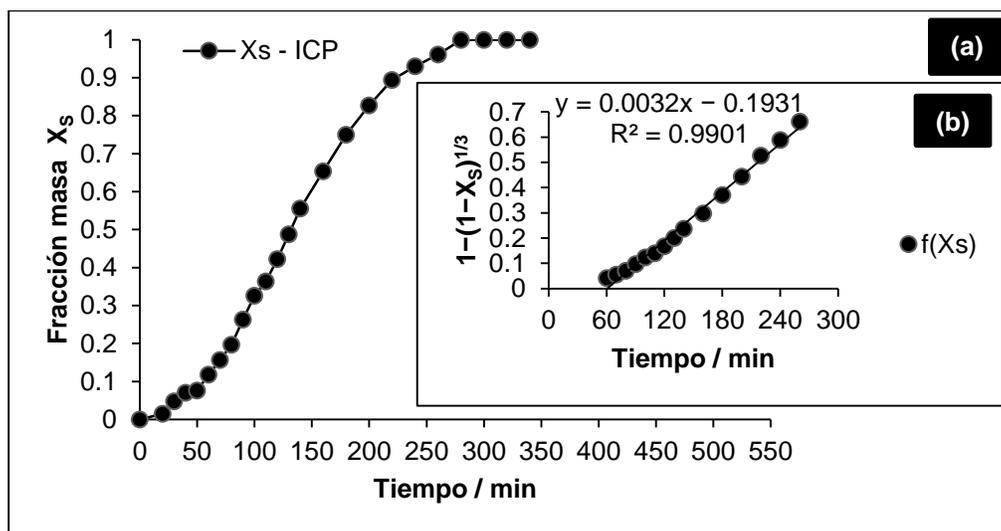


Figura 29. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $0.1428 \text{ mol L}^{-1}$, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 15. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuya concentración es $0.0714 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 0.4 \text{ g L}^{-1}$).

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
20	0.0068	0.0022
40	0.0383	0.0129
60	0.0722	0.0246
80	0.1215	0.0422
100	0.1946	0.0696
120	0.3027	0.1132
150	0.4617	0.1865
180	0.6180	0.2744
210	0.7349	0.3576
230	0.8031	0.4182
250	0.8574	0.4776
270	0.9007	0.5370
290	0.9439	0.6172
300	0.9635	0.6685
320	1	1
340	1	1
360	1	1
380	1	1

T = 303.15 K $d_0 = 38 \mu\text{m}$ pH = 11.85 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 78.9285 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0028 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9912$

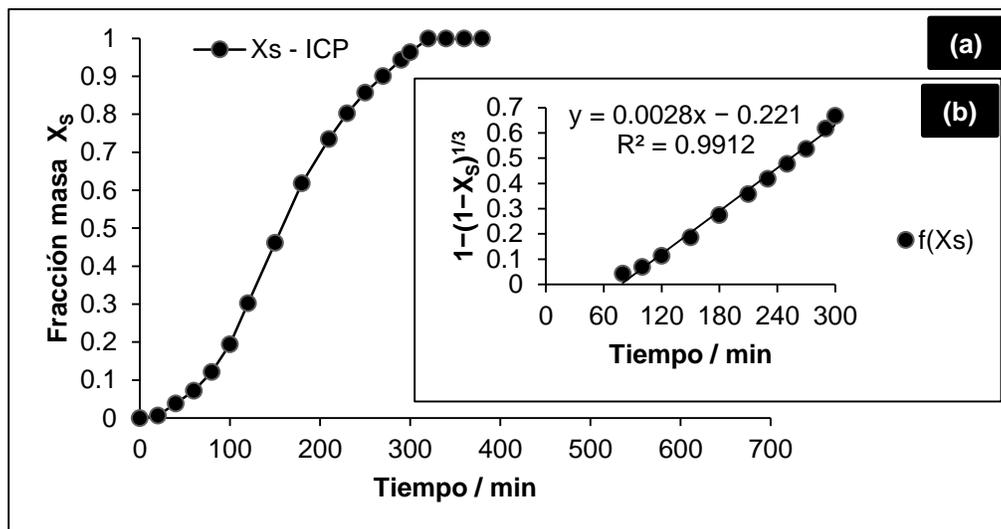


Figura 30. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $0.0714 \text{ mol L}^{-1}$, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 16. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuya concentración es $0.0178 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$).

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
20	0.0037	0.0012
40	0.0240	0.0080
60	0.0471	0.0159
90	0.0859	0.0295
120	0.1552	0.0546
150	0.3111	0.1168
180	0.4593	0.1853
210	0.5925	0.2586
240	0.6979	0.3290
270	0.7954	0.4107
300	0.8841	0.5124
330	0.9437	0.6169
350	1	1
370	1	1
390	1	1
420	1	1

T = 303.15 K $d_o = 38 \mu\text{m}$ pH = 11.56 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 109.2692 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0026 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9913$

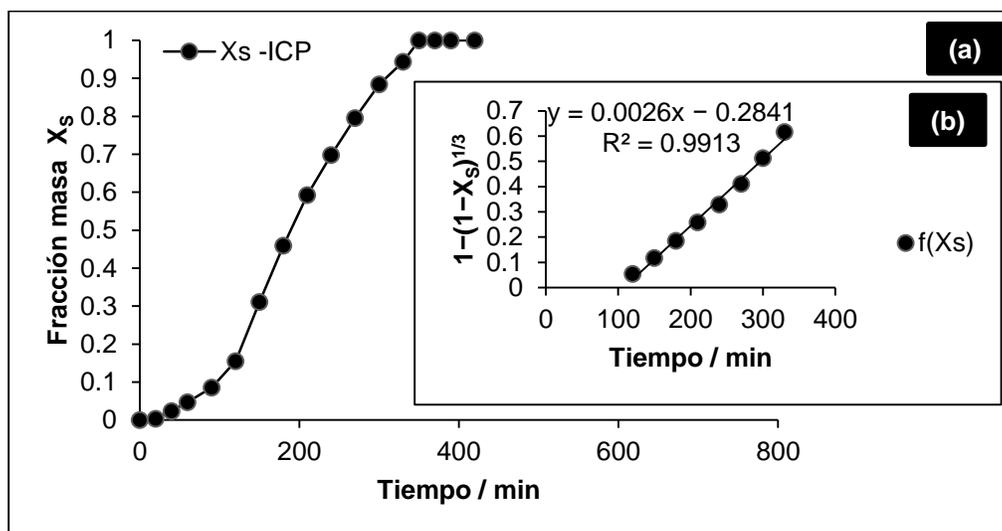


Figura 31. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $0.0178 \text{ mol L}^{-1}$, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 17. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuya concentración es $0.0142 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 0.08 \text{ g L}^{-1}$).

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
20	0.0028	0.0009
40	0.0219	0.0073
60	0.0266	0.0089
90	0.0565	0.0192
120	0.0929	0.0320
150	0.1695	0.0600
180	0.3223	0.1216
210	0.4524	0.1819
240	0.5860	0.2547
270	0.6896	0.3229
300	0.7689	0.3863
330	0.8385	0.4554
360	0.9120	0.5552
390	0.9545	0.6430
420	1	1
440	1	1
480	1	1
500	1	1

T = 303.15 K $d_0 = 38 \mu\text{m}$ pH = 11.35 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 131.4583 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0024 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9944$

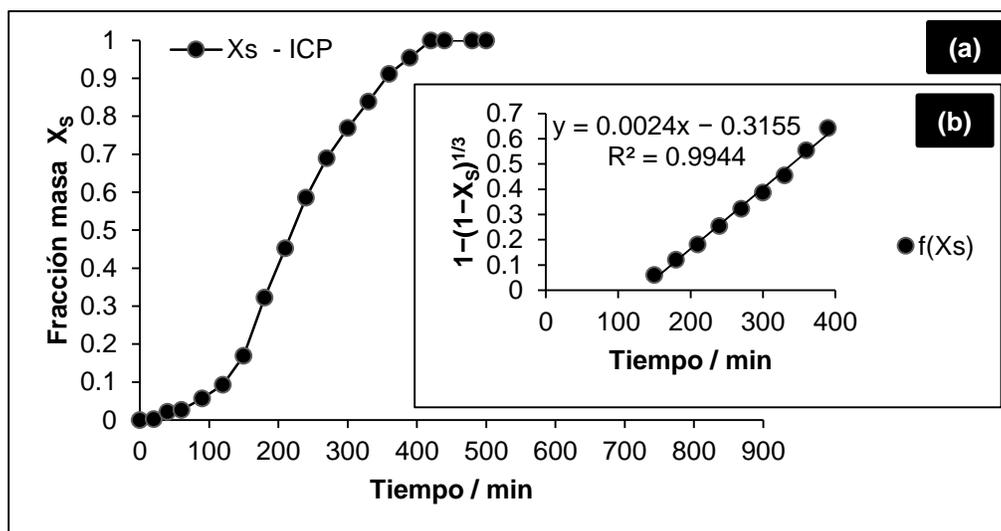


Figura 32. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $0.0142 \text{ mol L}^{-1}$, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 18. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuya concentración es $0.0071 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{CaO} = 0.04 \text{ g L}^{-1}$).

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
30	0.0027	0.0009
60	0.0141	0.0047
90	0.0311	0.0104
120	0.0579	0.0196
150	0.0920	0.0316
180	0.1447	0.0507
210	0.2692	0.0992
240	0.4249	0.1684
270	0.5311	0.2231
300	0.6351	0.2854
330	0.7157	0.3425
360	0.8088	0.4239
390	0.8734	0.4979
420	0.9247	0.5778
450	0.9589	0.6550
480	1	1
510	1	1
540	1	1
570	1	1

T = 303.15 K $d_0 = 38 \mu\text{m}$ pH = 11.12 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 169.8636 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0022 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.995$

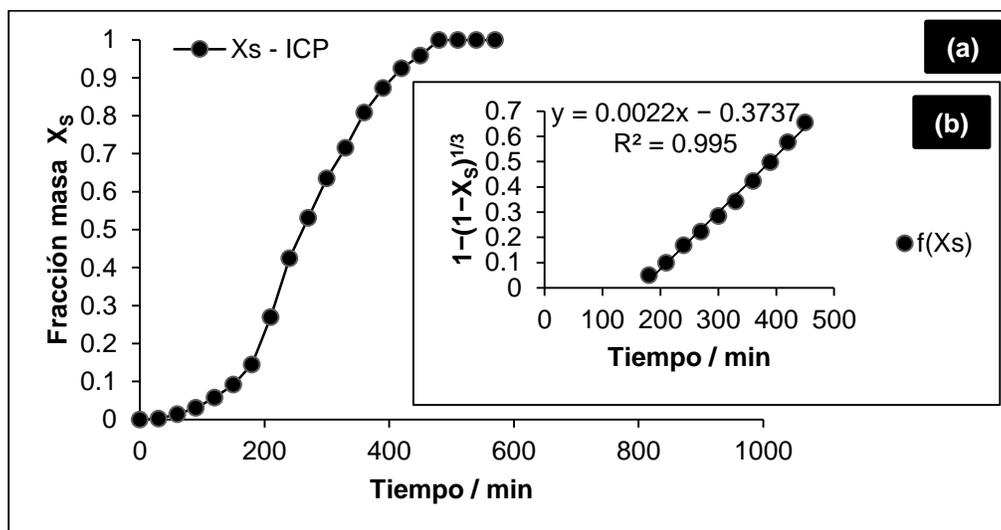


Figura 33. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $0.0071 \text{ mol L}^{-1}$, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

En la figura 34a y 35a están incluidas las curvas de descomposición de los experimentos realizados en este efecto, donde se aprecia que conforme la concentración del medio alcalino (NaOH y Ca(OH)₂) incrementa la reacción de descomposición de jarosita de mercurio finaliza en menor tiempo, también se observa en la figura 34b y 35b las líneas obtenidas de los datos de conversión progresiva de cada experimento, aplicando la expresión de control químico frente al tiempo.

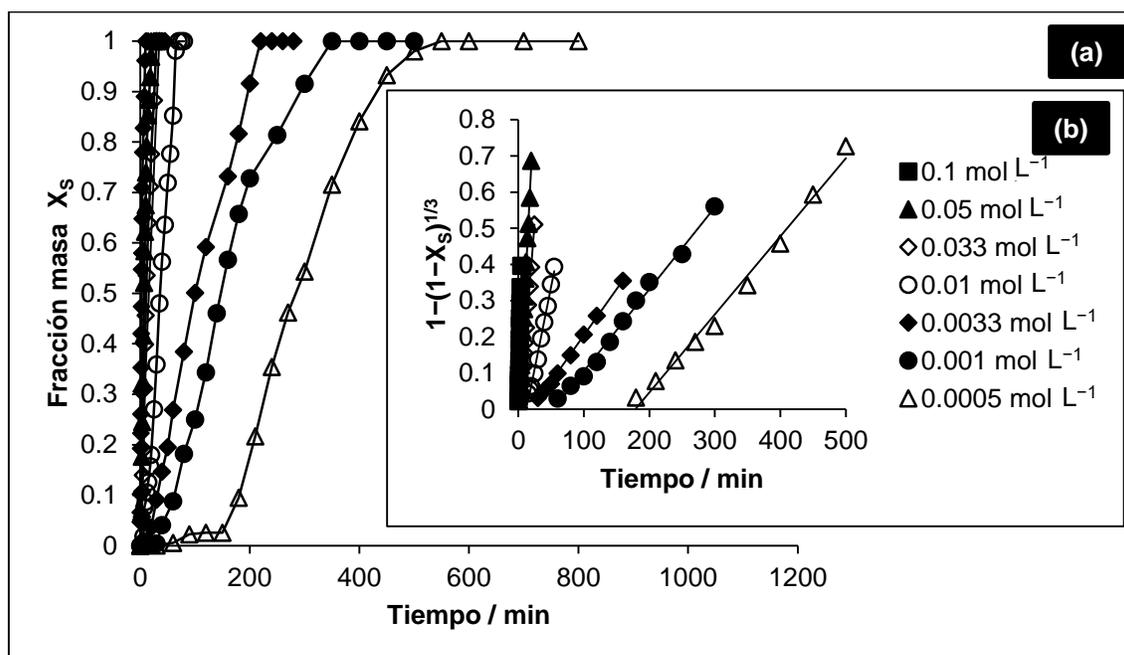


Figura 34. a) Curvas de descomposición para el efecto de concentración, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.

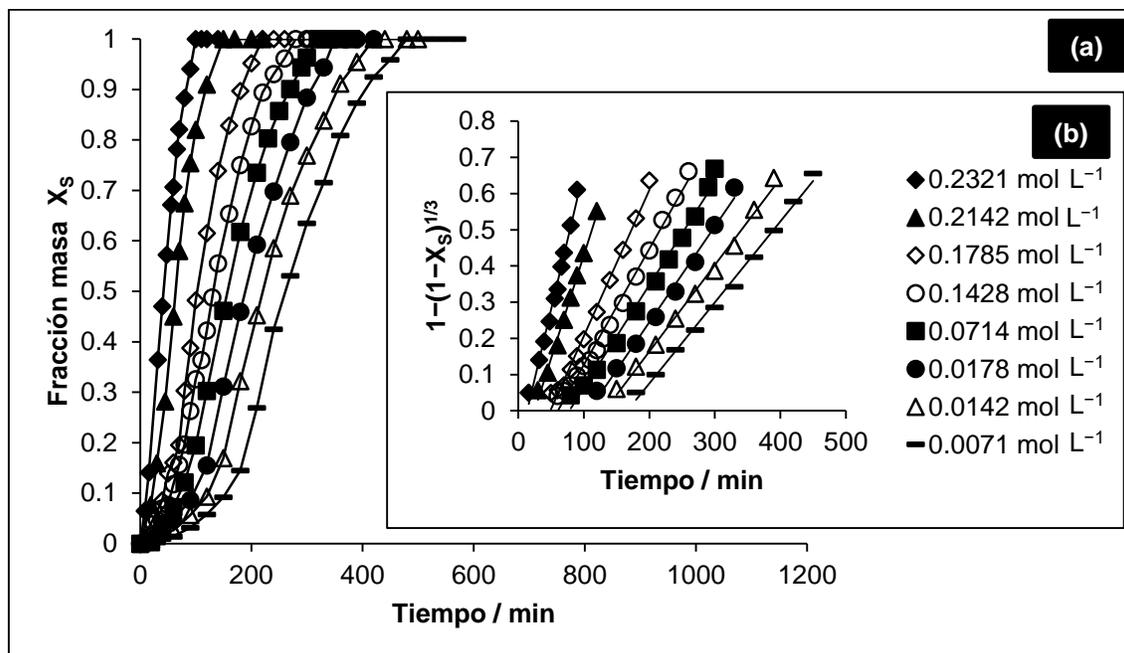


Figura 35. a) Curvas de descomposición para el efecto de concentración, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 .

En la tabla 19 se muestran los datos obtenidos de cada experimento, donde fue variada la concentración, indicando que conforme es reducida la concentración del medio alcalino la constante de velocidad experimental disminuye, al igual que el pH de la solución y la concentración de OH^- , mientras que el tiempo de inducción incrementa.

Tabla 19. Efecto concentración de NaOH y Ca(OH)_2 en la descomposición de jarosita de mercurio ($T = 303.15 \text{ K}$, $pK_w = 13.836$, Velocidad de agitación = 500 min^{-1} , $d_0 = 38 \mu\text{m}$).

Medio alcalino	Concentración mol L ⁻¹	pH	$[\text{OH}^-]$ mol L ⁻¹	k_{exp} min ⁻¹	t_{ind} min	$\log [\text{OH}^-]$	$\log k_{\text{exp}}$	$\log (1/t_{\text{ind}})$
NaOH	0.1	13.16	0.2108	0.0887	0.3156	-0.676	-1.052	0.500
	0.05	12.7	0.0731	0.0362	1.3038	-1.136	-1.441	-0.115
	0.033	12.44	0.0401	0.0227	2.4933	-1.396	-1.643	-0.396
	0.01	12.11	0.0187	0.009	12.5444	-1.726	-2.045	-1.098
	0.0033	11.59	0.0057	0.0025	20.44	-2.246	-2.602	-1.310
	0.001	10.85	0.0010	0.0023	52.5217	-2.986	-2.638	-1.720
	0.0005	9.88	0.0001	0.0022	175.7273	-3.956	-2.657	-2.244
Ca(OH)_2	0.2321	12.77	0.0859	0.0077	13.5194	-1.066	-2.113	-1.130
	0.2142	12.53	0.0494	0.0057	24.8070	-1.306	-2.244	-1.394
	0.1785	12.28	0.0277	0.004	49.2	-1.556	-2.397	-1.691
	0.1428	12.13	0.0197	0.0032	60.3437	-1.706	-2.494	-1.780
	0.0714	11.85	0.0103	0.0028	78.9285	-1.986	-2.552	-1.897
	0.0178	11.56	0.0053	0.0026	109.2692	-2.276	-2.585	-2.038
	0.0142	11.35	0.0033	0.0024	131.4583	-2.486	-2.619	-2.118
0.0071	11.12	0.0019	0.0022	169.8636	-2.716	-2.657	-2.230	

Con el efecto concentración fue determinado experimentalmente el orden de reacción, aplicando logaritmos a la ecuación 3 dando como resultado la ecuación 4:

$$\log k_{exp} = \log \frac{V_m k_q}{r_0} + n \log C_A \quad (4)$$

Esta ecuación tiene la forma general de una línea recta, donde la representación gráfica del periodo de conversión progresiva se observa en la figura 36, el $\log C_A$ de OH^- con respecto al $\log k_{exp}$ obteniendo una línea recta cuya pendiente (m) es el valor del orden de reacción (n) [101] con respecto a la variación de la concentración de la solución de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para este periodo se obtuvieron dos pendientes, cuando la $[\text{OH}^-]$ es mayor a $0.0057 \text{ mol L}^{-1}$ y $0.0197 \text{ mol L}^{-1}$ para el medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ respectivamente, el orden de reacción correspondiente es de 0.99 y 0.59, indicando que en medio NaOH la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del medio de reacción, mientras que en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la velocidad de reacción no depende tanto del medio sino de otros factores como puede ser temperatura y velocidad de agitación. Cuando es menor a las concentraciones previamente mencionadas de acuerdo al medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ el orden de reacción es 0 y 0.15, indicando que la velocidad de reacción no depende a bajas concentraciones del medio debido a la insuficiencia de hidroxilos para mantener el progreso de la reacción.

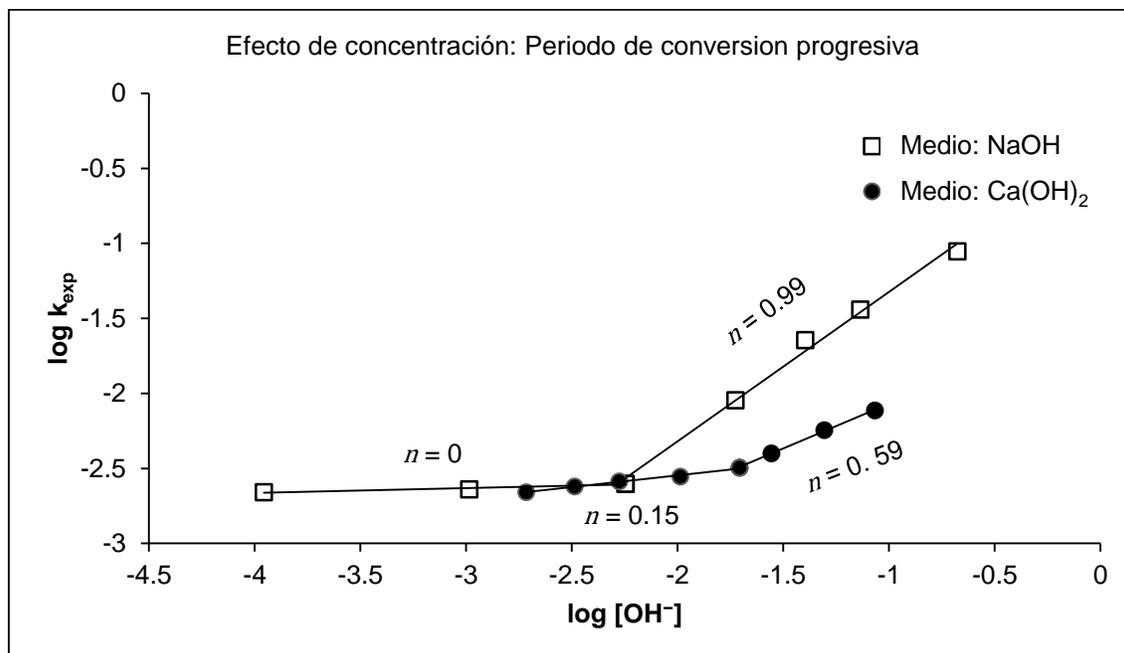


Figura 36. Evaluación del efecto concentración ($\log C_A$ de OH^- con respecto al $\log k_{exp}$) para determinar el orden de reacción del periodo de conversión progresiva.

En la figura 37a se observa que al incrementar la concentración de OH^- el tiempo de inducción tiende a 0 en NaOH y disminuye en $Ca(OH)_2$, indicando que la reacción química avanza con más rapidez si se aumenta la concentración del medio alcalino, conjuntamente se evaluó la dependencia del tiempo de inducción con respecto a la concentración de OH^- para obtener el orden de reacción del periodo de inducción, graficando el $\log C_A$ de OH^- frente al $\log (1/t_{ind})$ (figura 37b) fueron obtenidas dos pendientes; cuando la $[OH^-]$ es menor a $0.0187 \text{ mol L}^{-1}$ y $0.0197 \text{ mol L}^{-1}$ para el medio NaOH y $Ca(OH)_2$ respectivamente, el orden de reacción es 0.52 y 0.44 por lo que se considera que la velocidad de reacción tiene una dependencia mínima de la concentración del medio, sin embargo, para concentraciones de $[OH^-]$ mayores a $0.0187 \text{ mol L}^{-1}$ y $0.0197 \text{ mol L}^{-1}$ correspondientes al medio NaOH y $Ca(OH)_2$ el orden de reacción es 1.48 y 1.04 indicando que la velocidad de reacción depende significativamente de la concentración del medio alcalino.

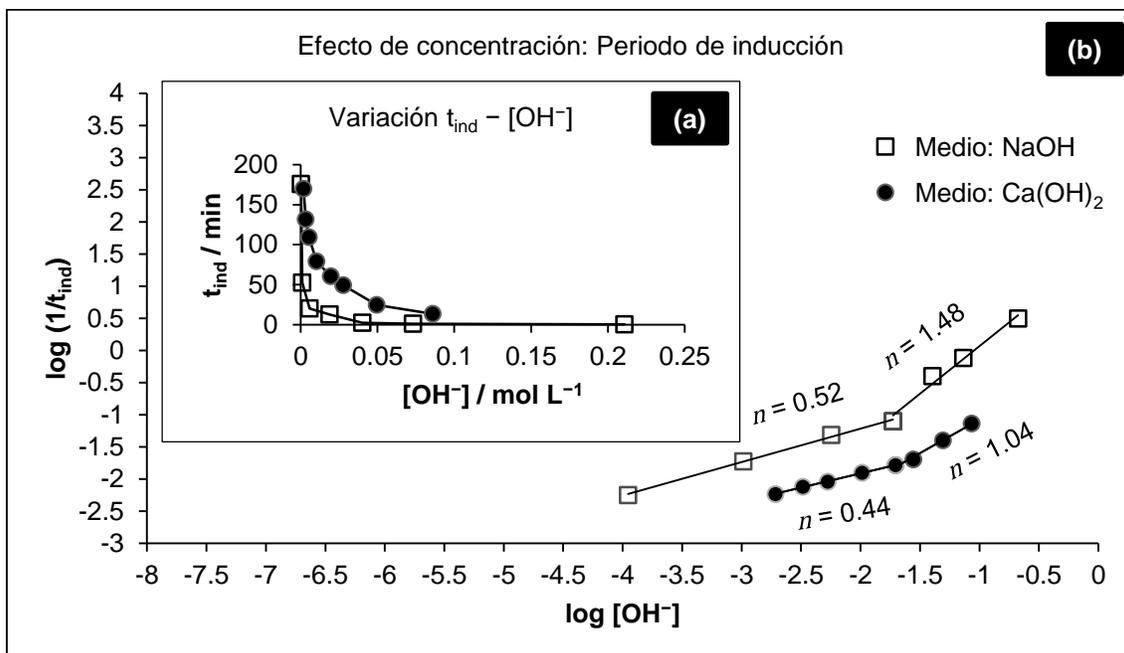


Figura 37. a) Variación de la concentración de OH⁻ con respecto al tiempo de inducción, b) Representación gráfica del efecto concentración para obtener el orden de reacción en el periodo de inducción.

El orden de reacción es mayor en el periodo de inducción con respecto al periodo de conversión progresiva en ambos medios alcalinos, debido a que en esta etapa se crean puntos activos para que inicie la reacción, requiriendo de gran concentración de OH⁻, una vez concluido el periodo de inducción se inicia el periodo de conversión progresiva a través del desplazamiento del frente de reacción.

4.3.2 Efecto de temperatura en la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂

Los resultados experimentales de la descomposición de jarosita de mercurio obtenidos, variando la temperatura del medio de reacción se muestran en las tablas 20–27 y 28–35 para el medio NaOH y Ca(OH)₂ respectivamente, presentando en la parte inferior las condiciones experimentales, asimismo, los datos determinados a través de la regresión lineal. Para ambos medios alcalinos la representación gráfica de la fracción masa de azufre liberado en la solución frente al tiempo de reacción se observan en las figuras 38a–53a, de igual forma se muestra la evaluación de los datos de conversión progresiva (marcados en la columna del tiempo con letra negrita en cada tabla) aplicando la ecuación correspondiente al control químico frente al tiempo en las figuras 38b–53b.

Tabla 20. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 298.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
1	4.7×10^{-5}	1.5×10^{-5}
2	9.3×10^{-5}	3.1×10^{-5}
3	0.0364	0.0122
4	0.1263	0.0440
5	0.1938	0.0693
6	0.2615	0.0961
7	0.2951	0.1100
8	0.3425	0.1304
10	0.4112	0.1618
11	0.4510	0.1812
12	0.5137	0.2136
14	0.5872	0.2554
16	0.6543	0.2982
18	0.7149	0.3418
20	0.7691	0.3865
25	0.8920	0.5238
30	0.9395	0.6075
35	1	1
40	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ d_o = 38 μm pH = 12.75 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
t_{ind} = 2.1415 min k_{exp} = 0.0219 min⁻¹ R² = 0.997

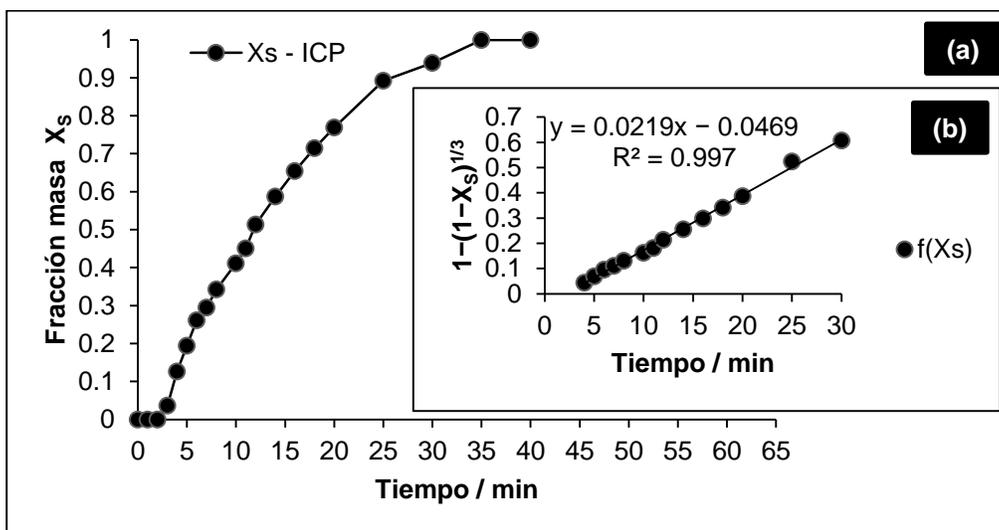


Figura 38. Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 298.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 21. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 303.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
1	0.0018	0.0006
2	0.0660	0.0225
3	0.1763	0.0626
4	0.2451	0.0895
5	0.3243	0.1225
6	0.4169	0.1645
7	0.5207	0.2174
8	0.5835	0.2532
9	0.6225	0.2773
10	0.6745	0.3121
11	0.7392	0.3611
12	0.7919	0.4074
14	0.8532	0.4725
16	0.8839	0.5121
18	0.9285	0.5849
20	0.9692	0.6866
25	1	1
30	1	1
35	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ d₀ = 38 μm pH = 12.7 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 t_{ind} = 1.3038 min k_{exp} = 0.0362 min⁻¹ R² = 0.9964

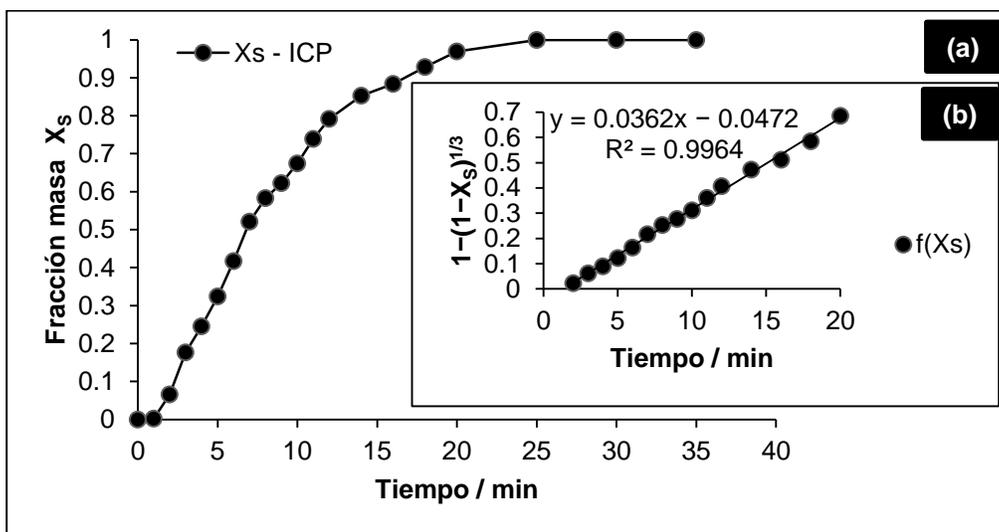


Figura 39. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 303.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 22. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 308.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
0.5	0.0193	0.0064
1	0.0879	0.0302
1.5	0.1273	0.0443
2	0.1737	0.0616
2.5	0.2266	0.0820
3	0.2887	0.1073
4	0.3565	0.1366
5	0.4669	0.1892
6	0.5622	0.2406
7	0.6604	0.3023
8	0.7106	0.3385
9	0.7773	0.3939
10	0.8014	0.4165
12	0.8839	0.5122
14	0.9467	0.6237
16	1	1
18	1	1
20	1	1
25	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ d₀ = 38 μm pH = 12.46 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
t_{ind} = 0.7278 min k_{exp} = 0.0463 min⁻¹ R² = 0.9976

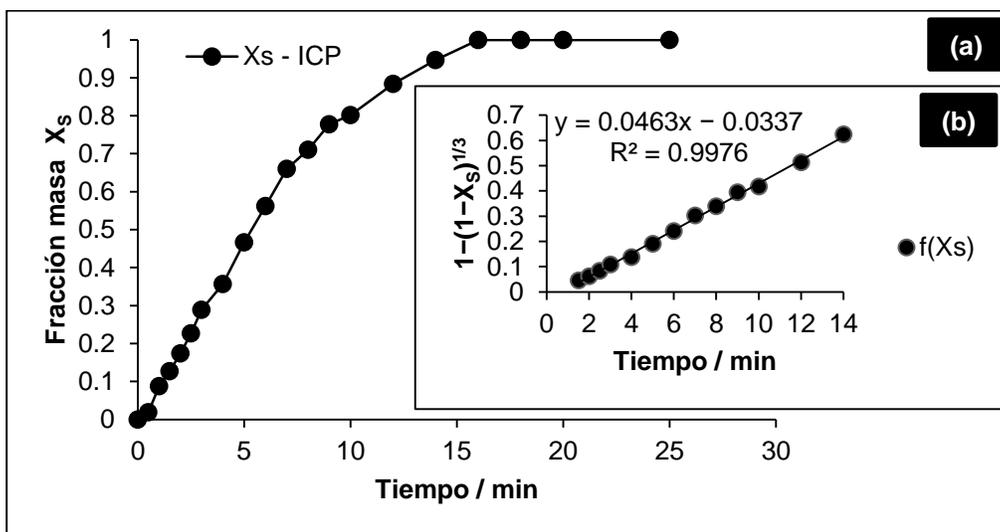


Figura 40. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 308.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 23. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 313.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
0.5	0.0353	0.0119
1	0.1272	0.0443
1.5	0.2094	0.0753
2	0.3218	0.1214
2.5	0.3918	0.1527
3	0.4669	0.1892
4	0.5866	0.2550
5	0.6708	0.3095
6	0.7808	0.3970
7	0.8687	0.4917
8	0.9190	0.5673
9	0.9437	0.6168
10	0.9738	0.7033
12	0.9963	0.8457
14	1	1
16	1	1
18	1	1
20	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ $d_o = 38 \mu\text{m}$ pH = 12.35 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 $t_{\text{ind}} = 0.4508 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0732 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9985$

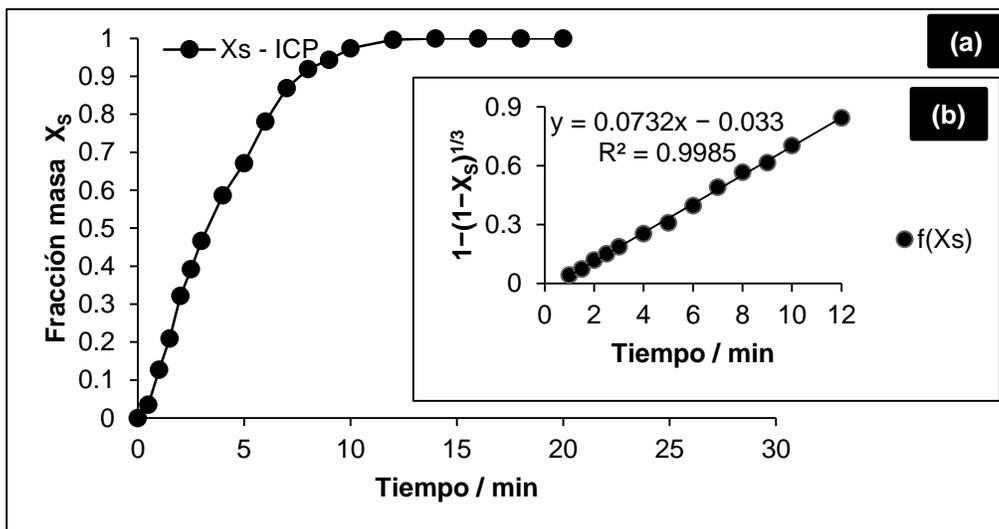


Figura 41. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 313.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 24. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 318.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
0.5	0.0543	0.0184
1	0.1729	0.0613
1.5	0.3135	0.1178
2	0.4345	0.1730
2.5	0.5103	0.2118
3	0.5923	0.2584
4	0.7328	0.3559
5	0.8291	0.4450
6	0.9062	0.5457
7	1	1
8	1	1
9	1	1
10	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ d₀ = 38 μm pH = 12.2 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
t_{ind} = 0.2754 min k_{exp} = 0.0951 min⁻¹ R² = 0.9992

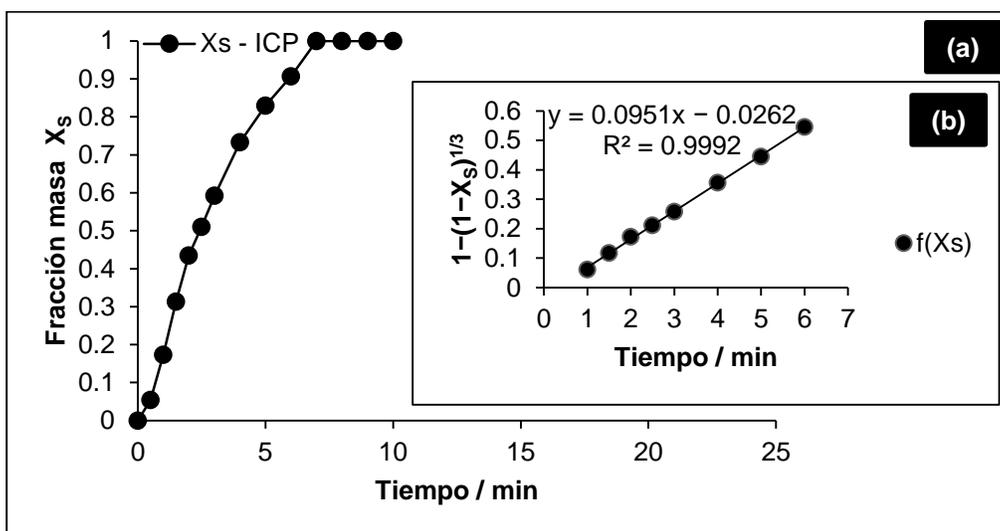


Figura 42. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 318.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 25. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 323.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
0.25	0.0271	0.0091
0.5	0.0713	0.0243
0.75	0.1754	0.0622
1	0.2998	0.1120
1.25	0.3771	0.1459
1.5	0.4601	0.1857
1.75	0.5373	0.2265
2	0.6184	0.2746
2.25	0.6590	0.3014
2.5	0.7056	0.3347
2.75	0.7481	0.3684
3	0.7791	0.3955
3.5	0.8581	0.4784
4	0.8971	0.5314
5	0.9757	0.7105
6	1	1
8	1	1
10	1	1
12	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ $d_0 = 38 \mu\text{m}$ pH = 12.13 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 $t_{\text{ind}} = 0.1612 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.1414 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9966$

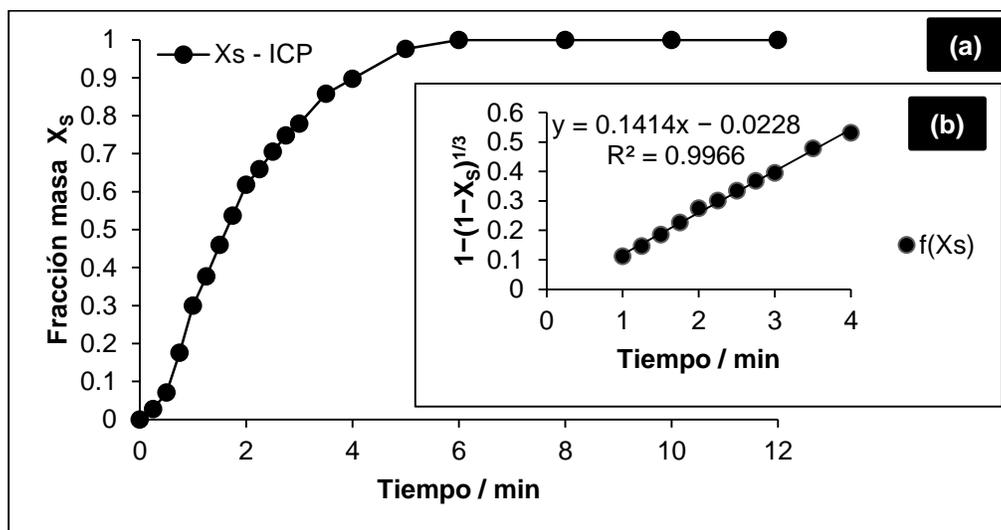


Figura 43. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 323.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 26. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 328.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
0.25	0.1100	0.0381
0.5	0.2356	0.0856
0.75	0.3580	0.1373
1	0.4449	0.1781
1.25	0.5295	0.2222
1.5	0.6019	0.2643
1.75	0.6652	0.3056
2	0.7305	0.3541
2.25	0.7944	0.4098
2.5	0.8484	0.4668
2.75	0.8912	0.5227
3	0.9398	0.6082
3.5	1	1
4	1	1
5	1	1
6	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ d₀ = 38 μm pH = 11.96 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
t_{ind} = 0.1069 min k_{exp} = 0.1973 min⁻¹ R² = 0.9923

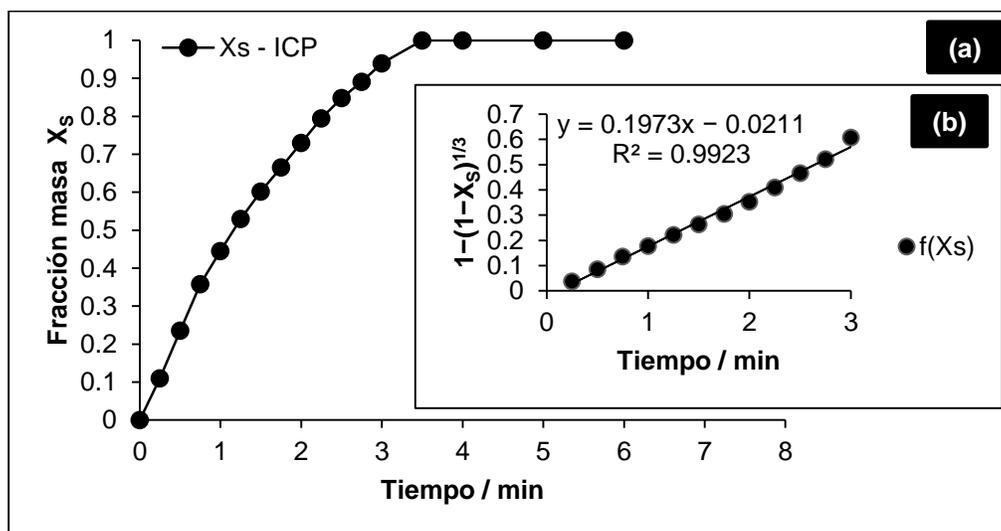


Figura 44. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 328.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 27. Descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 333.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
0.25	0.1632	0.0576
0.5	0.2955	0.1102
0.75	0.4717	0.1916
1	0.5803	0.2512
1.25	0.6761	0.3132
1.5	0.7895	0.4051
1.75	0.9367	0.6014
2	1	1
2.25	1	1
2.5	1	1
2.75	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ d₀ = 38 μm pH = 11.85 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 t_{ind} = 0.0694 min k_{exp} = 0.275 min⁻¹ R² = 0.9947

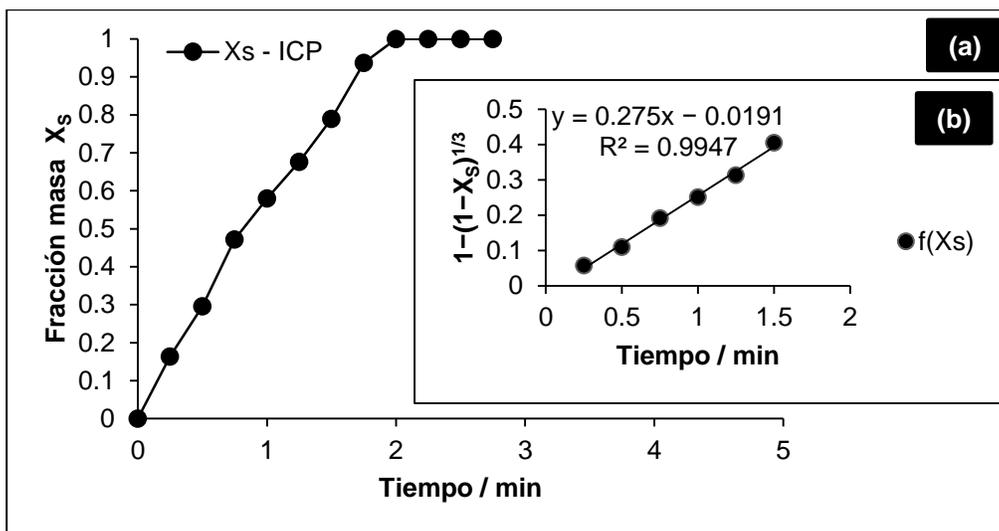


Figura 45. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH a una temperatura de 333.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 28. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 298.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
10	0.0129	0.0043
20	0.0214	0.0071
30	0.0381	0.0128
40	0.0566	0.0192
50	0.0685	0.0233
60	0.0821	0.0281
70	0.1422	0.0498
80	0.1890	0.0674
100	0.2923	0.1088
120	0.4543	0.1828
140	0.5543	0.2361
160	0.6962	0.3277
180	0.7871	0.4029
200	0.8608	0.4817
220	0.9046	0.5432
240	0.9509	0.6339
260	0.9777	0.7186
280	1	1
300	1	1
320	1	1
340	1	1

$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ $d_0 = 38 \mu\text{m}$ $\text{pH} = 12.65$ Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 65.1666 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0036 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9935$

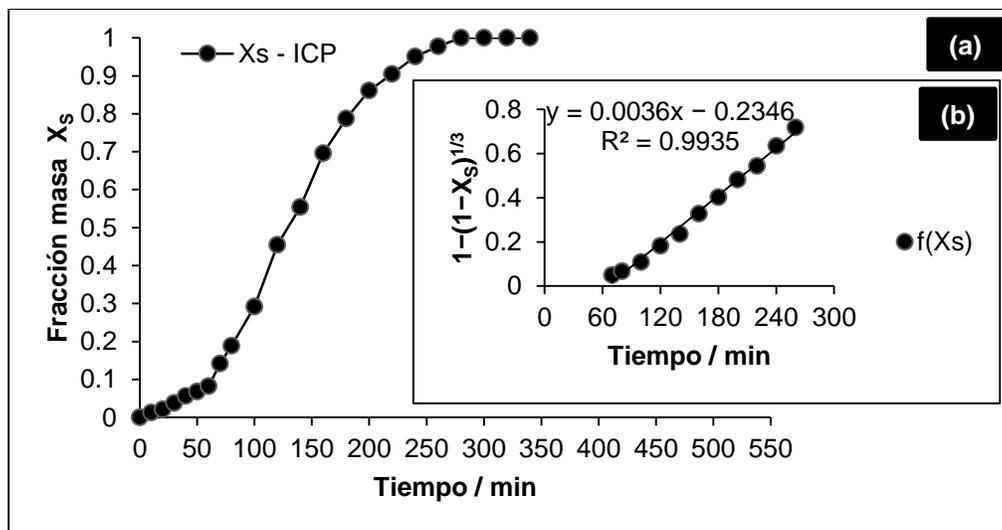


Figura 46. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 298.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 29. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 303.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
20	0.0402	0.0135
40	0.0856	0.0294
50	0.1394	0.0488
60	0.1605	0.0566
70	0.1955	0.0699
80	0.3031	0.1134
90	0.3877	0.1508
100	0.4825	0.1971
120	0.6154	0.2728
140	0.7391	0.3610
160	0.8283	0.4442
180	0.8970	0.5313
200	0.9518	0.6361
220	1	1
240	1	1
260	1	1
300	1	1

[$\text{Ca}(\text{OH})_2$] = 0.1785 mol L⁻¹ d₀ = 38 μm pH = 12.28 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
t_{ind} = 49.2 min k_{exp} = 0.004 min⁻¹ R² = 0.9911

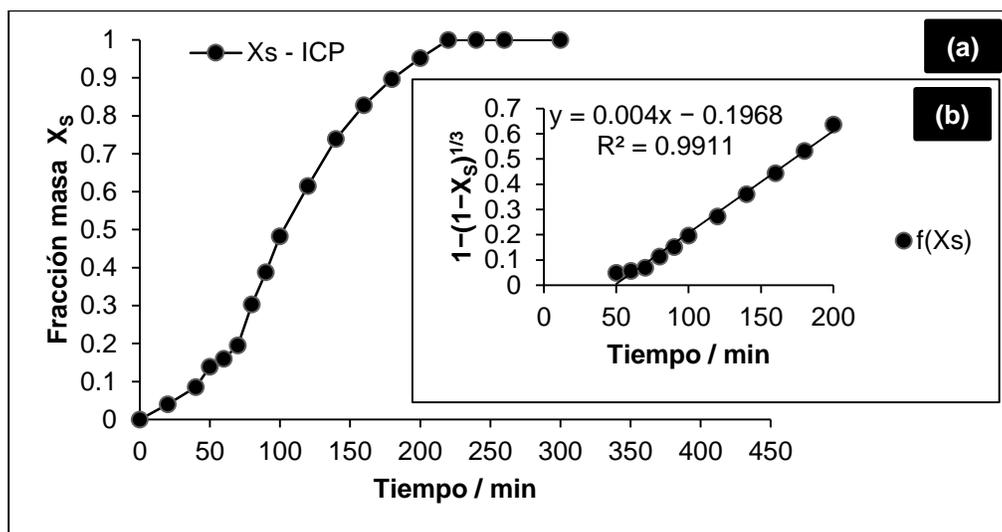


Figura 47. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 303.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 30. Descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 a una temperatura de 308.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
20	0.0755	0.0258
40	0.1444	0.0506
50	0.2395	0.0872
60	0.3903	0.1520
70	0.4885	0.2002
80	0.6161	0.2732
90	0.6966	0.3281
100	0.7666	0.3843
120	0.8674	0.4900
140	0.9450	0.6198
160	1	1
180	1	1
200	1	1
240	1	1

[Ca(OH)_2] = 0.1785 mol L⁻¹ d₀ = 38 μm pH = 12.19 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 t_{ind} = 33.0862 min k_{exp} = 0.0058 min⁻¹ R² = 0.9983

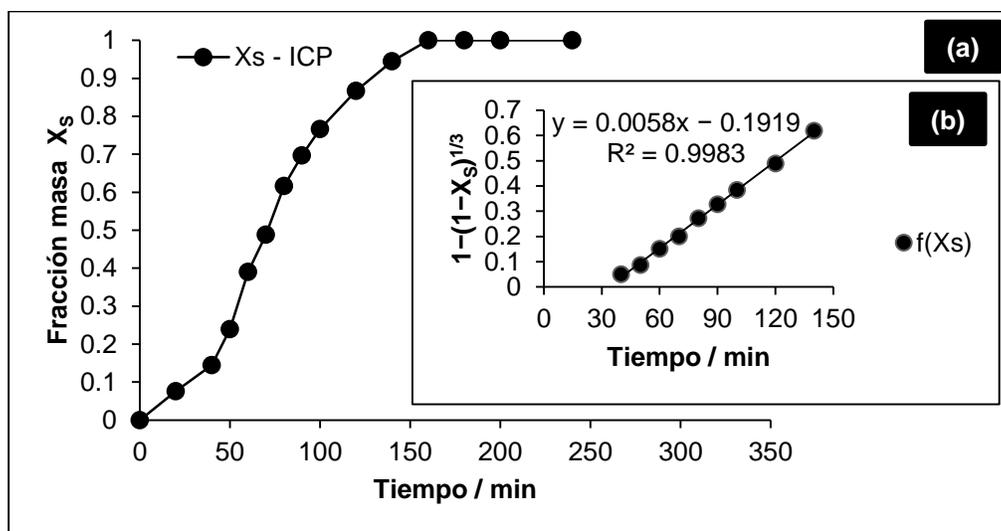


Figura 48. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 a una temperatura de 308.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 31. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 313.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
10	0.0710	0.0242
25	0.1829	0.0651
35	0.3452	0.1316
45	0.4582	0.1848
55	0.5922	0.2584
65	0.7000	0.3306
75	0.7938	0.4092
85	0.8696	0.4930
105	1	1
135	1	1
165	1	1
175	1	1

[$\text{Ca}(\text{OH})_2$] = 0.1785 mol L⁻¹ $d_0 = 38 \mu\text{m}$ pH = 12 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 $t_{\text{ind}} = 17.2253 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0071 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9958$

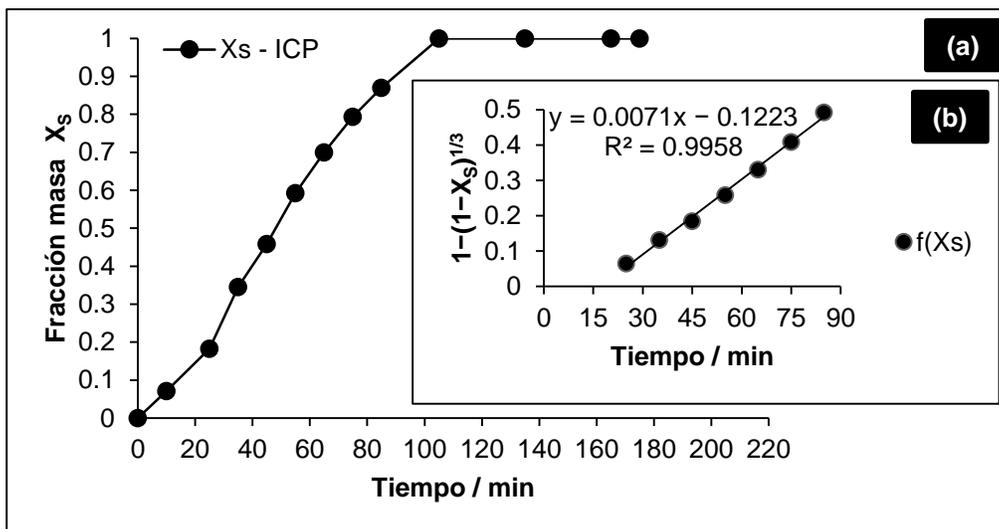


Figura 49. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 313.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 32. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 318.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
10	0.1004	0.0346
15	0.1617	0.0571
20	0.2763	0.1022
25	0.3807	0.1476
30	0.5005	0.2066
35	0.5886	0.2562
40	0.6633	0.3043
45	0.7301	0.3538
50	0.8047	0.4198
60	0.9119	0.5551
70	1	1
80	1	1
85	1	1
95	1	1

$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ $d_0 = 38 \mu\text{m}$ $\text{pH} = 11.9$ Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 9.6057 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0104 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.99$

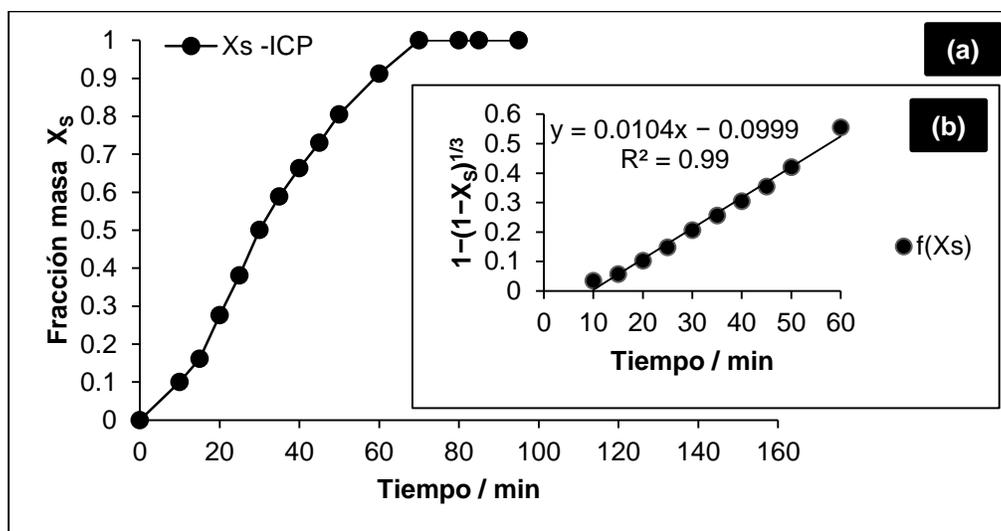


Figura 50. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 318.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 33. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 323.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
3	0.0493	0.0167
6	0.0840	0.0288
9	0.1479	0.0519
12	0.2127	0.0766
15	0.3285	0.1243
18	0.4283	0.1700
21	0.5483	0.2327
24	0.6467	0.2931
27	0.6928	0.3252
30	0.7471	0.3676
35	0.8449	0.4628
40	0.9192	0.5678
45	1	1
50	1	1
55	1	1
65	1	1

[$\text{Ca}(\text{OH})_2$] = 0.1785 mol L⁻¹ d₀ = 38 μm pH = 11.83 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
t_{ind} = 7.125 min k_{exp} = 0.0168 min⁻¹ R² = 0.9947

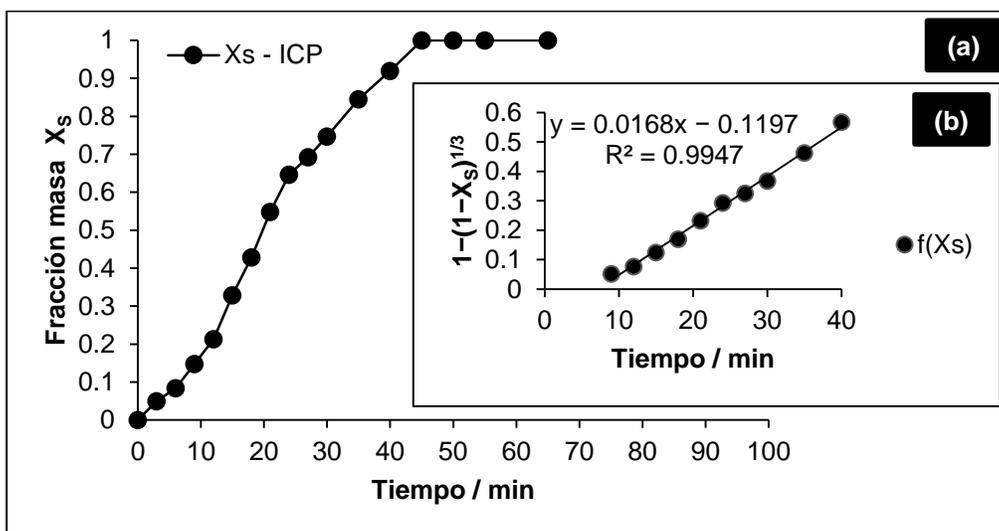


Figura 51. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 323.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 34. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 328.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
2	0.0488	0.0165
4	0.0935	0.0322
6	0.1288	0.0449
8	0.2435	0.0888
10	0.3197	0.1205
12	0.4071	0.1599
15	0.5172	0.2155
20	0.6781	0.3147
25	0.8137	0.4289
30	0.8987	0.5338
35	0.9484	0.6279
40	1	1
50	1	1
60	1	1
70	1	1

[$\text{Ca}(\text{OH})_2$] = 0.1785 mol L⁻¹ d₀ = 38 μm pH = 11.67 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 t_{ind} = 3.9802 min k_{exp} = 0.0203 min⁻¹ R² = 0.9992

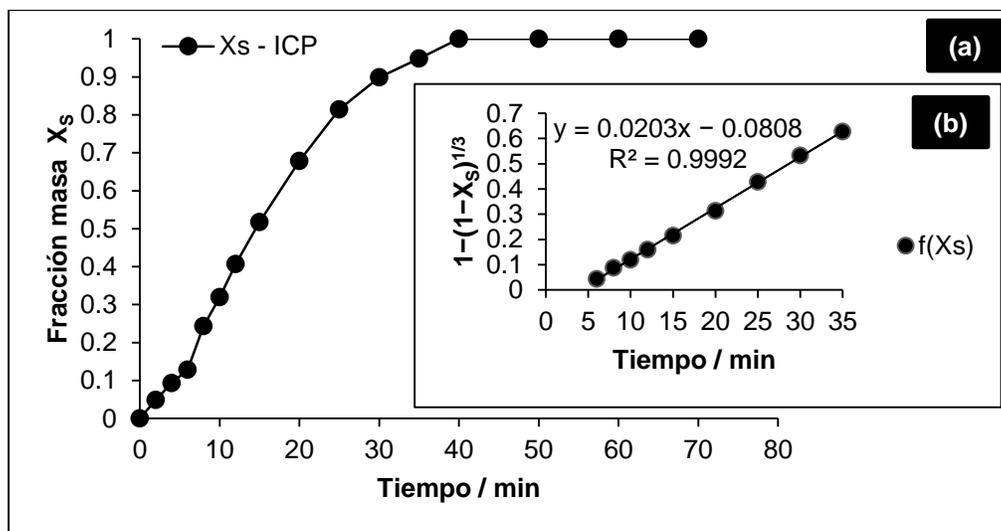


Figura 52. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 328.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp} t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 35. Descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 333.15 K.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
0.5	0.0153	0.0051
1	0.0387	0.0130
1.5	0.0497	0.0168
2	0.0543	0.0184
2.5	0.0755	0.0258
3	0.0968	0.0333
4	0.1211	0.0421
5	0.1615	0.0570
6	0.2249	0.0814
8	0.3103	0.1165
10	0.4257	0.1687
12	0.5008	0.2067
16	0.6901	0.3233
20	0.8296	0.4456
25	1	1
30	1	1
35	1	1
40	1	1

$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ $d_0 = 38 \mu\text{m}$ $\text{pH} = 11.48$ Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 2.936 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.025 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9913$

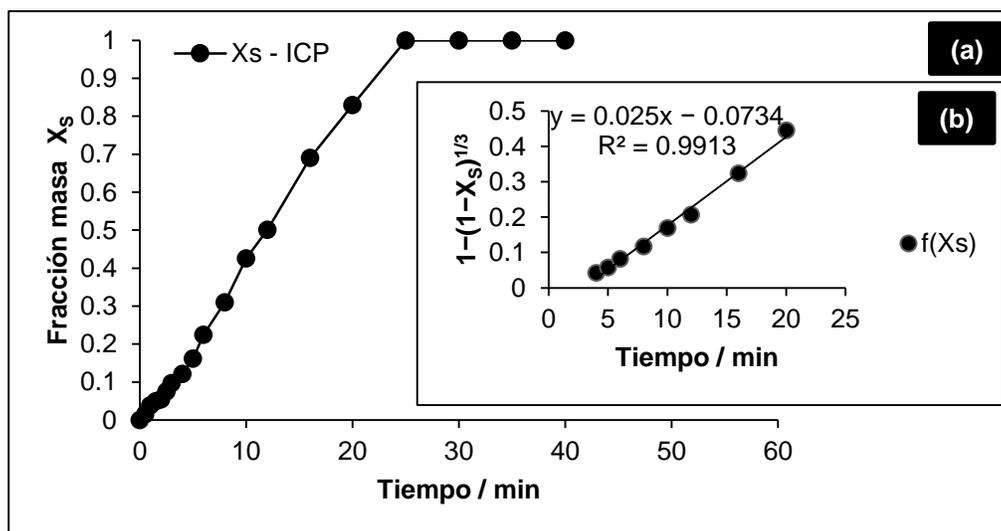


Figura 53. a) Curva de descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 333.15 K, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Las curvas de descomposición de los experimentos realizados variando la temperatura del medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se muestran en las figuras 54a y 55a respectivamente, donde se observa que están conformadas por un periodo de inducción seguido de un periodo de conversión progresiva concluyendo la descomposición en el periodo de estabilización, también se aprecia que conforme se eleva la temperatura del medio alcalino las reacciones de descomposición de jarosita de mercurio finalizan en menor tiempo, mientras que en las figuras 54b y 55b correspondiente al medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se aprecia que la expresión de control químico se ajusta a los datos del periodo de conversión progresiva de cada experimento mostrando un comportamiento lineal.

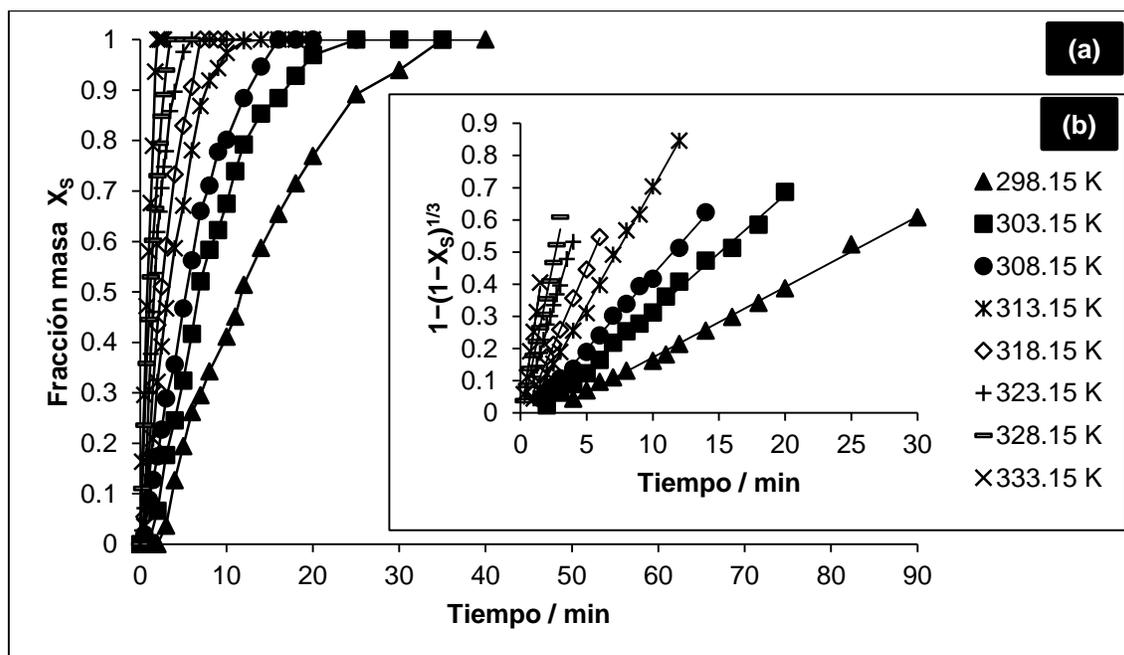


Figura 54. a) Curvas de descomposición para el efecto temperatura, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.

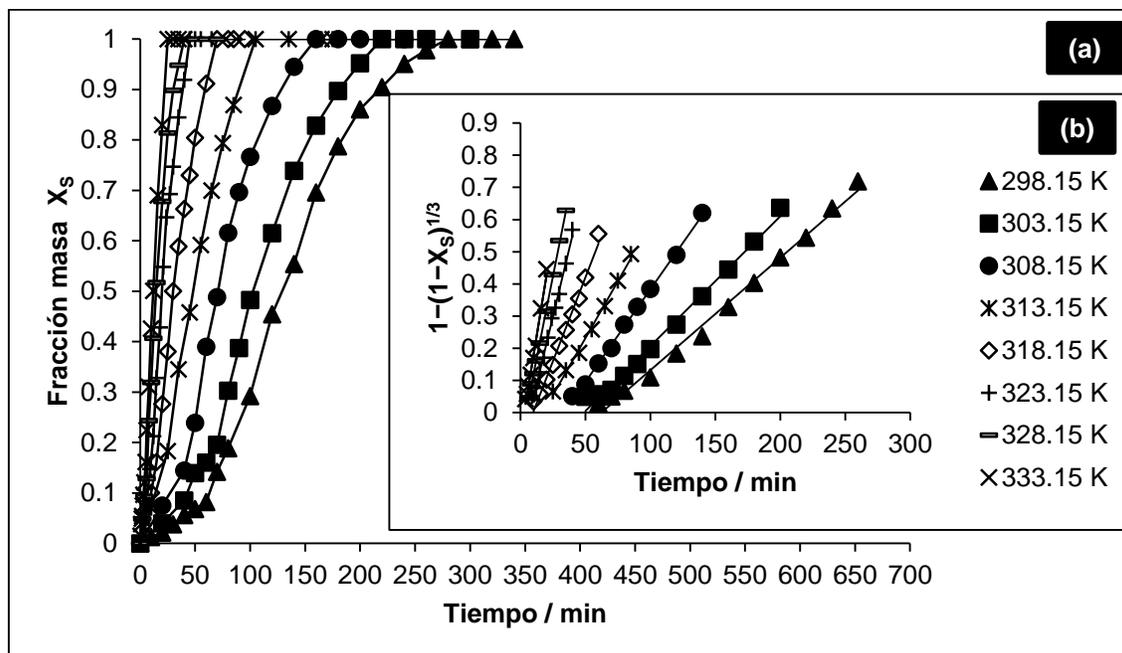


Figura 55. a) Curvas de descomposición para el efecto temperatura, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Los datos obtenidos de cada experimento realizados a diferentes temperaturas se presentan en la tabla 36, expresando que al incrementar la temperatura, disminuye el pH de la solución de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al igual que el tiempo de inducción y aumenta la k_{exp} , indicando que la velocidad de reacción avanza con mayor rapidez, con base a estos datos fue determinada la energía mínima que se requiere para iniciar una reacción química denominada energía de activación [99], evaluando la dependencia de la constante de velocidad exponencialmente con respecto a la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius [100, 101]:

$$k_q = Ae^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Donde k_q es la constante química de velocidad, A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación de la reacción, R es la constante de los gases ideales ($0.0083145 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura (Kelvin), sin embargo, debido a que varía el pH en función de la temperatura y en consecuencia la constante de ionización del agua modifica la concentración de OH^- , esta dependencia se

considera y se define una constante experimental independiente de la concentración de OH^- con la ecuación 3 por la relación $k_{exp}/[\text{OH}^-]^n = V_m k_q / r_0$ [95] donde n es el orden de reacción previamente obtenido en el efecto de concentración de 0.99 cuando la $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ y de 0.59 cuando la $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.1785 \text{ mol L}^{-1}$, sustituyendo y aplicando logaritmos neperianos en ambos miembros de la ecuación 5, se obtiene la ecuación 6:

$$\ln \frac{k_{exp}}{[\text{OH}^-]^n} = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

Tabla 36. Efecto temperatura para la descomposición de jarosita de mercurio en medio alcalino ($[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ con $n = 0.99$ y $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ con $n = 0.59$, Velocidad de agitación = 500 min^{-1} , $d_0 = 38 \mu\text{m}$).

Medio alcalino	Temperatura K	$-\log k_w$	pH	$[\text{OH}^-]$ mol L ⁻¹	k_{exp} min ⁻¹	t_{ind} min	1/T K ⁻¹	$\ln(k_{exp}/[\text{OH}^-]^n)$	$\ln(1/t_{ind})$
NaOH	298.15	13.995	12.75	0.0568	0.0219	2.1415	0.00335	-0.9671	-0.7615
	303.15	13.836	12.7	0.0731	0.0362	1.3038	0.00329	-0.7144	-0.2653
	308.15	13.685	12.46	0.0595	0.0463	0.7278	0.00324	-0.2643	0.3176
	313.15	13.542	12.35	0.0642	0.0732	0.4508	0.00319	0.1180	0.7966
	318.15	13.405	12.2	0.0623	0.0951	0.2754	0.00314	0.4095	1.2891
	323.15	13.275	12.13	0.0716	0.1414	0.1612	0.00309	0.6686	1.8248
	328.15	13.152	11.96	0.0642	0.1973	0.1069	0.00304	1.1095	2.2354
	333.15	13.034	11.85	0.0654	0.275	0.0694	0.00300	1.4232	2.6670
Ca(OH) ₂	298.15	13.995	12.65	0.0451	0.0036	65.1666	0.00335	-3.7794	-4.1769
	303.15	13.836	12.28	0.0277	0.004	49.2	0.00329	-3.3843	-3.8958
	308.15	13.685	12.19	0.0319	0.0058	33.0862	0.00324	-3.0965	-3.4991
	313.15	13.542	12	0.0287	0.0071	17.2253	0.00319	-2.8297	-2.8463
	318.15	13.405	11.9	0.0312	0.0104	9.6057	0.00314	-2.4988	-2.2623
	323.15	13.275	11.83	0.0358	0.0168	7.125	0.00309	-2.1016	-1.9636
	328.15	13.152	11.67	0.0329	0.0203	3.9802	0.00304	-1.8616	-1.3813
	333.15	13.034	11.48	0.0279	0.025	2.936	0.00300	-1.5544	-1.0770

En la Figura 56 se muestra gráficamente la ecuación de Arrhenius para el periodo de conversión progresiva, representando $1/T$ frente al $\ln k_{exp}/[\text{OH}^-]^n$ obteniendo una línea recta cuya pendiente (m) es igual a $-E_a/R$ expresión que permite calcular la energía de activación [99–101], resultando de $56.917 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $52.124 \text{ kJ mol}^{-1}$ correspondientes al medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El factor de frecuencia de colisiones (A) que conduce a la reacción se determinó aplicando antilogaritmo al $\ln A = 21.938$ para el medio NaOH y al $\ln A = 17.249$ en la descomposición del medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obteniendo un valor de 3.36×10^9 y 3.09×10^7 respectivamente.

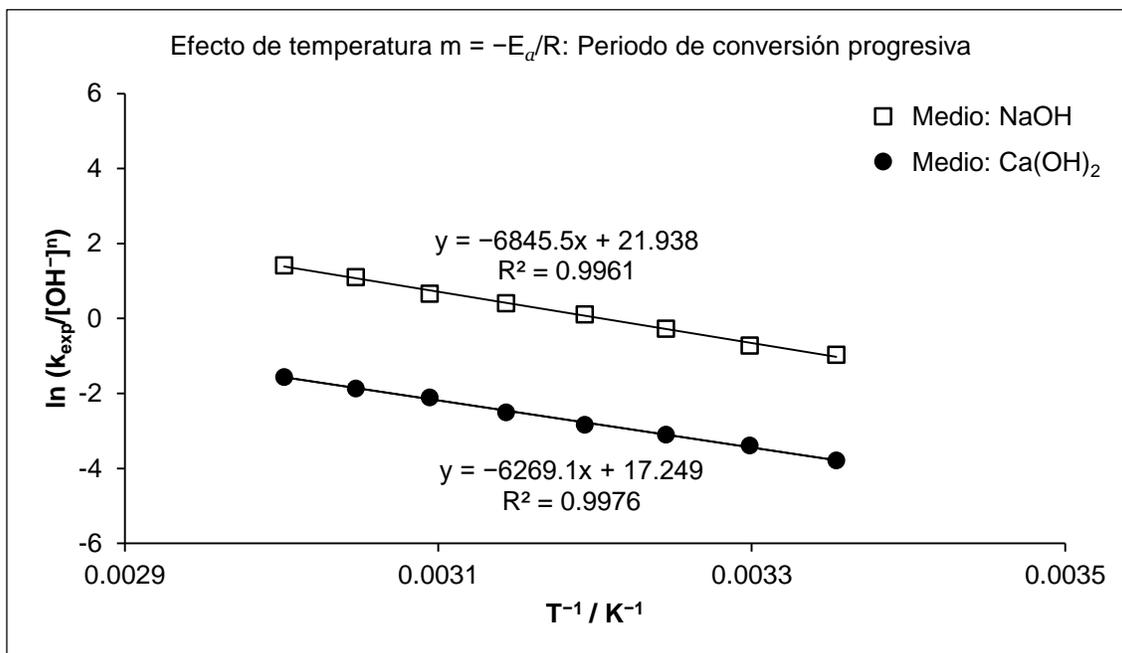


Figura 56. Evaluación de la energía de activación correspondiente a la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el periodo de conversión progresiva.

En la figura 57a se observa que conforme incrementa la temperatura el tiempo de inducción disminuye particularmente en el medio NaOH los tiempos de inducción son menores cuya tendencia es aproximadamente 0, indicando que la velocidad de reacción avanza con mayor rapidez. Considerando estos datos fue determinada la energía de activación dando como resultado $81.715 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el medio NaOH y en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de $77.580 \text{ kJ mol}^{-1}$; también se calculó el respectivo factor de frecuencia el cual fue de 9.54×10^{13} y 5.12×10^{11} respectivamente para el periodo de inducción, graficando $1/T$ frente al $\ln(1/t_{ind})$, como se observa en la figura 57b.

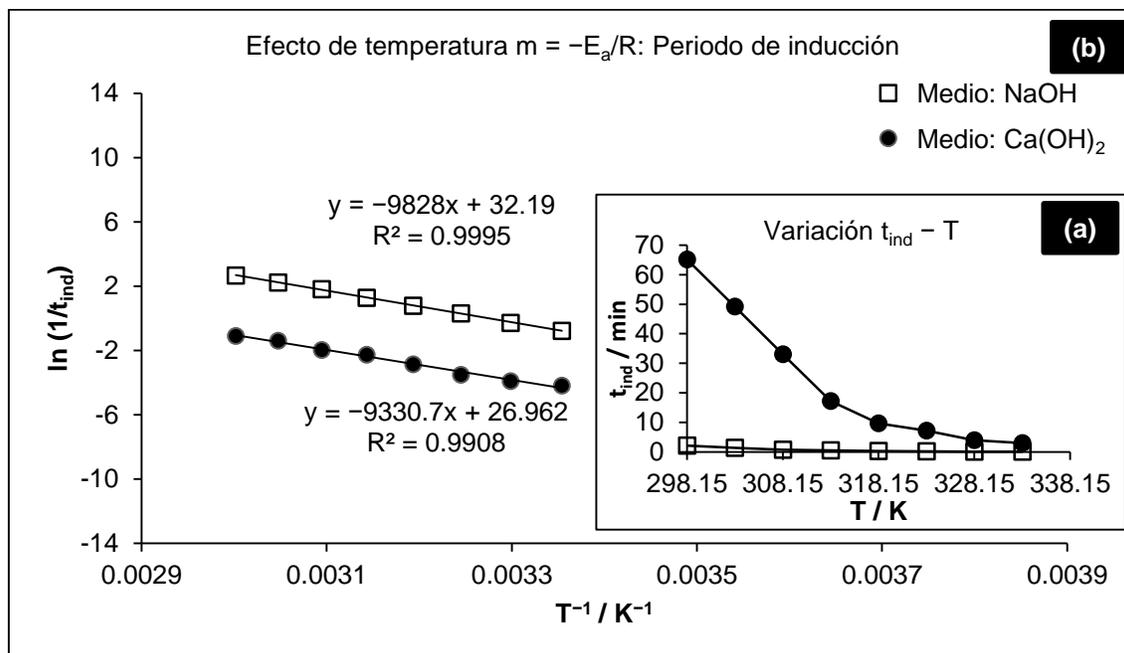


Figura 57. a) Variación de la temperatura con respecto al tiempo de inducción, b) Representación gráfica del efecto de temperatura para obtener la energía de activación en el periodo de inducción.

El factor de frecuencia y la energía de activación son mayores en el periodo de inducción con respecto al periodo de conversión progresiva, debido a que ocurre el incremento de colisiones con mayor fuerza y frecuencia aumentando la energía, propiciando el progreso de la reacción de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂ en el periodo de conversión progresiva. La determinación de las energías de activación en ambos periodos son superiores a 40 kJ mol⁻¹ confirmando que el proceso de descomposición es controlado por la reacción química [101], validando el estudio previo de naturaleza de reacción.

4.3.3 Efecto de tamaño de partícula en la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂

Los datos experimentales de la descomposición de jarosita de mercurio empleando distintos tamaños de partícula en medio NaOH y Ca(OH)₂ se muestran en las tablas 37–40 y 41–44 respectivamente, incluyendo en la parte inferior las condiciones experimentales y los datos procedentes de la regresión lineal. También se muestran en las figuras 58a–65a la representación gráfica de la fracción masa de azufre liberado en la solución frente al tiempo para ambos medios alcalinos y la evaluación de los datos de conversión progresiva (marcados en la columna del tiempo con letra negrita en cada tabla) aplicando la ecuación correspondiente al control químico frente al tiempo se observan en las figuras 58b–65b.

Tabla 37. Descomposición en medio NaOH empleando un diámetro de partícula de 53 μm de jarosita de mercurio.

Tiempo / min	Fracción masa de X _s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
1	2.6 x10 ⁻⁵	8.6 x10 ⁻⁶
2	0.0114	0.0038
3	0.0865	0.0297
4	0.1307	0.0456
5	0.2247	0.0813
6	0.3103	0.1164
7	0.3546	0.1358
8	0.3917	0.1527
9	0.4393	0.1754
10	0.5009	0.2068
11	0.5208	0.2175
12	0.5744	0.2478
14	0.6666	0.3066
16	0.7055	0.3347
18	0.7500	0.3700
20	0.8220	0.4374
25	0.9498	0.6311
30	1	1
35	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ T = 303.15 K pH = 12.7 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 t_{ind} = 1.4094 min k_{exp} = 0.0232 min⁻¹ R² = 0.9945

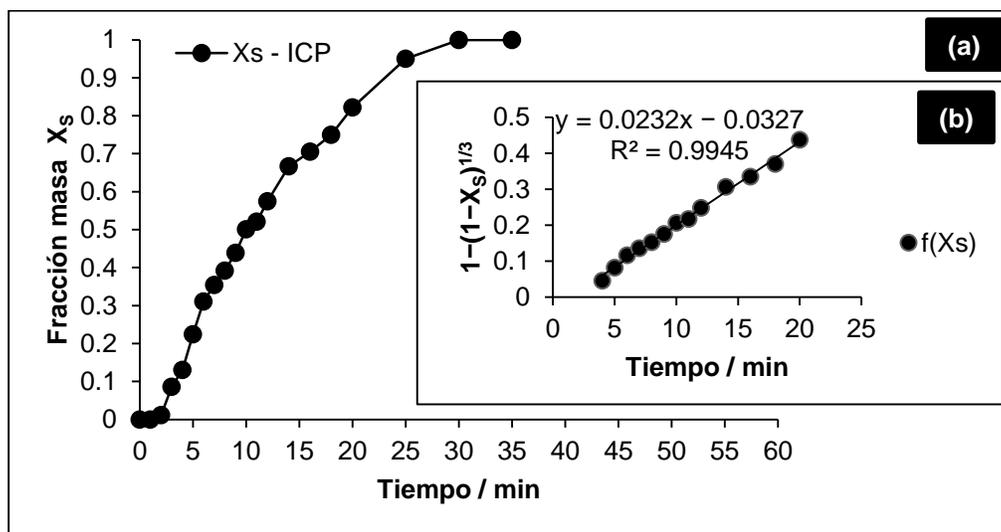


Figura 58. a) Curva de descomposición en medio NaOH empleando un d_0 de 53 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 38. Descomposición en medio NaOH empleando un diámetro de partícula de 44 μm de jarosita de mercurio.

Tiempo / min	Fracción masa de X _s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
1	0.0049	0.0016
2	0.0335	0.0113
3	0.1305	0.0455
4	0.2009	0.0720
5	0.2989	0.1116
6	0.3590	0.1378
7	0.4299	0.1708
8	0.5041	0.2085
9	0.5644	0.2420
10	0.6204	0.2759
11	0.6754	0.3128
12	0.7072	0.3359
14	0.7579	0.3767
16	0.8302	0.4462
18	0.8730	0.4974
20	0.9271	0.5824
25	1	1
30	1	1
35	1	1
40	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ T = 303.15 K pH = 12.7 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
t_{ind} = 1.3818 min k_{exp} = 0.0309 min⁻¹ R² = 0.9968

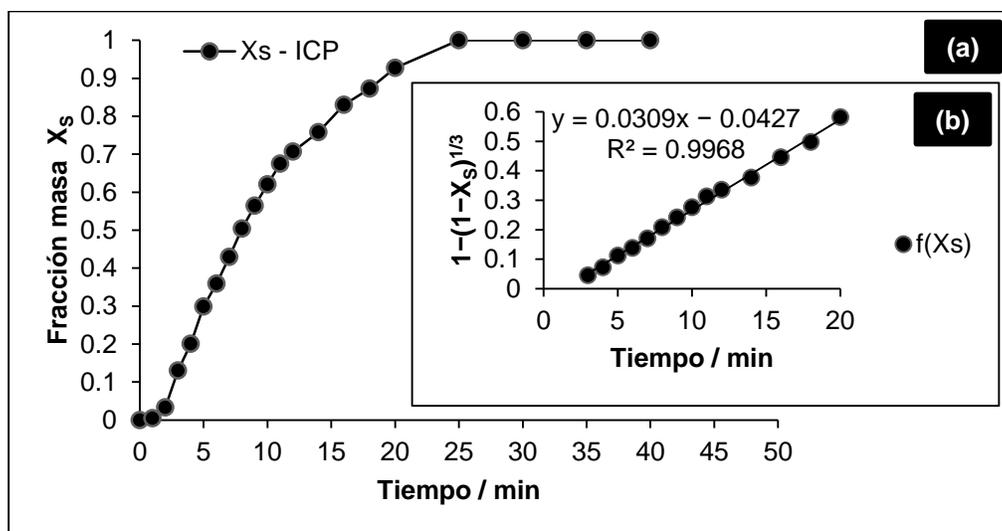


Figura 59. a) Curva de descomposición en medio NaOH empleando un d_0 de 44 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 39. Descomposición en medio NaOH empleando un diámetro de partícula de 38 μm de jarosita de mercurio.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
1	0.0018	0.0006
2	0.0660	0.0225
3	0.1763	0.0626
4	0.2451	0.0895
5	0.3243	0.1225
6	0.4169	0.1645
7	0.5207	0.2174
8	0.5835	0.2532
9	0.6225	0.2772
10	0.6745	0.3121
11	0.7392	0.3611
12	0.7919	0.4074
14	0.8532	0.4725
16	0.8839	0.5121
18	0.9285	0.5849
20	0.9692	0.6866
25	1	1
30	1	1
35	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ T = 303.15 K pH = 12.7 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 $t_{\text{ind}} = 1.3038 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0362 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9964$

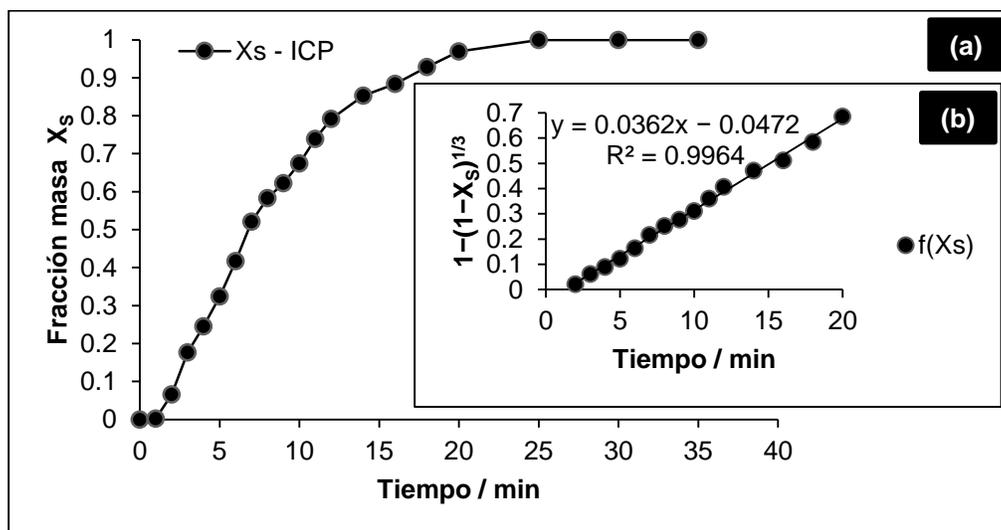


Figura 60. a) Curva de descomposición en medio NaOH empleando un d_0 de 38 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 40. Descomposición en medio NaOH empleando un diámetro de partícula de 25 μm de jarosita de mercurio.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
1	0.0318	0.0107
2	0.1518	0.0534
3	0.2640	0.0971
4	0.3671	0.1414
5	0.4282	0.1700
6	0.5822	0.2524
7	0.6557	0.2991
8	0.7313	0.3547
9	0.7750	0.3918
10	0.8468	0.4649
11	0.8598	0.4805
12	0.9171	0.5640
14	0.9657	0.6752
16	0.9881	0.7717
18	1	1
20	1	1
25	1	1
30	1	1

[NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ T = 303.15 K pH = 12.7 Velocidad de agitación = 500 min⁻¹
 $t_{\text{ind}} = 1.2610$ min $k_{\text{exp}} = 0.0521$ min⁻¹ $R^2 = 0.9966$

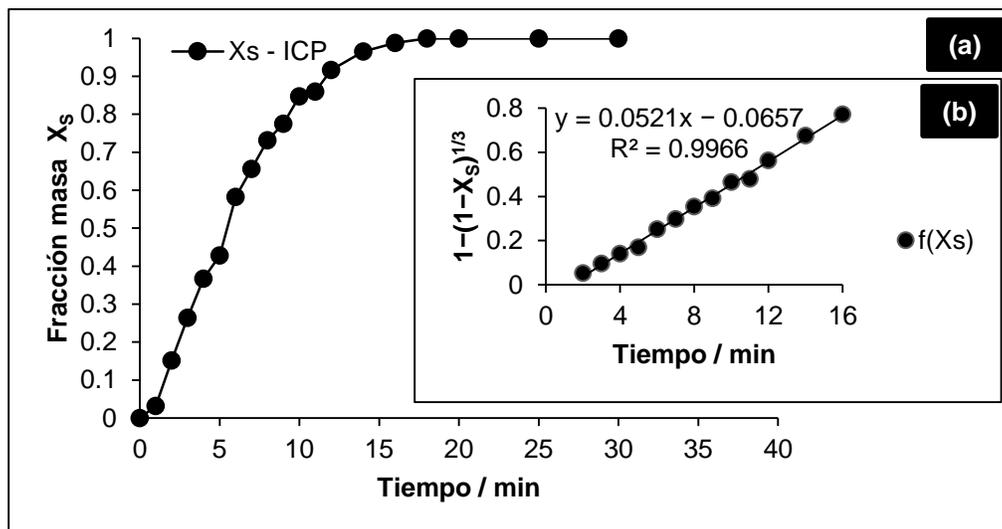


Figura 61. a) Curva de descomposición en medio NaOH empleando un d_0 de 25 μm de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 41. Descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un diámetro de partícula de $53 \mu\text{m}$ de jarosita de mercurio.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
10	0.0062	0.0021
30	0.0234	0.0078
50	0.0567	0.0192
60	0.0777	0.0266
70	0.0999	0.0344
80	0.2000	0.0717
100	0.3510	0.1342
120	0.4588	0.1851
140	0.5488	0.2330
160	0.6280	0.2808
180	0.7344	0.3572
200	0.7827	0.3988
220	0.8201	0.4355
240	0.8690	0.4922
260	0.9038	0.5418
280	0.9470	0.6244
300	1	1
320	1	1
360	1	1
380	1	1

[$\text{Ca}(\text{OH})_2$] = $0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ T = 303.15 K pH = 12.33 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 50.4814 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0027 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9966$

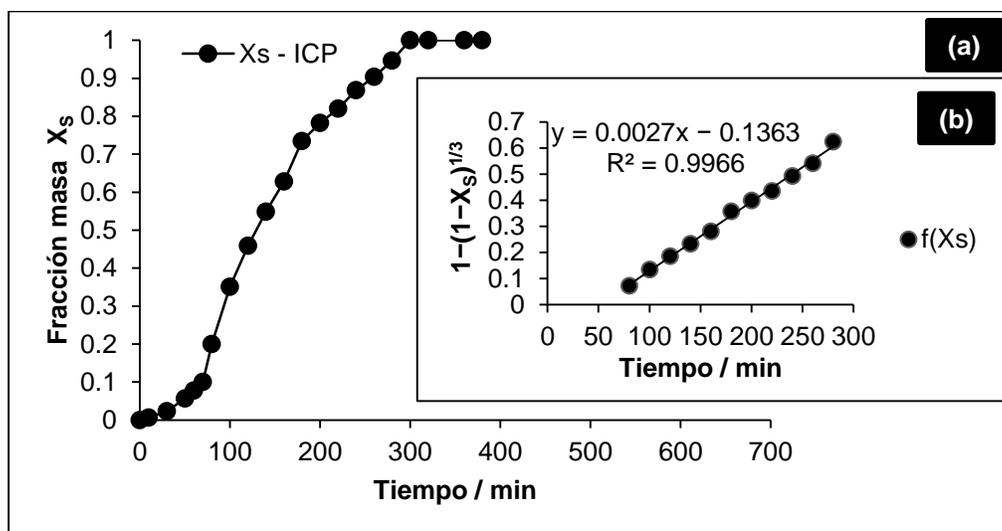


Figura 62. a) Curva de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un d_0 de $53 \mu\text{m}$ de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 42. Descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un diámetro de partícula de $44 \mu\text{m}$ de jarosita de mercurio.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
10	0.0082	0.0027
20	0.0208	0.0070
30	0.0413	0.0139
50	0.0827	0.0283
60	0.1304	0.0455
70	0.1676	0.0593
80	0.2583	0.0948
100	0.4201	0.1661
120	0.5498	0.2336
140	0.6674	0.3071
180	0.8086	0.4237
220	0.9089	0.5501
260	0.9791	0.7248
280	1	1
300	1	1
320	1	1
340	1	1

[$\text{Ca}(\text{OH})_2$] = $0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ T = 303.15 K pH = 12.29 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 50.0294 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0034 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9972$

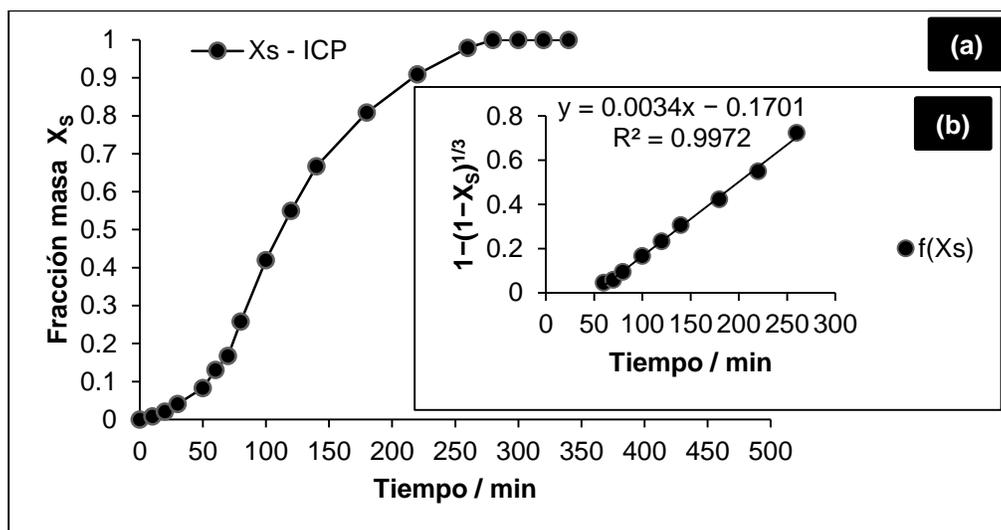


Figura 63. a) Curva de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un d_0 de $44 \mu\text{m}$ de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 43. Descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un diámetro de partícula de $38 \mu\text{m}$ de jarosita de mercurio.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
20	0.0402	0.0135
40	0.0856	0.0294
50	0.1394	0.0488
60	0.1605	0.0566
70	0.1955	0.0699
80	0.3031	0.1134
90	0.3877	0.1508
100	0.4825	0.1971
120	0.6154	0.2728
140	0.7391	0.3610
160	0.8283	0.4441
180	0.8970	0.5313
200	0.9518	0.6361
220	1	1
240	1	1
260	1	1
300	1	1

[$\text{Ca}(\text{OH})_2$] = $0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ T = 303.15 K pH = 12.28 Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 $t_{\text{ind}} = 49.2 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.004 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.9911$

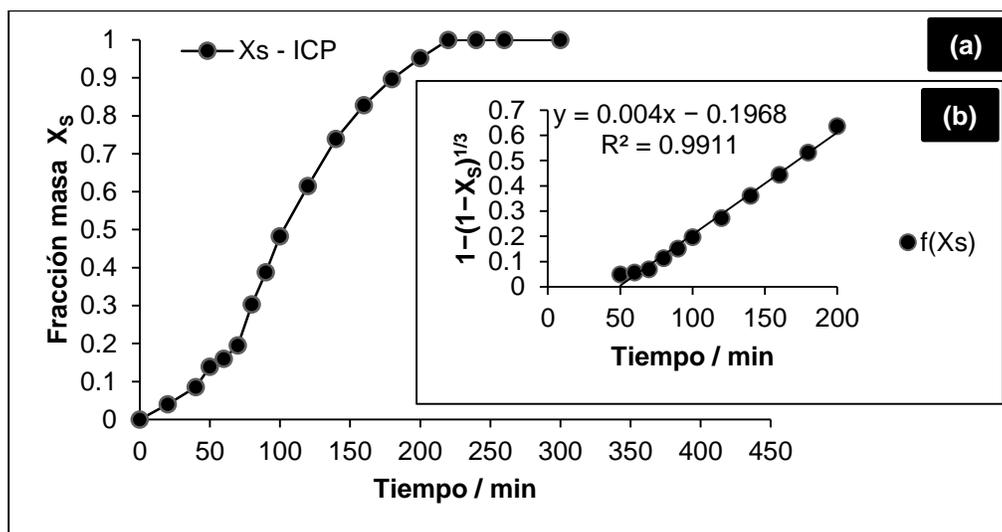


Figura 64. a) Curva de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un d_0 de $38 \mu\text{m}$ de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

Tabla 44. Descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un diámetro de partícula de $25 \mu\text{m}$ de jarosita de mercurio.

Tiempo / min	Fracción masa de X_s	Modelo: $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0	0
20	0.0773	0.0264
40	0.1248	0.0434
55	0.1925	0.0687
60	0.2526	0.0925
70	0.3329	0.1262
80	0.4607	0.1860
100	0.6169	0.2737
120	0.8048	0.4199
140	0.9047	0.5433
160	0.9734	0.7017
180	1	1
200	1	1
220	1	1
240	1	1

$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.1785 \text{ mol L}^{-1}$ $T = 303.15 \text{ K}$ $\text{pH} = 12.85$ Velocidad de agitación = 500 min^{-1}

$t_{\text{ind}} = 47.8474 \text{ min}$ $k_{\text{exp}} = 0.0059 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.99$

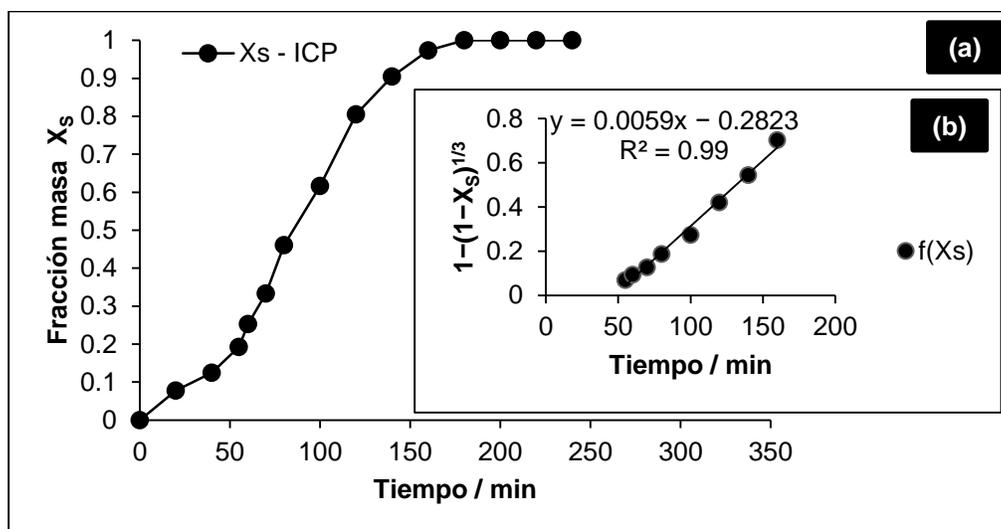


Figura 65. a) Curva de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un d_0 de $25 \mu\text{m}$ de jarosita de mercurio, b) Evaluación de la ecuación $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{\text{exp}}t$ para los datos de conversión progresiva.

En la figura 66a y 67a se observan las curvas de descomposición de los experimentos realizados, empleando distintos tamaños de partícula de jarosita de mercurio en ambos medios alcalinos y en la figura 66b y 67b se muestran que los datos del periodo de conversión progresiva se ajustan a la expresión de control químico mostrando un comportamiento lineal.

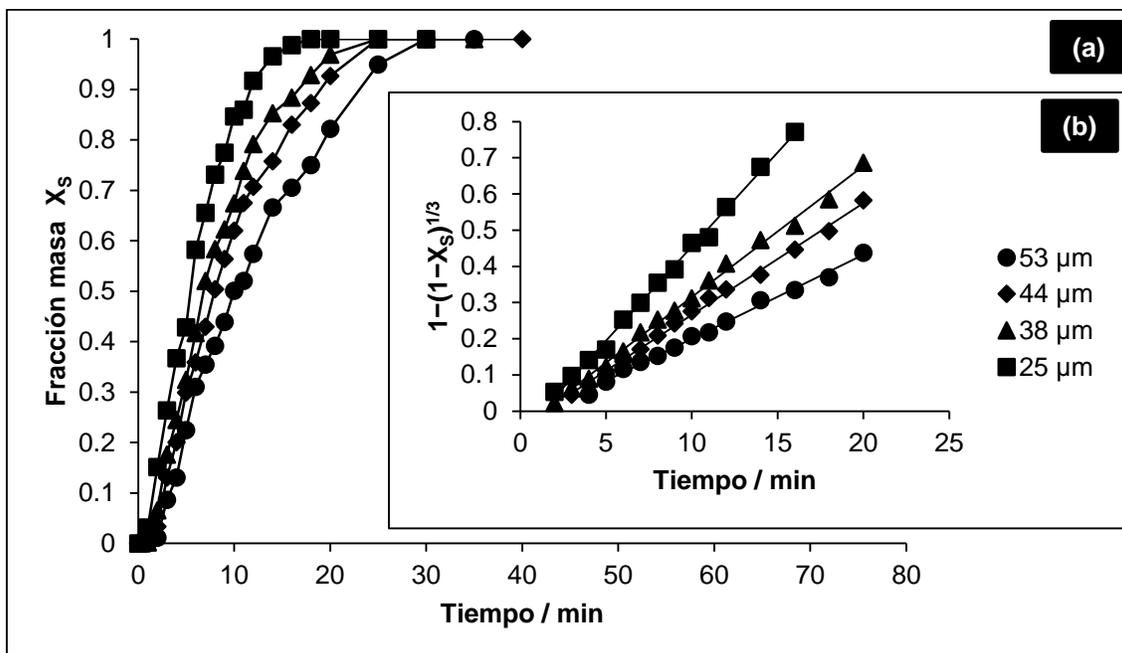


Figura 66. a) Curvas de descomposición para el efecto tamaño de partícula, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.

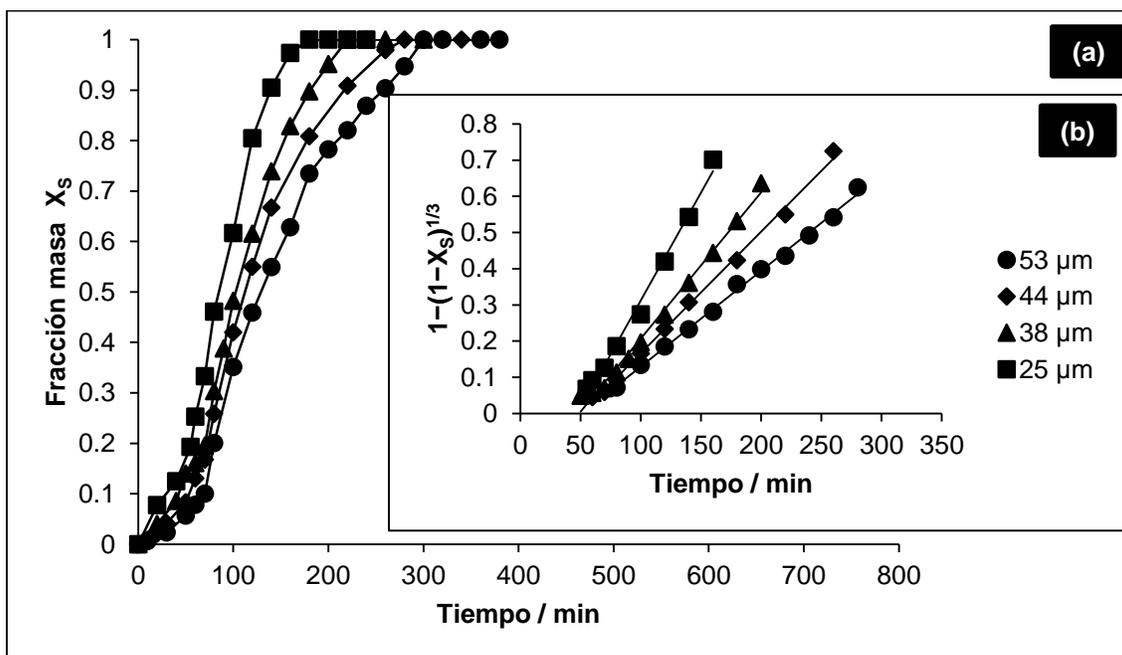


Figura 67. a) Curvas de descomposición para el efecto tamaño de partícula, b) Evaluación de la ecuación de control químico para los datos del periodo de conversión progresiva de la descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La reacción de descomposición en medio NaOH y Ca(OH)₂ avanza rápidamente conforme el área superficial de jarosita de mercurio es mayor, indicando que la velocidad experimental incrementa al disminuir el diámetro de la partícula como se aprecia en la tabla 45. La dependencia de la constante experimental de velocidad con respecto al radio inicial de la partícula (r_0) para el periodo de conversión progresiva se obtiene a partir de la representación gráfica de k_{exp} , la cual es inversamente proporcional al radio inicial de la partícula obteniendo una línea recta que interseca en el origen [31, 95, 101] como se observa en la figura 68a, confirmando que el modelo de partícula esférica de tamaño constante con núcleo sin reaccionar está controlando la reacción química, cumpliendo satisfactoriamente el proceso de descomposición de jarosita de mercurio en ambos medios alcalinos. El tiempo de inducción es independiente del tamaño de partícula en el periodo de inducción como se observa en la figura 68b.

Tabla 45. Efecto tamaño de partícula para la descomposición de jarosita de mercurio en medio alcalino ([NaOH] = 0.05 mol L⁻¹ y [Ca(OH)₂] = 0.1785 mol L⁻¹, T = 303.15 K, Velocidad de agitación = 500 min⁻¹).

Medio alcalino	d_0 μm	r_0 μm	k_{exp} min ⁻¹	t_{ind} min	$k_{exp} \times 10^3$ min ⁻¹	$r_0^{-1} \times 10^2$ μm
NaOH	53	26.5	0.0232	1.4094	23.2	3.7735
	44	22	0.0309	1.3818	30.9	4.5454
	38	19	0.0362	1.3038	36.2	5.2631
	25	12.5	0.0521	1.2610	52.1	8
Ca(OH) ₂	53	26.5	0.0027	50.4814	2.7	3.7735
	44	22	0.0034	50.0294	3.4	4.5454
	38	19	0.004	49.2	4	5.2631
	25	12.5	0.0059	47.8474	5.9	8

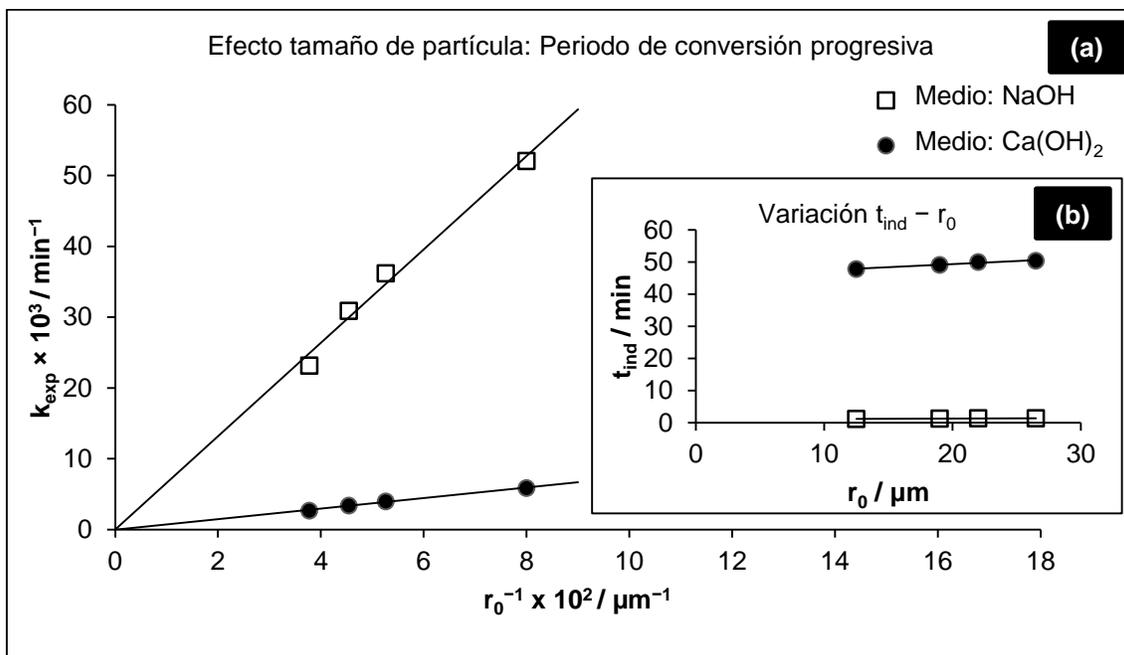


Figura 68. a) Representación gráfica de k_{exp} frente al r_0^{-1} en el efecto tamaño de partícula para el periodo de conversión progresiva, b) Variación del t_{ind} con respecto r_0 en el periodo de inducción.

4.4 Evaluación de las expresiones cinéticas de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂

Para el modelado cinético fueron elaboradas las tablas 46 y 47 en donde se observan los resultados experimentales obtenidos en el estudio cinético de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y Ca(OH)₂ respectivamente, se muestran las condiciones experimentales del efecto concentración, temperatura y tamaño de partícula. Se incluye el pH de la solución alcalina, la concentración de OH⁻, el tiempo de inducción (t_{ind}) y la constante experimental de la velocidad (k_{exp}).

Tabla 46. Resultados experimentales de la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.

Efecto	[NaOH] mol L ⁻¹	pH	[OH ⁻] mol L ⁻¹	T K	d_0 μm	t_{ind} min	k_{exp} min ⁻¹
Concentración	0.1	13.16	0.2108	303.15	38	0.3156	0.0887
	0.05	12.7	0.0731	303.15	38	1.3038	0.0362
	0.033	12.44	0.0401	303.15	38	2.4933	0.0227
	0.01	12.11	0.0187	303.15	38	12.5444	0.009
	0.0033	11.59	0.0057	303.15	38	20.44	0.0025
	0.001	10.85	0.0010	303.15	38	52.5217	0.0023
	0.0005	9.88	0.0001	303.15	38	175.7273	0.0022
Temperatura	0.05	12.75	0.0568	298.15	38	2.1415	0.0219
	0.05	12.7	0.0731	303.15	38	1.3038	0.0362
	0.05	12.46	0.0595	308.15	38	0.7278	0.0463
	0.05	12.35	0.0642	313.15	38	0.4508	0.0732
	0.05	12.2	0.0623	318.15	38	0.2754	0.0951
	0.05	12.13	0.0716	323.15	38	0.1612	0.1414
	0.05	11.96	0.0642	328.15	38	0.1069	0.1973
Tamaño de partícula	0.05	11.85	0.0654	333.15	38	0.0694	0.275
	0.05	12.7	0.0731	303.15	53	1.4094	0.0232
	0.05	12.7	0.0731	303.15	44	1.3818	0.0309
	0.05	12.7	0.0731	303.15	38	1.3038	0.0362
	0.05	12.7	0.0731	303.15	25	1.2610	0.0521
Volumen de la solución de NaOH = 0.5 L				Velocidad de agitación = 500 min ⁻¹			
Cantidad de jarosita de mercurio = 0.2 gramos							

Tabla 47. Resultados experimentales de la descomposición de jarosita de mercurio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Efecto	$[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ mol L^{-1}	pH	$[\text{OH}^-]$ mol L^{-1}	T K	d_0 μm	t_{ind} min	k_{exp} min^{-1}
Concentración	0.2321	12.77	0.0859	303.15	38	13.5194	0.0077
	0.2142	12.53	0.0494	303.15	38	24.8070	0.0057
	0.1785	12.28	0.0277	303.15	38	49.2	0.004
	0.1428	12.13	0.0197	303.15	38	60.3437	0.0032
	0.0714	11.85	0.0103	303.15	38	78.9285	0.0028
	0.0178	11.56	0.0053	303.15	38	109.2692	0.0026
	0.0142	11.35	0.0033	303.15	38	131.4583	0.0024
	0.0071	11.12	0.0019	303.15	38	169.8636	0.0022
Temperatura	0.1785	12.65	0.0451	298.15	38	65.1666	0.0036
	0.1785	12.28	0.0277	303.15	38	49.2	0.004
	0.1785	12.19	0.0319	308.15	38	33.0862	0.0058
	0.1785	12	0.0287	313.15	38	17.2253	0.0071
	0.1785	11.9	0.0312	318.15	38	9.6057	0.0104
	0.1785	11.83	0.0358	323.15	38	7.125	0.0168
	0.1785	11.67	0.0329	328.15	38	3.9802	0.0203
	0.1785	11.48	0.0279	333.15	38	2.936	0.025
Tamaño de partícula	0.1785	12.33	0.0311	303.15	53	50.4814	0.0027
	0.1785	12.29	0.0284	303.15	44	50.0294	0.0034
	0.1785	12.28	0.0277	303.15	38	49.2	0.004
	0.1785	12.85	0.1032	303.15	25	47.8474	0.0059

Volumen de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0.5 \text{ L}$ Velocidad de agitación = 500 min^{-1}
 Cantidad de jarosita de mercurio = 0.2 gramos

El comportamiento del proceso de descomposición de jarosita de mercurio en medio alcalino bajo las condiciones experimentales la velocidad de reacción está definido por control químico, con base a esta afirmación fue establecido el modelado cinético mediante la combinación de las ecuaciones correspondientes de la etapa controlante por reacción química (ecuación 2), la constante experimental de la velocidad (ecuación 3) y la ecuación de Arrhenius (ecuación 5), dando como resultado la siguiente expresión cinética general (ecuación 7):

$$r_{\text{Descomposición}} = [1 - (1 - X)^{1/3}] = \frac{V_m}{r_0} A e^{-E_a/RT} [\text{OH}^-]^n t \quad (7)$$

Donde:

$r_{\text{Descomposición}}$ = Velocidad de descomposición de jarosita de mercurio

X = Fracción masa de sustancia reaccionada o conversión

V_m = Volumen molar de jarosita de mercurio, $173.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

r_0 = Radio inicial de la partícula (cm)

A = Factor de frecuencia

E_a = Energía de activación ($J mol^{-1}$)

R = Constante de los gases ideales ($8.3145 J mol^{-1} K^{-1}$)

T = Temperatura (K)

$[OH^-]$ = Concentración de OH^- ($mol L^{-1}$)

n = Orden de reacción

t = Tiempo (min)

Sustituyendo y homogenizando las unidades de los datos previamente mostrados en las tablas 46 y 47, fueron evaluadas las expresiones cinéticas para el periodo de inducción y de conversión progresiva derivadas de la expresión cinética general (ecuación 7), la cual involucra las variables que afectan la velocidad de reacción como la concentración de OH^- , temperatura y tamaño de partícula, así mismo, incluyen los parámetros cinéticos (n , E_a , A) determinados en el estudio cinético de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH y $Ca(OH)_2$ presentados en la tabla 48 y 49 respectivamente.

Tabla 48. Parámetros cinéticos de la reacción de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.

Parámetros cinéticos	Periodo de inducción		Periodo de conversión progresiva	
	$[OH^-] > 0.0187 mol L^{-1}$	$[OH^-] < 0.0187 mol L^{-1}$	$[OH^-] > 0.0057 mol L^{-1}$	$[OH^-] < 0.0057 mol L^{-1}$
n	1.48	0.52	0.99	0
$E_a / J mol^{-1}$	81,715		56,917	
A	9.54×10^{13}		3.36×10^9	

Tabla 49. Parámetros cinéticos de la reacción de descomposición de jarosita de mercurio en medio $Ca(OH)_2$.

Parámetros cinéticos	Periodo de inducción		Periodo de conversión progresiva	
	$[OH^-] > 0.0197 mol L^{-1}$	$[OH^-] < 0.0197 mol L^{-1}$	$[OH^-] > 0.0197 mol L^{-1}$	$[OH^-] < 0.0197 mol L^{-1}$
n	1.04	0.44	0.59	0.15
$E_a / J mol^{-1}$	77,580		52,124	
A	5.12×10^{11}		3.09×10^7	

En el periodo de inducción se establecieron las siguientes expresiones cinéticas en medio NaOH:

Para $[OH^-] > 0.0187 \text{ mol L}^{-1}$

$$\frac{1}{t_{ind}} = \frac{1}{V_m r_0} [OH^-]^{1.48} 9.54 \times 10^{13} e^{-81,715/RT} \quad (8)$$

Y para $[OH^-] < 0.0187 \text{ mol L}^{-1}$

$$\frac{1}{t_{ind}} = \frac{1}{V_m r_0} [OH^-]^{0.52} 9.54 \times 10^{13} e^{-81,715/RT} \quad (9)$$

Asimismo, en el medio $Ca(OH)_2$ se denotan las expresiones cinéticas para el periodo de inducción:

Cuando la $[OH^-] > 0.0197 \text{ mol L}^{-1}$

$$\frac{1}{t_{ind}} = \frac{1}{V_m r_0} [OH^-]^{1.04} 5.12 \times 10^{11} e^{-77,580/RT} \quad (10)$$

Y cuando la $[OH^-] < 0.0197 \text{ mol L}^{-1}$

$$\frac{1}{t_{ind}} = \frac{1}{V_m r_0} [OH^-]^{0.44} 5.12 \times 10^{11} e^{-77,580/RT} \quad (11)$$

Aplicando \log_{10} (ya que existe una diferencia significativa en los órdenes de magnitud de los datos) al tiempo de inducción calculado con las ecuaciones 8, 9, 10, 11 y al tiempo de inducción experimental se obtiene la representación gráfica en la figura 69 y 70 para el medio NaOH y $Ca(OH)_2$ respectivamente, donde se observa que no existe diferencia significativa entre los puntos obtenidos experimentalmente y los puntos obtenidos mediante las expresiones cinéticas.

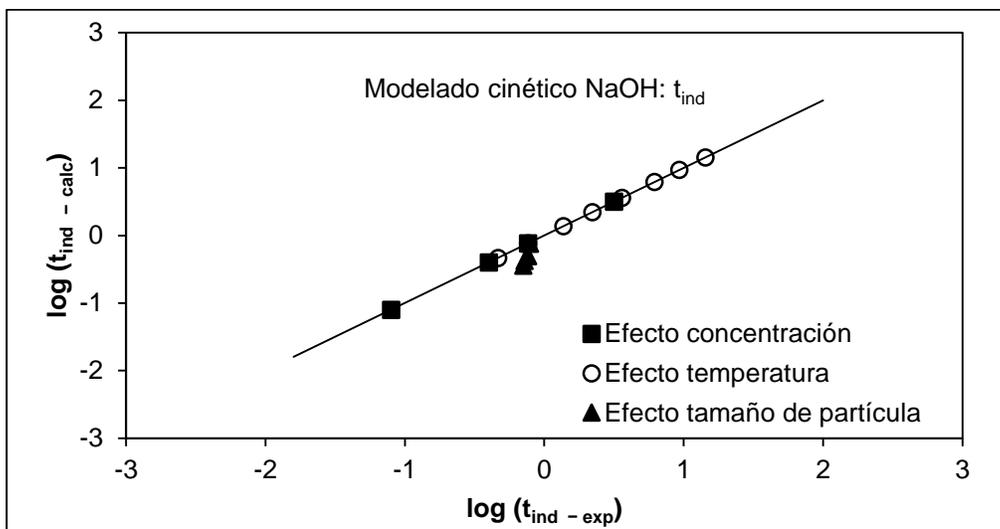


Figura 69. Comparación entre los valores experimentales y calculados correspondientes al periodo de inducción en la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.

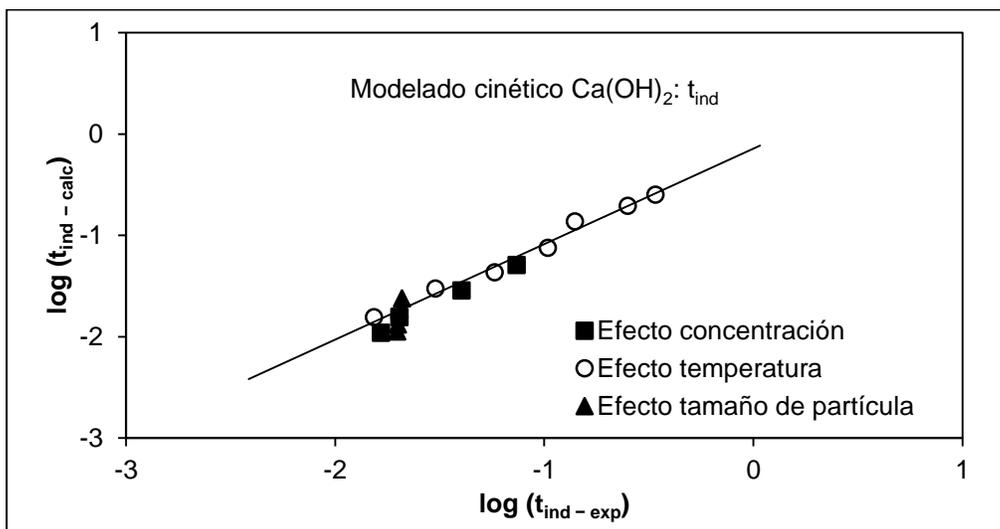


Figura 70. Comparación entre los valores experimentales y calculados correspondientes al periodo de inducción en la descomposición de jarosita de mercurio en el medio $Ca(OH)_2$.

De igual manera que en el periodo de inducción, para el periodo de conversión progresiva fueron determinadas las siguientes expresiones cinéticas para el medio NaOH:

Cuando la $[OH^-] > 0.0057 \text{ mol L}^{-1}$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 3.36 \times 10^9 e^{-56,917/RT} [OH^-]^{0.99} t \quad (12)$$

Y para $[OH^-] < 0.0057 \text{ mol L}^{-1}$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 3.36 \times 10^9 e^{-56,917/RT} [OH^-]^0 t \quad (13)$$

Mientras que en el medio $Ca(OH)_2$ las expresiones cinéticas para el periodo de conversión progresiva se indican a continuación:

Para $[OH^-] > 0.0197 \text{ mol L}^{-1}$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 3.09 \times 10^7 e^{-52,124/RT} [OH^-]^{0.59} t \quad (14)$$

Y cuando la $[OH^-] < 0.0197 \text{ mol L}^{-1}$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 3.09 \times 10^7 e^{-52,124/RT} [OH^-]^{0.15} t \quad (15)$$

El procedimiento matemático que se requiere para evaluar las ecuaciones 12, 13, 14 y 15, incluye la sustitución de los parámetros cinéticos (tablas 48 y 49) y de los datos obtenidos en el efecto concentración, temperatura y tamaño de partícula (tablas 46 y 47). Una vez obtenidos los valores de las constantes experimentales (k_{exp}) de la velocidad fueron graficados contra los valores de las constantes de velocidad teóricos (k_{calc}) aplicando \log_{10} como se observa en la figura 71 y 72 para el medio NaOH y $Ca(OH)_2$ respectivamente, donde se muestra que existe similitud entre los puntos obtenidos experimentalmente y los obtenidos mediante las expresiones cinéticas propuestas.

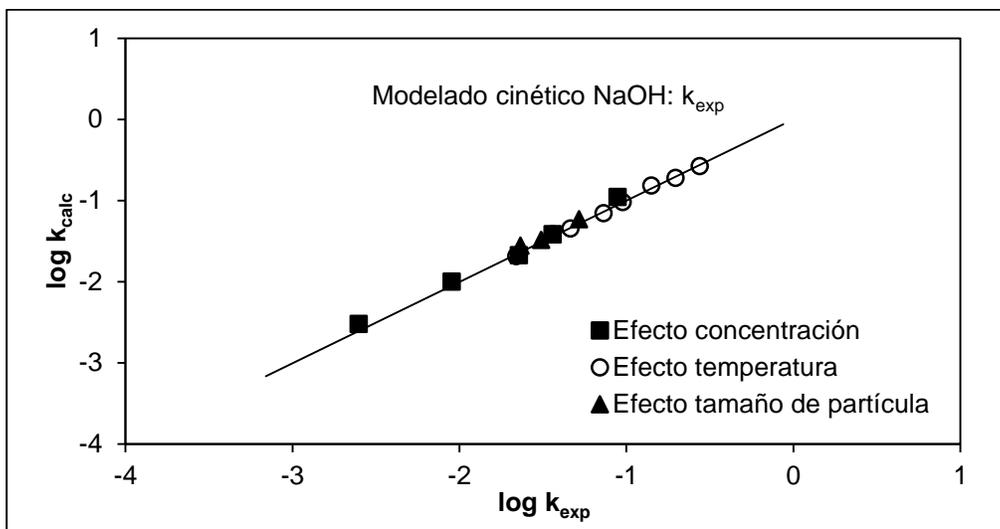


Figura 71. Comparación de $\log k_{exp}$ vs. $\log k_{calc}$ para el periodo de conversión progresiva en la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.

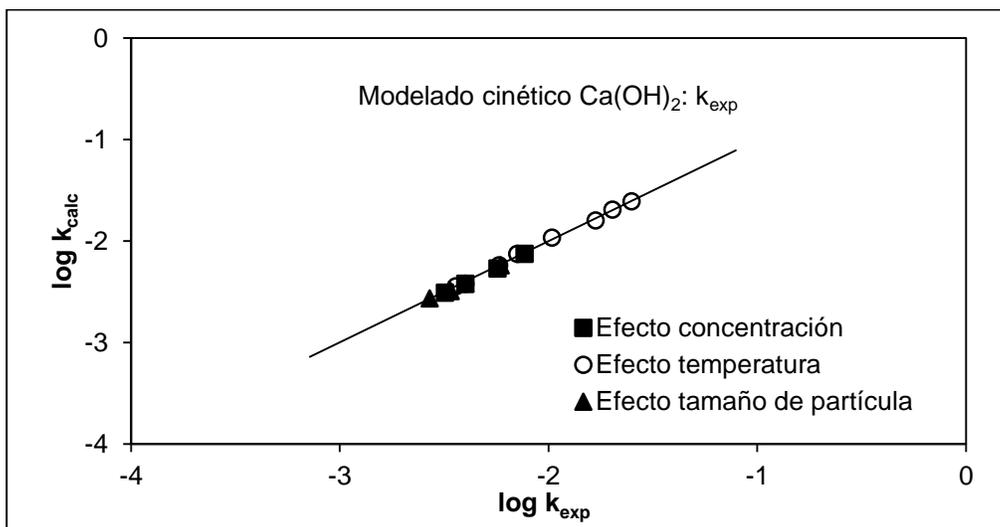


Figura 72. Comparación de $\log k_{exp}$ vs. $\log k_{calc}$ para el periodo de conversión progresiva en la descomposición de jarosita de mercurio en medio $Ca(OH)_2$.

Como la reacción de descomposición de jarosita de mercurio en medio alcalino progresa a través del desplazamiento del frente de reacción involucrando el periodo de inducción (ecuaciones 8, 9, 10 y 11) y de conversión progresiva (ecuaciones 12, 13, 14 y 15), que conjuntamente designan el tiempo total de descomposición. Entonces, considerando que el tiempo total de reacción es la suma de las etapas cinéticas individuales, es posible establecer una expresión global para deducir el tiempo a una determinada conversión. El modelo cinético global esta descrito por las siguientes expresiones:

Para el medio NaOH

$$t_x = \frac{1}{\frac{1}{V_m r_0} [OH^-]^n 9.54 \times 10^{13} e^{-\frac{81,715}{RT}}} + \frac{1 - (1 - X)^{1/3}}{3.36 \times 10^9 e^{-\frac{56,917}{RT}} [OH^-]^n} \quad (16)$$

Y para el medio Ca(OH)₂

$$t_x = \frac{1}{\frac{1}{V_m r_0} [OH^-]^n 5.12 \times 10^{11} e^{-\frac{77,580}{RT}}} + \frac{1 - (1 - X)^{1/3}}{3.09 \times 10^7 e^{-\frac{52,124}{RT}} [OH^-]^n} \quad (17)$$

Con la evaluación de la ecuación 16 y 17 se determinó el tiempo requerido para obtener una conversión de reacción de $X = 0.75$ representada en la figura 73 y 74 para el medio NaOH y Ca(OH)₂ respectivamente, donde es posible observar que los datos derivados de las expresiones cinéticas no presentan diferencia considerable con respecto a los datos obtenidos experimentalmente, por consiguiente el modelado cinético propuesto describe satisfactoriamente el progreso de la reacción de descomposición.

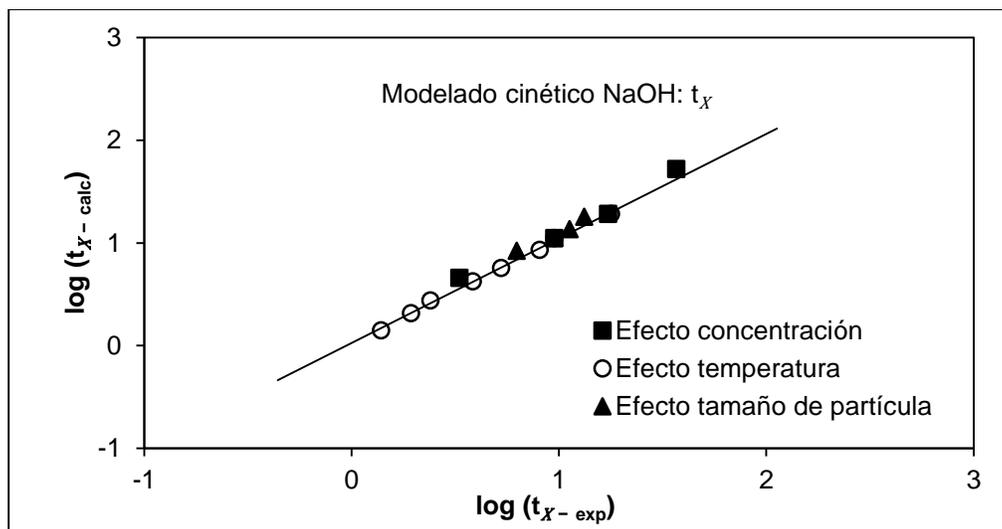


Figura 73. Comparación del tiempo requerido para $X = 0.75$ ($t_{X - exp}$ vs. $t_{X - calc}$) durante la descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH.

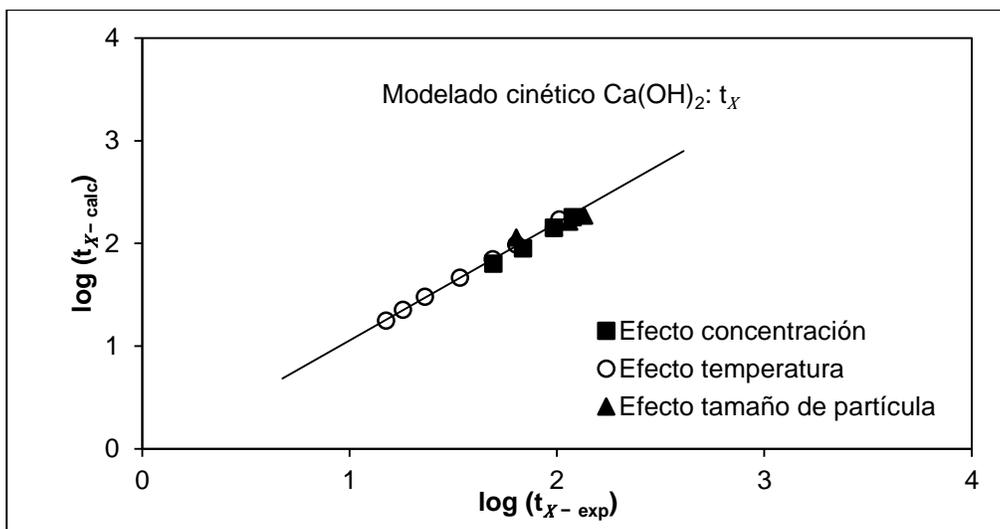


Figura 74. Comparación del tiempo requerido para $X = 0.75$ ($t_{X-\text{exp}}$ vs. $t_{X-\text{calc}}$) durante la descomposición de jarosita de mercurio en medio Ca(OH)_2 .

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- ♣ El compuesto de jarosita de mercurio sintetizado logró retener 14.05 % en peso de mercurio dentro de la estructura. Las partículas de este compuesto permiten realizar estudios para determinar el modelo cinético en una reacción heterogénea, presentando una tendencia esferoidal conformada por microcristales romboédricos con rangos de tamaños de 1 a 2 μm . El análisis granulométrico determinó que la mayoría de las partículas tienen un diámetro de $38 \pm 2 \mu\text{m}$ indicando que el precipitado está conformado por partículas relativamente finas. El espectro por microanálisis de energías dispersivas de rayos X mostró a los elementos característicos de esta jarosita. Mediante DRX se corroboró que el precipitado obtenido es jarosita de mercurio cuya fórmula aproximada es $\text{Hg}_{0.39}(\text{H}_3\text{O})_{0.22}\text{Fe}_{2.71}(\text{SO}_4)_{2.17}(\text{OH})_{4.79}(\text{H}_2\text{O})_{2.09}$, con peso molecular de $561.33 \text{ g mol}^{-1}$ y posee una densidad de 3.23 g cm^{-3} .
- ♣ La naturaleza de reacción de jarosita de mercurio en medio alcalino mostró que las curvas de descomposición están conformadas por un periodo de inducción, seguido de un periodo de conversión progresiva concluyendo con una zona de estabilización, con la presencia de un compuesto amorfo al final de la reacción cuyo estudio permitió conocer que el proceso de descomposición es descrito por el modelo cinético de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar con control químico, caracterizado por la difusión de los iones OH^- desde la solución hacia el núcleo de la partícula y la difusión de los iones SO_4^{2-} y Hg^{2+} hacia la solución en NaOH , mientras que en el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ampliamente utilizado en tratamientos de aguas, el ion Hg^{2+} está parcialmente presente en la partícula resultando favorable para aminorar la biodisponibilidad de este elemento altamente tóxico.
- ♣ El estudio cinético indica que la descomposición está directamente relacionada con la concentración del medio alcalino presentando una alta dependencia en el consumo de iones OH^- al iniciar la reacción en el periodo de inducción,

indicando que se tiene mayores ordenes de reacción resultando de 0.52 y 0.44 cuando la $[\text{OH}^-]$ es menor a $0.0187 \text{ mol L}^{-1}$ y $0.0197 \text{ mol L}^{-1}$ para el medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ respectivamente, mientras que para $[\text{OH}^-]$ mayores correspondientes a cada medio alcalino el orden de reacción es 1.48 y 1.04, esto debido a que los iones OH^- del medio inician la difusión hacia la superficie de las partículas; por lo contrario, a concentraciones bajas la velocidad de reacción disminuye beneficiando la biodisponibilidad del mercurio en el medio ambiente debido a la lenta descomposición de la jarosita. Una vez concluido el periodo de inducción se presenta el periodo de conversión progresiva donde los órdenes de reacción son menores, obtenidos de 0.99 y 0.59 cuando la $[\text{OH}^-]$ es mayor a $0.0057 \text{ mol L}^{-1}$ y $0.0197 \text{ mol L}^{-1}$ para el medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mientras que para $[\text{OH}^-]$ menores correspondientes a cada medio alcalino el orden de reacción es 0 y 0.15, además los datos experimentales en este periodo indican que la velocidad de la reacción química es lenta, consolidado por la dependencia de la k_{exp} con respecto al r_0 y a través de la determinación de la E_a , cuya dependencia del parámetro energético es menor en el periodo de conversión progresiva obtenida de $56.917 \text{ kJ mol}^{-1}$ en NaOH y $52.124 \text{ kJ mol}^{-1}$ en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en comparación con la E_a del periodo de inducción obtenida de $81.715 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $77.580 \text{ kJ mol}^{-1}$ correspondientes al medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$; debido a la dificultad de formar centros activos y posteriormente dar lugar a la propagación de la reacción a través del frente de reacción requiriendo de mayor energía en este periodo donde la jarosita de mercurio es más estable cuando los valores de E_a son elevados, no obstante, en ambos periodos los valores son superiores a 40 kJ mol^{-1} , afirmando que el proceso de descomposición es controlado por la reacción química. Otra variable estudiada es el tamaño de partícula que afecta la velocidad de la reacción ya que las partículas de menor tamaño se descomponen rápidamente y viceversa, esto debido a que la reacción suele avanzar rápidamente conforme se aumenta el área superficial del sólido. Generalmente el estudio cinético muestra que el periodo de inducción disminuye conforme la concentración y la temperatura del medio alcalino aumentan, siendo independiente del tamaño de partícula, asimismo

destaca que la elevada energía de activación y la dependencia hacia el medio de reacción en el periodo de inducción se requieren para propiciar el progreso de la descomposición de jarosita de mercurio en ambos medios alcalinos en el periodo de conversión progresiva, incrementando la concentración y la temperatura del medio de reacción, en caso contrario la cinética de descomposición se promovería lentamente.

- ♣ El modelado cinético permitió representar la información experimental, involucrando los parámetros cinéticos y las variables que intervienen para obtener la velocidad de descomposición de jarosita de mercurio en medio alcalino mediante la formulación de expresiones cinéticas para el periodo de inducción y conversión progresiva determinadas individualmente, permitiendo observar que no existe diferencia significativa entre los datos obtenidos experimentalmente con los datos calculados, describiendo el comportamiento de la reacción de descomposición en el rango de condiciones experimentales designadas en este estudio. Además, es posible deducir el tiempo total de descomposición aplicando la expresión cinética global propuesta a cualquier valor de conversión (X) de reacción.
- ♣ Los resultados obtenidos experimentalmente durante el estudio cinético de la descomposición de jarosita de mercurio indican que este compuesto presenta baja estabilidad mostrando que la velocidad es rápida al ser sometida a condiciones altamente alcalinas, ya que el compuesto es afectado liberando el mercurio de forma biodisponible hacia los ecosistemas, sin embargo, a medida que disminuye el pH las velocidades de descomposición también se reducen y considerando que no existen condiciones extremadamente alcalinas en el medio ambiente, la jarosita puede contener de forma estable hasta 14.05 % en peso de mercurio favoreciendo así la retención de este tóxico elemento.

ANEXOS

Anexo A.1 Digestión de jarosita para determinar el contenido de mercurio

La digestión ácida consistió en calentar 20 mL de una solución 1:1 de H₂O:HCl con 0.1 gramos de jarosita de mercurio contenida en un vaso de precipitado colocado sobre una parrilla de calentamiento, para transferir los analitos que conforman la muestra en solución, posteriormente fue filtrada y colocada en un matraz volumétrico de 25 mL aforando con agua destilada, analizando mediante espectrofotometría de absorción atómica determinando el contenido de mercurio.

Anexo A.2 Determinación de hierro por dicromatometría mediante volumetría

En un vaso de precipitado con un contenido de 0.5 gramos de producto sintetizado y 20 mL de una solución 1:1 de H₂O:HCl colocado sobre una parrilla de calentamiento con una temperatura aproximadamente de 313.15 K, fueron transferidos los analitos que conforman la muestra en solución, ulteriormente fue filtrada (lavando el remanente en papel filtro con 50 mL de HCl al 5 %) y colocada en un matraz volumétrico de 100 mL aforando con agua destilada. Posteriormente fue calentada a ebullición 25 mL de la solución madre colocada en un vaso de precipitado sobre una parrilla de calentamiento, agregando gota a gota cloruro estañoso al 15 % hasta la clarificación de la solución, a continuación fue enfriada súbitamente en un cristizador con hielos, agregando 10 mL de cloruro mercúrico al 5 % tornándose la solución en un color blanco sedoso, enseguida fueron agregados 10 mL de una solución 1:1 de H₃PO₄:H₂SO₄ y 10 gotas de indicador difenilaminosulfato de sodio al 2 %. Finalmente esta solución fue titulada con dicromato de potasio 0.1 N hasta el viraje de un color azul violeta permanente. La relación entre el dicromato de potasio y el hierro es: 1 mL de K₂Cr₂O₇ (0.1 N) equivale a 0.0049035 g de Fe, considerando un factor de dilución de 4 [103].

Anexo A.3 Determinación de SO_4^{2-} por precipitación de sulfato de bario mediante gravimetría

Una solución 1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$ (20 mL) con 0.5 g de producto sintetizado contenida en un vaso de precipitado fue calenta a ebullición a través de una parrilla de calentamiento, posteriormente a la solución caliente fue adicionada gota a gota cloruro de bario dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al 10 %, dejando sedimentar el precipitado durante dos minutos y nuevamente fueron adicionadas unas gotas del reactivo precipitante ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a la solución sobrenadante para comprobar si ya no existe la formación de precipitado, ulteriormente la solución contenida en el vaso de precipitado cubierto con un vidrio de reloj fue calentada moderadamente durante dos horas, disminuyendo el volumen 50 % y nuevamente fue investigada la presencia del ion sulfato adicionando gotas de cloruro de bario dihidratado, una vez verificada la nula producción de precipitado fue filtrado el sulfato de bario (BaSO_4) y fueron aplicados diez lavados al sólido recuperado contenido en papel filtro con HCl diluido (1:50 de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$). Posteriormente fue doblado el papel filtro (sin ceniza) con el contenido de sólido recuperado y colocado en un crisol de porcelana de paredes delgadas previamente tratado (calentado en un horno de alta temperatura de la marca Naberthem GmbH a 1123.15 K durante 30 minutos, dejando enfriar en un desecador y ulteriormente fue pesado) introduciéndolo en un horno durante 30 minutos a una temperatura de 1123.15 K, al finalizar el tiempo de calcinación el crisol fue retirado del horno he introducido en un desecador posteriormente el crisol fue pesado en una balanza analítica, procediendo a determinar el % de SO_4^{2-} presente en la muestra inicial. La relación entre el SO_4^{2-} y el BaSO_4 es $96.0616/233.4016 = 0.4115$ (factor de conversión), por consiguiente para obtener el % de SO_4^{2-} en la muestra inicial fue empleada la siguiente relación aritmética: $\text{Factor} \times \text{Peso de BaSO}_4 \times 100$ [103].

Anexo A.4 Valoración de óxido de calcio (CaO)

La disolución de óxido de calcio fue preparada en un matraz volumétrico de 1 L sellado con papel parafil con un contenido de 5 gramos de CaO, agua destilada y un agitador magnético, colocado sobre una parrilla de calentamiento, agitando la solución a 500 min^{-1} durante 24 horas con la finalidad de que alcanzará la máxima solubilidad el CaO, posteriormente fue filtrada y colocada en un matraz volumétrico de 1 L aforando con agua destilada, enseguida fue extraída de la solución concentrada (hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)) una alícuota de 25 mL colocada en un matraz Erlenmeyer adicionando 25 mL de agua destilada y tres gotas de indicador de fenolftaleína al 2 %, ulteriormente esta solución fue titulada con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.1 N (0.05 mol L^{-1}) hasta tornarse de color translucido. Por consiguiente para obtener la concentración de óxido de calcio es calculada a través de la siguiente expresión:

$$V_T \times \frac{0.003704 \text{ g Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mL solución } 0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4} \times \frac{1 \text{ mL sol. concentrada}}{25 \text{ mL sol. muestra}} \times \frac{PM \text{ CaO} = 56 \text{ g mol}^{-1}}{PM \text{ Ca}(\text{OH})_2 = 74 \text{ g mol}^{-1}} = \text{gL}^{-1} \text{ CaO} \quad (\text{A. 4 -1})$$

Donde el volumen empleado de la solución de H_2SO_4 0.1 N en la titulación es denotado como V_T [103]. Cabe hacer mención que la solución concentrada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue utilizada para preparar diluciones con un volumen de 0.5 L a diferentes concentraciones.

Anexo A.5 Constante del producto iónico del agua (pK_w)

El agua es un electrolito débil que experimenta una ligera disociación generando iones hidronio (H_3O^+) o hidrógeno (H^+) e hidroxilo (OH^-), a esta reacción se le conoce como autoionización del agua y se expresa por la siguiente ecuación [104]:



También suele abreviarse como sigue:



El producto de las concentraciones molares de los iones hidronio [H_3O^+] o hidrógeno [H^+] utilizados de forma intercambiable para representar el protón hidratado, por la concentración de los iones hidroxilo [OH^-] a una temperatura en particular, se denomina **producto iónico del agua** denotado como K_w [104].

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \quad (A. 5-3)$$

En el agua pura a 298.15 K las concentraciones de los iones son iguales debido a que en la disociación del agua se produce un ion hidronio H_3O^+ (o hidrógeno H^+) y un ion hidroxilo OH^- . Expresado por la ecuación A.5-3 sustituyendo la concentración de los iones ($1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) se obtiene:

$$K_w = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14} \quad (A. 5-4)$$

Independientemente si se trata de agua pura o de una disolución acuosa de especies disueltas la siguiente relación siempre se cumple a 298.15 K:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (A. 5-5)$$

La ecuación A.5-5 puede ser transformada a una expresión en términos de pK_w denotada como se muestra a continuación:

$$pK_w = -\log K_w = -\log(1.0 \times 10^{-14}) = 14 \quad (\text{A. 5-6})$$

Y el valor pK_w depende de la temperatura [104]. En la tabla A.5-1 se muestran los valores de pK_w a diferentes temperaturas, donde se observa que conforme la temperatura aumenta pK_w disminuye y viceversa [105].

Tabla A.5-1. Constante de ionización del agua a diferentes temperaturas.*

Temperatura / K	$-\log k_w$
273.15	14.938
278.15	14.727
283.15	14.528
288.15	14.340
293.15	14.163
298.15	13.995
303.15	13.836
308.15	13.685
313.15	13.542
318.15	13.405
323.15	13.275
328.15	13.152
333.15	13.034
338.15	12.921
343.15	12.814
348.15	12.712
353.15	12.613
358.15	12.520
363.15	12.428
368.15	12.345
373.15	12.265

* Lide, D. R. (1991-1992). *CRC Handbook of chemistry and physics* (72nd ed.). USA: CRC PRESS, pp. 8-42.

Anexo A.6 Cálculo de la concentración de los iones hidroxilo [OH⁻]

Para que la concentración de iones hidroxilo sea correcta en la disociación de una disolución básica como NaOH y Ca(OH)₂, es conveniente agregar la concentración de los iones hidroxilo generada por la autoionización del agua descrita en el anexo A.5.

Considerando que las concentraciones de los iones hidronio H₃O⁺ (o hidrógeno H⁺) e hidroxilo OH⁻ en disoluciones acuosas son números muy pequeños, el Bioquímico danés Soren Sorensen propuso, en 1909, una medida práctica de la acidez o basicidad de una solución acuosa denominada pH definido como el logaritmo negativo de la concentración de protones (H₃O⁺ o H⁺ en mol L⁻¹):

$$pH = -\log[H_3O^+] \text{ o } pH = -\log[H^+] \quad (A.6-1)$$

El logaritmo negativo proporciona un número positivo de pH, en caso contrario sería negativo cuando la concentración de protones es un valor pequeño [104]. En disoluciones básicas la concentración de iones hidrogeno es menor que la concentración de iones hidroxilo, ocurriendo lo contrario en una disolución ácida, de forma análoga al pH es definido el pOH como el logaritmo negativo de la concentración de hidroxilo de una disolución denotada por la siguiente ecuación [104]:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (A.6-2)$$

Relacionando el valor del pH y el pOH mediante la ecuación A.5-3 del producto iónico del agua y la ecuación A.5-6 se obtiene aplicando logaritmos negativos en ambos miembros recordando la propiedad de $\log_a MN = \log_a M + \log_a N$ donde a es la base 10, M y N son el producto de dos números deduciendo las siguientes expresiones [104, 106]:

$$-(\log[H^+] + \log[OH^-]) = -\log(1.0 \times 10^{-14}) = -\log K_w \quad (A. 6 -3)$$

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = 14.00 = pK_w \quad (A. 6 -4)$$

$$pH + pOH = pK_w = 14 \quad (A. 6 -5)$$

Con base a la ecuación A.6-5 se puede calcular la concentración de los iones OH^- , despejando el pOH cuando es proporcionado el valor de la constante iónica del agua a una temperatura en específico (tabla A.5-1) y el valor del pH de una disolución obtenido experimentalmente medido con un equipo de pH, determinando la ecuación A.6-6 [104]:

$$pOH = pK_w - pH \quad (A. 6 -6)$$

Sustituyendo el valor determinado de la ecuación anterior (ec. A.6-6) y aplicando el antilogaritmo a la expresión A.6-2 se obtiene la $[OH^-]$:

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = \text{Antilog}_{10} - pOH \quad (A. 6 -7)$$

Anexo A.7 Fórmula aproximada de la síntesis de jarosita de mercurio

La fórmula aproximada del producto sintetizado fue obtenida con base a la fórmula de jarosita de mercurio denotada por J. E. Dutrizac y S. Kaiman [28] como $\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ cuyo peso molecular fue obtenido mediante la multiplicación de la masa atómica correspondiente a cada elemento por el número de átomos presente en la molécula y posteriormente fue realizada la sumatoria de todos los elementos [104] como se muestra a continuación (tabla A.7-1):

Tabla A.7-1. Datos para la obtención del peso molecular de jarosita de mercurio.

Elemento	Masa atómica		Número de átomos		Sumatoria
Hg	200.59	x	0.5	=	100.295
Fe	55.847	x	3	=	167.541
S	32.064	x	2	=	64.128
O	15.9994	x	14	=	223.9914
H	1.00797	x	6	=	6.04782
Peso molecular de jarosita de mercurio ($\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)					= 562.00342 g mol ⁻¹

Prosiguiendo con la determinación de la composición porcentual en peso para obtener el porcentaje en masa de cada constituyente presente en el compuesto de jarosita de mercurio empleando la ecuación A.7-1 donde n es el número de moles del elemento [104]:

$$\text{Composición porcentual en masa} = \frac{\sum \text{Peso atómico del elemento} \times n}{\text{Peso molecular de jarosita de mercurio}} \times 100 \quad (\text{A. 7-1})$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{(55.847 \times 3)}{562.00342 \text{ g mol}^{-1}} \times 100 = 29.81 \%$$

$$\% (\text{SO}_4)_2 = \frac{[(32.064 \times 2) + (15.9994 \times 8)]}{562.00342 \text{ g mol}^{-1}} \times 100 = 34.18 \%$$

$$\% \text{ Hg} = \frac{200.59 \times 0.5}{562.00342 \text{ g mol}^{-1}} \times 100 = 17.84 \%$$

Y posteriormente fue obtenido el porcentaje de oxígeno e hidrógeno mediante la diferencia de la sumatoria de acuerdo a la composición porcentual obtenida por

distintas técnicas de análisis de los constituyentes (100 % – (26.97 % + 37.05 % + 14.05 %) = 21.93 %) de jarosita de mercurio [28] presentes en la tabla A.7-2.

Tabla A.7-2. Caracterización química del producto obtenido.

Especie	Composición (%)	Técnica de análisis
Fe ³⁺	26.97	Dicromatometría
SO ₄ ²⁻	37.05	Gravimetría
Hg ²⁺	14.05	EAA

Una vez calculada cada composición porcentual en peso con base a la ecuación A.7-1 y determinadas las composiciones porcentuales de los constituyentes de jarosita de mercurio por distintas técnicas (tabla A.7-2) y a través de diferencia fueron obtenidos los moles del compuesto tipo jarosita (Hg_{0.5}Fe₃(SO₄)₂(OH)₆) considerando que el Fe³⁺ = 3, SO₄²⁻ = 2 y Hg²⁺ = 0.5 realizando las siguientes relaciones molares de cada componente:

$$\text{moles de Fe} = 26.97 \% \text{ Fe} \times \frac{3 \text{ mol de Fe}}{29.81 \% \text{ Fe}} = 2.71 \text{ mol de Fe}$$

$$\text{moles de (SO}_4)_2 = 37.05 \% \text{ (SO}_4)_2 \times \frac{2 \text{ mol de (SO}_4)_2}{34.18 \% \text{ (SO}_4)_2} = 2.17 \text{ mol de (SO}_4)_2$$

$$\text{moles de Hg} = 14.05 \% \text{ Hg} \times \frac{0.5 \text{ mol de Hg}}{17.84 \% \text{ Hg}} = 0.39 \text{ mol de Hg}$$

Posteriormente fueron obtenidos los moles correspondientes para el ion H₃O⁺ que parcialmente sustituye al sitio catiónico M ocupado por el Hg²⁺ debido a que es una propiedad inherente de los compuestos tipo jarosita [32, 36], es decir la fórmula de jarosita de mercurio denotada por J. E. Dutrizac y T. T. Chen es la siguiente Hg_{0.5-x}(H₃O)_{2x}Fe₃(SO₄)₂(OH)₆, donde 2x es la cantidad del ion hidronio cargado individualmente sustituyendo el ion mercúrico doblemente cargado [32] con base a esta referencia considerando que la sumatoria de ambos iones es igual a uno fue calculado (H₃O⁺ = 2(0.5-(0.39×2)) = 0.22) el número de moles

para el ion H_3O^+ obtenido de 0.22 como se observa a continuación:

$$Hg_{0.39}^{2+}H_3O_{0.22}^{1+} = 1$$

Donde a la igualación de 1 fueron restados 0.39 moles del ion Hg^{2+} multiplicados por el número de cargas en este caso 2 obteniendo 0.78 determinando 0.22 moles para el ion H_3O^+ .

Con base a los cálculos previamente realizados fue expresado el segmento de la fórmula cuyos iones poseen cargas positivas ($Hg_{0.39}(H_3O)_{0.22}Fe_{2.71}$) determinando la cantidad de estas como se denota a continuación:

$$Hg_{0.39}^{2+}(H_3O)_{0.22}^{1+}Fe_{2.71}^{3+} = \text{Cantidad de cargas positivas} = (2 \times 0.39) + (1 \times 0.22) + (3 \times 2.71) = 9.13$$

Obteniendo los moles de $OH^- = 4.79$ mediante la resta de la cantidad de cargas positivas y el contenido de cargas negativas del sulfato ($9.13 - (2.17 \times 2) = 4.79$), posteriormente fueron calculadas las siguientes composiciones porcentuales en peso de H_3O^+ y OH^- con base a la ecuación A.7-1:

$$\% H_3O^+ = \frac{[(1.00797 \times 3) + 15.9994] \times 0.22}{562.00342 \text{ g mol}^{-1}} \times 100 = 0.74 \%$$

$$\% OH^- = \frac{(1.00797 + 15.9994) \times 4.79}{562.00342 \text{ g mol}^{-1}} \times 100 = 14.49 \%$$

Finalmente fue obtenido el contenido de H_2O restando el porcentaje de oxígeno e hidrógeno determinado de 21.93 %, a la sumatoria de la composición porcentual en peso de $H_3O^+ = 0.74 \%$ y $OH^- = 14.49 \%$, correspondiente a 15.23 % determinando un porcentaje de agua igual a 6.7 %, para convertirlo en moles fue dividido entre 100 y multiplicado por el peso molecular de jarosita de mercurio ($562.00342 \text{ g mol}^{-1}$) obteniendo un valor de 37.65 g mol^{-1} , posteriormente fue realizada la siguiente relación molar considerando que el peso molecular del agua es igual a $18.01534 \text{ g mol}^{-1}$ ($(1.00797 \times 2) + 15.9994 = 18.01534 \text{ g mol}^{-1}$):

$$\text{moles de } H_2O = 37.65 \text{ g mol}^{-1} H_2O \times \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18.01534 \text{ g mol}^{-1} H_2O} = 2.09 \text{ mol de } H_2O$$

Por consiguiente con los cálculos previamente realizados fue expresado el segmento de la fórmula cuyos iones poseen cargas negativas ((SO₄)_{2.17}(OH)_{4.79}(H₂O)_{2.09}) determinando la cantidad de estas adjuntando el agua como se denota a continuación:

$$(SO_4)_{2.17}^{2-}(OH)_{4.79}^{1-}(H_2O)_{2.09}^0 = \text{Cantidad de cargas negativas} = (-2 \times 2.17) + (-1 \times 4.79) + (0 \times 2.09) = -9.13$$

Obteniendo el balance de cargas mediante la diferencia de las cargas positivas y negativas correspondientes a 9.13 y -9.13 fue determinado que se iguala a cero.

Con base a los cálculos realizados fue determinada la fórmula aproximada del compuesto sintetizado de jarosita de mercurio Hg_{0.39}(H₃O)_{0.22}Fe_{2.71}(SO₄)_{2.17}(OH)_{4.79}(H₂O)_{2.09}, cuyo peso molecular es de 561.33 g mol⁻¹ calculado mediante la multiplicación de la masa atómica correspondiente a cada elemento por el número de átomos presente en la molécula y posteriormente fue realizada la sumatoria de todos los elementos [104] como se observa en la tabla A.7-3.

Tabla A.7-3. Datos para la obtención del peso molecular de la fórmula aproximada de jarosita de mercurio.

Elemento	Masa atómica		Número de átomos		Sumatoria
Hg	200.59	x	0.39	=	78.2301
Fe	55.847	x	2.71	=	151.34537
S	32.064	x	2.17	=	69.57888
O	15.9994	x	15.78	=	252.470532
H	1.00797	x	9.63	=	9.7067511
Peso molecular de jarosita de mercurio sintetizada					
Hg _{0.39} (H ₃ O) _{0.22} Fe _{2.71} (SO ₄) _{2.17} (OH) _{4.79} (H ₂ O) _{2.09}					= 561.33 g mol ⁻¹

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Huber, J., & Leopold, K. (2016). Nanomaterial-based strategies for enhanced mercury trace analysis in environmental and drinking waters. *Trends in Analytical Chemistry*, 80, 280–292.
2. Loredó, J., Álvarez, R., & Ordóñez, A. (2005). Release of toxic metals and metalloids from Los Ruedos mercury mine (Asturias, Spain). *Science of the Total Environment*, 340, 247–260.
3. Oliveira, C. S., Oliveira, V. A., Costa, L. M., Pedroso, T. F., Fonseca, M. M., Bernardí, J. S., y otros. (2016). Inorganic mercury exposure in drinking water alters essential metal homeostasis in pregnant rats without altering rat pup behavior. *Reproductive Toxicology*, 65, 18–23.
4. Gosar, M., Šajn, R., & Teršič, T. (2016). Distribution pattern of mercury in the Slovenian soil: Geochemical mapping based on multiple geochemical datasets. *Journal of Geochemical Exploration*, 167, 38–48.
5. Knezović, Z., Trgo, M., & Sutlović, D. (2016). Monitoring mercury environment pollution through bioaccumulation in meconium. *Process Safety and Environmental Protection*, 101, 2–8.
6. Khairiraihanna, J., Norasikin, S., Shioh, T. S., Siew, C. C., Helen, K., & Hanapi, M. (2016). Development of coconut pith chars towards high elemental mercury adsorption performance—Effect of pyrolysis temperatures. *Chemosphere*, 156, 56–68.
7. Wang, J., Feng, X., Anderson, C. W., Xing, Y., & Shang, L. (2012). Remediation of mercury contaminated—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 221–222, 1–8.

8. Assari, M. J., Rezaee, A., & Rangkooy, H. (2015). Bone char surface modification by nano-gold coating for elemental mercury vapor removal. *Applied Surface Science*, *342*, 106–111.
9. Finster, M. E., Raymond, M. R., Scofield, M. A., & Smith, K. P. (2015). Mercury-impacted scrap metal: Source and nature of the mercury. *Journal of Environmental Management*, *161*, 303–308.
10. Condini, M. V., Hoeninghaus, D. J., Roberts, A. P., Soulen, B. K., & Garcia, A. M. (2017). Mercury concentrations in dusky grouper *Epinephelus marginatus* in littoral and neritic habitats along the Southern Brazilian coast. *Marine Pollution Bulletin*, *115*, 266–272.
11. Black, P., Richard, M., Rossin, R., & Telmer, K. (2017). Assessing occupational mercury exposures and behaviours of artisanal and small-scale gold miners in Burkina Faso using passive mercury. *Environmental Research*, *152*, 462–469.
12. Khandaker Rayhan, M., Kannan, K., Ravi, N., Stuart, A., & Mallavarapu, M. (2017). Mercury toxicity to terrestrial biota. *Ecological Indicators*, *74*, 451–462.
13. Ding, Y., Wang, S., Li, J., & Chen, L. (2016). Nanomaterial-based optical sensors for mercury ions. *Trends in Analytical Chemistry*, *82*, 175–190.
14. Syversen, T., & Kaur, P. (2012). The toxicology of mercury and its compounds. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, *26*, 215–226.
15. U.S. Environmental Protection Agency, “Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water,” (Report EPA 542-R-07-003, USEPA: Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC, 2007).

16. Ordoñez, S., Patiño, F., Flores, M. U., Reyes, I. A., Reyes, M., Islas, H., Flores, Víctor H. Naturaleza de la reacción de jarosita de mercurio en medio NaOH. Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la tierra y Materiales (IX: 26–29, Septiembre, 2016, Pachuca, Hidalgo, México). *Tópicos de investigación en ciencias de la tierra y materiales*, 3(Tópico II). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, pp. 96–102.
17. Zhang, R., Shen, B., Li, C., Zheng, C., & Hou, X. (2016). Integrating photochemical vapor generation with photo-oxidation trapping for effective mercury removal from polluted water and its on-line monitoring. *Microchemical Journal*, 129, 98–103.
18. Alonso, M., López Delgado, A., & López, F. A. (1998). A kinetic study of the thermal decomposition of ammoniojarosite. *Journal of materials science*, 33, 5821–5825.
19. Ordoñez, S., Patiño, F., Flores, M. U., Reyes, I. A., Palacios, E. G., Flores, V. H., y otros. (2017). Characterization of Mercury Jarosite. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2017*, 585–592.
20. Yang, X., Zhu, M., Kang, F., Cao, S., Chen, R., Liu, H., y otros. (2015). Formation mechanism of a series of trigonal antiprismatic jarosite-type compounds. *Journal of Crystal Growth*, 429, 49–55.
21. Dutrizac, J. E. (2004). The behaviour of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites. *Hydrometallurgy*, 73, 11–30.
22. Mireles, I., Reyes, I. A., Flores, V. H., Patiño, F., Flores, M. U., Reyes, M., y otros. (2016). Kinetic Analysis of the Decomposition of the $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x(\text{OH})_6$ Jarosite Solid Solution in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Medium. *Sociedade Brasileira de Química*, 26(7), 1014–1025.

23. Frost, R. L., Weier, M. L., & Martens, W. (2005). Thermal decomposition of jarosites of potassium, sodium and lead. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82, 115–118.
24. Dutrizac, J. E., & Kaiman, S. (1975). Rubidium jarosite and Thallium jarosite–new synthetic jarosite–type compounds and their structures. *Hydrometallurgy*, 1, 51–59.
25. Frost, R. L., Wills, R. A., Kloprogge, J. T., & Martens, W. (2006). Thermal decomposition of ammonium jarosite $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84(2), 489–496.
26. Dutrizac, J. E., Chen, T. T. & Beauchemin, S. (2005). The behaviour of thallium (III) during jarosite precipitation. *Hydrometallurgy*, 79, 138–153.
27. Patiño, F., Roca, A., Reyes, M., Cruells, M., Rivera, I., & Hernández, L. E. (2010). Kinetic Modeling of the Alkaline Decomposition and Cyanidation of Argentojarosite. *Journal Mexico Chemical Society*, 54(4), 216–222.
28. Dutrizac, J. E., & Kaiman, S. (1976). Synthesis and properties of jarosite–type compounds. *Canadian Mineralogist*, 14, 151–158.
29. Xu, Z., Liang, J., & Zhou, L. (2013). Photo–Fenton–like degradation of azo dye methyl orange using synthetic ammonium and hydronium jarosite. *Journal of Alloys and Compounds*, 546, 112–118.
30. Calla–Choque, D., Nava–Alonso, F., & Fuentes–Aceituno J. C. (2016). Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 440–448.

31. Reyes, I. A., Mireles, I., Patiño, F., Pandiyan, T., Flores, M. U., Palacios, E. G. y otros. (2016). A study on the dissolution rates of K–Cr(VI)–jarosites: kinetic analysis and implications. *Geochemical Transactions*, 17:3, DOI 10.1186/s12932–016–0035–7.
32. Dutrizac, J. E., & Chen, T. T. (1981). The synthesis of mercury jarosite and the mercury concentration in jarosite–family minerals. *Canadian Mineralogist*, 19, 559–569.
33. Ordoñez, S., Flores, M. U., Patiño, F., Reyes, I. A., Islas, H., Reyes, M., y otros. (2017). Kinetic Analysis of the Decomposition Reaction of the Mercury Jarosite in NaOH Medium. *International Journal of Chemical Kinetics*, 49(11), 798–809.
34. Patiño, F., Flores, M. U., Reyes, I. A., Reyes, M., Hernández, J., y otros. (2013). Alkaline decomposition of synthetic jarosite with arsenic. *Geochemical Transactions*, 14:2, <http://www.geochemicaltransactions.com/content/14/1/2>.
35. Wang, M., & Zhou, L. (2012). Simultaneous oxidation and precipitation of iron using jarosite immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its relevance to acid mine drainage. *Hydrometallurgy*, 125–126, 152–156.
36. Malenga, E. N., Mulaba–Bafudiandi, A. F., & Nheta, W. (2015). Alkaline leaching of nickel bearing ammonium jarosite precipitate using KOH, NaOH and NH₄OH in the presence of EDTA and Na₂S. *Hydrometallurgy*, 155, 69–78.
37. Reyes, I. A., Patiño, F., Rivera, I., Flores, M. U., Reyes, M., & Hernández, J. (2011). Alkaline Reactivity of Arsenical Natrojarosite. *Journal Brazilian Chemical Society*, 22(12), 2260–2267.
38. Pappu, A., Saxena, M., & Asolekar, S. R. (2006). Jarosite characteristics and its utilisation potentials. *Science of the Total Environment*, 359, 232–243.

39. Shabnum, N. (2014). *Toxic Effects of Mercury*. India: Springer.
40. Schroeder, W. H., & Munthe, J. (1998). Atmospheric mercury—An overview. *Atmospheric Environment Service*, 32(5), 809–822.
41. Berlin, M. (1986). Mercury. In L. Friberg, G. Nordberg, & V. Vouk, *Handbook on the toxicology of metals* (Second ed., Vol. II, pp. 387–445). Amsterdam: Elsevier.
42. Ping, L., Xinbin, F., Guangle, Q., Lihai, S., & Shaofeng W. (2012). Mercury pollution in Wuchuan mercury mining area, Guizhou, Southwestern China: The impacts from large scale and mercury mining. *Environment International*, 42, 59–66.
43. Bernhoft, R. A. (2012). Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature. *Journal of Environmental and Public Health*, 1–10.
44. Habuer, Naoko, Y., Masaki, T., Takashi, F., Kazuyuki, O., Nobumitsu, S., y otros (2016). Substance flow analysis of mercury in Malaysia. *Atmospheric Pollution Research*, 7, 799–807.
45. Ki-Hyun, K., Ehsanul, K., & Shamin, A. J. (2016). A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts. *Journal of Hazardous Materials*, 306, 376–385.
46. Farhana, Z., Sharmim J., R., Soghra K., H., & Rizwan H., K. (2005). Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 20, 351–360.

47. Chen, G. Q., Li, J. S., Chen, B., Wen, C., Yang, Q., Alsaedi, A., y otros. (2016). An overview of mercury emissions by global fuel combustion: The impact of international trade. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 345–355.
48. Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Steenhuisen, F., & Wilson, S. (2006). Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, 40, 4048–4063.
49. Yin, R., Gu, C., Feng, X., Hurley, J. P., Krabbenhoft, D. P., Lepak, R. F., y otros (2016). Distribution and geochemical speciation of soil mercury in Wanshan Hg mine: Effects of cultivation. *Geoderma*, 272, 32–38.
50. Boening, D. W. (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 40, 1335–1351.
51. Veiga, M. M., Angeloci Santos, G., & Meech, J. A. (2014). Review of barriers to reduce mercury use in artisanal gold mining. *The Extractive Industries and Society*, 1, 351–361.
52. Collin A. E. S., Wiener, J. G., Eckley, C. S., Willacker, J. J., Evers, D. C., DiPasquale, M. M., y otros. (2016). Mercury in western North America: A synthesis of environmental contamination, fluxes, bioaccumulation, and risk to fish and wildlife. *Science of the Total Environment*, 568, 1213–1226.
53. Shah, A. Q., Kazi, T. G., Baig, J. A., Afridi, H. I., & Arain, M. B. (2012). Simultaneously determination of methyl and inorganic mercury in fish species by cold vapour generation atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 134, 2345–2349.
54. Hylander, L. D., & Goodsite, M. E. (2006). Environmental costs of mercury pollution. *Science of the Total Environment*, 368, 352–370.

55. Kim, J. H., Lee, S. J., Kim, S. Y., Choi, G., Lee, J. J., Kim, H. J., y otros. (2016). Association of food consumption during pregnancy with mercury and lead levels in cord blood. *Science of the Total Environment*, 563–564, 118–124.
56. Aparecida Rizzetti, D., Fernandez, F., Moreno, S., Uranga Ocio, J. A., Peçanha, F. M., Vera, G., y otros. (2016). Egg white hydrolysate promotes neuroprotection for neuropathic disorders induced by chronic exposure to low concentrations of mercury. *Brain Research*, 1646, 482–489.
57. Dias, D., Bessa, J., Guimarães, S., Soares, M. E., Bastos, M., & Teixeira, H. M. (2016). Inorganic mercury intoxication: A case report. *Forensic Science International*, 259, e20–e24.
58. St. Gelais, A. T., & Costa–Pierce, B. A. (2016). Mercury concentrations in Northwest Atlantic winter–caught, male spiny dogfish (*Squalus acanthias*): A geographic mercury comparison and risk–reward framework for human consumption. *Marine Pollution Bulletin*, 102, 199–205.
59. Leonardo, T., DiGangi, J., Evers, D. C., Petrlik, J., Buck, D. G., Šamánek, J., y otros. (2016). Economic implications of mercury exposure in the context of the global mercury treaty: Hair mercury levels and estimated lost economic productivity in selected developing countries. *Journal of Environmental Management*, 183, 229–235.
60. Shimshack, J.P., & Ward, M. B. (2010). Mercury advisories and household health trade–offs. *Journal of Health Economics*, 29, 674–685.
61. Ordoñez, S., Patiño, F., Reyes, I. A., Flores, M. U., Flores, V. H., Palacios, E. G., y otros. (2015). Synthesis and topology of the reaction of mercury jarosite in NaOH medium. *European Metallurgical Conference*, 1, 537–552.

62. Brown, R. J., Goddard, S. L., Butterfield, D. M., Brown, A. S., Robins, C., Mustoe, C. L., y otros. (2015). Ten years of mercury measurement at urban and industrial air quality monitoring stations in the UK. *Atmospheric Environment*, 109, 1–8.
63. Li, P., Feng, X., Qiu, G., Shang, L., & Li, Z. (2009). Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 591–601.
64. Camacho, A., Brussel, E. V., Carrizales, L., Flores Ramírez, R., Verduzco, B., Ruvalcaba Aranda, S., y otros. (2016). Mercury Mining in Mexico: I. Community Engagement to Improve Health Outcomes from Artisanal Mining. *Annals of Global Health*, 82(1), 149–155.
65. Martínez Trinidad, S., Hernández Silva, G., Ramírez Islas, M. E., Martínez Reyes, J., Solorio Murguía, G., Solís Valdez, S., y otros. (2013). Total mercury in terrestrial systems (air–soil–plant–water) at the mining region of San Joaquín, Queretaro, Mexico. *Geofísica Internacional*, 52(1), 43–58.
66. Kocman, D., Horvat, M., Pirrone, N., Cinnirella, S. (2013). Contribution of contaminated sites to the global mercury budget. *Environmental Research*, 125, 160–170.
67. Trejo Acevedo, A., Díaz Barriga, F., Carrizales, L., Domínguez, G., Costilla, R., Lerma, I. I., y otros. (2009). Exposure assessment of persistent organic pollutants and metals in Mexican children. *Chemosphere*, 74, 974–980.
68. Guentzel, J. L., Portilla, E., Keith, K. M., & Keith, E. O. (2007). Mercury transport and bioaccumulation in riverbank communities of the Alvarado Lagoon System, Veracruz State, Mexico. *Science of the Total Environment*, 388, 316–324.

69. Ruelas Inzunza, J., Patiño Mejía, C., Soto Jiménez, M., Barba Quintero, G., & Spanopoulos Hernández, M. (2011). Total mercury in canned yellowfin tuna *Thunnus albacares* marketed in northwest Mexico. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 3070–3073.
70. Gaxiola Robles, R., Bentzen, R., Zenteno Savín, T., Labrada Martagón, V., Castellini, J. M., Celis, A., y otros. (2014). Marine diet and tobacco exposure affects mercury concentrations in pregnant women (I) from Baja California Sur, Mexico. *Toxicology Reports*, 1, 1123–1132.
71. Delgado Alvarez, C., Ruelas Inzunza, J., Osuna López, J., Voltolina, D., & Frías Espericueta, M. (2015). Mercury content and their risk assessment in farmed shrimp *Litopenaeus vannamei* from NW Mexico. *Chemosphere*, 119, 1015–1020.
72. Lerma, M., Castillo Guerrero, J. A., Ruelas Inzunza, J., & Fernández, G. (2016). Lead, cadmium and mercury in the blood of the blue-footed booby (*Sula nebouxii*) from the coast of Sinaloa, Gulf of California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 110, 293–298.
73. Ruelas Inzunza, J., Escobar Sánchez, O., Patrón Gómez, J., Moreno Sánchez, X., Murillo Olmeda, A., Spanopoulos Hernández, M., y otros. (2013). Mercury in muscle and liver of ten ray species from Northwest Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 77, 434–436.
74. Aguilar Betancourt, C. M., González Sansón, G., Kidd, K. A., Munkittrick, K. R., Curry, R. A., Kosonoy Aceves, D., y otros. (2016). Fishes as indicators of untreated sewage contamination in a Mexican coastal lagoon. *Marine Pollution Bulletin*, 113, 110–109.

75. Hansen, A. M. (2012). Lake sediment cores as indicators of historical metal (loid) accumulation—A case study in Mexico. *Applied Geochemistry*, 27, 1745–1752.
76. Apeti, D., Lauenstein, G., & Evans, D. (2012). Recent status of total mercury and methyl mercury in the coastal waters of the northern Gulf of Mexico using oysters and sediments from NOAA's mussel watch program. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 2399–2408.
77. Gavilán García, I. C., Fernández Villagomez, G., Gavilán García, A., & Alcántara Concepcion, V. (2015). Alternatives of management and disposal for mercury thermometers at the end of their life from Mexican health care institutions. *Journal of Cleaner Production*, 86, 118–124.
78. Wan, Q., Duan, L., Kebin, H., & Li, J. (2011). Removal of gaseous elemental mercury over a CeO₂-WO₃/TiO₂ nanocomposite in simulated coal-fired flue gas. *Chemical Engineering Journal*, 170, 512–517.
79. Dou, B., & Chen, H. (2011). Removal of toxic mercury (II) from aquatic solutions by synthesized TiO₂ nanoparticles. *Desalination*, 269, 260–265.
80. Zhou, C., Sun, L., Zhang, A., Ma, C., Wang, B., Yu, J., y otros. (2015). Elemental mercury (Hg⁰) removal from containing SO₂/NO flue gas by magnetically separable Fe_{2.45}Ti_{0.55}O₄/H₂O₂ advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 273, 381–389.
81. Attari, M., Salman Bukhari, S., Kazemian, H., & Rohani, S. (2017). A low-cost adsorbent from coal fly ash for mercury removal from industrial wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 391–399.

82. Desborough, G. A., Smith, K. S., Lowers, H. A., Swayze, G. A., Hammarstrom, J. M., Diehl, S. F., y otros. (2010). Mineralogical and chemical characteristics of some natural jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 1041–1056.
83. Lunar, R., & Martínez Frías, J. (2003). La jarosita una andulanza universal. *Revista de la Sociedad Española de Historia Natural*, 2, 60–61.
84. Elwood Madden, M. E., Madden, A. S., Rimstidt, J. D., Zahrai, S., Kendall, M. R., & Miller, M. A. (2012). Jarosite dissolution rates and nanoscale mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91, 306–321.
85. Keksonen, A. H., Morris, C., Rea, S., Li, J., Usher, K. M., McDonald, R. G., y otros. (2014). Biohydrometallurgical iron oxidation and precipitation: Part II–Jarosite precipitate characterisation and acid recovery by conversion to hematite. *Hydrometallurgy*, 147–148, 264–272.
86. Norlund, K. L., Baron, C., & Warren, L. A. (2010). Jarosite formation by an AMD sulphide–oxidizing environmental enrichment: Implications for biomarkers on Mars. *Chemical Geology*, 275, 235–242.
87. Johnston, S. G., Burton, E. D., Keene, A. F., Planer–Friedrich, B., Voegelin, A., Blackford, M. G., y otros. (2012). Arsenic mobilization and iron transformations during sulfidization of As(V)–bearing jarosite. *Chemical Geology*, 334, 9–24.
88. Patiño, F., Reyes, I., Rivera, I., Reyes, M., Hernández, J., & Pérez, M. (2011). Decomposition Kinetics of Argentinian Lead Jarosite in NaOH Media. *Journal Mexico Chemical Society*, 55(4), 208–213.
89. Sancho, J., Verdeja, L. F., & Ballester, A. (2003). Metalurgia extractiva (Vol. II Procesos de obtención). España: Síntesis, S. A.

90. Vu, H., Jandová, J., & Hron, T. (2010). Recovery of pigment-quality magnetite from jarosite precipitates. *Hydrometallurgy*, 101, 1–6.
91. Frost, R. L., Wills, R. A., Kloprogge, J. T., & Martens, W. N. (2006). Thermal decomposition of hydronium jarosite $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83(1), 213–218.
92. Smith, A. M., Dubbin, W. E., Wright, K., & Hudson Edwards, K. A. (2006). Dissolution of lead and lead-arsenic-jarosites at pH 2 and 8 and 20 °C: Insights from batch experiments. *Chemical Geology*, 229, 344–361.
93. Patiño, F., Flores, M. U., Reyes, I. A., Ordoñez, S., Méndez, J. E., Flores, V. H., y otros. (2016). Kinetic modeling of the decomposition of beudantite in NaOH medium. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 119, 367–379.
94. Roca, A., Cruells, M., Patiño, F., Rivera, I., & Plata, M. (2006). Kinetic model for the cyanidation of silver ammonium jarosite in NaOH medium. *Hidrometallurgy*, 81, 15–23.
95. Patiño, F., Reyes, I. A., Flores, M. U., Pandiyan, T., Roca, A., Reyes, M., y otros. (2013). Kinetic modeling and experimental design of the sodium arsenojarosite decomposition in alkaline media: Implications. *Hydrometallurgy*, 137, 115–125.
96. Flores, M. U., Patiño, F., Reyes, I. A., Rivera, I., Reyes, M., & Juárez, J. C. (2012). Kinetic Modeling of the Alkaline Decomposition of Potassium Arsenojarosite. *Sociedade Brasileira de Química*, 23(6), 1018–1023.

97. Juárez, J. C., Patiño, F., Flores, M. U., Méndez, J. E., Reyes, I. A., Ordoñez, S., y otros. (2017). Kinetics and modelling of the decomposition of a solid solution of potassium–ammonium arsenojarosite in NaOH and Ca(OH)₂ media. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 121(2), 387–402.
98. González Ureña, Á. (2001). *Cinética química*. España: Síntesis, S. A.
99. Brown, T. L., LeMay, Jr., H. E., & Bursten, B. E. (1998). *Química la ciencia central* (Séptima ed.). México, D. F.: Pearson Prentice Hall.
100. Upadhyaya, G. S., & Dube, R. K. (1979). *Problemas de termodinámica y cinética en metalurgia*. Buenos Aires: Géminis, S. R. L.
101. Ballester, A., Verdeja, L. F., & Sancho, J. (2003). *Metalurgia extractiva* (Vol. I Fundamentos). España: Síntesis, S. A.
102. Levenspiel, O. (1986). *Ingeniería de las reacciones químicas* (Segunda ed.). Barcelona, España: Reverté, S. A.
103. Vogel, A. I. (1953). *Química analítica cuantitativa* (Sexta ed.). Argentina: Kapelusz S. A.
104. Chang, R. (2007). *Química* (novena ed.). México, D. F.: McGraw–Hill Interamericana.
105. Lide, D. R. (1991–1992). *CRC Handbook of chemistry and physics* (72nd ed.). USA: CRC PRESS.
106. Spiegel, M. R. (1968). *Manual de fórmulas y tablas matemáticas* (Primera ed.). México, D. F.: McGraw–Hill Interamericana.