



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

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

**“ESTABILIDAD DE LA JAROSITA DE POTASIO CON Cr(VI)  
EN MEDIO ALCALINO”**

**TESIS**

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

**PRESENTA:**

**ING. ISTER MIRELES GARCÍA**

**DIRECTORES:**

**DR. JUAN HERNÁNDEZ ÁVILA**

**DR. FRANCISCO PATIÑO CARDONA**

**DR. ISAURO RIVERA LANDERO**

**DIRECTOR EXTERNO:**

**DR. IVÁN A. REYES DOMÍNGUEZ**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**Pachuca, Hidalgo, Julio de 2015.**





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

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

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, del Doctorado en Ciencias de los Materiales, **C. Ister Mireles García**, con número de cuenta 101290, quien presenta el trabajo de tesis titulado "**Estabilidad de la jarosita de potasio con Cr(VI) en medio alcalino**", 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. Francisco Patiño Cardona

SECRETARIO: Dr. Isauro Rivera Landero

VOCAL: Dr. Juan Hernández Ávila

SUPLENTE: Dr. Iván A. Reyes Domínguez

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

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"  
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 16 de junio del 2015.



Dr. Orlando Ávila Pozos  
Director del ICB



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca-Tulancingo  
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184  
Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.  
Tel: (771)7172000 ext. 2230 , 2231



## AGRADECIMIENTOS

A **Jehová**, por permitirme la vida y darme todo lo que tengo, porque es digno de recibir la gloria y la honra y el poder, porque ha creado todas las cosas, y porque por él nos movemos y existimos.

A mi esposa **Paty**, que me ha apoyado cada día y cada hora con su amor y comprensión para poder finalizar este proyecto, y porque colma nuestra familia de amor y cariño.

A mis tíos **Ignacio y Angélica**, por ser como padres cariñosos, y uno de los pilares más importantes de mi vida.

A mis padres **Antonio y Ángela**, quienes con su amor y estímulo he podido seguir adelante con mi formación.

A mis hermanos **Sinhué, Lizzeth, Lizbeth, Elías, Maetzi, Irais, Moises y Xochitl**, junto con sus respectivas familias porque llenan mi vida de alegría y de momentos maravillosos.

Al **Dr. Francisco Patiño**, quien confió en mí para desarrollar este trabajo y llevarlo a término, por sus conocimientos y experiencia que lo hacen pionero en este campo de la investigación científica.

Al **Dr. Juan Hernández**, que me dio su apoyo completo en cada decisión durante los cuatro años del doctorado y brindarme todas las facilidades para concluir en tiempo y forma.

Al **Dr. Isauro Rivera**, porque mediante sus sugerencias y comentarios llegué a interesarme más por aprender y comprender las bases de este trabajo.

Al **Dr. Iván A. Reyes**, que merece un reconocimiento especial por ser quien me llevó de la mano en la realización de este proyecto y que sin su ayuda no hubiera podido terminar este trabajo de manera satisfactoria.

A la **Dra. Ana María Herrera**, quien como tutora siempre mostró interés y preocupación por mi trabajo. Su consejo acertado me motivó a realizar un esfuerzo extra en mi formación. Muchas gracias.

A mis compañeros del doctorado, **Iván, Uriel, Justo, Betancourt, Eliecer, Víctor, Martín, Hernán, Julio, Miguel, Javier, Zaira, Aislyn, Alejandra, Luis Manuel, José, Esperanza, Geo y Luis**, por su amable amistad y compañía.

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**, al Laboratorio de Metalurgia Extractiva y el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, por facilitarme usar las instalaciones para desarrollar la presente tesis doctoral.

Al **CONACyT**, por el apoyo financiero aportado para el desarrollo del trabajo doctoral, y por seguir dándole la oportunidad a más jóvenes que se consoliden como investigadores.

Este trabajo está dedicado a mi amada esposa Paty y a mi hijo Matthias. Los amo con todas mis fuerzas.

## CONTENIDO

	Página
<i>Índice de figuras</i>	v
<i>Índice de tablas</i>	xix
<i>Resumen/Abstract</i>	xv
<b>1 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b>	1
1.1 Justificación	1
1.2 Objetivo general	4
1.3 Objetivos particulares	4
<b>2 ANTECEDENTES</b>	7
2.1 Breve historia del Cromo	7
2.2 Propiedades del cromo	8
2.3 Química del Cromo	8
2.4 Presencia de cromo en el ambiente	10
2.4.1 Presencia de cromo en el manto terrestre	10
2.4.2 Minerales de cromo	10
2.4.3 Yacimientos de cromo	11
2.4.4 Petróleo crudo, alquitrán y brea; asfaltos y carbón	11
2.4.5 Presencia de cromo en rocas	12
2.4.6 Fuentes de contaminación de cromo	12
2.5 Alternativas de remediación de cromo	13
2.6 Compuestos tipo jarosita	14
2.6.1 Propiedades de las jarositas	15
2.6.2 Estructura cristalina de jarositas	17
2.7 Cinética química	18
2.7.1 Velocidad de reacción	18
2.7.1.1 Reacciones de orden cero	21
2.7.1.2 Reacciones de primer orden	23

2.7.1.3 Reacciones de segundo orden	24
2.7.2 Dependencia de la temperatura: Ecuación de Arrhenius	25
2.7.2.1 Dependencia de la temperatura según la termodinámica	27
2.7.2.2 Dependencia de la temperatura: teoría de colisión	27
2.7.2.3 Dependencia de la temperatura a partir de la teoría del estado de transición	29
2.7.2.4 Comparación de ambas teorías	32
2.7.2.5 Comparación de las teorías con la ecuación de Arrhenius	33
2.7.2.6 Energía de activación y dependencia de la temperatura	34
2.8 Cinética heterogénea	35
2.8.1 Velocidad de reacción heterogénea	38
2.8.2 Efecto de la temperatura en sistemas heterogéneos	39
2.8.3 Modelos idealizados de una reacción sólido-fluido	40
2.8.4 Etapas controlantes de velocidad para reacciones heterogéneas con formación de capa de residuos sólidos	42
2.8.4.1 Etapa controlante: transporte de materia a través de la capa de residuos sólidos	42
2.8.4.2 Etapa controlante: reacción química	44
2.8.4.3 Etapa controlante: control mixto	44
2.8.5 Modelizado en sistemas sólido fluido	45
2.8.5.1 Modelo para control químico	45
2.8.5.2 Modelo para el control por transporte de materia en la capa de residuos sólidos	49
<b>3 MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>53</b>
3.1 Síntesis de la jarosita de potasio con cromo	54
3.2 Caracterización de los precipitados obtenidos	55
3.3 Experimentos de descomposición en medio alcalino	55
<b>4 RESULTADOS</b>	<b>57</b>

4.1 Caracterización	57
4.1.1 Análisis granulométrico	57
4.1.2. Análisis químico	57
4.1.3 MEB-EDS	58
4.1.4 DRX	61
4.1.5 FT-IR	62
4.2 Comportamiento de la reacción	63
4.2.1 Modelo cinético	63
4.2.2 Etapa controlante	68
4.3 Cinética de la descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI)	77
4.3.1 Efecto Concentración en medio NaOH	79
4.3.1.1 Efecto concentración a temperatura constante de 30 °C medio NaOH	80
4.3.1.2 Efecto concentración a temperatura constante de 50 °C medio NaOH	89
4.3.2 Efecto temperatura: medio NaOH	95
4.3.2.1 Efecto temperatura a concentración constante de 0.05 mol L <sup>-1</sup> medio NaOH	96
4.3.2.2 Efecto temperatura a concentración constante de 0.01 mol L <sup>-1</sup> medio NaOH	106
4.3.3 Efecto tamaño de partícula	111
4.3.4 Efecto concentración de Cr en medio NaOH	117
4.4 Pruebas cinéticas de estabilidad en medio Ca(OH) <sub>2</sub>	125
4.4.1 Efecto concentración: medio Ca(OH) <sub>2</sub>	125
4.4.2 Efecto temperatura: medio Ca(OH) <sub>2</sub>	133
4.3.3 Efecto tamaño de partícula: medio Ca(OH) <sub>2</sub>	143
4.5 Experimentos de disolución en medio HCl	149
4.5.1 Efecto Concentración: medio HCl	149
4.5.1.1 Efecto concentración a temperatura constante de 50 °C en medio HCl	150
4.5.1.2 Efecto concentración a temperatura constante 30 °C en medio HCl	153
4.5.2 Efecto temperatura: medio HCl	156
4.5.2.1 Experimentos del efecto temperatura a concentración constante de 0.3 mol L <sup>-1</sup>	157

4.5.2.2 Efecto temperatura a concentración constante de 0.5 mol L <sup>-1</sup>	163
4.5.3 Efecto tamaño de partícula en medio HCl	166
4.5.4 Efecto concentración Cr en medio HCl	170
<b>5 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	<b>175</b>
5.1 Síntesis de la jarosita de potasio con Cr(VI)	175
5.2 Descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI)	176
5.2.1 Estequiometría de la reacción	176
5.2.2 Curvas de descomposición	177
5.3 Dependencia de la concentración de OH <sup>-</sup> y H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> : Orden de Reacción	188
5.3.1 Efecto de la concentración de OH <sup>-</sup> y H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> en el periodo de inducción	188
5.3.2 Efecto de la concentración de OH <sup>-</sup> y H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> en el periodo de conversión progresiva	194
5.4 Dependencia de la temperatura: Energía de Activación	198
5.4.1 Efecto de la temperatura en el periodo de inducción	198
5.4.2 Efecto de la temperatura en el periodo de conversión progresiva	202
5.5 Efecto del tamaño de partícula: periodo de inducción y conversión progresiva	207
5.6 Validación de Resultados	214
5.6.1 Expresiones Cinéticas	214
5.6.2 Modelado cinético	216
5.7 Implicaciones	223
<b>6 CONCLUSIONES</b>	<b>227</b>
<b>7 BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>231</b>

## Índice de figuras

Figura	Leyenda	Página
2.1	Representación poliedral de la estructura de la natrojarosita. El poliedro de sodio (Sitio A) está en color gris claro, el octaedro Fe está en color gris oscuro (Sitio B) y el tetraedro del sulfato en gris medio. (Basciano y Peterson, 2008)	17
2.2	Representación de las energías empleadas en la transformación de reactantes a productos en una reacción elemental.	32
2.3	Esquema representativo de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción	35
2.4	Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido	37
2.5	Diferentes tipos de comportamiento de partículas reactantes sólidas	40
2.6	Para el modelo de conversión progresiva, la reacción se efectúa de modo continuo en toda la partícula sólida	41
2.7	Para el modelo de núcleo sin reaccionar, la reacción se efectúa en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida	41
3.1	Diagrama de trabajo de la experimentación	53
3.2	Equipo utilizado para el estudio cinético en medio NaOH y Ca(OH) <sub>2</sub> de la jarosita de potasio con Cr(VI)	55
4.1	A) Micrografía semi-detalle y B) a detalle de partículas de jarosita de potasio con Cr(VI) con tendencia esférica y microcristales de tipo romboédrico obtenidas de la síntesis 2 a 94 °C y 24 horas. C) Micrografía semi-detalle de una partícula de jarosita de potasio con Cr(VI) con tendencia esférica, obtenidas de la síntesis 3 a 94 °C y 24 horas. MEB. D) Micrografía a detalle de una partícula de jarosita de potasio con Cr(VI) obtenida de la síntesis 3 formada de microcristales de tipo romboédrico. E) Micrografía semi-detalle de una partícula de jarosita de potasio con Cr(VI) con tendencia esférica, obtenidas de la síntesis 4 a 94 °C y 24 horas. MEB. F) Micrografía a detalle de una	59

partícula de jarosita de potasio con Cr(VI) obtenida de la síntesis 4 formada de microcristales de tipo romboédrico. G) Micrografía a detalle de una partícula de un análogo de jarosita de potasio con Cr(VI) obtenida de la síntesis 7 formada de microcristales de tipo romboédrico H) Micrografía general de partículas del análogo de jarosita de potasio con Cr(VI) con tendencia de formas cúbicas incrustadas, obtenidas de la síntesis 7 a 94 °C y 24 horas.. MEB.

- 4.2 A) Espectro EDS de la síntesis 2 que muestra las señales correspondientes a Cr, S, K y Fe. B) Espectro EDS de la síntesis 3 que muestra las señales correspondientes a Cr, S, K y Fe. C) Espectro EDS de la síntesis 4 que muestra una disminución importante en la intensidad de la señal de S y un aumento en Cr. D) Se observa la desaparición del espectro de azufre, y solo se exhibe Cr, Fe y K. MEB 60
- 4.3 A) DRX de las diferentes síntesis realizadas para jarosita de potasio, jarosita con Cr(VI) y su análogo, correspondientes a diferentes relaciones S/Cr. B) Desplazamiento de picos principales de la jarosita al aumentar la cantidad de Cr(VI) en la estructura cristalina. 61
- 4.4 Espectro FT-IR en transmitancia de las soluciones sólidas  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$ . Las principales bandas de vibración en los espectros son marcadas. Los resultados confirman la estequiometría de los compuestos mostrados 63
- 4.5 Partícula parcialmente descompuesta de jarosita de potasio con Cr(VI) en medio NaOH, pH = 12.55, 30 °C, 38 μm y descomposición al 75%. 64
- 4.6 Mapeo por dispersión de energías de rayos X sobre una partícula parcialmente descompuesta de  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  en medio NaOH; pH = 12.14 T = 30 °C (303 K),  $d_0 = 38-44 \mu m$ , RPM = 750 min<sup>-1</sup>. Los resultados confirman el modelo de núcleo decreciente y la adsorción de  $CrO_4^{2-}$  sobre el halo de  $Fe(OH)_3$  65
- 4.7 Partícula parcialmente descompuesta en medio  $Ca(OH)_2$ , 53 μm, 500 min<sup>-1</sup>, pH = 12.24 66
- 4.8 (A) Escaneo lineal de la partícula en Fig. 4.8B; (B) Mapeo de una partícula parcialmente descompuesta para K, Fe, S, Cr, O y Ca, en medio  $Ca(OH)_2$ . 67

4.9	Imágenes de SEM de partículas parcialmente descompuesta en medio $\text{H}_3\text{O}^+$ ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , $T = 50^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 2.01$ , $d_0 = 38\text{-}44 \text{ }\mu\text{m}$ , $\text{CrO}_4^{-2} = 0.77 \text{ mol}$ ); a) $t_r = 500 \text{ min}$ ; b) $t_r = 1000 \text{ min}$ ; c) $t_r = 1500 \text{ min}$ ; d) $t_r = 2000 \text{ min}$ . Resultados muestran que el modelo cinético de núcleo sin reaccionar sin la formación de capa de cenizas describe el proceso de disolución de $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$ en medio $\text{H}_3\text{O}^+$ para bajas $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y/o bajas $T$ de reacción	68
4.10	Curvas de descomposición en medio $\text{NaOH}$ , $\text{pH} = 12.55$ , $30^\circ\text{C}$ , $d = 38 \text{ }\mu\text{m}$ , $500 \text{ RPM}$	70
4.11	Curva de descomposición de la jarosita de potasio con $\text{Cr(VI)}$ en medio $\text{Ca(OH)}_2$ bajo las siguientes condiciones: $0.2 \text{ g L}^{-1}$ , $38 \text{ }\mu\text{m}$ , $1.4 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Ca(OH)}_2$ , $\text{pH}=12.24$ , $40^\circ\text{C}$ , $500 \text{ min}^{-1}$	71
4.12	A) Curva de disolución en medio $\text{H}_3\text{O}^+$ ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , $T = 50^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 2.01$ , $d_0 = 38\text{-}44 \text{ }\mu\text{m}$ , $\text{CrO}_4^{-2} = 0.77 \text{ mol}$ ), B) Evaluación de las Ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3 correspondientes a las distintas etapas controlantes en el modelo de núcleo sin reaccionar; $X_K$ es la fracción de potasio en la solución, medio $\text{H}_3\text{O}^+$	71
4.13	Análisis de DRX mostrando los productos de descomposición a diferentes tiempos de reacción en medio $\text{NaOH}$ y $\text{Ca(OH)}_2$ , respectivamente	72
4.14	Patrones de difracción de rayos X a diferentes tiempos de reacción, medio $\text{H}_3\text{O}^+$ ( $0.3 \text{ mol L}^{-1}$ , $T = 50^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 0.50$ , $d_0 = 38\text{-}44 \text{ }\mu\text{m}$ , $\text{CrO}_4^{-2} = 0.77 \text{ mol}$ ).	73
4.15	Gráfica que describe el proceso de conversión progresiva por control químico y control difusivo, respectivamente, en medio $\text{NaOH}$	77
4.16	Gráficas que describen el proceso de conversión progresiva por control químico y control difusivo, respectivamente, en medio $\text{Ca(OH)}_2$	77
4.17	(A) Curva de descomposición, $\text{NaOH}$ : $0.3 \text{ mol L}^{-1}$ . B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), $\text{NaOH}$ : $0.3 \text{ mol L}^{-1}$	80
4.18	(A) Curva de descomposición, $\text{NaOH}$ : $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ . B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), $\text{NaOH}$ : $0.2 \text{ mol L}^{-1}$	81
4.19	(A) Curva de descomposición, $\text{NaOH}$ : $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo	82

	decreciente con control químico (1/3), NaOH: 0.1 mol L <sup>-1</sup>	
4.20	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.05 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH: 0.05 mol L <sup>-1</sup>	83
4.21	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.025 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH: 0.025 mol L <sup>-1</sup> .	84
4.22	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.001 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH: 0.001 mol L <sup>-1</sup>	85
4.23	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.0066 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH: 0.0066 mol L <sup>-1</sup>	86
4.24	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.0033 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH: 0.0033 mol L <sup>-1</sup>	87
4.25	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.0011 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH: 0.0011 mol L <sup>-1</sup> .	88
4.26	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.1 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH: 0.1 mol L <sup>-1</sup>	89
4.27	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.05 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH: 0.05 mol L <sup>-1</sup> .	90
4.28	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.03 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH: 0.03 mol L <sup>-1</sup> .	91
4.29	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.01 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH: 0.01 mol L <sup>-1</sup>	92
4.30	(A) Curva de descomposición, NaOH: 0.0055 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH: 0.0055 mol L <sup>-1</sup>	93
4.31	(A) Curva de descomposición, [NaOH]: 0.001 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH: 0.001 mol L <sup>-1</sup>	94
4.32	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 20 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 20 °C	96
4.33	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 25 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 25 °C	97

4.34	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 30 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 30 °C	98
4.35	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 35 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 35 °C	99
4.36	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 40 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 40 °C	100
4.37	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 45 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 45 °C	101
4.38	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 50 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 50 °C	102
4.39	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 55 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 55 °C	103
4.40	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 60 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 60 °C	104
4.41	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 70 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 70 °C	105
4.42	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 30 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, temperatura: 30 °C	106
4.43	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 40 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, temperatura: 40 °C	107
4.44	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 50 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, temperatura: 50 °C	108
4.45	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 60 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, temperatura: 60 °C	109
4.46	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 70 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, temperatura: 70 °C	110
4.47	(A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 75 µm. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 75 µm.	112
4.48	(A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 53 µm. (B)	113

	Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 53 $\mu\text{m}$	
4.49	(A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 44 $\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 44 $\mu\text{m}$	114
4.50	(A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 38 $\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 38 $\mu\text{m}$	115
4.51	(A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 25 $\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 25 $\mu\text{m}$	116
4.52	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 0. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 0	118
4.53	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 1.94. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 1.94	119
4.54	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 2.63. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 2.63	120
4.55	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 17.23. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 17.23	121
4.56	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 20.75. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 20.75	122
4.57	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 31.8. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 31.8	123
5.58	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 42.67. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 42.67	124

4.59	(A) Curva de descomposición, $\text{Ca(OH)}_2$ : 1.4 g L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), $\text{Ca(OH)}_2$ : 1.4 g L <sup>-1</sup>	126
4.60	(A) Curva de descomposición, $\text{Ca(OH)}_2$ : 1.2 g L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), $\text{Ca(OH)}_2$ : 1.2 g L <sup>-1</sup>	127
4.61	(A) Curva de descomposición, $\text{Ca(OH)}_2$ : 1.0 g L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), $\text{Ca(OH)}_2$ : 1.0 g L <sup>-1</sup>	128
4.62	(A) Curva de descomposición, $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.8 g L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.8 g L <sup>-1</sup>	129
4.63	(A) Curva de descomposición, $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.6 g L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.6 g L <sup>-1</sup>	130
4.64	(A) Curva de descomposición, $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.4 g L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.4 g L <sup>-1</sup>	131
4.65	(A) Curva de descomposición, $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.2 g L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.2 g L <sup>-1</sup>	132
4.66	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 30 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 30 °C	134
4.67	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 35 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 35 °C.	135
4.68	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 40 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 40 °C	136
4.69	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 45 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 45 °C	137
4.70	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 50 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 50 °C	138
4.71	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 55 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 55 °C	139
4.72	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 60 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 60 °C	140
4.73	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 65 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 65 °C.	141

4.74	(A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 70 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 70 °C	142
4.75	(A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 75 µm. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 75 µm	144
4.76	(A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 53 µm. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 53 µm	145
4.77	(A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 44 µm. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 44 µm	146
4.78	(A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 38 µm. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 38 µm	147
4.79	(A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 25 µm. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 25 µm	148
4.80	(A) Curva de descomposición 50 °C, [HCl]: 0.5 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.5 mol L <sup>-1</sup>	150
4.81	(A) Curva de descomposición 50 °C, [HCl]: 0.3 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.3 mol L <sup>-1</sup>	150
4.82	(A) Curva de descomposición 50 °C, [HCl]: 0.1 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.1 mol L <sup>-1</sup>	151
4.83	(A) Curva de descomposición 50 °C, [HCl]: 0.07 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.07 mol L <sup>-1</sup>	151
4.84	(A) Curva de descomposición 50 °C, [HCl]: 0.04 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.04 mol L <sup>-1</sup>	152
4.85	(A) Curva de descomposición 50 °C, [HCl]: 0.01 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.01 mol L <sup>-1</sup>	152
4.86	(A) Curva de descomposición 30 °C, [HCl]: 0.5 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.5 mol L <sup>-1</sup>	153

4.87	(A) Curva de descomposición 30 °C, [HCl]: 0.3 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.5 mol L <sup>-1</sup>	153
4.88	(A) Curva de descomposición 30 °C, [HCl]: 0.1 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.1 mol L <sup>-1</sup>	154
4.89	(A) Curva de descomposición 30 °C, [HCl]: 0.06 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.06 mol L <sup>-1</sup>	154
4.90	(A) Curva de descomposición 30 °C, [HCl]: 0.02 mol L <sup>-1</sup> . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, [HCl]: 0.02 mol L <sup>-1</sup>	155
4.91	(A) Curva de descomposición a [HCl]= 0.3 mol L <sup>-1</sup> , efecto temperatura: 80 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 80 °C	157
4.92	(A) Curva de descomposición a [HCl]= 0.3 mol L <sup>-1</sup> , efecto temperatura: 70 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 70 °C	157
4.93	(A) Curva de descomposición a [HCl]= 0.3 mol L <sup>-1</sup> , efecto temperatura: 65 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 65 °C	158
4.94	(A) Curva de descomposición a [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]= 0.3 mol L <sup>-1</sup> , efecto temperatura: 60 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 60 °C	158
4.95	(A) Curva de descomposición a [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]= 0.3 mol L <sup>-1</sup> , efecto temperatura: 55 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 55 °C	159
4.96	(A) Curva de descomposición a [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]= 0.3 mol L <sup>-1</sup> , efecto temperatura: 50 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 50 °C	159
4.97	(A) Curva de descomposición a [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]= 0.3 mol L <sup>-1</sup> , efecto temperatura: 45 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 45 °C	160
4.98	(A) Curva de descomposición a [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]= 0.3 mol L <sup>-1</sup> , efecto temperatura: 40 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control	160

	químico (1/3), temperatura: 40 °C	
4.99	(A) Curva de descomposición a $[H_3O^+] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 35 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 35 °C	161
4.100	(A) Curva de descomposición a $[H_3O^+] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 30 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 30 °C	161
4.101	(A) Curva de descomposición a $[H_3O^+] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 25 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 25 °C	162
4.102	(A) Curva de descomposición a $[H_3O^+] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 80 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 80 °C	163
4.103	(A) Curva de descomposición a $[H_3O^+] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 70 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 70 °C	163
4.104	(A) Curva de descomposición a $[H_3O^+] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 60 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 60 °C	164
4.105	(A) Curva de descomposición a $[H_3O^+] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 50 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 50 °C	164
4.106	(A) Curva de descomposición a $[H_3O^+] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 40 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 40 °C	165
4.107	(A) Curva de descomposición a $[H_3O^+] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 30 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 30 °C	165
4.108	(A) Curva de descomposición en medio HCl, efecto tamaño de partícula: 75 $\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 75 $\mu\text{m}$	167

4.109	(A) Curva de descomposición en medio HCl, efecto tamaño de partícula: 53 $\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 53 $\mu\text{m}$	167
4.110	(A) Curva de descomposición en medio HCl, efecto tamaño de partícula: 44 $\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 44 $\mu\text{m}$	168
4.111	(A) Curva de descomposición en medio HCl, efecto tamaño de partícula: 38 $\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 38 $\mu\text{m}$	168
4.112	(A) Curva de descomposición en medio HCl, efecto tamaño de partícula: 25 $\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 25 $\mu\text{m}$	169
4.113	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 0, (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 31.8	171
4.114	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 1.94, (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico	171
4.115	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 2.63, (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico	172
4.116	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 17.23, (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico	172
4.117	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 20.75, (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico	173
4.118	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 31.8, (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico	173
4.119	(A) Curva de descomposición, efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 42.67, (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico	174
5.1	(A) Curvas de descomposición medio NaOH, T = 30 °C, (B) modelo de núcleo decreciente con control químico	180
5.2	(A) Curvas de descomposición y (B) modelo de núcleo decreciente con control químico medio NaOH, efecto temperatura, $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol}$	180

	L <sup>-1</sup>	
5.3	(A) Curvas de descomposición, (B) modelo de núcleo decreciente con control químico, medio NaOH, efecto tamaño de partícula, [NaOH] = 0.05 mol L <sup>-1</sup>	181
5.4	Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico medio NaOH, efecto concentración a una T = 50 °C	181
5.5	(A) Curvas de descomposición, (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico medio NaOH, efecto temperatura, [NaOH] = 0.01 mol L <sup>-1</sup>	182
5.6	Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico medio NaOH, efecto concentración de Cr(VI).	182
5.7	Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico medio Ca(OH) <sub>2</sub> , efecto concentración	183
5.8	Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico medio Ca(OH) <sub>2</sub> , efecto temperatura	183
5.9	Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico medio Ca(OH) <sub>2</sub> , efecto tamaño de partícula	184
5.10	Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico, medio HCl, T = 30 °C, efecto concentración	184
5.11	Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico, medio HCl, T = 50 °C, efecto concentración	185
5.12	Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico, medio HCl, [HCl] = 0.3 mol L <sup>-1</sup> , efecto temperatura	185
5.13	Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico, medio HCl, [HCl] = 0.5 mol L <sup>-1</sup> , efecto temperatura	186
5.14	Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico, medio HCl, efecto tamaño de partícula	186
5.15	(A) Curvas S de disoluciones medio HCl, efecto concentración de Cr, (B) modelo de núcleo decreciente con control químico	187
5.16	Relación del tiempo de inducción ( $t_{ind}$ ) respecto a [OH <sup>-</sup> ]	191

5.17	Dependencia del periodo de inducción respecto a $[\text{OH}^-]$ ; $1/t_{ind} \approx [\text{OH}^-]^{0.98}$ y $1/t_{ind} \approx [\text{OH}^-]^{1.16}$ en medio NaOH; $1/t_{ind} \approx [\text{OH}^-]^{0.62}$ en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	192
5.18	Relación del tiempo de inducción ( $t_{ind}$ ) respecto a $[\text{H}_3\text{O}^+]$	192
5.19	Dependencia del periodo de inducción respecto a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ; $1/t_{ind} \approx [\text{OH}^-]^{0.47}$ ; $1/t_{ind} \approx [\text{OH}^-]^{1.05}$	193
5.20	Dependencia de $k_{exp}$ respecto a $[\text{OH}^-]$	197
5.21	Dependencia de $k_{exp}$ respecto a $[\text{H}_3\text{O}^+]$	198
5.22	Relación del tiempo de inducción $t_{ind}$ respecto a la temperatura, periodo de inducción	201
5.23	Relación del tiempo de inducción $t_{ind}$ respecto a la temperatura, periodo de inducción	201
5.24	Dependencia del tiempo de inducción $t_{ind}$ respecto a la temperatura, periodo de inducción	202
5.25	Dependencia del tiempo de inducción $t_{ind}$ respecto a la temperatura, periodo de inducción	202
5.26	Dependencia de la $k_{exp}$ respecto a la temperatura en el periodo de conversión progresiva, medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$	205
5.27	Dependencia de la $k_{exp}$ respecto a la temperatura en el periodo de conversión progresiva, medio HCl	206
5.28	(A) Gráfica de la dependencia de $k_{exp}$ respecto al tamaño de partícula en medio NaOH y HCl, B) medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	208
5.29	Relación de $t_{ind}$ con el tamaño de partícula en medio NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y HCl	209
5.30	Comparación de velocidades de disolución de compuestos tipo jarosita	210
5.31	Curvas de disolución para <b>S1-S7</b> ; A) $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{OH}^-] = 0.1$ mol L, T = 50 °C y 30°C respectivamente, $d_0 = 44-38$ $\mu\text{m}$ . B) Comparación de las constantes de velocidad calculada vs. la proporción de $\text{CrO}_4^{2-}$ en la estructura de la jarosita de potasio	213

5.32	Gráfica que representa los valores calculados y experimentales para el periodo de conversión progresiva ( $k_{exp}$ ) y el periodo de inducción ( $t_{ind}$ ), medio NaOH	220
5.33	Gráfica que representa los valores calculados y experimentales para el periodo de conversión progresiva ( $k_{exp}$ ) y el periodo de inducción ( $t_{ind}$ ), medio Ca(OH) <sub>2</sub>	220
5.34	Gráfica que representa los valores calculados y experimentales para el periodo de conversión progresiva ( $k_{exp}$ ) y el periodo de inducción ( $t_{ind}$ ), medio HCl	221
5.35	Gráfica del modelado cinético. Tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo a una conversión $X = 0.75$ . Valores experimentales contra valores calculados, medio NaOH	222
5.36	Gráfica del modelado cinético. Tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo a una conversión $X = 0.75$ . Valores experimentales contra valores calculados, medio Ca(OH) <sub>2</sub>	222
5.37	Gráfica del modelado cinético. Tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo a una conversión $X = 0.75$ . Valores experimentales contra valores calculados, medio HCl	223

## Índice de tablas

Tabla	Leyenda	Página
2.1	Nombres químicos y comunes de algunas jarositas	15
2.2	Propiedades termodinámicas de jarosita de K, H <sub>3</sub> O y Na	16
2.3	Propiedades termodinámicas de soluciones sólidas KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2-x</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub>	16
3.1	Condiciones experimentales de los compuestos obtenidos.	54
4.1	Acotamiento de tamaños de partícula (% Retenido)	57
4.2	Caracterización química e instrumental de los compuestos obtenidos	58
4.3	Fórmulas aproximadas de los compuestos obtenidos	58
4.4	Análisis semicuantitativo por espectroscopía de dispersión de energías de rayos-X (MEB-EDS)	60
4.5	Fracción de K y SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> a diferentes tiempos de reacción (0.2 g de jarosita de potasio con Cr(VI), 0.05 mol L <sup>-1</sup> de NaOH, pH = 12.55, 30 °C, d = 38 μm, 500 min <sup>-1</sup> ).	69
4.6	Fracción de K y SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> a diferentes tiempos de reacción (0.2 g de jarosita de potasio con Cr(VI), 53 μm, 1.4 g L <sup>-1</sup> de Ca(OH) <sub>2</sub> , ph=12.24, 40 °C, 500 min <sup>-1</sup>	70
4.7	Comparación de las ecuaciones cinéticas de control de velocidad del modelo del núcleo decreciente en medio NaOH. Los tiempos de 9 a 25 min indican el periodo de conversión progresiva.	75
4.8	Comparación de las ecuaciones cinéticas de control de velocidad del modelo de núcleo decreciente en medio Ca(OH) <sub>2</sub>	76
4.9	Comparación de las ecuaciones cinéticas de control de velocidad del modelo de núcleo decreciente en medio HCl	76
4.10	Efecto concentración NaOH: 0.3 mol L <sup>-1</sup>	80

4.11	Efecto concentración NaOH: 0.2 mol L <sup>-1</sup>	81
4.12	Efecto concentración NaOH: 0.1 mol L <sup>-1</sup>	82
4.13	Efecto concentración NaOH: 0.05 mol L <sup>-1</sup>	83
4.14	Efecto concentración NaOH: 0.025 mol L <sup>-1</sup>	84
4.15	Efecto concentración NaOH: 0.001 mol L <sup>-1</sup>	85
4.16	Efecto concentración NaOH: 0.0066 mol L <sup>-1</sup>	86
4.17	Efecto concentración NaOH: 0.0033 mol L <sup>-1</sup>	87
4.18	Efecto concentración NaOH: 0.0011 mol L <sup>-1</sup>	88
4.19	Efecto concentración NaOH: 0.1 mol L <sup>-1</sup>	89
4.20	Efecto concentración NaOH: 0.05 mol L <sup>-1</sup>	90
4.21	Efecto concentración NaOH: 0.03 mol L <sup>-1</sup>	91
4.22	Efecto concentración NaOH: 0.01 mol L <sup>-1</sup>	92
4.23	Efecto concentración NaOH: 0.0055 mol L <sup>-1</sup>	93
4.24	Efecto concentración NaOH: 0.001 mol L <sup>-1</sup>	94
4.25	Efecto temperatura: 20 °C	96
4.26	Efecto temperatura: 25 °C	97
4.27	Efecto temperatura: 30 °C	98
4.28	Efecto temperatura: 35 °C	99
4.29	Efecto temperatura: 40 °C	100
4.30	Efecto temperatura: 45 °C	101
4.31	Efecto temperatura: 50 °C	102
4.32	Efecto temperatura: 55 °C	103
4.33	Efecto temperatura: 60 °C	104
4.34	Efecto temperatura: 70 °C	105

4.35	Efecto temperatura: 30 °C	106
4.36	Efecto temperatura: 40 °C	107
4.37	Efecto temperatura: 50 °C	108
4.38	Efecto temperatura: 60 °C	109
4.39	Efecto temperatura: 70 °C	110
4.40	Efecto tamaño de partícula $d_0$ : 75 $\mu\text{m}$	112
4.41	Efecto tamaño de partícula $d_0$ : 53 $\mu\text{m}$	113
4.42	Efecto tamaño de partícula $d_0$ : 44 $\mu\text{m}$	114
4.43	Efecto tamaño de partícula $d_0$ : 38 $\mu\text{m}$	115
4.44	Efecto tamaño de partícula $d_0$ : 25 $\mu\text{m}$	116
4.45	Efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 0	118
4.46	Efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W%): 1.94	119
4.47	Efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ : $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.63$	120
4.48	Efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ : $[\text{CrO}_4^{2-}] = 17.23$	121
4.49	Efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ : $[\text{CrO}_4^{2-}] = 20.75$	122
4.50	Efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ : $[\text{CrO}_4^{2-}] = 31.8$	123
4.51	Efecto concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ : $[\text{CrO}_4^{2-}] = 42.67$	124
4.52	Efecto concentración $\text{Ca(OH)}_2$ : 1.4 g L <sup>-1</sup>	126
4.53	Efecto concentración $\text{Ca(OH)}_2$ : 1.2 g L <sup>-1</sup>	127
4.54	Efecto concentración $\text{Ca(OH)}_2$ : 1.0 g L <sup>-1</sup>	128
4.55	Efecto concentración $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.8 g L <sup>-1</sup>	129
4.56	Efecto concentración $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.6 g L <sup>-1</sup>	130
4.57	Efecto concentración $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.4 g L <sup>-1</sup>	131
4.58	Efecto concentración $\text{Ca(OH)}_2$ : 0.2 g L <sup>-1</sup>	132

4.59	Efecto temperatura: 30 °C	134
4.60	Efecto temperatura: 35 °C.	135
4.61	Efecto temperatura: 40 °C	136
4.62	Efecto temperatura: 45 °C	137
4.63	Efecto temperatura: 50 °C	138
4.64	Efecto temperatura: 55 °C	139
4.65	Efecto temperatura: 60 °C	140
4.66	Efecto temperatura: 65 °C	141
4.67	Efecto temperatura: 70 °C	142
4.68	Efecto tamaño de partícula $d_0$ : 75 $\mu\text{m}$	144
4.69	Efecto tamaño de partícula $d_0$ : 53 $\mu\text{m}$	145
4.70	Efecto tamaño de partícula $d_0$ : 44 $\mu\text{m}$	146
4.71	Efecto tamaño de partícula $d_0$ : 38 $\mu\text{m}$	147
4.72	Efecto tamaño de partícula $d_0$ : 25 $\mu\text{m}$	148
5.1	Dependencia de $t_{ind}$ respecto a la concentración de NaOH a 30 °C	190
5.2	Dependencia de $t_{ind}$ respecto a la concentración de NaOH a 50 °C	190
5.3	Dependencia de $t_{ind}$ respecto a la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	190
5.4	Dependencia de $t_{ind}$ respecto a la concentración de HCl a 30 °C	191
5.5	Dependencia de $t_{ind}$ respecto a la concentración de HCl a 50 °C	191
5.6	Dependencia de $k_{exp}$ con respecto a la concentración. Datos para calcular $n$ en el periodo de conversión progresiva, medio NaOH, T = 30 °C	195
5.7	Dependencia de $k_{exp}$ con respecto a la concentración. Datos para calcular $n$ en el periodo de conversión progresiva, medio NaOH, T = 50 °C	196

5.8	Dependencia de $k_{exp}$ con respecto a la concentración. Datos para calcular $n$ en el periodo de conversión progresiva, medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	196
5.9	Dependencia de $k_{exp}$ con respecto a la concentración. Datos para calcular $n$ en el periodo de conversión progresiva, medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	196
5.10	Dependencia de $k_{exp}$ con respecto a la concentración. Datos para calcular $n$ en el periodo de conversión progresiva, medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	197
5.11	Dependencia de $t_{ind}$ con respecto a la temperatura. Datos para calcular la $E_a$ en el periodo de inducción $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$	199
5.12	Dependencia de $t_{ind}$ con respecto a la temperatura. Datos para calcular la $E_a$ en el periodo de inducción $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$	200
5.13	Dependencia de $t_{ind}$ con respecto a la temperatura. Datos para calcular la $E_a$ en el periodo de inducción, medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	200
5.14	Dependencia de $t_{ind}$ con respecto a la temperatura. Datos para calcular la $E_a$ en el periodo de inducción, medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	200
5.15	Dependencia de $t_{ind}$ con respecto a la temperatura. Datos para calcular la $E_a$ en el periodo de inducción, medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	201
5.16	Dependencia de $k_{exp}$ con respecto a la temperatura. Datos para calcular la $E_a$ en el periodo de conversión progresiva $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$	203
5.17	Dependencia de $k_{exp}$ con respecto a la temperatura. Datos para calcular la $E_a$ en el periodo de conversión progresiva $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$	203
5.18	Dependencia de $k_{exp}$ con respecto a la temperatura. Datos para calcular la $E_a$ en el periodo de conversión progresiva medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	204
5.19	Dependencia de $k_{exp}$ con respecto a la temperatura. Datos para calcular la $E_a$ en el periodo de conversión progresiva medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .	204
5.20	Dependencia de $k_{exp}$ con respecto a la temperatura. Datos para calcular la $E_a$ en el periodo de conversión progresiva medio	205

	Ca(OH) <sub>2</sub>	
5.21	Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI) en medio NaOH. Datos para el periodo de inducción y conversión progresiva.	207
5.22	Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI) en medio Ca(OH) <sub>2</sub> . Datos para el periodo de inducción y conversión progresiva.	208
5.23	Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI) en medio HCl. Datos para el periodo de inducción y conversión progresiva.	208
5.24	Parámetros cinéticos de los medios de reacción utilizados	215
5.25	Resultados de la descomposición de la solución sólida $KFe_3(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x(OH)_6$ en medio NaOH	217
5.26	Resultados de la descomposición de la solución sólida $KFe_3(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x(OH)_6$ en medio Ca(OH) <sub>2</sub>	218
5.27	Resultados de la descomposición de la solución sólida $KFe_3(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x(OH)_6$ en medio HCl	219

## Resumen

La jarosita  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  ha probado ser un medio efectivo para el control de algunos elementos potencialmente peligrosos para la salud y el medio ambiente como lo son el  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Sb(V)}$  y  $\text{Se(VI)}$ . Los distintos ambientes de coordinación en los lugares catiónicos y aniónicos, permite una combinación importante de elementos adheridos a su estructura, entre los cuales se cuenta el  $\text{Cr(VI)}$ . Debido a que el  $\text{Cr(VI)}$  es un elemento cancerígeno, se han investigado diversas maneras de remoción de  $\text{Cr(VI)}$  del agua y el suelo. En algunas partes del mundo, se ha observado la formación de un análogo de jarosita de potasio con la incorporación de  $\text{Cr(VI)}$ , cerca de instalaciones industriales donde se realizan recubrimientos de metales con  $\text{Cr}$ . Sin embargo, estos tipos de compuestos pueden solubilizarse y degradarse hasta liberar el  $\text{Cr(VI)}$ .

En este trabajo fue estudiada la descomposición de la solución sólida  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x(\text{OH})_6$  y su capacidad de retener al  $\text{Cr(VI)}$  bajo condiciones alcalinas y ácidas, donde los medios utilizados para estudiar el comportamiento de la reacción fueron  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{HCl}$ . La incorporación de  $\text{Cr(VI)}$  en la estructura cristalina de la jarosita, dio como resultado una solución sólida con la siguiente fórmula aproximada:  $[\text{K}_{0.86}(\text{H}_3\text{O})_{0.14}]\text{Fe}_{2.67}[(\text{SO}_4)_{1.23}(\text{CrO}_4)_{0.77}][(\text{OH})_{5.01}(\text{H}_2\text{O})_{0.99}]$ . Este compuesto fue el objeto principal de investigación por tener una composición intermedia de  $\text{Cr(VI)}$ . Los experimentos de descomposición y disolución se llevaron a cabo estudiando las variables concentración, temperatura, tamaño de partícula y concentración de  $\text{Cr(VI)}$ .

Los datos experimentales describen una reacción que se fundamenta en el modelo por control químico con la formación y sin la formación de capa de productos sólidos inertes para partículas esféricas. Las curvas de descomposición muestran un periodo de inducción, caracterizado por la formación de centros activos donde se inicia y establece un frente de reacción; el final de este periodo se caracteriza por un cambio en la coloración de las partículas, lo que indica el inicio del periodo de conversión progresiva, durante el cual se forma una capa de productos sólidos inertes compuesta de  $\text{Fe(OH)}_3$  para las reacciones en

medio NaOH y Ca(OH)<sub>2</sub>. El periodo de conversión progresiva se caracteriza por la difusión de los iones K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> hacia la solución. Sin embargo, los mapeos y el escaneo lineal mediante MEB-EDS de una partícula parcialmente descompuesta, muestran que el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es liberado preferentemente durante la reacción. La difusión de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es menor en proporción comparada con la del sulfato, y una cantidad importante de cromato es adsorbido en la capa de residuos sólidos formada por Fe(OH)<sub>3</sub>. Las disoluciones en medio ácido mostraron un comportamiento similar, a excepción de que no hubo la formación de capa de productos sólidos y los productos sólidos de la reacción siempre fueron partículas de jarosita que decrecieron en tamaño hasta su desaparición total.

Se observó que la variable temperatura es la que tiene una mayor influencia sobre la velocidad de dilución para los tres medios estudiados, seguida del pH. El tamaño de la partícula no resultó ser una variable que influenciara de manera importante la velocidad de reacción. Además, la sustitución de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en el sitio del anión y la sustitución de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en el sitio catiónico, no modifica las velocidades de disolución de KFe<sub>3</sub>[(SO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>](OH)<sub>6</sub>.

La disolución de KFe<sub>3</sub>[(SO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>](OH)<sub>6</sub> mostró tener una buena estabilidad en un amplio rango de condiciones de pH y T, correspondientes a los parámetros cinéticos calculados de orden de reacción *n*, energía de activación *E<sub>A</sub>* y constantes de velocidad de disolución para las etapas cinéticas de inducción y conversión progresiva. Por lo tanto, la precipitación de fases como KFe<sub>3</sub>[(SO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>](OH)<sub>6</sub> y la adsorción de Cr(VI) después de la disolución pueden jugar un papel importante como mecanismos de retención del Cr(VI) en la naturaleza.

Mediante los datos obtenidos en todos los experimentos, se establecieron las ecuaciones que describen satisfactoriamente el proceso de reacción de la solución sólida estudiada para el medio NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> y HCl.

## Abstract

The jarosite  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  has proved to be an effective mean to control some elements potentially dangerous for human health and the environment, as:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Sb(V)}$  y  $\text{Se(VI)}$ . The different environments of coordination in the cations and anions, allows an important combination of adhered elements to its structure. One of them is  $\text{Cr(VI)}$ . Due the  $\text{Cr(VI)}$  is a carcinogen, have been researched many ways to remove  $\text{Cr(VI)}$  from groundwater and soils. In some areas around the world, has been observed the formation of the jarosite analogue with  $\text{Cr(VI)}$ , close of industrial facilities, where metal plating with Cr is carry out.

In this work was studied the decomposition of the solid solution  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x(\text{OH})_6$  and its capacity of retain  $\text{Cr(VI)}$  under alkaline and acid conditions, where the used media were  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{HCl}$ . The inclusion of  $\text{Cr(VI)}$  in the crystal structure of jarosite, resulted in a solid solution with the following approximate formula:  $[\text{K}_{0.86}(\text{H}_3\text{O})_{0.14}]\text{Fe}_{2.67}[(\text{SO}_4)_{1.23}(\text{CrO}_4)_{0.77}][(\text{OH})_{5.01}(\text{H}_2\text{O})_{0.99}]$ . This compound was the principal objective because it has an intermediate composition of  $\text{Cr(VI)}$ . The decomposition and dilution experiments were carry out studding the concentration, temperature, particle size and  $\text{Cr(VI)}$  concentration variables.

The experimental data describe a reaction that is based in the chemical control model with and without the formation of layer of solid inert products for spherical particles. The decomposition curves show an induction period, characterized by the formation of active points where the reaction begins and a reaction front is established. In the end of this stage the particles change its color and this indicate the beginning of the progressive conversion period. In this period a layer of solid inert products of  $\text{Fe(OH)}_3$  is formed for reactions in  $\text{NaOH}$  and  $\text{Ca(OH)}_2$  media. In the progressive conversion period the ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  are released from the particles toward the solution. Nevertheless, mapping and scan line analysis by SEM-EDS from a particle divided and partially decomposed shows that  $\text{SO}_4^{2-}$  is preferentially released during the reaction time. The release of  $\text{CrO}_4^{2-}$  is proportionally minor

than sulfate. An important amount of  $\text{CrO}_4^{2-}$  is adsorbed throughout the layer of solid products formed by  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . The dissolution in acid media showed a similar behavior, but this kind of reaction does not produce the layer of solid products. The solid products were jarosite always; they diminish the size through the reaction.

It was observed that the temperature is what has a major influence upon the dilution rate for all the reaction media used, followed by pH. The particle size was not an important variable, because it did not influence the rate of reaction. The substitution of  $\text{CrO}_4^{2-}$  in the site of the anion and the substitution of  $\text{H}_3\text{O}^+$  in the site of the cation, does not modify the reaction rates of  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$ .

The solid solution  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$  have a good stability in a wide range of conditions of pH and temperature, corresponding to the kinetic parameters calculated for reaction order  $n$ , activation energy  $E_A$  and rate constants of dissolution for the kinetics stage of induction and progressive conversion. Therefore, the precipitation of phases as  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$  and the adsorption of Cr(VI) can play an important role as retention mechanism of Cr(VI) in the nature.

# 1 Justificación y Objetivos

## 1.1 Justificación

La contaminación del medio ambiente por metales pesados ha tenido un impacto importante en el suelo, las aguas residuales, el agua potable y el aire. El impacto causado en la salud humana debido a la contaminación por metales pesados, es considerablemente alto. Las formas de producción utilizadas en el pasado y la escasez de especificaciones ambientales en materia de suelos han generado la aparición de sitios contaminados. Hasta apenas unos cuantos años, en México se realizaron normas para el control relativo de contaminantes ambientales, por lo que los problemas de contaminación más graves, tal vez no sean causados por actividades industriales modernas, sino por las actividades de la industria en el pasado. Actualmente, la NOM-127-SSA1-1994, que regula los límites permisibles de constituyentes químicos en agua para consumo humano, establece una concentración total de Cr de  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , la NOM-002-SEMARNAT-1996 señala que el nivel máximo de Cr(VI) en descargas de aguas residuales es de  $0.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que regula las concentraciones de suelos contaminados, establece niveles de Cr(VI) de  $280 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para suelos de uso agrícola-residencial-comercial, y de  $510 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para suelos de uso industrial. De acuerdo a los datos presentados en el informe 1995-2000 de PROFEPA, en México se tienen identificados 61 sitios contaminados con As, Ba, Be, Cd, Cr(VI), Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Ta y V<sup>(1-3)</sup>. En otros países, las normas sobre el contenido de cromo en agua potable son similares. La Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos, establece un límite de 100 ppb.<sup>(4)</sup>

El Cr(VI) es uno de los metales más contaminantes y perjudiciales para la salud humana. En los estados de Guanajuato, Yucatán, Puebla, Coahuila, Nayarit, Nuevo León, Sonora, Estado de México y Distrito Federal, existen talleres de cromado de metales que son una

de las principales fuentes de contaminación por Cr(VI). En el estado de México, el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, realizó un estudio en el municipio de Tultitlán, Estado de México, donde documentó que la comunidad de Lechería sufría contaminación por Cr(VI) desde el año 1982, debido a la actividad industrial de la empresa Cromatos de México, lo que provocó muertes y enfermedades entre los habitantes aledaños a la empresa <sup>(5)</sup>.

Aunque el cromo es considerado un nutriente esencial, también es un peligro para la salud. Esto se debe a que el Cr existe en más de un estado de oxidación ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $6^+$ ), como los más estables. Específicamente el Cr en estado de oxidación Cr(VI), es perjudicial incluso si se consume en pequeñas cantidades, mientras que el Cr en estado de oxidación Cr(III), es considerado esencial para la buena salud si se consume en cantidades moderadas. Sin embargo, la Agencia de los Estados Unidos para la Protección del Medio Ambiente, considera al Cr(VI) un agente cancerígeno.

La fuente principal de Cr es la cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Los principales usos del Cr son en la industria metalúrgica (67%), fabricación de materiales refractarios (18%), y la industria química (15%) <sup>(6)</sup>. Todas estas industrias producen desechos en los cuales se incorporan cantidades importantes de Cr(VI), los cuales desembocan en los efluentes, provocando la contaminación de las aguas y los suelos.

La normativa ambiental exige que quienes producen desechos contaminantes tienen la obligación de remediar tanto los suelos como las aguas afectadas. Los efluentes provenientes de las industrias pueden ser remediados por procesos biológicos o fisicoquímicos. Las jarositas pueden utilizarse para eliminar metales pesados que son considerados contaminantes del ambiente y dañinos para la vida animal.

Las jarositas son compuestos del grupo de las alunitas-jarositas de minerales isoestructurales descritos por la fórmula general  $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6$  donde  $\text{A} = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ , como los más comunes, mientras que los sitios B son ocupados por un catión en coordinación octaédrica, comúnmente  $\text{Fe}^{3+}$  (jarositas) y  $\text{Al}^{3+}$  (alunitas). La posición del anión es usualmente ocupada por  $\text{SO}_4^{2-}$ , pero también ha sido reportada la

sustitución por  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SbO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  y  $\text{SeO}_4^{2-}$  (7, 8). Una característica importante de estos compuestos es que pueden sufrir sustituciones con cantidades significativas de elementos de importancia ambiental durante su precipitación como lo son:  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ó  $\text{Hg}^{2+}$ , esto gracias a los distintos ambientes de coordinación en la posición de los cationes; o por la sustitución de  $\text{SO}_4^{2-}$  por oxoaniones formados por estos elementos ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Por ejemplo, el Cr(VI) es ampliamente precipitado en compuestos tipo jarosita (9, 10) y la manera en que se incorpora puede influenciar su movilidad y biodisponibilidad en ambientes naturales o controlados. El Cr incorporado en la estructura podría modificar la solubilidad de la jarosita, estabilizándola en un amplio rango de condiciones que son toleradas por la jarosita pura; por ejemplo, será difícil que el Cr sea solubilizado en condiciones ácidas, condiciones necesarias para que los compuestos tipo jarosita precipiten. También ha sido reportado que en menor medida que el  $\text{Cr}^{(VI)}$ , pequeñas cantidades de Cr(III) sustituyen la posición B en precipitados tipo jarosita (11). Por lo tanto, es posible considerar a los compuestos tipo jarosita como alternativa de estabilización de Cr(VI), tomando como ventaja la facilidad que tiene este tipo de compuestos de incorporar Cr(VI) en su estructura. A de tenerse en cuenta, que como en cualquier otro proceso de producción, los sistemas de tratamiento producirán residuos. Frecuentemente, es la disposición de los residuos que produce el tratamiento y no la tecnología en sí misma, la cuestión más difícil en la práctica. Por esta razón es necesario garantizar la estabilidad de los residuos generados, ya que el Cr(VI) contenido en este tipo de compuestos puede ser liberado de una forma biodisponible a los ecosistemas después de su disolución o descomposición.

El propósito principal de este trabajo es estudiar la incorporación de Cr(VI) en los compuestos tipo jarosita de potasio ( $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ ) y su eventual estabilidad en el medio ambiente. Para ello es necesario determinar parámetros cinéticos como la energía de activación (que indica la energía necesaria para iniciar el proceso de descomposición), el orden de reacción (que indica la dependencia del proceso hacia el medio de reacción) y el tiempo de inducción (que es el tiempo necesario para que inicie el periodo de conversión progresiva) para poder inferir sobre dicha estabilidad. Por lo tanto, es necesario el estudio cinético de la reactividad del compuesto tipo jarosita de potasio con Cr(VI) en medio  $\text{NaOH}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con la finalidad de proveer información sobre la

estabilidad de este compuesto en medio alcalino, ya que como fue mencionado anteriormente, los compuestos tipo jarosita son muy estables en medio ácido. El estudio proporcionará la cinética y la forma como se lleva a cabo la reacción de descomposición (naturaleza, velocidad y dependencia de la reacción a variables como concentración del medio, temperatura y tamaño de partícula).

## 1.2 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la incorporación y estabilidad del Cr(VI) en la estructura de la jarosita de potasio mediante estudios de cinética química heterogénea. Se plantea estudiar la incorporación de distintas concentraciones de Cr(VI) en la jarosita de potasio, así como la comparación de las velocidades de reacción de descomposición alcalina y sus dependencias frente a la concentración de los iones hidroxilo ( $[\text{OH}^-]$ ), temperatura y tamaño de partícula, así como la identificación de los residuos de descomposición.

## 1.3 OBJETIVOS PARTICULARES

- Síntesis de la jarosita de potasio con Cr(VI), a distintas concentraciones de cromato de potasio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ).
- 
- Caracterización de los precipitados obtenidos mediante técnicas químicas analíticas cuantitativas (dicromatometría, gravimetría, etc.), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido junto con espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (MEB-EDS), espectroscopía de absorción atómica (ASS) y caracterización granulométrica y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).
- 
- Determinar la naturaleza de la reacción de descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI) para precisar la estequiometría de la reacción de descomposición, modelo cinético y la etapa controlante del proceso.
- 
- Caracterización de los sólidos de descomposición alcalina, mediante las técnicas anteriormente citadas.

- Obtención de los tiempos de inducción, órdenes de reacción, energía de activación y dependencia del tamaño de partícula en medio alcalino NaOH y Ca(OH)<sub>2</sub>.
- 
- Modelización para determinar las expresiones cinéticas parciales y globales.
- 
- Validación de los modelos cinéticos obtenidos.



# 2 Antecedentes

## 2.1 Breve historia del Cromo

La historia del Cr dio comienzo hace más de 200 años. En el año de 1752, había cuatro minas en Bereasof, Siberia, de las cuales se extraían oro, plata, cobre y plomo. En 1761, Johann Gottlob Lehman visitó las minas de Beresof y obtuvo muestras de un mineral rojo-naranja al que llamó “plomo rojo siberiano”. Años después, Lehmann observó que cuando el mineral se disolvía en ácido clorhídrico (HCl), se producía una solución de color verde esmeralda.

En 1797 Louis-Nicholas Vauquelin, se dispuso a determinar la composición correcta de la crocoita ( $\text{PbCrO}_4$ ). En 1798, Vauquelin fue capaz de precipitar el plomo con HCl, secó el sólido verde que se produjo, y lo calentó por 0.5 h en un crisol de carbón con polvo de carbón actuando como agente reductor. Después de enfriar, observó una masa de agujas metálicas, que correspondía a la mitad de la masa original. Mediante estudios posteriores, descubrió que la crocoita estaba combinada con el óxido de un metal desconocido. Vauquelin también analizó la esmeralda de Perú, y descubrió que el color verde lustroso estaba relacionado con pequeñas cantidades de Cr. También determinó que el color rojo de los rubíes está relacionado con trazas de Cr. En 1798, los químicos alemanes Louwitz y Klaproth, de forma independiente identificaron Cr en unas rocas al norte de las minas de Beresof. En 1799, el químico alemán Tassaert, identificó el mismo mineral en un pequeño yacimiento en la región de Var, al sudeste de Francia. Este mineral iba a ser identificado como espinela Fe-Cr, más tarde conocido como cromita.

Tomando nota de las diferentes tonalidades de colores de algunos compuestos Fourcroy and Abbé René-Just Haüy, sugirieron dar el nombre de cromo (que proviene del griego chróma, que significa colores), al mineral que podía adoptar diferentes tonalidades. <sup>(6)</sup>

## 2.2 Propiedades del cromo

El Cr presenta una apariencia física de color plateado brillante. Es un metal duro y frágil. A temperatura ambiente es resistente a agentes corrosivos ordinarios. A continuación se mencionan algunas propiedades del Cr: punto de fusión es de 1857 °C, punto de ebullición es de 2672 °C, calor específico a 20 °C es  $23.25 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , calor de fusión  $19.93 \text{ kJmol}^{-1}$ , calor latente de vaporización  $344.3 \text{ kJmol}^{-1}$ , coeficiente lineal de expansión térmica a 20 °C  $6.2 \times 10^{-6}$ , resistividad a 20 °C  $12.9 \times 10^{-8} \text{ } \Omega\text{m}$ , conductividad térmica a 20 °C  $67 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .<sup>(12)</sup> Es sabido que los estados de oxidación del Cr van del 2- al 6+, sin embargo, el estado de oxidación más estable es el 3+. La abundancia de Cr en el universo y sobre el planeta tierra varía de manera considerable. En el universo el Cr se encuentra a 15 ppm en masa, en el sol a 20 ppm y en los meteoritos carbonosos a 3.1 partes por mil en masa. La corteza rocosa de la tierra contiene, como promedio, 140 ppm de Cr, el agua de mar contiene 0.6 ppb, las corrientes de agua tienen 1ppb y los humanos tienen 30 ppb en masa. La cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), es el principal mineral de Cr, el cual está débilmente magnetizado. La dureza en la escala de Mohs para la  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  es de 5.5. La gravedad específica está en un rango de 4.3 a 5.

## 2.3 Química del Cromo

El cromo, cuyo número atómico es 24, es un metal de transición que se encuentra en el Grupo VIB y el periodo 4 de la tabla periódica de los elementos. Algunas propiedades del átomo de Cr son las siguientes: masa atómica 51.9961, radio atómico es de 0.185 nm, su volumen atómico es de  $0.139 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , la longitud del enlace Cr-Cr es de 0.250 nm, su radio covalente es de 0.118 nm, la estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Presenta una densidad de  $7.19 \text{ g/cm}^3$  a 293 K.

Dentro de las propiedades elásticas tiene un módulo de Young de 279 GPa, el módulo de rigidez es de 115 GPa y un módulo de abultamiento de 160 MPa.

La configuración electrónica del Cr es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ . A temperaturas de 20 a 25 °C, el cromo metálico es muy duro, brillante, de un color que va del blanco azulado al gris; es

resistente a la corrosión. La brillantez del Cr puede ser causada por la presencia de impurezas oxidadas. El Cr puro es extremadamente susceptible a combinarse con el oxígeno de la atmósfera. Por lo tanto, es casi imposible tener Cr puro en una atmósfera rica en oxígeno. El Cr puede ser considerado tanto un metal pesado como un elemento traza. Los metales pesados son aquellos cuyas densidades superan los  $5 \text{ g/cm}^3$  a temperatura ambiente y los elementos traza son aquellos que tienen una concentración en masa en fase sólida, inferior a 100 ppm.

El radio del átomo de Cr neutro es de 0.130 nm; los radios iónicos del Cr varían de 0.04 nm en el Cr(VI) hasta 0.094 nm en el Cr(II). Los radios iónicos son importantes en determinadas sustituciones iónicas para varias especies de Cr.

Los estados de oxidación del Cr van del 2- al 6+. Los diferentes estados de oxidación son importantes para determinar que compuestos de Cr se forman en el ambiente. Los estados de oxidación 2-, 1-, 0 y 1+ se producen principalmente en compuestos de Cr sintéticos orgánicos. Solo tres estados de oxidación son encontrados fácilmente en la naturaleza; Cr(0) el cual se presenta en cromo metálico o nativo; Cr(III) que se presenta en compuestos crómicos; Cr(VI) se presenta en compuestos cromatos y dicromatos.

El Cr(0) es raramente encontrado en el ambiente natural, aunque muchas referencias indican que no es posible encontrarlo. Sin embargo, el cromo nativo se presenta como inserciones metálicas en diamantes criptocristalinos. El cromo nativo ha sido encontrado en tubos de kimberlita en los depósitos de diamantes de Yakutia de Siberia, Rusia, entre otros.

El Cr(III) aparece en óxidos de cromo insolubles ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e hidróxido de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ); también aparece como cationes solubles de hidróxido de cromo ( $\text{CrOH}^{2+}$ ) y ( $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ). El Cr(VI) aparece generalmente como aniones solubles de dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) y aniones de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

Actualmente se conocen 26 isótopos de cromo, de los cuales cuatro son estables (no radiactivos). Estos incluyen el  $^{50}\text{Cr}$ , con una abundancia en la naturaleza de 4.345 %;  $^{52}\text{Cr}$

con una abundancia de 83.789 %;  $^{53}\text{Cr}$  con una abundancia de 9.509 %;  $^{54}\text{Cr}$  con una abundancia de 2.465 %. Los isótopos radiactivos de cromo han sido producidos artificialmente. La vida media de los isótopos del  $^{42}\text{Cr}$  al  $^{47}\text{Cr}$  y del  $^{57}\text{Cr}$  al  $^{64}\text{Cr}$  es menor a 1 segundo.

El radio del átomo de cromo neutro es de 0.130 nm. El radio iónico del cromo varía de 0.04 nm en el Cr(VI) a .094 en el Cr(II). Las variaciones de radio dependes del tipo de coordinación, especies y spin.

El cromo puede ser combinado con algunos elementos no metálicos (oxígeno, flúor, etc.) y varios iones poliatómicos (nitrato, sulfato, etc.), formando compuestos relativamente estables, solubles e insolubles.

## **2.4 Presencia de cromo en el ambiente**

Las concentraciones de cromo en sustancias naturales son muy variables. El cromo se concentra preferentemente en algunas rocas a través de la corteza terrestre, con concentraciones que dependen del origen de la roca. Las concentraciones de cromo son también muy variables en ambientes geoquímicos secundarios, particularmente en suelos, sedimentos, corrientes de agua y lagos. Las concentraciones pueden variar significativamente debido a la actividad antropogénica.

### **2.4.1 Presencia de cromo en el manto terrestre**

En el manto terrestre, el cromo se presenta en forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con concentraciones de 0.41 a 0.55%.

### **2.4.2 Minerales de cromo**

La Asociación Internacional de Minerales (IMA), tiene registro de 82 minerales de cromo presentes en ambientes naturales. El mineral más común en los yacimientos de cromo es la cromita, un óxido de magnesio-hierro-cromo-aluminio,  $[(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4]$ , en el

cual el contenido de óxido de cromo varía de aproximadamente 15 a 65% debido a la sustitución isomorfa del cromo por el hierro o aluminio. Las concentraciones de cromo en la cromita son generalmente de 46.46% como promedio. De los 82 minerales de cromo conocidos, 23 de ellos (aproximadamente el 30%) contienen Cr(VI), que pueden presentarse en forma de cromatos anhídridos, compuestos de cromatos, compuestos de fosfatos, compuestos de boratos, compuestos de iodatos, hidróxidos y múltiples óxidos.

### **2.4.3 Yacimientos de cromo**

Esencialmente hay tres grados de yacimientos de cromita: 1) grado químico con un porcentaje promedio de 28.6% de cromo, 2) grado metalúrgico, con un porcentaje promedio de 28.6% de cromo, y 3) grado refractario con un porcentaje promedio de cromo de 23.9%. Los principales yacimientos de cromita solo existen en ciertos de tipos de rocas ultramáficas (rocas ígneas con menos del 45% de sílice) o rocas anortositas (roca ígnea compuesta en más de 90% de plagioclasa cálcica), de las cuales hay dos tipos principales: 1) la incursión en capas y 2) la forma de vaina. Los espesores de los yacimientos de grado mineral varían de 0.5 a 10 m.

### **2.4.4 Petróleo crudo, alquitrán y brea, asfaltos y carbón**

El petróleo crudo contiene muchos elementos, la mayoría metálico. Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V y Zn son los que se pueden encontrar comúnmente. El Ni y V son generalmente enriquecidos con respecto a los demás elementos. El petróleo crudo es enriquecido pobremente con seis valencias del siguiente grupo de metales: Cr, Mo, W y U. La proporción de V/Cr es generalmente igual o superior a 10 en la mayoría de los petróleos crudos. El carbón contiene más del 50% de materiales carbonosos y el resto se presenta como minerales de arcilla, discretos granos de minerales y elementos ligados orgánicamente. El 79% de esos elementos han sido detectados en el carbón. El cromo puede estar asociado con las arcillas. El porcentaje de concentración promedio de cromo para los Estados Unidos es de 15 mg/kg.

#### 2.4.5 Presencia de cromo en rocas

Las concentraciones de cromo en las rocas de la corteza van de 20 mg/kg en rocas ígneas félsicas como el granito a más de 2000 mg/kg en rocas ígneas ultramáficas. El promedio de la corteza es reportado en 100 mg/kg. El promedio en la corteza es la base para definir el factor de enriquecimiento de cromo en rocas y suelos.

#### 2.4.6 Fuentes de contaminación de cromo

Las fuentes por contaminación antropogénica incluyen: quema de combustibles y carbón, producción de ferrocromo, cromato, aceros con cromo, fungicidas, cemento, pigmentos, catálisis y oxidantes. El recubrimiento de metales, curtido de pieles y el barrenado de pozos petroleros, ha incrementado este tipo de contaminación. <sup>(13)</sup> La industria del enchapado de metales ha producido grandes volúmenes de aguas residuales que contienen iones metálicos tóxicos tales como iones de Cr, Cd, Cu, Pb, Ni, y Zn. <sup>(14)</sup>

Este tipo de actividades industriales y mineras son las principales fuentes de liberación de Cr(VI) al ambiente. <sup>(15)</sup> En la actualidad es muy común usar arseniato cúprico cromatado para la preservación de la madera. Sin embargo, este compuesto es riesgoso para las aguas subterráneas, debido al potencial de lixiviación de cromato y arseniato. La reciente preocupación pública respecto al Cr(VI) en agua potable, ha promovido la investigación de tecnologías de tratamiento con el potencial de removerlo del agua potable. <sup>(16)</sup>

La contaminación por Cr debido a la actividad antropogénica es mucho mayor que la que se presenta de manera natural, y es liberado por deposición atmosférica, pero la liberación se da comúnmente por vertidos de líquidos que llevan Cr o por los desechos sólidos como los cromatos derivados (lodos), escorias de ferrocromo o desechos del enchapado de metales. Tales desechos pueden contener cualquier combinación de Cr(III) o Cr(VI) con diferentes solubilidades. El Blacksmith Institute's en 2011 publicó un informe sobre los peores problemas de contaminación tóxica en el mundo, y el cromo aparece en cuatro de los 20 problemas principales en el mundo. Tal problema pone en riesgo a más de 2,000,000 de personas. <sup>(17)</sup>

## 2.5 Alternativas de remediación de cromo

Debido a los peligros potenciales para la salud asociados con el cromo, hay interés en comprender el proceso que controla su movilidad en el ambiente para evaluar los riesgos asociados con el Cr liberado y el diseño de medidas efectivas que limpien los sitios contaminados. Una clave del proceso que afecta la movilidad del cromo en la superficie es la precipitación de fases sólidas que contienen cromo.

A lo largo de los años se han tratado de diseñar sistemas más eficientes de remediación para agua contaminada que contiene metales pesados. Bajo condiciones de pH ácidas, el Cr(VI) puede ser reducido a Cr(III), el cual es insoluble y puede ser adsorbido en superficies sólidas. El Cr(VI) puede ser removido artificialmente por reducción *in situ* o por reductores naturales como el Fe(II) o minerales que contengan Fe(II).<sup>(18)</sup>

Debido a que la especie más dañina del cromo es el Cr(VI), se han realizado diversas investigaciones sobre la manera de reducir el Cr(VI) a Cr(III). Lee et. al., utilizaron hierro metálico de desecho para reducir el Cr(VI).<sup>(19)</sup> En otros estudios se ha empleado zeolita Fe(II)-Y tratada,<sup>(20)</sup> la utilización de TiO<sub>2</sub> anodizado con cromo en solución acuosa bajo radiación UV,<sup>(21)</sup> la utilización de biomaterials, como algunas especies de pino, que reducen el cromo hasta en pH neutros.<sup>(22, 23)</sup>

Existen materiales que son utilizados para adsorber el Cr(VI) proveniente de aguas residuales. Se ha utilizado la cascara de nuez de castilla,<sup>(24)</sup> aserrín de *Cocos nucifera* previamente tratado con plasma y secado al vacío para mejorar la adsorción,<sup>(25)</sup> nanopartículas de magnetita sobre diatomite, donde el proceso de adsorción es llevado a cabo por atracción electrostática seguido por un proceso de óxido reducción,<sup>(26)</sup> el alga marina roja *Pterocladia capillacea*, para obtener un carbón activado,<sup>(27)</sup> nanosorbentes magnéticos de gran área superficial y alta magnetización,<sup>(28)</sup> fibra de palmera como un adsorbente de bajo costo en medio ácido sulfurico,<sup>(29)</sup> arena de lecho de río,<sup>(30)</sup> nanotubos de carbon sobre carbon activado,<sup>(31)</sup> entre otros.

Además de los métodos y técnicas anteriores, también se ha utilizado técnicas biológicas

para remover Cr(VI).<sup>(32-39)</sup> Algunos copolimeros han sido utilizados en la adsorción de Cr(VI), tal es el caso del poli-etilen-glicol-metacrilato, los cuales pueden ser reutilizados sin perder su capacidad de adsorción de manera significativa.<sup>(40)</sup>

Entre las alternativas que existen para la remoción de Cr(VI) están los minerales goethita, schwertmanita y la jarosita. Los compuestos tipo jarosita han resultado ser mejores adsorbentes sobre otros minerales en la remoción de metales peligrosos como el arsénico.<sup>(41)</sup>

Por otro lado, se buscan maneras seguras de remediar sitios contaminados con cromo, como la atenuación natural monitoreada. Estas alternativas se centran en el desarrollo de sistemas de tratamiento in situ que limpien el agua subterránea dentro del acuífero. Por ejemplo, el cromato es atenuado naturalmente debido a que en muchos acuíferos existen formas reducidas de hierro y azufre, los cuales reducen el Cr(VI) a Cr(III) y promueven la precipitación de sólidos insolubles.<sup>(42)</sup>

## 2.6 Compuestos tipo jarosita

Las jarositas son conocidas por producirse de manera natural en ambientes ácidos debido a la oxidación de depósitos de yacimientos sulfurosos o de rocas que contienen sulfuros, especialmente pirita. Estos compuestos permanecen estables bajo condiciones altamente ácidas y fuertemente oxidantes. Únicamente han sido encontrados 6 tipos de jarositas como minerales, los demás de ellos han sido sintetizados. Los nombres y fórmulas de tales compuestos se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 2.1** Nombres químicos y comunes de algunas jarositas

Fórmula	Nombre químico	Nombre del mineral
$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Jarosita de Hidronio	Hidronio jarosita
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Jarosita de Sodio	Natrojarosita
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$	Jarosita de Potasio	Jarosita o potasiojarosita
$\text{RbFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$	Jarosita de Rubidio	No hay mineral equivalente
$\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$	Jarosita de Plata	Argentojarosita
$(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$	Jarosita de Amonio	Amoniojarosita
$\text{TlFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$	Jarosita de Talio	No hay mineral equivalente
$\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$	Jarosita de Plomo	Plumbojarosita
$\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$	Jarosita de Mercurio	No hay mineral equivalente

El súper grupo de las alunitas consiste en tres grupos de minerales que combinados contienen más de 40 especies de minerales con fórmula general  $\text{AB}_3(\text{ZO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ . Este súper grupo se divide a su vez en tres grupos. El grupo de la alunita es caracterizado por contener al ion  $\text{SO}_4^{2-}$ ; en el grupo de la beudantita el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  es reemplazado por el ion  $\text{PO}_4^{3-}$  o por  $\text{AsO}_4^{3-}$ ; en el grupo de la crandallita donde el lugar del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  lo ocupan  $\text{PO}_4^{3-}$  o  $\text{AsO}_4^{3-}$  o ambos<sup>(43)</sup>. La familia de compuestos tipo jarosita, perteneciente al supergrupo de las alunitas, con fórmula general  $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , donde M puede ser  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+}$ , han sido de interés en una amplia variedad de actividades hidrometalúrgicas. La precipitación de jarosita es un medio conveniente para remover el hierro indeseable o iones  $\text{SO}_4^{2-}$  de las soluciones en procesos hidrometalúrgicos. Es sabido que en la industria del zinc se ha preferido precipitar jarositas para eliminar el hierro indeseable, así como los sulfatos y compuestos álcali. También se ha considerado la precipitación de jarositas para lixiviar cobre.

### 2.6.1 Propiedades de las jarositas

Las jarositas son conocidas por tener propiedades magnéticas bajas. A estos y otros compuestos se les llama estructuras tipo Kagome o estructuras frustradas. Tales compuestos tienen características que los distinguen tanto de los materiales antiferromagnéticos como de los vidrios convencionales con espines estructuralmente

desordenados.<sup>(44)</sup>

Las propiedades termodinámicas de las jarositas, como entalpía, energía libre y entropía, han sido investigadas por diversos autores. La siguiente tabla contiene algunos resultados obtenidos en otros estudios.<sup>(45-49)</sup>

**Tabla 2.2** Propiedades termodinámicas de jarosita de K, H<sub>3</sub>O y Na

Propiedad termodinámica	Tipo de Jarosita		
	(H <sub>3</sub> O)Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	NaFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-3162.2 ± 4.6 <sup>a</sup> / -3232.3 ± 8.4 <sup>b</sup>	-3256.7 ± 8.4	-3309.8 ± 1.7
$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-3694.5 ± 4.6 <sup>a</sup> / -3741.6 ± 8.3 <sup>b</sup>	-3783.4 ± 8.3	-3829.6 ± 8.3
$S$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	438.9±0.7 <sup>a</sup> / 563.5	382.4	388.9

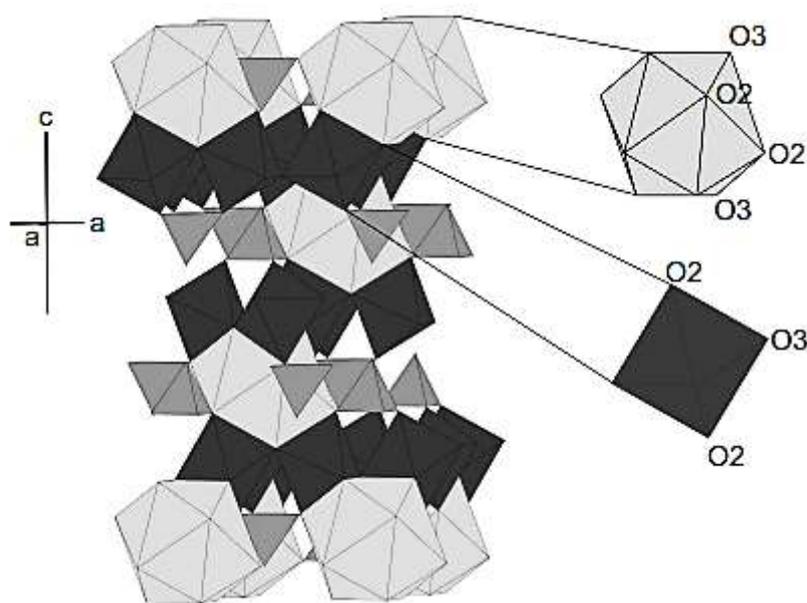
Por otra parte, Drouet et. al., investigaron las propiedades termodinámicas de algunas soluciones sólidas con composiciones intermedias entre la jarosita y su análogo con Cr(VI), las cuales son similares a las obtenidas y estudiadas en este trabajo.<sup>(50)</sup>

**Tabla 2.3** Propiedades termodinámicas de soluciones sólidas KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>

Composición	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S/\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
KFe <sub>3</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	-3305.5 ± 3.5	-3762.5 ± 8.0	487.7 ± 29.2/ -1533.6 ± 29.2
K <sub>0.92</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0.08</sub> Fe <sub>2.8</sub> (S <sub>0.10</sub> Cr <sub>0.9</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5.6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.4</sub>	-3301.7 ± 3.6	-3766.5 ± 5.9	-1558.7 ± 23.2
K <sub>0.94</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0.06</sub> Fe <sub>2.8</sub> (S <sub>0.20</sub> Cr <sub>0.8</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5.6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.4</sub>	-3302.7 ± 3.5	-3780.2 ± 5.5	-1605.2 ± 21.9
K <sub>0.92</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0.08</sub> Fe <sub>2.84</sub> (S <sub>0.73</sub> Cr <sub>0.27</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5.52</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.48</sub>	-3304.9 ± 3.3	-3836.5 ± 6.1	-1786.2 ± 23.3
K <sub>1</sub> Fe <sub>2.86</sub> (S <sub>0.73</sub> Cr <sub>0.27</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5.52</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.48</sub>	-3310.3 ± 3.3	-3833.3 ± 6.5	-1770.9 ± 24.5
K <sub>0.98</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0.02</sub> Fe <sub>2.98</sub> (S <sub>0.91</sub> Cr <sub>0.09</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5.94</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.06</sub>	-3310.7 ± 3.4	-3847.5 ± 6.1	-1821.2 ± 23.4
KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	-3305.5 ± 3.11	-3829.6 ± 8.3	388.9/ -1648.8 ± 23.4

## 2.6.2 Estructura cristalina de jarositas

El grupo de las jarositas cristaliza en el espacio  $R\bar{3}m$  con  $Z = 3$  en la celda unitaria hexagonal. La estructura básica de la estructura de la jarosita, consiste de tetraedros de  $SO_4$  y octaedros del catión Fe, donde las esquinas compartidas de los octaedros forman planos perpendiculares al eje c. Los tetraedros  $SO_4$  tienen dos orientaciones dentro de una capa. Un juego de tetraedros dirigidos hacia el eje c positivo, y alternados con otro juego dirigido hacia el eje c negativo. Doce aniones, que consisten de seis átomos de oxígeno (O2), y seis grupos hidroxilo (O3) forman un icosaedro, en el cual está localizado el ion álcali ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $H_3O^+$ , etc.). La natrojarosita tiene un volumen de celda unitaria más pequeña que la jarosita de potasio y la jarosita de hidronio, debido a la diferencia de los radios atómicos entre ellos:  $Na^+$ , 1.39 Å,  $K^+$ , 1.64 Å y  $H_3O^+$ , 1.52 Å. Basciano y Peterson sintetizaron una serie de soluciones sólidas con la ocupación completa del Fe, y determinaron su estructura cristalina y parámetros de red. Encontraron que la sustitución del sitio A, afecta principalmente el parámetro c de la celda unitaria, con un ligero cambio en a. Con la ocupación del Na hay una disminución en las distancias A-O2 y A-O3. Como consecuencia, hay un incremento en la distancia Fe-O2 y Fe-O3, conduciendo a una disminución general del parámetro c de la celda unitaria tanto de la serie de jarositas Na- $H_3O$  y Na-K. <sup>(51)</sup>



**Figura 2.1** Representación poliedral de la estructura de la natrojarosita. El poliedro de sodio (Sitio A) está en color gris claro, el octaedro Fe está en color gris oscuro (Sitio B) y el tetraedro del sulfato en gris medio. (Basciano y Peterson, 2008)

## 2.7 Cinética química

Debido a que la termodinámica no provee información sobre la velocidad de una reacción, se utiliza la teoría de la cinética para inferir sobre la velocidad de las reacciones químicas. La cinética química se puede definir como la rapidez con la que se disminuye la concentración de un reactante o como la velocidad de incremento de un producto en una reacción química. También, simplemente se puede definir como la velocidad con la que se lleva a cabo una reacción química <sup>(52-54)</sup>. Las reacciones químicas se pueden dividir en dos grandes grupos: reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas. Una reacción es homogénea si se lleva a cabo en una sola fase. Si la reacción se lleva a cabo en dos a más fases, entonces la reacción es de tipo heterogénea.

Una reacción química puede verse afectada por diversas variables, como la temperatura, la presión o la composición. En reacciones heterogéneas es posible que se tenga que considerar el transporte de materia. Tanto en cinética homogénea y heterogénea si la reacción global consta de varias etapas en serie, se puede decir que la etapa más lenta es la que ejerce mayor influencia y es la etapa controlante de la reacción.

### 2.7.1 Velocidad de reacción

Considérese un proceso general



Si la velocidad de cambio en el número de moles de ese componente debido a la reacción es  $dN_A$ , donde  $dN_A$  es el número de moles del componente A, entonces la velocidad de reacción en sus diferentes formas se define como:

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A formados}}{(\text{volumen del fluido})(\text{tiempo})} \quad (2.2)$$

Con base en la unidad de masa del sólido en los sistemas sólido-fluido

$$r'_A = \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A formados}}{(\text{masa del sólido})(\text{tiempo})} \quad (2.3)$$

Con base en la unidad de superficie de interfase en los sistemas de dos fluidos, o basándose en la unidad de superficie del sólido en los sistemas gas sólido:

$$r''_A = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A formados}}{(\text{superficie})(\text{tiempo})} \quad (2.4)$$

Con base en la unidad del volumen del sólido en los sistemas gas sólido:

$$r'''_A = \frac{1}{V_s} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A formados}}{(\text{volumen del sólido})(\text{tiempo})} \quad (2.5)$$

Con base en la unidad del volumen del reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad del volumen del fluido:

$$r''''_A = \frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A formados}}{(\text{volumen de reactor})(\text{tiempo})} \quad (2.6)$$

En los sistemas heterogeneos es posible aplicar cualquiera de las ecuaciones anteriores, según sea conveniente.

Las ecuaciones anteriores se relacionan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} (\text{Volumen del fluido})r_A &= (\text{masa del sólido})r'_A = (\text{superficie del sólido})r''_A = \\ (\text{Volumen del sólido})r'''_A &= (\text{Volumen del reactor})r''''_A \end{aligned} \quad (2.7)$$

o de la siguiente manera:

$$Vr_A = Wr'_A = Sr''_A = V_s r'''_A = V_r r''''_A \quad (2.8)$$

La velocidad de reacción se define como el cambio en moles (debido a la reacción) de un reactante o producto, por unidad de tiempo por unidad de volumen de la mezcla de la reacción, <sup>(55)</sup> o lo que es lo mismo, como el número de unidades de masa de alguno de los reactantes que es transformado en producto, por unidad de tiempo y por unidad de volumen del sistema. <sup>(56)</sup>

La velocidad de una reacción homogénea cerrada (que no gana ni pierde material durante la reacción) está determinada por la composición de la mezcla de la reacción, la temperatura y la presión. Considerese una reacción en una sola fase como la siguiente:



La velocidad de reacción del reactante A puede ser expresada como:

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{(\text{cantidad de A que desaparece})}{(\text{volumen})(\text{tiempo})} = \frac{\text{moles}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \quad (2.10)$$

donde el signo menos significa que “desaparece”,  $(-r_A)$  es la velocidad en que desaparece el reactante A,  $N_A$  es el número de moles y  $t$  es el tiempo.

Las velocidades de reacción de los componentes individuales están relacionadas mediante la siguiente ecuación:

$$-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad (2.11)$$

La velocidad está definida como una variable intensiva, y la definición es independiente de cualquier reactante o producto. Debido a que la velocidad de la reacción cambia con el tiempo, podemos usar la derivada del tiempo para expresar la velocidad instantánea de reacción, ya que está influenciada por la composición y temperatura. Podemos tener entonces, lo siguiente:

$$(-r_A) = f(\text{temperatura, concentración}) \quad (2.12)$$

La molecularidad de una reacción es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y puede valer uno, dos y en ocasiones tres. La molecularidad se refiere solo a una reacción elemental. Así, a, b, c y d en la ecuación 9 son el número de átomos o moléculas en cada especie.

La manera como las velocidades de reacción varían con las concentraciones de los

reactantes y productos pueden ser mostradas por los ordenes de reacción, que son las potencias a las que están elevadas las concentraciones, y se expresan de la siguiente manera:

$$(-r_A) = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (2.13)$$

donde  $\alpha$  es el orden respecto al reactante A, y  $\beta$  es el orden respecto al reactante B. El orden global de reacción  $n$  es la suma de todos los ordenes de reacción, y se expresa:

$$n = \alpha + \beta \quad (2.14)$$

Los exponentes  $\alpha$  y  $\beta$  pueden ser enteros o fraccionales y pueden ser tanto positivos como negativos, así como tomar el valor de orden cero debido a que el orden se refiere a expresiones cinéticas determinadas experimentalmente, mientras la molecularidad se expresa mediante un número entero, ya que se refiere al mecanismo de reacción y puede aplicarse solamente a una reacción elemental.

Las unidades de la constante de velocidad de reacción  $k$ , también llamada coeficiente cinético o constante de velocidad, varían con el orden global de la reacción. Estas unidades son aquellas que vienen de dividir la velocidad por la enésima potencia de la concentración, como se hace evidente de las ecuaciones 2.13 y 2.14.

$$k = \frac{(-r_A)}{c^n} = \frac{\text{moles}/(\text{volumen} \cdot \text{tiempo})}{(\text{moles}/\text{volumen})^n} \quad (2.15)$$

o también:

$$k = \text{tiempo}^{-1}(\text{moles})^{1-n} \frac{1}{(\text{volumen})^{1-n}} = \text{tiempo}^{-1} \left( \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} \right)^{-n+1} \quad (2.16)$$

### 2.7.1.1 Reacciones de orden cero

La velocidad de una reacción química es de orden cero si es independiente de las concentraciones de las sustancias involucradas. La velocidad de reacción está determinada por ciertos factores limitantes, como son:

1. En radiación química, por la energía, intensidad y naturaleza de la radiación.
2. En fotoquímica, por la intensidad y longitud de onda de la luz.
3. En procesos catalizados, por las velocidades de difusión de los reactantes y la disponibilidad de los sitios superficiales.

Si la velocidad de la reacción es independiente de la concentración de la sustancia reaccionante A, entonces la cantidad  $dC^A$  por la cual la concentración de A disminuye en cualquier tiempo dado  $dt$ , es constante a través del curso de la reacción. La ecuación de velocidad para un volumen constante en un sistema de lotes, puede ser expresado como:

$$(-r_A) = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad (2.17)$$

El signo negativo indica que el componente A es removido del sistema, y  $k$  es la velocidad constante con unidades de moles/m<sup>3</sup>·s. Asumiendo que a un tiempo  $t_1$  la concentración de A es  $[A]_o$ , y a un tiempo  $t_2$  la concentración es  $[A]_f$ , e integrando la ecuación 2.17 entre los límites dados, resulta lo siguiente:

$$-\int_{[A]_o}^{[A]_f} d[A] = k \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (2.18)$$

$$-([A]_f - [A]_o) = k(t_2 - t_1)$$

$$k = \frac{([A]_o - [A]_f)}{(t_2 - t_1)} \quad (2.19)$$

Si  $t_1 = 0$ , la ecuación 2.19 se reduce a

$$[A]_f = [A]_o - kt_2 \quad (2.20)$$

Graicando la concentración  $[A]$  contra el tiempo  $t$  da como resultado un alineamiento recta, donde  $[A]_o$  es la intersección y  $k$  es la pendiente.

En términos de la conversión fraccional  $X_A$

$$[A]_o X_A = kt \quad (2.21)$$

Debido a que la concentración de A no puede ser negativa, se obtiene la siguiente ecuación:

$$[A]_o - [A] = [A]_o X_A = kt \text{ para } t < \frac{[A]_o}{k} \quad (2.22)$$

Esto significa que la conversión es proporcional al tiempo.

### 2.7.1.2 Reacciones de primer orden

Considere la reacción  $A \xrightarrow{k} B$ . La velocidad de una reacción de primer orden es proporcional a la primera potencia de la concentración de solo un componente. Asumiendo que no hay cambios en el volumen, temperatura, o en cualquier otro factor que pueda afectar la reacción, la cantidad  $d[A]$  que se somete a cambio químico en un corto intervalo de tiempo  $dt$ , depende solo de la cantidad del componente A presente en ese instante. La velocidad para una reacción de primer orden para un sistema de lotes a volumen constante, puede ser expresado de la siguiente manera:

$$(-r_A) = \frac{-d[A]}{dt} = k[A] \quad (2.23)$$

Rearreglando e integrando la ecuación 23 entre los límites dados

$$-\int_{[A]_o}^{[A]_f} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (2.24)$$

$$-\ln \left[ \frac{[A]_f}{[A]_o} \right] = k(t_2 - t_1) \quad (2.25)$$

$$-\ln \left[ \frac{[A]_f}{[A]_o} \right] = k(t_2 - t_1) \quad (2.26)$$

A un tiempo  $t_1 = 0$  y  $t_2 = t$ , entonces tenemos:

$$-\ln \frac{[A]_f}{[A]_o} = kt \quad (2.27)$$

La conversión fraccional  $X_A$  para un reactante dado A, es definido como la fracción de reactante convertido a producto o

$$X_A = \frac{NA_0 - NA}{NA_0} \quad (2.28)$$

### 2.7.1.3 Reacciones de segundo orden

Una reacción de segundo orden se lleva a cabo cuando dos reactantes, A y B, interactúan de tal manera que la velocidad de reacción es proporcional a la primera potencia del producto de sus concentraciones. Otro tipo de reacciones de segundo orden incluye sistemas que involucran un solo reactante. La velocidad en cualquier instante es proporcional al cuadrado de la concentración de una sola de las especies que reacciona. Considerando la reacción  $A + B \xrightarrow{k} \text{productos}$ . La ecuación de velocidad para un sistema de lotes a volumen constante es:

$$(-r_A) = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (2.29)$$

La cantidad de A y B que han reaccionado a cualquier tiempo  $t$ , puede ser descrito por el siguiente mecanismo y conjunto de ecuaciones. De la estequiometría:

	A	B
Cantidad a un $t = 0$	$[A]_0$	$[B]_0$
Cantidad a un $t = t$	$[A]$	$[B]$
Cantidades que han reaccionado	$[A]_0 - [A]$	$[B]_0 - [B]$

$$[B] = [B]_0 - ([A]_0 - [A]) \quad (2.30)$$

Sustituyendo la ecuación 2.30 en la ecuación 2.29, arreglando términos e integrando entre los límites dados, obtenemos la siguiente ecuación:

$$\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]\{[B]_o - ([A]_o - [A])\}} = k \int_0^t dt \quad (2.31)$$

La ecuación 2.31 es resuelta mediante fracciones parciales de la siguiente manera:

$$\frac{1}{[A]\{([B]_o - [A]_o) + [A]\}} = \frac{p}{[A]} + \frac{q}{\{([B]_o - [A]_o) + [A]\}} \quad (2.32)$$

$$1 = p \{([B]_o - [A]_o) + [A]\} + q[A] \quad (2.33)$$

Igualando los coeficientes de  $[A]$  y la constante en ambos lados de la ecuación 2.33, da lo siguiente:

$$\text{Para la constante} \quad 1 = p([B]_o - [A]_o)$$

$$\text{Para } [A] \quad 0 = p + q$$

$$\text{Donde } p = 1/([B]_o - [A]_o) \quad (2.34)$$

Sustituyendo  $p$  y  $q$  en la ecuación 2.32 e integrando entre los límites dados:

$$-\left\{ \int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{([B]_o - [A]_o)[A]} - \int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{([B]_o - [A]_o)([B]_o - [A]_o + [A])} \right\} = k \int_0^t dt \quad (2.35)$$

$$\frac{1}{([B]_o - [A]_o)} \left\{ \ln \frac{[A]_o}{[A]} + \ln \left( \frac{([B]_o - [A]_o) + [A]}{([B]_o - [A]_o + [A]_o)} \right) \right\} = kt \quad (2.36)$$

$$\ln \left\{ \left( \frac{[A]_o}{[B]_o} \right) \left( \frac{([B]_o - [A]_o) + [A]}{[A]} \right) \right\} = k([B]_o - [A]_o)t \quad (2.37)$$

### 2.7.2 Dependencia de la temperatura: ecuación de Arrhenius

Una velocidad de reacción, usualmente es mas dependiente de la temperatura que de la concentración. Entonces, en una reacción de primer orden, la velocidad se duplica si la concentración está al doble de la anterior. Sin embargo, una velocidad puede duplicarse si la temperatura se eleva solo 10 K, en un rango de 290 a 300 K.

Para las reacciones elementales, la expresión de la velocidad puede escribirse como un

producto de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición.

$$r_i = f_1(\text{temperatura}) \cdot f_2(\text{composición})$$

$$r_A = k \cdot f_2(\text{composición}) \quad (2.38)$$

El químico sueco Arrhenius fue el primero en sugerir que la dependencia de la temperatura de la velocidad de reacción específica  $k$  puede estar relacionada por una ecuación del tipo  $k(T) = k_0 e^{-E/RT}$ . Por lo tanto,

$$(-r_A) = k[A]^n = k_0 e^{-E/RT} [A]^n$$

Donde  $E$  es la energía de activación (J/mol),  $k_0$  es el factor de frecuencia,  $n$  es el orden de reacción,  $[A]$  es la concentración del reactante A, T es la temperatura absoluta en K y R es la constante de los gases ideales = 1.987 cal/mol, 8.314 J/mol K.

Se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (2.39)$$

Sustituyendo la ecuación 2.39 en la ecuación 13, tenemos lo siguiente:

$$(-r_A) = k_0 e^{-E/RT} [A]^\alpha [B]^\beta \quad (2.40)$$

Esta expresión se ajusta muy bien a los datos experimentales en un amplio rango de temperaturas y se considera una muy buena aproximación a la verdadera dependencia de la temperatura. Rigurosamente está limitada a un proceso elemental, debido a que la ecuación de Arrhenius está muy restringida. Sin embargo, el efecto exponencial de la temperatura a menudo representa exactamente los datos de la velocidad experimental para una reacción global.

A la misma concentración pero a diferentes temperaturas, la ley de Arrhenius indica que:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.41)$$

Siempre que E permanezca constante.

### 2.7.2.1 Dependencia de la temperatura según la termodinámica

La influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio en reacciones elementales reversibles, tales como:



la cual viene dada por la ecuación de Van't Hoff, como sigue:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (2.43)$$

Como para esta reacción  $K = K_c = [R]/[A] = k_1/k_2$ , la ecuación de van't Hoff se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (2.44)$$

Aunque no sea necesariamente cierto, el hecho de que la diferencia de las derivadas sea igual a  $\Delta H_r/RT^2$  sugiere la posibilidad de que cada una de las derivadas pueda igualarse a un término de la siguiente forma:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad (2.45)$$

y

$$\frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \quad (2.46)$$

donde

$$E_1 - E_2 = \Delta H_r \quad (2.47)$$

### 2.7.2.2 Dependencia de la temperatura: teoría de colisión

La velocidad de colisión entre las moléculas de un gas puede calcularse a partir de la teoría cinética de los gases. Para colisiones bimoleculares de moléculas A semejantes, resulta:

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 n_A^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} C_A^2 = \frac{\text{Número de colisiones de A con A}}{(\text{seg})(\text{cm}^3)} \quad (2.48)$$

Dónde  $\sigma$  = diámetro de la molécula (cm),  $M$  = (masa molecular)/ $N$ , masa de una molécula (gr),  $N = 6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol (número de Avogadro),  $C_A$  = concentración de A (mol/litro),  $N_A = NC_A/10^3$ , número de moléculas de A ( $\text{cm}^3$ ),  $k = R/N = 1,3 \times 10^{-16}$  erg/K, constante de Boltzman.

Para las colisiones bimoleculares de moléculas diferentes en una mezcla de A y B, la teoría cinética conduce a:

$$\begin{aligned} Z_{AB} &= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 n_A n_B \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \\ &= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} C_A C_B \end{aligned} \quad (2.49)$$

Si cada una de las colisiones entre las moléculas reactantes da lugar a la transformación de reactantes en productos, estas expresiones dan la expresión de la reacción bimolecular. Generalmente la velocidad real es mucho más pequeña que la predicha, lo que nos indica que solamente una pequeña fracción de todas las colisiones da lugar a la reacción. De esto se deduce que solo conducen a reacción las colisiones más enérgicas y violentas o más específicamente, aquellas colisiones cuyas energías sean superiores a una energía mínima  $E$ . De acuerdo a la ley de Maxwell de distribución de energías moleculares, la fracción de todas las colisiones bimoleculares entre moléculas cuya energía es superior al mínimo viene dada aproximadamente por:

$$e^{-E/RT}$$

siendo  $E \gg RT$ . Como estamos considerando solamente colisiones energéticas, esta hipótesis es razonable; por consiguiente, la velocidad de reacción vendrá dada por:

$$\begin{aligned} -r_A &= -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kC_A C_B \\ &= (\text{Velocidad de colisión, moles/litro}\cdot\text{seg})(\text{fracción de colisiones con energía mayor a } E) \\ &= Z_{AB} \frac{10^3}{N} e^{-E/RT} \\ &= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} e^{-E/RT} C_A C_B \end{aligned} \quad (2.50)$$

Puede encontrarse una expresión similar para colisiones bimoleculares entre moléculas análogas. Para ambas (en realidad para todas las colisiones bimoleculares) se deduce de la ecuación anterior el efecto de la temperatura sobre el coeficiente cinético, resultando:

$$k \propto T^{1/2} e^{-E/RT} \quad (2.51)$$

### 2.7.2.3 Dependencia de la temperatura a partir de la teoría del estado de transición

Una explicación más detallada de porqué los reactantes se transforman en productos, viene dada por la teoría del estado de transición. Según esta teoría, los reactantes se combinan para formar productos intermedios denominados complejos activados, que después se descompondrán espontáneamente dando los productos. Supone también que, en todo momento, están en equilibrio las concentraciones de los reactantes con las del complejo activado y que la velocidad de descomposición del complejo es la misma para todas las reacciones. Esta velocidad viene dada por  $kT/h$ , siendo  $k$  la constante de Boltzman y  $h = 6,63 \times 10^{-27}$  erg-seg, la constante de Planck. Así, para la reacción elemental directa de la reacción reversible



tenemos el siguiente esquema básico:



$$K_C^* = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[AB^*]}{[A][B]}$$

y

$$k_5 = \frac{kT}{h}$$

La velocidad de la reacción directa observada es, por lo tanto

$$\begin{aligned} r_{AB, \text{ directa}} &= ([\text{complejo activado}])(\text{vel de descomposición del complejo activado}) \\ &= \frac{kT}{h} [AB^*] \\ &= \frac{kT}{h} K_C^* C_A C_B \end{aligned} \quad (2.54)$$

Expresando la constante de equilibrio del complejo activado en función de la energía libre normal:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = -RT \ln K_C^*$$

o bien

$$K_C^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{-\Delta H^*/RT + \Delta S^*/RT} \quad (2.55)$$

la velocidad será

$$r_{AB, \text{ directa}} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} C_A C_B \quad (2.56)$$

Teóricamente tanto  $\Delta S^*$  como  $\Delta H^*$  varían muy poco con la temperatura. Entonces, de los tres factores que corresponden al coeficiente cinético, el factor exponencial  $e^{\Delta S^*/R}$ , está mucho menos afectado por la temperatura que los otros dos y podemos considerarlo constante. Por consiguiente, para las reacciones directa e inversa de  $A + B \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} AB^*$

$\xrightarrow{k_5} AB$ , se encuentra aproximadamente que:

$$k_1 = T e^{-\Delta H_1^*/RT}$$

$$k_2 = T e^{-\Delta H_2^*/RT} \quad (2.57)$$

donde

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H_r$$

Relacionando  $\Delta H^*$  con la energía de activación  $E$  de Arrhenius se puede definir una relación basados en argumentos de analogía termodinámica, teniendo la siguiente ecuación para líquidos y sólidos:

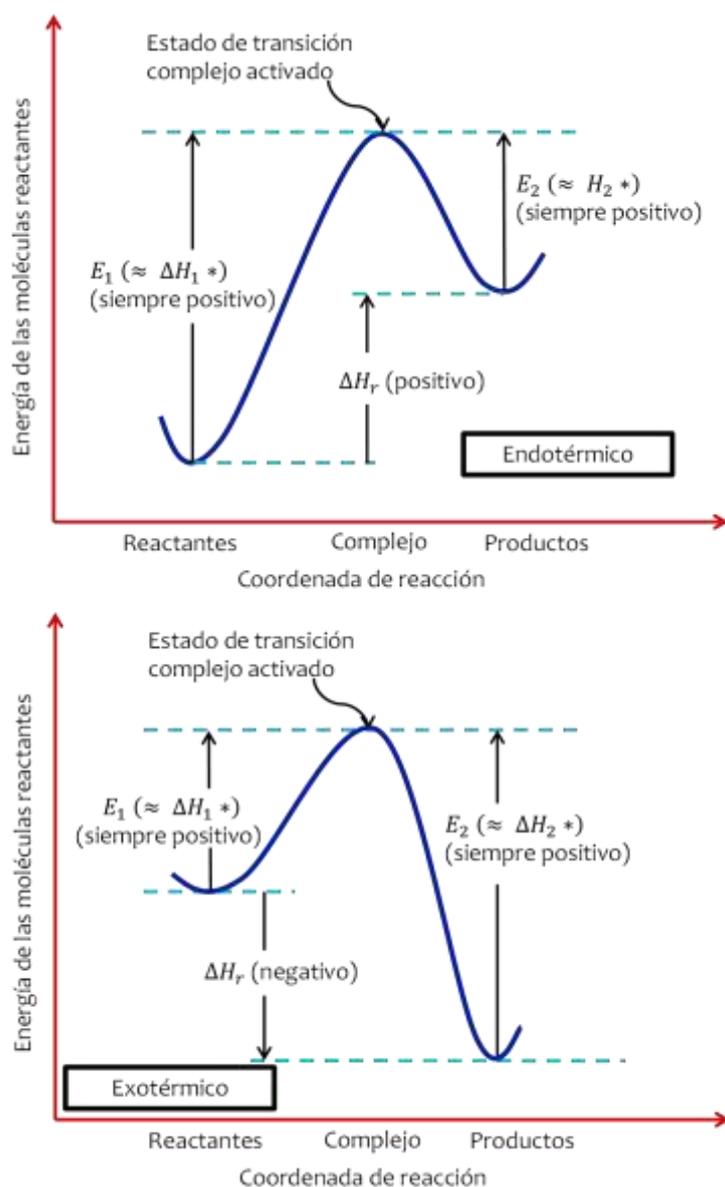
$$E = \Delta H^* + RT \quad (2.58)$$

y para gases:

$$E = \Delta H^* - (\text{molecularidad} - 1)RT \quad (2.59)$$

Con estas definiciones la diferencia entre  $E$  y  $\Delta H^*$  es en todo caso pequeña (del orden de  $RT$ ); entonces, a partir de la teoría del estado de transición podemos predecir aproximadamente que:

$$k \propto T e^{-E/RT} \quad (2.60)$$



**Figura 2.2** Representación de las energías empleadas en la transformación de reactantes a productos en una reacción elemental.

#### 2.7.2.4 Comparación de ambas teorías

Consideremos que A y B chocan y forman un producto intermedio inestable que después se descompone dando el producto.



La teoría de colisión considera que la velocidad está regida por el número de colisiones energéticas entre los reactantes, y prescinde de lo que le ocurre al producto intermedio

inestable. Se supone que este producto intermedio se descompone muy rápidamente en productos, de modo que no tiene influencia sobre la velocidad global del proceso. Por el contrario la teoría del estado de transición considera que la velocidad de reacción está regida por la velocidad de descomposición del producto intermedio; se supone que la velocidad de formación del producto intermedio es tan rápida que en todo momento su concentración es la de equilibrio, prescindiendo del modo en que pueda formarse.

En consecuencia, la teoría de la colisión considera que la primera etapa es lenta, y es la que controla la velocidad, mientras que la teoría del estado de transición considera que la segunda etapa y la concentración del complejo son los factores controlantes de la velocidad. En cierto modo, ambas teorías se complementan.

### 2.7.2.5 Comparación de las teorías con la ecuación de Arrhenius

A la expresión

$$k \propto T^m e^{-E/RT} = k'_0 T^m e^{-E/RT}, \quad 0 \leq m \leq 1 \quad (2.62)$$

resume las predicciones de las versiones más sencillas de las distintas teorías sobre la variación del coeficiente cinético con la temperatura. Para versiones más complicadas  $m$  puede alcanzar valores de tres o cuatro. Como el término exponencial es mucho más sensible a la temperatura que el término  $T^m$ , la variación de  $k$  originada por el último está enmascarada, y en consecuencia resulta

$$\begin{aligned} k &\propto e^{-E/RT} \\ &= k'_0 e^{-E/RT} \end{aligned} \quad (2.63)$$

Podemos llegar a esta expresión por otro camino tomando logaritmos y diferenciando con respecto a  $T$  encontramos la variación de  $k$  con la temperatura, dándonos:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{e}{RT^2} = \frac{mRT + E}{RT^2}$$

Como  $mRT \ll E$  par la mayor parte de las reacciones estudiadas podemos despreciar el término  $mRT$ , resultando:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.64)$$

o bien

$$k \propto e^{-E/RT}$$

Se puede observar que la ecuación de Arrhenius constituye una buena aproximación para la dependencia de la temperatura, aplicable tanto a la teoría de transición como a la de colisión. <sup>(54)</sup>

#### 2.7.2.6 Energía de activación y dependencia de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción viene dado por la energía de activación y por el nivel de temperatura. Por lo tanto se puede deducir lo siguiente:

1. Si se cumple la ecuación de Arrhenius, representando  $\ln k$  frente a  $1/T$  se obtiene una recta de pendiente grande si  $E$  es grande, y pendiente pequeña si  $E$  es pequeña.
2. Las energías de activación grandes son muy sensibles a la temperatura; las reacciones con energía de activación pequeñas son muy poco sensibles a la temperatura.
3. El efecto de la temperatura sobre la reacción es mucho mayor a temperatura baja que a temperatura alta.
4. Se deduce de la ecuación de Arrhenius, que el factor de frecuencia  $k_0$  no afecta a la influencia de la temperatura sobre la reacción. En una reacción real puede haber una pequeña influencia de la temperatura sobre este factor. Sin embargo es muy pequeña y puede despreciarse.

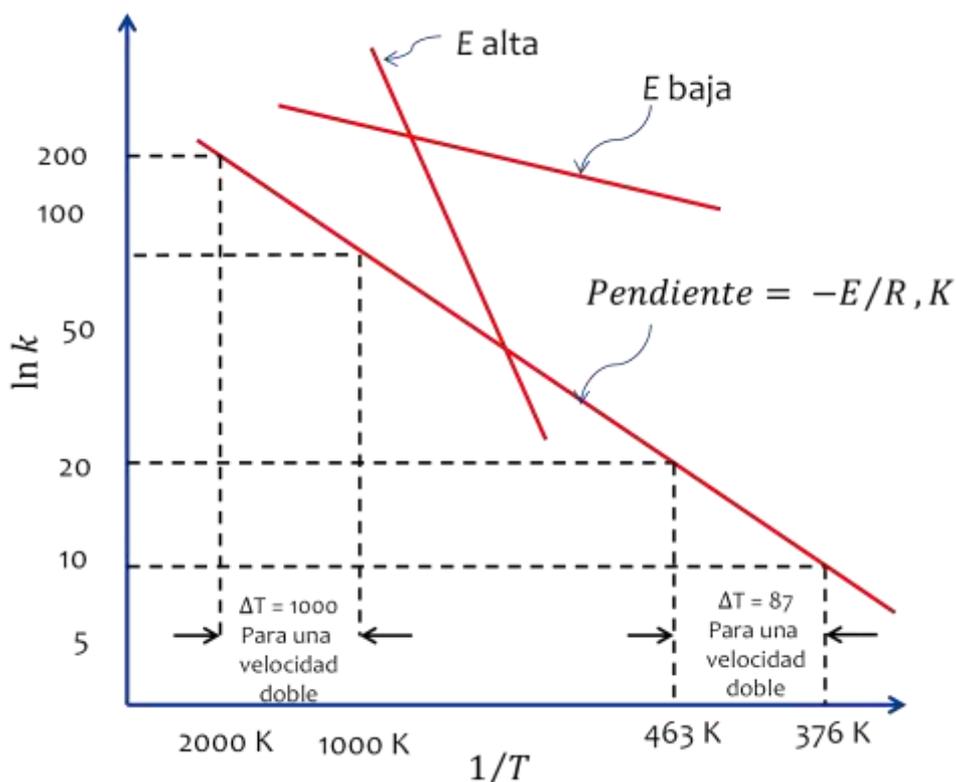


Figura 2.3 Esquema representativo de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

## 2.8 Cinética heterogénea

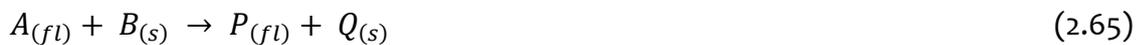
En las reacciones heterogéneas ha de tenerse en cuenta más de un proceso. Por lo tanto, debemos saber cómo incorporar en una expresión cinética global, los distintos procesos que involucran etapas de reacción como etapas de transporte físico y etapas de reacción. El problema de combinar las cinéticas de procesos diferentes se encuentra en la transmisión de calor a través de materiales distintos, en el transporte de materia desde un líquido a otro a través de películas límite en reposo, y también en reacciones complejas. Para todos estos casos, la velocidad global es una combinación de procesos del mismo tipo.

Una velocidad de reacción es una expresión cuantitativa del cambio de composición de un sistema en función del tiempo. La velocidad de reacción en un sistema heterogéneo depende fundamentalmente de:

- i. Naturaleza de las sustancias.

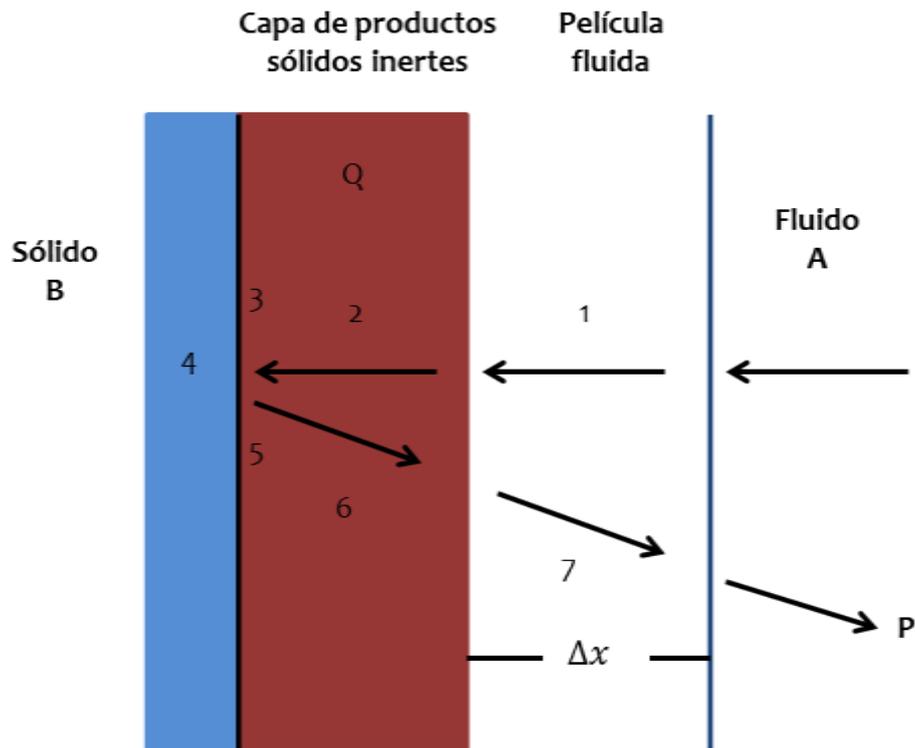
- ii. Concentración de reactante fluidos.
- iii. Temperatura.
- iv. Área de la interfase.
- v. Geometría de la interfase.
- vi. Naturaleza de la interfase.
- vii. Presencia y naturaleza de productos de reacción en la interfase.

La concentración de los reactantes fluidos afecta tanto a los procesos químicos superficiales como a la velocidad de transporte. Un incremento de temperatura tiende a incrementar la velocidad de reacción puesto que facilita el proceso endotérmico que supone el cambio del estado inicial al complejo activado. Considérese un caso general de reacción sólido-fluido y las etapas que deben considerarse en un proceso heterogéneo.



Las etapas son:

1. Transporte de  $A$  a la superficie del sólido (difusión de  $A$  a través de una película fluida de espesor  $\Delta x$ ).
2. Transporte de  $A$  a través de la capa de productos sólidos  $Q$ .
3. Adsorción de  $A$  en la interfase.
4. Reacción química en la interfase.
5. Desorción de los productos de reacción.
6. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa  $Q$  de productos.
7. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida.



**Figura 2.4** Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido.

El transporte a la interfase es el primer requisito para que se verifique la reacción. Si la etapas propiamente químicas son rápidas (etapas 3, 4 y 5), la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se tiene un control por transporte y por tanto las variables hidrodinámicas (velocidad del fluido, viscosidad, etc.) afectan a la velocidad de reacción.

Por el contrario, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un control químico. En este caso las variables hidrodinámicas no afectan a la velocidad de reacción. Cuando se forma una capa de productos sólidos, su naturaleza puede afectar la velocidad de la reacción. El área de la interfase también afecta la velocidad de la reacción, debido a que un aumento del área aumenta proporcionalmente el número de puntos activos. En las reacciones de sólidos, la velocidad de reacción aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula.

La geometría de la interfase condicionará la evolución del área durante la reacción. Las partículas con geometría laminar reaccionan rápidamente a diferencia de las partículas con forma isométrica.

### 2.8.1 Velocidad de reacción heterogénea

La velocidad de reacción heterogénea se define a través de la unidad de superficie, con el objetivo de que pueda ser combinada con la velocidad de transporte. Considere un proceso general sólido fluido:



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

$$\text{Velocidad de transporte de A} = -\frac{1}{S} \left( \frac{dn_A}{dt} \right) \quad (2.67)$$

Donde  $S$  es el área de la superficie del sólido,  $n_A$  número de moles de A y  $t$  el tiempo. La velocidad de reacción respecto al fluido A se define de idéntica manera:

$$\text{Velocidad de reacción de A} = -\frac{1}{S} \left( \frac{dn_A}{dt} \right) \quad (2.68)$$

Con respecto al sólido B, según se indica por la estequiometría:

$$dn_B = bdn_B$$

Donde  $n_B$  es el número de moles de B y  $b$  es un coeficiente estequiométrico de acuerdo con la reacción 62. Por lo tanto, para la velocidad de reacción tenemos lo siguiente:

$$\text{velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left( \frac{dn_B}{dt} \right) = -b \frac{1}{S} \left( \frac{dn_B}{dt} \right) \quad (2.69)$$

El signo negativo se introduce para obtener velocidades positivas, debido a que, como ya se había mencionado, cuando los reactantes “desaparecen” se obtienen valores negativos.

### 2.8.2 Efecto de la temperatura en sistemas heterogéneos

Se había mencionado con anterioridad que un incremento en la temperatura aumenta exponencialmente la velocidad de reacción. Por lo tanto, las constantes de velocidad dependerán exponencialmente de la temperatura por la ecuación de Arrhenius (Ecuación 2.39). Si le aplicamos logaritmos neperianos a la ecuación 2.39, y usando teoremas de logaritmos, podemos obtener una ecuación útil para calcular la energía de activación.

Los teoremas de logaritmos aplicables son los siguientes:

$$\begin{aligned} \log_b MN &= \log_b M + \log_b N \\ \log_b M^n &= n \log_b M \end{aligned}$$

Aplicando los teoremas anteriores a la ecuación 2.39, tenemos

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln k_0 + (\ln e^{-E_a/RT}) \\ \ln k &= \ln k_0 + \left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln e \end{aligned}$$

Como  $\ln e = 1$ , obtenemos:

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{R} \frac{1}{T}\right) \quad (2.70)$$

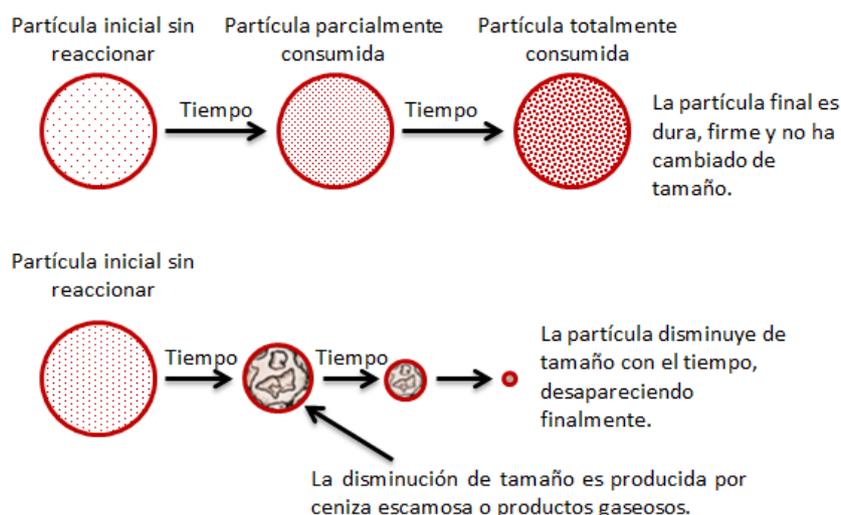
Al representar los valores de  $\ln k$  frente a  $1/T$  se obtiene una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es  $(-E_a/R)$ , como se mostró en la Figura 2.2, lo cual permite determinar la energía de activación si se conocen las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

El valor de  $E_a$  es importante para esclarecer el tipo de control en una reacción heterogénea. En procesos sólido-fluido controlados por la reacción química, la energía de activación es superior a  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mientras que en control por transporte de materia se obtienen valores inferiores a  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Energías de activación con valores entre 20 y 40

$\text{kJ mol}^{-1}$  indican regímenes de control mixto.<sup>(57)</sup>

### 2.8.3 Modelos idealizados de una reacción sólido-fluido

Para las reacciones heterogéneas de deben tener en cuenta los siguientes factores: la modificación de las expresiones cinéticas debido al transporte de materia entre fases, y el tipo de contacto entre las fases reaccionantes.



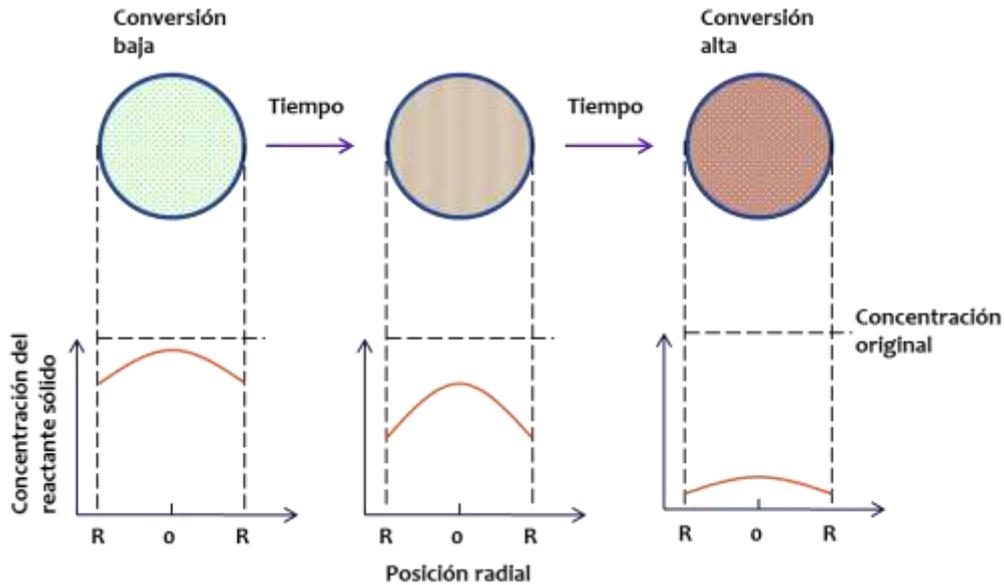
**Figura 2.5** Diferentes tipos de comportamiento de partículas reactantes sólidas.

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

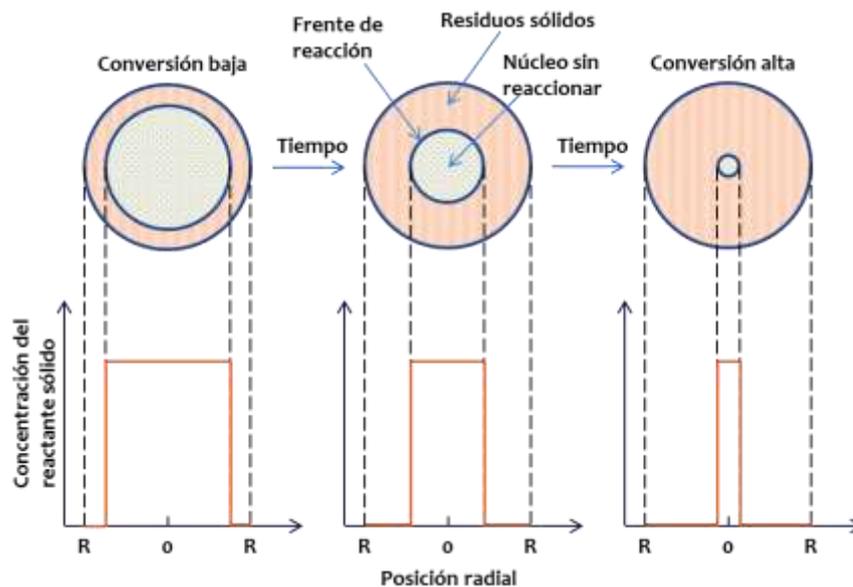
*Modelo de conversión progresiva.* Se considera que el gas o fluido reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida. Por lo tanto, el reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula.

*Modelo de núcleo sin reaccionar.* La reacción tiene lugar primero en la superficie exterior

de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte, al que se denomina cenizas o residuo sólido. Durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción.



**Figura 2.6** Para el modelo de conversión progresiva, la reacción se efectúa de modo continuo en toda la partícula sólida.



**Figura 2.7** Para el modelo de núcleo sin reaccionar, la reacción se efectúa en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida.

## 2.8.4 Etapas controlantes de velocidad para reacciones heterogéneas con formación de capa de residuos sólidos

Para este caso en particular, los tipos de control pueden ser por transporte en la capa de residuos sólidos, por control químico y control mixto. El control por difusión carece de sentido físico debido a que siempre es más lenta la difusión a través de una capa de residuos sólidos que a través de una película fluida.

### 2.8.4.1 Etapa controlante: transporte de materia a través de la capa de residuos sólidos

Para el caso de un transporte de materia a través de la capa de residuos sólidos, se produce un gradiente de concentración de reactantes fluidos en la capa de productos sólidos.

La difusión de  $A$  a través de la capa de productos puede ser descrita por una ley de difusión tipo Fick:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = \frac{D_e}{\Delta l} ([A] - [S]) \quad (2.71)$$

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

$$D_e = \frac{D\varepsilon}{\iota} \quad (2.72)$$

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

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = b \frac{D_e}{\Delta l} [A] \quad (2.73)$$

Para este caso no puede hablarse de constante de transporte debido a que  $D_e/\Delta l$  no es constante al aumentar  $\Delta l$  cuando progresa la reacción.

Las principales características de este tipo de control son:

1. Orden de reacción unitario
2. Poca dependencia con la temperatura ( $5 - 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a menos que la temperatura afecte las características de la capa de residuos sólidos.
3. Velocidad de reacción por unidad de superficie no constante.
4. Se ajusta a una ley parabólica.

La última característica se deduce considerando una superficie constante,  $S$ , reaccionando en un medio fluido de  $[A] = \text{cte}$ . En un determinado instante, el volumen de la capa será:

$$\text{volumen de capa de residuos} = S\Delta l$$

Por otro lado el volumen de la capa de residuos sólidos al número de moles de  $B$  reaccionados:

$$\text{volumen de la capa de residuos} = \alpha(n_{B,0} - n_{B,t})$$

Donde  $\alpha$  es un factor de proporcionalidad que incluye la relación estequiométrica de  $B$  respecto a los sólidos formados, así como su densidad aparente y  $n_{B,0}$  y  $n_{B,t}$  son los moles de sólido iniciales y los presentes en un determinado tiempo. Por tanto tenemos:

$$\Delta l = \alpha \frac{(n_{B,0} - n_{B,t})}{S} \quad (2.74)$$

Sustituyendo la ecuación 2.74 en la ecuación 2.73 obtenemos:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = b \frac{D_e S}{\Delta l \alpha (n_{B,0} - n_{B,t})} [A]$$

Arreglando términos e integrando desde  $n_B = n_{B,0}$  para  $t = 0$  hasta  $n_B = n_{B,t}$  a  $t = t$ , se obtiene la siguiente ecuación:

$$-\frac{1}{S^2} \int_{n_{B,0}}^{n_{B,t}} (n_{B,0} - n_{B,t}) dn_B = \frac{bD_e}{\alpha} [A] \int_0^t dt$$

Desarrollando y simplificando obtenemos:

$$\left(\frac{n_{B,0} - n_{B,t}}{s}\right)^2 = \frac{2bD_e}{\alpha} [A]t \quad (2.75)$$

Definiendo  $\Delta n$  como el número de moles de  $B$  reaccionados por unidad de superficie, se obtiene:

$$(\Delta n)^2 = k_p t \quad (2.76)$$

Donde  $k_p$  se denomina como una constante parabólica que incluye todos los miembros constantes del segundo miembro de la ecuación.

#### 2.8.4.2 Etapa controlante: reacción química

Cuando el transporte a través de la capa de residuos sólidos es rápido comparado con la reacción química, no se forma ningún gradiente de concentración ( $[S] = [A]$ ) y la velocidad de reacción es independiente de la formación de dicha capa. En este caso se tiene un control químico. Por lo tanto, para la velocidad de reacción se tiene:

$$-\frac{1}{s} \frac{dn_B}{dt} = bk_0[A]^n \quad (2.77)$$

Donde  $k_0$  es la constante química de la velocidad y  $n$  el orden de reacción. Se debe tener en cuenta que  $k_0$  es independiente de la hidrodinámica, muy sensible a la temperatura y  $n$  podrá tener valores distintos a la unidad, dependiendo del mecanismo de reacción.

#### 2.8.4.3 Etapa controlante: control mixto

Cuando ambos procesos ocurren a velocidades comparables y suceden en condiciones estacionarias, se igualan ambas velocidades, la de reacción química y la de transporte de materia a través de la capa de productos, para determinar la concentración de  $A$  en la superficie. Para  $n = 1$  se tiene:

$$[S] = \frac{D_e/\Delta l}{k_0 + D_e/\Delta l} [A] \quad (2.78)$$

Resultando una expresión de velocidad como sigue:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = b \frac{D_e k_0}{D_e + k_0 \Delta l} [A] \quad (2.79)$$

En este caso no puede decirse que haya una constante mixta ya que  $\Delta l$  no es constante, debido a que aumenta conforme avanza la reacción. Generalmente, la variable que posibilita los regímenes mixtos es el tamaño de partícula. Para partículas muy pequeñas, la capa de residuos sólidos tendrá pequeños espesores. Para estas condiciones  $D_e \gg k_0 \Delta l$  y se tiene control químico. Para partículas muy grandes se tiene lo contrario: la capa alcanza espesores grandes incluso a bajas conversiones del sólido. En este caso  $k_0 \Delta l \gg D_e$  y se tiene control por transporte de materia. Para partículas intermedias suele manifestarse un control químico al principio de la conversión, un control por transporte al final de la conversión y un control mixto a conversiones intermedias.

### 2.8.5 Modelizado en sistemas sólido fluido

Un modelo cinético es una hipótesis de cómo funcionará una reacción, lo que permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En los sistemas sólido fluido, el modelo cinético se describe por la conversión:

$$X = f(\text{variables cinéticas}) \quad (2.80)$$

#### 2.8.5.1 Modelo para control químico

Cuando la reacción química es la etapa lenta,  $[S] = [A]$ , y por lo tanto la velocidad de reacción es independiente de la formación o no alguna capa de residuos inertes. Por lo tanto, la ecuación de velocidad de la reacción es la 2.77. Recordando que el área superficial de una esfera es

$$S = 4\pi r^2 \quad (2.81)$$

Y que además:

$$n_B = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_B \quad (2.82)$$

Donde  $\frac{4}{3}\pi r^3$  es el volumen de la partícula esférica,  $r$  su radio y  $\rho_B$  su densidad molar. Diferenciando  $n_b$  obtenemos lo siguiente:

$$dn_B = 4\pi\rho_B r^2 dr \quad (2.83)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación 2.77 y ordenando términos tenemos:

$$-\rho_B dr = bk_q[A]^n dt \quad (2.84)$$

Integrando desde  $r = r_0$  a un tiempo  $t = 0$  hasta  $r = r$  a un tiempo  $t = t$  se obtiene la siguiente expresión:

$$-\rho_B \int_{r_0}^r dr = bk_q \int_0^t [A]^n dt \quad (2.85)$$

Como  $[A]$  es constante en la mayoría de las reacciones sólido-fluido, la integración resulta:

$$-\rho_B(r - r_0) = bk[A]^n t \quad (2.86)$$

$$(r_0 - r) = \frac{bk[A]^n t}{\rho_B} \quad (2.87)$$

Dividiendo todo entre  $r_0$ :

$$1 - \frac{r}{r_0} = \frac{bk[A]^n t}{\rho_B r_0} \quad (2.88)$$

Teniendo en cuenta que  $X = \text{Volumen reaccionado} / \text{Volumen inicial}$  donde  $X$  es la fracción convertida del sólido que reacciona, tenemos:

$$X = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = \frac{r_0^3 - r^3}{r_0^3} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (2.89)$$

Despejando  $r/r_0$  resulta:

$$\frac{r}{r_0} = (1 - X)^{1/3} \quad (2.90)$$

Sustituyendo la ecuación 2.90 en la 2.88 tenemos:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{bk[A]^n t}{\rho_B r_0} \quad (2.91)$$

Para una reacción completa  $X = 1$  y  $t = \tau$ . Sustituyendo  $X$  y despejando  $\tau$  se tiene:

$$\tau = \frac{\rho_B r_0}{bk[A]^n} \quad (2.92)$$

Por lo tanto si sustituimos  $\tau$  en la ecuación 88 tenemos:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{t}{\tau} \quad (2.93)$$

Y despejando la fracción convertida:

$$X = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \quad (2.94)$$

Par a evitar grandes errores experimentales de  $\tau$  podemos escribir la ecuación 88 como sigue:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp} t \quad (2.95)$$

Donde

$$k_{exp} = \frac{bk[A]^n}{\rho_B r_0} \quad (2.96)$$

Si se realizan experimentos a  $r_0$ ,  $[A]$  y  $T$  constantes, y se determina la conversión del sólido a diferentes tiempos, la representación de  $1 - (1 - X)^{1/3}$  contra  $t$  debe ser lineal, y la pendiente será  $k_{exp}$ .

*Determinación del orden de reacción.*

Para conocer el orden de reacción se realizan experimentos a  $r_0$ ,  $T$ , velocidad de agitación constantes y determinar los datos conversión-tiempo para diferentes concentraciones. Tomando logaritmos de la ecuación 2.95 se obtiene lo siguiente:

$$\log k_{exp} = \log \frac{bk}{\rho_B r_0} + n \log [A] \quad (2.97)$$

Una representación del logaritmo de  $k_{exp}$  contra el logaritmo de  $[A]$  debe obtenerse una recta de pendiente  $n$ .

*Determinación de la energía de activación.*

Para determinar la energía de activación, se realizan experimentos a  $r_0$  y  $[A]$  constantes y determinar los datos conversión-tiempo a diferentes temperaturas. Si:

$$k = k_0 e^{-(E/RT)} \quad (2.98)$$

Sustituyendo en la ecuación 2.96:

$$k_{exp} = \frac{bk_0 e^{(-E_a/RT)} [A]^n}{\rho_B r_0} \quad (2.99)$$

Aplicando leyes de logaritmos, logaritmos neperianos, y arreglando términos:

$$\ln \frac{k_{exp}}{[A]^n} = \ln \frac{bk_0}{\rho_B r_0} - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2.100)$$

La energía de activación se determina realizando experimentos a  $r_0$ ,  $[A]$ , y velocidad de agitación constantes y determinando los datos conversión-tiempo a diferentes temperaturas. Representando el logaritmo neperiano de  $k_{exp}/[A]^n$  contra  $1/T$  se obtiene una línea recta de pendiente  $-E_a/R$ , permitiendo calcular la energía de activación.

### 2.8.5.2 Modelo para el control por transporte de materia en la capa de residuos sólidos

Este tipo de control se asume que la concentración de  $A$  en la superficie del núcleo sin reaccionar es cero ( $[S] = 0$ ). La velocidad de transporte de materia a través de la capa de residuos inertes puede escribirse:

$$-\frac{1}{s} \frac{dn_A}{dt} = D_e \frac{d[A]}{dr} \quad (2.101)$$

Donde  $D_e$  es el coeficiente de difusión a través de la capa de residuos. Para partículas esféricas tenemos la siguiente ecuación:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{d[A]}{dr} \quad (2.102)$$

La difusión de  $A$  en condiciones estacionarias a cualquier instante y para cualquier radio  $r$  del núcleo sin reaccionar, tenemos:

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right) = cte. \quad (2.103)$$

Integrando desde  $r = r_0$  a  $[A]$  hasta  $r = r$  a  $[S] = 0$ , se obtiene lo siguiente:

$$-\frac{dn_A}{dt} \int_0^t \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_e \int_{[A]}^{[S]=0} d[A] \quad (2.104)$$

Sustituyendo límites y realizando la integral:

$$-\frac{dn_A}{dt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) = 4\pi D_e [A] \quad (2.105)$$

recordando que  $dn_B = b dn_A$ , y sustituyendo en la ecuación 2.83 resulta:

$$dn_A = \frac{\rho_B 4\pi r^2 dr}{b} \quad (2.106)$$

Por lo que la ecuación 2.105 se puede escribir:

$$-\frac{4\pi\rho_B r^2 dr}{bdt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) = 4\pi D_e [A] \quad (2.107)$$

Considerando  $[A]$  constante, eliminando términos semejantes e integrando desde  $r = r_0$  a  $t = 0$  hasta  $r = r$  a  $t = t$ :

$$-\int_{r_0}^r \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) r^2 dr = \frac{bD_e[A]}{\rho_B} \int_0^t dt \quad (2.108)$$

A continuación se muestra el desarrollo matemático:

$$\begin{aligned} -\int_{r_0}^r \left(\frac{r^2}{r} - \frac{r^2}{r_0}\right) dr &= \frac{bD_e[A]}{\rho_B} \int_0^t dt \\ -\int_{r_0}^r r dr + \int_{r_0}^r \frac{r^2}{r_0} dr &= \frac{bD_e[A]}{\rho_B} \int_0^t dt \\ -\frac{1}{2}(r^2 - r_0^2) + \frac{1}{3}\left(\frac{r^3}{r_0} - \frac{r_0^3}{r_0}\right) &= \frac{bD_e[A]t}{\rho_B} \\ -\frac{r^2}{2} + \left(\frac{3r_0^2 - 2r_0^2}{6}\right) + \frac{r^3}{3r_0} &= \frac{bD_e[A]t}{\rho_B} \\ \frac{-3r_0r^2 + r_0^2r_0 + 2r^3}{6r_0} &= \frac{bD_e[A]t}{\rho_B} \end{aligned}$$

Multiplicando por 6 y dividiendo por  $r_0^2$

$$\frac{-3r_0r^2 + r_0^2r_0 + 2r^3}{r_0r_0^2} = \frac{6bD_e[A]t}{\rho_B r_0^2}$$

$$1 - 3\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + 2\left(\frac{r}{r_0}\right)^3 = \frac{6bD_e[A]t}{\rho_B r_0^2} \quad (2.109)$$

Recordando que  $r/r_0 = (1 - X)^{1/3}$ , se obtiene lo siguiente:

$$1 - 3((1 - X)^{1/3})^2 + 2((1 - X)^{1/3})^3 = \frac{6bD_e[A]t}{\rho_B r_0^2}$$

$$3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2x = \frac{6bD_e[A]t}{\rho_B r_0^2}$$

Dividiendo por 3, tenemos:

$$1 - \frac{2}{3}x - (1 - X)^{2/3} = \frac{2bD_e[A]t}{\rho_B r_0^2} \quad (2.110)$$

La ecuación 2.110 también puede escribirse de la siguiente manera:

$$1 - \frac{2}{3}x - (1 - X)^{2/3} = k_{exp}t \quad (2.111)$$

Dónde:

$$k_{exp} = \frac{2bD_e[A]}{\rho_B r_0^2} \quad (2.112)$$

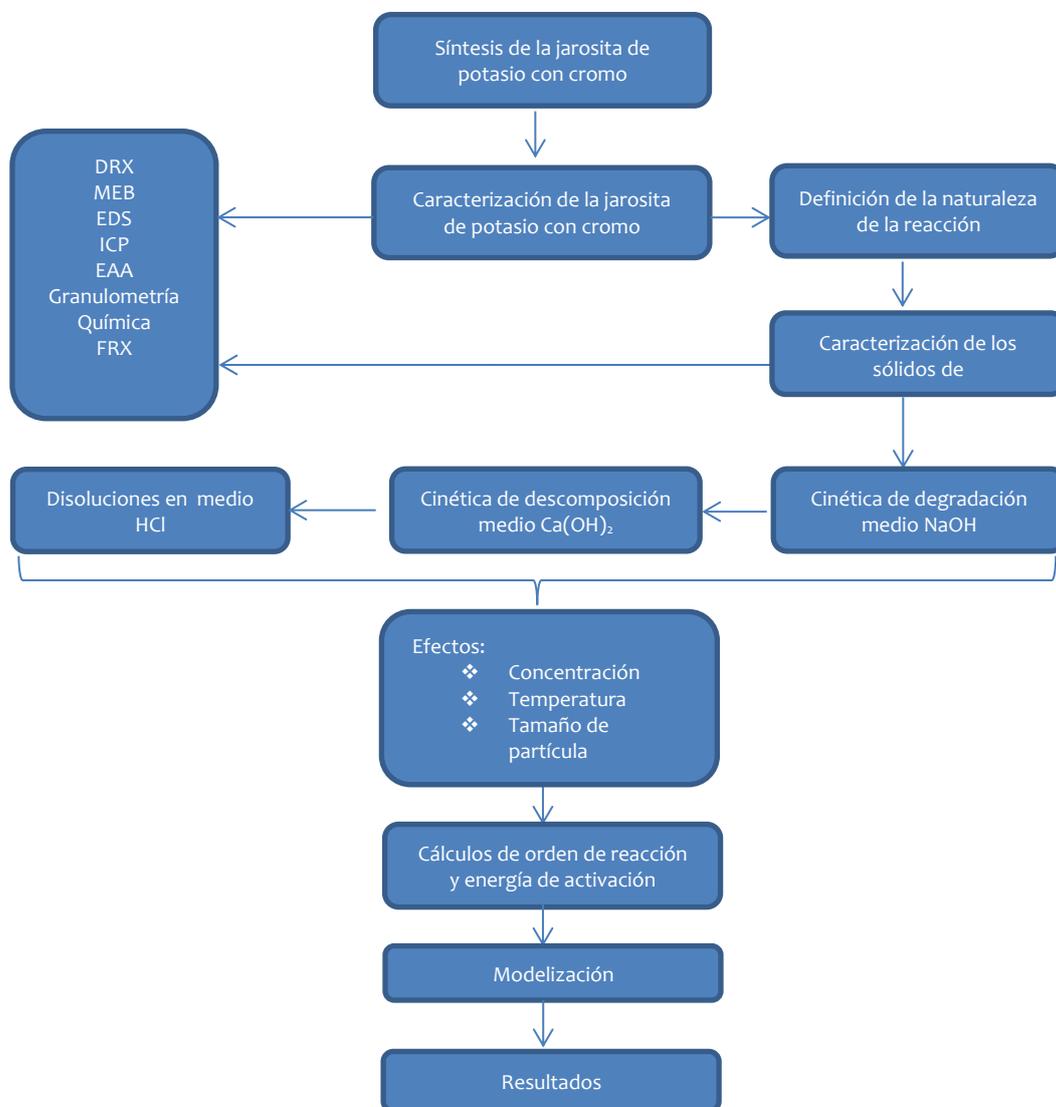
Al realizarse experimentos a  $r_0, T$ , velocidad de agitación y  $[\text{OH}^-]$  constantes, se determina la conversión del sólido a diferentes tiempos. Una representación de  $1 - 2/3x - (1 - X)^{2/3}$  contra  $t$  debe ser lineal. Multiplicando la ecuación 2.111 por 3, se obtiene:

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - x) = k_{exp}t \quad (2.113)$$



# 3 Materiales y métodos

Se ha sintetizado jarosita de potasio con Cr(VI) para estudiar la reactividad alcalina y su estabilidad en un amplio rango de condiciones experimentales. Se determinó el periodo de inducción, efecto concentración de los iones hidróxido  $[\text{OH}^-]$ , el efecto tamaño de partícula y el efecto temperatura, con lo cual se obtiene el orden de reacción y la energía de activación.



**Figura 3.1** Diagrama de trabajo de la experimentación

### 3.1 Síntesis de la jarosita de potasio con cromo

La mayoría de los compuestos tipo jarosita pueden ser preparados por simple calentamiento, con el apropiado sulfato alcalino, por ejemplo para la preparación de la jarosita de potasio se utiliza  $K_2SO_4$ , con  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ , ajustando el pH (1.2-2.0) y llevando la solución a temperaturas cercanas al punto de ebullición de la solución. También estos compuestos pueden ser preparados por el calentamiento de estas soluciones en autoclaves a temperaturas muy por encima del punto normal de ebullición del agua. Las condiciones de síntesis se obtuvieron de trabajos anteriores <sup>(58-62)</sup>. La obtención de la jarosita de potasio con Cr(VI) se obtuvo de la siguiente manera: se preparó un litro de solución conteniendo 0.2 M de  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ , 0.2M de  $K_2SO_4$ , 0.2M de  $K_2CrO_4$ , todos en grado reactivo AR (J. T. Baker). El pH al comienzo de la síntesis se fijará en un rango de 1-1.4. La solución síntesis se agitará mecánicamente a 500 RPM con una propela de tres aspas en un reactor de vidrio con un condensador en espiral acoplado sobre una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura. El tiempo total de la síntesis tuvo una duración de 24 horas a una temperatura de 94.5 °C. Los precipitados obtenidos se filtraron y lavaron con agua caliente a 60 °C para eliminar el exceso de Fe y Cr(VI) retenidos en el compuesto formado, y finalmente se secaron en una estufa a 60 °C por 3 horas. Fueron necesarias un total de tres síntesis a distintas concentraciones de  $K_2CrO_4$ . Para promover la incorporación del  $CrO_4^{2-}$  en los precipitados obtenidos se utilizaron  $Fe(NO_3)_3$  y KCl como fuentes alternas de Fe y K, ya que  $SO_4^{2-}$  se incorpora de manera preferencial en los compuestos tipo jarosita.

**Tabla 3.1** Condiciones experimentales de los compuestos obtenidos.

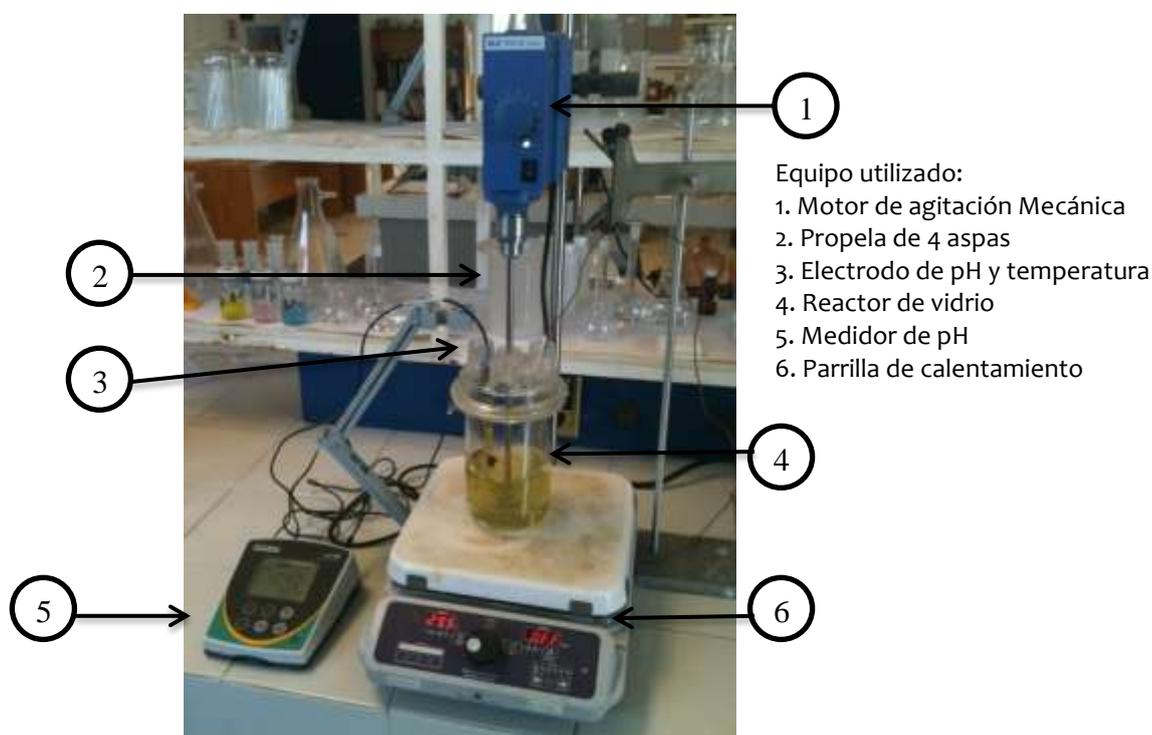
Synthesis	Condiciones Iniciales (mol L <sup>-1</sup> )				Temperatura K	Tiempo (hr)
	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	$K_2SO_4$	$K_2CrO_4$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$		
S1	0.3	0.3	---	---	367.15	24
S2	0.3	0.2	0.2	---	367.15	24
S3	0.2	0.05	0.2	---	367.15	24
S4	0.025	0.05	0.2	0.2	367.15	24
S5	0.05	---	0.2	0.2	367.15	24
S6	0.01	---	0.2	0.2	367.15	24
S7	---	---	0.2	0.2	367.15	24

### 3.2 Caracterización de los precipitados obtenidos

- Los productos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, DRX (INEL Equinox 2000); microscopía electrónica de barrido, MEB (JEOL JSM-6300) equipado con espectroscopía de energías dispersivas de rayos X, EDS (Noran), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR); el análisis químico cuantitativo elemental se realizó mediante espectroscopía de absorción atómica (ASS) para determinar K, Fe, S y Cr.

### 3.3 Experimentos de descomposición en medio alcalino

Los experimentos de descomposición se realizaron en un reactor de vidrio de 0.5 L, una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura y un agitador mecánico con una propela de cuatro aspas. Se utilizaron 0.2 g de jarosita de potasio con Cr(VI) para los experimentos de descomposición en medio alcalino, con una velocidad de agitación de 500 RPM y tamaño de partícula de  $38 \mu\text{m}$ . El desarrollo de la reacción se realizó tomando muestras de 5 ml a diferentes intervalos de tiempo y determinando K por EAA.



**Figura 3.2** Equipo utilizado para el estudio cinético en medio NaOH y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de la jarosita de potasio con Cr(VI).



# 4 Resultados

## 4.1 Caracterización

### 4.1.1 Análisis granulométrico

El tamaño de las partículas se acotó mediante una serie de tamices Tyler (USA Estándar Testing Sieve, ASTM-E-11 specifications) con los siguientes diámetros de malla: 125, 90, 75, 53, 45, 38 y 25  $\mu\text{m}$ . La tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos del tamizado realizado en húmedo para todas las síntesis.

Tabla 4.1 Acotamiento de tamaños de partícula (% Retenido)

Síntesis	Malla 170 (90 $\mu$ )	Malla 200 (75 $\mu$ )	Malla 270 (53 $\mu$ )	Malla 325 (44 $\mu$ )	Malla 400 (38 $\mu$ )	Malla 500 (25 $\mu$ )	Malla <500 (< 25 $\mu$ )
S1	2.5	31.38	20.63	15.74	12.3	9.32	8.13
S2	0.5	0.54	1.66	1.27	4	49.89	42.11
S3	28.58	38.54	8.16	7.23	6.92	9.98	0.58
S4	11.54	23.93	26.21	19.43	14.98	2.61	1.3
S5	-	4	7.22	16.95	50.44	20.95	0.44
S6	3.21	18.71	36.27	21.26	13.62	6.23	0.7
S7	-	-	-	-	-	9	91

### 4.1.2. Análisis químico

Para el análisis elemental fue necesario primero disolver una muestra de 1 g en una solución 1:1 de agua-ácido clorhídrico concentrado. La solución fue mantenida en un vaso de precipitado de vidrio con agitación magnética y calentamiento de 70 °C; disoluciones y estándares fueron preparados en matrices idénticas.

Mediante el análisis químico es posible obtener una fórmula aproximada de cada uno de los compuestos sintetizados. La composición química de los compuestos tipo jarosita de potasio con Cr(VI),  $(\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)(\text{CrO}_4)_2](\text{OH})_6)$ , y su análogo de jarosita con Cr(VI),  $(\text{KFe}_3[(\text{CrO}_4)_2](\text{OH})_6)$ , se muestran en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Caracterización química e instrumental de los compuestos obtenidos

Síntesis	% Cr/ CrO <sub>4</sub>	%Fe	%K	%SO <sub>4</sub>	% OH+H <sub>2</sub> O+H <sub>3</sub> O	Rendimiento (g)
S1	-	27.2	5.21	40.51	27.08	86.72
S2	0.87/1.94	25.89	4.56	40.74	26.87	81.44
S3	1.18/2.63	26.09	4.043	40.31	26.93	53.05
S4	7.72/17.23	29.88	6.7	27.71	18.5	30.50
S5	9.3/20.75	28.44	5.17	17.38	28.26	28.32
S6	14.24/31.8	27.35	4.8	4.3	31.72	27.84
S7	19.12/42.67	31.44	6.9	-	18.99	25.01
Técnica de Análisis	EAA	EAA	EAA	Gravimetría	Diferencia	

Considerando que  $K^+ + H_3O^+ = 1$ ,  $SO_4^{2-} + CrO_4^{2-} = 2$  y  $OH^- + H_2O = 6$ , según la fórmula general de la jarosita de potasio  $KFe_3(SO_4)(OH)_6$ , se obtuvieron las fórmulas que se muestran en la tabla 4.3.

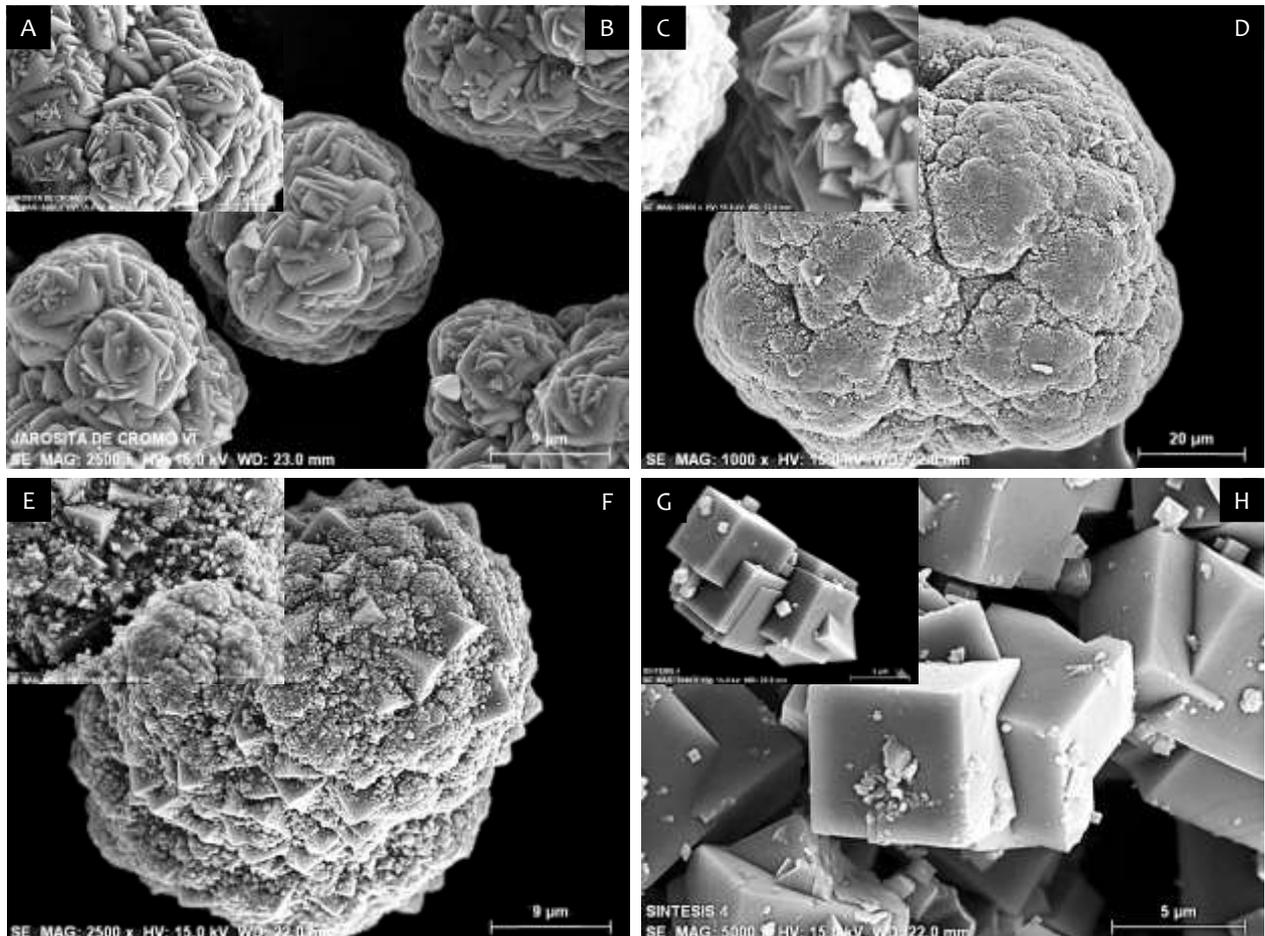
**Tabla 4.3** Fórmulas aproximadas de los compuestos obtenidos

Síntesis	Fórmula Aproximada
S1	$[K_{0.67}(H_3O)_{0.33}]Fe_{2.43}(SO_4)_{2.11}[(OH)_{4.10}(H_2O)_{3.53}]$
S2	$[K_{0.59}(H_3O)_{0.41}]Fe_{2.32}[(SO_4)_{1.91}(CrO_4)_{0.09}][(OH)_{3.96}(H_2O)_{2.04}]$
S3	$[K_{0.52}(H_3O)_{0.48}]Fe_{2.33}[(SO_4)_{1.88}(CrO_4)_{0.12}][(OH)_{3.99}(H_2O)_{2.01}]$
S4	$[K_{0.86}(H_3O)_{0.14}]Fe_{2.67}[(SO_4)_{1.23}(CrO_4)_{0.77}][(OH)_{5.01}(H_2O)_{0.99}]$
S5	$[K_{0.66}(H_3O)_{0.34}]Fe_{2.54}[(SO_4)_{0.91}(CrO_4)_{1.09}][(OH)_{4.62}(H_2O)_{3.13}]$
S6	$[K_{0.61}(H_3O)_{0.39}]Fe_{2.64}[(SO_4)_{0.24}(CrO_4)_{1.76}][(OH)_{4.92}(H_2O)_{4.31}]$
S7	$[K_{0.96}(H_3O)_{0.04}]Fe_{3.04}[(CrO_4)_{1.99}][(OH)_{6.13}]$

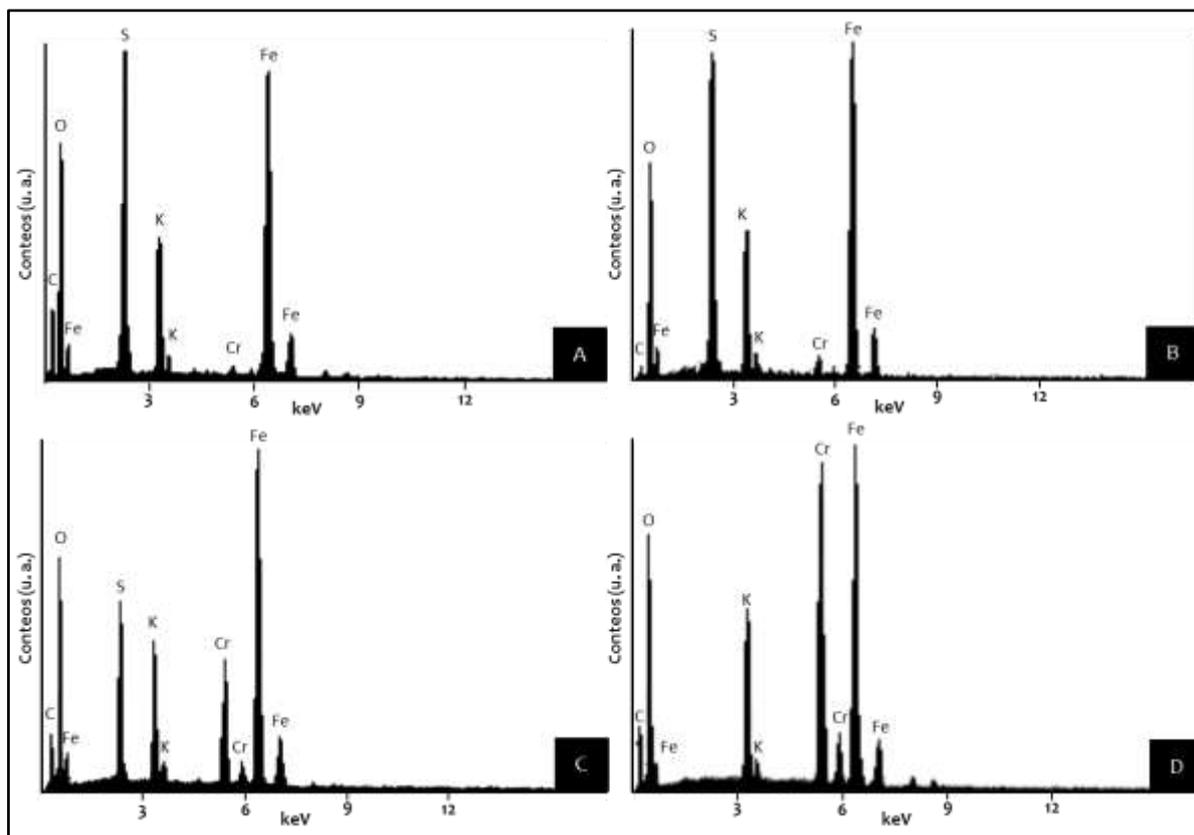
#### 4.1.3 MEB-EDS

La jarosita de potasio con Cr(VI),  $KFe_3(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x(OH)_6$ , y su análogo con cromato ( $KFe_3(CrO_4)_2(OH)_6$ ), fueron analizados por microscopía electrónica de barrido mediante un microscopio JEOL modelo JSM-6300, acoplado con un espectrómetro de energías de dispersión de rayos X (EDS) marca Noran. El análisis mediante MEB de las síntesis realizadas con  $Fe_2(SO_4)_3$ , muestra una tendencia esférica en la morfología y diámetros de 20 a 90  $\mu m$ . Sin embargo, la micrografía del análogo de la jarosita de potasio con Cr(VI),  $KFe_3(CrO_4)_2(OH)_6$ , en ausencia del ion  $SO_4^{2-}$ , exhibe una morfología de cubos incrustados

aleatoriamente, con morfología euhedral cubica, tamaños de cristalita que van desde 1 a 5  $\mu\text{m}$  para todos los sólidos sintetizados como se aprecia en las figura 3G y 3H.



**Figura 4.1** A) Micrografía semi-detalle y B) a detalle de partículas de jarosita de potasio con Cr(VI) con tendencia esférica y microcristales de tipo romboédrico obtenidas de la síntesis 2 a 94 °C y 24 horas. MEB. C) Micrografía semi-detalle de una partícula de jarosita de potasio con Cr(VI) con tendencia esférica, obtenidas de la síntesis 3 a 94 °C y 24 horas. MEB. D) Micrografía a detalle de una partícula de jarosita de potasio con Cr(VI) obtenida de la síntesis 3 formada de microcristales de tipo romboédrico. E) Micrografía semi-detalle de una partícula de jarosita de potasio con Cr(VI) con tendencia esférica, obtenidas de la síntesis 4 a 94 °C y 24 horas. MEB. F) Micrografía a detalle de una partícula de jarosita de potasio con Cr(VI) obtenida de la síntesis 4 formada de microcristales de tipo romboédrico. G) Micrografía a detalle de una partícula de un análogo de jarosita de potasio con Cr(VI) obtenida de la síntesis 7 formada de microcristales de tipo romboédrico. H) Micrografía general de partículas del análogo de jarosita de potasio con Cr(VI) con tendencia de formas cúbicas incrustadas, obtenidas de la síntesis 7 a 94 °C y 24 horas. MEB.



**Figura 4.2** A) Espectro EDS de la síntesis 2 que muestra las señales correspondientes a Cr, S, K y Fe. B) Espectro EDS de la síntesis 3 que muestra las señales correspondientes a Cr, S, K y Fe. C) Espectro EDS de la síntesis 4 que muestra una disminución importante en la intensidad de la señal de S y un aumento en Cr. D) Se observa la desaparición del espectro de azufre, y solo se exhibe Cr, Fe y K. MEB

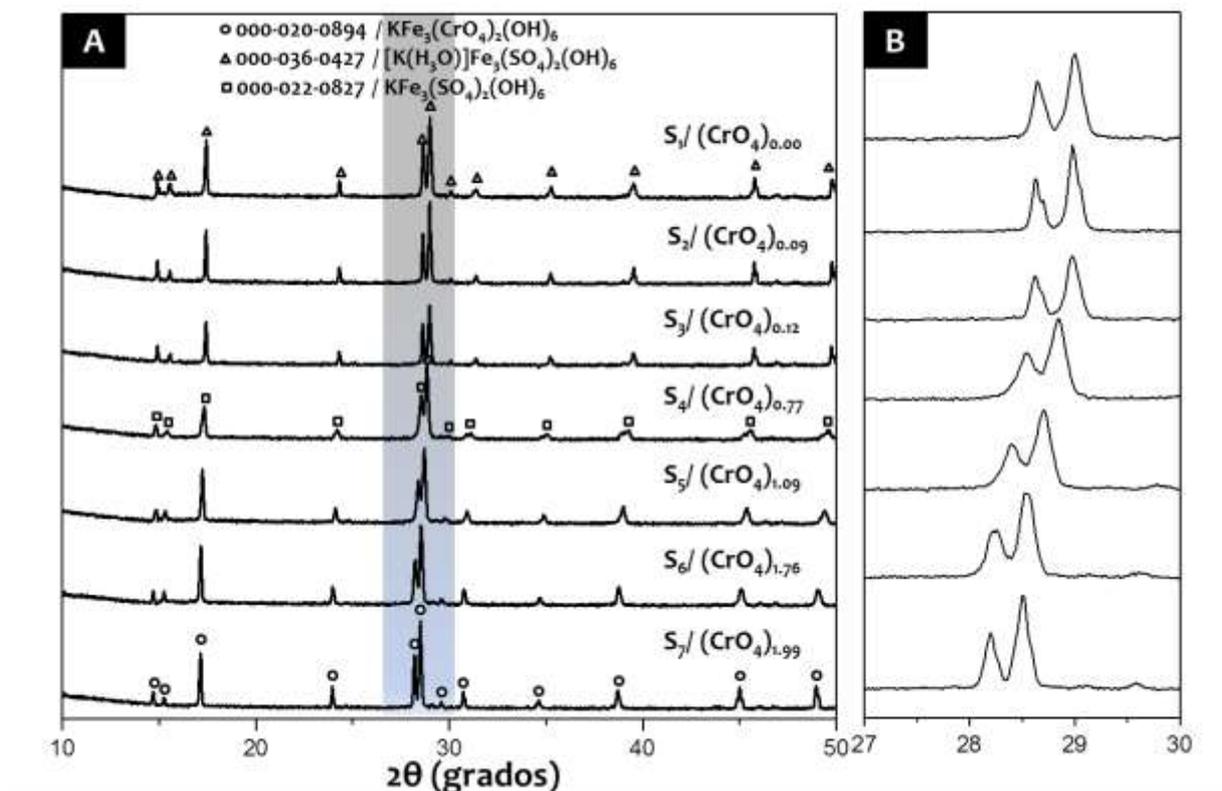
En los espectros EDS, puede observarse la presencia de las señales características de los elementos que conforman a la jarosita de potasio con Cr(VI),  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x(\text{OH})_6$ , y su análogo de jarosita con Cr(VI),  $\text{KFe}_3[(\text{CrO}_4)_2](\text{OH})_6$ . En el análisis semicuantitativo, se observa el incremento en la cantidad de Cr(VI), en la estructura de la jarosita de potasio con Cr(VI) a medida que se disminuye la cantidad de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**Tabla 4.4** Análisis semicuantitativo por espectroscopía de dispersión de energías de rayos-X (MEB-EDS)

Síntesis	% Cr	% K	% Fe	% S
S1	0.00	13.47	63.49	24.69
S2	0.95	12.93	61.58	24.55
S3	1.63	12.02	62.21	24.15
S4	14.9	10.4	62.72	11.96
S5	17.64	8.02	65.89	8.26
S6	18.57	7.53	67.49	6.42
S7	22.25	6.56	35.29	-

#### 4.1.4 DRX

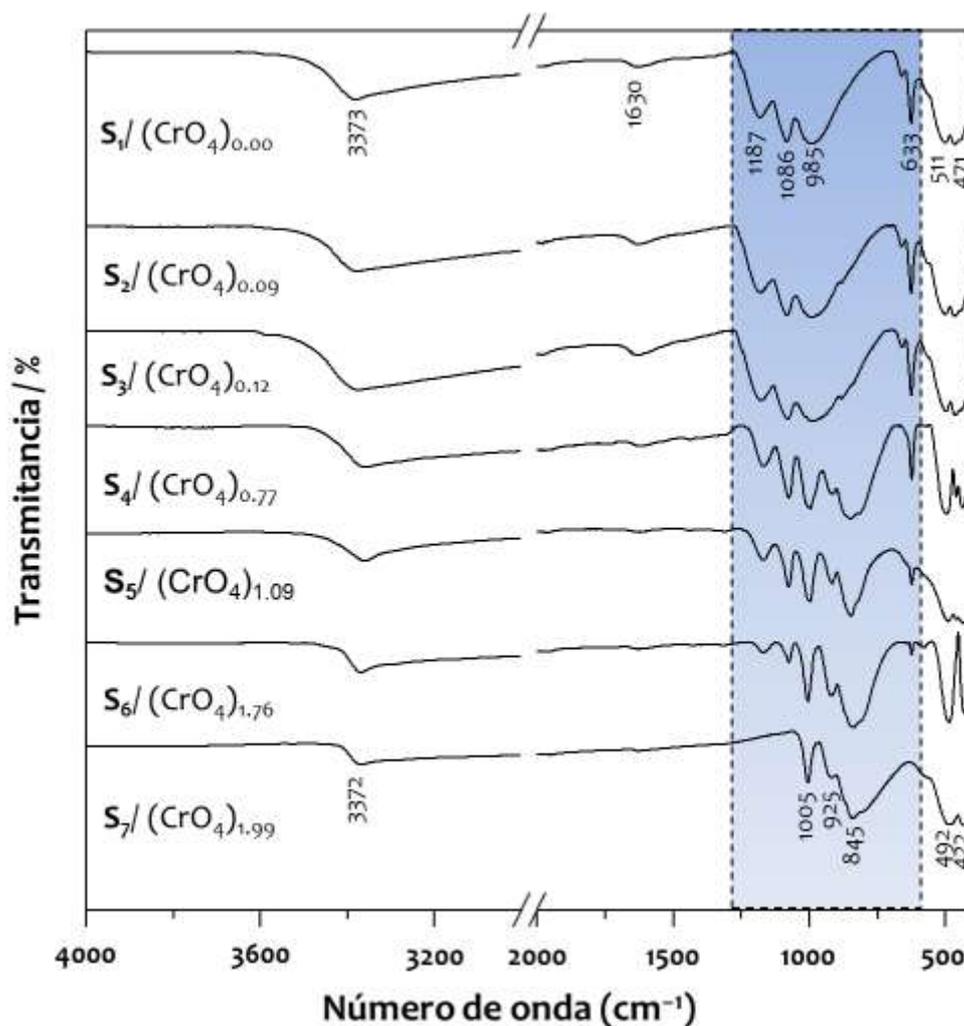
Los sólidos sintetizados se analizaron por DRX. Se utilizó un difractómetro INEL Equinox 2000. Los sólidos obtenidos fueron identificados como compuestos tipo jarosita comparándolos con los patrones del *International Center for Diffraction Data-Powder Diffraction Files* reportados para jarosita de potasio  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  y el análogo de jarosita con Cr(VI),  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Los PDF correspondientes para cada síntesis se muestran en la figura 4.3. El PDF para el compuesto 3 es 00-022-0827 que corresponde a  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Este resultado se puede deber a que en ese compuesto existe una cantidad estequiométrica menor del ion hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) con respecto a las dos primeras síntesis. Se aprecia notablemente un desplazamiento hacia la izquierda de las intensidades de los picos entre el compuesto  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  y  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Se observan, entre  $37\text{-}40^\circ 2\theta$ , dos intensidades características correspondientes a cada uno de los compuestos. Sin embargo, en el difractograma superior existe ausencia del pico a  $37^\circ 2\theta$ , lo que indica que corresponde a  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$  como única fase presente.



**Figura 4.3** A) DRX de las diferentes síntesis realizadas para jarosita de potasio, jarosita con Cr(VI) y su análogo, correspondientes a diferentes relaciones S/Cr. B) Desplazamiento de picos principales de la jarosita al aumentar la cantidad de Cr(VI) en la estructura cristalina.

#### 4.1.5 FT-IR

Los resultados de FT-IR (Figura 4.4) para los sólidos sintetizados en este trabajo son muy similares a otros reportados anteriormente para compuestos tipo jarosita naturales y sintéticos. <sup>(9, 63-65)</sup> Las bandas más fuertes observadas como dobletes cerca de 1086 y 1187  $\text{cm}^{-1}$  son debido a la vibración de elongación (stretching)  $\nu_3$  y el doblete intenso observado cerca de 633  $\text{cm}^{-1}$  es debido al modo de vibración de torsión (bending)  $\nu_4$ , ambos del  $\text{SO}_4^{2-}$ . La banda que aparece alrededor de 3372  $\text{cm}^{-1}$  se debe principalmente al modo stretching del  $\text{OH}^-$ , e incluye también modos de vibración del agua, especialmente para muestras sintéticas donde existe una sustitución en la posición catiónica por  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La banda del agua está presente cerca de 1630  $\text{cm}^{-1}$  que es similar en todos los sólidos sintetizados. Además en  $S_1$ , donde la sustitución de  $\text{CrO}_4^{2-}$  es total, es posible observar el modo  $\nu_3$  del  $\text{CrO}_4^{2-}$  (925 y 845  $\text{cm}^{-1}$ ) y la deformación del  $\text{OH}^-$  a 1005  $\text{cm}^{-1}$ . Desde  $S_1$  (492 y 422  $\text{cm}^{-1}$ ) hasta  $S_7$  (511 y 471  $\text{cm}^{-1}$ ) pueden ser apreciados los modos de vibración de la coordinación octaédrica del  $\text{FeO}_6$ . En la parte sombreada de la Fig. 3 se puede observar cómo se va llevando a cabo la sustitución de  $\text{CrO}_4^{2-}$  por  $\text{SO}_4^{2-}$ , pudiendo apreciar claramente desde  $S_2$  hasta  $S_6$  los modos característicos de vibración de ambas especies en un mismo compuesto, lo que reafirma la solución sólida entre el  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)(\text{OH})_6$  y el  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ . Los resultados de DRX y FT-IR confirman la estequiometría de los sólidos sintetizados.



**Figura 4.4** Espectro FT-IR en transmitancia de las soluciones sólidas  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$ . Las principales bandas de vibración en los espectros son marcadas. Los resultados confirman la estequiometría de los compuestos mostrados.

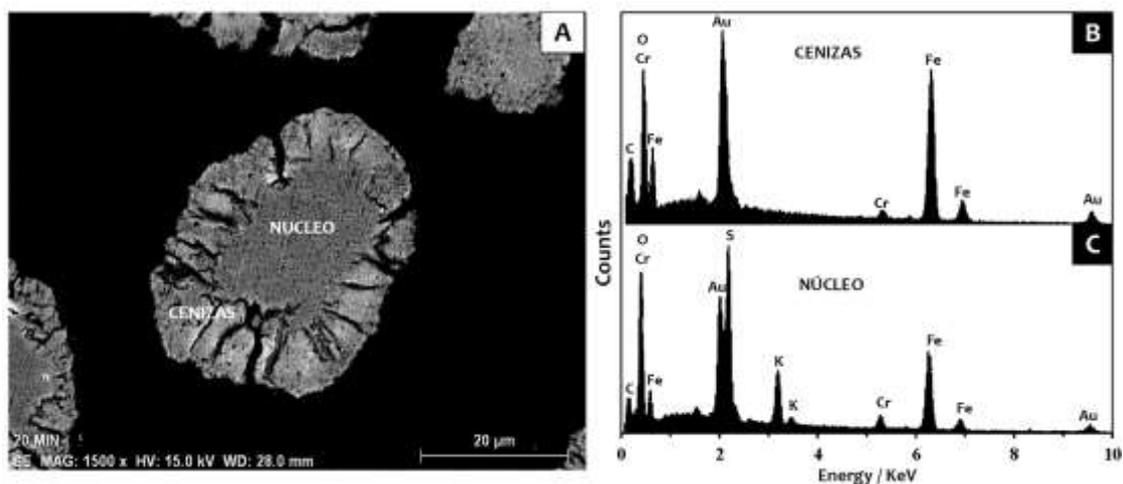
## 4.2 Comportamiento de la reacción

### 4.2.1 Modelo cinético

Se han realizado algunos experimentos en medio  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  con el propósito de determinar el modelo cinético a utilizar y la etapa controlante, es decir, el tipo de reacción que mejor describe el proceso de descomposición y su eventual estabilidad en cada medio. Los sólidos obtenidos de la descomposición a diferentes intervalos de tiempo, se caracterizaron mediante DRX, MEB-EDS, EAA y escaneo lineal.

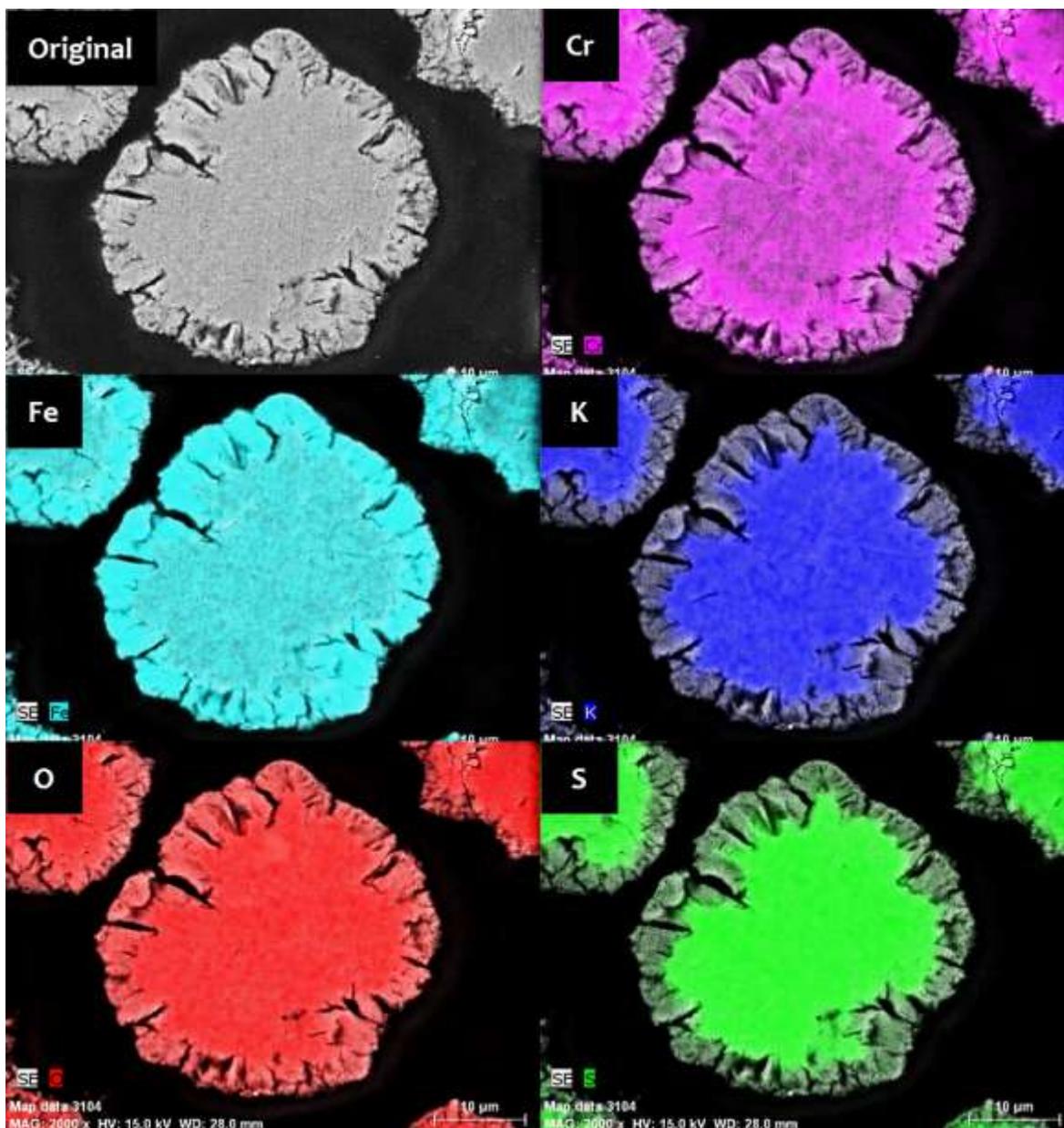
En la mayoría de los compuestos tipo jarosita, se ha reportado que el modelo de núcleo

sin reaccionar se ajusta muy bien al comportamiento de la reacción. Se ha observado que generalmente se observa un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y una capa de cenizas, mediante la cual difunden a la solución  $K^+$  y  $SO_4^{2-}$ . Al mismo tiempo, los iones  $OH^-$  difunden de la solución al núcleo sin reaccionar. El análisis EDS de una partícula parcialmente descompuesta en medio NaOH, muestra cantidades importantes de K, Fe, Cr, S y O en el núcleo, lo cual es una indicación de que no ha reaccionado. Por otro lado, en la capa de residuos sólidos se aprecia Fe, O y Cr, confirmando que S y K han difundido a la solución. Las señales de Au y C se deben a que la muestra fue montada en resina y recubierta con oro.

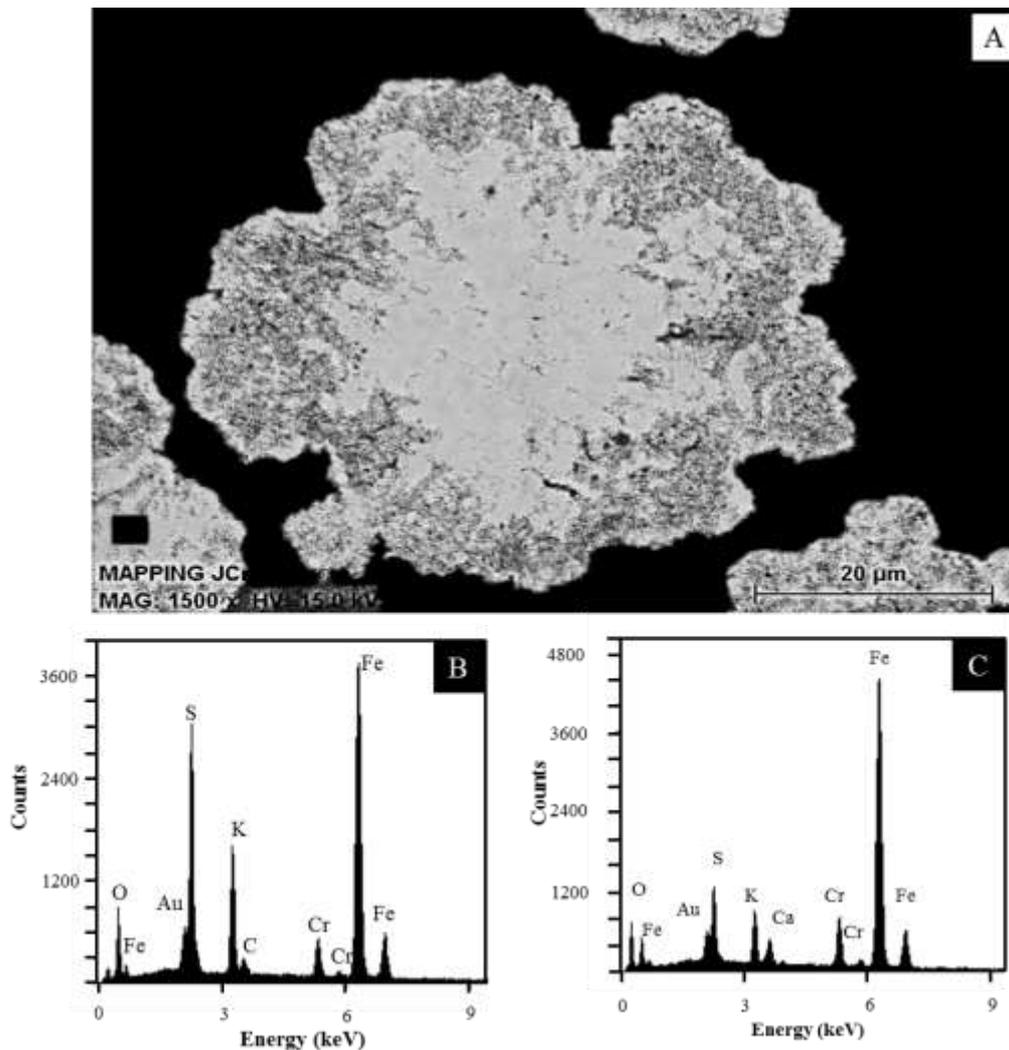


**Figura 4.5** Partícula parcialmente descompuesta de jarosita de potasio con Cr(VI) en medio NaOH, pH = 12.55, 30 °C, 38  $\mu$ m y descomposición al 75%.

El análisis de las partículas descompuestas mediante mapeos por dispersión de energías de rayos x de los elementos que componen la jarosita, muestran resultados similares tanto en medio NaOH como en  $Ca(OH)_2$ . En la figura 22 se observa una partícula parcialmente descompuesta mediante NaOH, donde se aprecia que S y K difunden claramente a la solución a través de la capa de residuos sólidos, Fe y O permanecen sin alterarse tanto en el núcleo como en la capa de cenizas. El Cr se observa abundante en el núcleo, pero se observan remanentes importantes en la capa de productos inertes, lo que indica que no todo el cromo difunde a la solución y una cantidad importante se mantiene retenida en la partícula.



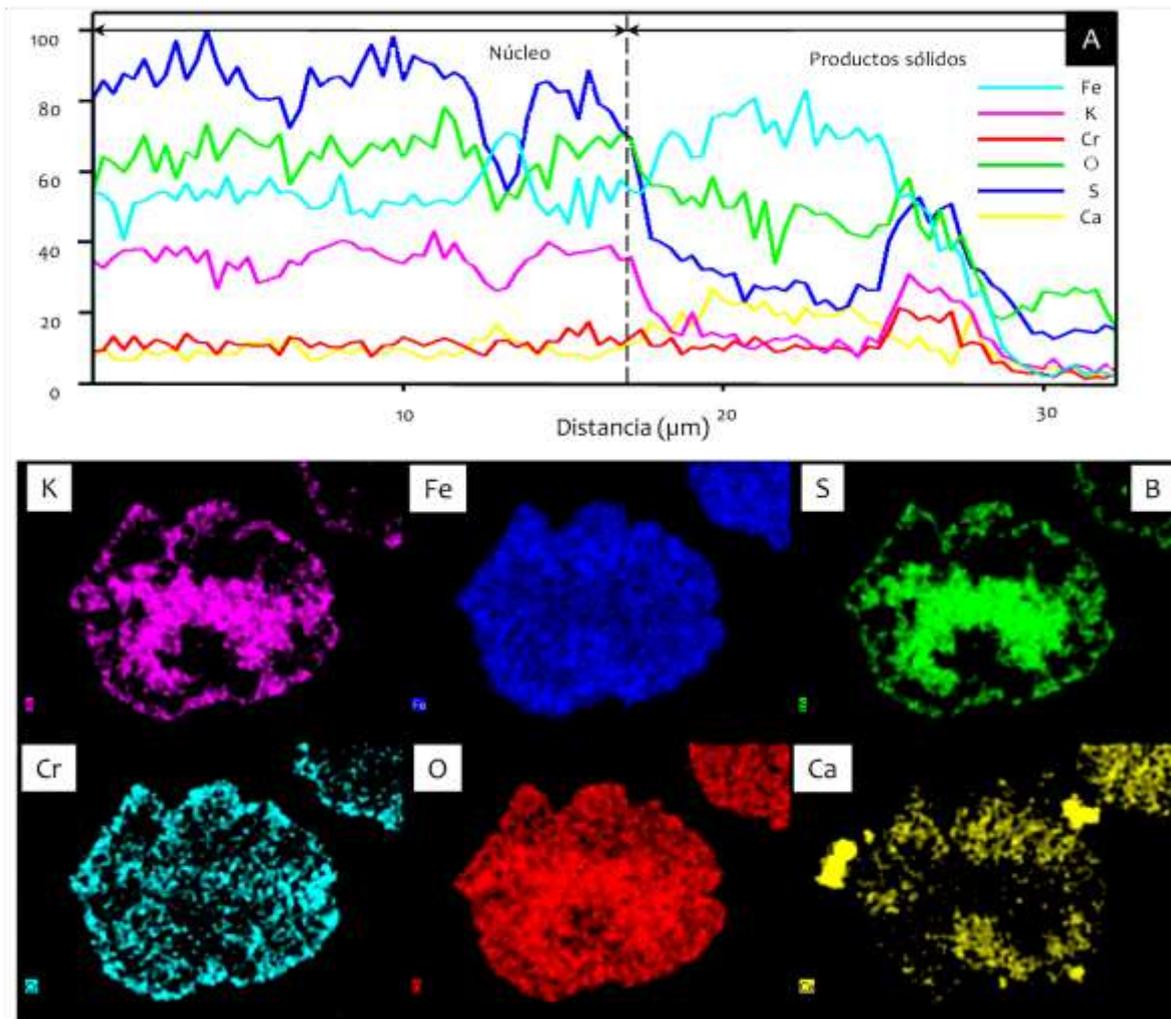
**Figura 4.6** Mapeo por dispersión de energías de rayos X sobre una partícula parcialmente descompuesta de  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$  en medio NaOH; pH = 12.14 T = 30 °C (303 K),  $d_o = 38\text{-}44 \mu\text{m}$ , RPM = 750  $\text{min}^{-1}$ . Los resultados confirman el modelo de núcleo decreciente y la adsorción de  $\text{CrO}_4^{2-}$  sobre el halo de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . 65



**Figura 4.7** Partícula parcialmente descompuesta en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $53 \mu\text{m}$ ,  $500 \text{ min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 12.24$ .

La figura 4.7 muestra una partícula al 80% de descomposición en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , donde se aprecia un comportamiento similar. El análisis EDS muestra la presencia de Cr, K, S, Fe y O en el núcleo de la partícula, lo cual confirma que no ha reaccionado, mientras que en la capa de residuos sólidos se observa Fe, Cr y O, en proporciones similares a los que se ven en núcleo, mientras que K y S disminuyen drásticamente en la capa de residuos sólidos debido a que han difundido en mayor proporción hacia la solución. El escaneo lineal mediante EDS (Figura 4.8A) desde el núcleo hasta la capa de residuos sólidos, muestra una cantidad uniforme de K, Cr, S y Fe en el núcleo, seguido de una disminución de K y S, y un aumento de Fe en los residuos sólidos. La cantidad de Cr se mantiene constante debido a que una parte es adsorbida y retenida en la partícula que ha reaccionado. Los resultados descritos anteriormente se corroboraron sometiendo a una partícula parcialmente descompuesta a un mapeo de los diferentes elementos que componen el

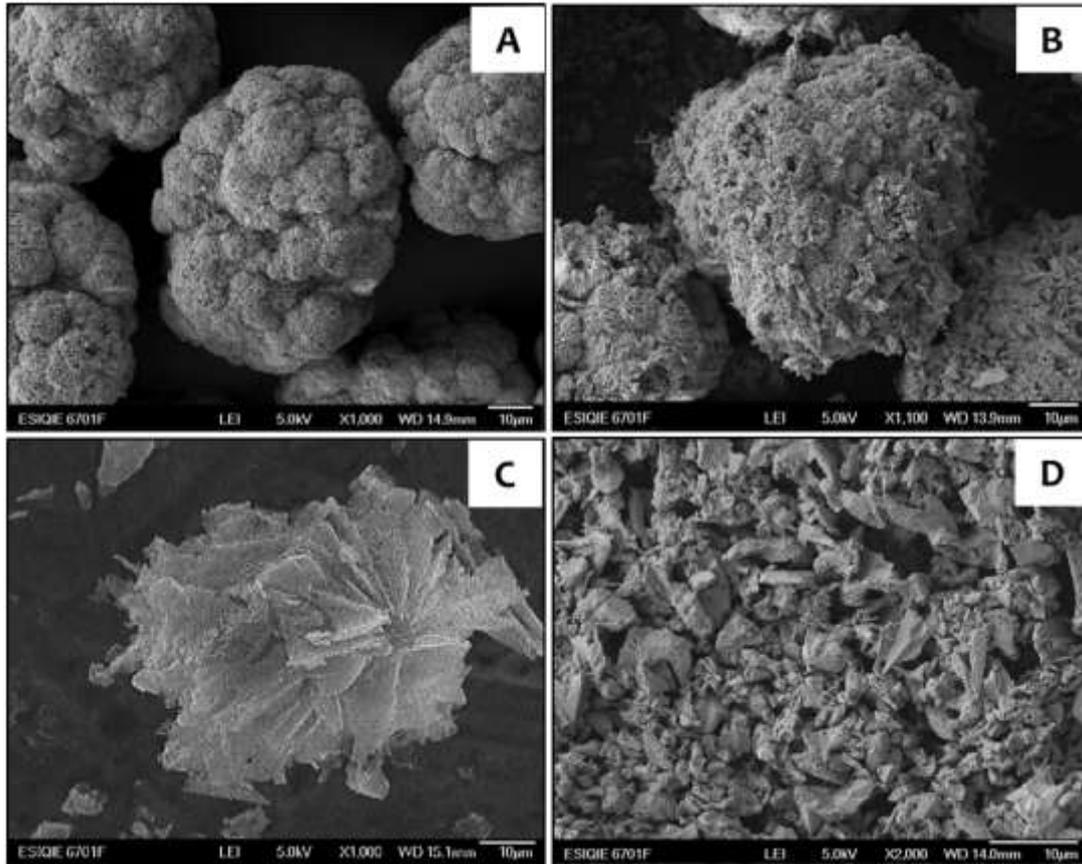
sólido  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x(\text{OH})_6$  (Figura 4.8B). Se observa que el Fe y O están distribuidos de manera uniforme a través de la partícula, el K y S se observan en mayor proporción en el núcleo sin reaccionar, mientras que el Cr se observa en mayor proporción que el S y el K tanto en el núcleo como en la capa de residuos sólidos. Es notorio que en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , la reacción se efectúa a lo largo de un frente difuso en lugar de hacerlo en una superficie nítida entre el sólido sin reaccionar y las cenizas.



**Figura 4.8** (A) Escaneo lineal de la partícula en Fig. 4.8B; (B) Mapeo de una partícula parcialmente descompuesta para K, Fe, S, Cr, O y Ca, en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Para el caso de las disoluciones en medio  $\text{H}_3\text{O}^+$ , no hay formación de capa de cenizas ya que los productos de reacción son solubles; por consiguiente, la partícula disminuye de tamaño durante la reacción hasta su desaparición total. Este proceso se representa en la Figura 5a-c. El análisis EDS de los sólidos para cada una de las etapas, muestran concentraciones uniformes de K/Fe/S/Cr/O. Como puede ser notado, el modelo de núcleo

sin reaccionar para partículas esféricas con y sin la formación de capa de cenizas es el que describe satisfactoriamente el proceso de disolución de compuestos tipo jarosita en medio  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ .



**Figura 4.9** Imágenes de SEM de partículas parcialmente descompuesta en medio  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2.01$ ,  $d_0 = 38\text{-}44 \mu\text{m}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-} = 0.77 \text{ mol}$ ); a)  $t_r = 500 \text{ min}$ ; b)  $t_r = 1000 \text{ min}$ ; c)  $t_r = 1500 \text{ min}$ ; d)  $t_r = 2000 \text{ min}$ . Resultados muestran que el modelo cinético de núcleo sin reaccionar sin la formación de capa de cenizas describe el proceso de disolución de  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$  en medio  $\text{H}_3\text{O}^+$  para bajas  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y/o bajas  $T$  de reacción.

#### 4.2.2 Etapa controlante

La descomposición de los sólidos se realizó con 0.2 g de jarosita de potasio con Cr(VI), tamaño de partícula de  $38 \mu\text{m}$ ,  $30^\circ\text{C}$  y agitación mecánica a 500 RPM. Las concentraciones de los medios de reacción alcalinos fueron las siguientes:  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4 \text{ mol L}^{-1}$  y  $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  para el medio ácido a  $50^\circ\text{C}$ . La reacción se siguió por K mediante espectroscopía de absorción atómica y  $\text{SO}_4^{2-}$  por técnica analítica de gravimetría. Las siguientes tablas contienen los valores mediante los cuales

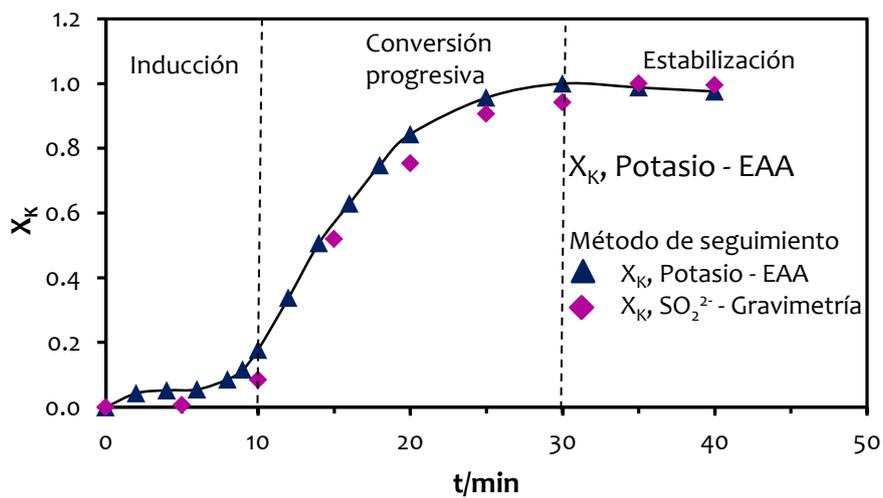
fueron construidas las curvas de descomposición en medio NaOH y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , además de la disolución en medio HCl. Las curvas de descomposición muestran claramente un periodo de inducción, un periodo de conversión progresiva y un periodo de estabilización.

**Tabla 4.5** Fracción de K y  $\text{SO}_4^{2-}$  a diferentes tiempos de reacción (0.2 g de jarosita de potasio con Cr(VI), 0.05 mol  $\text{L}^{-1}$  de NaOH, pH = 12.55, 30 °C, d = 38  $\mu\text{m}$ , 500  $\text{min}^{-1}$ ).

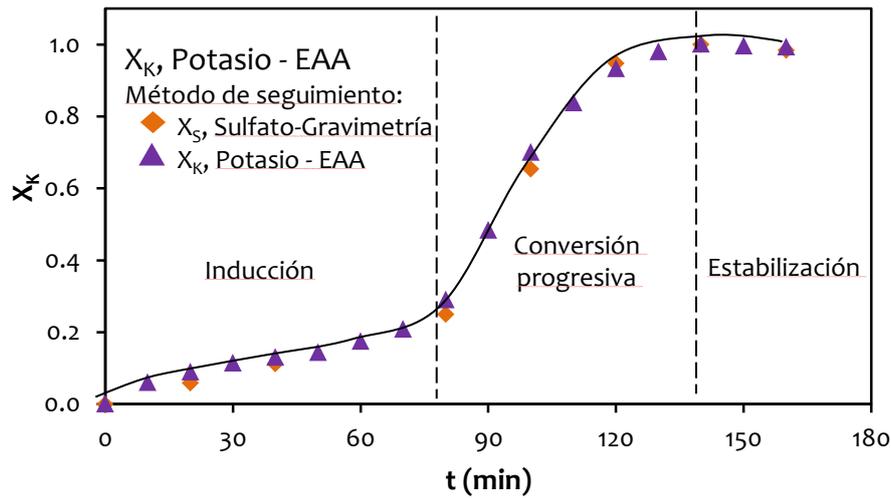
$\text{SO}_4^{2-}$ - Gravimetría		K - EAA	
t (min)	$X_{\text{SO}_4}$	t (min)	$X_{\text{K}}$
0	0	0	0.000
5	0.007	2	0.039
10	0.084	4	0.047
15	0.52	6	0.049
20	0.753	7	0.055
25	0.906	8	0.078
30	0.942	9	0.106
35	1	10	0.162
40	0.995	12	0.266
60	1.09	14	0.466
		16	0.567
		18	0.684
		20	0.751
		25	0.873
		30	0.977
		35	0.984
		40	1.000
		50	0.996

**Tabla 4.6** Fracción de K y  $\text{SO}_4^{2-}$  a diferentes tiempos de reacción (0.2 g de jarosita de potasio con Cr(VI), 53  $\mu\text{m}$ , 1.4  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{pH}=12.24$ , 40 °C, 500  $\text{min}^{-1}$ ).

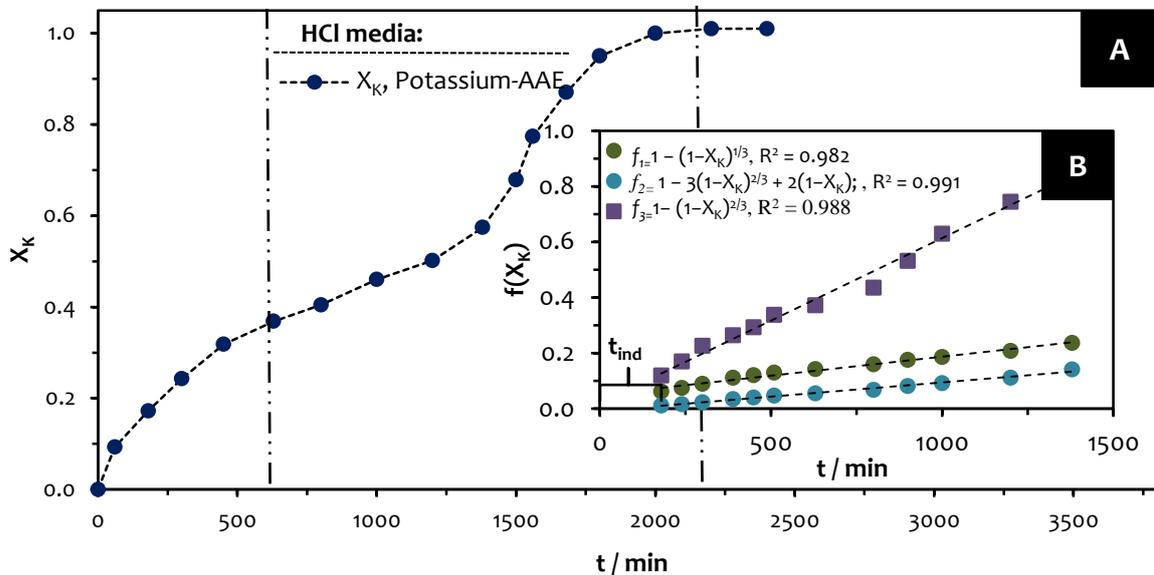
$\text{SO}_4^{2-}$ - Gravimetría		K - EAA	
t (min)	$X_{\text{SO}_4}$	t (min)	$X_{\text{K}}$
0	0	0	0.000
20	0.590	10	0.058
40	0.112	20	0.088
80	0.250	30	0.113
100	0.654	40	0.113
120	0.947	50	0.142
140	1.000	60	0.174
160	0.984	70	0.207
		80	0.289
		90	0.483
		100	0.679
		110	0.821
		120	0.922
		130	0.978
		140	1.000
		150	0.995
		160	0.992



**Figura 4.10** Curvas de descomposición en medio NaOH,  $\text{pH} = 12.55$ , 30 °C,  $d = 38 \mu\text{m}$ , 500 RPM.

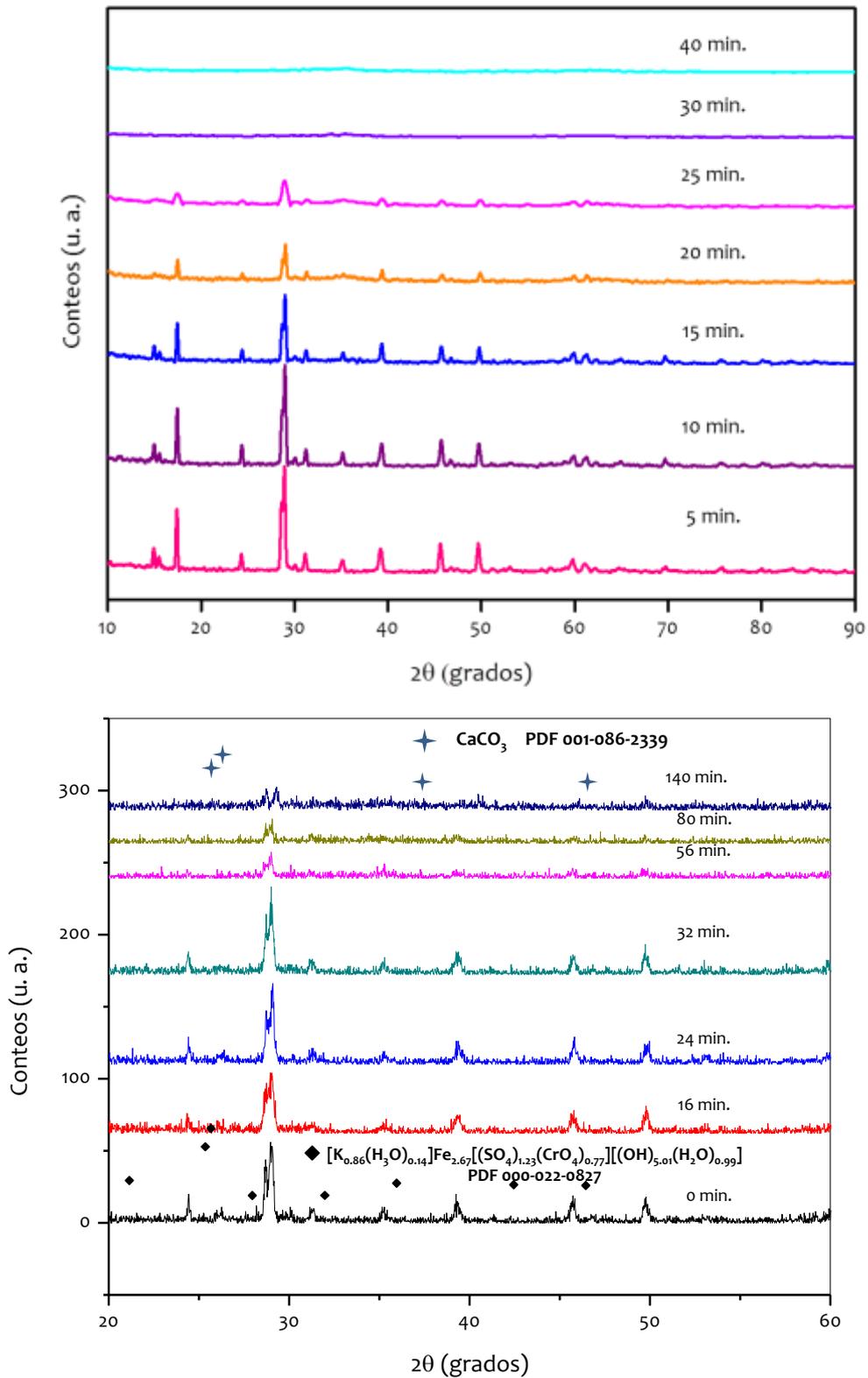


**Figura 4.11** Curva de descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI) en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bajo las siguientes condiciones: 0.2 g L<sup>-1</sup>, 38  $\mu\text{m}$ , 1.4 g L<sup>-1</sup> de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{pH}=12.24$ , 40 °C, 500 min<sup>-1</sup>.



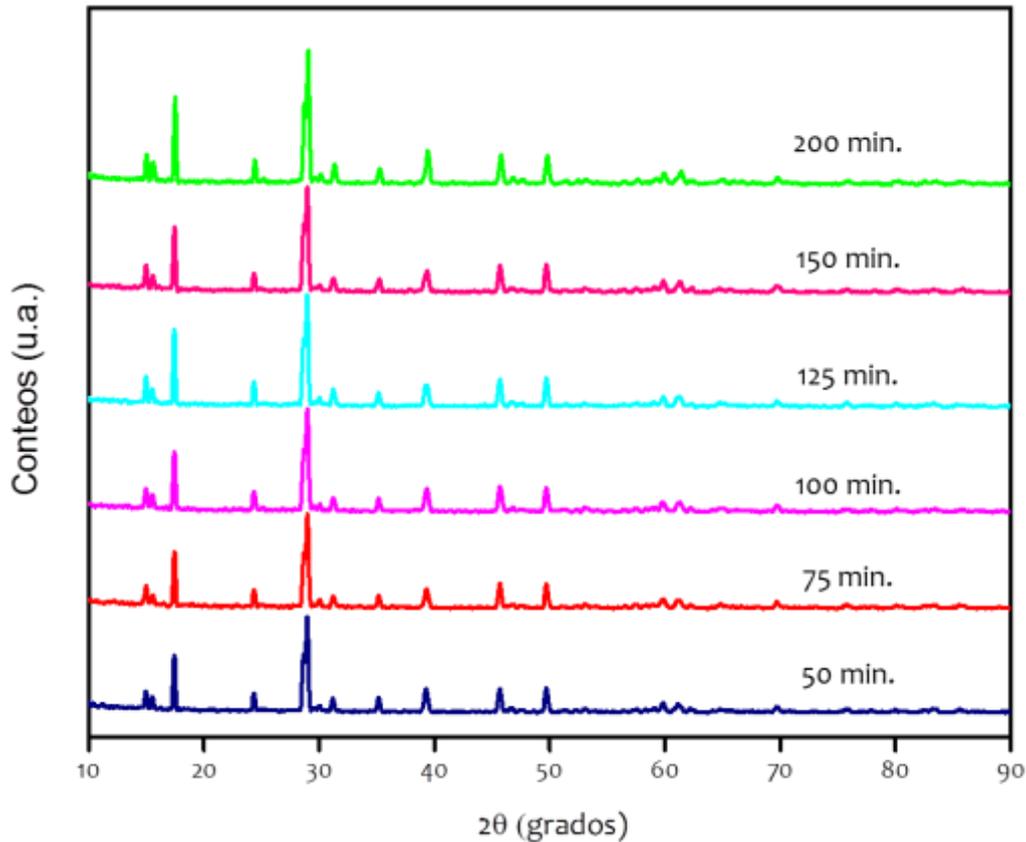
**Figura 4.12** A) Curva de disolución en medio  $\text{H}_3\text{O}^+$  (0.01 mol L<sup>-1</sup>, T = 50°C, pH = 2.01,  $d_0 = 38-44 \mu\text{m}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-} = 0.77 \text{ mol}$ ), B) Evaluación de las Ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3 correspondientes a las distintas etapas controlantes en el modelo de núcleo sin reaccionar;  $X_K$  es la fracción de potasio en la solución, medio  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Los análisis de DRX indican que los residuos de la descomposición del sólido son cada vez más amorfos conforme evoluciona la reacción en el tiempo. Las concentraciones de  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ , aumentan en la solución a medida que el tiempo de residencia del sólido en el medio de reacción es mayor. Las fases cristalinas del sólido original desaparecen por completo.



**Figura 4.13** Análisis de DRX mostrando los productos de descomposición a diferentes tiempos de reacción en medio NaOH y Ca(OH)<sub>2</sub>, respectivamente.

A diferencia de las descomposiciones realizadas en medios básicos, para la descomposición en medio ácido (Figura 30), no existen evidencias de la formación de fases secundarias de jarosita con composición distinta a la del sólido inicial.



**Figura 4.14** Patrones de difracción de rayos X a diferentes tiempos de reacción, medio  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 0.50$ ,  $d_0 = 38\text{-}44 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2} = 0.77 \text{ mol}$ ).

En el modelo cinético de núcleo decreciente, la etapa controlante de la reacción de descomposición tiene dos etapas lentas: la difusión a través de la capa de cenizas o la reacción química como etapa controlante del proceso.

La ecuación cinética que representa una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la capa de cenizas es la resistencia controlante, es la siguiente:

$$f_1 = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_{exp}t \quad (4.1)$$

Cuando el progreso de la reacción no se ve afectado por alguna capa de ceniza, la reacción química es la resistencia controlante, y la velocidad de reacción es proporcional a la superficie del núcleo sin reaccionar, y la expresión cinética que describe el proceso es la

siguiente:

$$f_2 = 1 - 3(1 - X)^{1/3} = k_{exp}t \quad (4.2)$$

Adicionalmente, en el modelo para partículas esféricas de núcleo decreciente sin la formación de una capa de productos inertes, cuando el transporte de materia es la etapa controlante, la ecuación que describe el proceso es la siguiente:

$$f_3 = 1 - (1 - X)^{2/3} = k_{exp}t \quad (4.3)$$

Donde X es la fracción de jarosita de potasio con Cr(VI) que se descompone,  $k_{exp}$  es la constante experimental de velocidad y t es el tiempo. Para discernir el modelo que mejor describe la etapa controlante del proceso de descomposición, se realiza un experimento a  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , T,  $d_o$  y agitación constante. Las siguientes tablas y figuras describen el periodo de inducción, de conversión progresiva y estabilización en cada medio de reacción.

Una representación de  $f_1$ ,  $f_2$  o  $f_3$  contra el tiempo debe ser lineal, la pendiente es  $k_{exp}$  y la intersección con el eje t es el tiempo de inducción ( $t_{ind}$ ) que representa la duración del período de inducción (Figuras 4.12B, 4.15 y 4.16. <sup>(57, 66, 67)</sup> Como puede observarse, la evaluación de la ecuación 4.2 correspondiente a un control químico se ajusta mejor al requerimiento lineal en la descomposición en medio  $\text{OH}^-$ . En la descomposición en medio HCl, a bajas  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , sorpresivamente la ecuación que mejor se ajusta es la Ecuación 4.1 correspondiente al modelo de núcleo sin reaccionar con control por difusión en la capa de productos sólidos, ya que según los resultados de SEM-EDS no existe la formación de cenizas a estas condiciones de reacción. Entonces, las hipótesis en las que está basado el modelo pueden no ajustarse del todo a la realidad; por ejemplo, la reacción puede efectuarse a lo largo de un frente difuso en lugar de hacerlo en una superficie nítida entre el sólido sin reaccionar, las cenizas o la película fluida, por consiguiente, corresponde a un comportamiento intermedio entre ambos modelos y etapas controlantes mencionados. <sup>(54)</sup> Cuando el control por transporte es el que controla la reacción, el orden de reacción siempre es unitario, la velocidad de reacción depende poco de la temperatura y es

sensible a la velocidad de agitación. Por otro lado, cuando la reacción química es la etapa controlante, la constante química de velocidad es independiente de la hidrodinámica y muy sensible a la temperatura, el orden de reacción podrá ser distinto de la unidad y es independiente de la formación o no de capas de producto inerte.<sup>(57)</sup> Por tales motivos, queda establecido de manera convincente que el modelo de núcleo decreciente con control químico es el que gobierna y describe el proceso de disolución de la jarosita de potasio, su análogo cromado y sus soluciones solidas en medio  $[H_3O^+]/[OH^-]$  después del período de inducción.

**Tabla 4.7** Comparación de las ecuaciones cinéticas de control de velocidad del modelo del núcleo decreciente en medio NaOH. Los tiempos de 9 a 25 min indican el periodo de conversión progresiva.

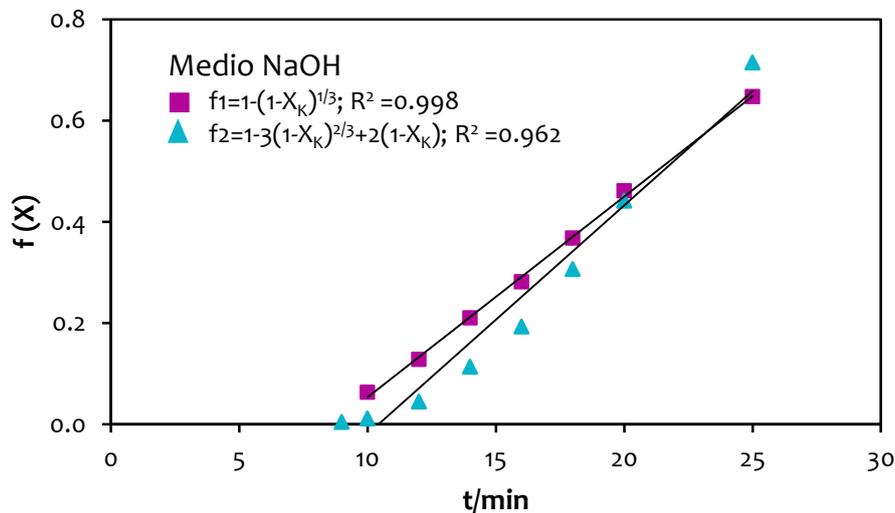
Medio de reacción	Tiempo	Fracción $X_K$	Control Químico $1-(1-X_K)^{1/3}$	Control Difusivo $1-3(1-X_K)^{2/3}+2(1-X_K)$
NaOH	0	0.000	0.000	0.000
	2	0.043	0.015	0.001
	4	0.052	0.018	0.001
	6	0.055	0.019	0.001
	8	0.086	0.030	0.003
	9	<b>0.116</b>	<b>0.040</b>	<b>0.005</b>
	10	<b>0.177</b>	<b>0.063</b>	<b>0.011</b>
	12	<b>0.313</b>	<b>0.118</b>	<b>0.038</b>
	14	<b>0.495</b>	<b>0.204</b>	<b>0.107</b>
	16	<b>0.620</b>	<b>0.276</b>	<b>0.187</b>
	18	<b>0.748</b>	<b>0.368</b>	<b>0.307</b>
	20	<b>0.820</b>	<b>0.435</b>	<b>0.404</b>
	25	<b>0.954</b>	<b>0.642</b>	<b>0.705</b>
	30	1.000	1.000	1.000
	35	0.987	0.765	0.866
	40	0.975	0.708	0.796
			$R^2 = 0.9965$	$R^2 = 0.985$

**Tabla 4.8** Comparación de las ecuaciones cinéticas de control de velocidad del modelo de núcleo decreciente en medio Ca(OH)<sub>2</sub>.

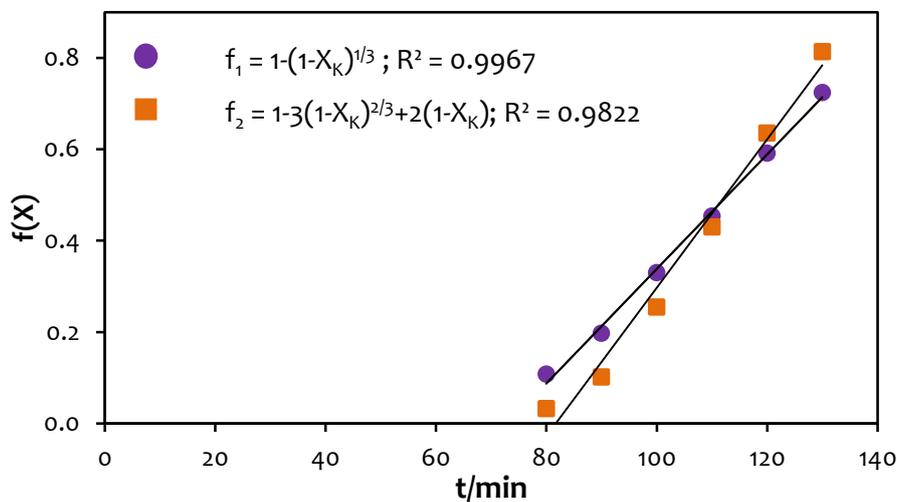
Medio de reacción	Tiempo	Fracción X <sub>K</sub>	Control Químico $1-(1-X_K)^{1/3}$	Control Difusivo $1-3(1-X_K)^{2/3}+2(1-X_K)$
Ca(OH) <sub>2</sub>	0	0.000	0.000	0.000
	8	0.013	0.004	0.000
	16	0.014	0.005	0.000
	24	0.052	0.017	0.001
	32	0.307	0.115	0.037
	40	0.626	0.279	0.190
	48	0.889	0.519	0.529
	56	0.973	0.699	0.782
	64	0.995	0.826	0.919
	72	1.000	1.000	1.000
	80	0.986	0.759	0.855
			R <sup>2</sup> = 0.9965	R <sup>2</sup> = 0.985

**Tabla 4.9** Comparación de las ecuaciones cinéticas de control de velocidad del modelo de núcleo decreciente en medio HCl.

Medio de reacción	Tiempo	Fracción X <sub>K</sub>	Control Químico $1-(1-X_K)^{1/3}$	Control Difusivo $1-3(1-X_K)^{2/3}+2(1-X_K)$	Transporte de materia $1-(1-X_K)^{2/3}$
HCl	0	0	0.000	0.000	0.000
	60	0.093	0.032	0.003	0.063
	180	0.172	0.061	0.011	0.118
	300	0.242	0.088	0.022	0.169
	450	0.318	0.120	0.040	0.225
	630	0.368	0.142	0.055	0.264
	800	0.405	0.159	0.068	0.292
	1000	0.46	0.186	0.091	0.337
	1200	0.502	0.207	0.111	0.371
	1380	0.574	0.248	0.154	0.434
	1500	0.679	0.315	0.235	0.531
	1560	0.774	0.391	0.338	0.629
	1680	0.87	0.494	0.491	0.744
	1800	0.95	0.632	0.693	0.864
	2000	1	1.000	1.000	1.000
	2200	1.01	1.000	1.000	1.000
	2400	1.01	1.000	1.000	1.000
			R <sup>2</sup> = 0.982	R <sup>2</sup> = 0.991	R <sup>2</sup> = 0.988



**Figura 4.15** Gráfica que describe el proceso de conversión progresiva por control químico y control difusivo, respectivamente, en medio NaOH.



**Figura 4.16** Gráficas que describen el proceso de conversión progresiva por control químico y control difusivo, respectivamente, en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### 4.3 Cinética de la descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI)

La descomposición de la jarosita de potasio con cromo hexavalente se llevó a cabo en medio NaOH y HCl, en un reactor de vidrio de 1 L. Sin embargo, la descomposición en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se realizó en un reactor de vidrio de 2 L, debido a la baja solubilidad del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $1.65 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  a  $20^\circ \text{C}$ ), <sup>(68)</sup> para mantener constante la concentración de los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) durante el proceso de descomposición, lo que exigió agregar volúmenes controlados de una solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la experimentación. Se determinó la concentración de iones hidroxilo  $[\text{OH}^-]$  tomando en cuenta la constante iónica del agua y el pH de la solución alcalina de acuerdo a las temperaturas de trabajo.

Todas las condiciones de trabajo se realizaron con un motor de agitación y una propela de 4 aspas a 500 RPM de agitación, para conservar los sólidos en suspensión e impedir el efecto difusión de la película líquida. Dado que la propuesta supone la exclusión de iones sulfato y potasio de la red y su pronta difusión a la solución, el seguimiento de la reacción de descomposición se llevó a cabo determinando la concentración del ion potasio. Por consiguiente, fue esencial tomar muestras durante todo el proceso de descomposición en medio NaOH y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a tiempos específicos para filtrarlas y analizarlas por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). Lo mismo se realizó para las disoluciones en medio HCl.

Se estudió el efecto concentración NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y HCl, manteniendo constante la temperatura y tamaño de partícula. Con la finalidad de precisar la dependencia de la velocidad con respecto a la concentración de iones  $[\text{OH}^-]$ , estos experimentos se realizaron en medio NaOH a concentraciones de  $3 \times 10^{-2}$  a  $5 \times 10^{-4}$  M. En medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  los experimentos se realizarán para concentraciones de  $1.43 \times 10^{-2}$  a  $2.23 \times 10^{-4}$  M. Se estudió el efecto de la temperatura para 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, y 70 °C, a concentraciones y tamaños de partículas constantes. El efecto tamaño de partícula, se estudió en rangos de malla 200, 270, 325, 400 y 500 de la serie Tyler, correspondiendo a diámetros de 75, 53, 44, 38 y 25  $\mu\text{m}$ , respectivamente, con temperatura y concentración constantes.

#### 4.3.1 Efecto Concentración en medio NaOH

Los experimentos se llevaron a cabo en dos series de experimentos a concentraciones variables de NaOH, manteniendo constantes la temperatura, tamaño de partícula y velocidad de agitación. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Concentración de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ ): Serie 1: 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025, 0.01, 0.0066, 0.0033, 0.0011

Serie 2: 0.1, 0.05, 0.03, 0.01, 0.0055, 0.001

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ):

Serie 1: 30

Serie 2: 50

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ):

38

Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ )

500

Los resultados de la descomposición en medio NaOH se observan en las siguientes tablas y figuras.

**4.3.1.1 Efecto concentración a temperatura constante de 30 °C medio NaOH**

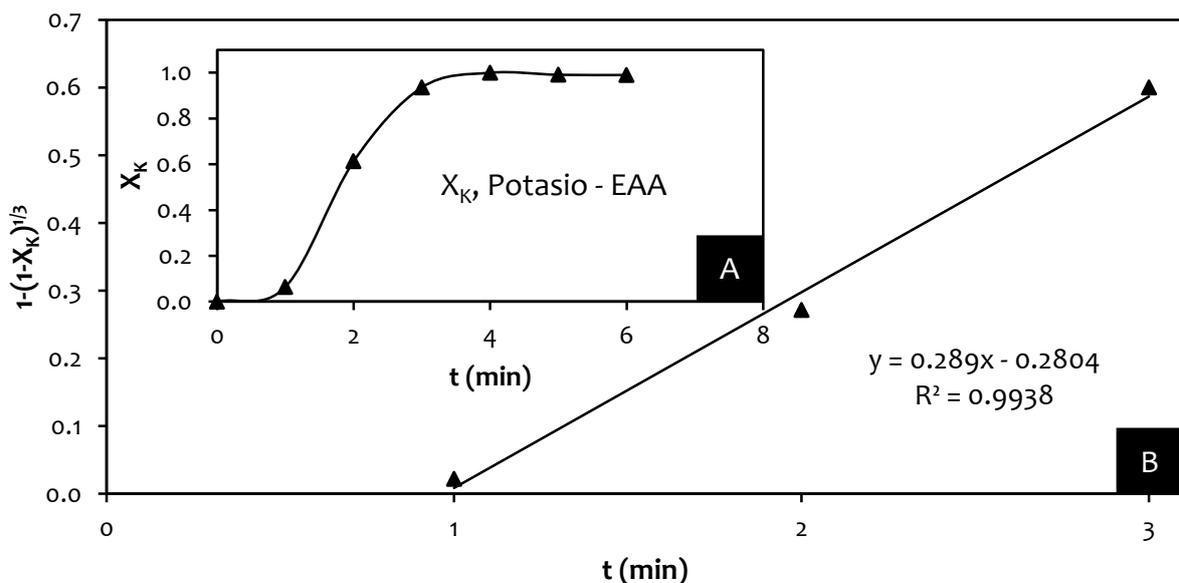
Efecto Concentración: [NaOH] = 0.3 mol L<sup>-1</sup>, T = 30 °C, d<sub>0</sub> = 38 μm, RPM = 500 min<sup>-1</sup>.

**Tabla 4.10** Efecto concentración NaOH: 0.3 mol L<sup>-1</sup>.

Tiempo (minutos)	Fracción peso X <sub>K</sub>	Modelo 1-(1-X <sub>K</sub> ) <sup>1/3</sup>
0	0.000	0.000
1	0.092	0.032
2	0.591	0.258
3	0.925	0.578
4	1.000	1.000
5	0.991	0.792
6	0.990	0.785

pH = 13.36 θ=0.97	k <sub>exp</sub> (min <sup>-1</sup> ) = 0.289 R <sup>2</sup> = 0.9938
----------------------	--



**Figura 4.17** A) Curva de descomposición, NaOH: 0.3 mol L<sup>-1</sup>. B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH: 0.3 mol L<sup>-1</sup>.

Efecto Concentración:  $[\text{NaOH}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.11 Efecto concentración NaOH:  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$

Tiempo (minutos)	Fracción $X_K$	Modelo	$1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000		0.000
1	0.011		0.004
2	0.282		0.105
3	0.522		0.218
4	0.742		0.363
5	1.000		1.000
6	0.996		0.837
7	<b>0.989</b>		<b>0.775</b>

pH = 13.15	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.1697$
$\theta = 1.55$	$R^2 = 0.993$

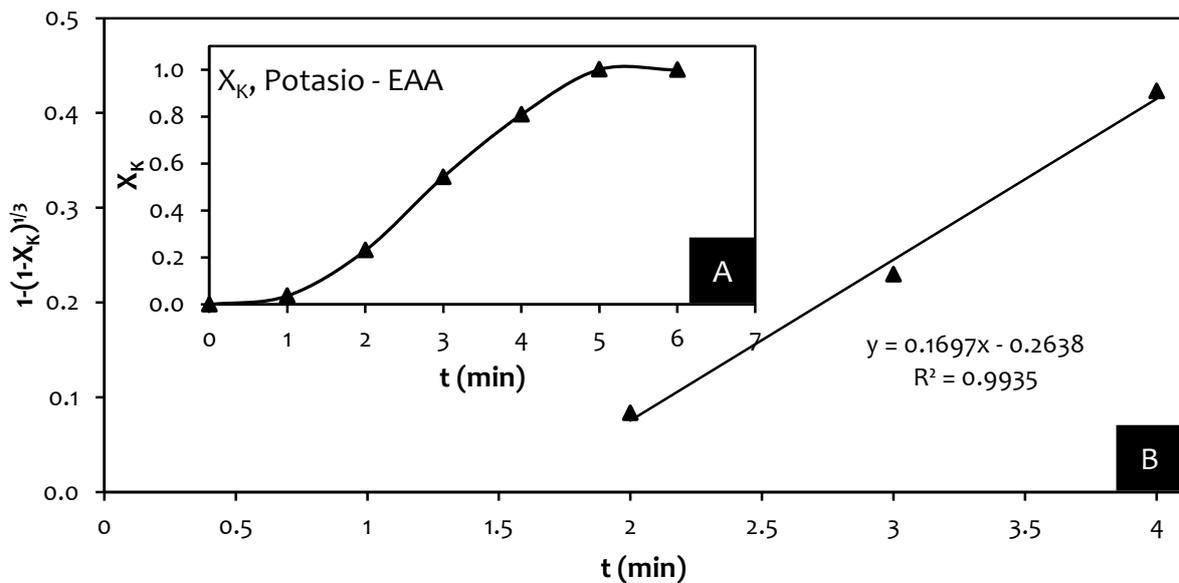


Figura 4.18 A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ . B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH:  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ .

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

Tabla 4.12 Efecto concentración NaOH:  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$

Tiempo (minutos)	Fracción $X_K$	Modelo	$1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000		0.000
1	0.072		0.025
2	0.091		0.031
3	0.137		0.048
4	0.199		0.071
5	0.238		0.087
6	0.277		0.102
8	<b>0.426</b>		<b>0.169</b>
9	<b>0.516</b>		<b>0.215</b>
10	<b>0.630</b>		<b>0.282</b>
12	<b>0.744</b>		<b>0.365</b>
14	<b>0.825</b>		<b>0.441</b>
16	1.000		1.000
20	0.993		0.809
25	0.981		0.733

pH = 12.92	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0963$
$\theta = 3.71$	$R^2 = 0.9964$

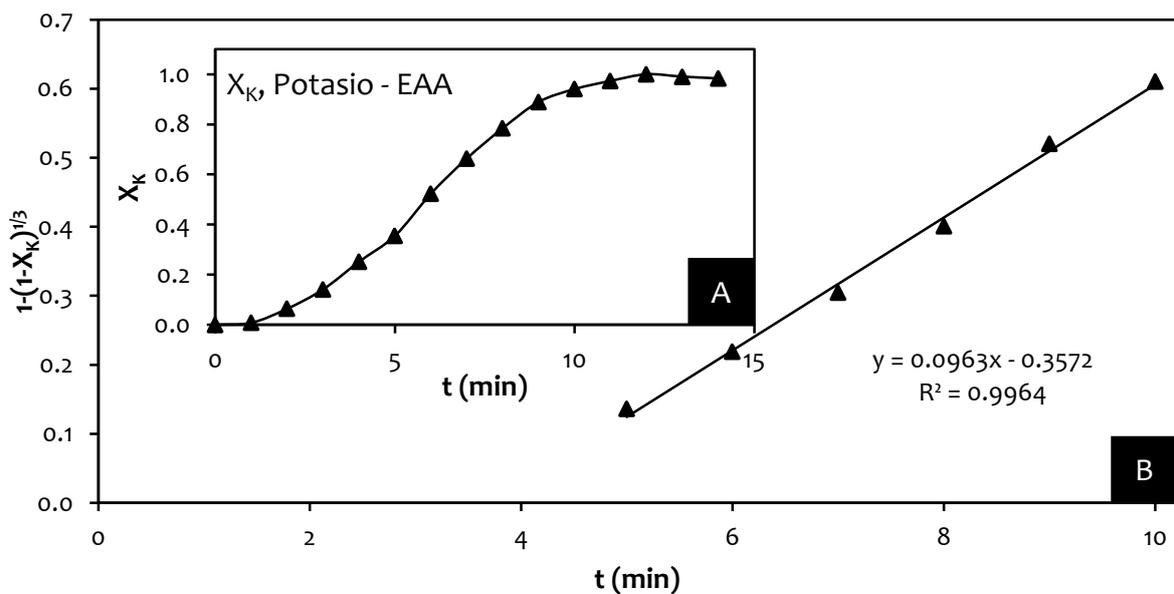


Figura 4.19 (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH:  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.13 Efecto concentración NaOH:  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.0000
2	0.043	0.0145
4	0.052	0.0176
6	0.055	0.0187
8	0.086	0.0295
9	0.116	0.0403
10	0.177	0.0629
12	0.313	0.1176
14	0.495	0.2037
16	0.620	0.2757
18	0.748	0.3684
20	0.820	0.4354
25	0.954	0.6417
30	1.000	1.0000
35	0.987	0.7649
40	0.975	0.7076

pH = 12.45  
 $\theta = 8.63$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0397$   
 $R^2 = 0.9983$

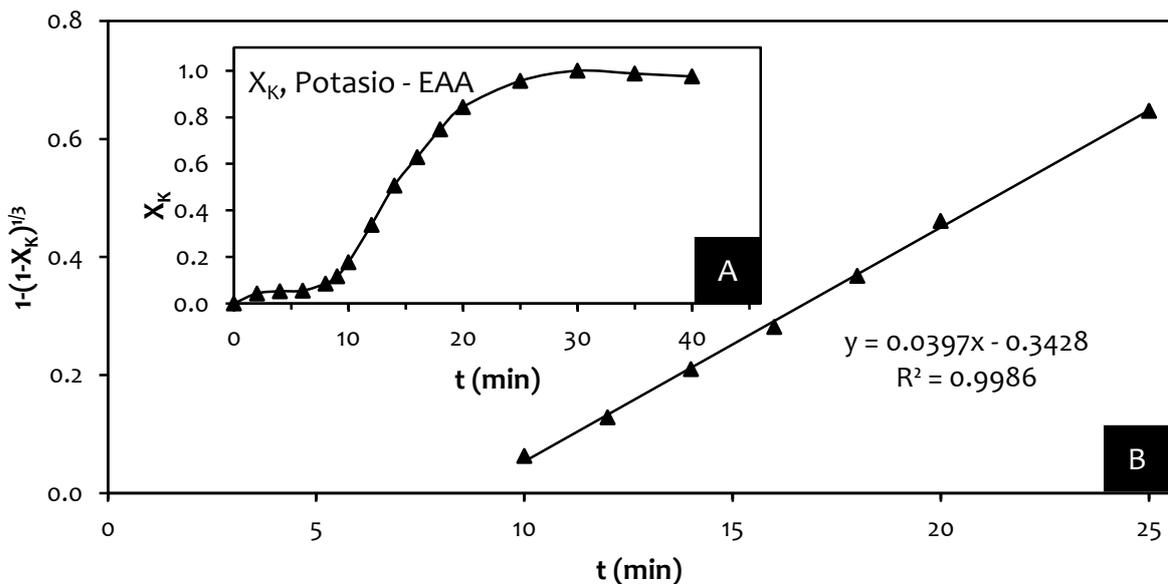


Figura 4.20 (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH:  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ .

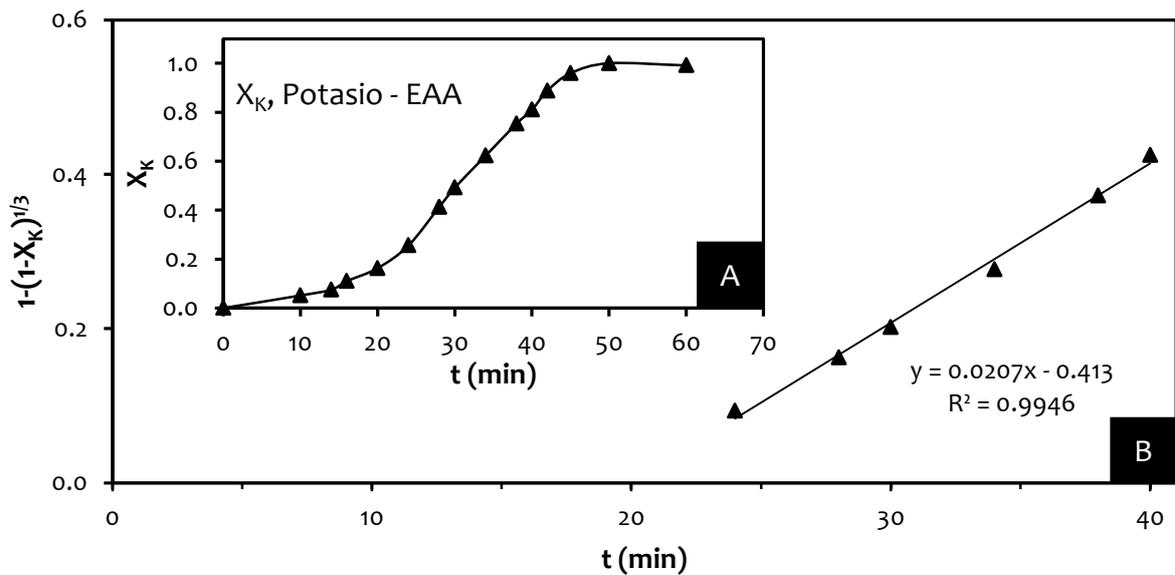
Efecto Concentración:  $[\text{NaOH}] = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.14** Efecto concentración NaOH:  $0.025 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.0000
10	0.051	0.0173
14	0.075	0.0257
16	0.117	0.0406
20	0.178	0.0632
24	0.289	0.1075
28	0.439	0.1753
30	0.507	0.2100
34	0.661	0.3027
38	0.716	0.3427
40	0.756	0.3751
42	0.800	0.4152
45	0.959	0.6552
50	1.000	1.0000
60	0.991	0.7920
80	0.972	0.6963

pH = 12.18  
 $\theta = 19.04$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0195$   
 $R^2 = 0.9954$



**Figura 4.21** (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.025 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), NaOH:  $0.025 \text{ mol L}^{-1}$ .

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

Tabla 4.15 Efecto concentración NaOH:  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$ .

t (min)	Fracción $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.0000
10	0.000	0.0000
20	0.000	0.0000
30	0.060	0.0204
40	0.116	0.0403
50	0.164	0.0580
60	0.216	0.0779
70	0.338	0.1285
80	0.467	0.1892
90	0.590	0.2571
100	0.728	0.3521
120	0.868	0.4908
160	1.000	1.0000
180	0.993	0.8087
220	0.986	0.7590

pH = 11.88  
 $\theta = 51.628$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.007$   
 $R^2 = 0.9929$

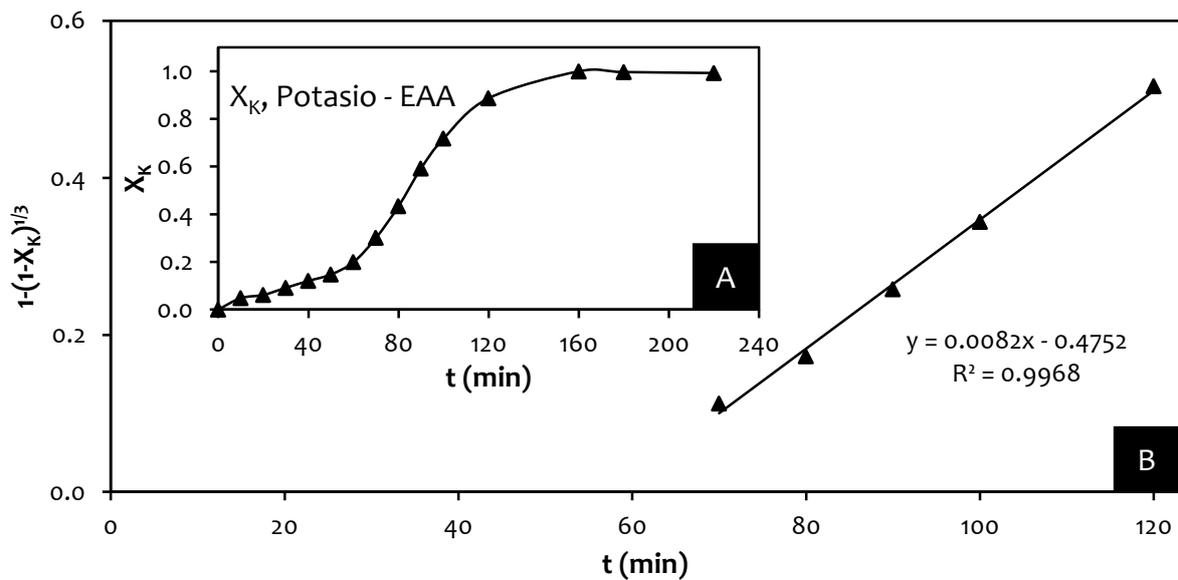
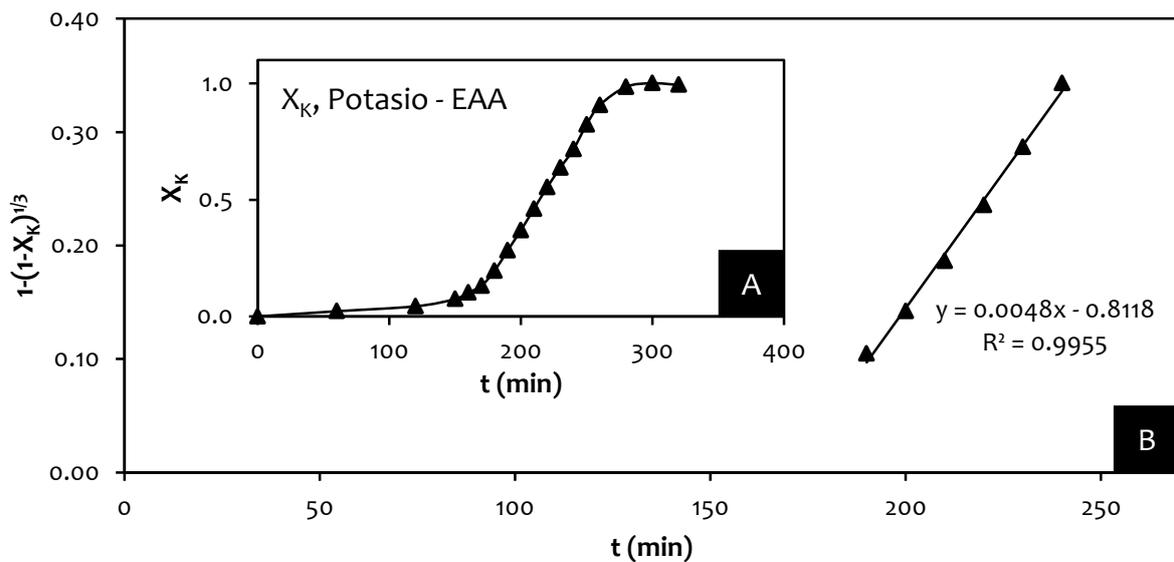


Figura 4.22 (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), NaOH:  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$ .

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

**Tabla 4.16** Efecto concentración NaOH:  $0.0066 \text{ mol L}^{-1}$ .

t (min)	Fracción $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.0000
60	0.022	0.0074
120	0.043	0.0145
150	0.074	0.0253
160	0.143	0.0501
170	0.191	0.0682
<b>180</b>	<b>0.215</b>	<b>0.0775</b>
<b>190</b>	<b>0.292</b>	<b>0.1087</b>
<b>200</b>	<b>0.353</b>	<b>0.1351</b>
<b>210</b>	<b>0.441</b>	<b>0.1762</b>
<b>220</b>	<b>0.518</b>	<b>0.2159</b>
<b>230</b>	<b>0.574</b>	<b>0.2476</b>
<b>240</b>	<b>0.631</b>	<b>0.2827</b>
250	0.838	0.4549
260	0.904	0.5421
280	1.000	1.0000
300	0.984	0.7480
320	0.977	0.7156
pH = 11.87	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0035$	
$\theta = 169.4$	$R^2 = 0.9972$	



**Figura 4.23** (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.0066 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), NaOH:  $0.0066 \text{ mol L}^{-1}$ .

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

Tabla 4.17 Efecto concentración NaOH:  $0.0033 \text{ mol L}^{-1}$ .

$t \text{ (min)}$	Fracción $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.0000
90	0.072	0.0246
120	0.079	0.0271
150	0.089	0.0306
180	0.109	0.0377
200	0.126	0.0439
220	0.130	0.0454
240	0.157	0.0553
255	0.203	0.0728
<b>270</b>	<b>0.216</b>	<b>0.0779</b>
<b>285</b>	<b>0.306</b>	<b>0.1146</b>
<b>300</b>	<b>0.423</b>	<b>0.1675</b>
<b>315</b>	<b>0.503</b>	<b>0.2079</b>
<b>330</b>	<b>0.573</b>	<b>0.2470</b>
<b>360</b>	<b>0.717</b>	<b>0.3435</b>
380	0.919	0.5673
420	1.000	1.0000
500	0.987	0.7649

pH = 11.38  
 $\theta = 240.56$

$k_{\text{exp}} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.003$   
 $R^2 = 0.9983$

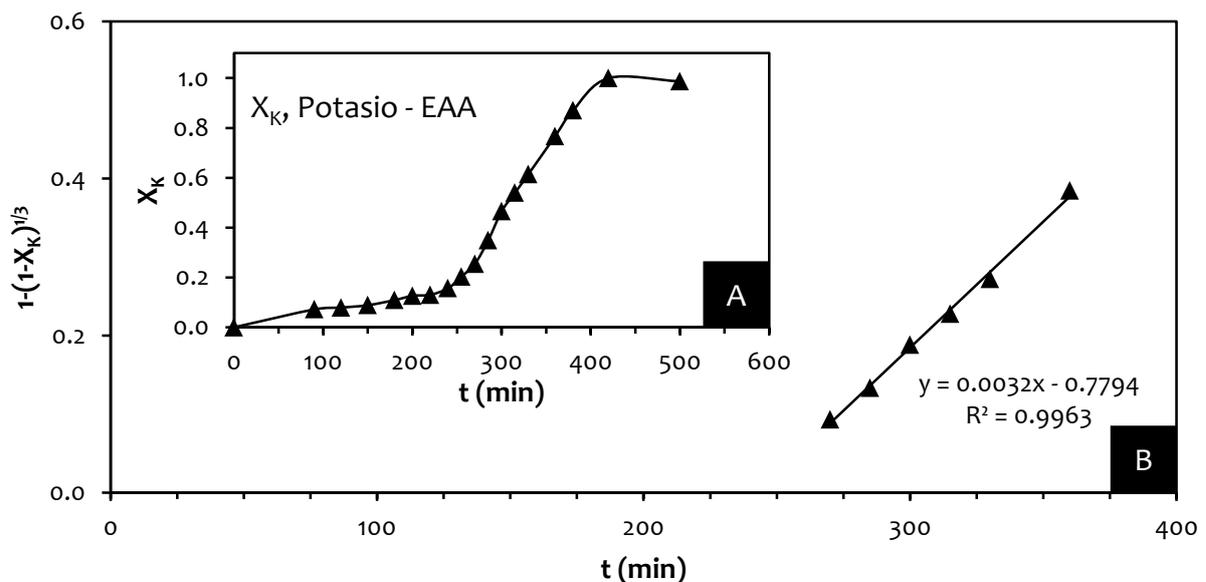


Figura 4.24 (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.0033 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH:  $0.0033 \text{ mol L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $[\text{NaOH}] = 0.0011 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.18 Efecto concentración NaOH:  $0.0011 \text{ mol L}^{-1}$ .

t (min)	Fracción en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.0000
120	0.012	0.0041
240	0.079	0.0271
360	<b>0.089</b>	<b>0.0306</b>
480	<b>0.109</b>	<b>0.0377</b>
600	<b>0.126</b>	<b>0.0439</b>
660	<b>0.130</b>	<b>0.0454</b>
1500	<b>0.157</b>	<b>0.0553</b>
1620	<b>0.203</b>	<b>0.0728</b>
1680	<b>0.216</b>	<b>0.0779</b>
1740	0.306	0.1146
1800	0.423	0.1675
1860	0.503	0.2079
1920	0.573	0.2470
1980	0.717	0.3435
2040	0.919	0.5673

pH = 12.35  
 $\theta = 3.849$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.001$   
 $R^2 = 0.9962$

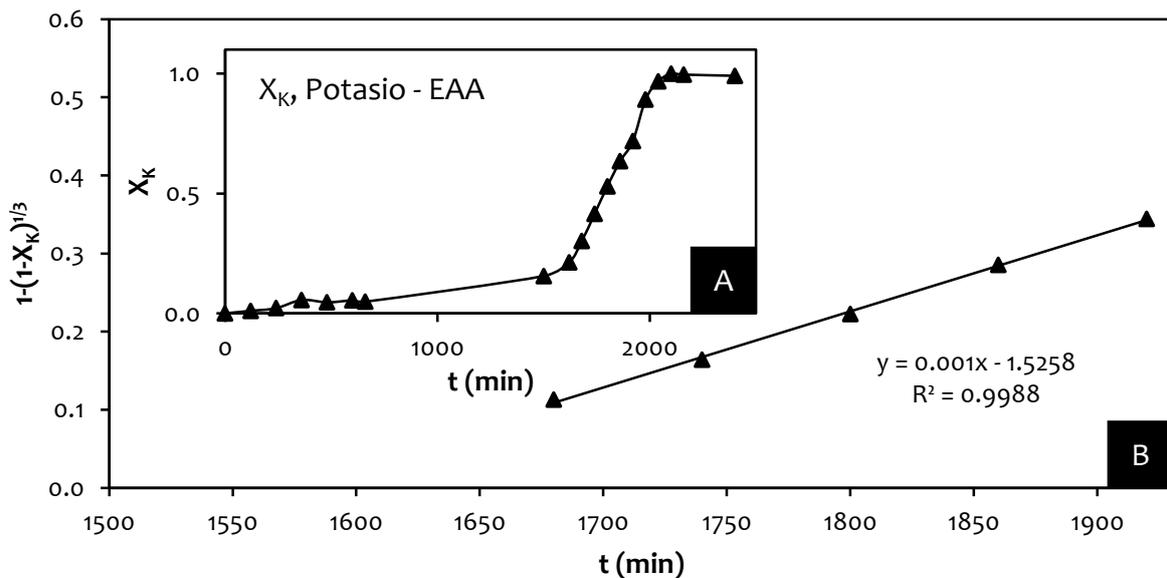


Figura 4.25 (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.0011 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), NaOH:  $0.0011 \text{ mol L}^{-1}$ .

## 4.3.1.2 Efecto concentración a temperatura constante de 50 °C medio NaOH

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

Tabla 4.19 Efecto concentración NaOH:  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fración peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0.0	0.000	0.000
0.5	0.037	0.012
1.0	0.083	0.028
1.5	<b>0.154</b>	<b>0.054</b>
2.0	<b>0.254</b>	<b>0.093</b>
2.5	<b>0.453</b>	<b>0.182</b>
3.0	<b>0.643</b>	<b>0.290</b>
3.5	0.798	0.413
4.0	0.940	0.610
4.5	1.000	1.000
5.0	0.994	0.821
5.5	0.995	0.831

pH = 12.45	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.5829$
$\theta = 0.68$	$R^2 = 0.9967$

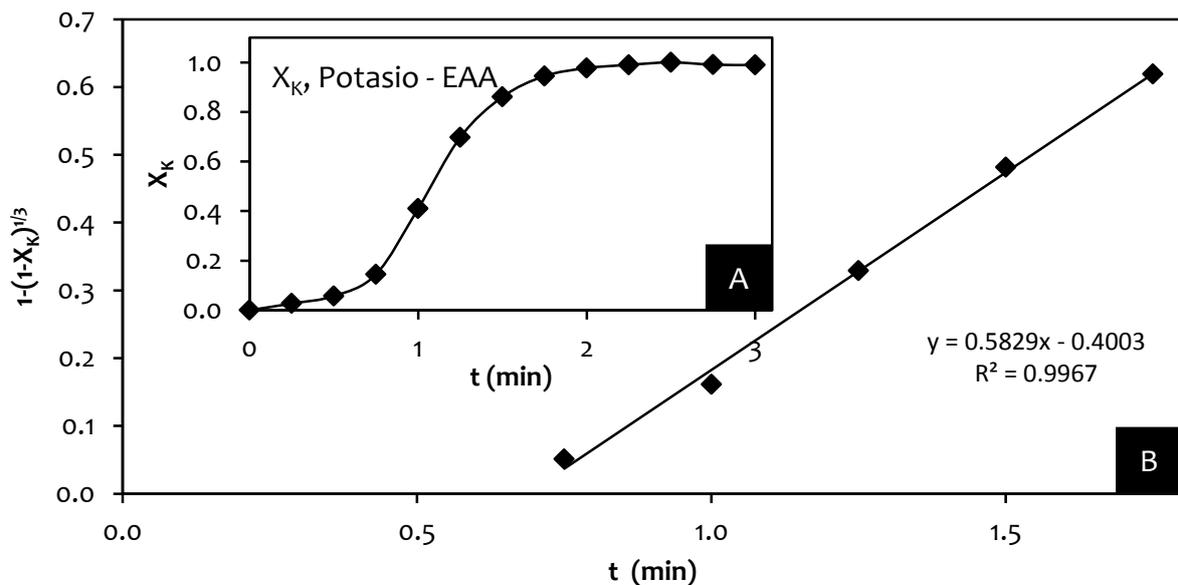


Figura 4.26 (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH:  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

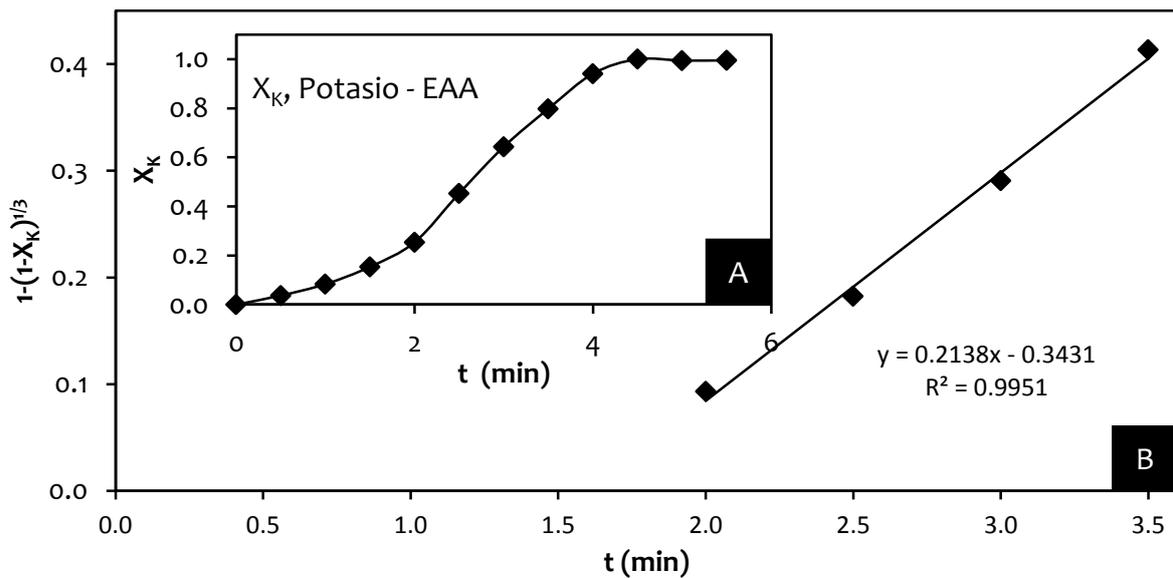
Efecto Concentración:  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.20** Efecto concentración NaOH:  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$

$t \text{ (min)}$	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0.0	0.000	0.000
0.5	0.037	0.012
1.0	0.083	0.028
1.5	<b>0.154</b>	<b>0.054</b>
2.0	<b>0.254</b>	<b>0.093</b>
2.5	<b>0.453</b>	<b>0.182</b>
3.0	<b>0.643</b>	<b>0.290</b>
3.5	0.798	0.413
4.0	0.940	0.610
4.5	1.000	1.000
5.0	0.994	0.821
5.5	0.995	0.831

pH = 12.45	$k_{\text{exp}} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.2138$
$\theta = 1.6$	$R^2 = 0.9951$



**Figura 4.27** (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH:  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ .

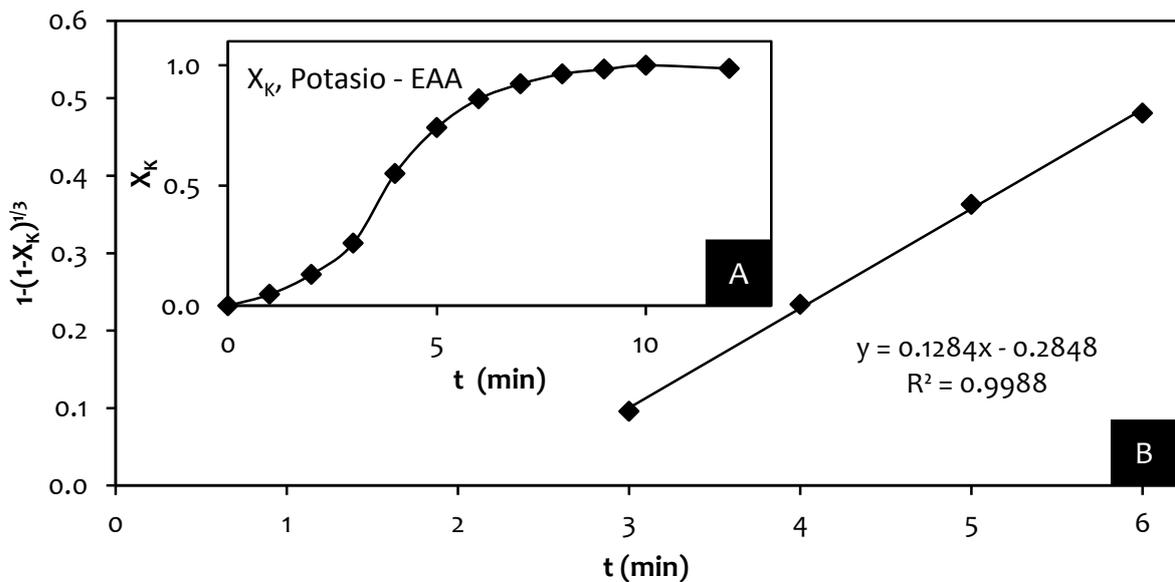
Efecto Concentración:  $[\text{NaOH}] = 0.03 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.21** Efecto concentración NaOH:  $0.03 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.047	0.016
2	0.130	0.045
3	<b>0.260</b>	<b>0.095</b>
4	<b>0.550</b>	<b>0.233</b>
5	<b>0.741</b>	<b>0.362</b>
6	<b>0.860</b>	<b>0.480</b>
7	0.922	0.573
8	0.964	0.670
9	0.983	0.744
10	1.000	1.000
12	0.986	0.764

pH = 12.45	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.1284$
$\theta = 2.22$	$R^2 = 0.9988$



**Figura 4.28** (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.03 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH:  $0.03 \text{ mol L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.22 Efecto concentración NaOH:  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.057	0.019
4	0.058	0.019
6	0.065	0.022
8	0.129	0.045
10	<b>0.240</b>	<b>0.087</b>
12	<b>0.460</b>	<b>0.185</b>
14	<b>0.658</b>	<b>0.300</b>
16	<b>0.804</b>	<b>0.419</b>
18	<b>0.919</b>	<b>0.567</b>
20	1.000	1.000
22	0.996	0.846
24	0.992	0.800

pH = 12.45	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0597$
$\theta = 8.77$	$R^2 = 0.9945$

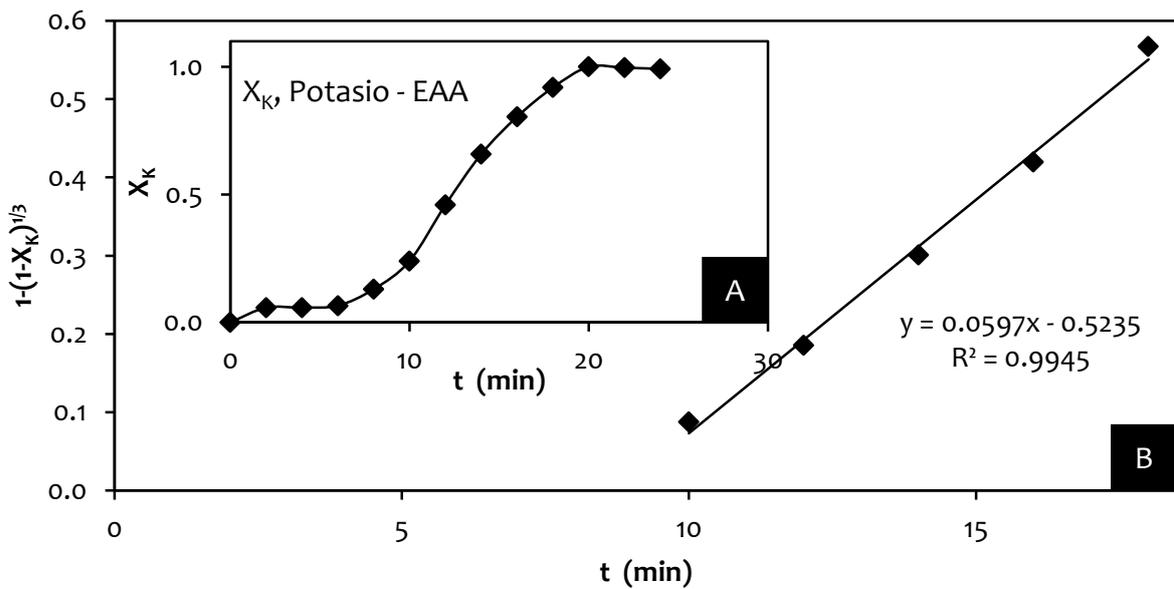


Figura 4.29 (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH:  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ .

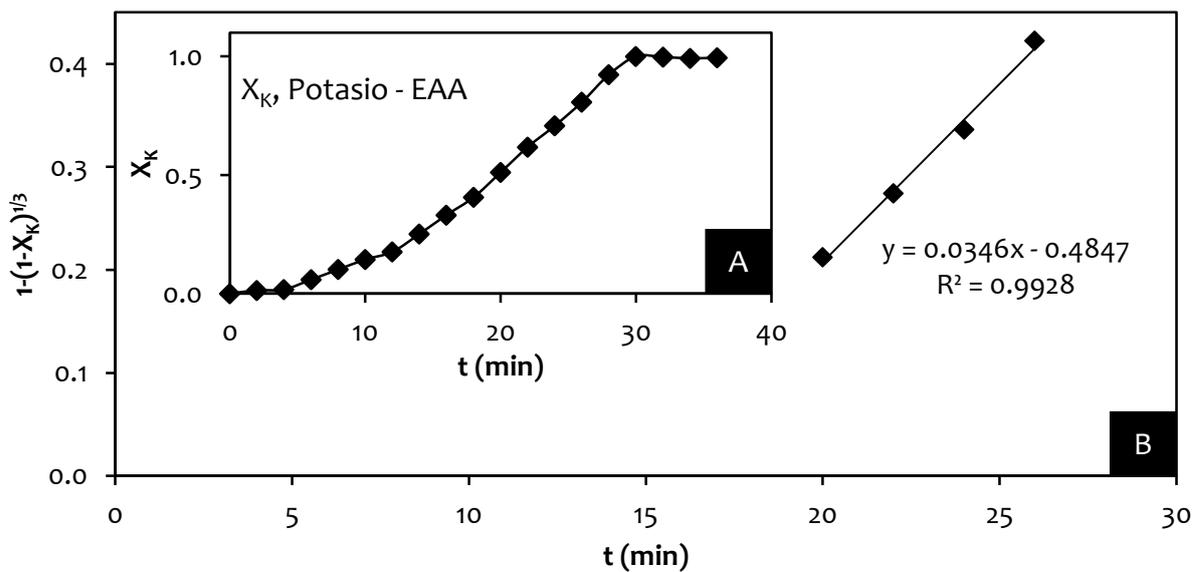
Efecto Concentración:  $[\text{NaOH}] = 0.0055 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.23** Efecto concentración NaOH:  $0.0055 \text{ mol L}^{-1}$

$t \text{ (min)}$	Fración peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.014	0.004
4	0.017	0.006
6	0.058	0.020
8	0.101	0.035
10	0.143	0.050
12	0.176	0.062
14	0.251	0.092
16	0.331	0.125
18	0.405	0.159
<b>20</b>	<b>0.511</b>	<b>0.212</b>
<b>22</b>	<b>0.618</b>	<b>0.247</b>
<b>24</b>	<b>0.707</b>	<b>0.336</b>
<b>26</b>	<b>0.807</b>	<b>0.422</b>
28	0.923	0.574
30	1.000	1.000
32	0.997	0.863
34	0.992	0.798

pH = 12.45  
 $\theta=14$

$k_{\text{exp}} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0346$   
 $R^2 = 0.9928$



**Figura 4.30** (A) Curva de descomposición, NaOH:  $0.0055 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH:  $0.0055 \text{ mol L}^{-1}$ .

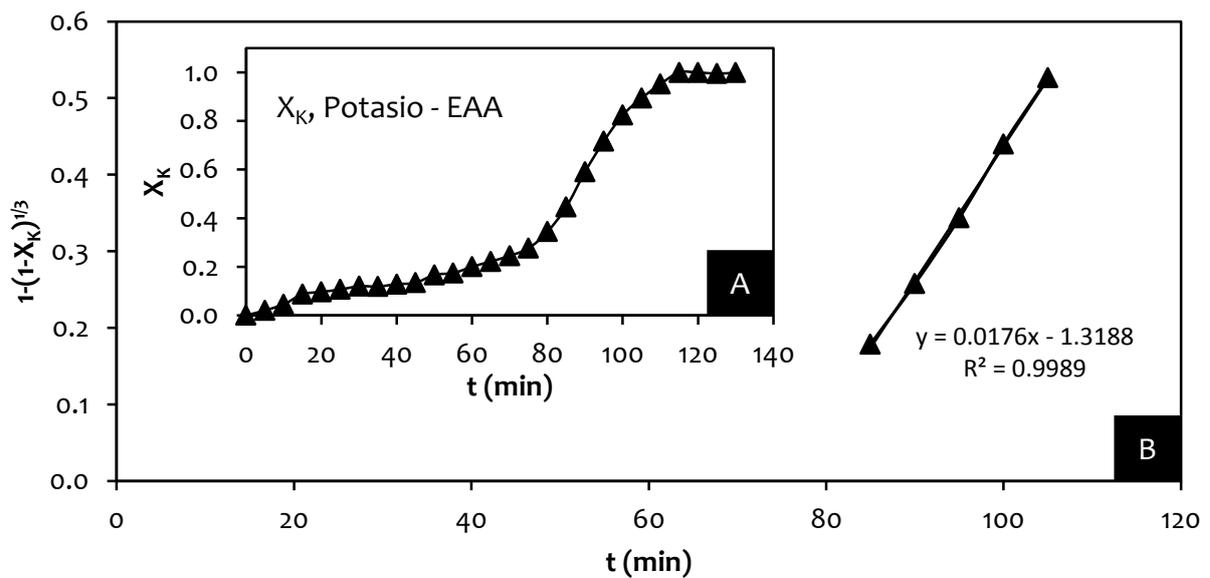
Efecto Concentración:  $[\text{NaOH}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.24** Efecto concentración NaOH:  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
10	0.045	0.015
20	0.096	0.033
30	0.119	0.041
40	0.128	0.045
50	0.166	0.059
60	0.200	0.072
70	0.245	0.089
80	0.344	0.131
<b>85</b>	<b>0.446</b>	<b>0.179</b>
<b>90</b>	<b>0.591</b>	<b>0.258</b>
<b>95</b>	<b>0.717</b>	<b>0.343</b>
<b>100</b>	<b>0.824</b>	<b>0.440</b>
<b>105</b>	<b>0.894</b>	<b>0.527</b>
110	0.952	0.637
115	1.000	1.000
120	0.999	0.929
130	0.999	0.899

pH = 12.45  
 $\theta = 74.93$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0176$   
 $R^2 = 0.9989$



**Figura 4.31** (A) Curva de descomposición,  $[\text{NaOH}]$ :  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, NaOH:  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Efecto temperatura: medio NaOH

Los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas variables, manteniendo constantes la concentración de  $\text{OH}^-$ , tamaño de partícula y velocidad de agitación. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): Serie 1: 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70

Serie 2:

Concentración de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ ): Serie 1: 0.05

Serie 2: 0.01

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ): 38

Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ) 500

Los resultados del efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción de descomposición, se muestran en las siguientes gráficas y figuras.

**4.3.2.1 Efecto temperatura a concentración constante de 0.05 mol L<sup>-1</sup> medio NaOH**

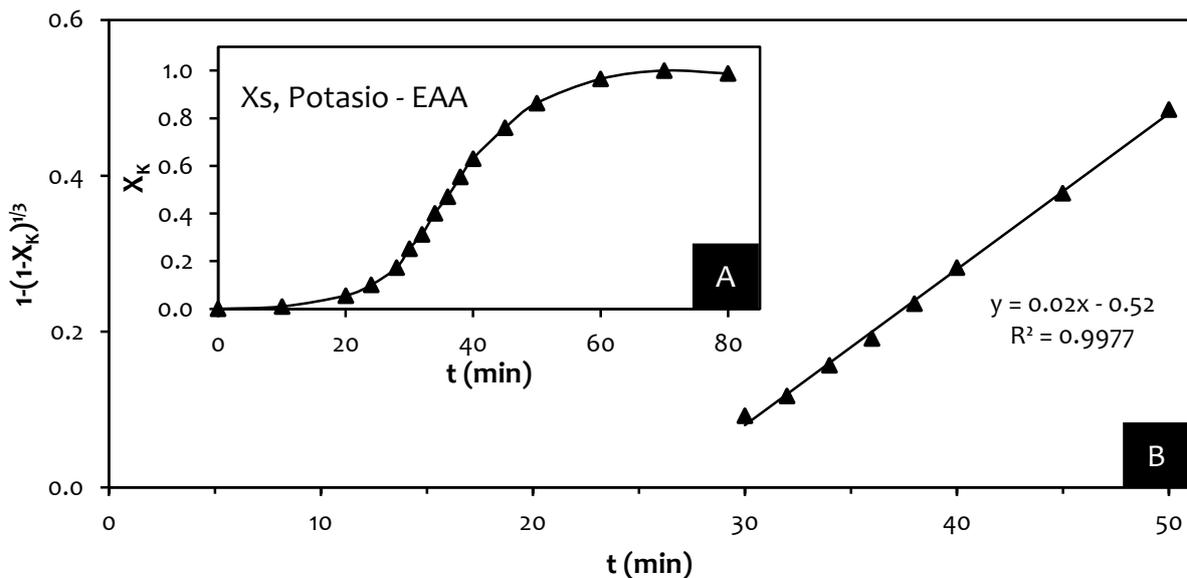
Efecto temperatura: T = 20 °C, [NaOH] = 0.05 mol L<sup>-1</sup> d<sub>0</sub> = 38 μm, RPM = 500 min<sup>-1</sup>.

**Tabla 4.25** Efecto temperatura: 20 °C

t (min)	Fración en peso X <sub>K</sub>	Modelo 1-(1-X <sub>K</sub> ) <sup>1/3</sup>
0	0.000	0.000
10	0.013	0.004
20	0.066	0.023
24	0.076	0.026
28	0.173	0.061
<b>30</b>	<b>0.252</b>	<b>0.092</b>
<b>32</b>	<b>0.313</b>	<b>0.118</b>
<b>34</b>	<b>0.401</b>	<b>0.157</b>
<b>36</b>	<b>0.461</b>	<b>0.186</b>
<b>38</b>	<b>0.554</b>	<b>0.236</b>
<b>40</b>	<b>0.631</b>	<b>0.283</b>
<b>45</b>	<b>0.759</b>	<b>0.378</b>
<b>50</b>	<b>0.840</b>	<b>0.457</b>
60	0.941	0.611
70	1.000	1.000
80	0.983	0.743

pH = 12.88  
θ=25.56

k<sub>exp</sub> (min<sup>-1</sup>) = 0.0189  
R<sup>2</sup> = 0.997



**Figura 4.32** (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 20 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 20 °C.

Efecto temperatura:  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.26 Efecto temperatura:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

t (min)	Fracción en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
5	0.006	0.002
10	0.064	0.022
12	0.120	0.042
15	0.221	0.080
18	0.386	0.150
20	0.475	0.193
22	0.556	0.237
24	0.647	0.293
26	0.700	0.331
28	0.770	0.387
30	0.810	0.425
32	0.878	0.504
34	0.913	0.557
36	0.973	0.700
38	1.000	1.000
40	0.986	0.759
45	0.977	0.716

pH = 12.62	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0234$
$\theta = 11.69$	$R^2 = 0.9985$

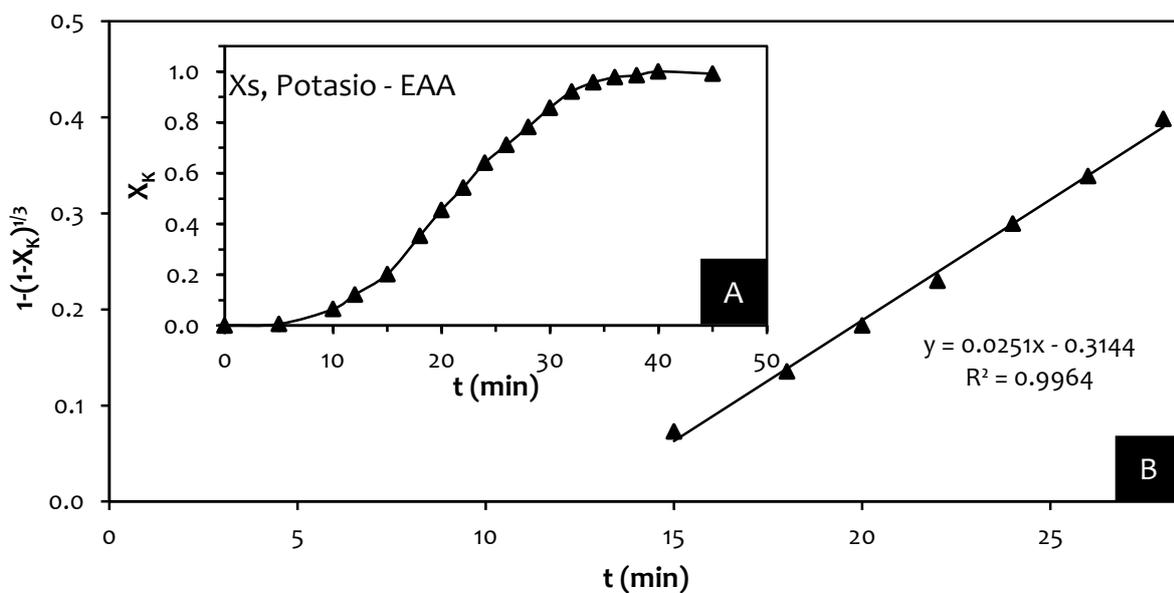


Figura 4.33 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.27 Efecto temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.006	0.002
4	0.064	0.022
6	0.120	0.042
8	<b>0.221</b>	<b>0.080</b>
9	<b>0.386</b>	<b>0.150</b>
10	<b>0.475</b>	<b>0.193</b>
12	<b>0.556</b>	<b>0.237</b>
14	<b>0.647</b>	<b>0.293</b>
16	<b>0.700</b>	<b>0.331</b>
18	<b>0.770</b>	<b>0.387</b>
20	<b>0.810</b>	<b>0.425</b>
25	0.878	0.504
30	0.913	0.557
35	0.973	0.700
40	1.000	1.000
50	0.986	0.759

$\text{pH} = 12.45$   $k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.03$   
 $\theta = 7.91$   $R^2 = 0.995$

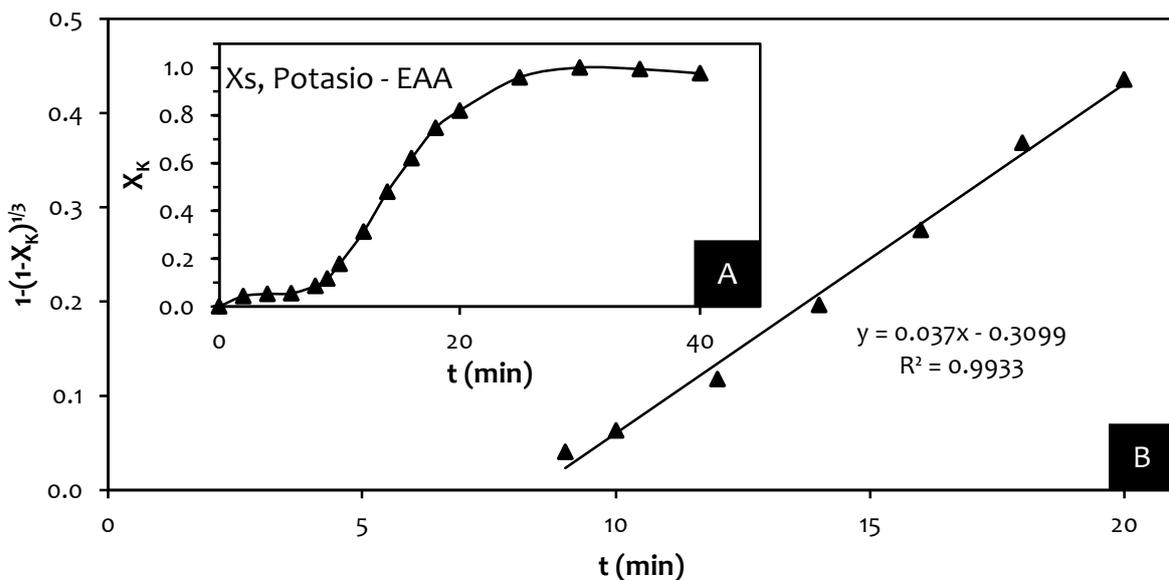


Figura 4.34 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.28 Efecto temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t$ (min)	Fración en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.008	0.003
4	0.090	0.031
6	0.205	0.074
8	0.386	0.150
10	0.572	0.246
12	0.739	0.361
14	0.820	0.435
16	1.000	1.000
18	0.997	0.856
20	0.985	0.753

pH = 12.18  
 $\theta = 4.58$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0468$   
 $R^2 = 0.9952$

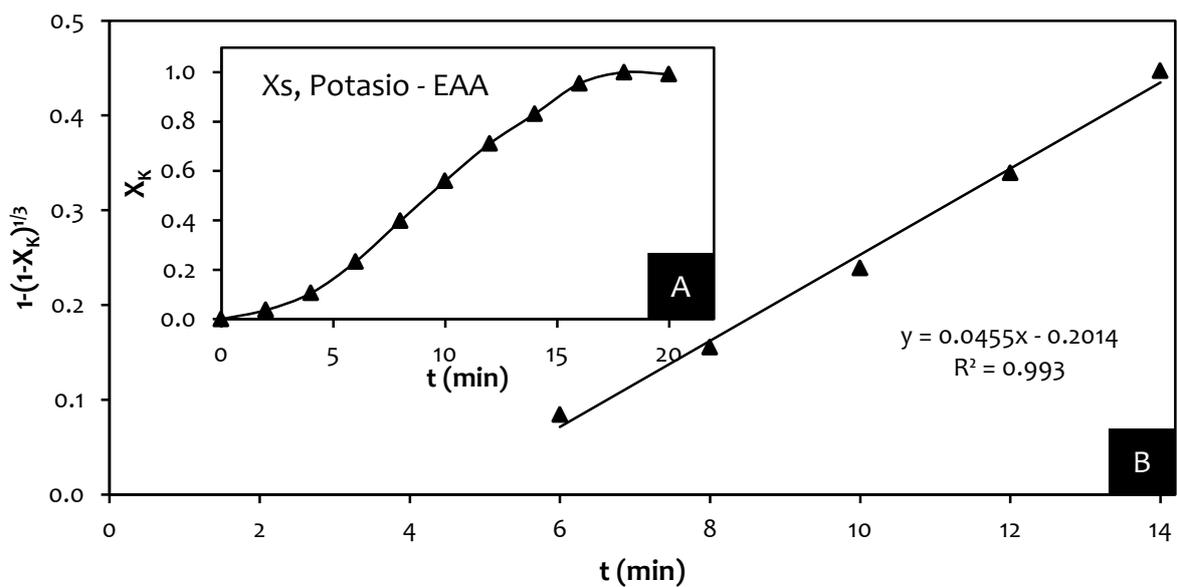


Figura 4.35 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.29 Efecto temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

t (min)	Fracción en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.004	0.001
2	0.011	0.004
3	0.111	0.038
4	0.145	0.051
5	0.301	0.113
6	0.466	0.189
7	0.615	0.273
8	0.746	0.367
9	0.832	0.448
10	0.959	0.655
11	0.979	0.724
12	0.985	0.753
13	0.983	0.743
14	1.000	1.000
15	0.991	0.792
16	0.929	0.586

pH = 12.04  
 $\theta = 3.54$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0809$   
 $R^2 = 0.996$

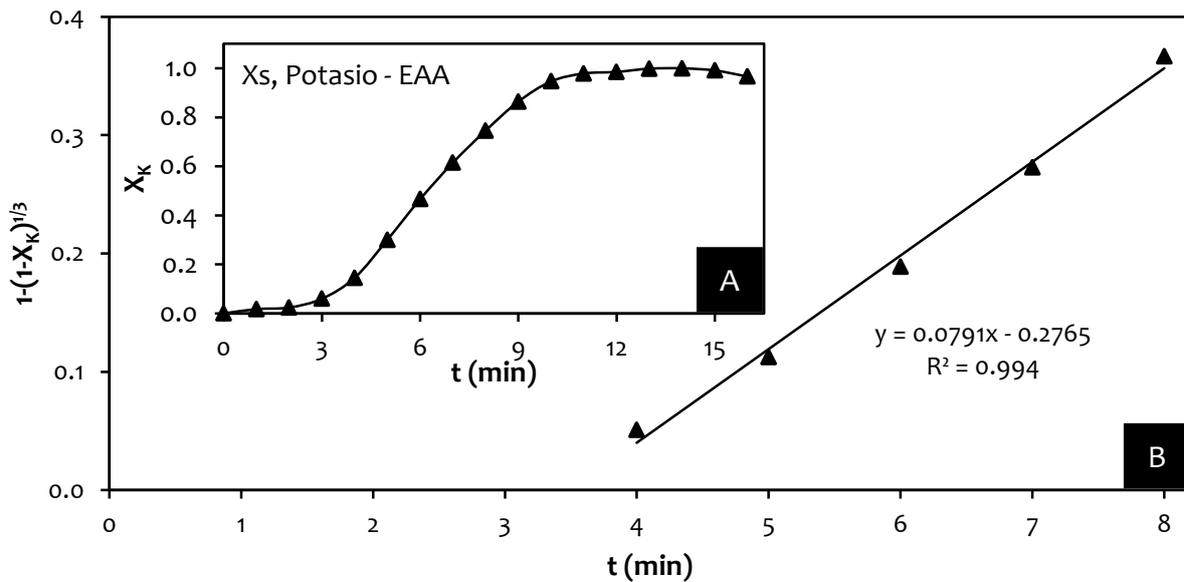


Figura 4.36 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.30 Efecto temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.045	0.015
2	<b>0.103</b>	<b>0.036</b>
3	<b>0.369</b>	<b>0.142</b>
4	<b>0.637</b>	<b>0.287</b>
5	<b>0.827</b>	<b>0.443</b>
6	<b>0.930</b>	<b>0.588</b>
7	0.937	0.602
8	0.957	0.650
9	0.958	0.652
10	1.000	1.000
11	0.956	0.647

pH = 11.92  
 $\theta = 1.86$

$k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1406$   
 $R^2 = 0.9968$

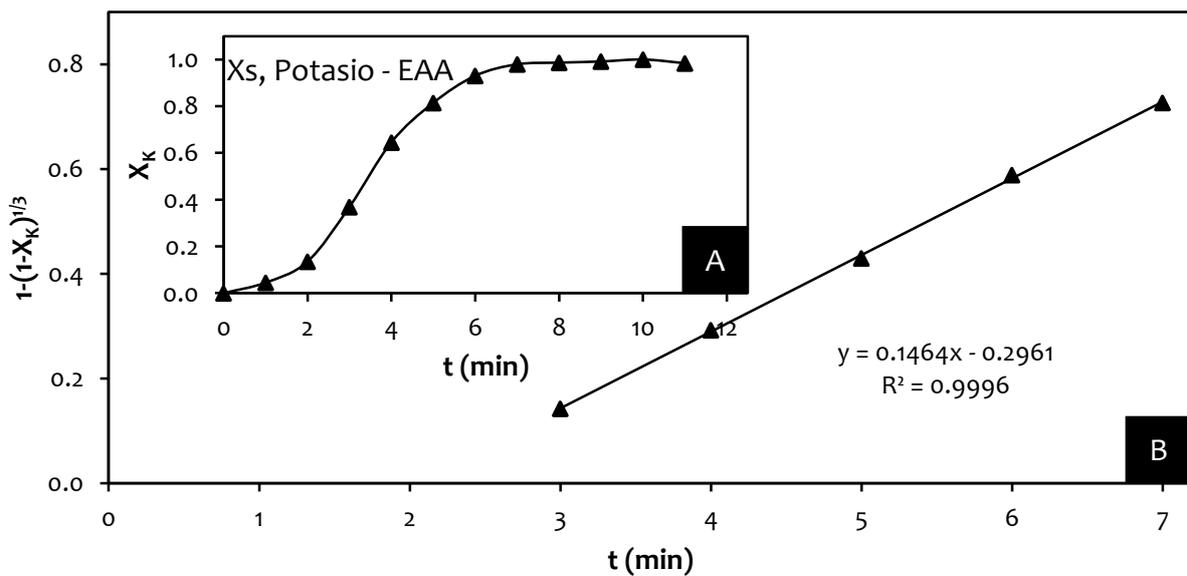


Figura 4.37 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.31 Efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fracción en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0.0	0.000	0.000
0.5	0.022	0.007
1.0	0.200	0.072
1.5	0.274	0.101
2.0	0.389	0.151
2.5	0.534	0.225
3.0	0.606	0.267
3.5	0.716	0.343
4.0	0.774	0.391
5.0	0.893	0.525
6.0	0.953	0.639
7.0	1.000	1.000
8.0	0.975	0.708
9.0	0.972	0.696

pH = 11.87  
 $\theta = 0.68$

$k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1204$   
 $R^2 = 0.9976$

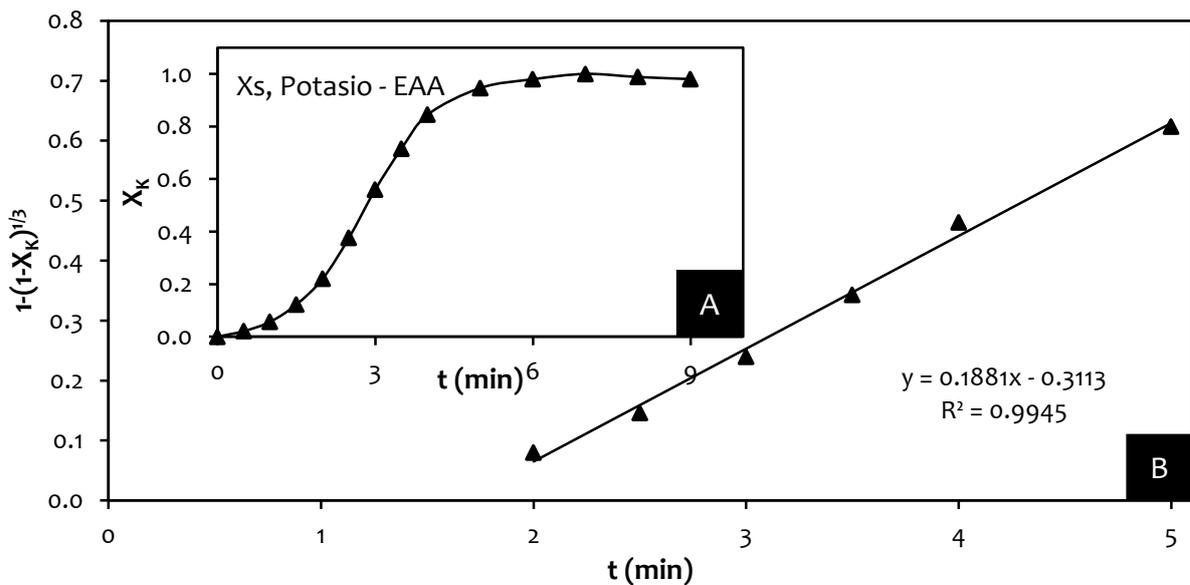


Figura 4.38 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.32 Efecto temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0.00	0.000	0.000
0.33	0.100	0.035
0.66	0.187	0.067
1.00	0.305	0.114
1.33	0.390	0.152
1.66	0.469	0.190
2.00	0.566	0.243
2.33	0.634	0.285
2.66	0.722	0.347
3.00	0.887	0.517
3.33	0.928	0.584
3.66	1.000	1.000
4.00	0.955	0.644
5.00	0.955	0.644

pH = 11.51  
 $\theta = 0.15$

$k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1297$   
 $R^2 = 0.9981$

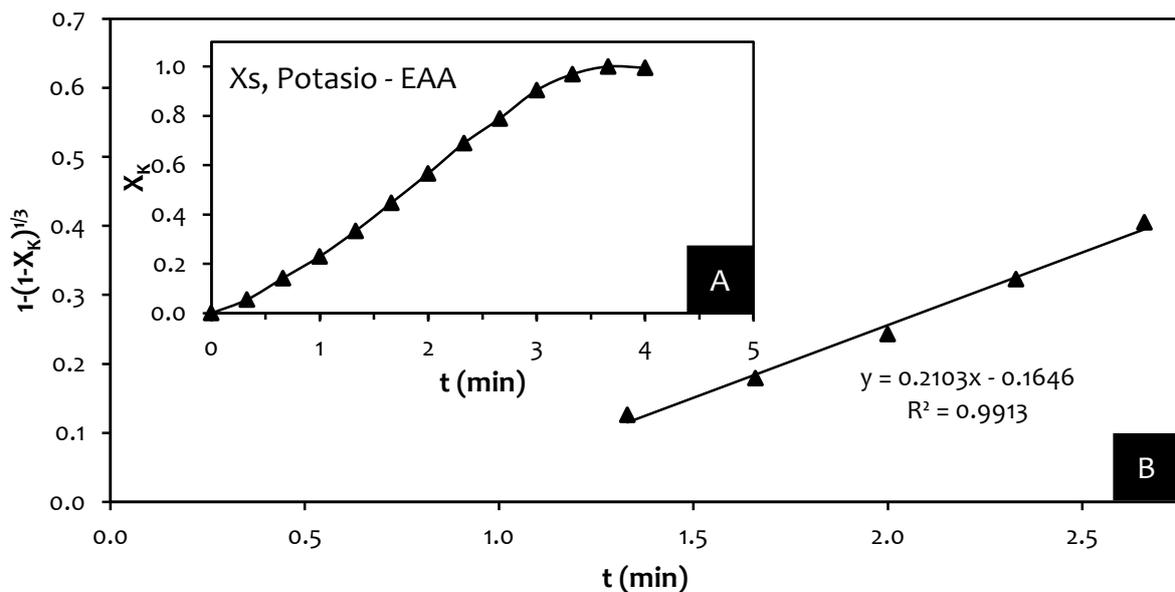


Figura 4.39 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

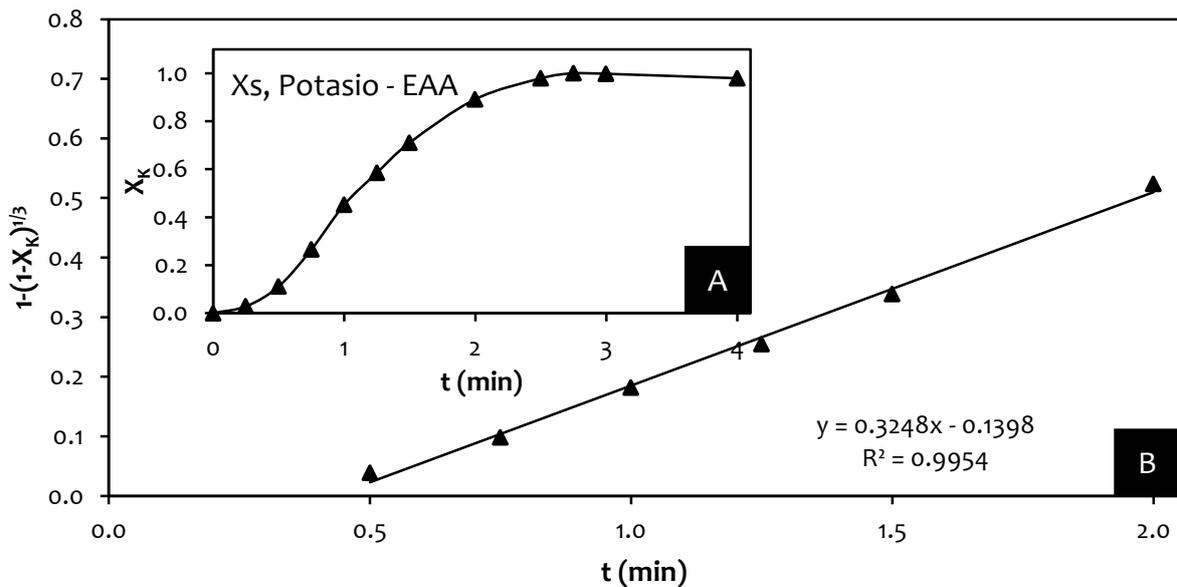
Efecto temperatura:  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.33** Efecto temperatura:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

t (min)	Fracción en peso $X_s$	Modelo $1-(1-X_s)^{1/3}$
0.00	0.000	0.000
0.25	0.007	0.002
0.50	0.143	0.050
0.75	0.287	0.107
1.00	0.411	0.162
1.25	<b>0.565</b>	<b>0.242</b>
1.50	<b>0.718</b>	<b>0.344</b>
2.00	<b>0.857</b>	<b>0.477</b>
2.50	<b>0.935</b>	<b>0.598</b>
2.75	<b>1.000</b>	<b>1.000</b>
3.00	<b>0.998</b>	<b>0.874</b>
4.00	<b>0.979</b>	<b>0.724</b>

pH = 11.39 $\theta = 0.35$	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.282$ $R^2 = 0.9976$
-------------------------------	--



**Figura 4.40** (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.34 Efecto temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fración en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0.00	0.000	0.000
0.17	0.105	0.036
0.33	0.268	0.099
0.50	0.467	0.189
0.83	0.794	0.409
1.00	0.868	0.491
1.50	0.923	0.575
2.00	0.935	0.598
2.33	1.000	1.000
3.00	0.927	0.582
pH = 11.04 $\theta = 0.13$		$k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}) = 0.5717$ $R^2 = 0.9968$

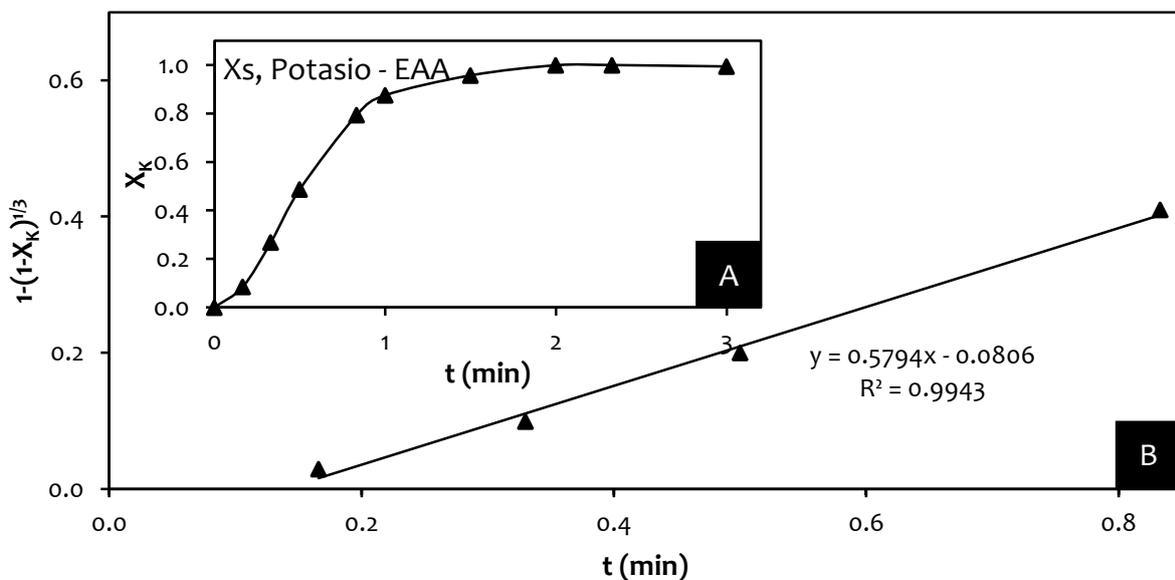


Figura 4.41 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**4.3.2.2 Efecto temperatura a concentración constante de 0.01 mol L<sup>-1</sup> medio NaOH**

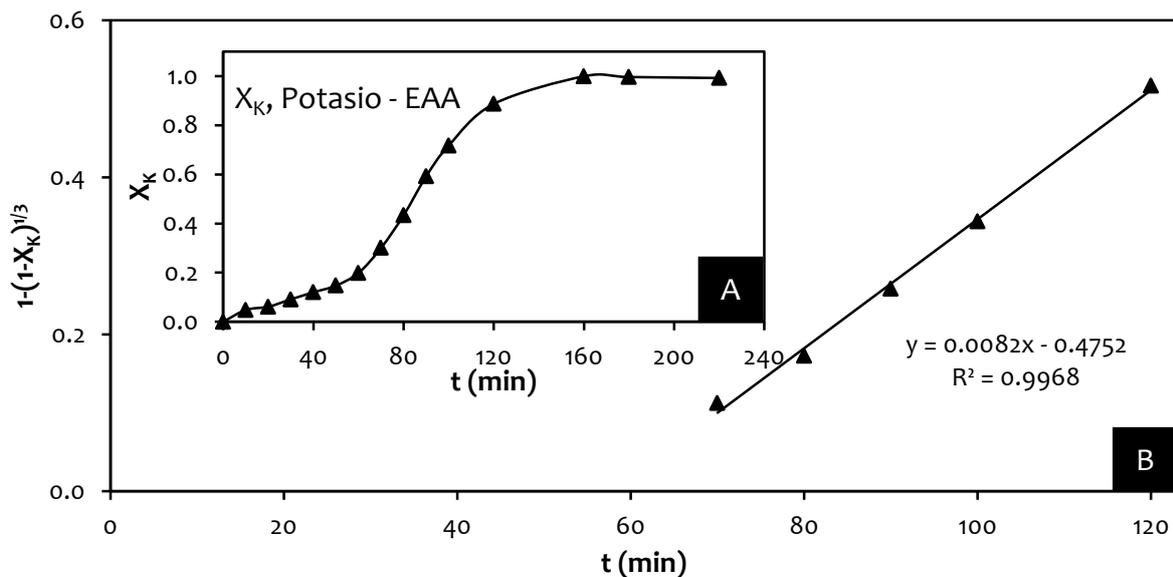
Efecto temperatura: T = 30 °C, [NaOH] = 0.01 mol L<sup>-1</sup> d<sub>0</sub> = 38 μm, RPM = 500 min<sup>-1</sup>.

**Tabla 4.35** Efecto temperatura: 30 °C

t (min)	Fracción peso X <sub>K</sub>	Modelo 1-(1-X <sub>K</sub> ) <sup>1/3</sup>
0	0.000	0.0000
10	0.000	0.0000
20	0.000	0.0000
30	0.060	0.0204
40	0.116	0.0403
50	0.164	0.0580
60	0.216	0.0779
70	<b>0.338</b>	<b>0.1285</b>
80	<b>0.467</b>	<b>0.1892</b>
90	<b>0.590</b>	<b>0.2571</b>
100	<b>0.728</b>	<b>0.3521</b>
120	<b>0.868</b>	<b>0.4908</b>
160	1.000	1.0000
180	0.993	0.8087
220	0.986	0.7590

pH = 11.88  
θ=57.95

k<sub>exp</sub> (min<sup>-1</sup>) = 0.0082  
R<sup>2</sup> = 0.9968



**Figura 4.42** (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 30 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, temperatura: 30 °C.

Efecto temperatura:  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.01\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.36 Efecto temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t$ (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
6	0.052	0.018
12	0.010	0.034
18	0.195	0.069
24	0.345	0.132
27	0.476	0.192
30	0.642	0.290
33	0.767	0.385
36	0.864	0.486
39	0.918	0.566
42	0.956	0.646
35	0.977	0.719
48	0.992	0.799
51	1.000	1.000
54	0.992	0.803
57	0.981	0.731
60	0.975	0.707
pH = 11.88 $\theta = 20.08$		$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0299$ $R^2 = 0.9964$

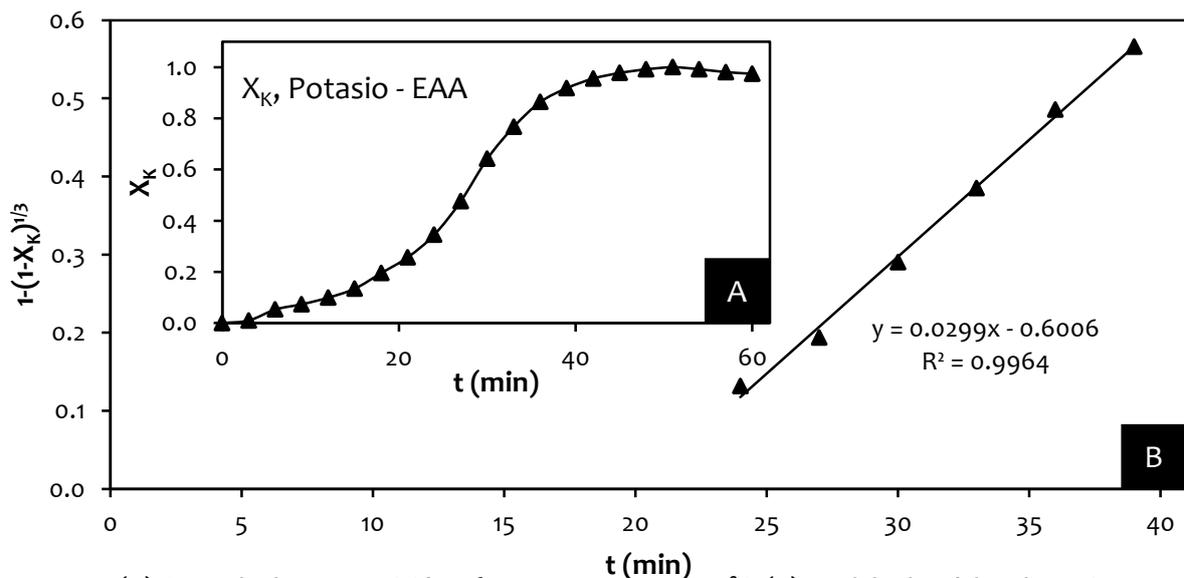


Figura 4.43 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.01\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.37 Efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

t (min)	Fración peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.015	0.005
4	0.051	0.017
6	0.080	0.027
8	0.144	0.050
10	0.260	0.096
12	<b>0.380</b>	<b>0.147</b>
14	<b>0.539</b>	<b>0.227</b>
16	<b>0.680</b>	<b>0.323</b>
18	<b>0.822</b>	<b>0.438</b>
20	0.942	0.614
22	0.972	0.699
24	1.000	1.000
26	0.990	0.785
28	0.984	0.749
30	0.974	0.703

pH = 11.88	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0484$
$\theta = 9.13$	$R^2 = 0.9932$

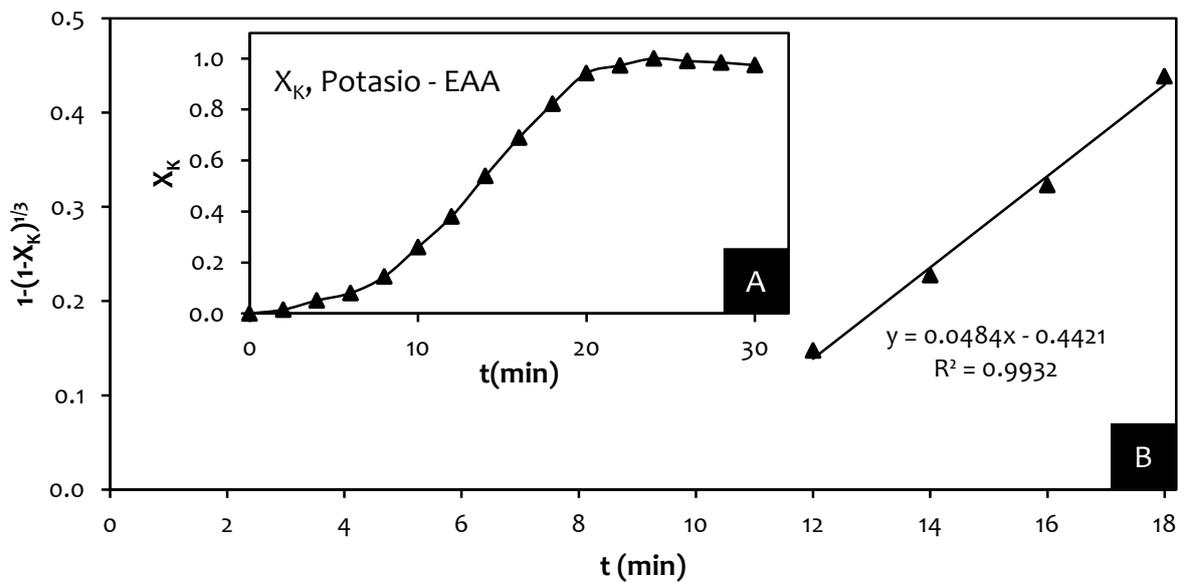


Figura 4.44 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.01\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.38 Efecto temperatura:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.019	0.006
3	0.104	0.036
4	0.215	0.078
5	0.332	0.128
6	0.483	0.197
7	0.619	0.275
8	0.722	0.348
9	0.807	0.422
10	0.859	0.479
11	0.922	0.574
12	0.956	0.647
14	0.988	0.777
16	1.000	1.000
18	0.995	0.835
20	0.998	0.880

pH = 11.88  
 $\theta = 3.08$

$k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0705$   
 $R^2 = 0.996$

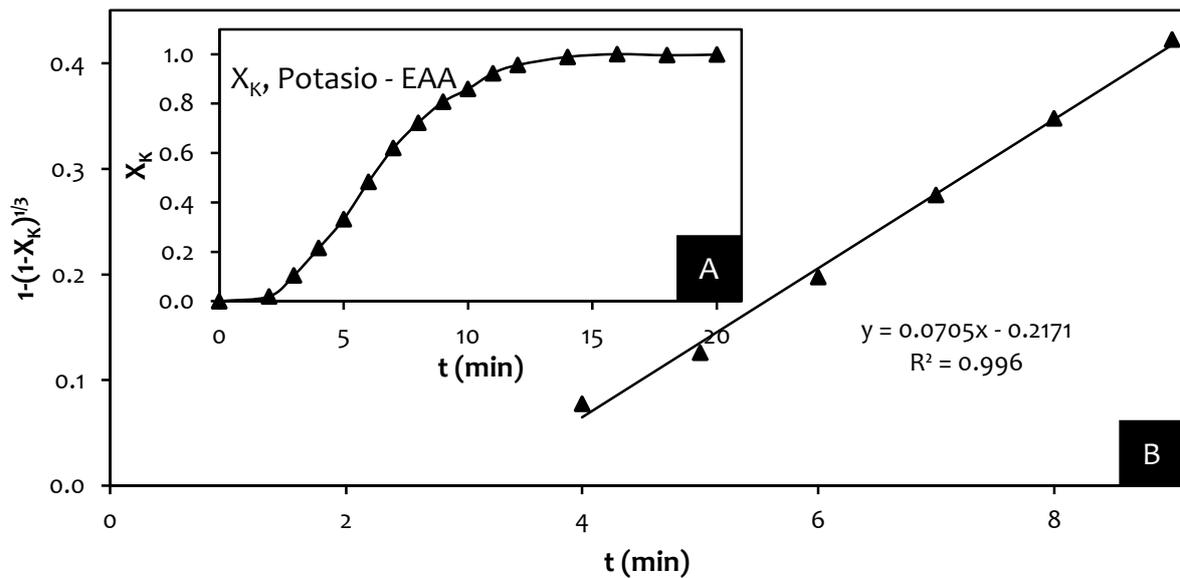


Figura 4.45 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, temperatura:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

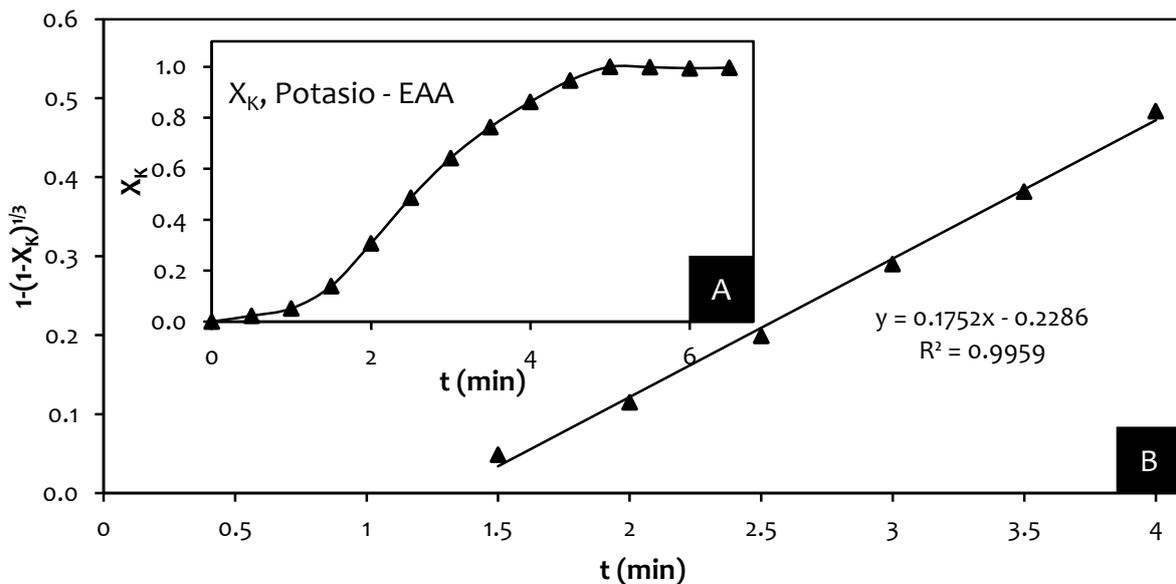
Efecto temperatura:  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.01\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.39** Efecto temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
0.5	0.023	0.008
1	0.052	0.018
1.5	0.139	0.049
2	0.307	0.115
2.5	0.486	0.199
3	0.642	0.289
3.5	0.763	0.382
4	0.862	0.484
4.5	0.947	0.624
5	1.000	1.000
5.5	0.998	0.886
6	0.994	0.821
6.5	0.996	0.847

$\text{pH} = 11.88$	$k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1752$
$\theta = 1.3$	$R^2 = 0.9959$



**Figura 4.46** (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3.3 Efecto tamaño de partícula

Se realizaron experimentos con diámetros de partículas que variaron de 25 a 75  $\mu\text{m}$ , manteniendo constantes la concentración  $\text{OH}^-$ , temperatura y velocidad de agitación. Se mantuvieron las siguientes condiciones experimentales:

Concentración de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ ): 0.05

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): 30

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ): 75, 53, 44, 38, 25

Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ): 500

Los resultados de la descomposición en medio NaOH se observan en las siguientes tablas y figuras.

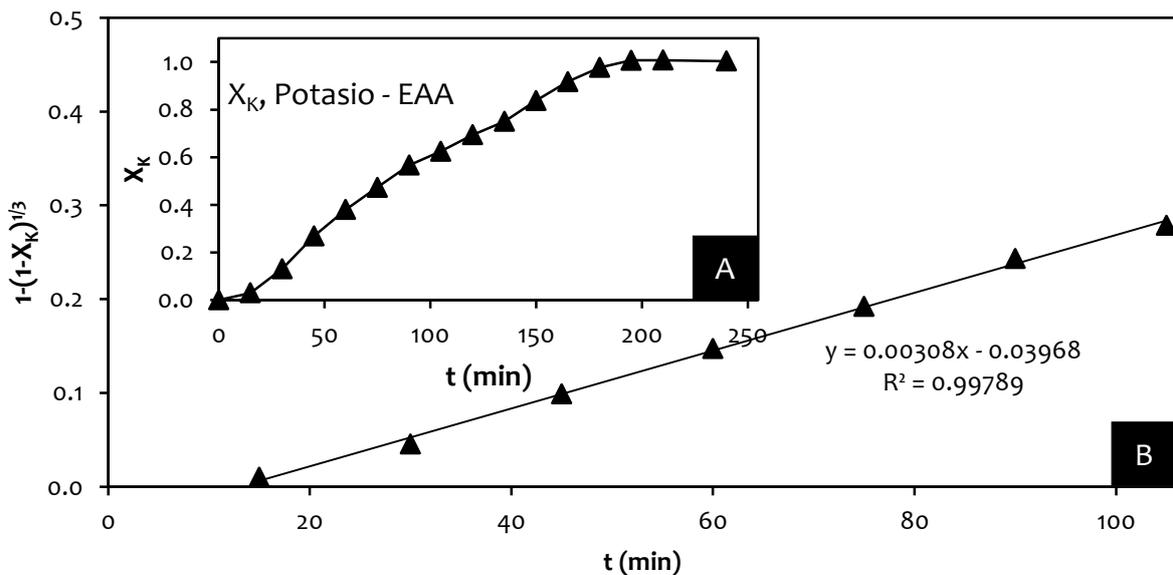
Efecto tamaño de partícula:  $d_0 = 75 \mu\text{m}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.40** Efecto tamaño de partícula  $d_0: 75 \mu\text{m}$ .

t (min)	Fración en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
15	0.030	0.010
30	0.131	0.046
45	0.269	0.099
60	0.380	0.147
75	0.473	0.192
<b>90</b>	<b>0.566</b>	<b>0.243</b>
<b>105</b>	<b>0.624</b>	<b>0.279</b>
<b>120</b>	<b>0.694</b>	<b>0.326</b>
<b>135</b>	<b>0.750</b>	<b>0.370</b>
<b>150</b>	<b>0.838</b>	<b>0.455</b>
165	0.917	0.564
180	0.977	0.715
195	1.007	1.188
210	1.008	1.197
240	1.004	1.153

pH = 12.35	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.00308$
$\theta = 10.46$	$R^2 = 0.9955$



**Figura 4.47** (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $75 \mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula:  $75 \mu\text{m}$ .

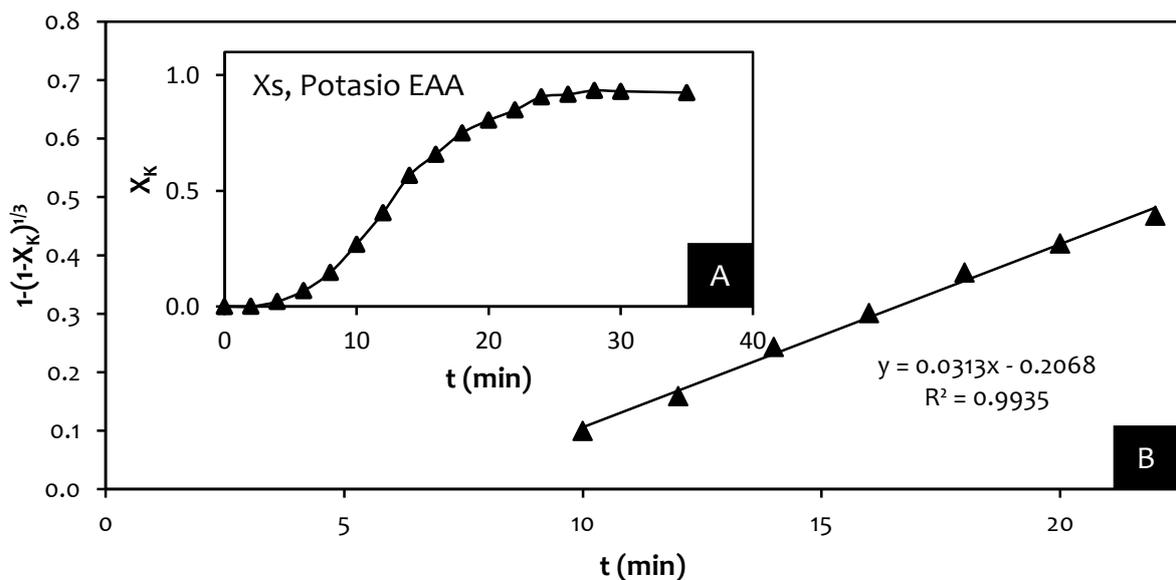
Efecto tamaño de partícula:  $d_0 = 53 \mu\text{m}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.41** Efecto tamaño de partícula  $d_0: 53 \mu\text{m}$ .

$t$ (min)	Fracción en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.059	0.020
4	0.082	0.028
6	0.124	0.043
8	0.207	0.074
10	0.361	0.139
12	0.545	0.231
14	0.676	0.313
16	0.799	0.414
18	0.931	0.590
20	1.000	1.000
22	0.999	0.900
24	0.991	0.792

pH = 12.41  
 $\theta = 6.6$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0313$   
 $R^2 = 0.9935$



**Figura 4.48** (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $53 \mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), tamaño de partícula:  $53 \mu\text{m}$ .

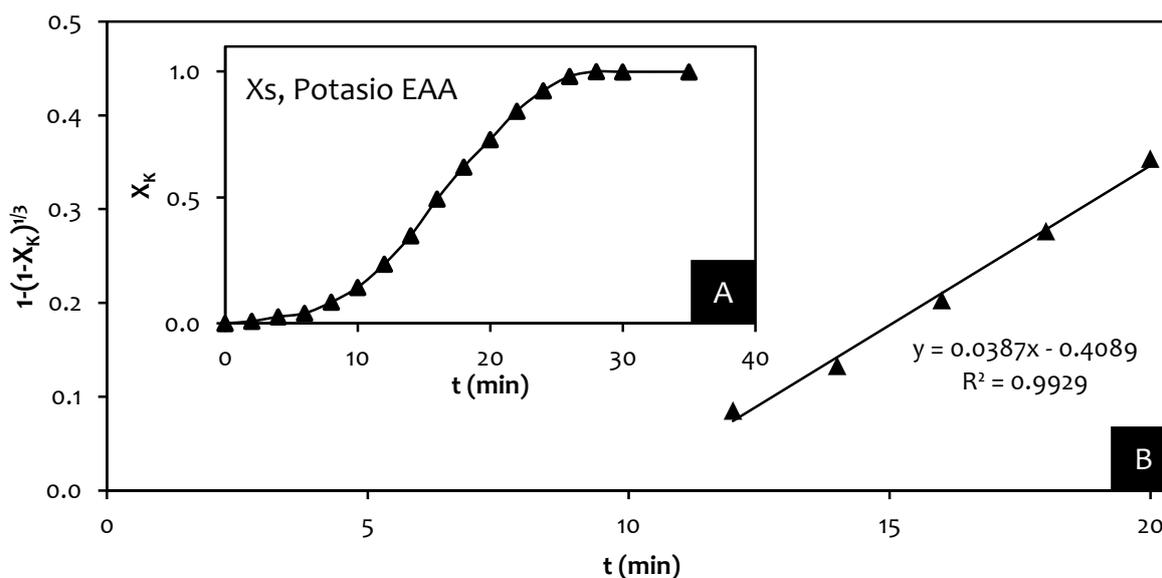
Efecto tamaño de partícula:  $d_0 = 44 \mu\text{m}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.42** Efecto tamaño de partícula  $d_0: 44 \mu\text{m}$ .

t (min)	Fracción en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.008	0.003
4	0.026	0.009
6	0.012	0.004
8	0.039	0.013
10	0.109	0.038
<b>12</b>	<b>0.229</b>	<b>0.083</b>
<b>14</b>	<b>0.365</b>	<b>0.140</b>
<b>16</b>	<b>0.477</b>	<b>0.194</b>
<b>18</b>	<b>0.605</b>	<b>0.266</b>
<b>20</b>	<b>0.719</b>	<b>0.345</b>
22	0.822	0.437
24	0.919	0.567
26	0.996	0.841
28	1.000	1.000
30	0.989	0.778

pH = 12.46	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0387$
$\theta = 10.56$	$R^2 = 0.9929$



**Figura 4.49** (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $44 \mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula:  $44 \mu\text{m}$ .

Efecto tamaño de partícula:  $d_0 = 38 \mu\text{m}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.43 Efecto tamaño de partícula  $d_0: 38 \mu\text{m}$ .

Tiempo (min)	Fracción $X_K$	Modelo	$1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000		0.000
1	0.072		0.025
2	0.091		0.031
3	0.137		0.048
4	0.199		0.071
5	0.238		0.087
6	0.277		0.102
8	0.426		0.169
9	0.516		0.215
10	0.630		0.282
12	0.744		0.365
14	0.825		0.441
16	1.000		1.000
20	0.993		0.809
25	0.981		0.733

pH = 12.94  
 $\theta = 3.488$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0858$   
 $R^2 = 0.9952$

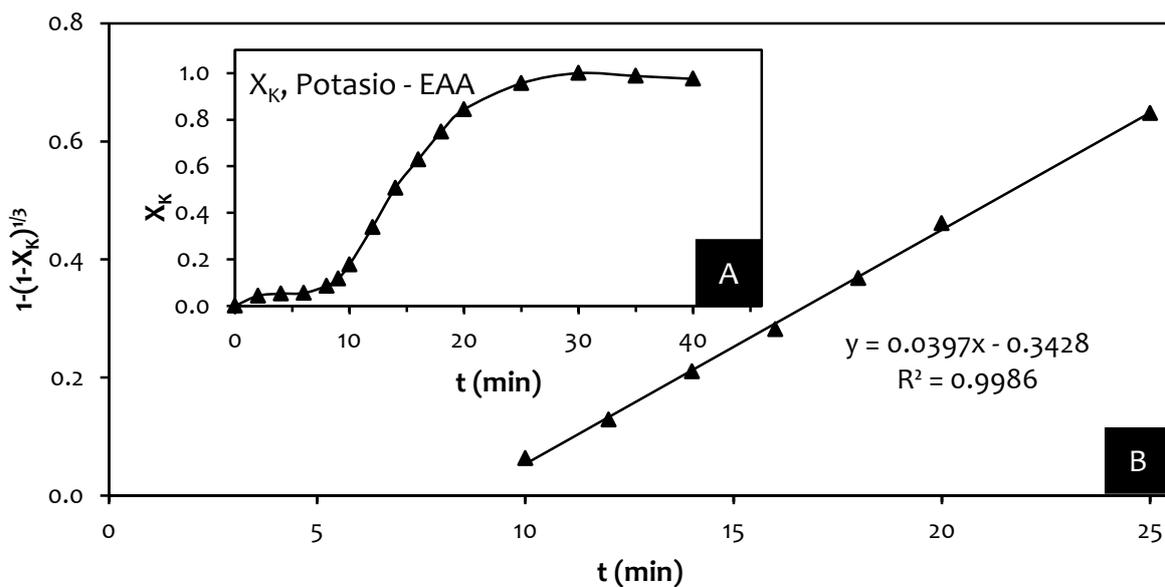


Figura 4.50 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $38 \mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico  $(1/3)$ , tamaño de partícula:  $38 \mu\text{m}$ .

Efecto tamaño de partícula:  $d_0 = 25 \mu\text{m}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.44 Efecto tamaño de partícula  $d_0: 25 \mu\text{m}$ .

t (min)	Fración en peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.004	0.001
4	0.019	0.006
6	0.036	0.012
8	0.054	0.018
10	0.166	0.059
12	<b>0.306</b>	<b>0.115</b>
14	<b>0.513</b>	<b>0.213</b>
16	<b>0.710</b>	<b>0.338</b>
18	<b>0.864</b>	<b>0.486</b>
20	<b>0.943</b>	<b>0.615</b>
22	0.983	0.743
24	1.000	1.000
26	0.994	0.818
28	0.988	0.771

pH = 12.43	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0636$
$\theta = 10.45$	$R^2 = 0.9955$

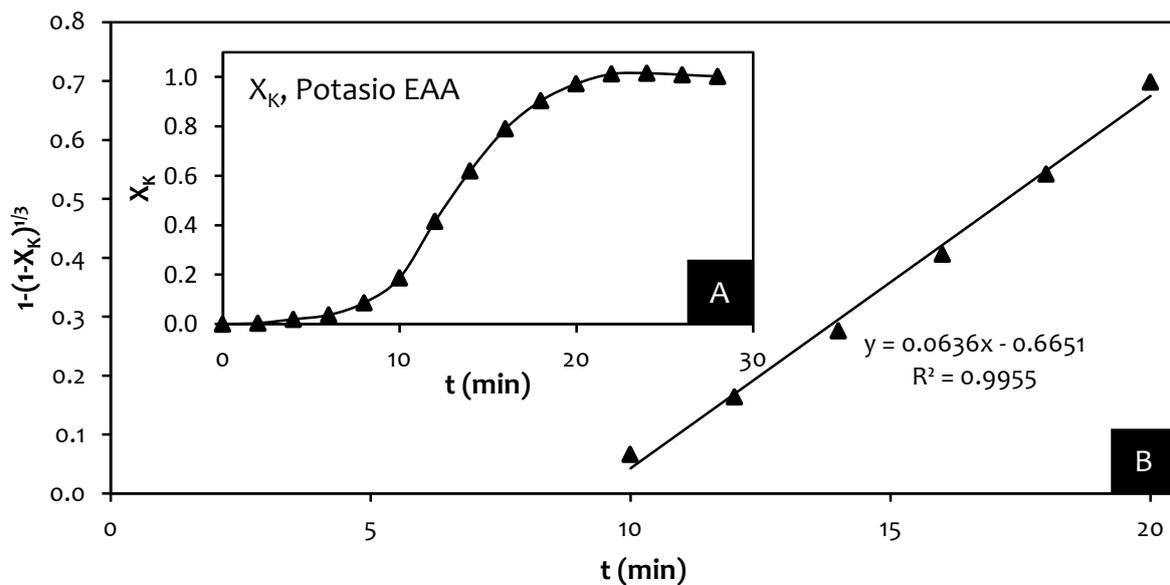


Figura 4.51 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $25 \mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula:  $25 \mu\text{m}$ .

#### 4.3.4 Efecto concentración Cr en medio NaOH

Los experimentos se llevaron a cabo a una sola temperatura con diferentes síntesis y diferentes  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ , manteniendo constantes la concentración de  $\text{OH}^-$ , tamaño de partícula y velocidad de agitación. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ):	30
Concentración de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ ):	0.05
Concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W %):	0, 1.94, 2.63, 17.23, 20.75, 31.8, 42.67
Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ):	38
Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ):	500

Los resultados del efecto concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$  sobre la constante experimental, se muestran en las siguientes gráficas y figuras.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 0,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.45 Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 0.

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	0.078	0.035
6	0.160	0.061
8	0.312	0.093
10	0.496	0.183
12	0.628	0.289
14	0.742	0.407
16	0.817	0.540
18	0.870	0.658
20	0.917	1.000
25	1.000	0.872
30	0.995	0.784
35	0.982	0.732

pH = 12.69	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0365$
$\theta = 4.28$	$R^2 = 0.9968$

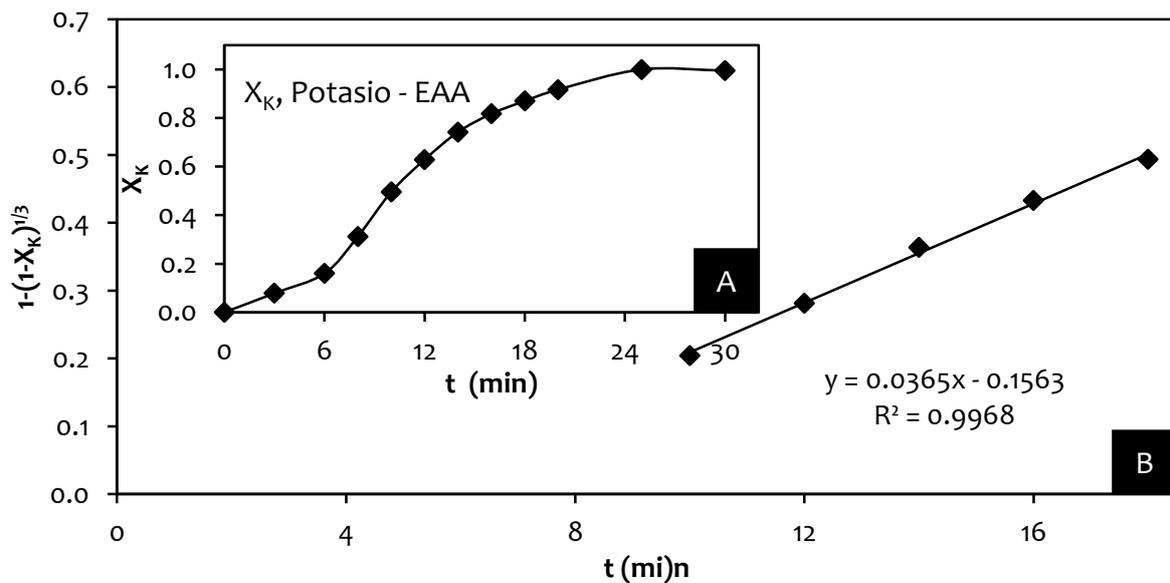


Figura 4.52 (A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 0. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 0.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 1.94,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.46 Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 1.94.

t (min)	Fración peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	0.063	0.021
6	0.082	0.028
9	<b>0.210</b>	<b>0.076</b>
12	<b>0.474</b>	<b>0.193</b>
15	<b>0.647</b>	<b>0.293</b>
18	<b>0.794</b>	<b>0.409</b>
21	0.895	0.528
24	0.966	0.676
27	1.000	1.000
30	0.994	0.821
35	0.992	0.803
40	0.994	0.824

pH = 12.48  
 $\theta = 6.88$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0367$   
 $R^2 = 0.9991$

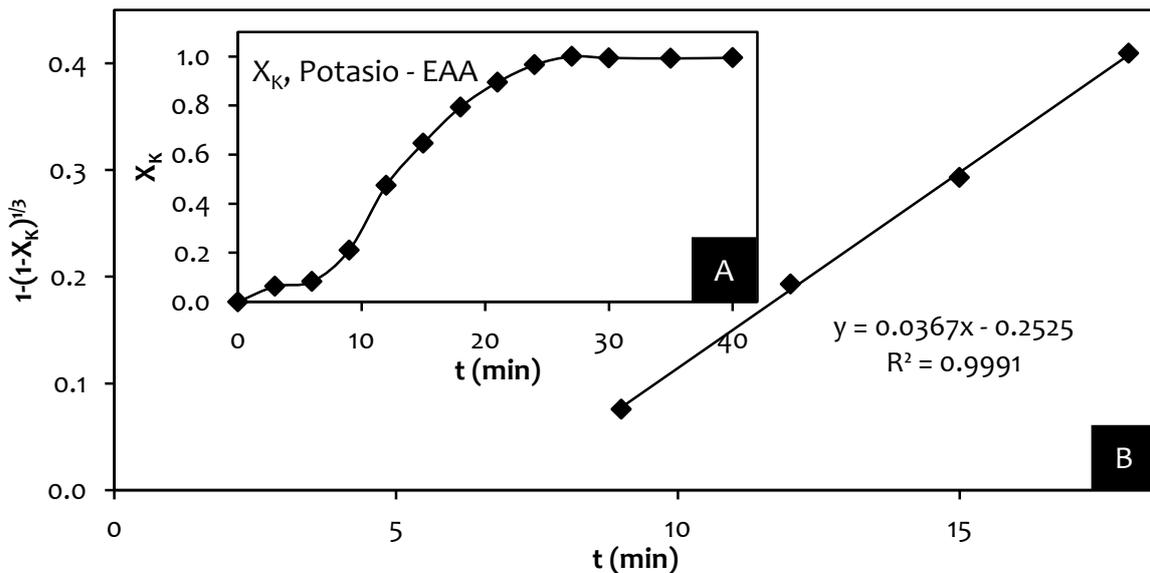


Figura 4.53 (A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 1.94. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 1.94.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 2.63  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.47 Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$ :  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.63$ .

t (min)	Fración peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	0.100	0.034
<b>6</b>	<b>0.231</b>	<b>0.084</b>
<b>9</b>	<b>0.429</b>	<b>0.170</b>
<b>12</b>	<b>0.619</b>	<b>0.275</b>
<b>15</b>	<b>0.768</b>	<b>0.385</b>
<b>18</b>	<b>0.896</b>	<b>0.529</b>
21	0.964	0.672
24	1.000	1.000
27	0.994	0.815
30	0.988	0.771
35	0.992	0.798
40	0.982	0.736

pH = 13.09	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0369$
$\theta = 4.16$	$R^2 = 0.9914$

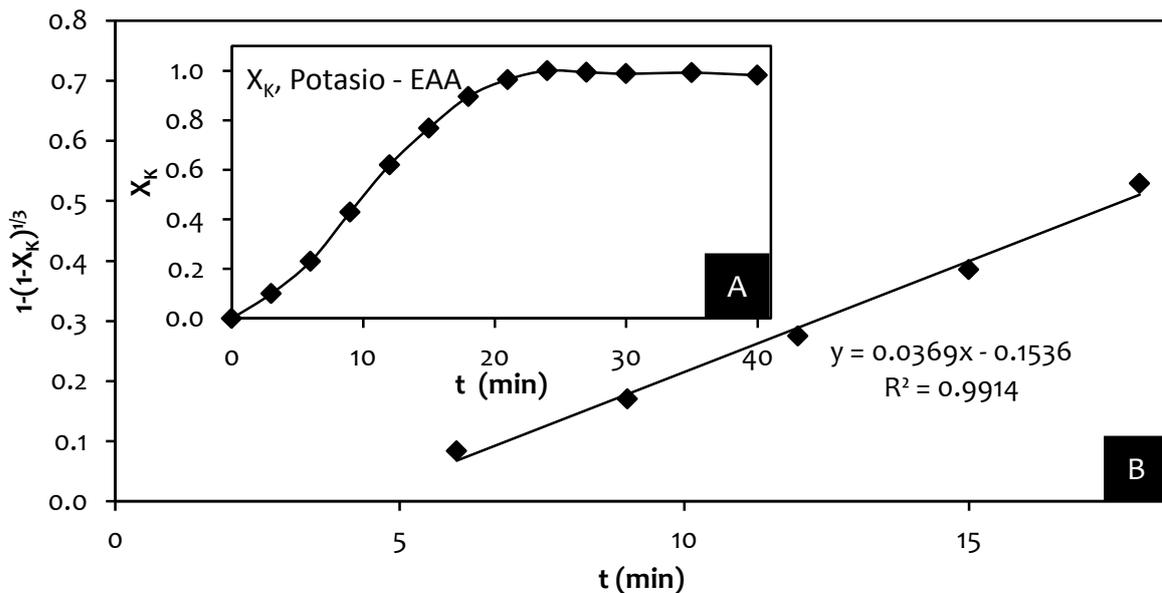


Figura 4.54 (A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 2.63. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 2.63.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 17.23,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.48 Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$ :  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 17.23$ .

t (min)	Fración peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.0000
2	0.043	0.0145
4	0.052	0.0176
6	0.055	0.0187
8	0.086	0.0295
9	0.116	0.0403
10	0.177	0.0629
12	0.313	0.1176
14	0.495	0.2037
16	0.620	0.2757
18	0.748	0.3684
20	0.820	0.4354
25	0.954	0.6417
30	1.000	1.0000
35	0.987	0.7649
40	0.975	0.7076

pH = 12.45  
 $\theta = 8.63$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0397$   
 $R^2 = 0.9983$

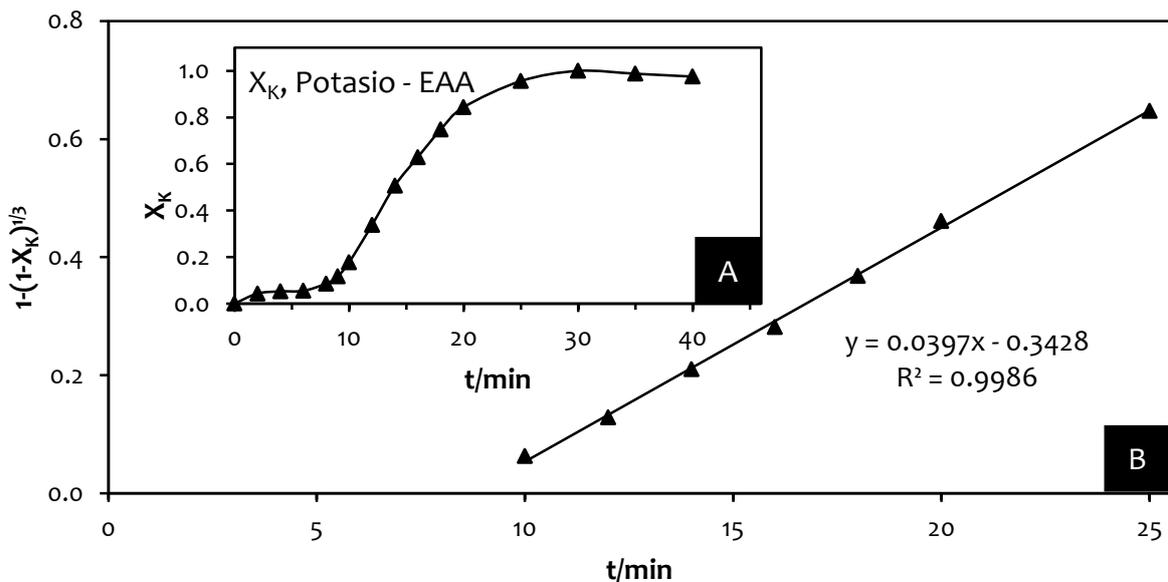


Figura 4.55 (A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 17.23. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 17.23.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 20.75,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.49 Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$ :  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 20.75$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	0.097	0.033
6	0.285	0.106
8	<b>0.465</b>	<b>0.188</b>
10	<b>0.609</b>	<b>0.269</b>
12	<b>0.732</b>	<b>0.355</b>
14	<b>0.809</b>	<b>0.425</b>
16	<b>0.862</b>	<b>0.483</b>
18	0.911	0.553
20	0.952	0.636
25	1.000	1.000
30	0.994	0.815
35	0.988	0.772

pH = 12.68 $\theta = 2.74$	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0373$ $R^2 = 0.9945$
-------------------------------	---

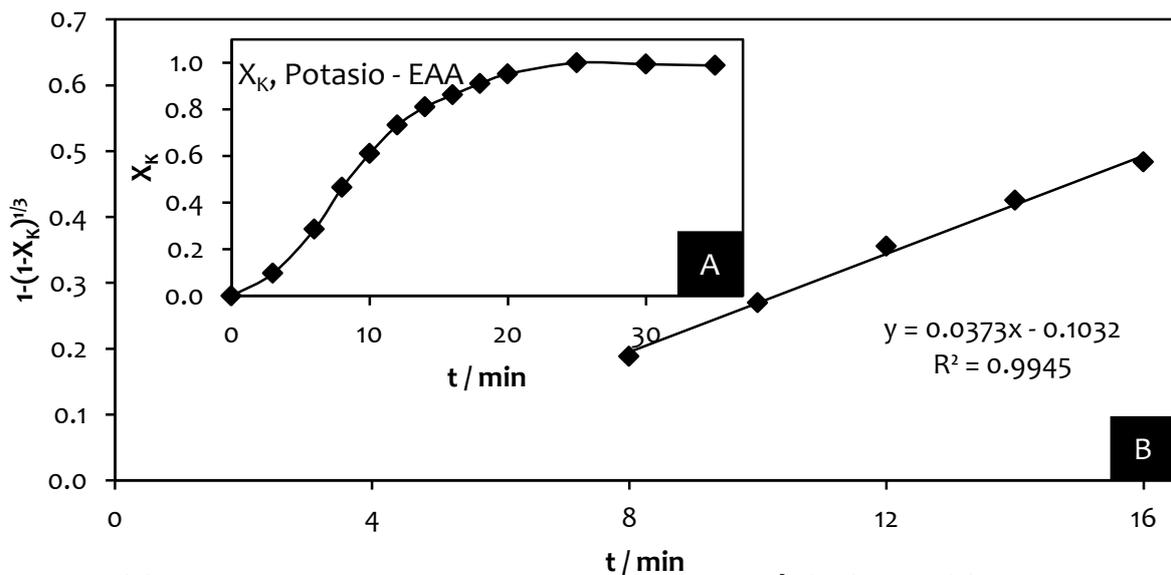


Figura 4.56 (A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 20.75.(B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 20.75.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 31.8,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.50 Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$ :  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 31.8$ .

t (min)	Fración peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	0.078	0.026
6	0.295	0.110
<b>8</b>	<b>0.486</b>	<b>0.199</b>
<b>10</b>	<b>0.627</b>	<b>0.280</b>
<b>12</b>	<b>0.729</b>	<b>0.353</b>
<b>14</b>	<b>0.801</b>	<b>0.416</b>
<b>16</b>	<b>0.866</b>	<b>0.488</b>
18	0.917	0.564
20	0.963	0.667
25	1.000	1.000
30	0.989	0.777
35	0.980	0.729

pH = 12.68  
 $\theta = 2.3$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0358$   
 $R^2 = 0.9982$

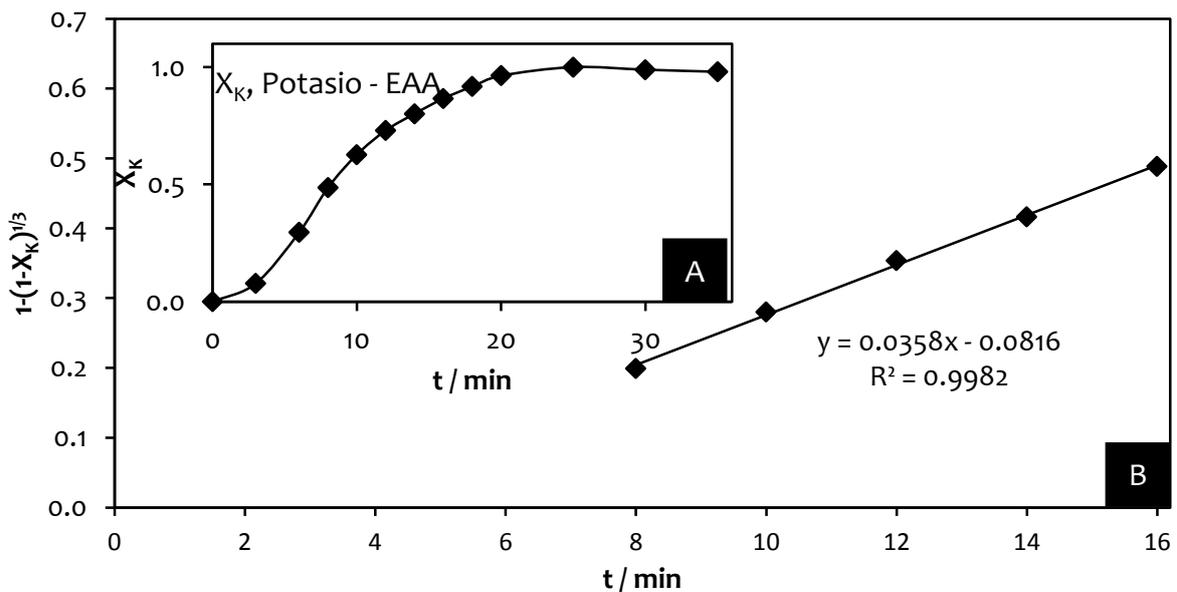


Figura 4.57 (A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 31.8. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 31.8.

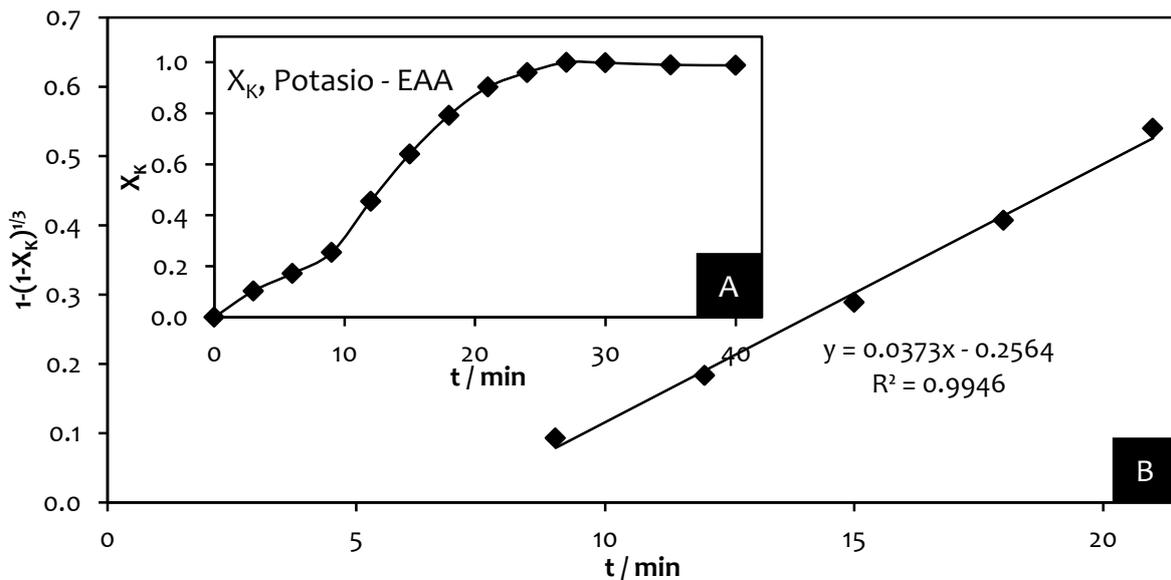
Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 42.67,  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.05\text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 42.67$ ,  $d_o = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.51** Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$ :  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 42.67$ .

t (min)	Fración peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	0.103	0.035
6	0.172	0.061
9	0.254	0.093
12	0.455	0.183
15	0.640	0.289
18	0.792	0.407
21	0.903	0.540
24	1.000	0.658
27	0.998	1.000
30	0.989	0.872
35	0.988	0.784
40	0.983	0.771

pH = 12.95 $\theta = 6.87$	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0373$ $R^2 = 0.9946$
-------------------------------	---



**Figura 4.58** (A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 42.67. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 42.67.

#### 4.4 Pruebas cinéticas de estabilidad en medio $\text{Ca(OH)}_2$

El estudio cinético se realizó para verificar el efecto que tienen las variables concentración, temperatura y tamaño de partícula sobre la velocidad de reacción, en medio  $\text{Ca(OH)}_2$  y entonces discernir sobre la estabilidad de este compuesto. Todos los experimentos se realizaron en un volumen inicial de 0.5 L, añadiendo pequeñas cantidades con el fin de estabilizar el pH de la solución que está reaccionando con el compuesto;  $500 \text{ min}^{-1}$  de velocidad de agitación,  $0.2 \text{ g L}^{-1}$  de la solución sólida de jarosita de potasio con Cr(VI).

Para preparar cada solución de los experimentos, se utilizó  $\text{Ca(OH)}_2$ , y fue pesado en una balanza ( $\pm 0.0002$ ). Por tal motivo no fue necesario hacer una valoración de la cantidad de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

##### 4.4.1 Efecto concentración: medio $\text{Ca(OH)}_2$

Los experimentos se llevaron a cabo a concentraciones variables de  $\text{Ca(OH)}_2$ , manteniendo constantes la temperatura, tamaño de partícula y velocidad de agitación. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $\text{g L}^{-1}$ ): 1.4, 1.2, 1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): 30

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ): 27

Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ) 500

Los resultados de la descomposición en medio  $\text{Ca(OH)}_2$  se observan en las siguientes tablas y figuras.

Efecto Concentración:  $(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 27 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.52 Efecto concentración  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $1.4 \text{ g L}^{-1}$

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
10	0.058	0.020
20	0.088	0.030
30	0.113	0.039
40	0.113	0.045
50	0.142	0.049
60	0.174	0.062
70	0.207	0.074
80	0.289	0.107
90	0.483	0.197
100	0.679	0.315
110	0.821	0.437
120	0.922	0.572
130	0.978	0.724
140	1.000	1.000
150	0.995	0.830
160	0.992	0.803

pH = 12.49  
 $\theta = 73.04$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0124$   
 $R^2 = 0.9936$

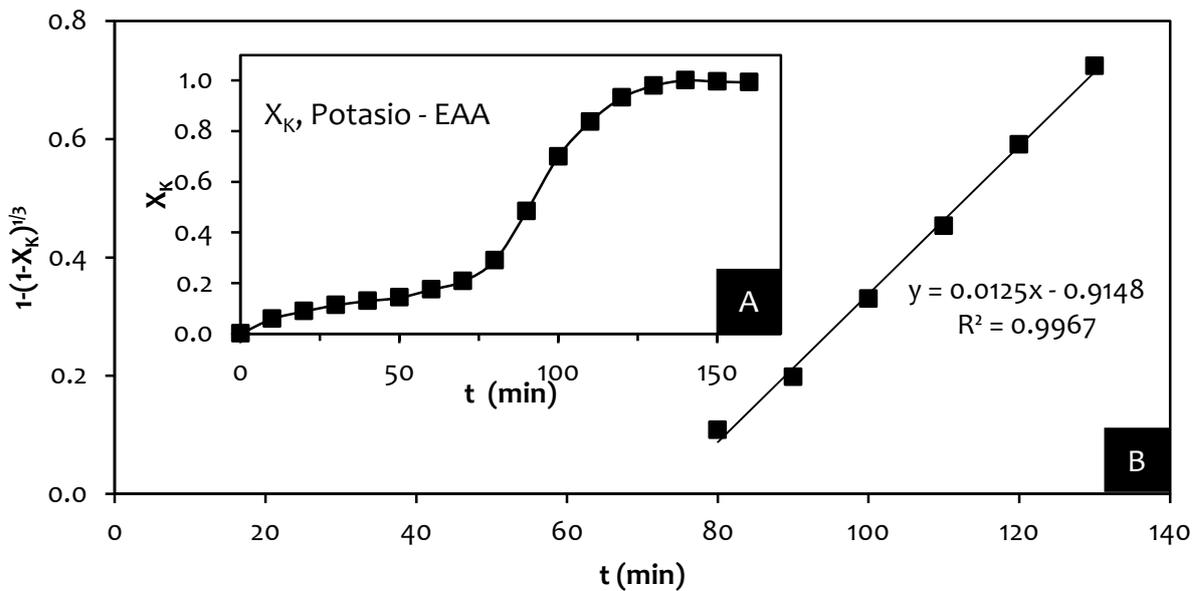


Figura 4.59 (A) Curva de descomposición,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $1.4 \text{ g L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $1.4 \text{ g L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1.2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 27 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.53 Efecto concentración  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $1.2 \text{ g L}^{-1}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.043	0.014
30	0.048	0.016
45	0.077	0.026
60	0.107	0.037
75	0.193	0.069
90	0.381	0.147
105	0.578	0.250
120	0.733	0.356
135	0.868	0.491
150	0.948	0.627
165	0.984	0.752
180	1.000	1.000
195	0.996	0.849
210	0.989	0.782

pH = 12.40  
 $\theta = 69.08$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0075$   
 $R^2 = 0.9904$

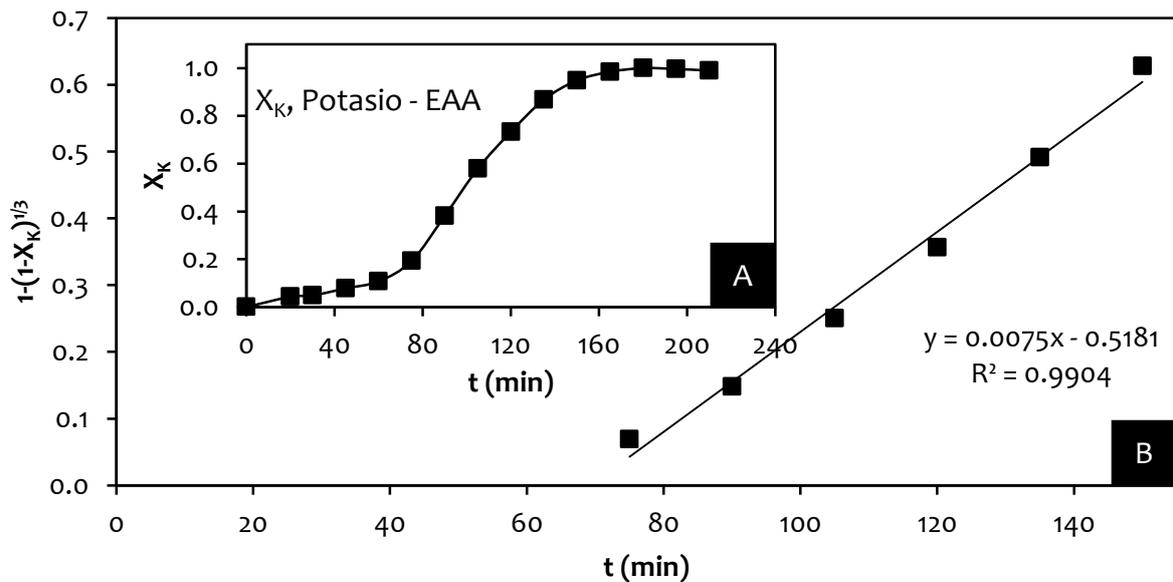


Figura 4.60 (A) Curva de descomposición,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $1.2 \text{ g L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $1.2 \text{ g L}^{-1}$ .



Efecto Concentración:  $(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0.8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 27 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.55 Efecto concentración  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.022	0.007
40	0.050	0.017
60	0.104	0.036
80	0.176	0.062
100	0.338	0.128
120	0.498	0.205
140	0.639	0.288
160	0.754	0.374
180	0.829	0.445
200	0.908	0.548
220	0.961	0.662
240	1.000	1.000
260	0.997	0.856
280	0.998	0.880
300	0.993	0.812

pH = 12.23  
 $\theta = 72.65$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.004$   
 $R^2 = 0.9981$

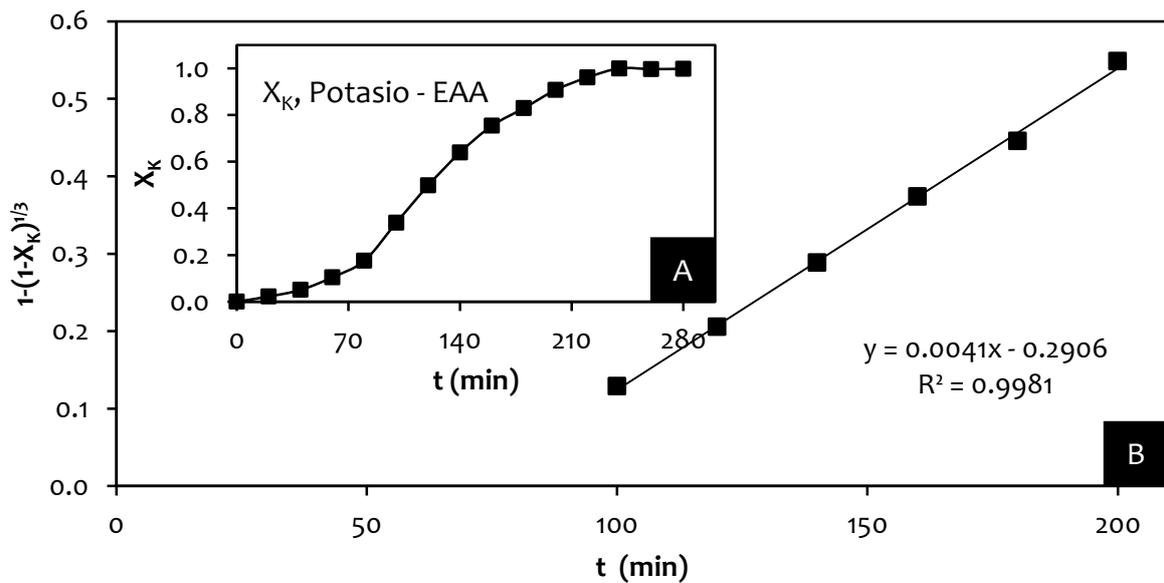


Figura 4.62 (A) Curva de descomposición,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0.6 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 27 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.56 Efecto concentración  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.6 \text{ g L}^{-1}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
30	0.046	0.015
60	0.078	0.026
90	0.136	0.047
120	0.229	0.083
150	0.380	0.145
180	0.530	0.222
210	0.650	0.296
240	0.738	0.360
270	0.832	0.448
300	0.954	0.620
330	1.000	1.000
360	0.998	0.885
390	0.995	0.841

pH = 12.15  
 $\theta = 88.13$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0024$   
 $R^2 = 0.9983$

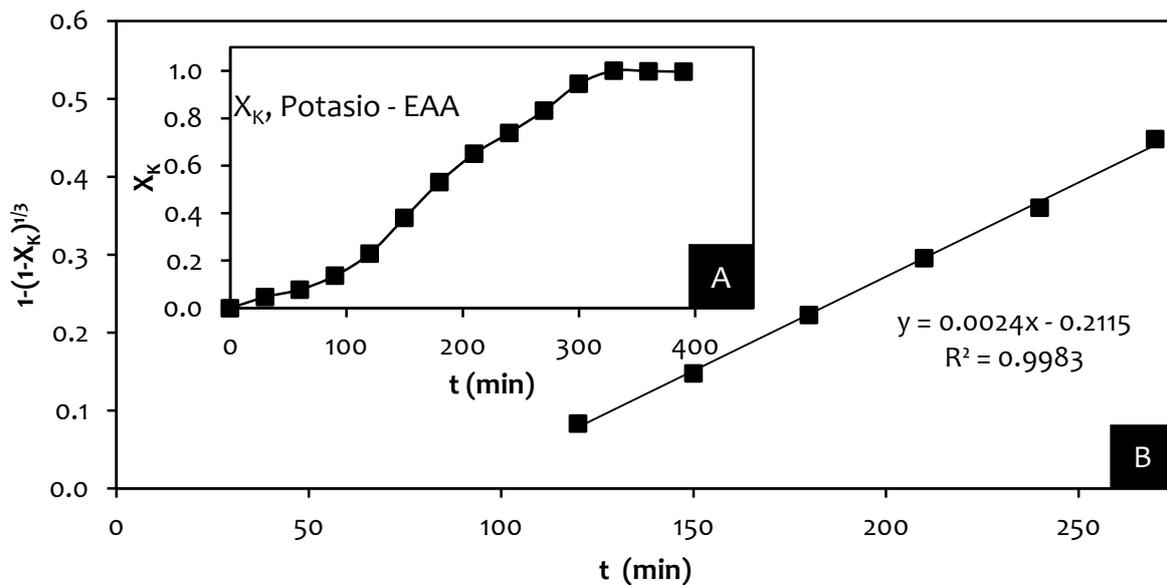


Figura 4.63 (A) Curva de descomposición,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.6 \text{ g L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.6 \text{ g L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 27 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.57 Efecto concentración  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.4 \text{ g L}^{-1}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
40	0.029	0.009
80	0.078	0.026
120	0.136	0.047
<b>160</b>	<b>0.180</b>	<b>0.064</b>
<b>200</b>	<b>0.322</b>	<b>0.121</b>
<b>240</b>	<b>0.525</b>	<b>0.220</b>
<b>280</b>	<b>0.693</b>	<b>0.326</b>
<b>320</b>	<b>0.818</b>	<b>0.433</b>
<b>360</b>	<b>0.899</b>	<b>0.536</b>
400	0.964	0.672
440	1.000	1.000
480	0.995	0.833
520	0.993	0.810
560	0.998	0.877

pH = 11.78  
 $\theta = 144.83$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0024$   
 $R^2 = 0.9929$

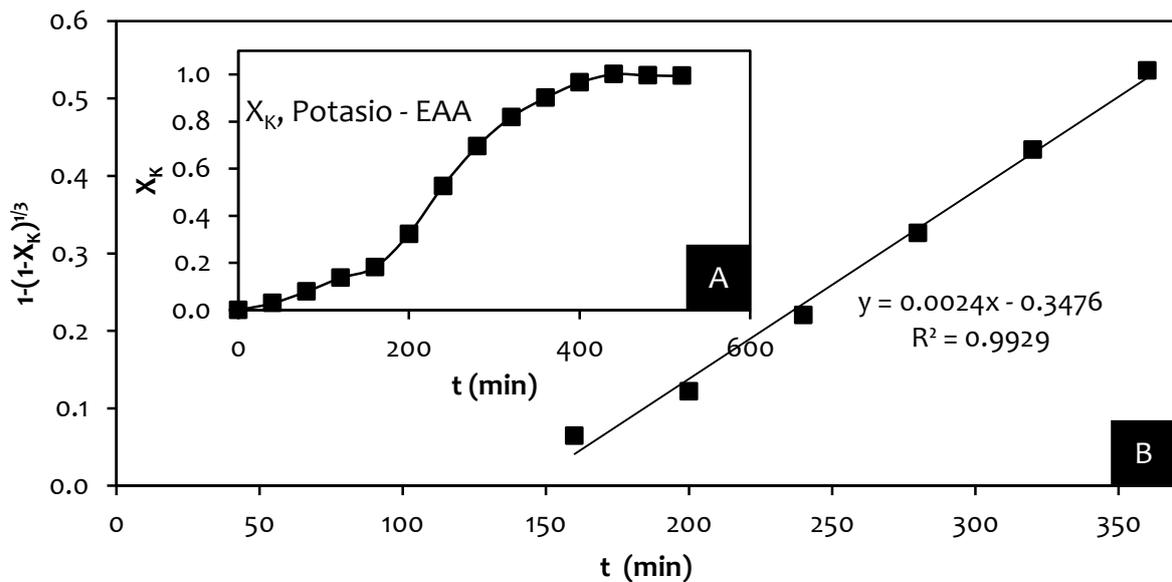


Figura 4.64 (A) Curva de descomposición,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.4 \text{ g L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.4 \text{ g L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0.2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 27 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.58 Efecto concentración  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.2 \text{ g L}^{-1}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
50	0.035	0.012
100	0.055	0.018
150	0.094	0.033
200	0.115	0.040
250	0.178	0.063
<b>300</b>	<b>0.306</b>	<b>0.114</b>
<b>350</b>	<b>0.561</b>	<b>0.240</b>
<b>400</b>	<b>0.749</b>	<b>0.369</b>
<b>450</b>	<b>0.866</b>	<b>0.489</b>
<b>500</b>	<b>0.940</b>	<b>0.609</b>
550	0.972	0.697
600	0.985	0.756
650	1.000	1.000
700	0.996	0.846

pH = 11.35	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0025$
$\theta = 250.28$	$R^2 = 0.9997$

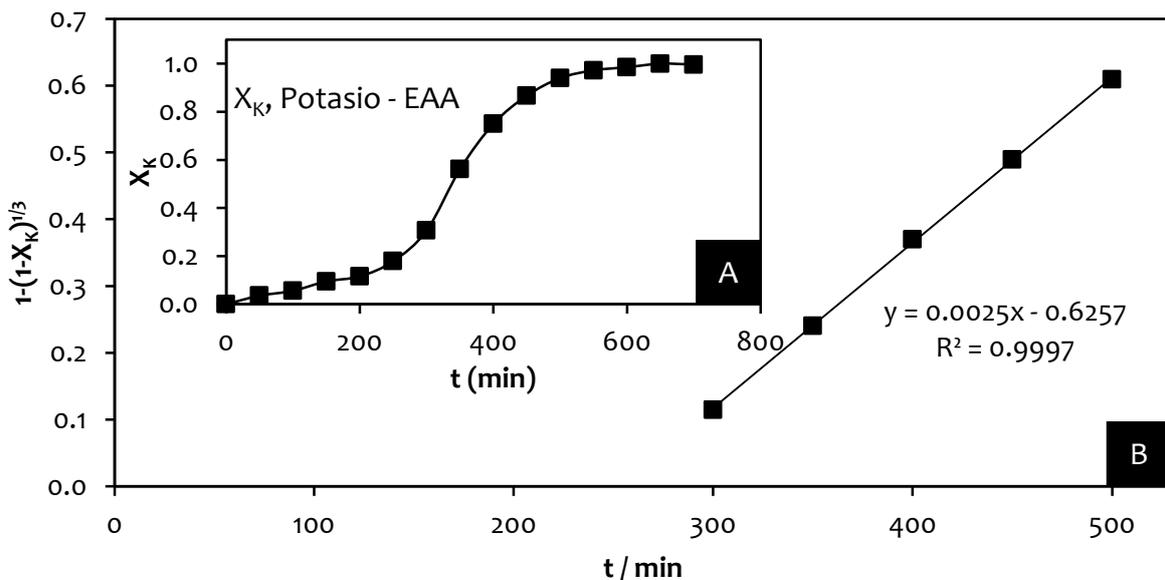


Figura 4.65 (A) Curva de descomposición,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.2 \text{ g L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0.2 \text{ g L}^{-1}$ .

#### 4.4.2 Efecto temperatura: medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas variables, manteniendo constantes la concentración de  $\text{OH}^-$ , tamaño de partícula y velocidad de agitación. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ):	30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70
Concentración $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ( $\text{g L}^{-1}$ ):	1.4
Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ):	27
Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ )	500

Los resultados del efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción de descomposición, se muestran en las siguientes gráficas y figuras.



Efecto temperatura:  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4\text{ g L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.60 Efecto temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
8	0.033	0.011
16	0.043	0.015
24	0.059	0.020
32	0.097	0.033
40	0.131	0.046
48	0.193	0.069
<b>56</b>	<b>0.360</b>	<b>0.138</b>
<b>64</b>	<b>0.580</b>	<b>0.251</b>
<b>72</b>	<b>0.725</b>	<b>0.349</b>
<b>80</b>	<b>0.834</b>	<b>0.450</b>
<b>88</b>	<b>0.895</b>	<b>0.521</b>
96	0.951	0.631
104	0.983	0.744
112	1.000	1.000
120	0.983	0.743
128	0.973	0.699

pH = 12.3  
 $\theta = 44.82$

$k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0134$   
 $R^2 = 0.9912$

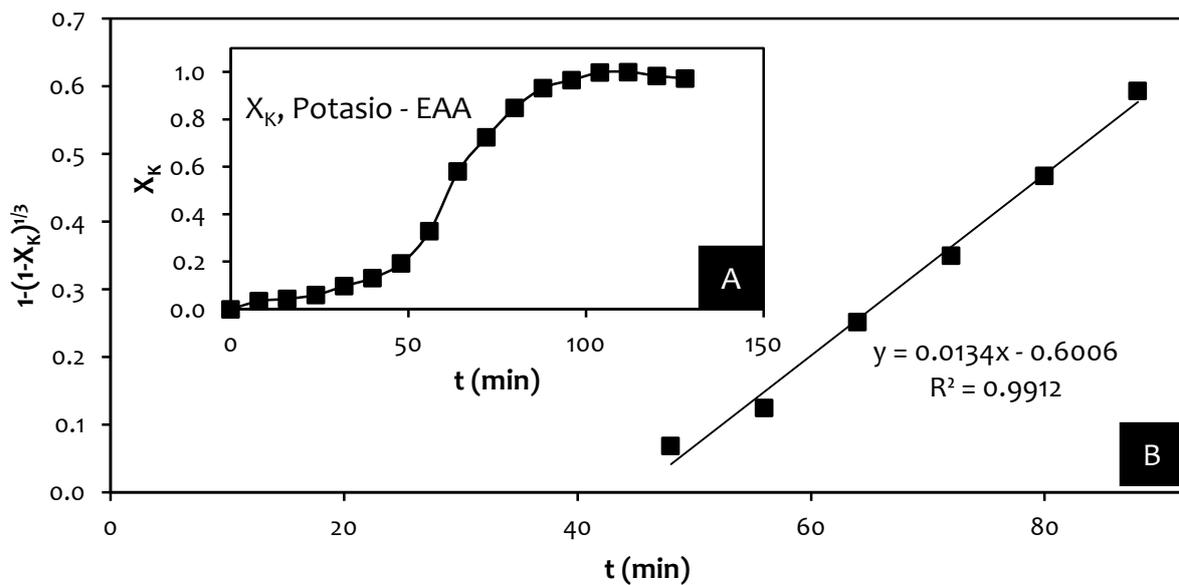


Figura 4.67 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4\text{ g L}^{-1}$   $d_o = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.61 Efecto temperatura:  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
8	0.033	0.011
16	0.043	0.015
24	0.059	0.020
32	0.097	0.033
40	0.131	0.046
48	0.193	0.069
<b>56</b>	<b>0.360</b>	<b>0.138</b>
<b>64</b>	<b>0.580</b>	<b>0.251</b>
<b>72</b>	<b>0.725</b>	<b>0.349</b>
<b>80</b>	<b>0.834</b>	<b>0.450</b>
<b>88</b>	<b>0.895</b>	<b>0.521</b>
96	0.951	0.631
104	0.983	0.744
112	1.000	1.000
120	0.983	0.743
128	0.973	0.699

pH = 12.3	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0134$
$\theta = 44.82$	$R^2 = 0.9912$

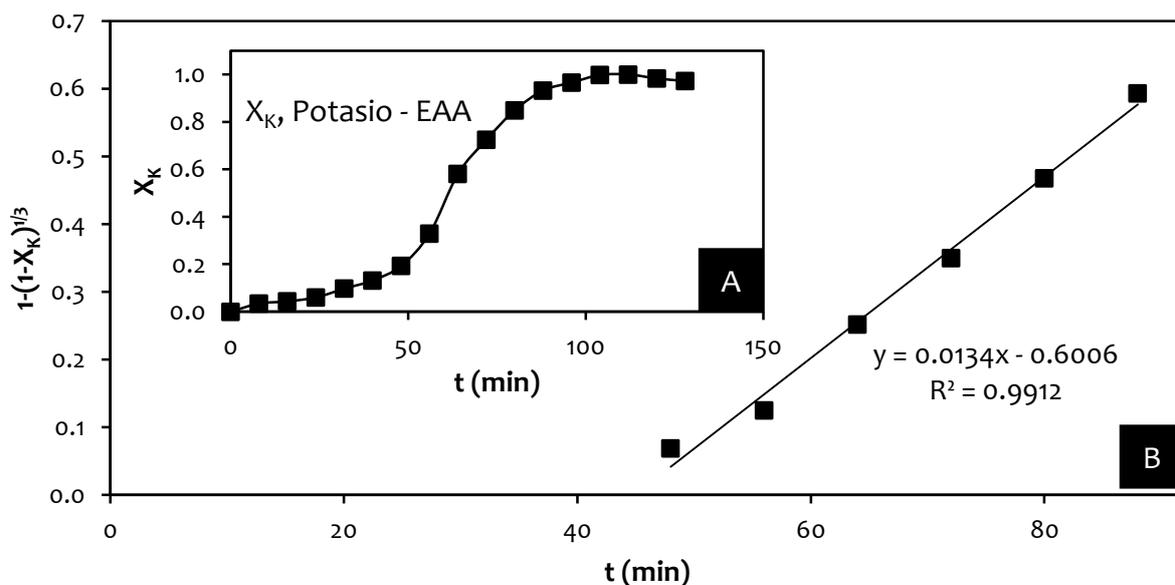


Figura 4.68 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4\text{ g L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.62 Efecto temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$t$ (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
5	0.039	0.027
10	0.057	0.044
15	0.096	0.047
20	0.176	0.045
25	0.336	0.050
30	0.641	0.062
35	0.815	0.076
40	0.913	0.099
45	0.967	0.146
50	1.000	0.237
55	0.994	0.373
60	0.979	0.473

$\text{pH} = 11.98$	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0268$
$\theta = 19.45$	$R^2 = 0.9974$

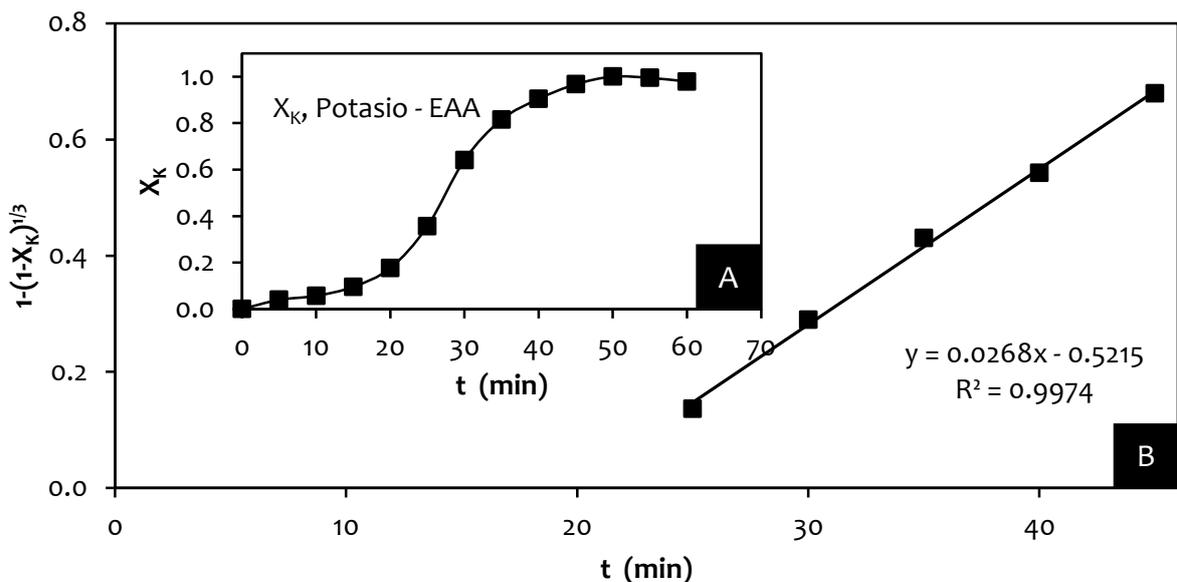


Figura 4.69 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

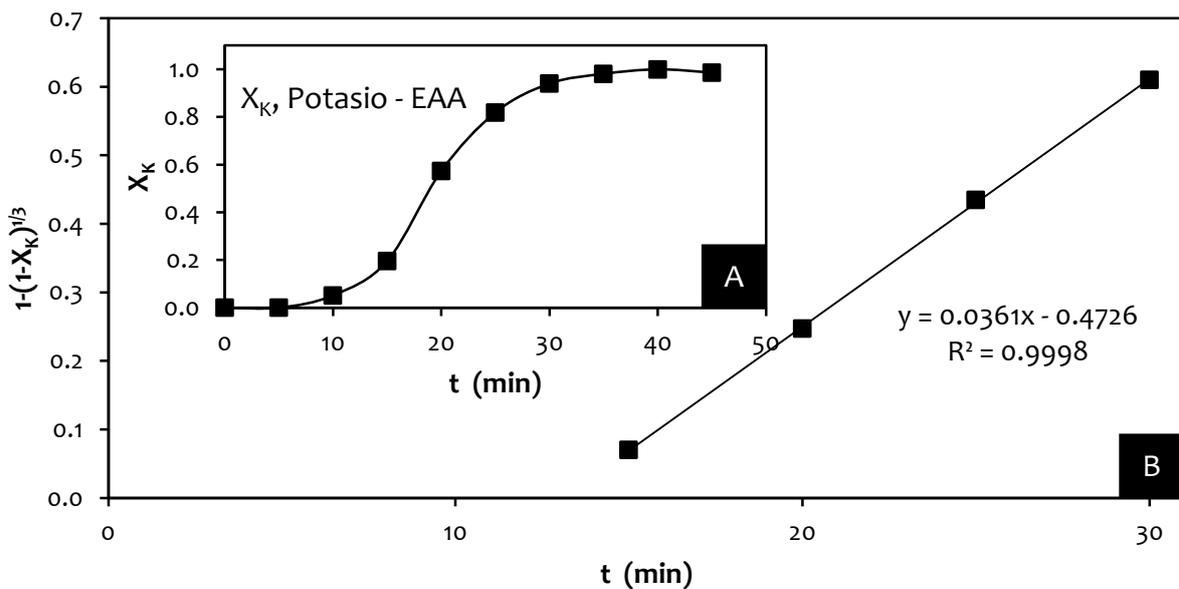
Efecto temperatura:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4\text{ g L}^{-1}$   $d_o = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.63** Efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
5	0.000	0.000
10	0.052	0.017
15	0.180	0.064
20	0.573	0.247
25	0.834	0.450
30	0.945	0.620
35	0.981	0.734
40	1.000	1.000
45	0.986	0.743

$\text{pH} = 11.85$ $\theta = 13.09$	$k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0361$ $R^2 = 0.9998$
---	--



**Figura 4.80** (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4\text{ g L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.64 Efecto temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.068	0.027
4	0.083	0.044
6	0.142	0.047
8	0.249	0.045
<b>10</b>	<b>0.357</b>	<b>0.050</b>
<b>12</b>	<b>0.520</b>	<b>0.062</b>
<b>14</b>	<b>0.697</b>	<b>0.076</b>
<b>16</b>	<b>0.828</b>	<b>0.099</b>
<b>18</b>	<b>0.932</b>	<b>0.146</b>
<b>20</b>	<b>0.970</b>	<b>0.237</b>
22	0.987	0.373
24	1.000	0.473
26	0.988	0.620
28	0.979	1.000

pH = 11.77  
 $\theta = 7.98$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0573$   
 $R^2 = 0.9937$

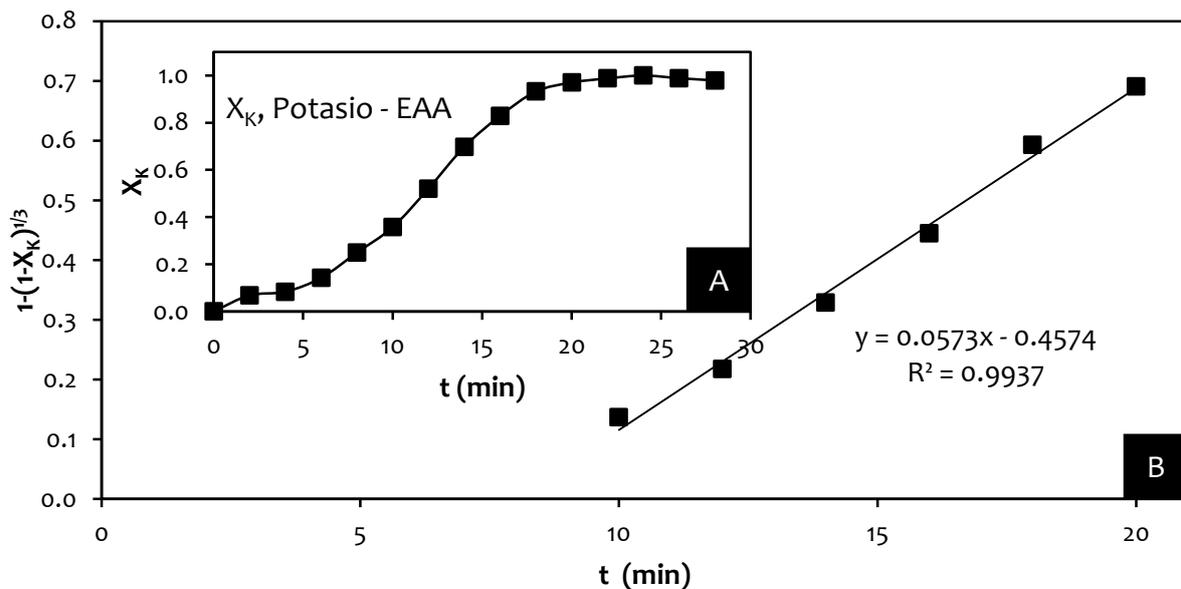


Figura 4.81 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4\text{ g L}^{-1}$   $d_o = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.65 Efecto temperatura:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.013	0.004
4	0.028	0.009
6	0.100	0.034
<b>8</b>	<b>0.232</b>	<b>0.084</b>
<b>10</b>	<b>0.528</b>	<b>0.221</b>
<b>12</b>	<b>0.744</b>	<b>0.365</b>
<b>14</b>	<b>0.924</b>	<b>0.576</b>
<b>16</b>	<b>0.974</b>	<b>0.704</b>
<b>18</b>	<b>0.998</b>	<b>0.870</b>
20	1.000	1.000
22	0.964	0.669

$\text{pH} = 11.68$	$k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0798$
$\theta = 7.11$	$R^2 = 0.9964$

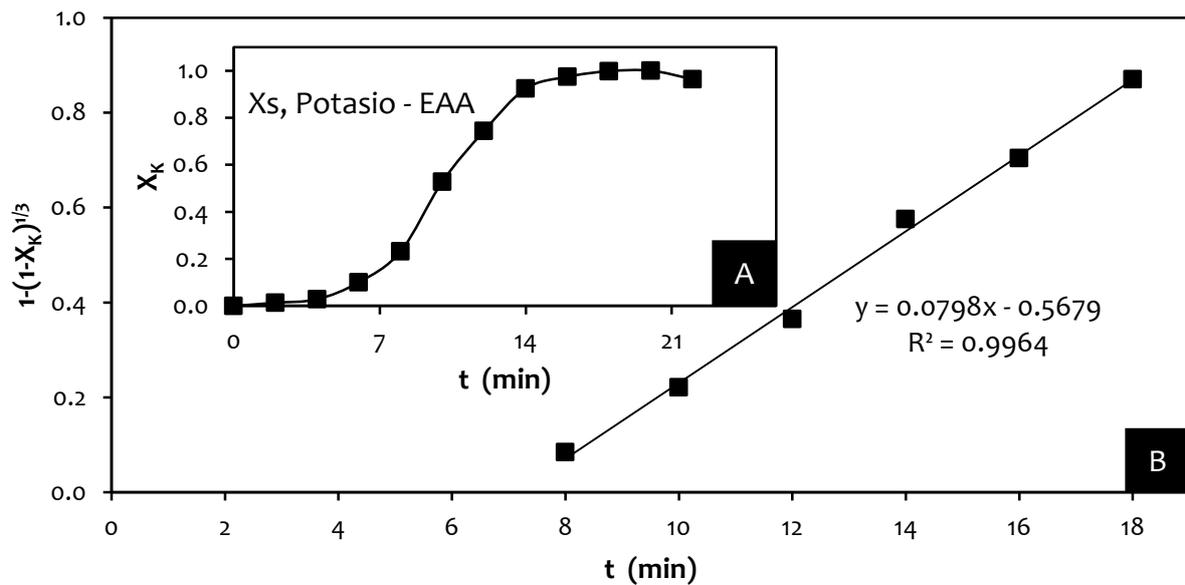


Figura 4.82 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4\text{ g L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.66 Efecto temperatura:  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.019	0.006
2	0.022	0.007
3	0.055	0.018
4	0.083	0.028
5	<b>0.160</b>	<b>0.056</b>
6	<b>0.302</b>	<b>0.113</b>
7	<b>0.472</b>	<b>0.192</b>
8	<b>0.656</b>	<b>0.299</b>
9	<b>0.763</b>	<b>0.382</b>
10	<b>0.847</b>	<b>0.466</b>
11	0.933	0.594
12	0.974	0.705
13	0.983	0.744
14	1.000	1.000
16	0.996	0.849

pH = 11.51  
 $\theta = 4.53$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0846$   
 $R^2 = 0.994$

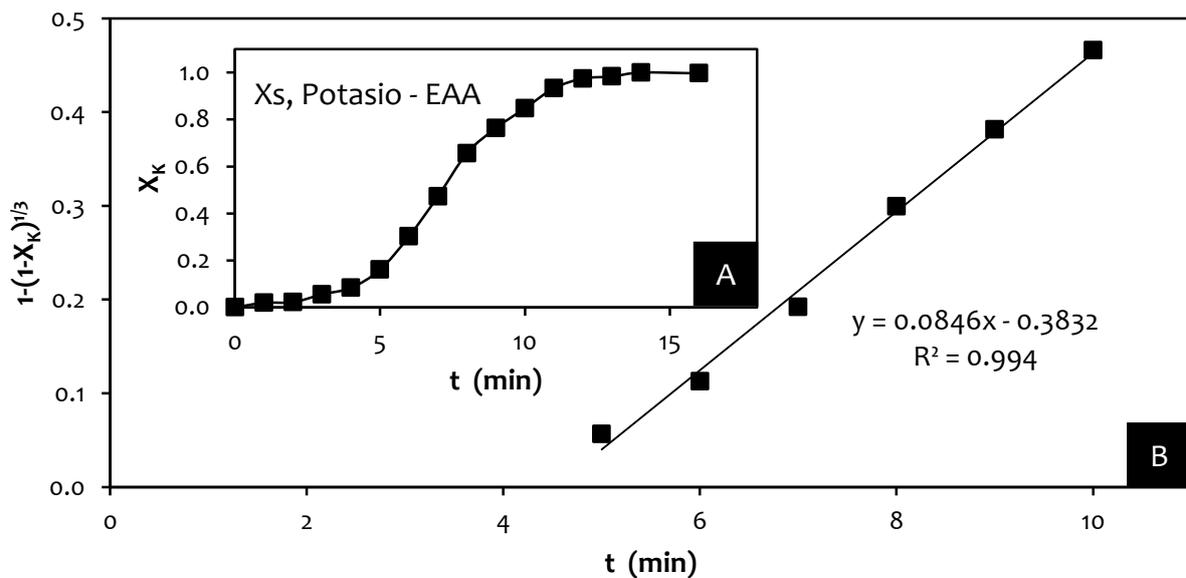


Figura 4.83 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4\text{ g L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.67 Efecto temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$t\text{ (min)}$	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.012	0.004
2	0.025	0.008
3	<b>0.106</b>	<b>0.037</b>
4	<b>0.298</b>	<b>0.111</b>
5	<b>0.508</b>	<b>0.211</b>
6	<b>0.685</b>	<b>0.319</b>
7	0.913	0.556
8	0.990	0.787
9	1.000	1.000
10	0.979	0.727

$\text{pH} = 11.4$ $\theta = 2.83$	$k_{\text{exp}}\text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.107$ $R^2 = 0.9913$
---------------------------------------	---

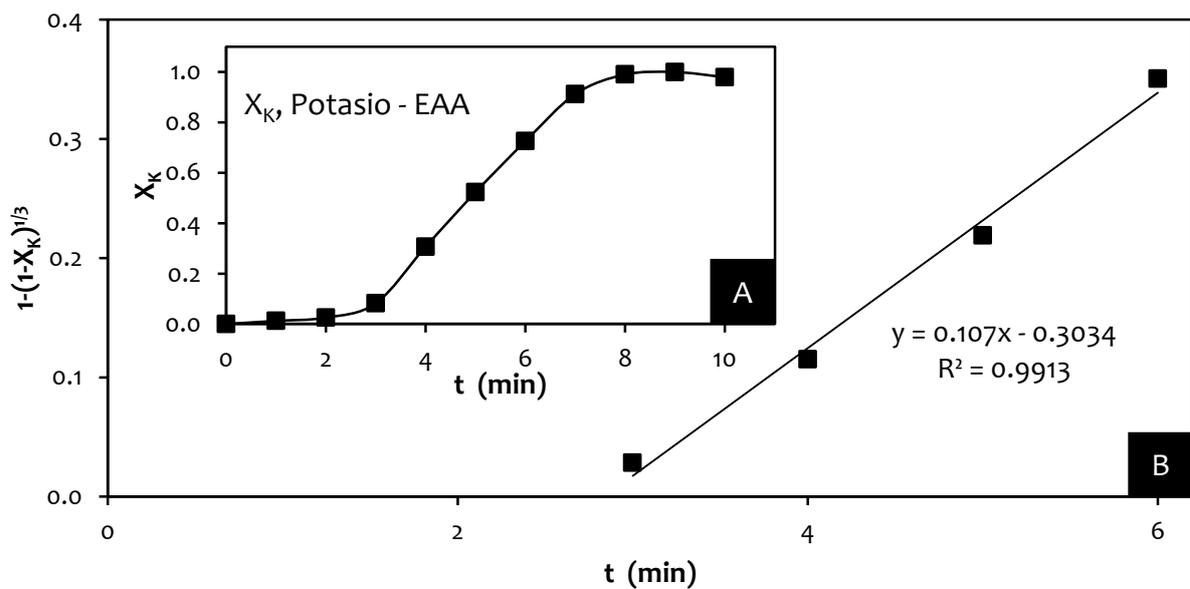


Figura 4.84 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3.3 Efecto tamaño de partícula

Se realizaron experimentos con diámetros de partículas que variaron de 25 a 75  $\mu\text{m}$ , manteniendo constantes la concentración  $\text{OH}^-$ , temperatura y velocidad de agitación. Se mantuvieron las siguientes condiciones experimentales:

Concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ( $\text{g L}^{-1}$ ):	1.4
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ):	30
Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ):	75, 53, 44, 38, 25
Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ )	500

Los resultados de la descomposición en medio NaOH se observan en las siguientes tablas y figuras.

Efecto tamaño de partícula:  $d_0 = 75 \mu\text{m}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.68 Efecto concentración  $d_0: 75 \mu\text{m}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.004	0.001
40	0.016	0.005
60	0.054	0.018
<b>80</b>	<b>0.084</b>	<b>0.028</b>
<b>100</b>	<b>0.201</b>	<b>0.072</b>
<b>120</b>	<b>0.352</b>	<b>0.135</b>
<b>140</b>	<b>0.508</b>	<b>0.211</b>
<b>160</b>	<b>0.630</b>	<b>0.282</b>
180	0.746	0.367
200	0.871	0.494
220	0.958	0.653
240	0.990	0.787
260	1.000	1.000
280	0.987	0.769

pH = 12.30	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0032$
$\theta = 75.46$	$R^2 = 0.9903$

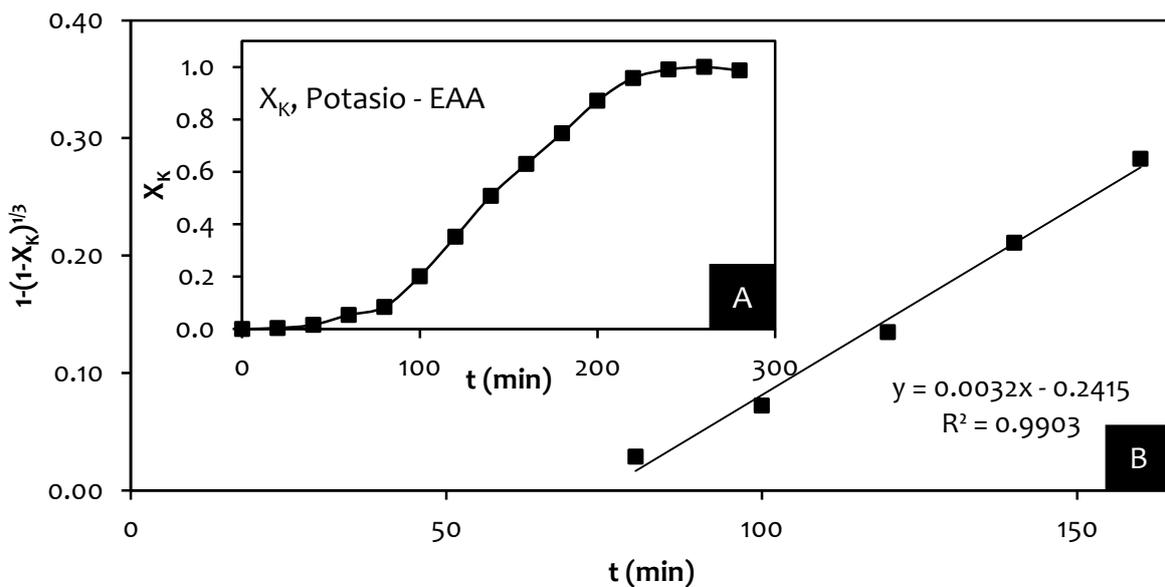


Figura 4.85 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 75 μm. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 75 μm.

Efecto tamaño de partícula:  $d_0 = 53 \mu\text{m}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.69 Efecto concentración  $d_0: 53 \mu\text{m}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
10	0.058	0.020
20	0.088	0.030
30	0.113	0.039
40	0.113	0.045
50	0.142	0.049
60	0.174	0.062
70	0.207	0.074
80	0.289	0.107
90	0.483	0.197
100	0.679	0.315
110	0.821	0.437
120	0.922	0.572
130	0.978	0.724
140	1.000	1.000
150	0.995	0.830
160	0.992	0.803

pH = 12.49  
 $\theta = 73.04$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0124$   
 $R^2 = 0.9936$

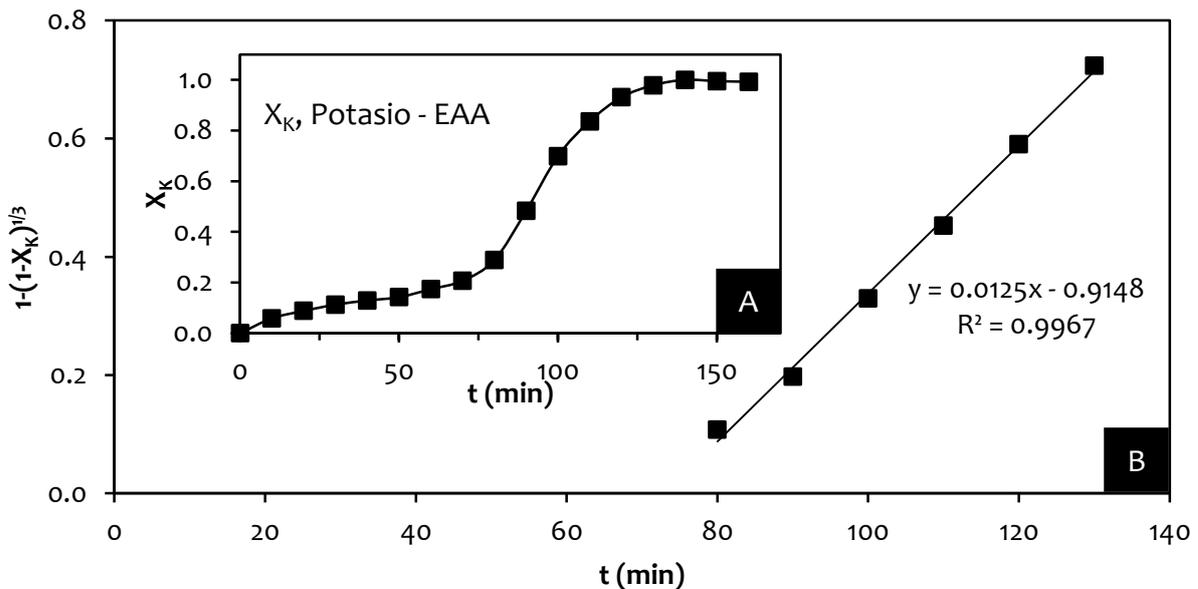


Figura 4.86 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $53 \mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), tamaño de partícula:  $53 \mu\text{m}$ .

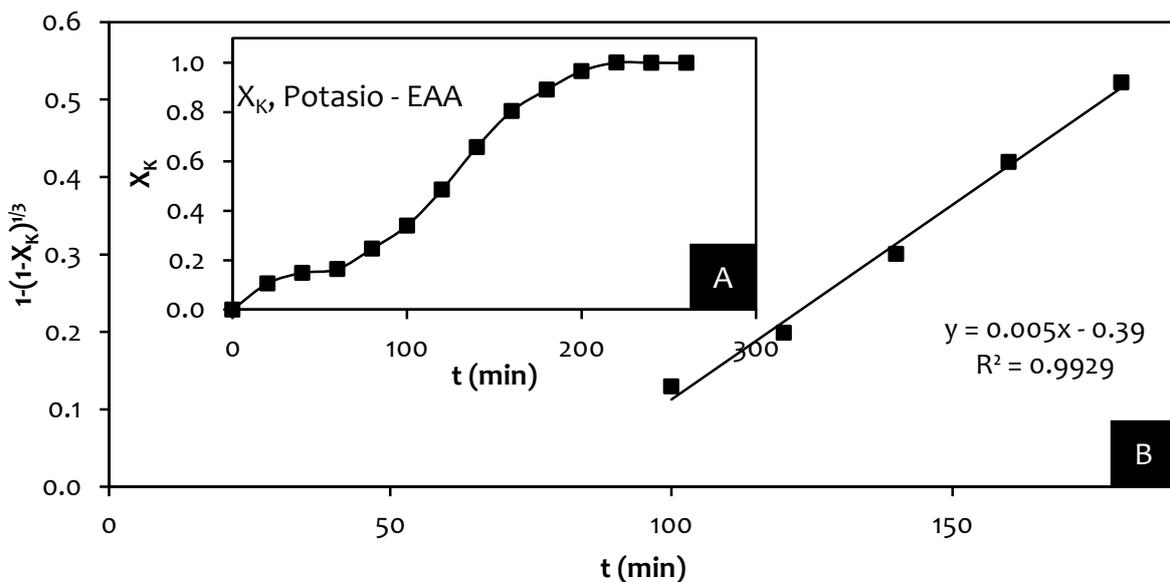
Efecto tamaño de partícula:  $d_0 = 44 \mu\text{m}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 4.70** Efecto concentración  $d_0: 44 \mu\text{m}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.105	0.036
40	0.149	0.052
60	0.163	0.058
80	0.246	0.090
<b>100</b>	<b>0.339</b>	<b>0.129</b>
<b>120</b>	<b>0.485</b>	<b>0.198</b>
<b>140</b>	<b>0.658</b>	<b>0.300</b>
<b>160</b>	<b>0.804</b>	<b>0.419</b>
<b>180</b>	<b>0.890</b>	<b>0.522</b>
200	0.965	0.675
220	1.000	1.000
240	0.999	0.917
260	0.998	0.892

pH = 12.26	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0055$
$\theta = 78$	$R^2 = 0.9929$



**Figura 4.87** (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $44 \mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico  $(1/3)$ , tamaño de partícula:  $44 \mu\text{m}$ .

Efecto tamaño de partícula:  $d_0 = 38 \mu\text{m}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.71 Efecto concentración  $d_0: 38 \mu\text{m}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.031	0.010
40	0.070	0.024
60	0.155	0.054
80	0.242	0.088
<b>100</b>	<b>0.381</b>	<b>0.148</b>
<b>120</b>	<b>0.564</b>	<b>0.242</b>
<b>140</b>	<b>0.733</b>	<b>0.357</b>
<b>160</b>	<b>0.855</b>	<b>0.474</b>
<b>180</b>	<b>0.951</b>	<b>0.634</b>
200	0.980	0.731
220	0.990	0.790
240	1.000	1.000
260	0.996	0.843
280	0.987	0.766

pH = 12.23  
 $\theta = 78.68$

$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.006$   
 $R^2 = 0.9906$

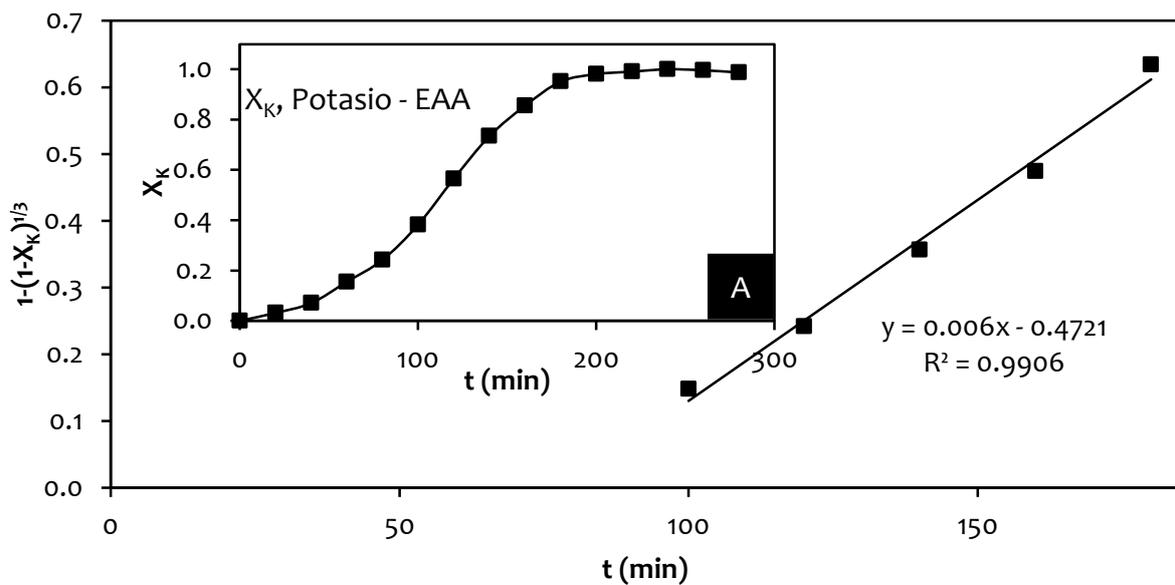


Figura 4.88 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula:  $38 \mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula:  $38 \mu\text{m}$ .

Efecto tamaño de partícula:  $d_0 = 25 \mu\text{m}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ \text{C}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

Tabla 4.72 Efecto concentración  $d_0: 25 \mu\text{m}$ .

t (min)	Fracción peso $X_K$	Modelo $1-(1-X_K)^{1/3}$
0	0.000	0.000
20	0.023	0.004
40	0.034	0.011
60	0.046	0.015
80	0.047	0.016
100	0.103	0.040
120	0.237	0.080
140	0.403	0.158
160	0.548	0.233
180	0.672	0.310
200	0.775	0.392
220	0.852	0.471
240	0.928	0.584

pH = 12.30	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) = 0.0097$
$\theta = 36.35$	$R^2 = 0.9988$

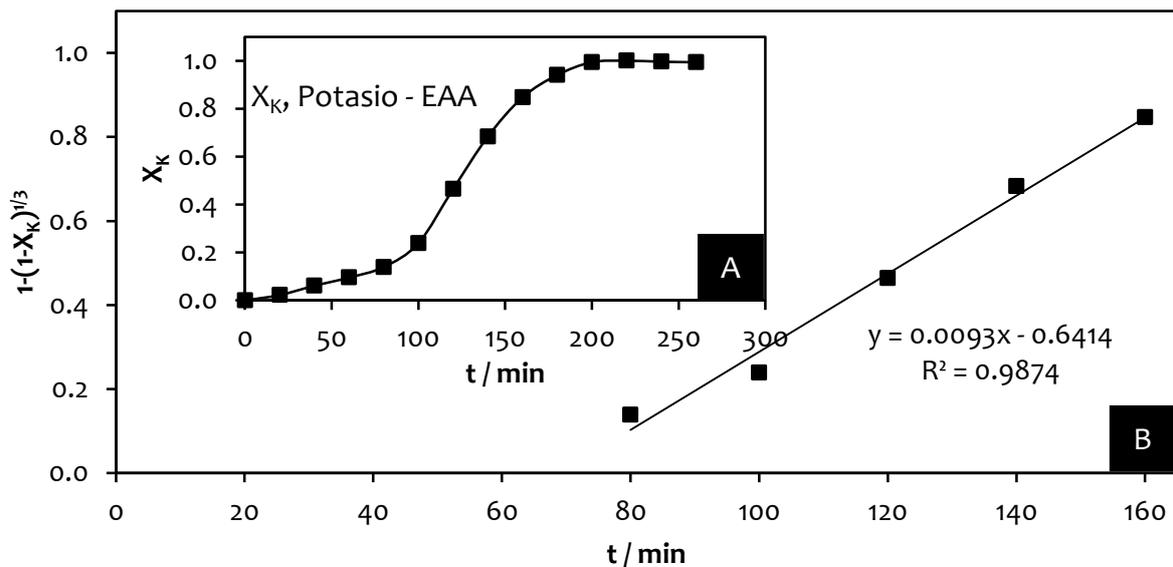


Figura 4.89 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 25 μm. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 25 μm.

#### 4.5 Experimentos de disolución en medio HCl

El estudio cinético se realizó para verificar el efecto que tienen las variables concentración, temperatura y tamaño de partícula sobre la velocidad de reacción, en medio HCl y observar su estabilidad en dicho medio. Todos los experimentos se realizaron en un volumen inicial de 0.5 L, añadiendo pequeñas cantidades de una solución concentrada, con el fin de estabilizar el pH de la solución que está reaccionando con el compuesto. Los siguientes parámetros se mantuvieron constantes en cada experimento:  $500 \text{ min}^{-1}$  de velocidad de agitación,  $0.2 \text{ g L}^{-1}$  de la solución sólida de jarosita de potasio con Cr(VI).

Para preparar cada solución de los experimentos, se utilizó HCl (37.3% de pureza).

##### 4.5.1 Efecto Concentración: medio HCl

Los experimentos se llevaron a cabo a concentraciones variables de HCl. Se realizaron dos series de experimentos: a  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . En cada una de las series se mantuvo constante la temperatura, tamaño de partícula y velocidad de agitación. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

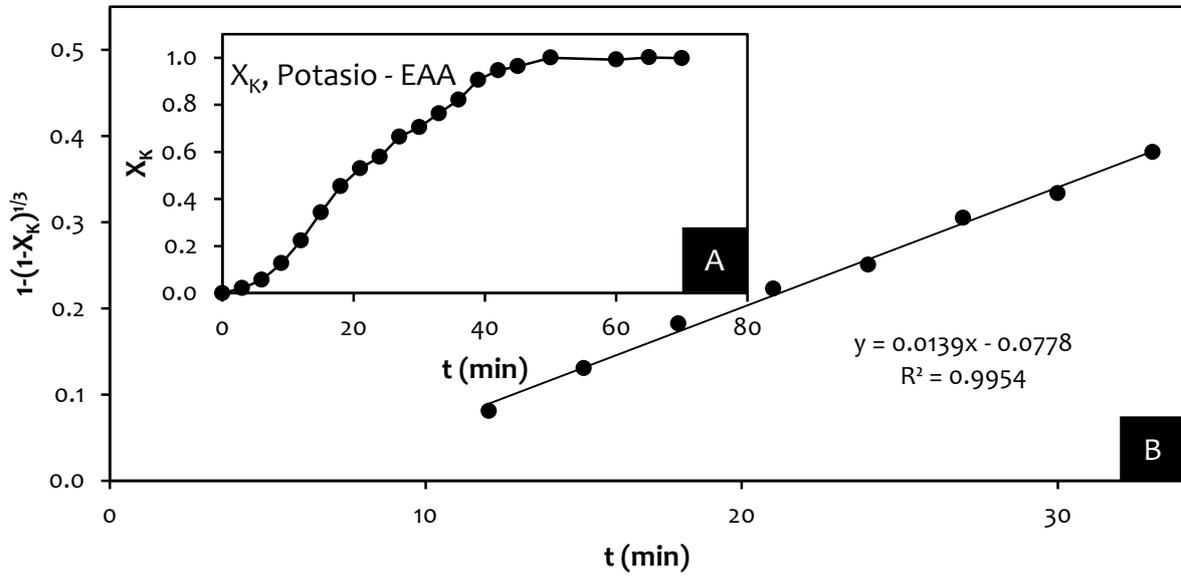
Concentración de HCl ( $\text{mol L}^{-1}$ ):	Serie 1: 0.5, 0.3, 0.1, 0.07, 0.04, 0.01 Serie 2: 0.5, 0.3, 0.1, 0.06, 0.02
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ):	Serie 1: 50 Serie 2: 30
Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ):	38
Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ )	500

Los resultados de los experimentos de disolución en medio HCl se observan en las siguientes figuras.

**4.5.1.1 Efecto concentración a temperatura constante de 50 °C en medio**

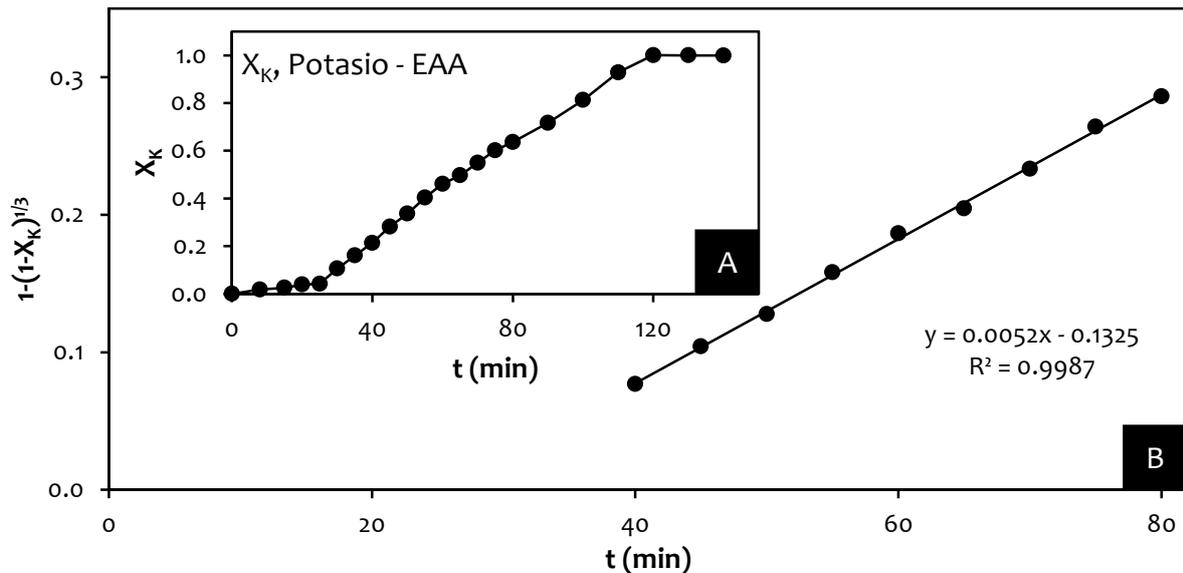
**HCl**

Efecto Concentración:  $[HCl] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ °C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.90** (A) Curva de descomposición 50 °C,  $[HCl]: 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[HCl]: 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $[HCl] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ °C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $RPM = 500 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.91** (A) Curva de descomposición 50 °C,  $[HCl]: 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[HCl]: 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

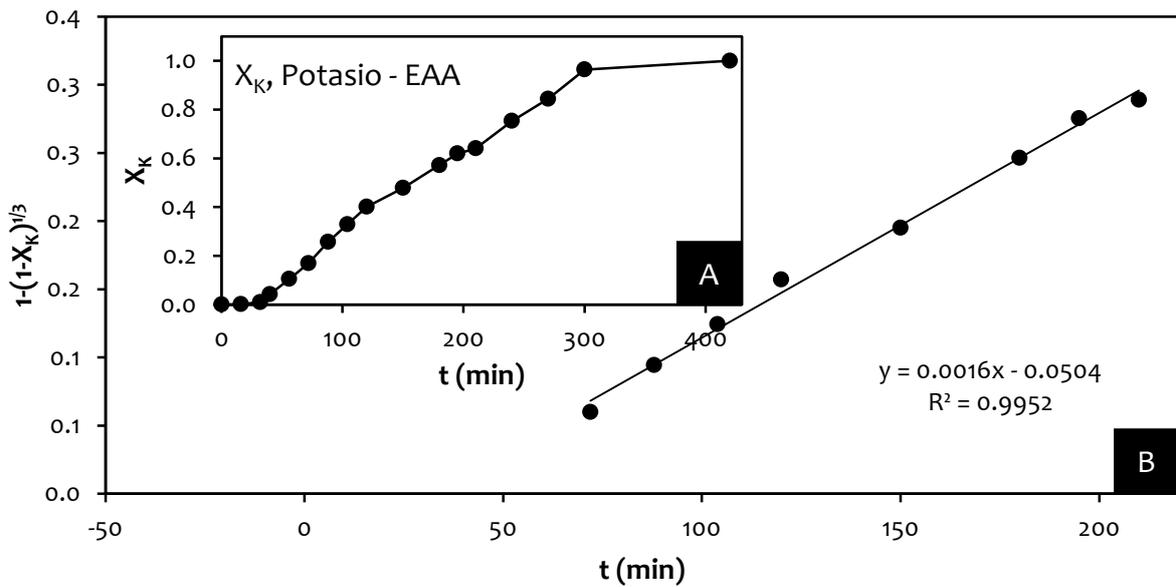


Figura 4.92 (A) Curva de descomposición  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}]$ :  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[\text{HCl}]$ :  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $[\text{HCl}] = 0.07 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

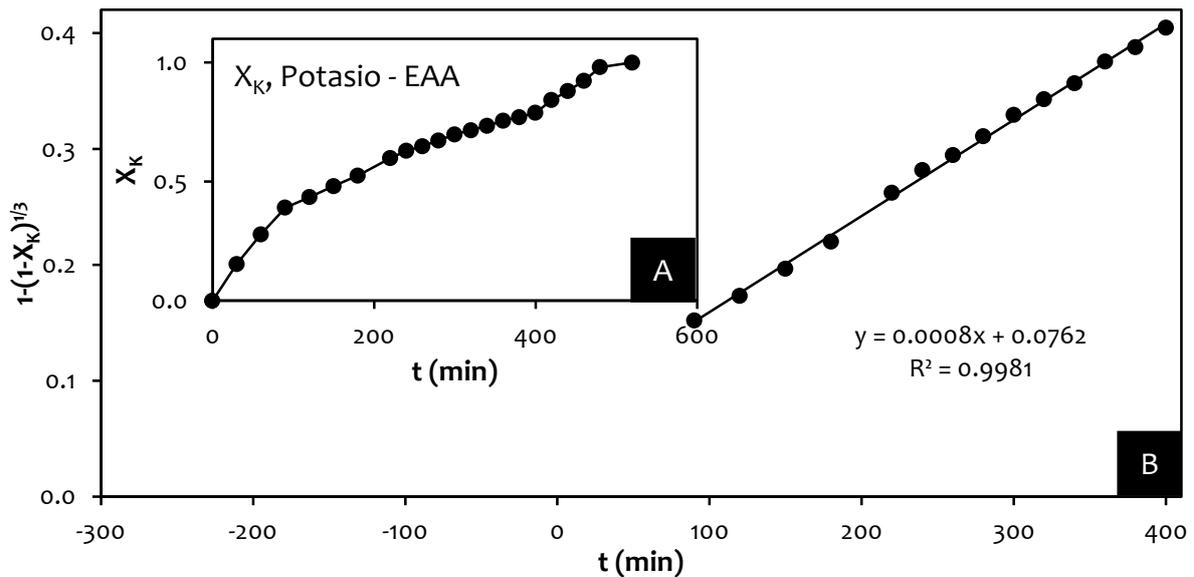


Figura 4.93 (A) Curva de descomposición  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}]$ :  $0.07 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[\text{HCl}]$ :  $0.07 \text{ mol L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $[HCl] = 0.04 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

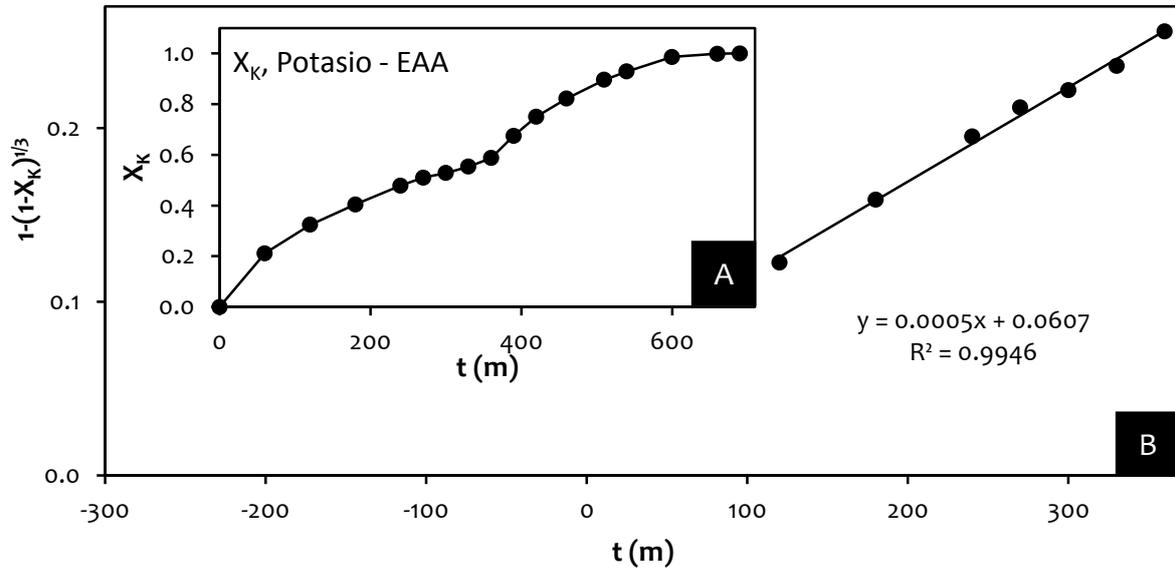


Figura 4.94 (A) Curva de descomposición  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[HCl]: 0.04 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[HCl]: 0.04 \text{ mol L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $[HCl] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

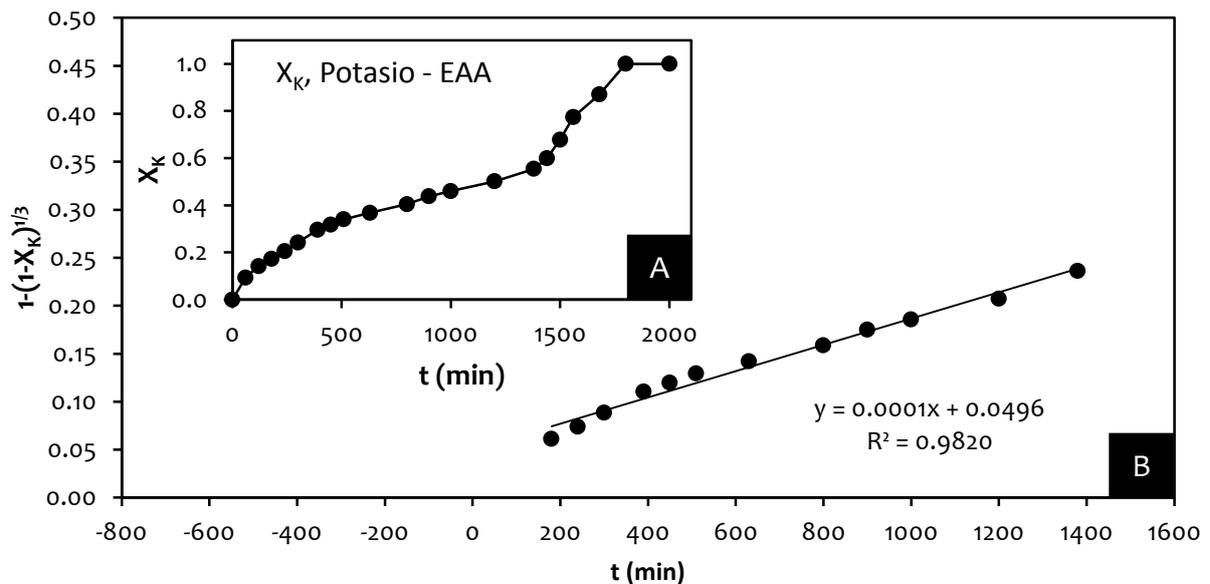
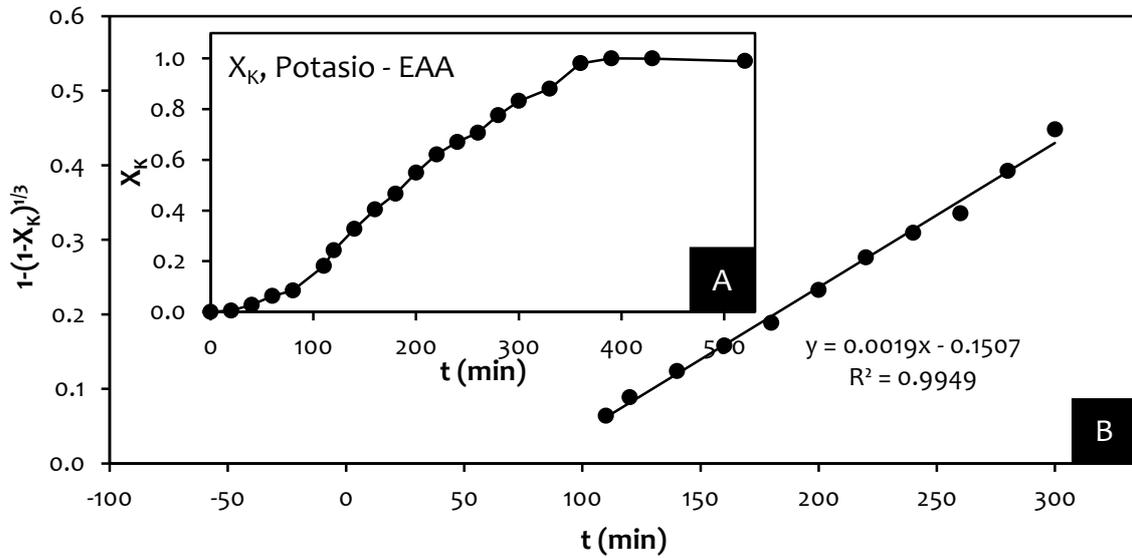


Figura 4.95 (A) Curva de descomposición  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[HCl]: 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[HCl]: 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ .

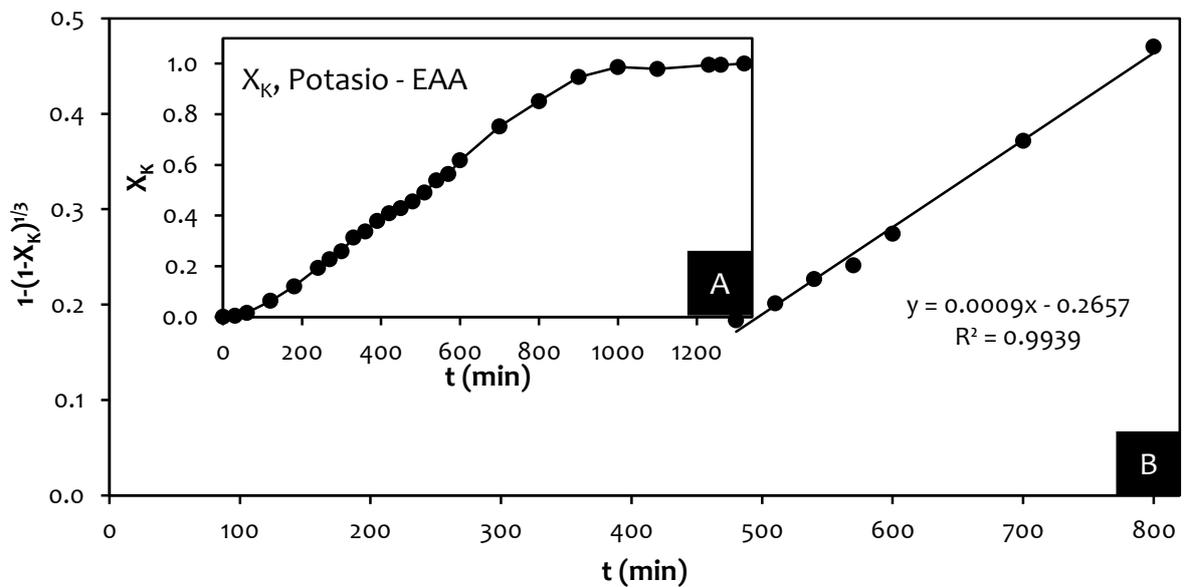
## 4.5.1.1 Efecto concentración a temperatura constante, 30 °C en medio HCl

Efecto Concentración:  $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.96** (A) Curva de descomposición 30 °C,  $[\text{HCl}]$ : 0.5 mol L<sup>-1</sup>. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[\text{HCl}]$ : 0.5 mol L<sup>-1</sup>.

Efecto Concentración:  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.97** (A) Curva de descomposición 30 °C,  $[\text{HCl}]$ : 0.3 mol L<sup>-1</sup>. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[\text{HCl}]$ : 0.3 mol L<sup>-1</sup>.

Efecto Concentración:  $[HCl] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

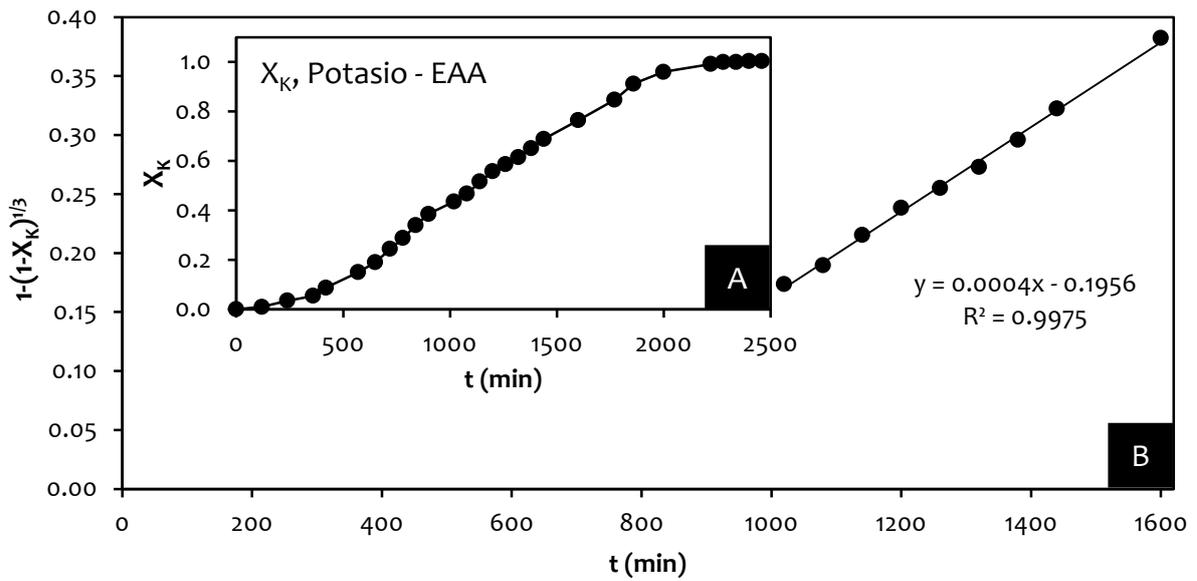


Figura 4.98 (A) Curva de descomposición  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[HCl]: 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[HCl]: 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $[HCl] = 0.06 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

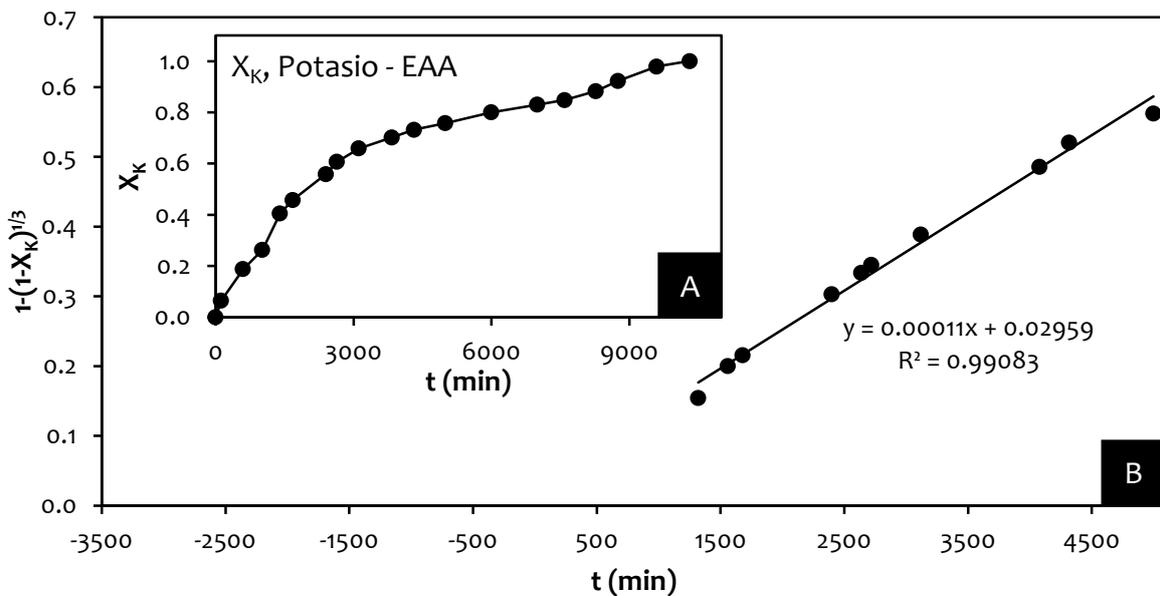
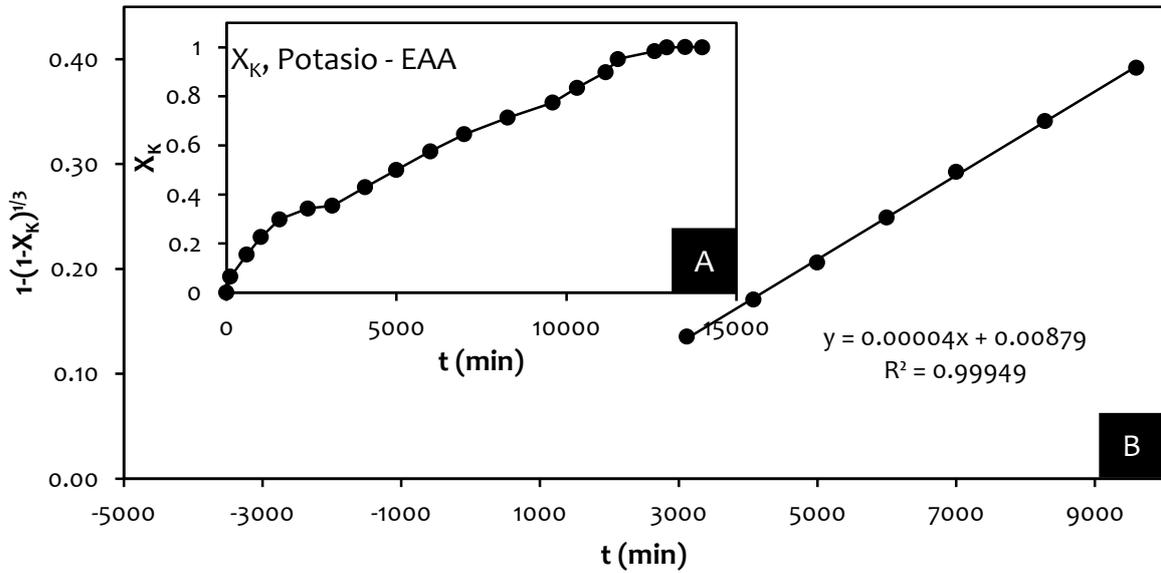


Figura 4.99 (A) Curva de descomposición  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[HCl]: 0.06 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[HCl]: 0.06 \text{ mol L}^{-1}$ .

Efecto Concentración:  $[\text{HCl}] = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.100** (A) Curva de descomposición  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico,  $[\text{HCl}] = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.5.2 Efecto temperatura: medio HCl

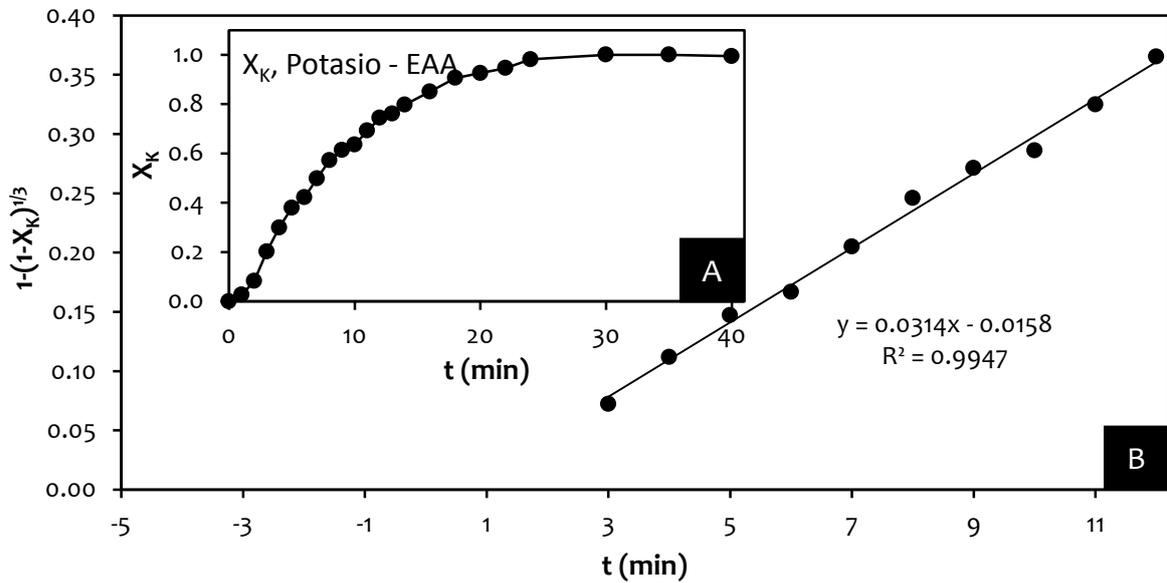
Los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas variables. Se mantuvieron constantes la concentración de HCl en dos series de experimentos, así como el tamaño de partícula y velocidad de agitación. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Temperatura (°C):	Serie 1: 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 80 Serie 2: 30, 40, 50, 60, 70, 80
Concentración HCl (g L <sup>-1</sup> ):	Serie 1: 0.3 Serie 2: 0.5
Tamaño de partícula (µm):	38
Velocidad de agitación (min <sup>-1</sup> )	500

Los resultados del efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción de los experimentos de disolución, se muestran en las siguientes figuras.

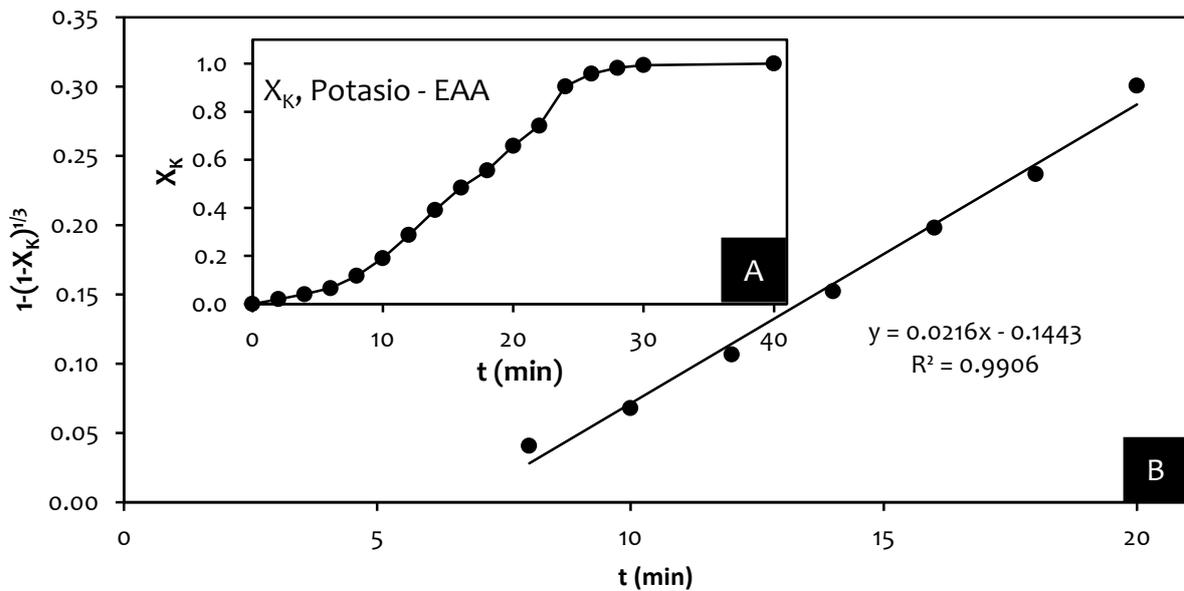
#### 4.5.2.1 Experimentos del efecto temperatura a concentración constante de $0.3 \text{ mol L}^{-1}$

Efecto temperatura:  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .



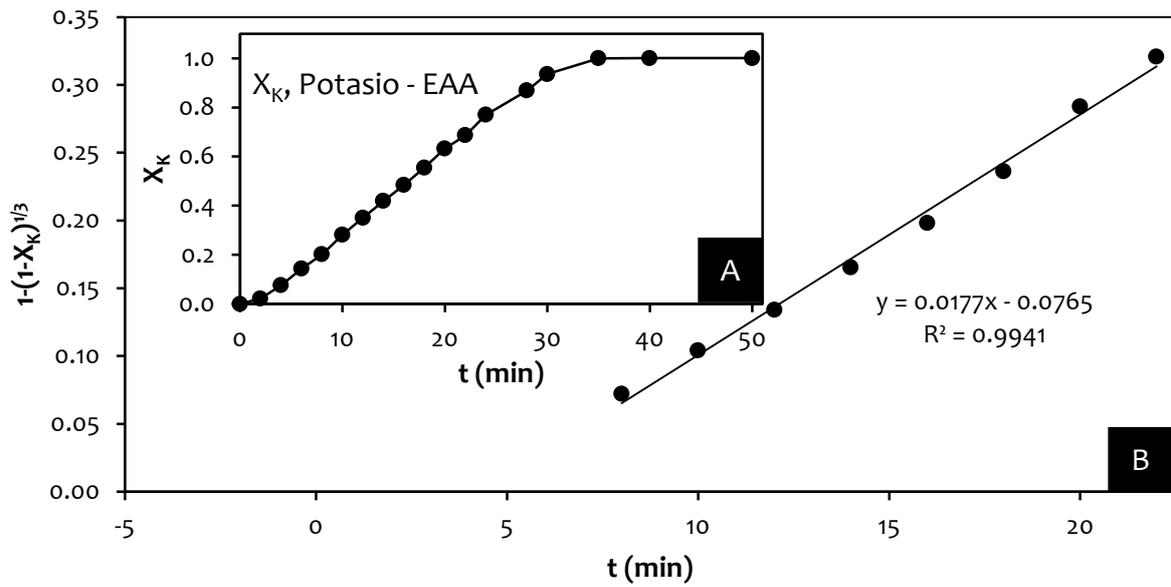
**Figura 4.101** (A) Curva de descomposición a  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .



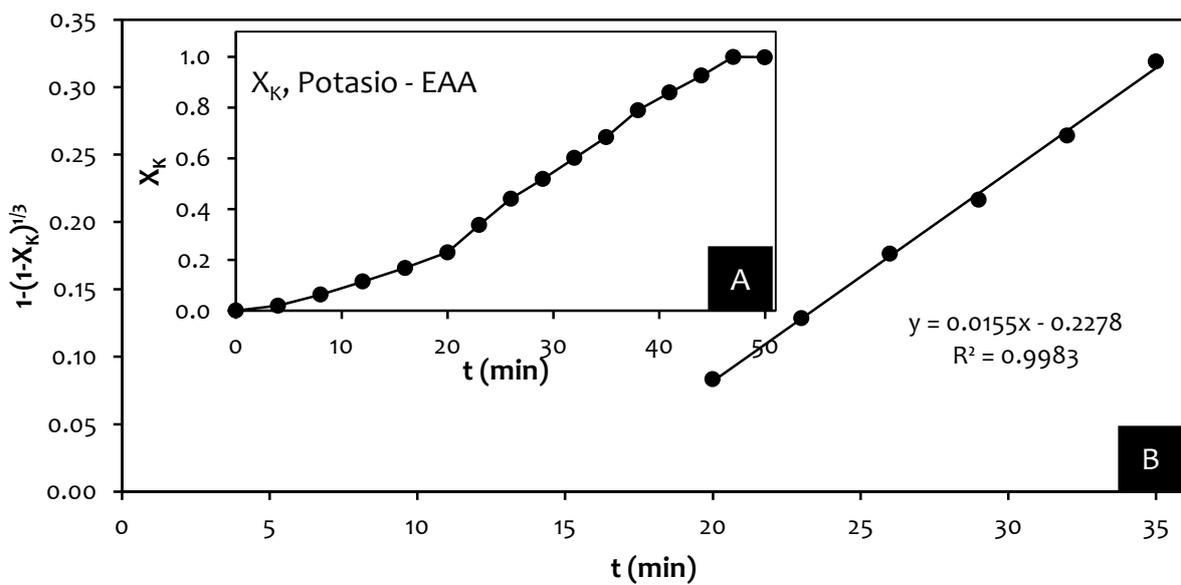
**Figura 4.102** (A) Curva de descomposición a  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



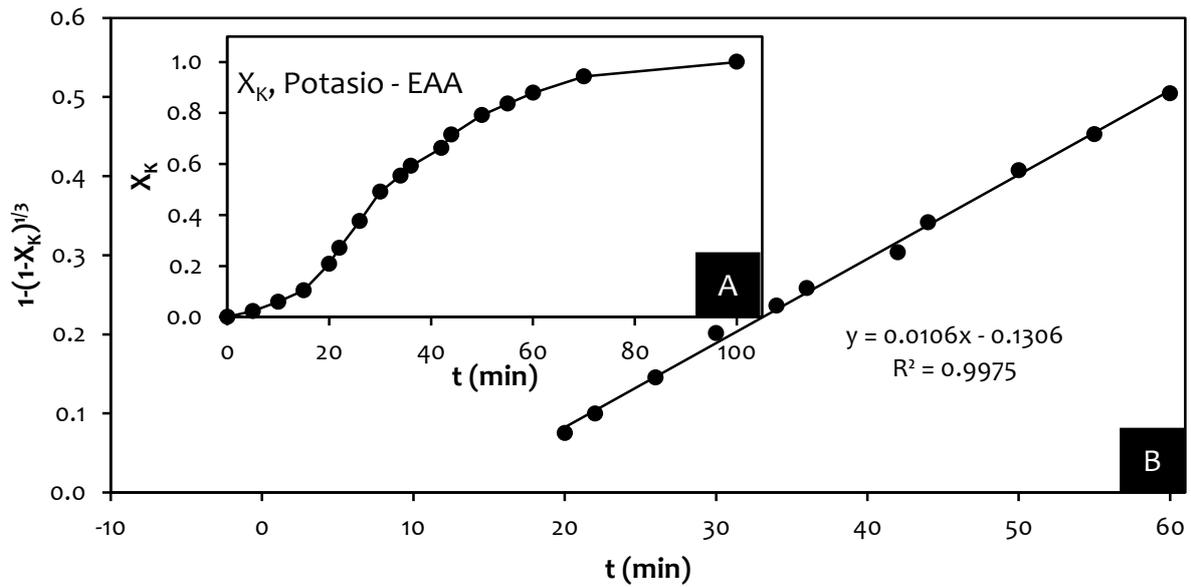
**Figura 4.103** (A) Curva de descomposición a  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $65\text{ }^\circ\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



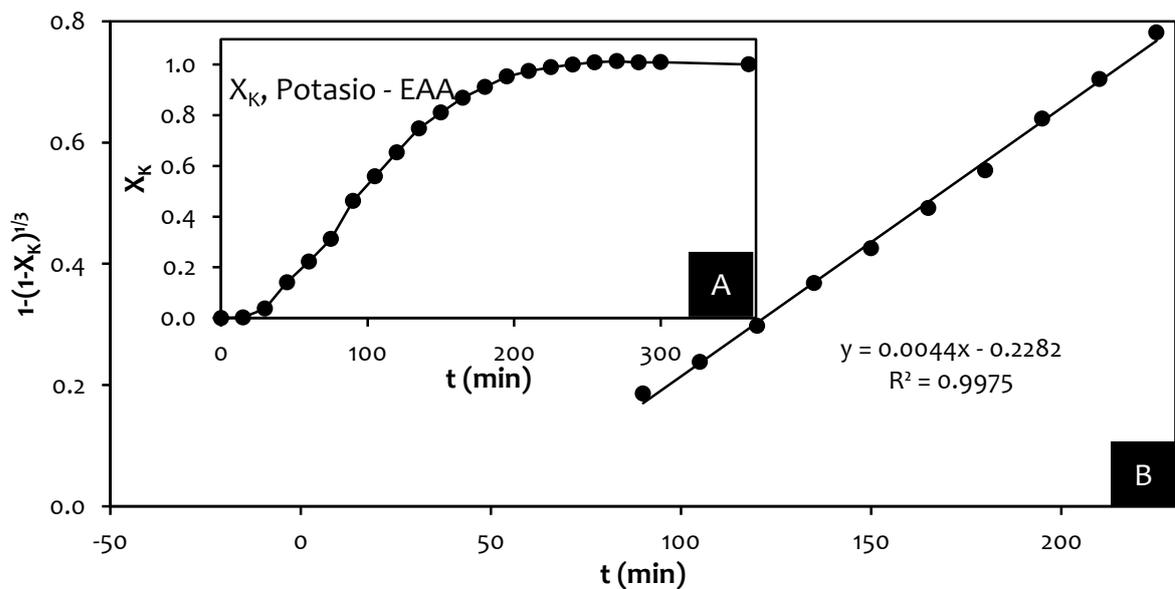
**Figura 4.104** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



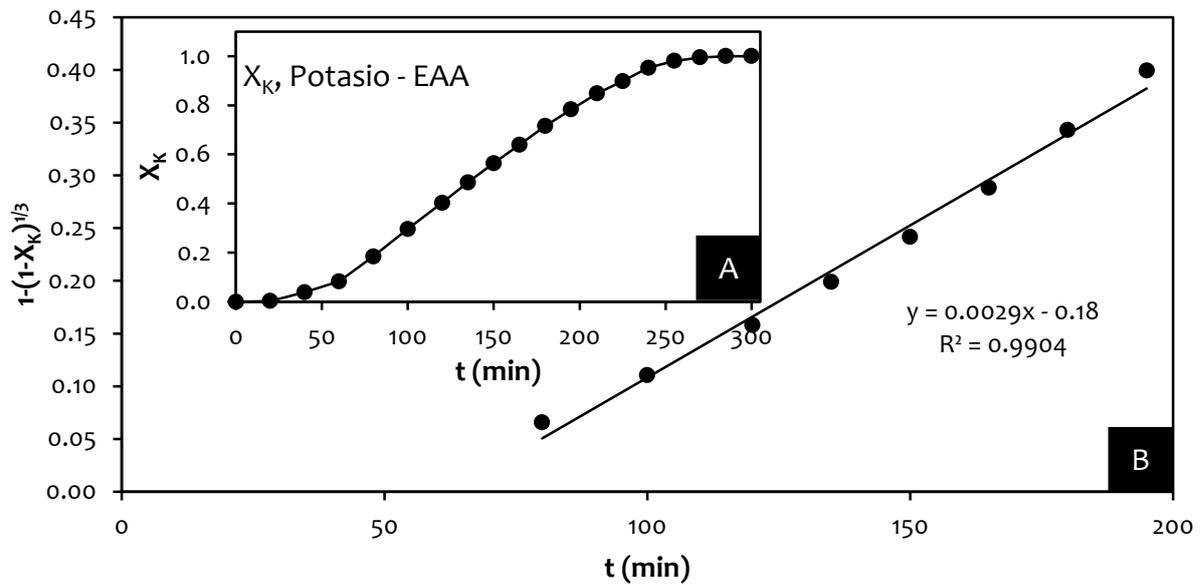
**Figura 4.105** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



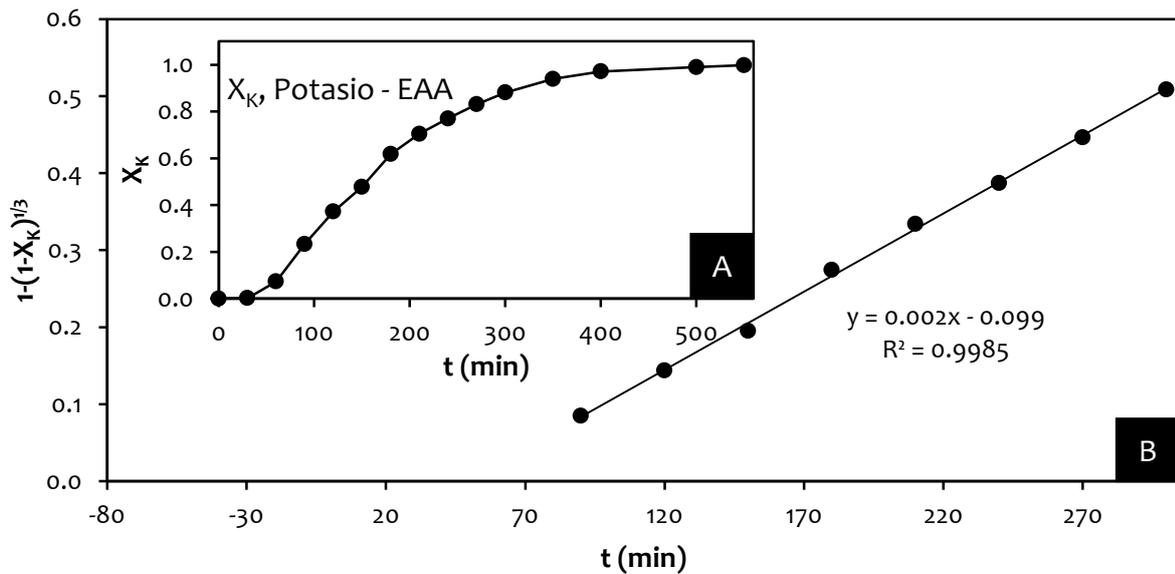
**Figura 4.106** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



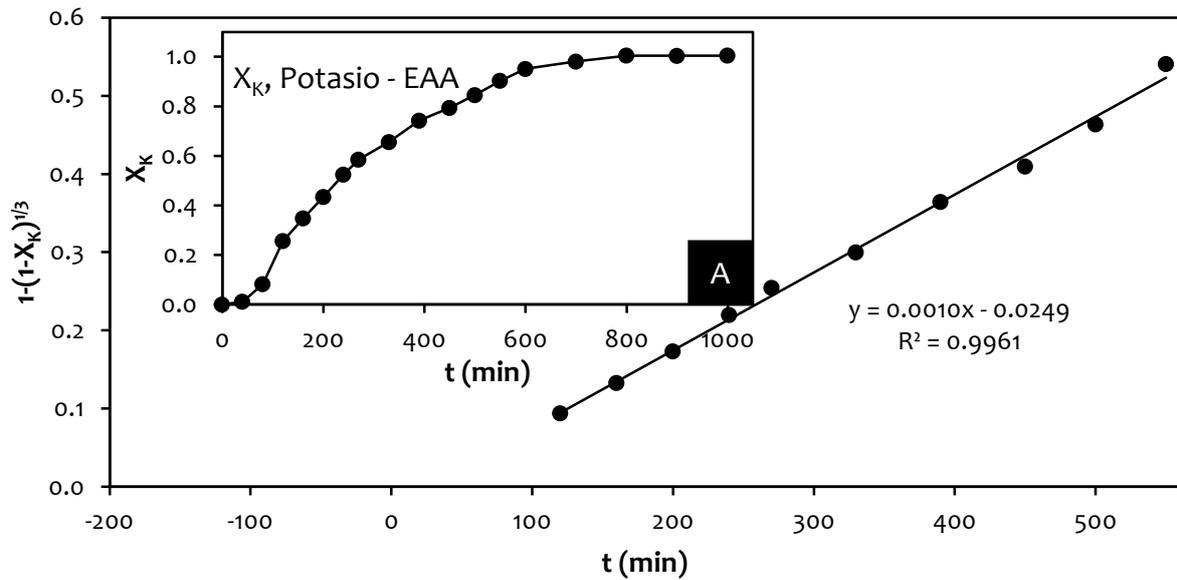
**Figura 4.107** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



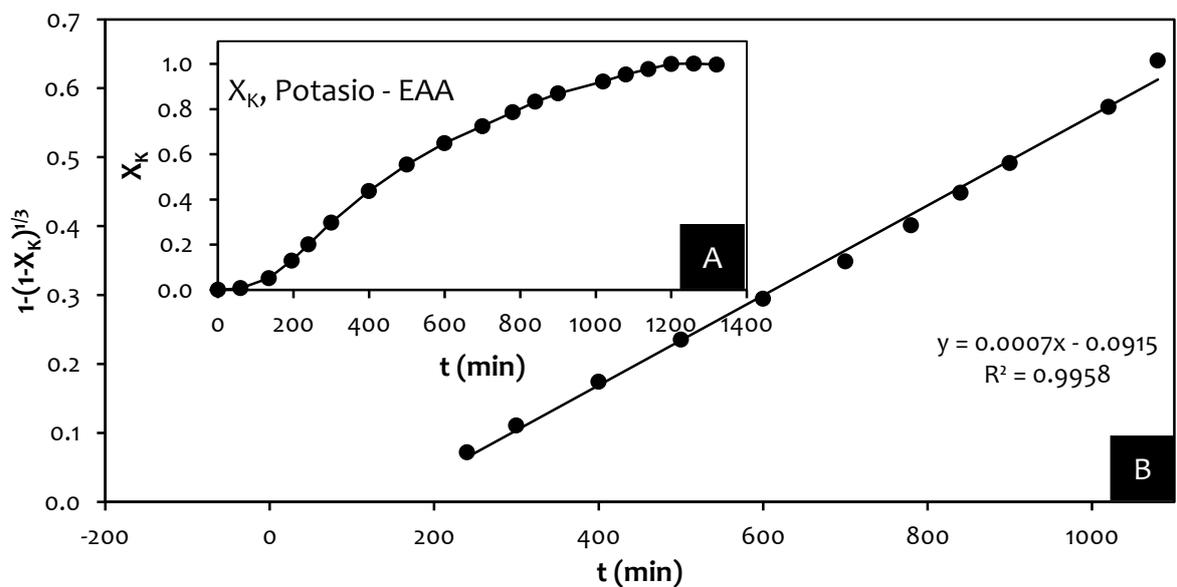
**Figura 4.108** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



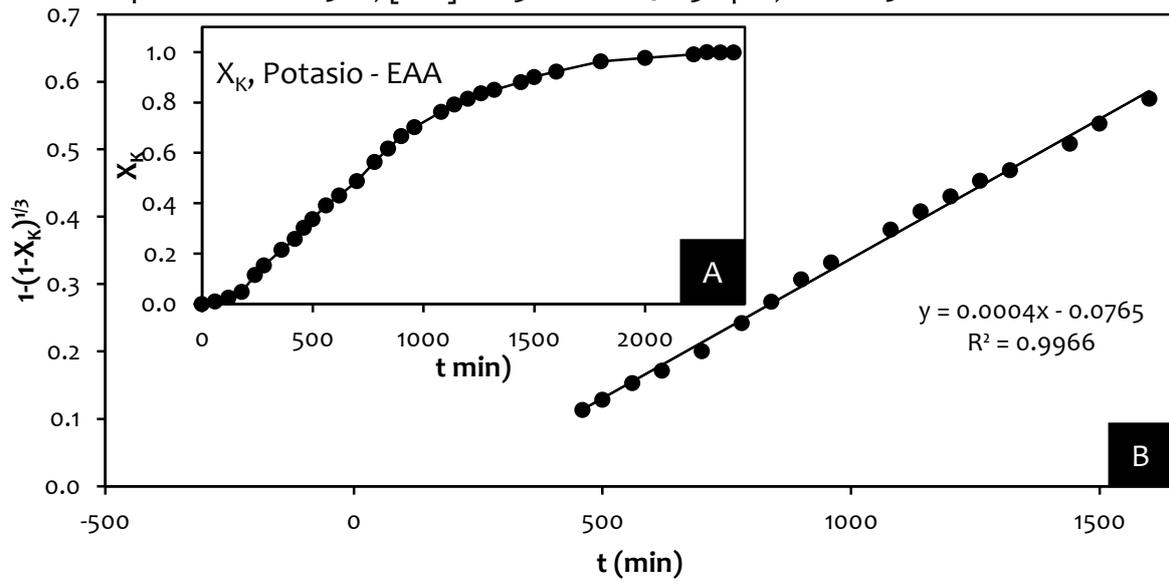
**Figura 4.109** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.110** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.111** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

4.5.2.2 Efecto temperatura a concentración constante de 0.5 mol L<sup>-1</sup>

Efecto temperatura: T = 80 °C, [HCl] = 0.5 mol L<sup>-1</sup> d<sub>0</sub> = 38 μm, RPM = 500 min<sup>-1</sup>.

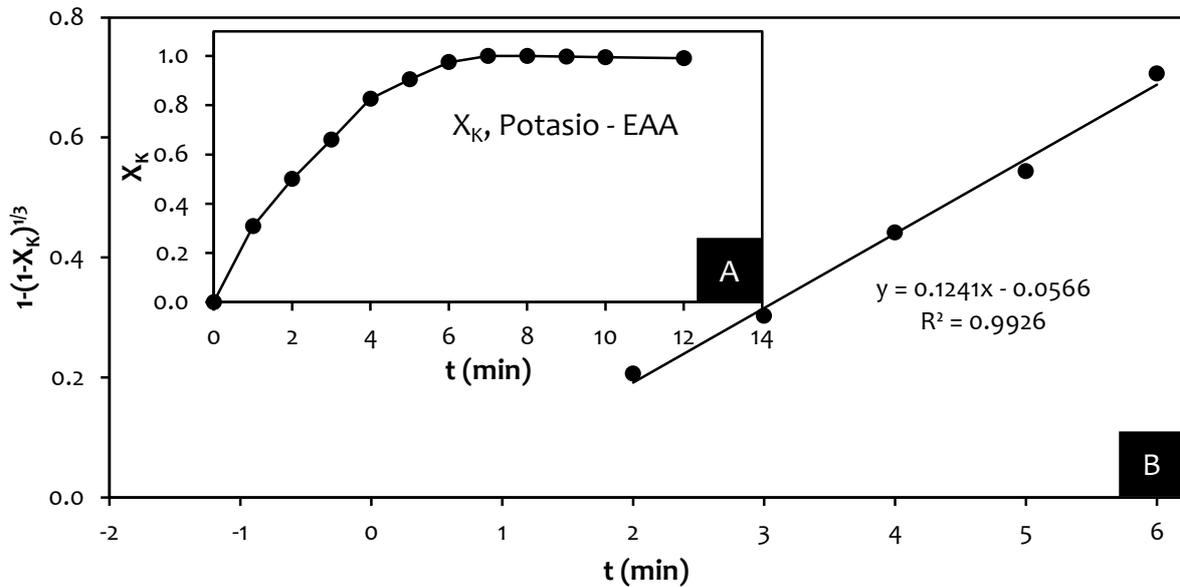


Figura 4.112 (A) Curva de descomposición a  $[H_3O^+] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 80 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 80 °C.

Efecto temperatura: T = 70 °C, [HCl] = 0.5 mol L<sup>-1</sup> d<sub>0</sub> = 38 μm, RPM = 500 min<sup>-1</sup>.

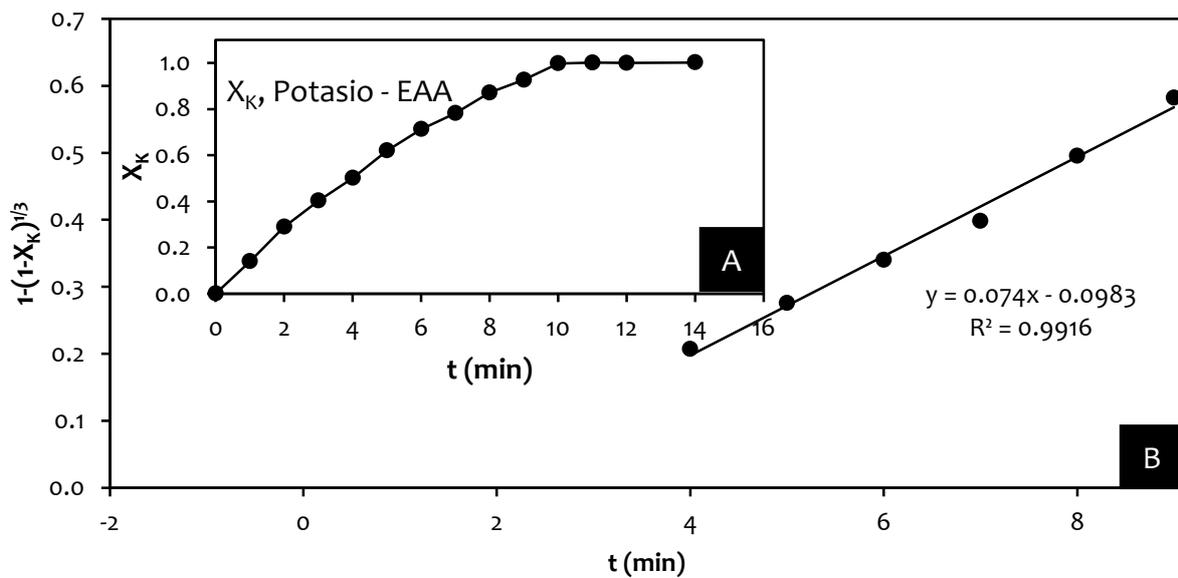
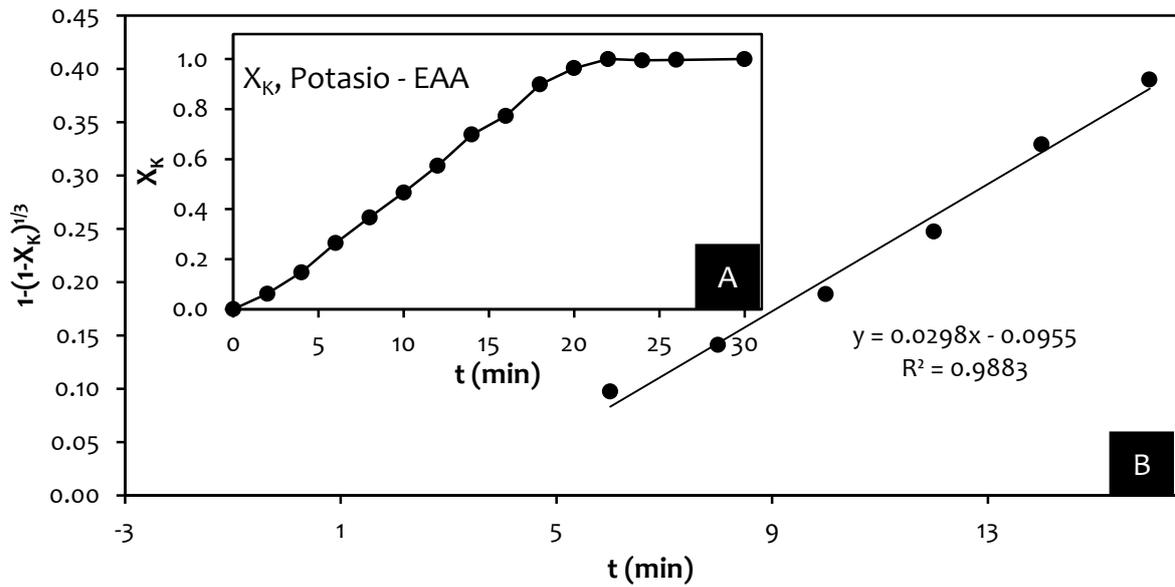


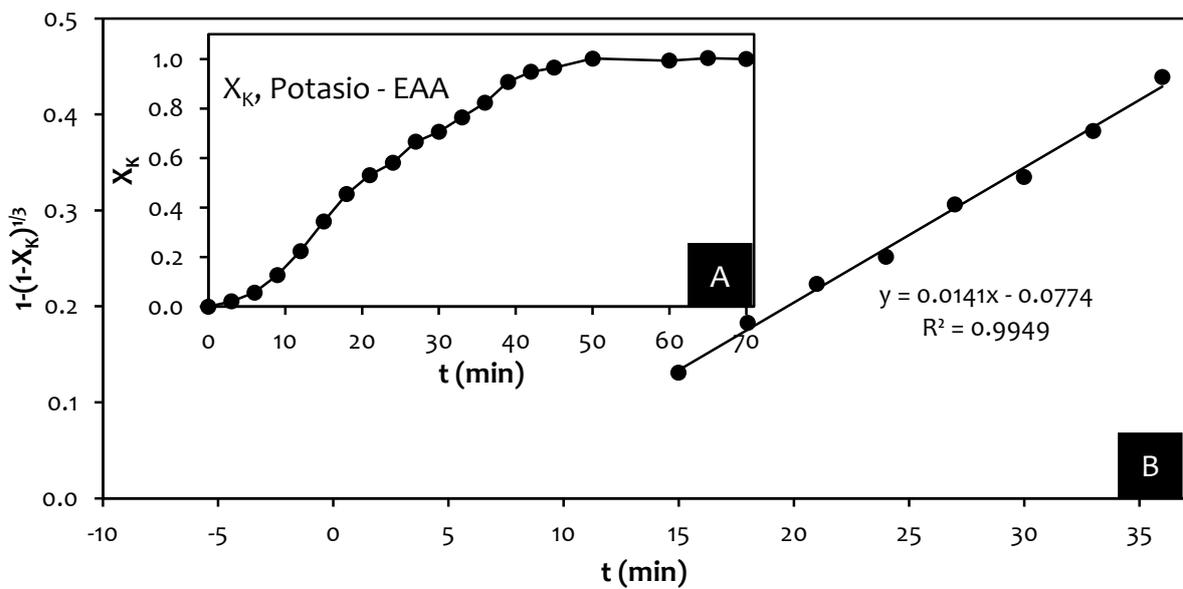
Figura 4.113 (A) Curva de descomposición a  $[H_3O^+] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura: 70 °C. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura: 70 °C.

Efecto temperatura:  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.5\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



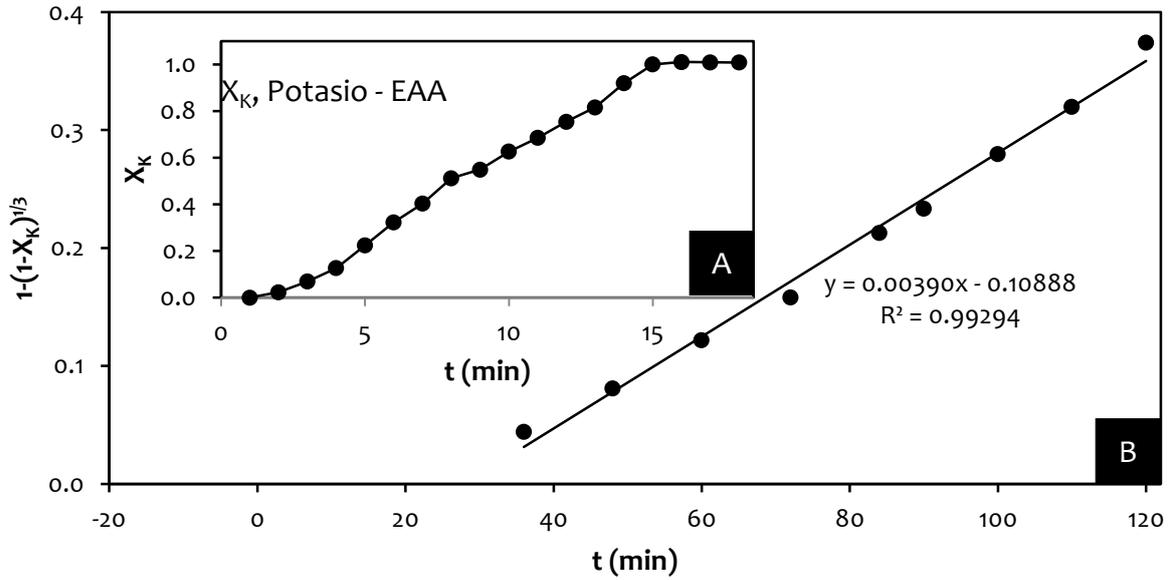
**Figura 4.114** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.5\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.5\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



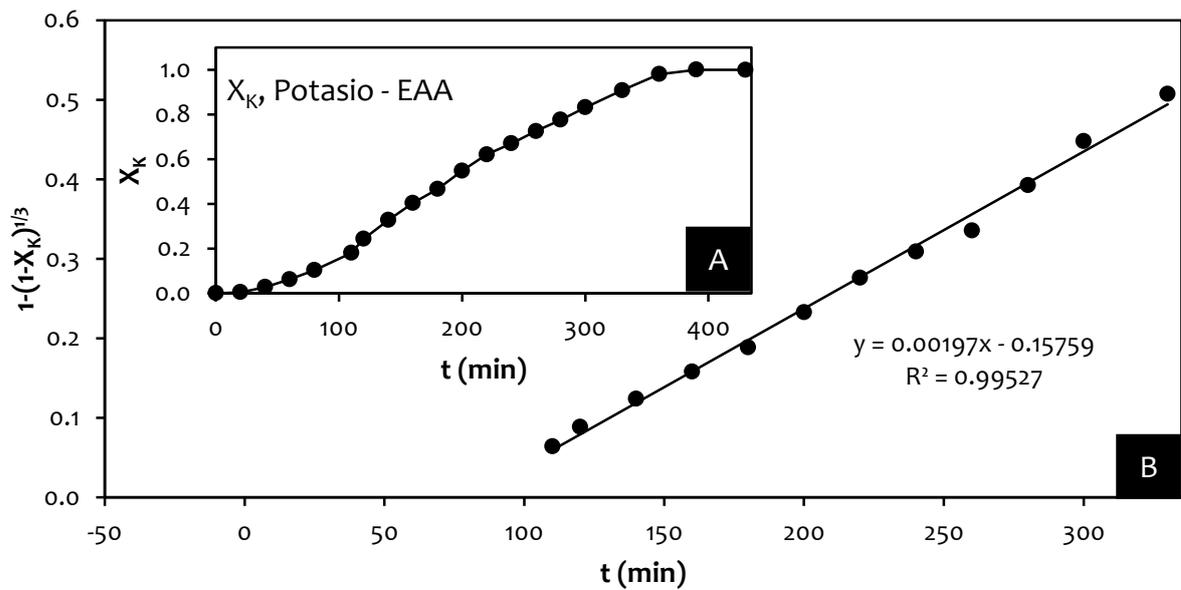
**Figura 4.115** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.5\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.5\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.116** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.5\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efecto temperatura:  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.5\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.117** (A) Curva de descomposición a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.5\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), temperatura:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

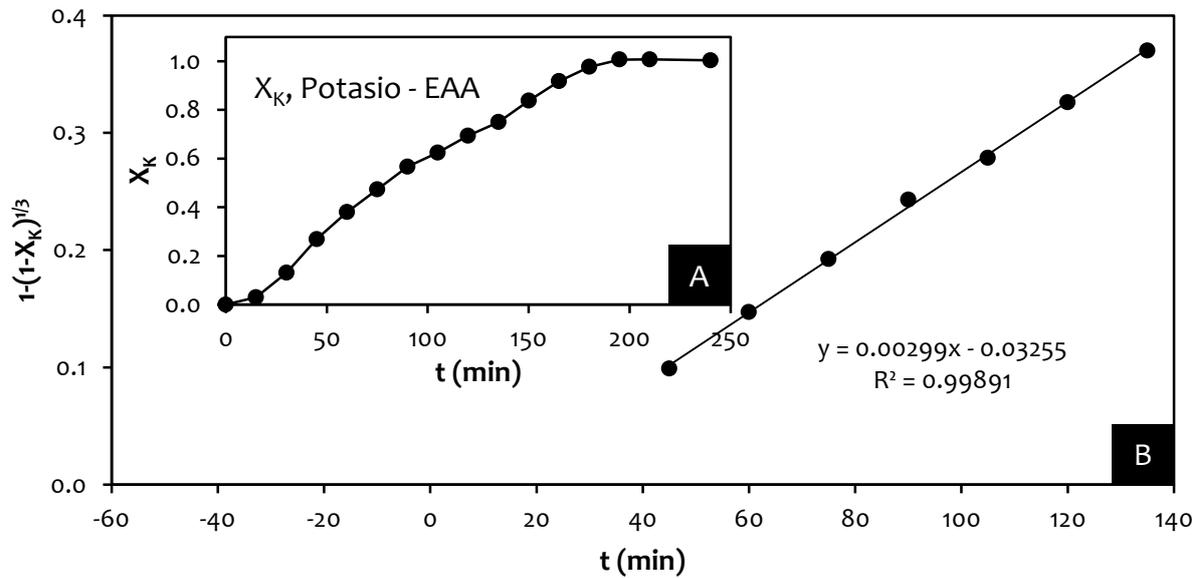
#### 4.5.3 Efecto tamaño de partícula en medio HCl

Se realizaron experimentos con diámetros de partículas que variaron de 25 a 75  $\mu\text{m}$ , manteniendo constantes la concentración  $\text{H}_3\text{O}^+$ , temperatura y velocidad de agitación. Se mantuvieron las siguientes condiciones experimentales:

Concentración de HCl ( $\text{mol L}^{-1}$ ):	0.3
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ):	30
Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ):	75, 53, 44, 38, 25
Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ )	500

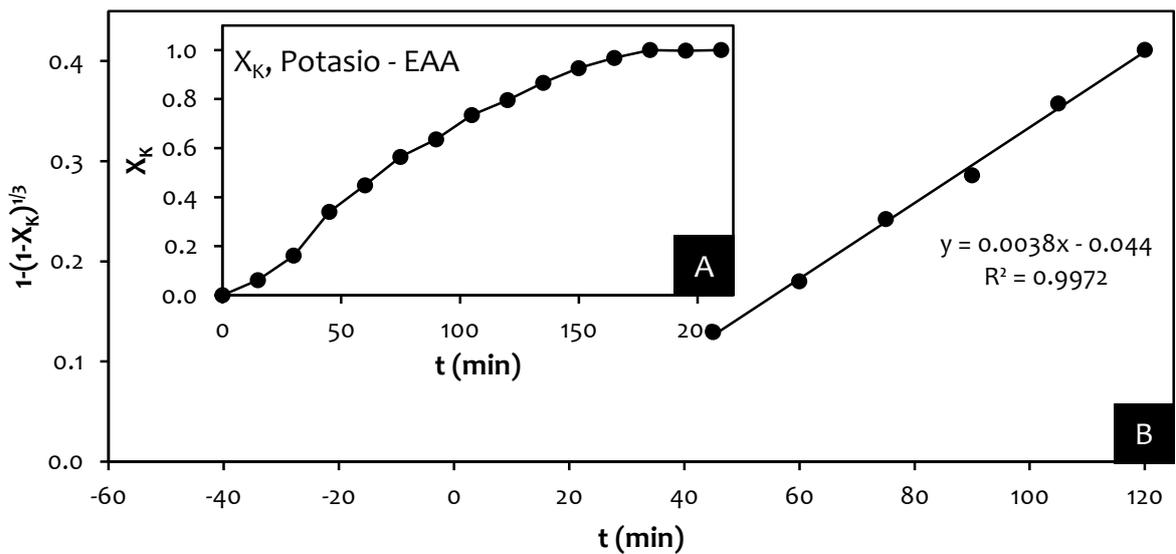
Los resultados de las disoluciones en medio HCl se observan en las siguientes figuras.

Efecto tamaño de partícula:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 75\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



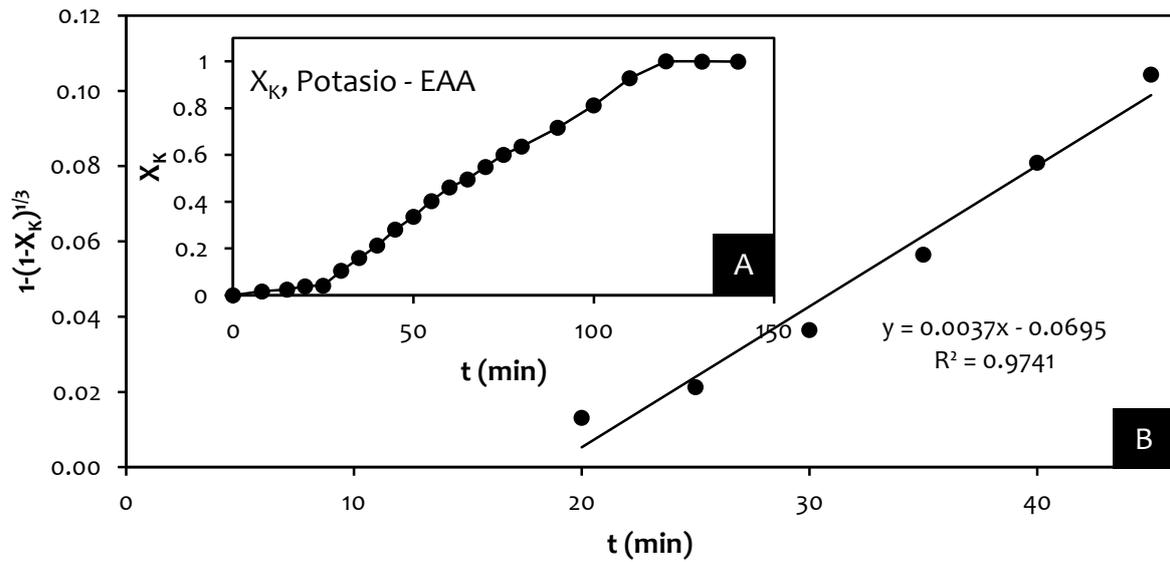
**Figura 4.118** (A) Curva de descomposición en medio HCl, efecto tamaño de partícula: 75 μm. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 75 μm.

Efecto tamaño de partícula:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_0 = 53\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



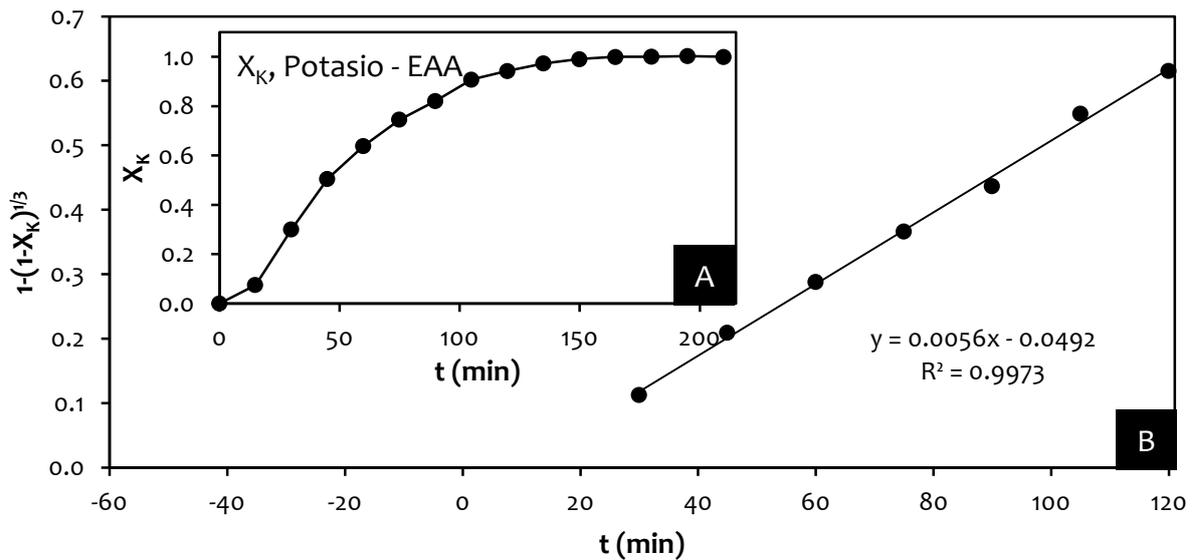
**Figura 4.119** (A) Curva de descomposición en medio HCl, efecto tamaño de partícula: 53 μm. (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 53 μm.

Efecto tamaño de partícula:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 44\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



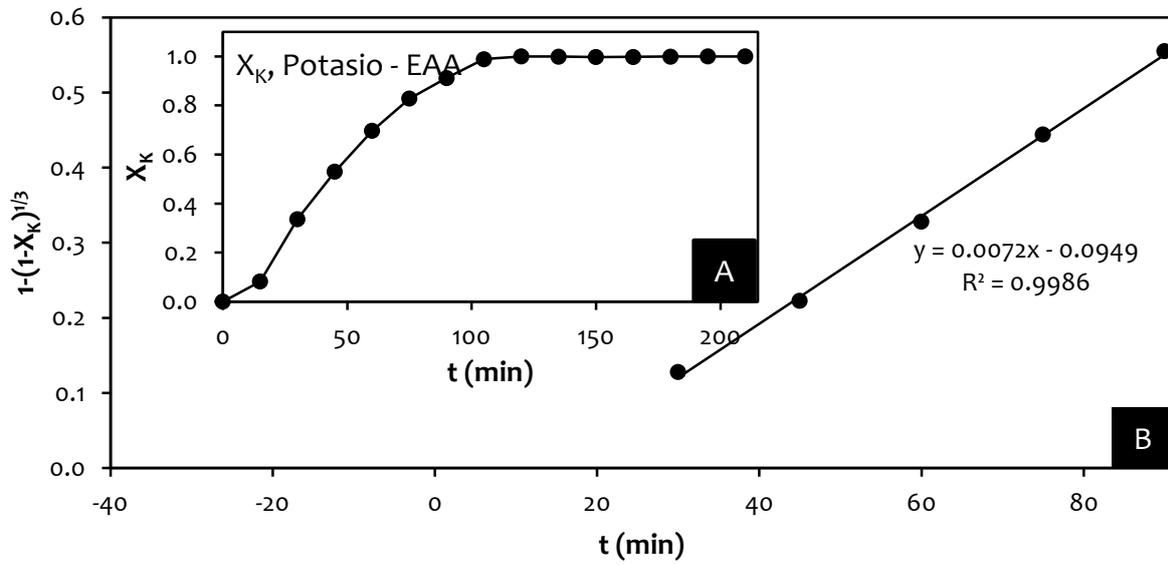
**Figura 4.120** (A) Curva de descomposición en medio HCl, efecto tamaño de partícula: 44  $\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 44  $\mu\text{m}$ .

Efecto tamaño de partícula:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.121** (A) Curva de descomposición en medio HCl, efecto tamaño de partícula: 38  $\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico (1/3), tamaño de partícula: 38  $\mu\text{m}$ .

Efecto tamaño de partícula:  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$   $d_0 = 25\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.122** (A) Curva de descomposición en medio HCl, efecto tamaño de partícula:  $25\text{ }\mu\text{m}$ . (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico ( $1/3$ ), tamaño de partícula:  $25\text{ }\mu\text{m}$ .

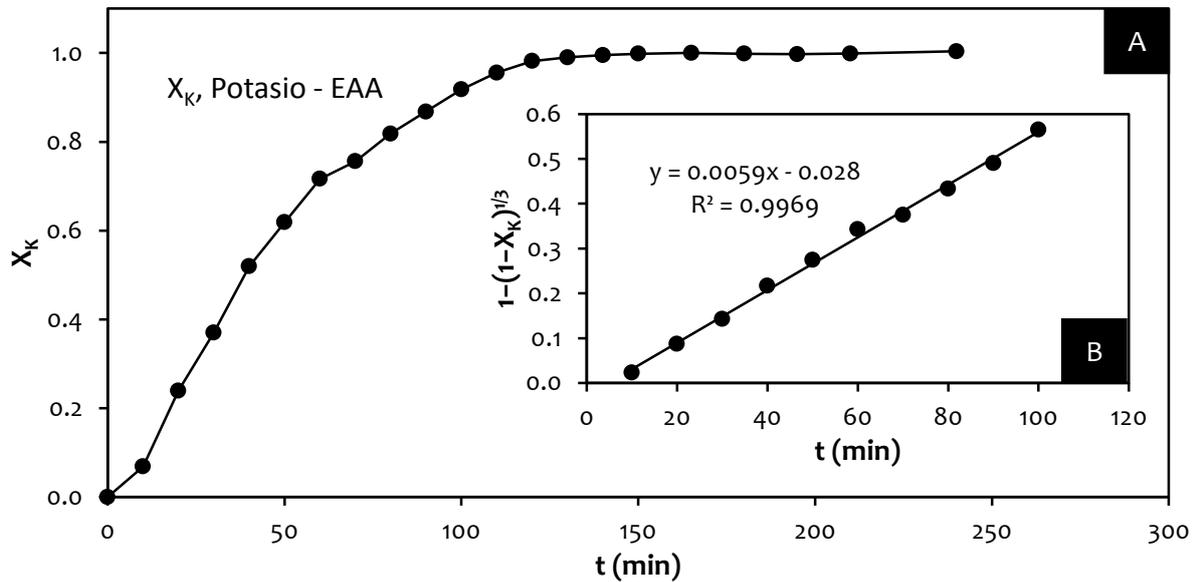
#### 4.5.4 Efecto concentración Cr en medio HCl

Los experimentos se llevaron a cabo a una sola temperatura con diferentes síntesis y diferentes  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ , manteniendo constantes la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , tamaño de partícula y velocidad de agitación. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ):	50
Concentración de HCl ( $\text{mol L}^{-1}$ ):	0.3
Concentración $\text{CrO}_4^{2-}$ (W %):	0, 1.94, 2.63, 17.23, 20.75, 31.8, 42.67
Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ):	38
Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ):	500

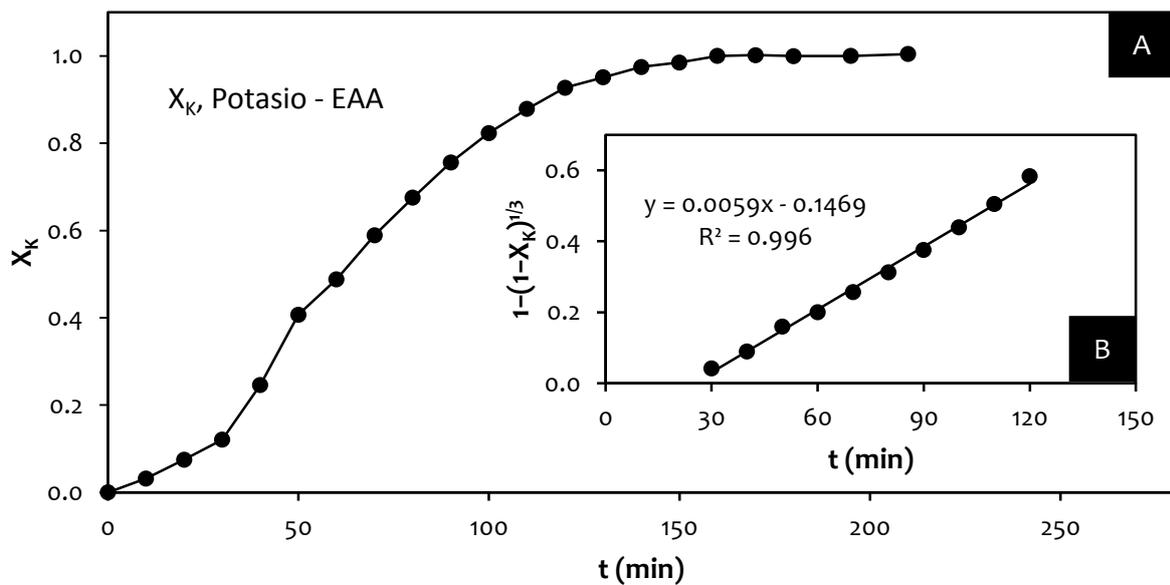
Los resultados del efecto concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$  en medio HCl sobre la constante experimental, se muestran en las siguientes gráficas.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 0,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.123** A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 0, B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 31.8.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 1.94,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.124** A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 1.94, B) Modelo de núcleo decreciente con control químico.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 2.63,  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

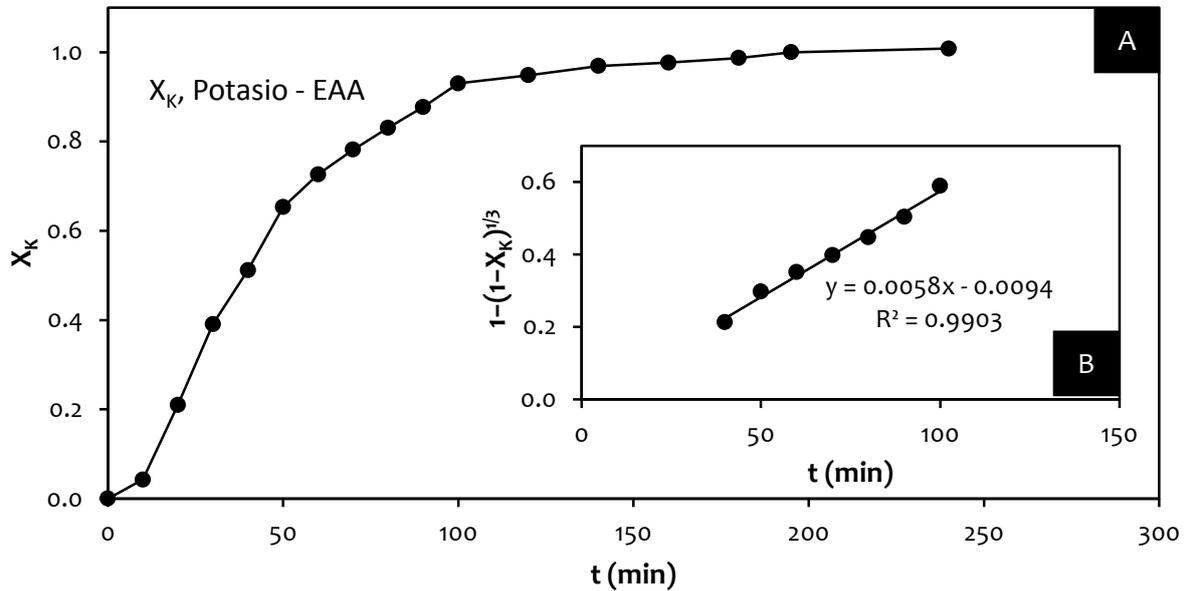


Figura 4.125 A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 2.63, B) Modelo de núcleo decreciente con control químico.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 17.23,  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500\text{ min}^{-1}$ .

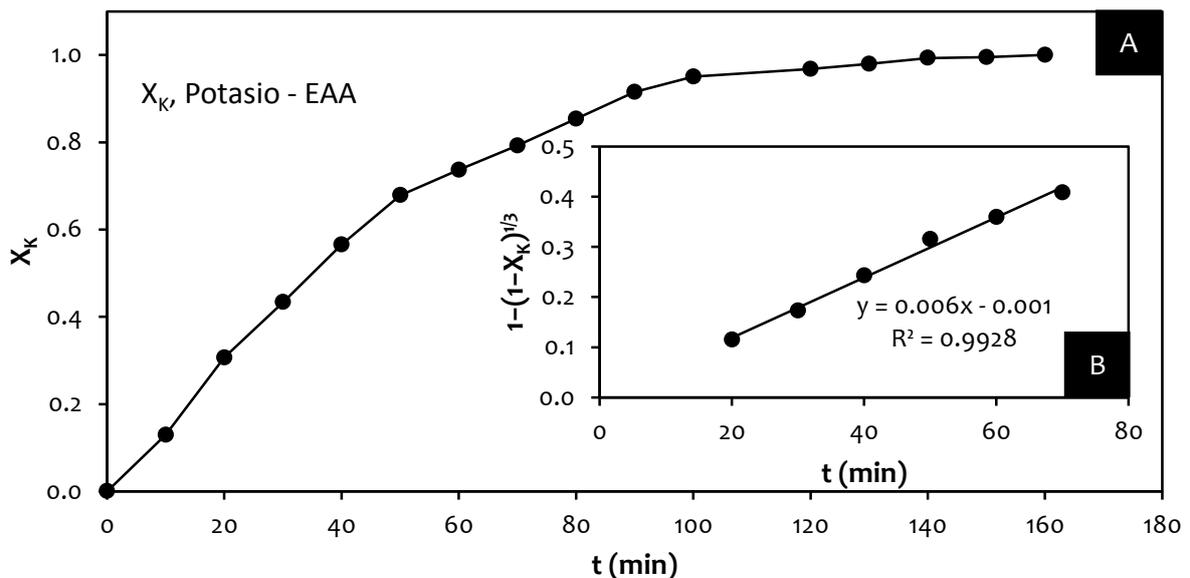


Figura 4.126 A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 17.23, B) Modelo de núcleo decreciente con control químico.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 20.75,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

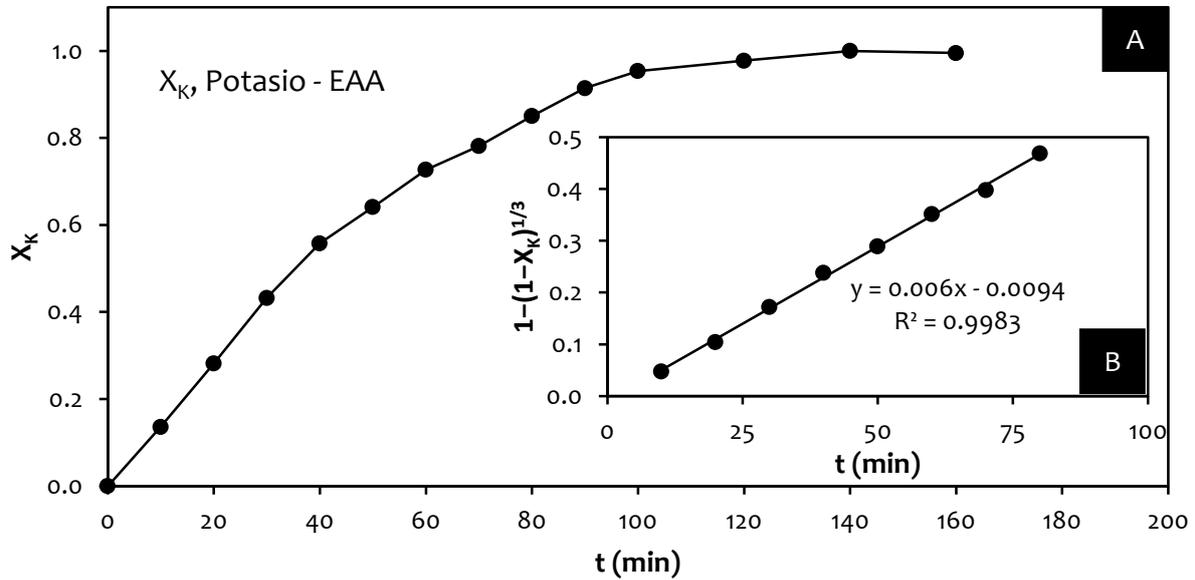


Figura 4.127 A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 20.75, B) Modelo de núcleo decreciente con control químico.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 31.8,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

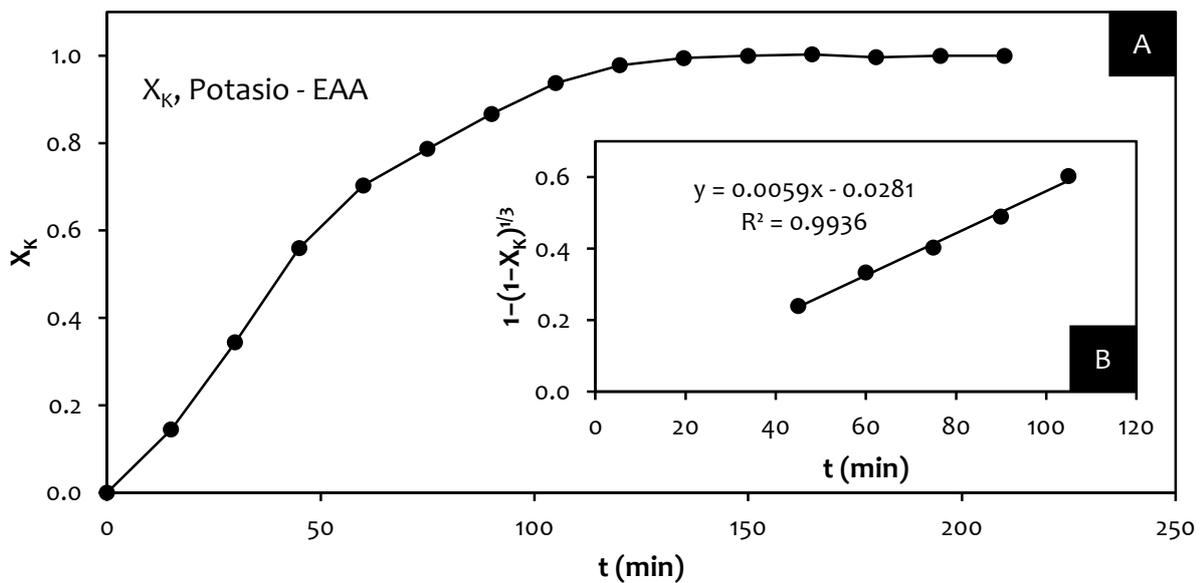


Figura 4.128 A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 31.8, B) Modelo de núcleo decreciente con control químico.

Efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 42.67,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d_o = 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{RPM} = 500 \text{ min}^{-1}$ .

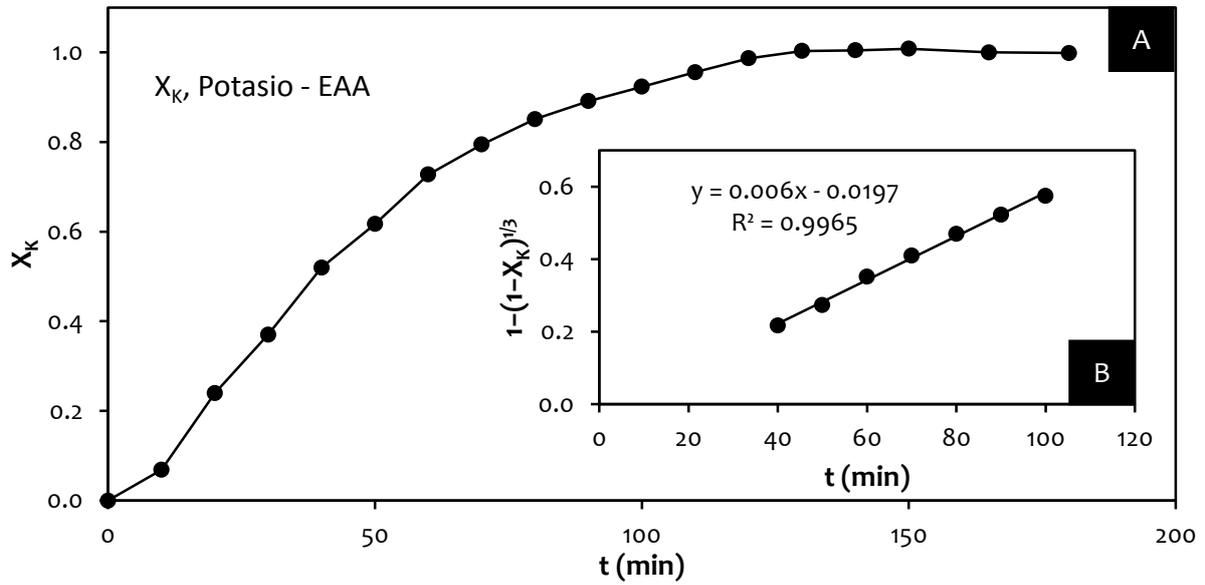


Figura 4.129 A) Curva de descomposición, efecto concentración  $\text{CrO}_4^{2-}$  (W%): 42.67, B) Modelo de núcleo decreciente con control químico.

# 5 Discusión y Análisis de resultados

## 5.1 Síntesis de la jarosita de potasio con Cr(VI)

Los compuestos sintetizados mediante las condiciones expuestas en la Tabla 3.1, exhiben coloraciones que van desde el amarillo característico de la jarosita hasta un color rojizo, resultado de la ausencia de sulfato en la síntesis. Se obtuvieron productos de una sola fase, lo cual se puede corroborar mediante los análisis de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDS). En seis de las siete síntesis se produjeron precipitados con morfología esferoidal y diámetros que variaron desde 25-90  $\mu\text{m}$ , y tamaños de cristales de tipo romboédrico de 1 a 5  $\mu\text{m}$ . La síntesis siete se caracterizó por tener un color rojizo, una morfología de cubos incrustados entre sí y un diámetro de partícula < 25  $\mu\text{m}$ . Las síntesis bajo las condiciones mencionadas producen desde 30 g para el análogo con cromato de la jarosita de potasio ( $S_7$ ), incrementándose este rendimiento conforme la sustitución de  $\text{SO}_4$  en la estructura aumenta, hasta 70 g para la jarosita de potasio ( $S_1$ ) sin la presencia de Cr(VI), donde la sustitución en el sitio Z por el  $\text{SO}_4$  es total. Una posible explicación para la incorporación preferencial del sulfato es que en las soluciones ácidas de síntesis, el Cr(VI) está presente principalmente como  $\text{HCrO}_4^-$  y la concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , la cual es incorporada en los sólidos precipitados, es baja comparada con la concentración total de Cr(VI) en la solución. Por el contrario, el azufre está presente preferentemente como  $\text{SO}_4^{2-}$ .<sup>(10)</sup>

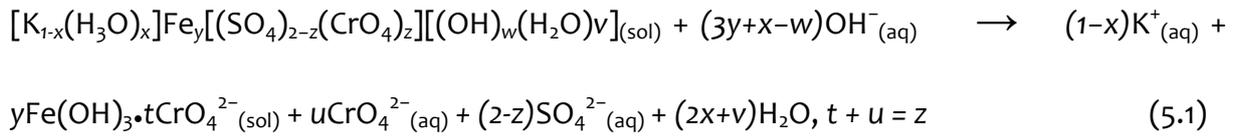
Para obtener las fórmulas de la Tabla 4.3, se consideran las relaciones molares  $\text{K}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ = 1$ ,  $\text{SO}_4^{2-} + \text{CrO}_4^{2-} = 2$ ,  $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = 6$  ( $\text{OH}^- = 3\text{Fe}^{3+} - 3$ )<sup>(66)</sup>. El análisis químico muestra que de las 7 síntesis realizadas, solo  $S_1$  presenta una estequiometría muy cercana a la fórmula ideal de los compuestos tipo jarosita  $\text{MFe}_3(\text{ZO}_4)_2(\text{OH})_6$ , con una proporción molar K/Fe/CrO<sub>4</sub>/OH de 0.95/3.04/1.99/6.01 comparada con la ideal 1/3/2/6. Las desviaciones de la

fórmula ideal de las síntesis  $S_1$  a  $S_6$  se deben a las deficiencias de  $K^+$  atribuida a la sustitución de  $H_3O^+$ ; y la deficiencia de  $Fe^{3+}$  que es compensada por la conversión de  $OH^-$  a  $H_2O$ . También estas deficiencias han sido observada en otros compuestos tipo jarosita naturales y sintéticos.<sup>(69-71)</sup> La sustitución completa de  $CrO_4^{2-}$  en  $S_7$ , se debió a que no se agregó  $SO_4^{2-}$  en la síntesis. El análogo de jarosita de potasio con  $CrO_4^{2-}$  se forma con relativa facilidad, probablemente debido a que las cargas de los iones  $SO_4^{2-}$  y  $CrO_4^{2-}$  son iguales.

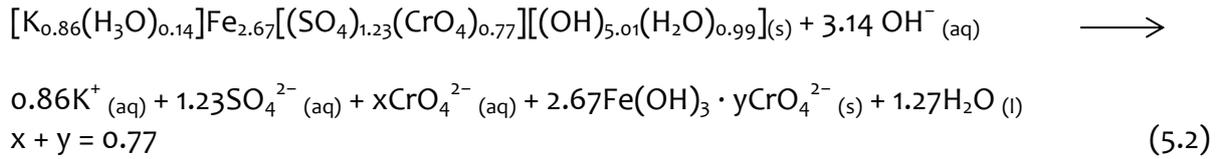
## 5.2 Descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI)

### 5.2.1 Estequiometría de la reacción

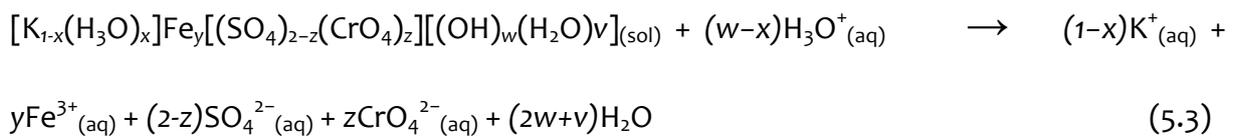
Todas las reacciones mostraron un incremento constante de las concentraciones de  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $CrO_4^{2-}$  durante el avance de la reacción hasta que fue alcanzado el estado estacionario, donde las concentraciones permanecieron constantes. Las reacciones de descomposición generalmente son estequiométricas, sin embargo, en el caso de las reacciones en medio NaOH y  $Ca(OH)_2$  son incongruentes, debido a que las fracciones molares no coinciden con los cálculos realizados. Se han propuesto diversos productos de reacción en la determinación de solubilidades y velocidades de reacción de compuestos tipo jarosita, aunque la completa identificación de estas fases aun no es contundente. Se han sugerido fases como hidróxido de hierro, oxihidroxido de hierro, ferrihidrita, schwermanita, goethita, hematita, lepidoclrita, hematita y maghemita.<sup>(72-78)</sup> Los residuos sólidos fueron identificados por medio de análisis de DRX como  $Fe(OH)_3$  amorfo (Figura 4.13A). Por otro lado, la concentración de  $K^+$  y  $SO_4^{2-}$  en la solución remanente mostró ser muy similar a la de los sólidos iniciales; por el contrario, la concentración del  $CrO_4^{2-}$  reveló ser no estequiométrica, ya que la concentración del  $CrO_4^{2-}$  en la solución difiere a la de los sólidos iniciales al final de la reacción de disolución. Esta incongruencia entre la proporción molar del  $CrO_4^{2-}$  entre los residuos sólidos y la solución remanente sugiere que una pequeña porción del  $CrO_4^{2-}$  liberado es adsorbido por el  $Fe(OH)_3$  durante la reacción de disolución. Es probable que las fuerzas de atracción entre el  $Fe(OH)_3$  y el  $SO_4^{2-}$  son más débiles que las de  $CrO_4^{2-}$ , permitiendo así que haya una cantidad mayor de Cr. Por consiguiente, la reacción de descomposición puede expresarse mediante una reacción general y una ecuación química:



La reacción específica cuando  $CrO_4^{2-} = 0.77$  es la siguiente:



Los resultados de los experimentos de disolución en medio  $H_3O^+$  mostraron ser congruentes ya que en todos los casos se alcanza una disolución completa de los sólidos y la concentración de  $K^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $CrO_4^{2-}$  en la solución remanente es estequiométrica de acuerdo a la cantidad de sólido inicial. Además no existe la formación de nuevas fases en el transcurso de la reacción de disolución como lo muestran los resultados de XRD en la Figura 4.14. Entonces, la disolución de  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  en medio ácido puede ser descrita por la siguiente reacción general bajo las condiciones utilizadas en este trabajo, aunque los productos de reacción en la naturaleza pueden verse afectados por la presencia de agentes reductores:



### 5.2.2 Curvas de descomposición

Las curvas de descomposición se construyeron a partir de la relación  $X = A_t/A_\alpha$ , para los tres medios de reacción, mediante la determinación de  $K^+$  por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). La forma general de las gráficas se observa en las figuras 4.10-4.12 para los tres medios de reacción.

La reacción general está compuesta de tres etapas: periodo de inducción, periodo de

conversión progresiva y periodo de estabilización. Durante el periodo de inducción no reacciona la partícula y la difusión de iones  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $CrO_4^{2-}$  es muy baja. Durante esta etapa se forman los centros activos para iniciar y establecer un frente de reacción, a través del cual comienzan a difundir los iones  $OH^-$  del medio de reacción hacia el núcleo de la partícula. A esta etapa le sigue un periodo de conversión progresiva, caracterizado por la formación de una capa de productos inertes que incrementa su espesor conforme transcurre la reacción, y la disminución del tamaño del núcleo, así como la difusión masiva de iones  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $CrO_4^{2-}$  del núcleo de la partícula hacia el medio de reacción. La etapa de estabilización es aquella donde la reacción ha concluido y las concentraciones de  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $CrO_4^{2-}$  permanecen constantes en la solución. Para el caso de las reacciones en medio HCl, los productos de reacción no existe la formación de capa de residuos inertes en la periferia del núcleo. En cada una de las gráficas se observa un comportamiento muy similar para las reacciones en medio NaOH,  $Ca(OH)_2$  y HCl.

En el periodo de inducción no hay cambios físicos y químicos perceptibles mediante MEB-EDS, conservándose el color rojizo del compuesto. Para los medios NaOH y  $Ca(OH)_2$ , cuando es iniciada la reacción, las partículas obtienen un color más intenso y oscuro, la solución de reacción se torna amarillenta, lo cual indica que el periodo de conversión progresiva ha iniciado. Para las reacciones en medio HCl, el color de los sólidos de reacción tiene una tendencia hacia el amarillo característico de compuestos tipo jarosita. El periodo de conversión progresiva puede ser un fenómeno que afecta a los compuestos tipo jarosita, e incluso a otros tipos de compuestos, por ello es importante considerar la dependencia de este periodo respecto a las variables  $[OH^-]$ , T y  $d_0$ . Por los mapeos realizados mediante MEB-EDS, se observa que la reacción se lleva a cabo en la interfase entre la capa de residuos sólidos y el núcleo sin reaccionar para la reacción en medio NaOH (Figura 4.6). En los mapeos para la reacción en medio  $Ca(OH)_2$  (Figura 4.8) es notorio que la reacción se efectúa a lo largo de un frente difuso en lugar de hacerlo en una superficie nítida entre el sólido sin reaccionar y las cenizas. Aunque Levenspiel, 2010, menciona que este tipo de comportamiento es una combinación de dos modelos, los experimentos se ajustaron mejor al modelo de núcleo decreciente con control químico. También es notoria la presencia de Ca adherido a la partícula debido a la formación de  $CaCO_3$  durante la reacción, lo cual dificultó la creación de los centros activos y la difusión

de los iones  $\text{OH}^-$  hacia el núcleo de la partícula. En este caso no hay una difusión apropiada de iones  $\text{OH}^-$  hacia la interface entre la capa de cenizas y el núcleo sin reaccionar. <sup>(67)</sup> Para las disoluciones en medio HCl, la reacción puede efectuarse a lo largo de un frente difuso en lugar de hacerlo en una superficie nítida entre el sólido sin reaccionar, las cenizas o la película fluida, por consiguiente, corresponde a un comportamiento intermedio entre ambos modelos y etapas controlantes mencionados. <sup>(54)</sup> Se acepta el control químico para las disoluciones en medio HCl debido a que las ecuaciones para las reacciones con o sin la formación de productos inertes son idénticas. <sup>(57)</sup> Por lo tanto, es aceptado el modelo de núcleo decreciente con sus respectivas etapas controlantes, para describir el proceso de disolución de la jarosita de potasio, su análogo cromado y sus soluciones solidas en medio  $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{OH}^-]$  después del período de inducción.

Debido al fenómeno común entre las reacciones en compuestos tipo jarosita, se pueden describir los periodos de inducción y conversión progresiva de manera independiente, observando el comportamiento de las tres etapas, en cada uno de los medios de reacción.

A continuación, se muestran las curvas de descomposición de cada uno de los experimentos realizados tanto en medio NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y HCl. Junto con estas, se muestran las pendientes obtenidas correspondientes al modelo de núcleo decreciente con control químico. Se pueden observar largos tiempos de inducción cuando las concentraciones de NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y HCl son bajas, y el efecto contrario se observa cuando las concentraciones son altas. El inicio del periodo de conversión progresiva casi es inmediato cuando las concentraciones de  $\text{OH}^-$  son elevadas, y el inicio de este es demorado cuando existen concentraciones bajas de  $\text{OH}^-$ . A elevadas concentraciones de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , no se puede apreciar el mismo efecto debido a que los compuestos tipo jarosita son más estables en medios ácidos. La constante experimental ( $k_{exp}$ ) aumenta su valor cuando las variables  $[\text{OH}^-]$  y temperatura aumentan.

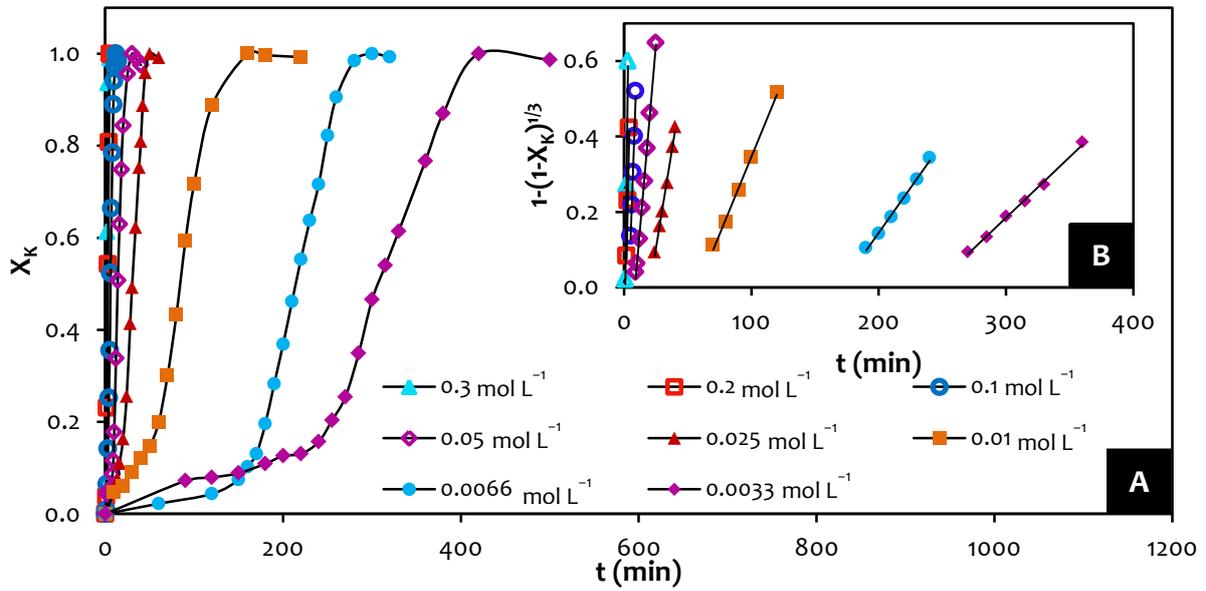


Figura 5.1 A) Curvas de descomposición medio NaOH, T = 30 °C, B) modelo de núcleo decreciente con control químico.

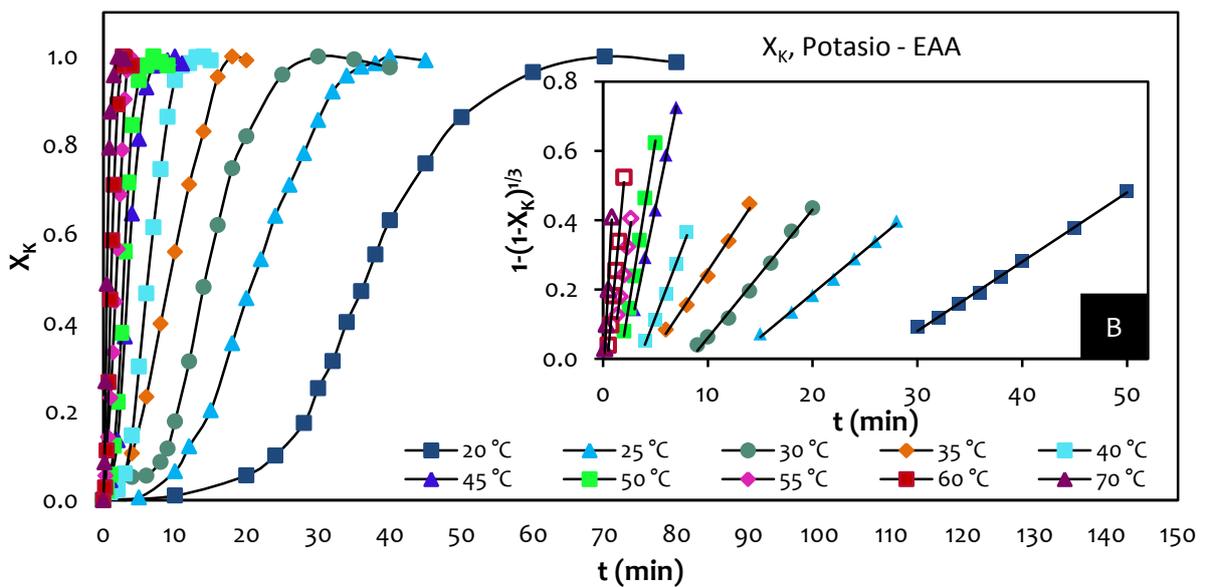
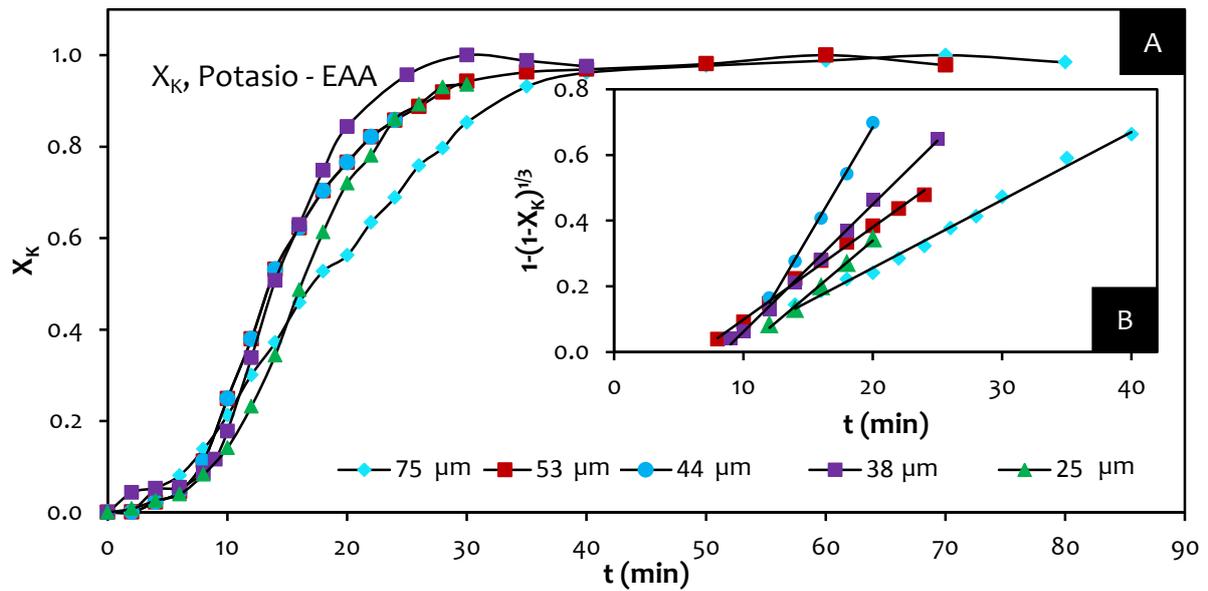
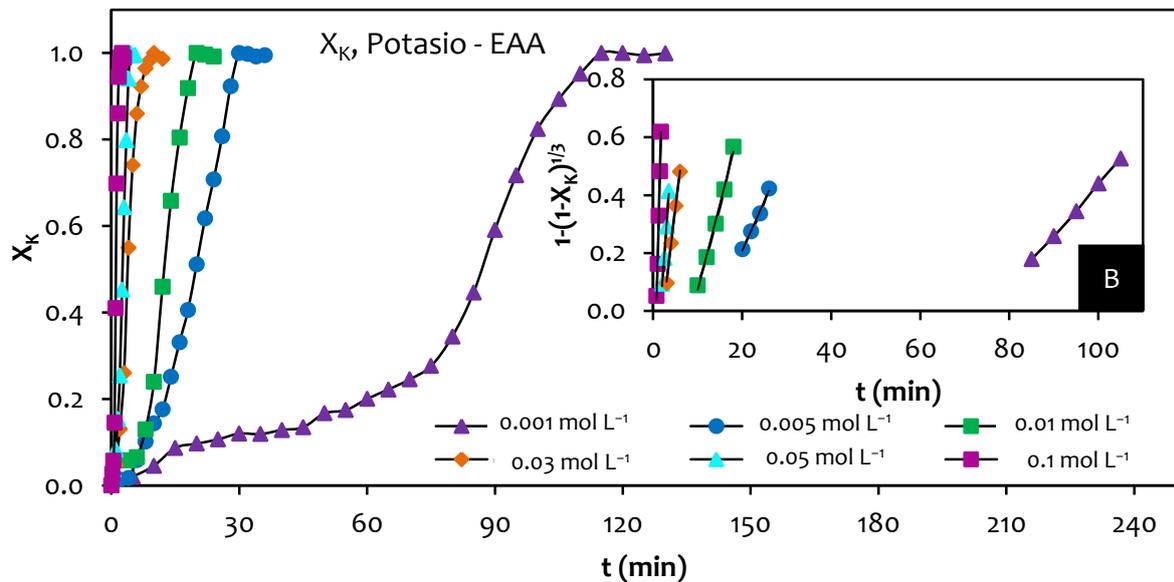


Figura 5.2 A) Curvas de descomposición y B) modelo de núcleo decreciente con control químico medio NaOH, efecto temperatura, [NaOH] = 0.05 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 5.3** A) Curvas de descomposición, B) modelo de núcleo decreciente con control químico, medio NaOH, efecto tamaño de partícula,  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 5.4** Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico medio NaOH, efecto concentración a una  $T = 50^\circ\text{C}$ .

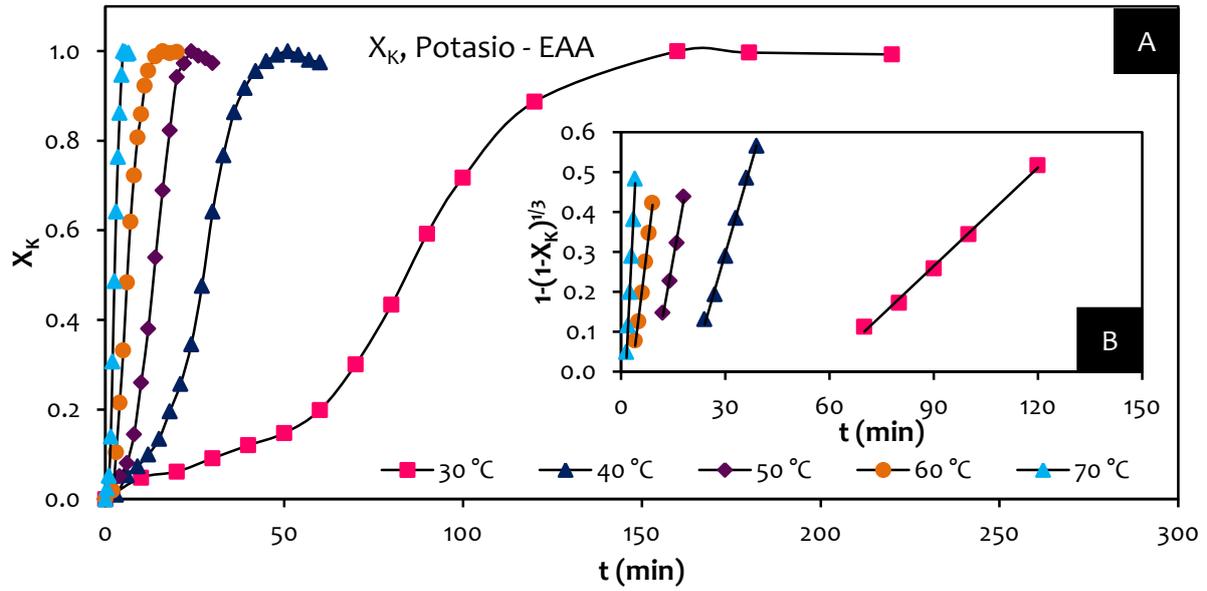


Figura 5.5 A) Curvas de descomposición, B) Modelo de núcleo decreciente con control químico medio NaOH, efecto temperatura,  $[NaOH] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ .

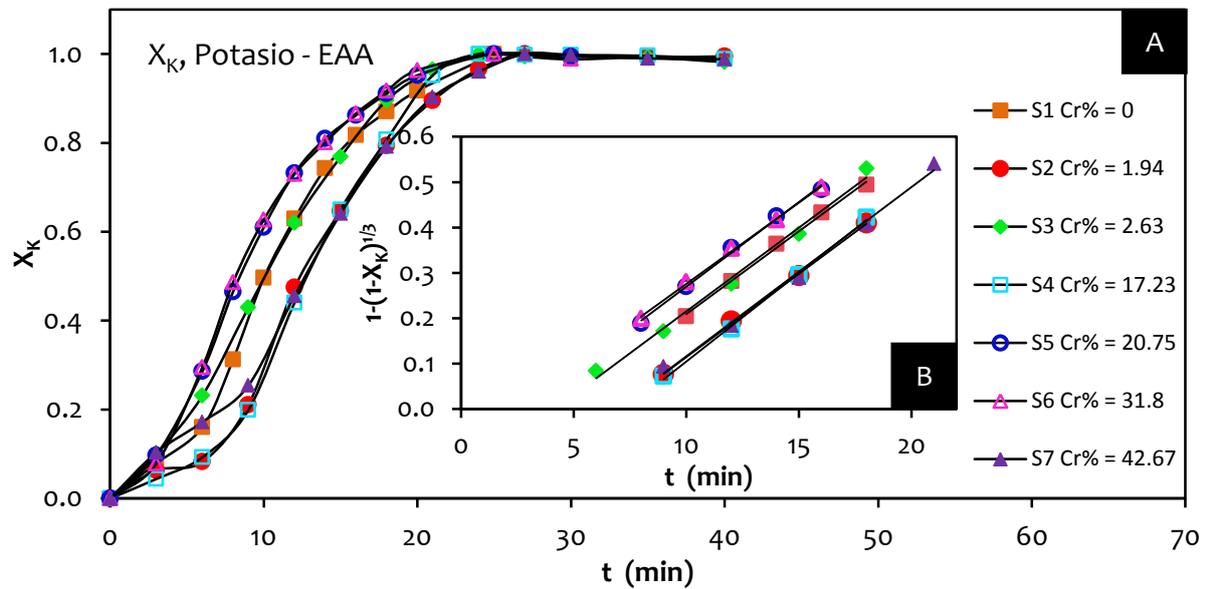
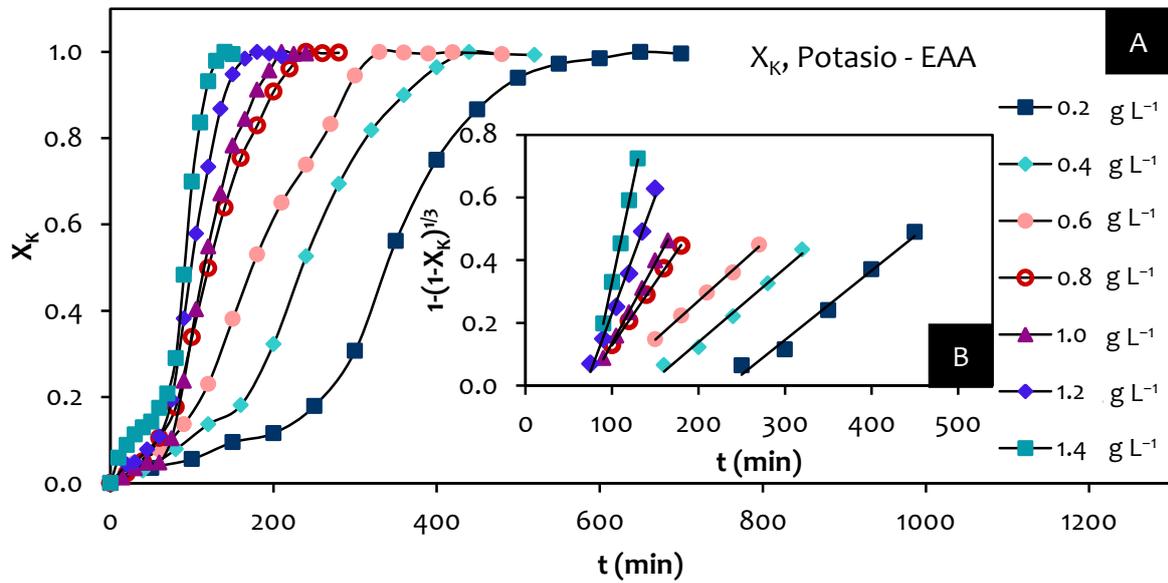
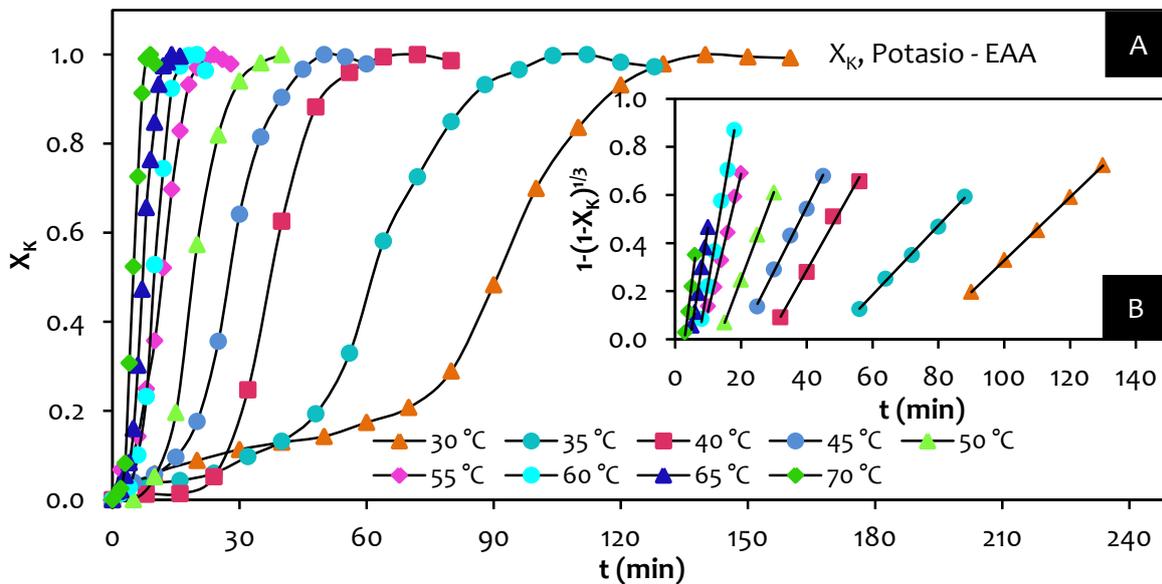


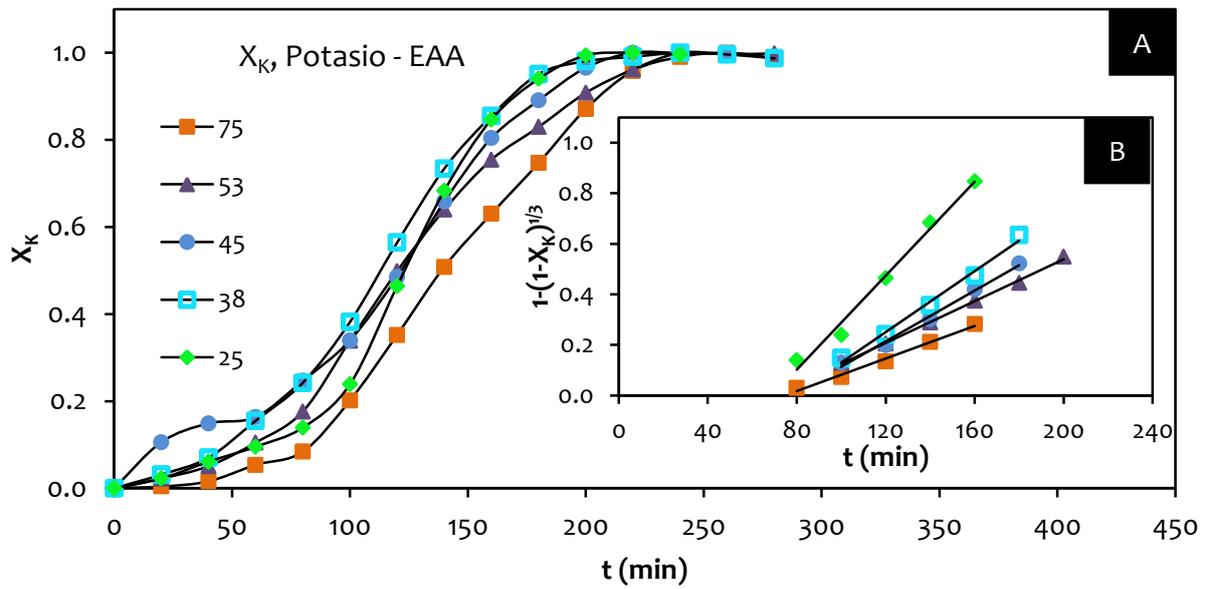
Figura 5.6 Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico medio NaOH, efecto concentración de Cr(VI).



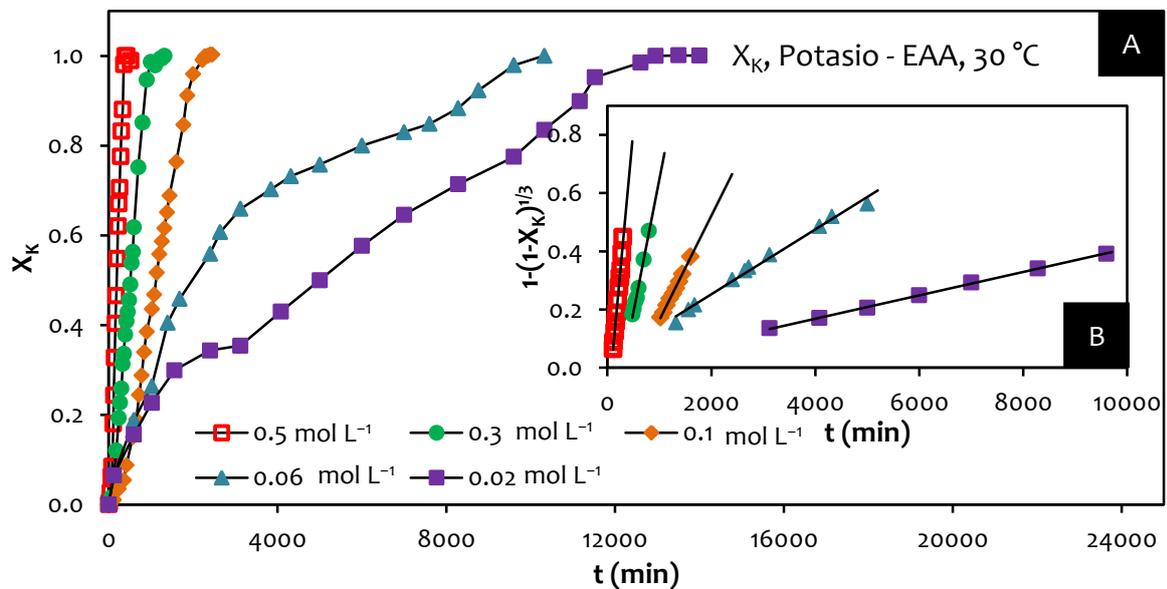
**Figura 5.7** Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , efecto concentración.



**Figura 5.8** Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , efecto temperatura.



**Figura 5.9** Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , efecto tamaño de partícula.



**Figura 5.10** Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico, medio HCl,  $T = 30^\circ\text{C}$ , efecto concentración.

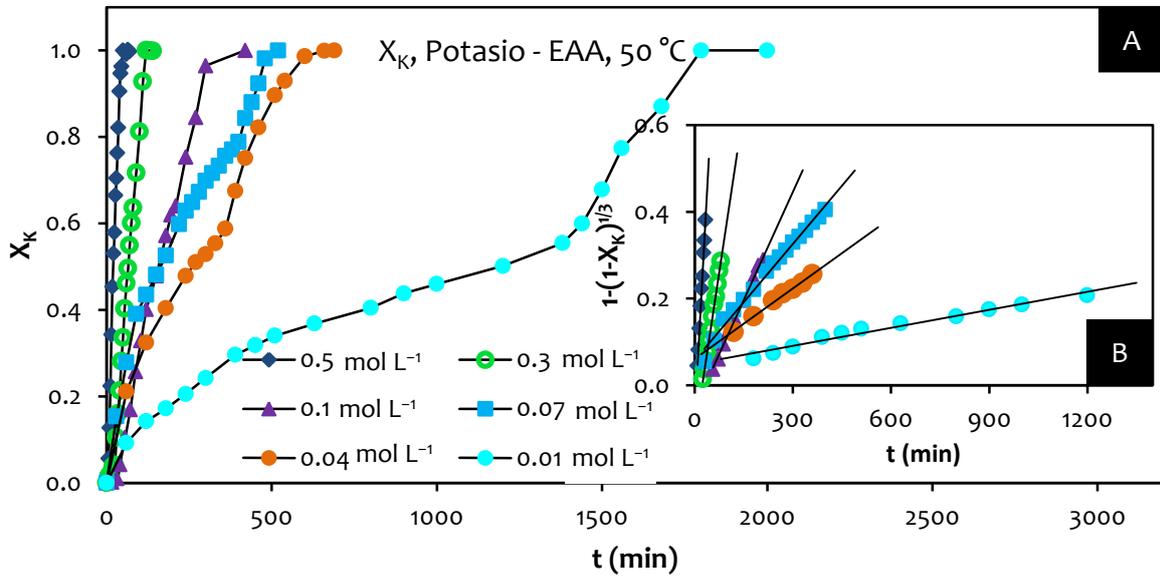


Figura 5.11 Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico, medio HCl,  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ , efecto concentración.

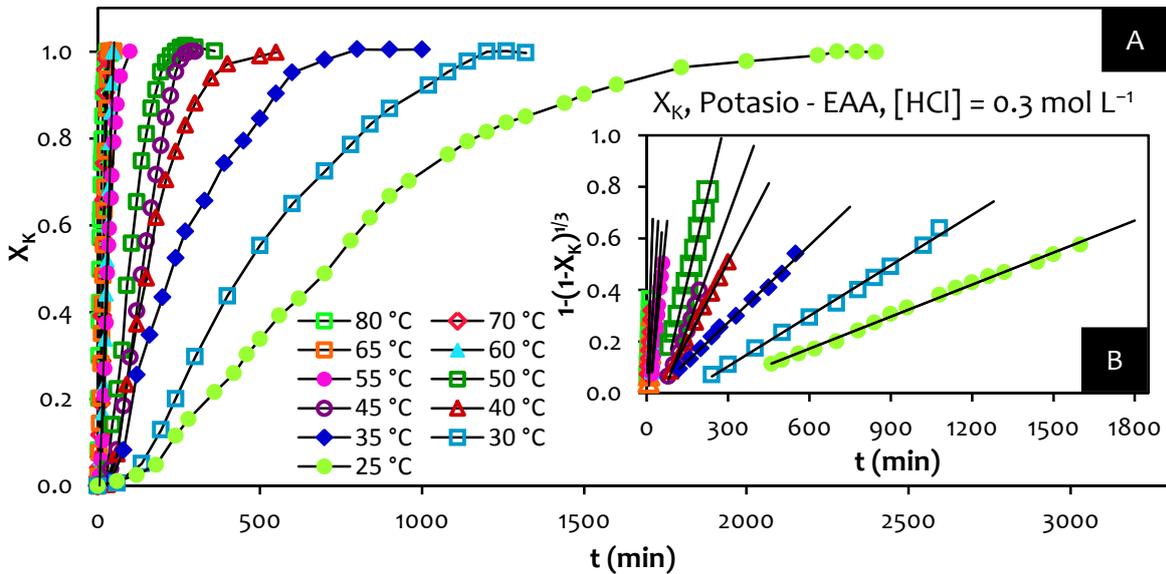
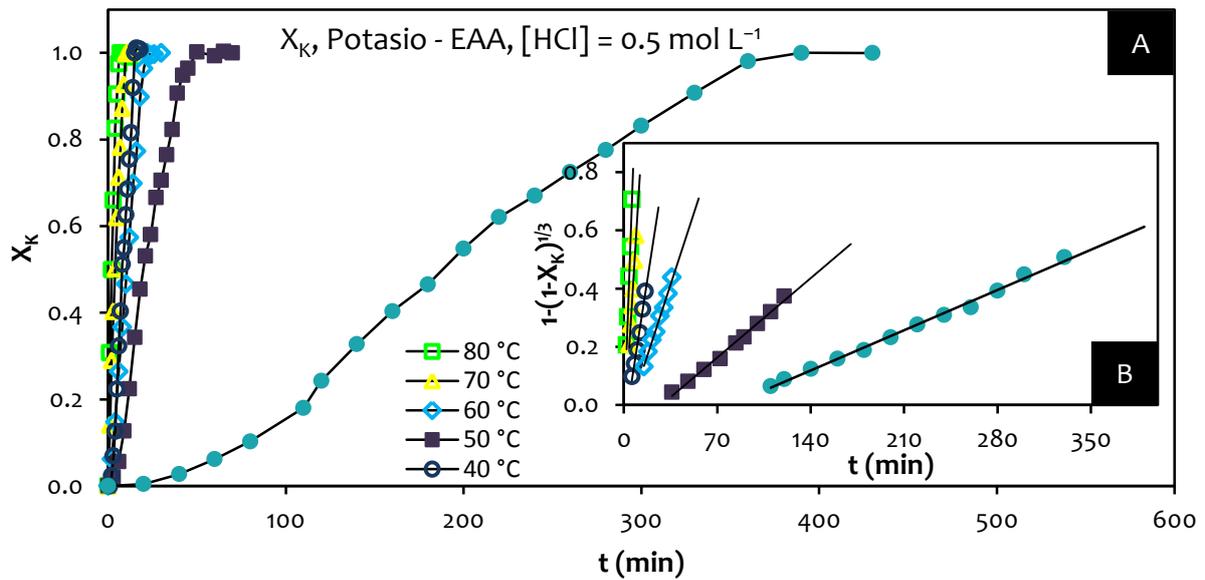
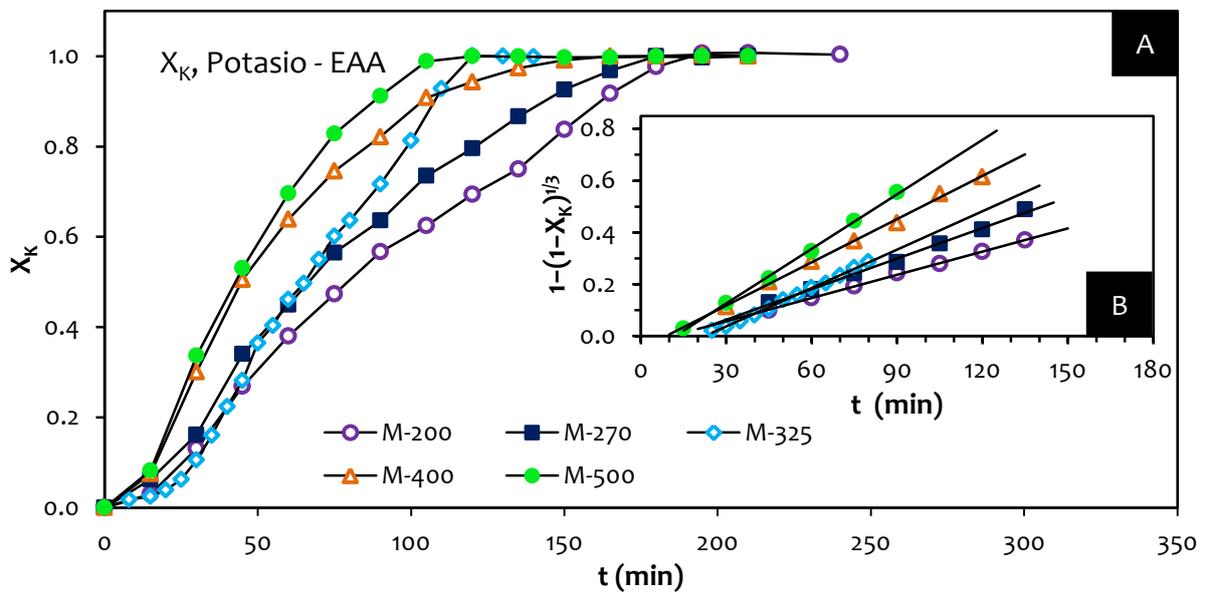


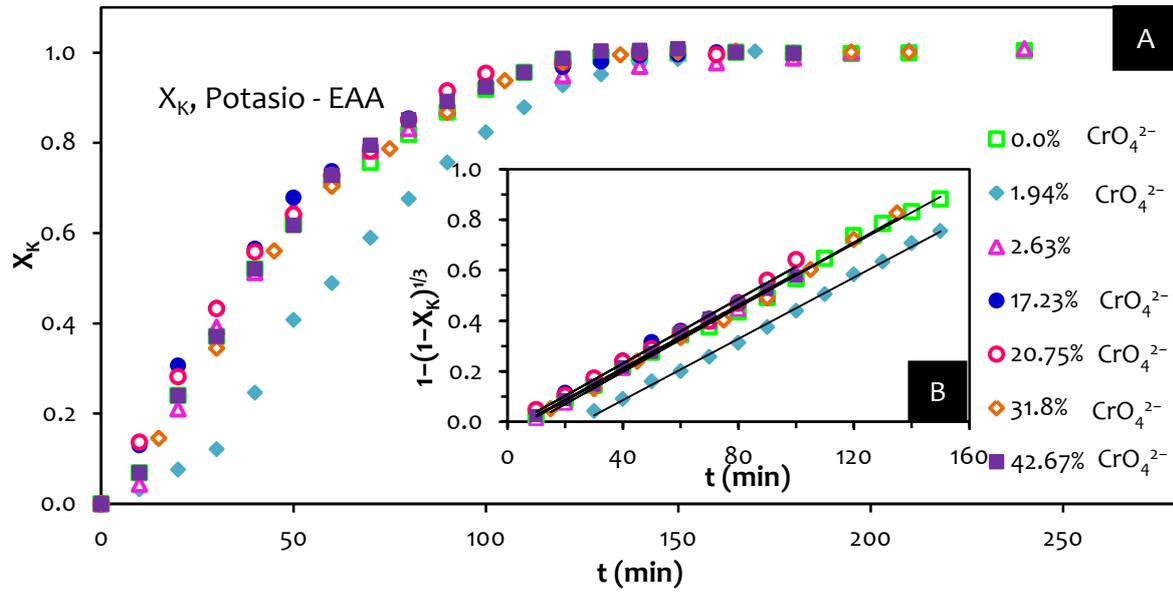
Figura 5.12 Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico, medio HCl,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura.



**Figura 5.13** Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico, medio HCl,  $[HCl] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , efecto temperatura.



**Figura 5.14** Curvas de descomposición y modelo de núcleo decreciente con control químico, medio HCl, efecto tamaño de partícula.



**Figura 5.15** A) Curvas S de disoluciones medio HCl, efecto concentración de Cr B) modelo de núcleo decreciente con control químico.

### 5.3 Dependencia de la concentración de $\text{OH}^-$ y $\text{H}_3\text{O}^+$ : Orden de Reacción

Se han determinado los datos conversión tiempo para distintas concentraciones de NaOH  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y HCl, manteniendo las variables  $T, d_0$  y  $RPM$  constantes, con la finalidad de calcular el orden de reacción. Mediante la Ecuación 94 se obtuvo el orden de reacción:

$$\log k_{exp} = \log \frac{bk}{\rho_B r_0} + n \log [A]$$

Por lo tanto, una representación del logaritmo de  $k_{exp}$  frente al logaritmo de la concentración de  $C_A$  ( $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{OH}^-]$ ) debe obtenerse una línea recta cuya pendiente es  $n$ . Los datos de conversión/tiempo para los experimentos en medio NaOH  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y HCl, están representados en las Figuras 5.1, 5.4, 5.7, 5.10 y 5.11, así como las líneas de regresión del modelo de núcleo decreciente con control químico. Para calcular correctamente el orden de reacción, es necesario determinar la  $[\text{OH}^-]$  a través del ph del medio de reacción y la constante de disociación del agua ( $k_w$ ) a la temperatura de trabajo en cada experimento, debido a que el agua sufre una auto-disociación en la cual se producen iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La siguiente ecuación describe el proceso de disociación del agua:



#### 5.3.1 Efecto de la concentración de $\text{OH}^-$ y $\text{H}_3\text{O}^+$ en el periodo de inducción

A partir de los datos obtenidos de los efectos concentración en medio NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y HCl, se construyen las Tablas 5.1 a 5.5, y se grafica la dependencia de  $k_{exp}$  respecto a la concentración  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  para el periodo de inducción. En la gráfica  $t_{ind}$  contra  $[\text{OH}^-]$  en medio NaOH y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es evidente que cuando disminuye la concentración de  $\text{OH}^-$ , incrementa el periodo de inducción, pero tiende a cero a elevadas concentraciones de. En los experimentos en medio ácido la grafica  $t_{ind}$  contra  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  también es notorio que cuando disminuye la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , incrementa el periodo de inducción, sin embargo para concentraciones elevadas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  no existe una tendencia a cero en el periodo de inducción, debido a que estos compuestos son más estables en medios ácidos y el tiempo para que comience la reacción es más prolongado.

La gráfica de la dependencia del periodo de inducción ( $\log(1/t_{ind})$ ) contra la

concentración  $\text{OH}^-$ , en medio NaOH, muestra que  $1/t_{ind}$  es proporcional a  $[\text{OH}^-]^{1.27}$  para la serie de experimentos realizados a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . A altas concentraciones de  $\text{OH}^-$ ,  $t_{ind}$  tiende a cero. Calculando el valor de la concentración para el cual  $t_{ind} = 0$ , obtenemos  $\log([\text{OH}^-]) = -0.545$ . Así, es posible deducir que para  $[\text{OH}^-] \geq 0.2851\text{ mol L}^{-1}$ ,  $t_{ind}$  será igual a 0. Para la serie de experimentos a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , el orden de reacción es  $n = 1.128$  y  $\log[\text{OH}^-] = -0.545$ . Por lo tanto, para  $[\text{OH}^-] \geq 0.085\text{ mol L}^{-1}$ ,  $t_{ind}$  será igual a 0. Estos cálculos son una buena aproximación a la realidad. La diferencia en los cálculos puede diferir ligeramente debido a que los iones  $\text{OH}^-$  deben crear forzosamente los centros activos necesarios para que comience la reacción, lo que implica un tiempo de espera con tendencia a cero. En medio NaOH se puede observar que la serie de experimentos a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  es más dependiente de la concentración que la serie de experimentos a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que en la segunda serie es necesaria una concentración menor de  $\text{OH}^-$  para que el  $t_{ind}$  tienda a cero.

Mediante la gráfica de  $[\text{OH}^-]$  contra  $t_{ind}$  en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se aprecia que cuando  $[\text{OH}^-]$  disminuye, existe un aumento en el tiempo de inducción, mientras que a altas concentraciones de OH el tiempo de inducción permanece constante. Una posible explicación es que en este medio de reacción, se forma una excesiva capa de  $\text{CaCO}_3$ , que bloquea la difusión de los iones  $\text{OH}^-$  a la superficie, retardando la formación de los centros activos. A  $[\text{OH}^-] \leq 0.021\text{ mol L}^{-1}$  no hay efectos apreciables en el periodo de inducción, debido a las razones antes mencionadas. Para  $[\text{OH}^-] \geq 0.021\text{ mol L}^{-1}$  existe un orden de reacción  $n=0.62$ .

En las disoluciones en medio ácido (HCl) se obtuvo un orden de reacción  $n = 1.05$  y  $n=0.47$  para las series de experimentos a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y  $50\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. Si en la gráfica  $\log(1/t_{ind})$  contra  $\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  se calculan los valores del tiempo de inducción para los cuales la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  es igual a cero, se obtiene que a un  $\text{pH} = 0$  el  $t_{ind} = 40.6$  min y  $t_{ind} = 10.5$  min para los experimentos llevados a cabo a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y  $50\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. Estos resultados coinciden con lo que se observa en la gráfica de  $t_{ind}$  contra  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Además, para la serie de experimentos a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , las reacciones son más dependientes de la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que los experimentos realizados a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 5.1 Dependencia de  $t_{ind}$  respecto a la concentración de NaOH a 30 °C

[NaOH] (mol L <sup>-1</sup> )	$t_{ind}/\text{min}$	$1/t_{ind}$ (min <sup>-1</sup> )	$\log (1/t_{ind})$	pH	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	$\log [\text{OH}^-]$
0.3	0.942	1.062	0.026	13.36	0.476	0.334	-0.476
0.2	1.419	0.705	-0.152	13.15	0.686	0.206	-0.686
0.1	3.447	0.290	-0.537	12.94	0.896	0.127	-0.896
0.05	8.63	0.116	-0.936	12.45	1.386	0.041	-1.386
0.025	19.04	0.053	-1.280	12.18	1.656	0.022	-1.656
0.01	57.95	0.017	-1.763	11.88	1.956	0.011	-1.956
0.0066	171.49	0.006	-2.234	11.65	2.186	0.007	-2.186
0.0033	253.74	0.004	-2.404	11.38	2.456	0.003	-2.456
0.0012	1542.41	0.001	-3.188	10.79	3.046	0.001	-3.046

$k_w$  a 30 °C = 13.836

Tabla 5.2 Dependencia de  $t_{ind}$  respecto a la concentración de NaOH a 50 °C.

[NaOH] (mol L <sup>-1</sup> )	$t_{ind}/\text{min}$	$1/t_{ind}$	$\log (1/t_{ind})$	pH	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	$\log [\text{OH}^-]$
0.1	0.78	1.282	0.108	12.38	0.9000	0.1259	-0.9000
0.05	1.6	0.625	-0.204	12.02	1.2600	0.0550	-1.2600
0.03	2.21	0.452	-0.344	11.78	1.5000	0.0316	-1.5000
0.01	8.76	0.114	-0.943	11.43	1.8500	0.0141	-1.8500
0.0055	14	0.071	-1.146	11.12	2.1600	0.0069	-2.1600
0.001	52.89	0.019	-1.723	10.75	2.5300	0.0030	-2.5300

$k_w$  a 50 °C = 13.28

Tabla 5.3 Dependencia de  $t_{ind}$  respecto a la concentración de Ca(OH)<sub>2</sub>.

[Ca(OH) <sub>2</sub> ] (g L <sup>-1</sup> )	$t_{ind}/\text{min}$	$1/t_{ind}$ min <sup>-1</sup>	$\log (1/t_{ind})$	pH	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	$\log [\text{OH}^-]$
1.4	73.04	0.014	-1.864	12.49	1.346	0.045	-1.346
1.2	69.08	0.014	-1.839	12.40	1.436	0.037	-1.436
1	73.56	0.014	-1.867	12.30	1.536	0.029	-1.536
0.8	67.8	0.015	-1.831	12.23	1.606	0.025	-1.606
0.6	88.13	0.011	-1.945	12.15	1.686	0.021	-1.686
0.4	144.83	0.007	-2.161	11.78	2.056	0.009	-2.056
0.2	250.28	0.004	-2.398	11.35	2.486	0.003	-2.486

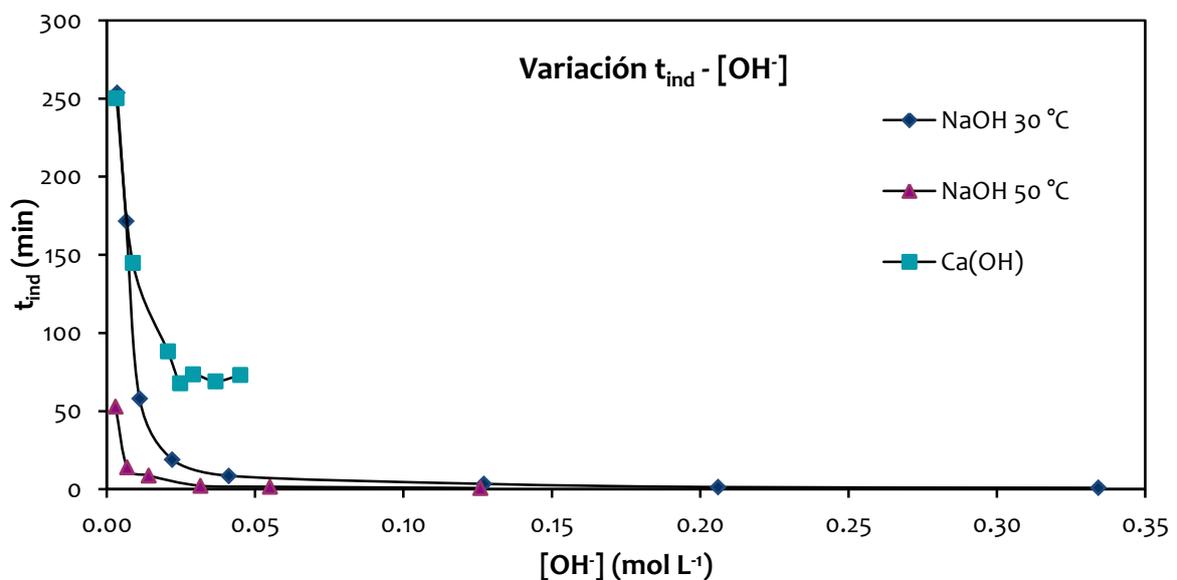
$k_w$  a 30 °C = 13.836

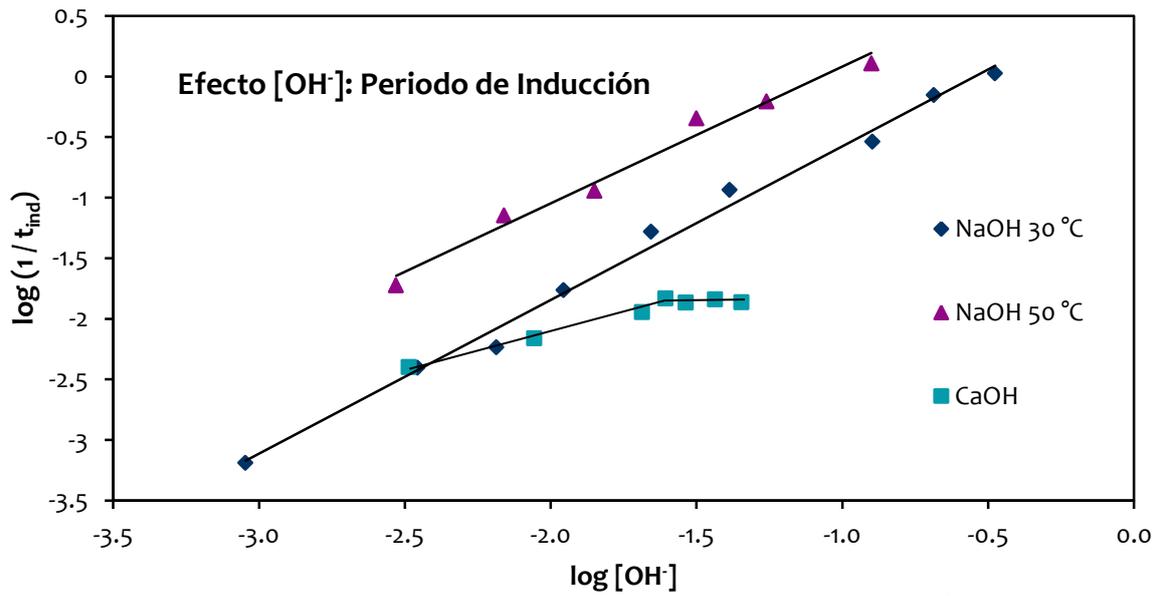
Tabla 5.4 Dependencia de  $t_{ind}$  respecto a la concentración de HCl a 30 °C.

30 °C						
[HCl] (mol L <sup>-1</sup> )	$t_{ind}/\text{min}$	$1/t_{ind}$ (min <sup>-1</sup> )	$\log(1/\theta)$	pH	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	$\log[\text{H}_3\text{O}^+]$
0.50	75.70	0.013	-1.879	0.30	0.5012	-0.30
0.30	148.58	0.007	-2.172	0.51	0.3090	-0.51
0.10	458.77	0.002	-2.662	0.99	0.1023	-0.99
0.06	1033.32	0.001	-3.014	1.22	0.0603	-1.22
0.02	2740.02	0.000	-3.438	1.69	0.0204	-1.69

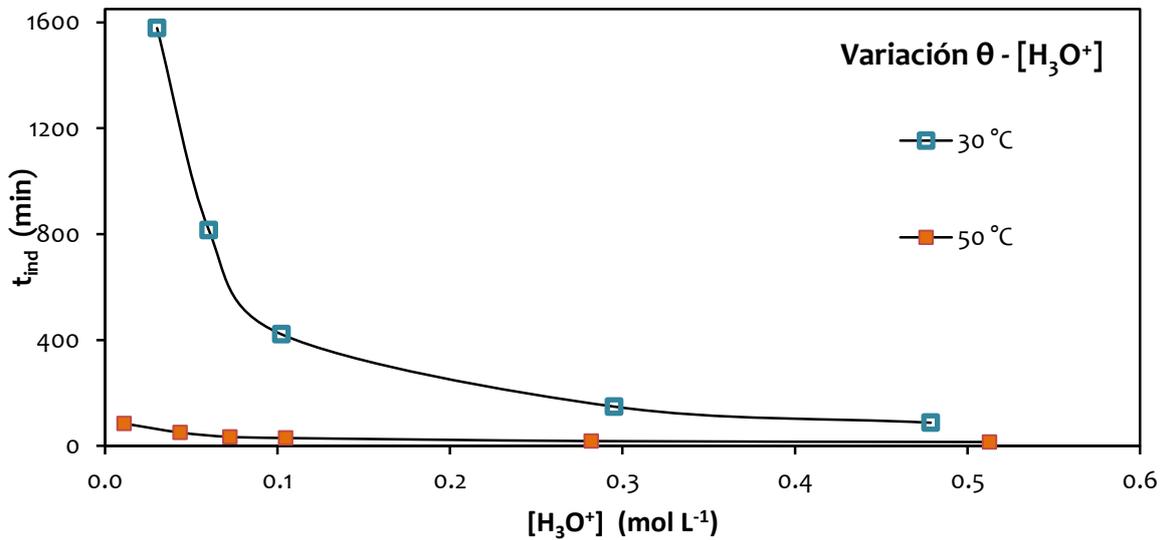
Tabla 5.5 Dependencia de  $t_{ind}$  respecto a la concentración de HCl a 50 °C.

50 °C						
[HCl] (mol L <sup>-1</sup> )	$t_{ind}$ (min)	$1/t_{ind}$ (min <sup>-1</sup> )	$\log(1/t_{ind})$	pH	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	$\log[\text{H}_3\text{O}^+]$
0.5	5.50	0.182	-0.740	0.28	0.5248	-0.28
0.3	18.44	0.054	-1.266	0.50	0.3162	-0.50
0.1	29.88	0.033	-1.475	0.95	0.1122	-0.95
0.07	34.06	0.029	-1.532	1.13	0.0741	-1.13
0.04	53.50	0.019	-1.728	1.42	0.0380	-1.42
0.01	84.47	0.012	-1.927	2.01	0.0098	-2.01

Figura 5.16 Relación del tiempo de inducción ( $t_{ind}$ ) respecto a [OH<sup>-</sup>].



**Figura 5.17** Dependencia del periodo de inducción respecto a [OH<sup>-</sup>];  $1/t_{ind} \approx [OH^-]^{0.98}$  y  $1/t_{ind} \approx [OH^-]^{1.16}$  en medio NaOH;  $1/t_{ind} \approx [OH^-]^{0.62}$  en medio Ca(OH)<sub>2</sub>.



**Figura 5.18** Relación del tiempo de inducción ( $t_{ind}$ ) respecto a [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>].

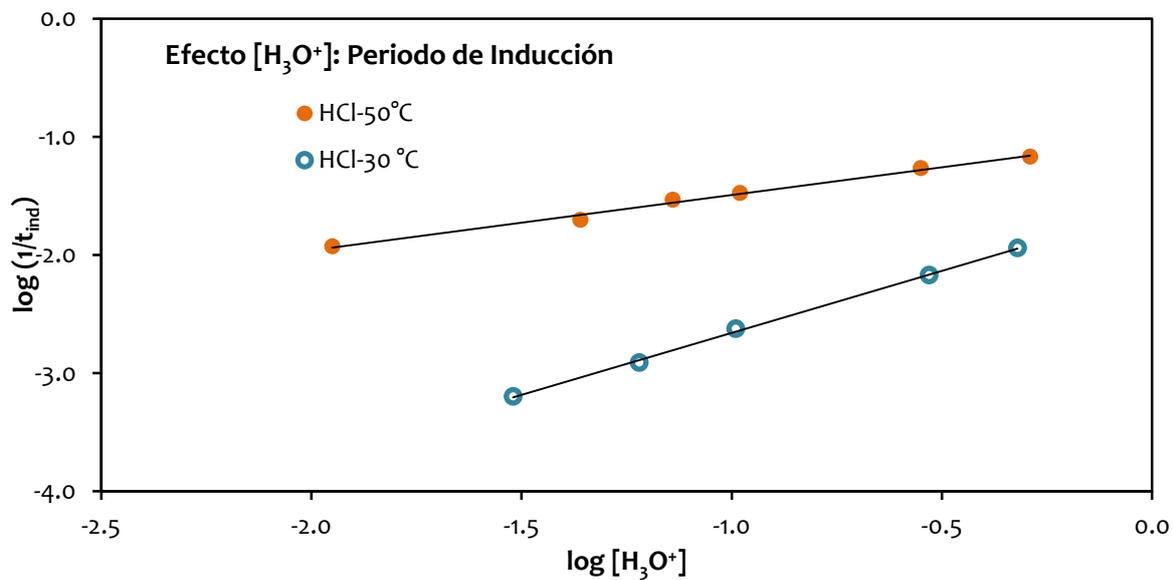


Figura 5.19 Dependencia del periodo de inducción respecto a  $[H_3O^+]$ ;  $1/t_{ind} \approx [OH^-]^{0.47}$ ;  $1/t_{ind} \approx [OH^-]^{1.05}$ .

### 5.3.2 Efecto de la concentración de $\text{OH}^-$ y $\text{H}_3\text{O}^+$ en el periodo de conversión progresiva

Mediante los datos obtenidos para el efecto concentración en medio NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y HCl, se recopilieron los datos necesarios para construir las tablas 5.6-5.10 y las figuras 5.19 y 5.20, para el periodo de conversión progresiva en los tres medios de reacción. Se puede observar una pendiente para  $[\text{OH}^-] \geq 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  cuyo valor es de 1.0796, y otra para  $[\text{OH}^-] \geq 9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de valor 1.0743, los cuales representan el orden de reacción  $n$  para las series de experimentos a  $30^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$  respectivamente. Puesto que no existe una diferencia importante en la pendiente, se puede afirmar que el orden de reacción es el mismo para ambos casos. Se observa una alta dependencia del sólido aun a muy bajas concentraciones de NaOH como medio de reacción.

Para la descomposición en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a una  $[\text{OH}^-] \geq 0.021 \text{ mol L}^{-1}$  el orden de reacción es  $n=1.99$  en el periodo de conversión progresiva, lo cual indica que a esas condiciones la reacción es muy dependiente de la concentración. Para  $[\text{OH}^-] \leq 0.021 \text{ mol L}^{-1}$  el orden de reacción es  $n=0$ , y bajo estas condiciones no existe dependencia hacia la  $[\text{OH}^-]$ , provocando un cambio en el mecanismo de reacción. Elwood Madden et al. 2012, mostraron que la disolución de la jarosita de potasio es dependiente del pH con una velocidad mínima que ocurre a pH de aprox 3.5. Se sugirió que pueden ocurrir dos mecanismos de disolución: a  $\text{pH} < 3.5$ , el ataque del  $\text{H}^+$  es el mecanismo dominante, mientras que a  $\text{pH} > 3.5$  el ataque del  $\text{OH}^-$  es el mecanismo controlante. Kendall et al. 2013 sugirieron un tercer mecanismo para las velocidades de disolución de las arsenojarositas. Ellos proponen que cerca del punto de carga cero de la jarosita, la disolución pudiera ser controlada por el ataque del agua. Flores et al. 2012 y Reyes et al. 2011, encontraron órdenes de reacción  $n = 0$  a bajas concentraciones de  $[\text{OH}^-]$ , indicando una inexistente dependencia hacia el medio de reacción. Por lo tanto, puede suponerse que cuando deja de haber dependencia hacia el medio de reacción  $[\text{OH}^-]$ , el ataque hacia las partículas sólidas es por agua, <sup>(80)</sup> lo que da como resultado ordenes de reacción cero y por consiguiente, velocidades de reacción mucho más lentas e independientes de la  $[\text{OH}^-]$ .

Las reacciones en medio  $\text{H}_3\text{O}^+$  fueron más lentas en comparación a las realizadas en medio  $\text{OH}^-$ , siendo la reacción más rápida la realizada a un pH de 0.21 a una temperatura

de 80 °C. El periodo de estabilización se alcanzó después de 8 min de reacción. La reacción más lenta, se llevó a cabo a un pH = 1.69 y T = 30 °C (303 K), alcanzando el estado estacionario después de 13500 min ( $\approx$  10 días). Los órdenes de reacción para las dos series de experimentos en medio HCl son  $n = 1.05$  y  $n = 0.47$ , levados a cabo a 30 °C y 50 °C, respectivamente. Los experimentos en medio ácido mostraron una alta dependencia hacia el medio de reacción.

Todas las reacciones realizadas mostraron un cambio de pH en el transcurso de la reacción, siendo más evidente en las reacciones en medio  $\text{OH}^-$ . Estos cambios drásticos de pH están relacionados con el alto consumo de iones  $\text{OH}^-/\text{H}_3\text{O}^+$ , sobre todo al inicio de la reacción, correspondiente a periodos de inducción cortos. Este hecho está relacionado con los órdenes de reacción ( $n$ ) correspondientes al periodo de inducción en los tres medios de reacción (Tabla 5.24). Puede ser observado que el orden de reacción en medio  $\text{OH}^-$  ( $n = 1.1$ ) es ligeramente mayor que el observado en medio  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $n = 1.05$  y  $0.47$ ), esta diferencia está relacionada con una mayor dependencia de la reacción hacia la  $[\text{OH}^-]$  y por lo tanto existe un mayor consumo de iones  $\text{OH}^-$ , reflejándose en una disminución del pH.

**Tabla 5.6** Dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con respecto a la concentración. Datos para calcular  $n$  en el periodo de conversión progresiva, medio NaOH, T = 30 °C.

$[\text{NaOH}]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$k_{\text{exp}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\log(k_{\text{exp}})$	pH	pOH	$[\text{OH}^-]$	$\log[\text{OH}^-]$
0.3	0.2890	-0.5391	13.33	0.5060	0.3119	-0.5060
0.2	0.1697	-0.7703	13.15	0.6860	0.2061	-0.6860
0.1	0.0963	-1.0164	12.92	0.9160	0.1213	-0.9160
0.05	0.0397	-1.4012	12.53	1.3060	0.0494	-1.3060
0.025	0.0207	-1.6840	12.23	1.6060	0.0248	-1.6060
0.01	0.0082	-2.0862	11.88	1.9560	0.0111	-1.9560
0.0066	0.0048	-2.3188	11.58	2.2560	0.0055	-2.2560
0.0033	0.0032	-2.4949	11.38	2.4560	0.0035	-2.4560
0.0012	0.0009	-3.0458	10.79	3.0460	0.0009	-3.0460
$k_w$ a 30 °C = 13.836						

**Tabla 5.7** Dependencia de  $k_{exp}$  con respecto a la concentración. Datos para calcular  $n$  en el periodo de conversión progresiva, medio NaOH, T = 50 °C.

[NaOH] (mol L <sup>-1</sup> )	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	log ( $k_{exp}$ )	pH	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	log [OH <sup>-</sup> ]
0.1	0.5829	-0.2344	12.38	0.9000	0.1259	-0.9000
0.05	0.2138	-0.6700	12.02	1.2600	0.0550	-1.2600
0.03	0.1284	-0.8914	11.78	1.5000	0.0316	-1.5000
0.01	0.0597	-1.2240	11.43	1.8500	0.0141	-1.8500
0.0055	0.0346	-1.4609	11.12	2.1600	0.0069	-2.1600
0.001	0.0176	-1.7545	10.75	2.5300	0.0030	-2.5300
$k_w$ a 50 °C = 13.28						

**Tabla 5.8** Dependencia de  $k_{exp}$  con respecto a la concentración. Datos para calcular  $n$  en el periodo de conversión progresiva, medio Ca(OH)<sub>2</sub>.

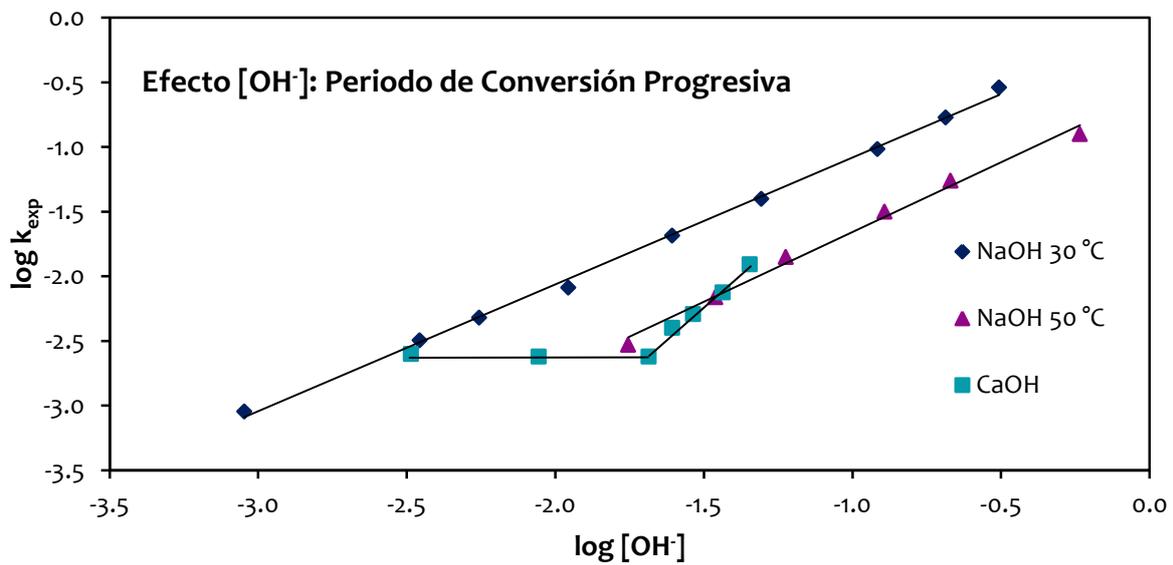
[Ca(OH) <sub>2</sub> ] (g L <sup>-1</sup> )	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	log ( $k_{exp}$ )	pH	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	log [OH <sup>-</sup> ]
1.4	0.0124	-1.9066	12.49	1.3460	0.0451	-1.3460
1.2	0.0075	-2.1249	12.40	1.4360	0.0366	-1.4360
1	0.0051	-2.2924	12.30	1.5360	0.0291	-1.5360
0.8	0.0040	-2.3979	12.23	1.6060	0.0248	-1.6060
0.6	0.0024	-2.6198	12.15	1.6860	0.0206	-1.6860
0.4	0.0024	-2.6198	11.78	2.0560	0.0088	-2.0560
0.2	0.0025	-2.6021	11.35	2.4860	0.0033	-2.4860

**Tabla 5.9** Dependencia de  $k_{exp}$  con respecto a la concentración. Datos para calcular  $n$  en el periodo de conversión progresiva, medio Ca(OH)<sub>2</sub>.

30 °C						
[HCl] (mol L <sup>-1</sup> )	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	log ( $k_{exp}$ )	pH	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	log [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	
0.50	0.00191	-2.719	0.30	0.5012	-0.30	
0.30	0.00097	-3.013	0.51	0.3090	-0.51	
0.10	0.00027	-3.569	0.99	0.1023	-0.99	
0.06	0.00015	-3.830	1.22	0.0603	-1.22	
0.02	0.00005	-4.328	1.69	0.0204	-1.69	

**Tabla 5.10** Dependencia de  $k_{exp}$  con respecto a la concentración. Datos para calcular  $n$  en el periodo de conversión progresiva, medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

50 °C					
[HCl] (mol L <sup>-1</sup> )	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	log ( $k_{exp}$ )	pH	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	log [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
0.5	0.01070	-1.971	0.28	0.52481	-0.28
0.3	0.00503	-2.298	0.50	0.31623	-0.50
0.1	0.00177	-2.753	0.95	0.11220	-0.95
0.07	0.00097	-3.012	1.13	0.07413	-1.13
0.04	0.00048	-3.319	1.42	0.03802	-1.42
0.01	0.00010	-4.013	2.01	0.00977	-2.01



**Figura 5.20** Dependencia de  $k_{exp}$  respecto a  $[\text{OH}^-]$ .

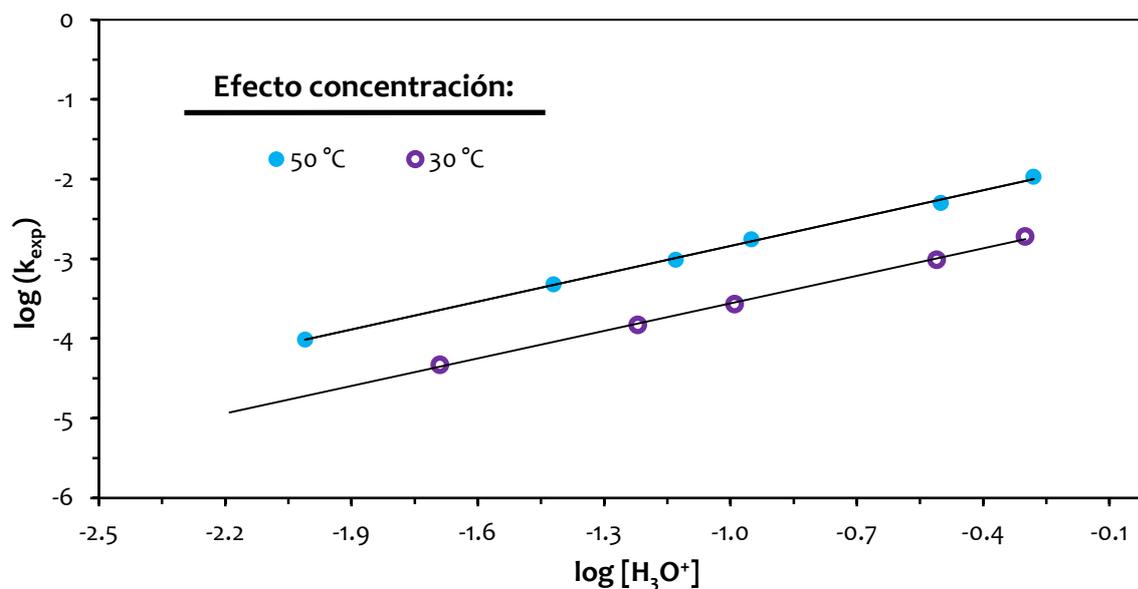


Figura 5.21 Dependencia de  $k_{exp}$  respecto a  $[H_3O^+]$ .

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

Mediante la ecuación de Arrhenius, se obtiene la dependencia de la temperatura con la constante experimental  $k_{exp}$ . Debido a que la constante de ionización del agua ( $k_w$ ) cambia en función de la temperatura de trabajo, existe una variación del pH en cada experimento, por lo que la concentración de  $OH^-$  se modifica en cada uno de ellos. Por lo tanto, en cada experimento se hizo la corrección correspondiente. La energía de activación se obtuvo manteniendo constantes las variables  $d_0$ , velocidad de agitación y concentración de NaOH,  $Ca(OH)_2$  y HCl en cada uno de los experimentos realizados.

##### 5.4.1 Efecto de la temperatura en el periodo de inducción

Las Tablas 5.11-5.15 fueron obtenidas mediante todos los experimentos en medio NaOH,  $Ca(OH)_2$  y HCl. En las Figuras 5.22 y 5.23 se muestran los resultados obtenidos del tiempo de inducción ( $t_{ind}$ ) contra T, para todos los experimentos realizados en los tres medios de reacción. Es posible observar que cuando aumenta la temperatura disminuye el periodo de inducción para todos los casos, mostrando que la temperatura tiene una influencia muy alta en las velocidades de reacción.

Las Figuras 5.24 y 5.25 muestran la dependencia del tiempo de inducción respecto a la temperatura ( $\log(1/t_{ind})$  contra  $1/T$ ) para los tres medios de reacción. La serie de experimentos a una  $[NaOH]=0.05 \text{ mol L}^{-1}$ , la pendiente obtenida es  $m=9.92$  y  $E_a=85.5 \text{ kJ}$

$\text{mol}^{-1}$ ; para una  $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , se obtuvo una pendiente de valor 9.846, mediante la cual se obtiene una energía de activación de  $81.86 \text{ kJ mol}^{-1}$  para las condiciones dadas. En la descomposición en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se obtuvo una pendiente  $m = 7.66$  y una energía de activación  $E_a = 63.75 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Es evidente que existe una mayor dependencia energética en las reacciones de descomposición en medio  $\text{NaOH}$  que las que se llevan a cabo en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Para las disoluciones realizadas en medio  $\text{HCl}$  se obtuvieron pendientes muy similares para las dos series de experimentos realizados a una  $[\text{HCl}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$  y una  $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ . Debido a la identidad de las pendientes, se obtuvo una  $E_a = 108.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  para ambas series de experimentos. La temperatura resultó ser la variable que más afectó la disolución de la solución sólida  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$ . Por ejemplo, para una misma  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , a  $30^\circ\text{C}$  ( $303 \text{ K}$ ), la reacción tuvo una duración de 2280 min, mientras que a  $80^\circ\text{C}$  ( $353 \text{ K}$ ) la reacción alcanzó el estado estacionario después de tan solo 30 min. De igual manera la temperatura afecta la velocidad de disolución en el periodo de inducción, a tal nivel, que a altas temperaturas de reacción, este periodo desaparece. Por lo tanto, la formación de sitios activos y el inicio del periodo conversión progresiva son instantáneos.

**Tabla 5.11** Dependencia de  $t_{ind}$  con respecto a la temperatura. Datos para calcular la  $E_a$  en el periodo de inducción  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ .

T ( $^\circ\text{C}$ )	$k_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	T (K)	1000/T	pH	$k_w$	$\ln$ ( $k_{exp}/$ $[\text{OH}^-]^n$ )	$\theta/\text{min}$	1/ $\theta$	$\ln(1/\theta)$
20	0.020	293.15	3.411	12.88	14.163	-1.013	26	0.038	-3.258
25	0.025	298.15	3.354	12.62	13.995	-0.578	12.52	0.080	-2.527
30	0.037	303.15	3.299	12.44	13.836	-0.143	8.46	0.118	-2.135
35	0.046	308.15	3.245	12.18	13.685	0.310	4.43	0.226	-1.488
40	0.079	313.15	3.193	12.04	13.542	0.856	3.49	0.287	-1.250
45	0.146	318.15	3.143	11.92	13.405	1.434	2.02	0.495	-0.703
50	0.188	323.15	3.095	11.87	13.275	1.504	1.65	0.606	-0.501
55	0.210	328.15	3.047	11.51	13.152	2.151	0.78	1.282	0.248
60	0.325	333.15	3.002	11.39	13.034	2.590	0.43	2.326	0.844
70	0.579	343.15	2.914	11.04	12.814	3.462	0.14	7.143	1.966
						<u><u>n = 9.812</u></u>			

**Tabla 5.12** Dependencia de  $t_{ind}$  con respecto a la temperatura. Datos para calcular la  $E_a$  en el periodo de inducción  $[NaOH] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ .

T (°C)	$k_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	T (K)	1000/T	pH	$k_w$	$\ln$ ( $k_{exp}/$ $[OH^-]^n$ )	$\theta/\text{min}$	1/ $\theta$	$\ln$ (1/ $\theta$ )
30	0.0082	303.15	3.299	11.88	13.836	0.909	57.95	0.017	-4.06
40	0.0299	313.15	3.193	11.79	13.542	1.607	20.08	0.050	-3
50	0.0484	323.15	3.095	11.54	13.275	2.039	9.13	0.110	-2.212
60	0.0705	333.15	3.002	11.23	13.034	2.617	3.08	0.325	-1.125
70	0.1752	343.15	2.914	11.1	12.814	3.264	1.3	0.769	-0.262

n=1.16

**Tabla 5.13** Dependencia de  $t_{ind}$  con respecto a la temperatura. Datos para calcular la  $E_a$  en el periodo de inducción, medio  $Ca(OH)_2$ .

T (°C)	$k_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	T (K)	1000/T	pH	$k_w$	$\ln$ ( $k_{exp}/$ $[OH^-]^n$ )	$\theta/\text{min}$	1/ $\theta$	$\ln$ (1/ $\theta$ )
30	0.012	293.15	3.411	12.49	13.836	-0.459	73.04	0.0137	-4.2910
35	0.013	298.15	3.354	12.3	13.685	-0.267	44.82	0.0223	-3.8027
40	0.024	303.15	3.299	12.22	13.542	0.135	28.12	0.0356	-3.3365
45	0.027	308.15	3.245	11.98	13.405	0.543	19.45	0.0514	-2.9678
50	0.036	313.15	3.193	11.85	13.275	0.840	13.09	0.0764	-2.5718
55	0.057	318.15	3.143	11.77	13.152	1.177	7.98	0.1253	-2.0769
60	0.080	323.15	3.095	11.68	13.034	1.426	7.11	0.1406	-1.9615
65	0.085	328.15	3.047	11.51	12.921	1.651	4.53	0.2208	-1.5107
70	0.107	333.15	3.002	11.4	12.814	1.895	2.83	0.3534	-1.0403

n=1.99

**Tabla 5.14** Dependencia de  $t_{ind}$  con respecto a la temperatura. Datos para calcular la  $E_a$  en el periodo de inducción, medio  $Ca(OH)_2$ .

**0.3 mol L<sup>-1</sup>**

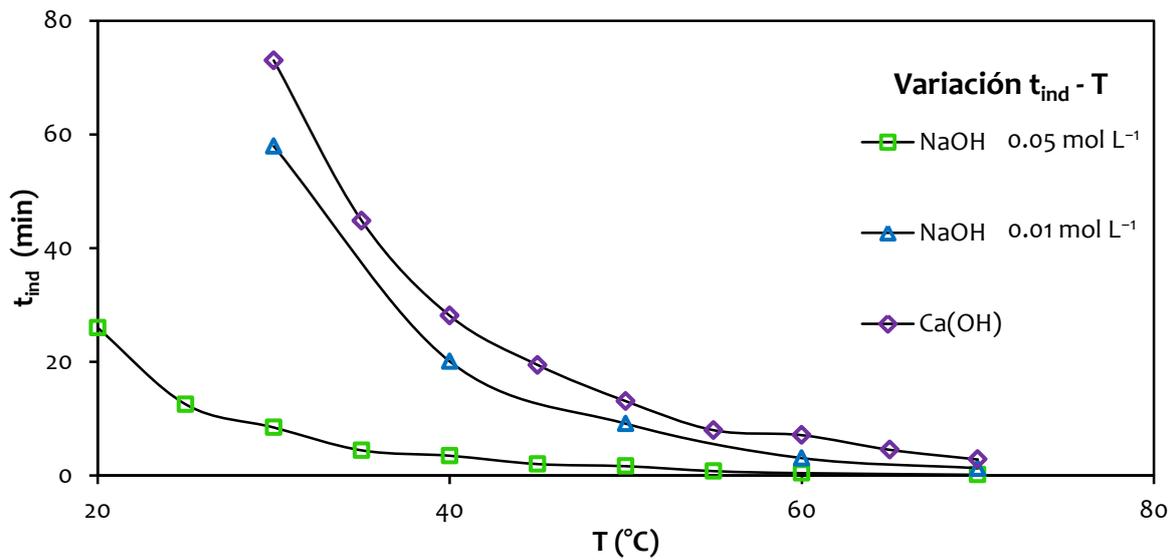
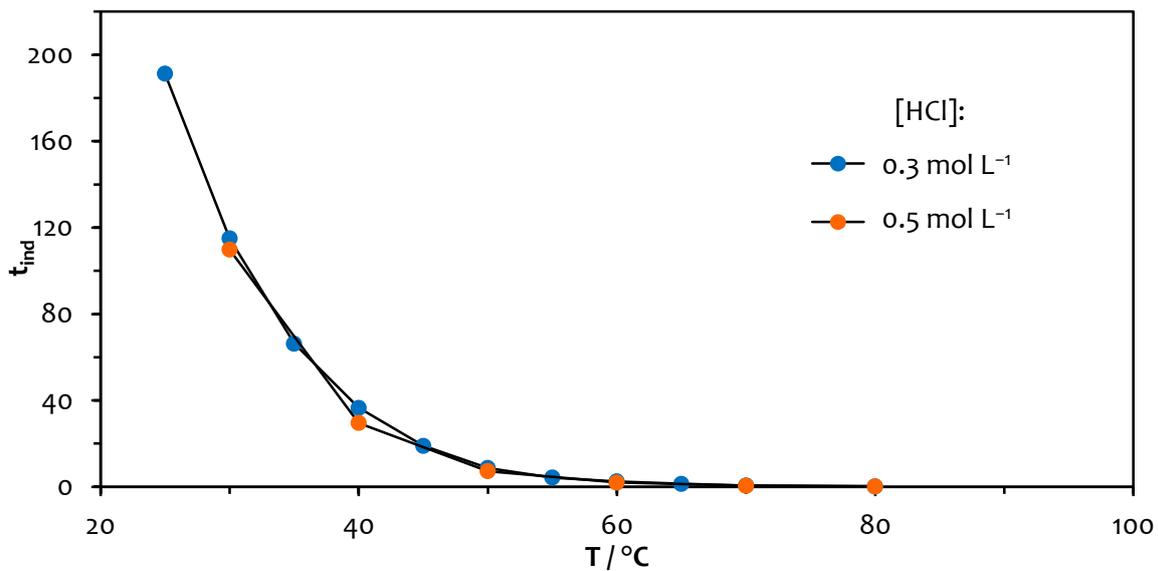
T (°C)	$\theta$ (min)	T (K)	1000/T	1/ $t_{ind}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\ln(1/t_{ind})$	pH	$[H_3O^+]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\ln(t_{ind} \cdot [H_3O^+]^n)^{-1}$
25	191.25	298.15	3.3540	0.0052	-5.2536	0.55	0.2818	-4.658
30	115.00	303.15	3.2987	0.0087	-4.7449	0.55	0.2818	-4.150
35	66.27	308.15	3.2452	0.0151	-4.1937	0.55	0.2818	-3.599
40	36.58	313.15	3.1934	0.0273	-3.5995	0.54	0.2884	-3.015
45	19.00	318.15	3.1432	0.0526	-2.9444	0.54	0.2884	-2.360
50	8.69	323.15	3.0945	0.1151	-2.1622	0.53	0.2951	-1.589
55	4.32	328.15	3.0474	0.2315	-1.4633	0.53	0.2951	-0.890
60	2.52	333.15	3.0017	0.3968	-0.9243	0.52	0.3020	-0.362
65	1.41	338.15	2.9573	0.7092	-0.3436	0.51	0.3090	0.208
70	0.61	343.15	2.9142	1.6393	0.4943	0.50	0.3162	1.035
80	0.25	353.15	2.8317	4.0000	1.3863	0.49	0.3236	1.917

n = 0.47

**Tabla 5.15** Dependencia de  $t_{ind}$  con respecto a la temperatura. Datos para calcular la  $E_a$  en el periodo de inducción, medio  $\text{Ca(OH)}_2$ .

0.5 mol L <sup>-1</sup>								
T (°C)	$\theta$ (min)	T (K)	1000/T	1/ $t_{ind}$ (min <sup>-1</sup> )	ln(1/ $t_{ind}$ )	pH	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	ln( $t_{ind} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^n$ ) <sup>-1</sup>
30	109.80	303.15	3.2987	0.009	-4.699	0.33	0.468	-3.901
40	29.56	313.15	3.1934	0.034	-3.386	0.31	0.490	-2.637
50	7.24	323.15	3.0945	0.138	-1.980	0.27	0.537	-1.327
60	1.98	333.15	3.0017	0.505	-0.683	0.25	0.562	-0.079
70	0.54	343.15	2.9142	1.852	0.616	0.22	0.603	1.148
80	0.21	353.15	2.8317	4.762	1.561	0.21	0.617	2.068

n = 1.05

**Figura 5.22** Relación del tiempo de inducción  $t_{ind}$  respecto a la temperatura, periodo de inducción.**Figura 5.23** Relación del tiempo de inducción  $t_{ind}$  respecto a la temperatura, periodo de inducción.

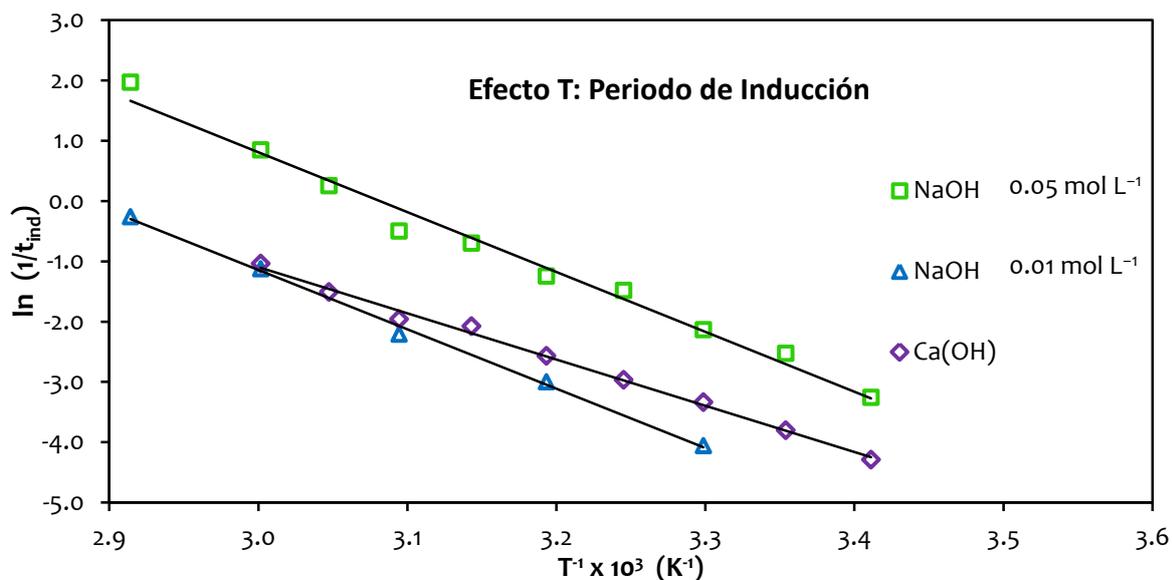


Figura 5.24 Dependencia del tiempo de inducción  $t_{ind}$  respecto a la temperatura, periodo de inducción.

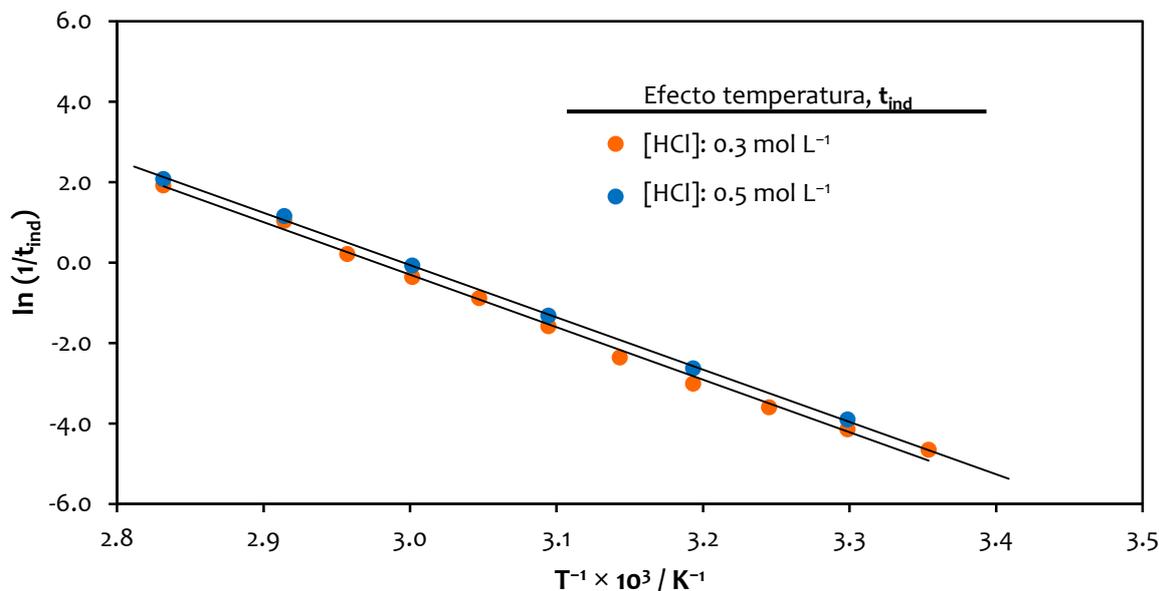


Figura 5.25 Dependencia del tiempo de inducción  $t_{ind}$  respecto a la temperatura, periodo de inducción.

### 5.4.2 Efecto de la temperatura en el periodo de conversión progresiva

En las Tablas 5.16-5.20 se muestran los datos obtenidos de todos los experimentos en medio NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> y HCl. Al graficar  $\ln k_{exp}/[OH]^n$  contra  $1/T$  se obtiene una línea recta, donde  $m = -E_a/R$ , la cual permite calcular la energía de activación. Para las descomposiciones en medio NaOH se obtuvieron las siguientes dependencias energéticas en las dos series de experimentos:  $E_a=74.13$  KJ mol<sup>-1</sup> para [NaOH]=0.05 mol L<sup>-1</sup>, mientras que para una [NaOH]=0.01 mol L<sup>-1</sup>, la  $E_a=75.45$  KJ mol<sup>-1</sup>. En la descomposición en medio Ca(OH)<sub>2</sub> el cálculo de la energía de activación resultó ser  $E_a = 51.56$  kJ mol<sup>-1</sup>. Para las dos

series de experimentos de disolución en medio ácido, se obtuvo una  $E_a = 68.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Los valores de la energía de activación en los tres medios de reacción son consistentes con los determinados para un control químico:  $E_a \geq 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>(57)</sup> La dependencia energética ( $E_A$ ) calculada resultó ser más baja en el periodo de conversión progresiva que en el periodo de inducción en ambos medios de reacción. Ésta marcada diferencia está relacionada con la dificultad de adsorción química y posterior establecimiento de un frente de reacción de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$  sobre los centros activos superficiales que son muy estables, por lo que la demanda energética es mucho mayor en el periodo de inducción.

**Tabla 5.16** Dependencia de  $k_{exp}$  con respecto a la temperatura. Datos para calcular la  $E_a$  en el periodo de conversión progresiva  $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ .

T (°C)	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	T (K)	1000/T	pH	$k_w$	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	$\ln(k_{exp}/[\text{OH}^-]^n)$
20	0.0189	293.2	3.411	12.88	14.16	1.283	0.052	-0.721
25	0.0234	298.2	3.354	12.62	14.00	1.375	0.042	-0.275
30	0.03	303.2	3.299	12.44	13.84	1.396	0.040	0.027
35	0.0468	308.2	3.245	12.18	13.69	1.505	0.031	0.748
40	0.0809	313.2	3.193	12.04	13.54	1.502	0.031	1.287
45	0.1406	318.2	3.143	11.92	13.41	1.485	0.033	1.797
55	0.1209	328.2	3.047	11.51	13.15	1.642	0.023	2.043
60	0.282	333.2	3.002	11.39	13.03	1.644	0.023	2.895
70	0.5117	343.2	2.914	11.04	12.81	1.774	0.017	3.820
								n=1.0993

**Tabla 5.17** Dependencia de  $k_{exp}$  con respecto a la temperatura. Datos para calcular la  $E_a$  en el periodo de conversión progresiva  $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ .

T (°C)	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	T (K)	1000/T	pH	$k_w$	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	$\ln(k_{exp}/[\text{OH}^-]^n)$
30	0.0082	303.15	3.2987	11.88	13.84	1.96	0.01096	0.042
40	0.0299	313.15	3.19336	11.79	13.54	1.75	0.01778	0.817
50	0.0484	323.15	3.09454	11.34	13.28	1.94	0.01148	1.768
60	0.0705	333.15	3.00165	10.91	13.03	2.12	0.00759	2.589
70	0.1752	343.15	2.91418	10.68	12.81	2.13	0.00741	3.524
								n = 1.0737

**Tabla 5.18** Dependencia de  $k_{exp}$  con respecto a la temperatura. Datos para calcular la  $E_a$  en el periodo de conversión progresiva medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

T (°C)	$k_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	T (K)	1000/T	pH	$k_w$	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	ln ( $k_{exp}/$ [OH <sup>-</sup> ] <sup>n</sup> )
30	0.012	293.15	3.411	12.49	13.836	1.346	0.045	1.778
35	0.013	298.15	3.354	12.3	13.685	1.385	0.041	2.034
40	0.024	303.15	3.299	12.22	13.542	1.322	0.048	2.332
45	0.027	308.15	3.245	11.98	13.405	1.425	0.038	2.910
50	0.036	313.15	3.193	11.85	13.275	1.425	0.038	3.208
55	0.057	318.15	3.143	11.77	13.152	1.382	0.041	3.473
60	0.080	323.15	3.095	11.68	13.034	1.354	0.044	3.676
65	0.085	328.15	3.047	11.51	12.921	1.411	0.039	3.996
70	0.107	333.15	3.002	11.4	12.814	1.414	0.039	4.244
n=1.99								

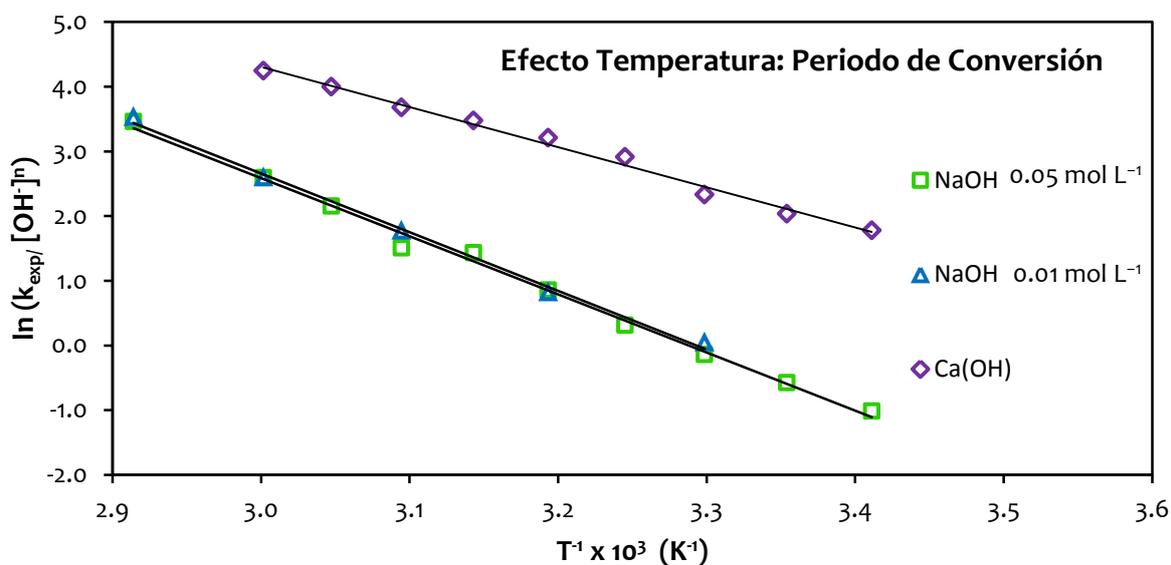
**Tabla 5.19** Dependencia de  $k_{exp}$  con respecto a la temperatura. Datos para calcular la  $E_a$  en el periodo de conversión progresiva medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

0.3 mol L <sup>-1</sup>							
T (°C)	$k_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	T (K)	1000/T	ln ( $k_{exp}$ )	pH	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	ln ( $k_{exp}/$ [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] <sup>n</sup> )
25	0.0004	298.15	3.3540	-7.824	0.60	0.2512	-6.166
30	0.0007	303.15	3.2987	-7.264	0.59	0.2570	-5.634
35	0.0011	308.15	3.2452	-6.840	0.58	0.2630	-5.237
40	0.0019	313.15	3.1934	-6.266	0.57	0.2692	-4.691
45	0.0030	318.15	3.1432	-5.809	0.56	0.2754	-4.262
50	0.0048	323.15	3.0945	-5.339	0.55	0.2818	-3.819
55	0.0067	328.15	3.0474	-5.006	0.54	0.2884	-3.514
60	0.0083	333.15	3.0017	-4.791	0.53	0.2951	-3.327
65	0.0162	338.15	2.9573	-4.123	0.53	0.2951	-2.658
70	0.0210	343.15	2.9142	-3.863	0.52	0.3020	-2.426
80	0.0326	353.15	2.8317	-3.423	0.51	0.3090	-2.014
n = 1.2							

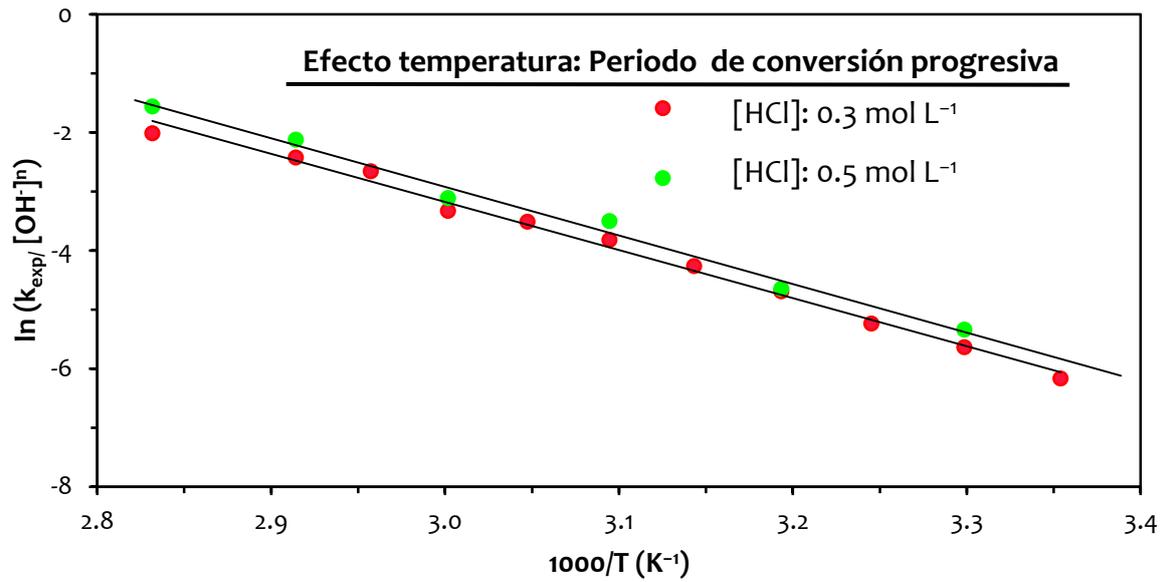
**Tabla 5.20** Dependencia de  $k_{exp}$  con respecto a la temperatura. Datos para calcular la  $E_a$  en el periodo de conversión progresiva medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

0.5 mol L <sup>-1</sup>							
T (°C)	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	T (K)	1000/T	ln( $k_{exp}$ )	pH	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	ln( $k_{exp}/[\text{H}_3\text{O}^+]^n$ )
30	0.0019	303.15	3.2987	-6.250	0.33	0.468	-5.338
40	0.0041	313.15	3.1934	-5.504	0.31	0.490	-4.648
50	0.0143	323.15	3.0945	-4.247	0.27	0.537	-3.501
60	0.0223	333.15	3.0017	-3.803	0.25	0.562	-3.112
70	0.0651	343.15	2.9142	-2.732	0.22	0.603	-2.124
80	0.1173	353.15	2.8317	-2.143	0.21	0.617	-1.563

n = 1.2



**Figura 5.26** Dependencia de la  $k_{exp}$  respecto a la temperatura en el periodo de conversión progresiva, medio  $\text{NaOH}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Figura 5.27** Dependencia de la  $k_{exp}$  respecto a la temperatura en el periodo de conversión progresiva, medio HCl.

### 5.5 Efecto del tamaño de partícula: periodo de inducción y conversión progresiva

Las curvas de descomposición para el estudio del efecto tamaño de partícula se presentan en las Figuras 5.3, 5.9 y 5.14, así como las líneas de regresión correspondientes al modelo de núcleo decreciente con control químico. Con los datos obtenidos, se construyen las Tablas 5.21 – 5.23 y se realiza la representación gráfica de  $k_{exp}$  respecto al diámetro de la partícula inicial. De acuerdo con la Ec. 96, una representación de la constante experimental ( $k_{exp}$ ) determinada a concentración y temperatura constantes frente al inverso del diámetro de las partículas debe ser lineal y pasar por el origen. Realizando las gráficas de  $k_{exp}$  contra el diámetro inicial de la partícula  $d_0$  (Figura 5.28), se observa que la constante experimental es inversamente proporcional al diámetro de la partícula ( $k_{exp} \propto 1/d_0$ ) para los medios de reacción ácido y básico. Por consiguiente, se deduce que la descomposición de la solución sólida  $KFe_3(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x(OH)_6$  se ajusta al modelo de núcleo decreciente con control químico. Para el periodo de inducción no existe algún efecto significativo respecto al tamaño de partícula, y puede decirse que es independiente para este efecto (Figura 5.29).

**Tabla 5.21** Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI) en medio NaOH. Datos para el periodo de inducción y conversión progresiva.

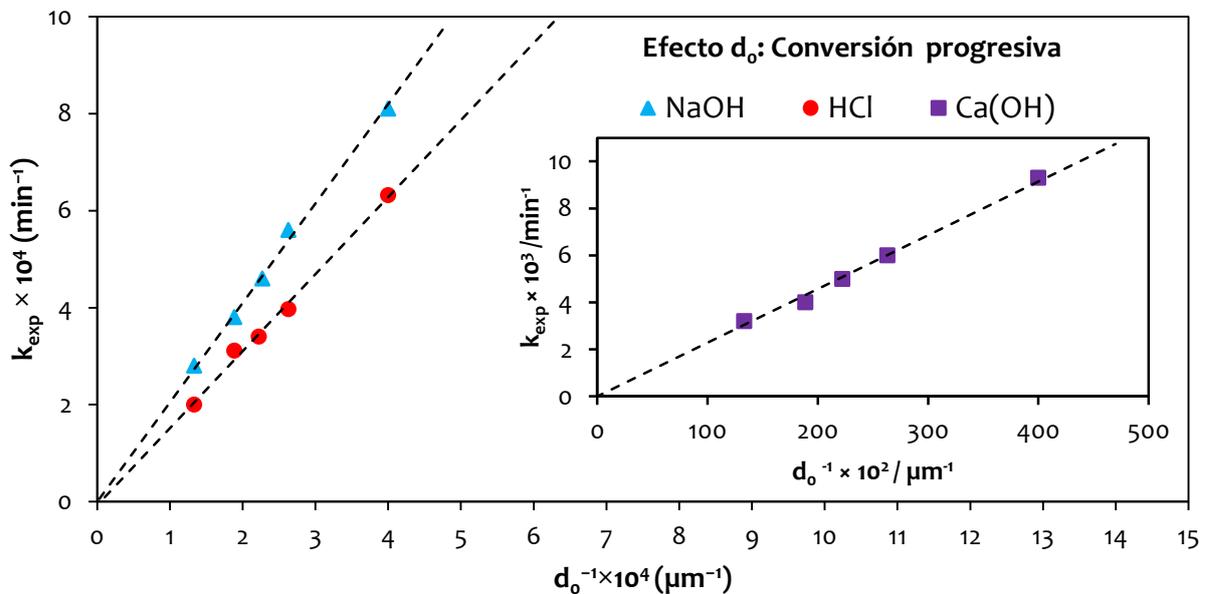
NaOH					
Malla	$d_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$k_{exp}$	$d_0^{-1} \times 10^2$	$k_{exp} \times 10^4$	$t_{ind}$ (min)
200	75	0.021	1.3333	21	7.27
270	53	0.0281	1.8868	28.1	6.5
325	44	0.034	2.2727	34	9.81
400	38	0.0397	2.6316	39.7	8.63
500	25	0.0632	4.0000	63.2	9.3

**Tabla 5.22** Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI) en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Datos para el periodo de inducción y conversión progresiva.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$					
Malla	$d_o$ ( $\mu\text{m}$ )	$k_{\text{exp}}$	$d_o^{-1} \times 10^2$	$k_{\text{exp}} \times 10^3$	$t_{\text{ind}}$ (min)
200	75	0.0032	1.3333	3.2	75.46
270	53	0.004	1.8868	4	72.65
325	44	0.005	2.2727	5	78
400	38	0.006	2.6316	6	78.68
500	25	0.0093	4.0000	9.3	67.36

**Tabla 5.23** Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la jarosita de potasio con Cr(VI) en medio HCl. Datos para el periodo de inducción y conversión progresiva.

HCl					
Malla	$d_o$ ( $\mu\text{m}$ )	$k_{\text{exp}}$	$d_o^{-1} \times 10^2$	$k_{\text{exp}} \times 10^3$	$\theta$ (min)
200	75	0.0028	1.3333	2.8	15.21
270	53	0.0038	1.8868	3.8	17.64
325	44	0.0046	2.2727	4.6	20.83
400	38	0.0056	2.6316	5.6	18.44
500	25	0.0081	4.0000	8.1	18.13



**Figura 5.28** (A) Gráfica de la dependencia de  $k_{\text{exp}}$  respecto al tamaño de partícula en medio NaOH y HCl, B) medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

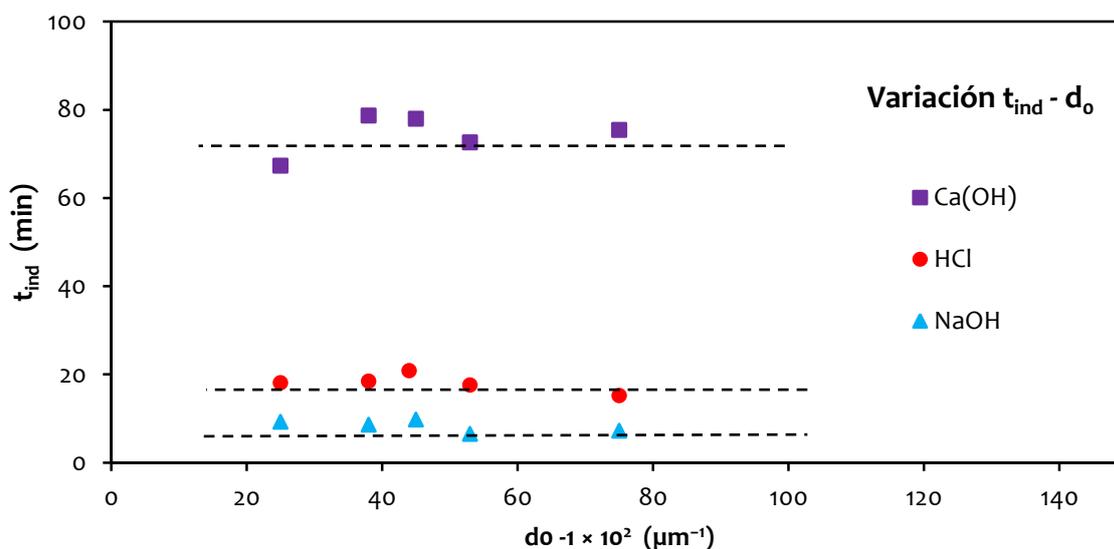


Figura 5.29 Relación de  $t_{ind}$  con el tamaño de partícula en medio NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> y HCl.

Las velocidades de disolución obtenidas en este trabajo son similares a otras obtenidas en estudios anteriores para compuestos tipo jarosita sintéticos de NH<sub>4</sub>, Ag, K-As, Na-As, Pb-Ag, Ag-NH<sub>4</sub>, Na-Ag; como puede ser notado las sustituciones son el sitio M y el sitio Z; cabe mencionar que estos estudios fueron realizados en la etapa inicial de reacción (fuera del equilibrio) en medio OH<sup>-</sup>.<sup>(81-87)</sup> Por ejemplo, los resultados de la disolución en medio NaOH y CaO de las jarositas de K-As y Na-As son comparados en la Figura 5.30 con los resultados obtenidos en este trabajo. Como puede ser observado, el comportamiento de las velocidades de disolución son muy similares, aun cuando fueron realizados a distintas condiciones de [OH<sup>-</sup>] y T. Este hecho indica que las sustituciones, ya sea en el sitio Y o el sitio Z, tienen poco efecto sobre las velocidades de disolución de compuestos tipo jarosita. Aunque existen diversos trabajos relacionados con la disolución de compuestos tipo jarosita de K, Na, Pb, Pb-As, K-As, K-Cr en medio ácido (HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ácido oxálico, entre otros), en estos trabajos existe un común denominador, el cual es que las reacciones de disolución fueron tratadas como reacciones fluido-fluido (reacciones homogéneas,  $k_{exp}$  en mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) siendo que en realidad se tratan de reacciones sólido-fluido (reacciones heterogéneas,  $k_{exp}$  en s<sup>-1</sup>), y por lo tanto no es posible realizar una comparación con los resultados obtenidos en este trabajo. Además, las escalas de tiempo utilizadas en algunos de estos trabajos mencionados son de hasta 166 días (fueron realizados en el estado estacionario), con lo cual los órdenes magnitud de las constantes de velocidad calculadas difieren enormemente con las constantes calculadas en este

trabajo.

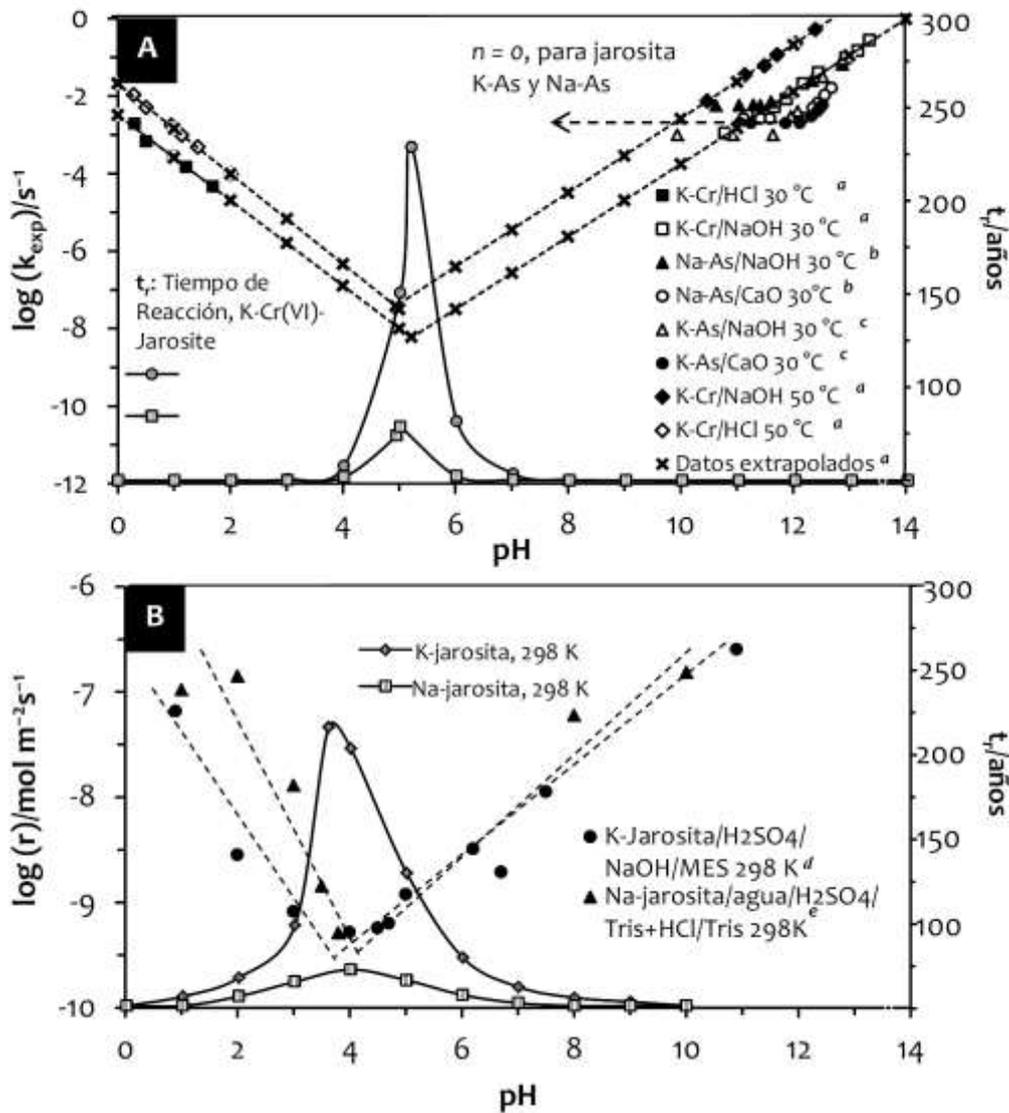


Figura 5.30 Comparación de velocidades de disolución de compuestos tipo jarosita.

La Figura 5.30 indica que las velocidades de disolución incrementan a bajos y altos valores de pH, con una velocidad mínima observada a un valor de  $pH \approx 5.0$ . Elwood Madden et al., 2012, sugieren que dos diferentes mecanismos de disolución ocurren a bajo pH ( $< 5.0$ ) y alto pH ( $> 5.0$ ). A bajo pH, la velocidad de disolución se incrementa conforme la concentración de  $H_3O^+$  aumenta en cada experimento y la disolución de  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  no promueve productos secundarios de reacción, y además el pH en cada experimento aumenta ligeramente con el tiempo, lo que revela el consumo

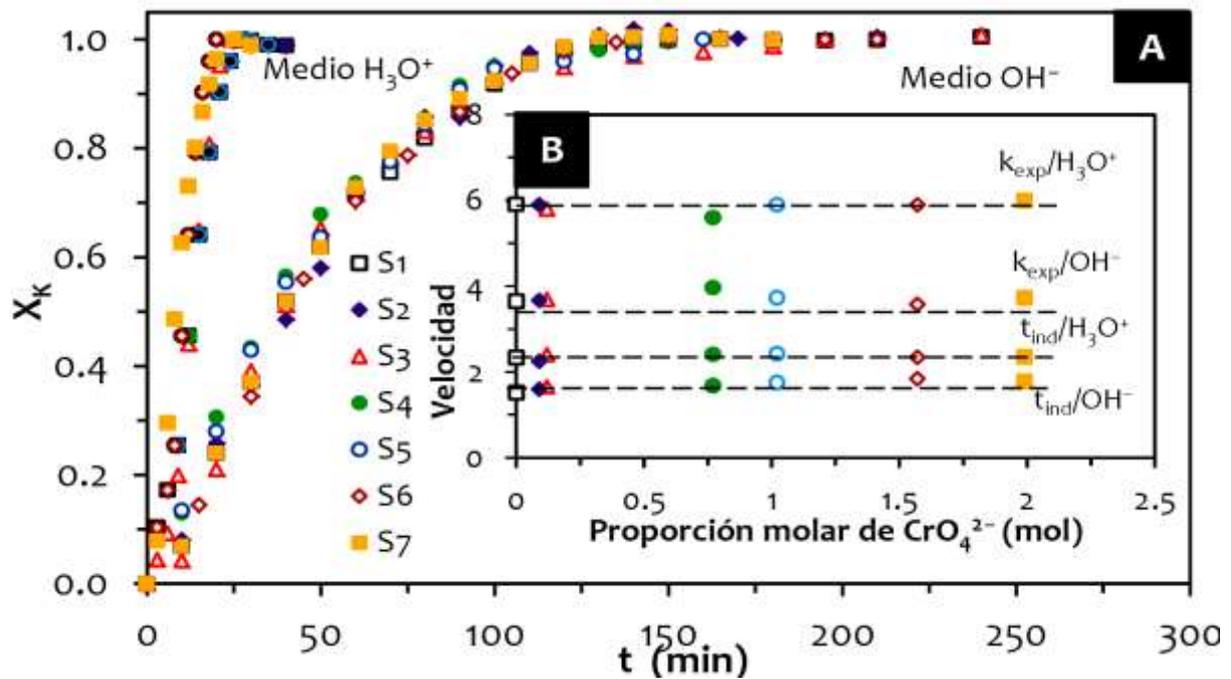
de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Por lo tanto, la disolución de  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$  a  $\text{pH} < 5.0$  sugiere que el mecanismo de reacción es el presentado en la Ecuación 5.3. Por otro lado, para las disoluciones a  $\text{pH} > 5.0$ , fue observada una ligera disminución del pH con el tiempo, lo que indica el consumo de  $\text{OH}^-$ . Además a estas condiciones de pH la disolución produce sólidos secundarios (hidróxido de hierro) por lo que el mecanismo de reacción para  $\text{pH} > 5.0$  es el mostrado en las Ecuaciones 5.1 y 5.2. No obstante, Flores et al., 2012 y Patiño et al., 2013 encontraron que para la disolución de las jarositas K-As y Na-As en medio NaOH y CaO, a un  $\text{pH} \approx 11.5$  o menor, existe un orden de reacción  $n = 0$  (Figura 5.30), indicando la nula dependencia de la reacción de disolución a la  $[\text{OH}^-]$  del medio. Kendall et al., 2013 sugieren que la incorporación de As en la estructura de jarositas limita la eficiencia del ataque del  $\text{OH}^-$  en la superficie de las partículas, resultando predominantemente en un ataque por medio de  $\text{H}_2\text{O}$ . Este cambio en el mecanismo puede ser debido a los enlaces de arseniato en la superficie creando repulsión electrostática de los hidroxilos a pH elevado; además el incremento en el número de enlaces Fe- $\text{AsO}_4$  inhibe la dependencia hacia la  $[\text{OH}^-]$  en estos sistemas. Este fenómeno no fue observado en la disolución del  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$  bajo las condiciones de pH y T utilizados en este trabajo. Los resultados de la Figura 30 son muy similares a los reportados por Kendall et al., 2013 para la disolución de la jarosita de K-As, donde el pH para la velocidad mínima fue de  $\approx 3.5$  y los presentados por Zahrai et al., 2013 donde el pH de velocidad mínima fue de  $\approx 4.0$  para la disolución de jarositas de Na y K; ambos trabajos fueron desarrollados en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , buffer  $[(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2 + \text{HCl}]$  y agua.

La disolución de  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$  presenta una elevada dependencia hacia  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $[\text{OH}^-]$ ; los órdenes de reacción calculados muestran que la dependencia de la reacción de disolución hacia el medio de reacción es similar para los medios de reacción y periodos en HCl y NaOH, ya que el orden reacción calculado es  $n \approx 1.0$ ; no es así en medio Ca  $(\text{OH})_2$ , ya que  $n \approx 2.0$ . Los valores de  $n$  indican que las velocidades de disolución encontradas son directamente proporcionales a la concentración del reactante, es decir, concentraciones bajas, corresponden a velocidades de reacción bajas y viceversa. Aunque el orden de reacción calculado para el periodo de inducción en medio  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  a  $50^\circ\text{C}$  resultó mucho menor que el esperado ( $n = 0.47$ ), es indicación que la concentración de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  a estas condiciones tiene poca participación en la reacción, incluso a

concentraciones elevadas, ya que el inicio de la reacción se ve afectado principalmente por la temperatura.

La temperatura resultó ser la variable que más afectó la disolución de  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$ . Por ejemplo, para una misma  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (303 K), la reacción tuvo una duración de 2280 min, mientras que a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (353 K) la reacción alcanzó el estado estacionario después de tan solo 30 min. De igual manera la temperatura afecta la velocidad de disolución en el periodo de inducción, a tal nivel, que a altas temperaturas de reacción, este periodo desaparece. Por lo tanto, la formación de sitios activos y el inicio del periodo conversión progresiva son instantáneos. La dependencia energética ( $E_A$ ) calculada resultó ser más baja en el periodo de conversión progresiva que en el periodo de inducción en ambos medios de reacción. Ésta marcada diferencia está relacionada con la dificultad de adsorción química y posterior establecimiento de un frente de reacción de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$  sobre los centros activos superficiales que son muy estables, por lo que la demanda energética es mucho mayor en el periodo de inducción.

Los resultados de los experimentos de disolución de la jarosita de potasio, su análogo cromado y las 5 soluciones solidas sintetizadas ( $S_1$ - $S_7$ ) realizados a  $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{OH}^-]$ , T y  $d_0$  constantes son mostrados en la Figura 5.31. Como puede ser notado en las curvas de disolución (Figura 5.31A), en los 7 experimentos de disolución fueron encontradas velocidades similares; por lo que la incorporación de  $\text{CrO}_4^{2-}$  en la estructura de la jarosita de potasio no modifica la velocidad de disolución, incluso cuando la sustitución de  $\text{CrO}_4^{2-}$  es total en ambos medios de reacción.



**Figura 5.31** Curvas de disolución para S1-S7; A)  $[H_3O^+]/[OH^-] = 0.1$  mol L,  $T = 50^\circ C$  y  $30^\circ C$  respectivamente,  $d_o = 44-38 \mu m$ . B) Comparación de las constantes de velocidad calculada vs. la proporción de  $CrO_4^{2-}$  en la estructura de la jarosita de potasio.

La comparación de las constantes de velocidad calculadas contra la proporción de  $SO_4^{2-}/CrO_4^{2-}$  (Figura 5.31B) confirma de manera más clara que la velocidad de disolución no es modificada y no existe alguna tendencia de comportamiento por la presencia del ion cromato en la estructura. De la misma manera, estos resultados pueden ser aplicados en la sustitución en el sitio A. Los resultados muestran que inclusive una sustitución elevada de  $H_3O^+$ , no modifica la velocidad de disolución. Esta similitud entre velocidades de disolución, como ya se había mencionado, se debe a que la etapa limitante de la reacción es la reacción química, rompimiento de enlaces de Fe-O en la superficie de la partícula. Aunque la naturaleza de la especie que sustituye en el sitio Z sí puede influir en las velocidades de disolución, por ejemplo, para las velocidades de disolución de la jarosita de K-As y Na-As, fue encontrado que la velocidad de disolución es modificada cuando la incorporación de As es incrementada. Estos cambios en la velocidad de disolución son resultado de la inestabilidad dentro de la estructura de la jarosita debido a la incorporación de  $AsO_4^{3-}$  ligeramente mayor en tamaño y carga que el  $SO_4^{2-}$ ; el cual polariza los enlaces cercanos haciéndolos más susceptibles al ataque químico. <sup>(80)</sup>

## 5.6 Validación de Resultados

### 5.6.1 Expresiones Cinéticas

El proceso de descomposición en medio NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y HCl debe ser descrito por el modelo de núcleo decreciente con control químico, de acuerdo a los resultados obtenidos para la dependencia energética, dependencia del tamaño de partícula y resultados de MEB-EDS. Debido a que las energías de activación para ambos medios de reacción son superiores al límite establecido para una reacción que se lleva a cabo por control químico ( $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), la  $k_{\text{exp}}$  es inversamente proporcional al diámetro inicial de la partícula ( $k_{\text{exp}} \propto 1/d_0$ ) y además es lineal pasando por el origen, se puede decir que el modelo utilizado satisface los procesos de reacción para los tres medios de reacción utilizados.

Para construir las expresiones cinéticas que describan el proceso de descomposición, es necesario obtener una ecuación que relacione el modelo de control químico, la temperatura, la concentración y el diámetro inicial de la partícula. Por lo tanto, utilizando las ecuaciones 2.39, 2.95 y 2.96, se obtiene la siguiente ecuación útil:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{bk_0}{\rho_B r_0} e^{-E/RT} [A]^n t \quad (5.5)$$

Donde:

$b$  = Coeficiente estequiométrico

$k_0$  = Factor de frecuencia o pre-exponencial de Arrhenius

$\rho_B$  = Densidad molar

$E$  = Energía de activación

$R$  = Constante ideal de los gases;  $8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  = Temperatura (K)

$[A]$  = Concentración del medio de reacción ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$n$  = Orden de reacción

$t$  = Tiempo (min)

Mediante los datos obtenidos en la Tabla 5.24 para los tres medios de reacción, se usó la Ecuación 5.5 para obtener las expresiones cinéticas que describen tanto el periodo de inducción y así como el periodo de conversión progresiva en el proceso de reacción de la solución sólida  $KFe_3(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x(OH)_6$ .

**Tabla 5.24** Parámetros cinéticos de los medios de reacción utilizados

Parámetro cinético	Parámetros Cinéticos					
	NaOH		Ca(OH) <sub>2</sub>		HCl	
	Periodo de Inducción	Periodo de conversión progresiva	Periodo de Inducción	Periodo de conversión progresiva	Periodo de Inducción	Periodo de conversión progresiva
$E_a$ (J mol <sup>-1</sup> )	82,505	76,119	63,750	51,560	109,400	68,300
$n$	1.26	1.06	0.62	1.99	0.47 <sup>50°C</sup> 1.05 <sup>30°C</sup>	1.2
$\frac{bk_0}{\rho_j r_0}$	$1.64 \times 10^{13}$	$1.908 \times 10^{13}$	$1.13 \times 10^{10}$	$3.915 \times 10^9$	$8.07 \times 10^{16}$	$2.73 \times 10^9$

[A] puede ser tanto  $[H_3O^+]$  o  $[OH^-]$ . De acuerdo a los resultados obtenidos para el periodo de inducción en los tres medios de reacción, y considerando los datos de las Tabla 5.24, la expresión cinética para la reacción en medio NaOH es:

$$\frac{1}{t_{ind}} = 7.30 \times 10^{16} \cdot e^{-82700/RT} \cdot [OH^-]^{1.10} \quad (5.6)$$

La expresión cinética en medio Ca(OH)<sub>2</sub> es:

$$\frac{1}{t_{ind}} = 1.130 \times 10^{10} \cdot e^{-63750/RT} \cdot [OH^-]^{0.62} \quad (5.7)$$

y en medio ácido:

$$\frac{1}{t_{ind}} = 8.07 \times 10^{16} \cdot e^{-109400/RT} \cdot [H_3O^+]^{1.05} \quad (5.8)$$

Para el periodo de conversión progresiva correspondiente a la descomposición en medio NaOH, la expresión cinética es la siguiente:

$$\left[1 - (1 - X_k)^{1/3}\right] = 8.97 \times 10^{14} \cdot e^{-75700/RT} \cdot [OH^-]^{1.10} \cdot t \quad (5.9)$$

el periodo de conversión progresiva en medio  $Ca(OH)_2$ , la expresión cinética es la siguiente:

$$\left[1 - (1 - X_k)^{1/3}\right] = 3.915 \times 10^9 \cdot e^{-51560/RT} \cdot [OH^-]^{1.99} \cdot t \quad (5.10)$$

De la misma manera, para el periodo de conversión progresiva en medio ácido (HCl), la expresión cinética es la siguiente:

$$\left[1 - (1 - X_k)^{1/3}\right] = 2.73 \times 10^9 \cdot e^{-68300/RT} \cdot [H_3O^+]^{1.20} \cdot t \quad (5.11)$$

### 5.6.2 Modelado cinético

Para realizar el modelado cinético, se han construido las Tablas 5.25 – 5.27, donde se especifican los resultados numéricos de cada uno de los experimentos en medio NaOH,  $Ca(OH)_2$  y HCl. Los valores utilizados fueron los obtenidos de  $[OH^-]$ ,  $[H_3O^+]$ ,  $t_{ind}$  y  $k_{exp}$ , y los parámetros a los que se realizaron los experimentos, como temperatura, tamaño de partícula y pH.

Tabla 5.25 Resultados de la descomposición de la solución sólida  $KFe_3(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x(OH)_6$  en medio NaOH.

Condiciones Experimentales NaOH									
[NaOH] (mol L <sup>-1</sup> )	pH	[OH <sup>-</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	T (K)	d <sub>o</sub> (μm)	Agitación (min <sup>-1</sup> )	t <sub>ind</sub> (min)	k <sub>exp</sub> (min <sup>-1</sup> )	Tiempo total de reacción	Relación molar CrO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub>
0.100	12.29	0.1023	323.15	38	500	0.7	0.5929	2.5	0.77
0.050	12.14	0.0724	323.15	38	500	1.6	0.2138	4.5	0.77
0.030	11.81	0.0339	323.15	38	500	3.2	0.1284	10.0	0.77
0.010	11.49	0.0162	323.15	38	500	6.8	0.0597	20.0	0.77
0.006	11.14	0.0072	323.15	38	500	16.5	0.0346	30.0	0.77
0.001	10.37	0.0012	323.15	38	500	75.0	0.0197	115.0	0.77
0.300	13.33	0.31190	303	38	500	0.942	0.289	4	0.77
0.200	13.15	0.20610	303	38	500	1.419	0.1697	5	0.77
0.100	12.92	0.12130	303	38	500	3.447	0.0963	16	0.77
0.050	12.53	0.04940	303	38	500	8.46	0.0397	30	0.77
0.025	12.23	0.02480	303	38	500	19.04	0.0207	50	0.77
0.010	11.88	0.01110	303	38	500	57.95	0.0082	160	0.77
0.007	11.58	0.00550	303	38	500	171.49	0.0048	280	0.77
0.003	11.38	0.00350	303	38	500	253.74	0.0032	420	0.77
0.001	10.79	0.00090	303	38	500	1542.41	0.0009	2100	0.77
0.050	12.88	0.05200	293	38	500	26	0.02	70	0.77
0.050	12.62	0.04200	298	38	500	12.52	0.0251	40	0.77
0.050	12.18	0.03100	308	38	500	4.43	0.0455	18	0.77
0.050	12.04	0.03100	313	38	500	3.49	0.0791	14	0.77
0.050	11.92	0.03300	318	38	500	2.02	0.1464	10	0.77
0.050	11.87	0.03900	323	38	500	1.65	0.1881	7	0.77
0.050	11.51	0.02300	328	38	500	0.78	0.2103	3.66	0.77
0.050	11.39	0.02300	333	38	500	0.43	0.3248	2.75	0.77
0.050	11.04	0.01700	343	38	500	0.14	0.5794	2.33	0.77
0.010	11.88	0.01096	303.15	38	500	58.0	0.0082	160.0	0.77
0.010	11.79	0.01778	313.15	38	500	20.1	0.0299	51.0	0.77
0.010	11.34	0.01148	323.15	38	500	9.1	0.0484	24.0	0.77
0.010	10.91	0.00759	333.15	38	500	3.1	0.0705	16.0	0.77
0.010	10.68	0.00741	343.15	38	500	1.3	0.1752	5.0	0.77
0.050	12.53	0.04100	303	75	500	7.27	0.021	24	0.77
0.050	12.41	0.03700	303	53	500	6.5	0.0281	20	0.77
0.050	12.92	0.04940	303	45	500	9.81	0.034	16	0.77
0.050	12.46	0.04200	303	38	500	8.63	0.0397	28	0.77
0.050	12.43	0.03900	303	25	500	9.3	0.0632	24	0.77
0.050	12.95	0.0518	303	38	500	6.87	0.0373	27	1.99
0.050	12.68	0.0555	303	38	500	2.27	0.0358	25	1.57
0.050	12.68	0.0555	303	38	500	2.76	0.0373	25	1.02
0.050	12.45	0.0411	303	38	500	8.63	0.0397	30	0.77
0.050	13.09	0.0568	303	38	500	4.16	0.0369	24	0.12
0.050	12.48	0.0555	303	38	500	6.88	0.0367	27	0.09
0.050	12.69	0.0568	303	38	500	4.28	0.0392	25	0.00

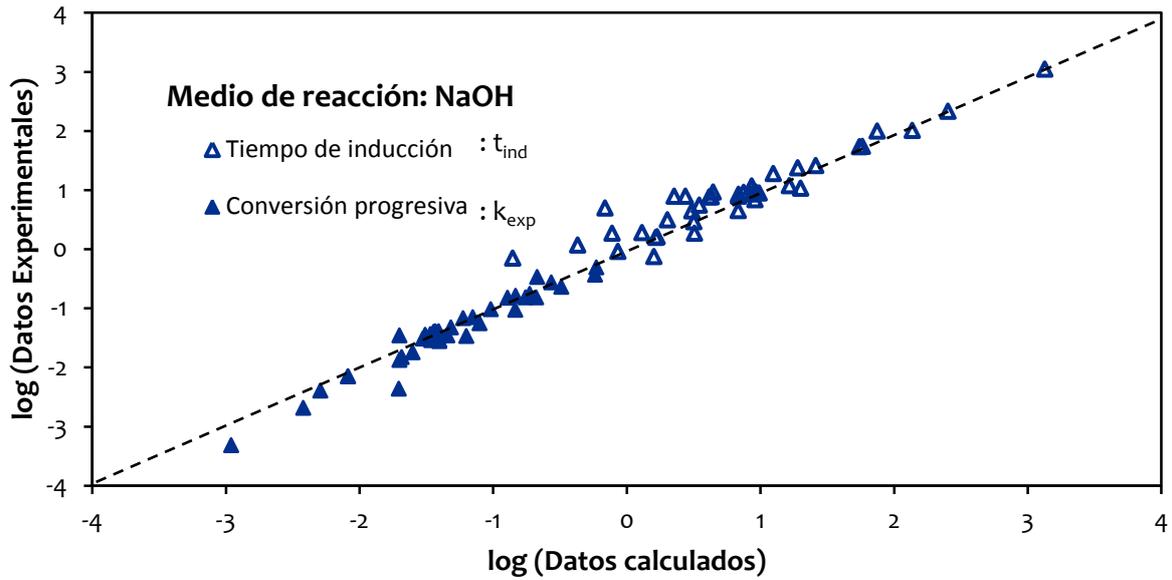
**Tabla 5.26** Resultados de la descomposición de la solución sólida  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x(\text{OH})_6$  en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Condiciones experimentales $\text{Ca}(\text{OH})_2$							
pH	$[\text{OH}^-]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	T (K)	$d_0$ ( $\mu\text{m}$ )	Agitación ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{\text{ind}}$ (min)	$k_{\text{exp}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Tiempo total de reacción (min)
12.49	0.0451	303	53	500	73.04	0.0124	140
12.40	0.0366	303	53	500	69.08	0.0075	180
12.30	0.0291	303	53	500	73.56	0.0051	210
12.23	0.0248	303	53	500	67.8	0.0040	240
12.15	0.0206	303	53	500	88.13	0.0024	330
11.78	0.0088	303	53	500	144.83	0.0024	440
11.35	0.0033	303	53	500	250.28	0.0025	650
12.3	0.0410	308	53	500	44.82	0.0134	112
12.22	0.0480	313	53	500	28.12	0.0241	72
11.98	0.0380	318	53	500	19.45	0.0268	50
11.85	0.0380	323	53	500	13.09	0.0361	40
11.77	0.0410	328	53	500	7.98	0.0573	24
11.68	0.0440	333	53	500	7.11	0.0798	20
11.51	0.0390	338	53	500	4.53	0.0846	14
11.4	0.0390	343	53	500	2.83	0.107	9
12.25	0.026	303	75	500	75.46	0.0032	260
12.26	0.026	303	45	500	78	0.005	220
12.3	0.029	303	38	500	78.68	0.006	240
12.21	0.023	303	25	500	67.36	0.0093	220

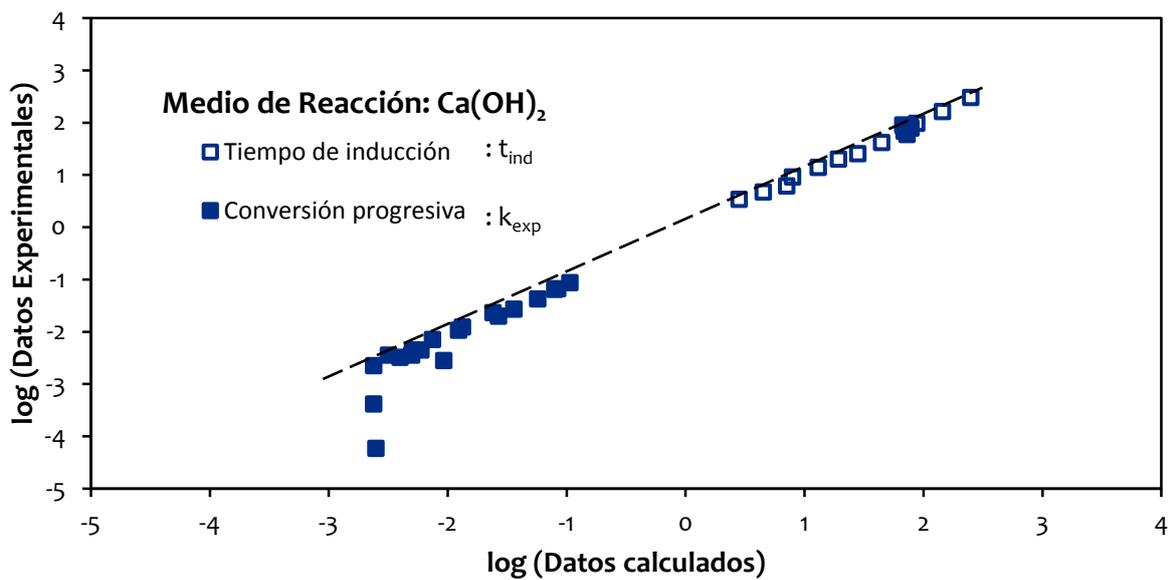
**Tabla 5.27** Resultados de la descomposición de la solución sólida  $KFe_3(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x(OH)_6$  en medio HCl.

Condiciones Experimentales HCl								
[HCl] (mol L <sup>-1</sup> )	pH	T (K)	Relación molar CrO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub>	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	d <sub>0</sub> (μm)	t <sub>ind</sub> (min)	k <sub>exp</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>r</sub> (min)
0.50	0.28	323.15	0.77	0.5248	38	5.50	0.01070	50
0.30	0.50	323.15	0.77	0.3162	38	18.44	0.00830	130
0.10	0.95	323.15	0.77	0.1122	38	29.88	0.00177	420
0.07	1.13	323.15	0.77	0.0741	38	34.06	0.00097	520
0.04	1.42	323.15	0.77	0.0380	38	53.50	0.00048	750
0.01	2.01	323.15	0.77	0.0098	38	84.47	0.00010	1800
0.50	0.30	303.15	0.77	0.5012	38	75.70	0.00191	390
0.30	0.51	303.15	0.77	0.3090	38	148.58	0.00067	1320
0.10	0.99	303.15	0.77	0.1023	38	458.77	0.00027	2340
0.06	1.22	303.15	0.77	0.0603	38	1033.32	0.00015	10320
0.02	1.69	303.15	0.77	0.0204	38	2740.02	0.00005	13500
0.30	0.55	298.15	0.77	0.2818	38	191.25	0.0004	2280
0.30	0.55	308.15	0.77	0.2818	38	66.27	0.0011	1000
0.30	0.54	313.15	0.77	0.2884	38	36.58	0.0019	750
0.30	0.54	318.15	0.77	0.2884	38	19.00	0.0030	285
0.30	0.53	323.15	0.77	0.2951	38	8.69	0.0048	120
0.30	0.52	333.15	0.77	0.3020	38	2.52	0.0083	47
0.30	0.51	338.15	0.77	0.3090	38	1.41	0.0162	40
0.30	0.50	343.15	0.77	0.3162	38	0.61	0.0210	35
0.30	0.49	353.15	0.77	0.3236	38	0.25	0.0326	30
0.50	0.33	303.15	0.77	0.468	38	109.80	0.00193	390
0.50	0.31	313.15	0.77	0.490	38	29.56	0.00407	150
0.50	0.27	323.15	0.77	0.537	38	7.24	0.0143	50
0.50	0.25	333.15	0.77	0.562	38	1.98	0.0223	30
0.50	0.22	343.15	0.77	0.603	38	0.54	0.0651	12
0.50	0.21	353.15	0.77	0.617	38	0.21	0.1173	8
0.30	0.52	303.15	0.77	0.3020	25	6.13	0.0083	130
0.30	0.52	303.15	0.77	0.3020	38	8.44	0.0056	130
0.30	0.53	303.15	0.77	0.2951	44	8.83	0.0048	130
0.30	0.53	303.15	0.77	0.2951	53	7.64	0.0039	130
0.30	0.53	303.15	0.77	0.2951	75	5.21	0.0028	130
0.3	0.52	303.15	1.99	0.3020	38	5.61	0.0060	165
0.3	0.52	303.15	1.57	0.3020	38	5.23	0.0059	165
0.3	0.53	303.15	1.02	0.2951	38	5.70	0.0059	160
0.3	0.52	303.15	0.77	0.3020	38	4.94	0.0056	160
0.3	0.53	303.15	0.12	0.2951	38	6.04	0.0058	165
0.3	0.53	303.15	0.09	0.2951	38	8.56	0.0059	165
0.3	0.52	303.15	0.00	0.3020	38	6.58	0.0059	160

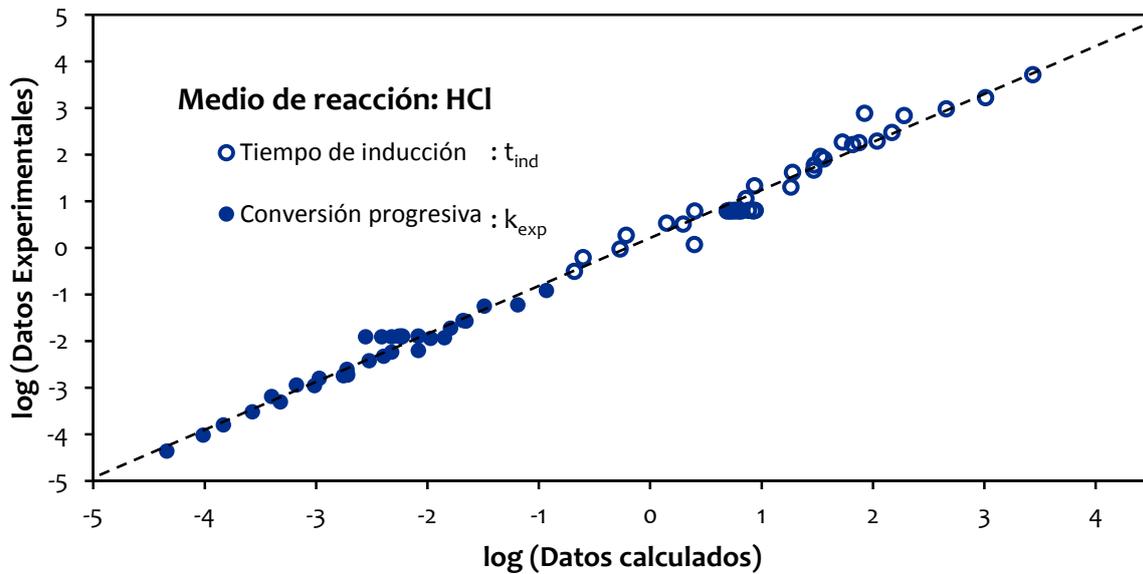
Las Figuras 5.32 – 5.34 muestran una representación de  $\log t_{ind}$  contra  $\log t_{ind}$ , y  $\log k_{exp}$  contra  $\log k_{exp}$ , del modelo y de los valores obtenidos en cada experimento, respectivamente, para las reacciones en NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> y HCl.



**Figura 5.32** Gráfica que representa los valores calculados y experimentales para el periodo de conversión progresiva ( $k_{exp}$ ) y el periodo de inducción ( $t_{ind}$ ), medio NaOH.



**Figura 5.33** Gráfica que representa los valores calculados y experimentales para el periodo de conversión progresiva ( $k_{exp}$ ) y el periodo de inducción ( $t_{ind}$ ), medio Ca(OH)<sub>2</sub>.



**Figura 5.34** Gráfica que representa los valores calculados y experimentales para el periodo de conversión progresiva ( $k_{exp}$ ) y el periodo de inducción ( $t_{ind}$ ), medio HCl.

A continuación se establece una nueva expresión con la finalidad de determinar el tiempo necesario para cualquier conversión de  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$ , en los tres medios de reacción. Los modelos cinéticos son los siguientes:

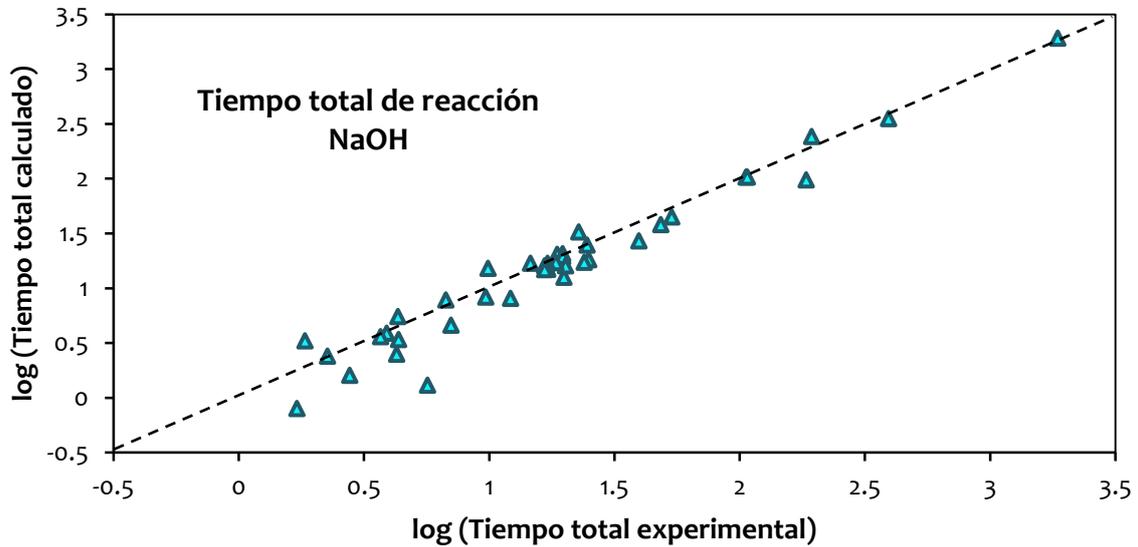
$$t_{NaOH} = \frac{1}{7.30 \times 10^{16} \cdot e^{-82700/RT} \cdot [OH^-]^{1.10}} + \frac{1 - (1 - X_k)^{1/3}}{8.97 \times 10^{14} \cdot e^{-75700/RT} \cdot [OH^-]^{1.10}} \quad (5.12)$$

$$t_{Ca(OH)_2} = \frac{1}{1.13 \times 10^{10} \cdot e^{-63750/RT} \cdot [OH^-]^{0.62}} + \frac{1 - (1 - X_k)^{1/3}}{3.915 \times 10^9 \cdot e^{-51560/RT} \cdot [OH^-]^{1.99}} \quad (5.13)$$

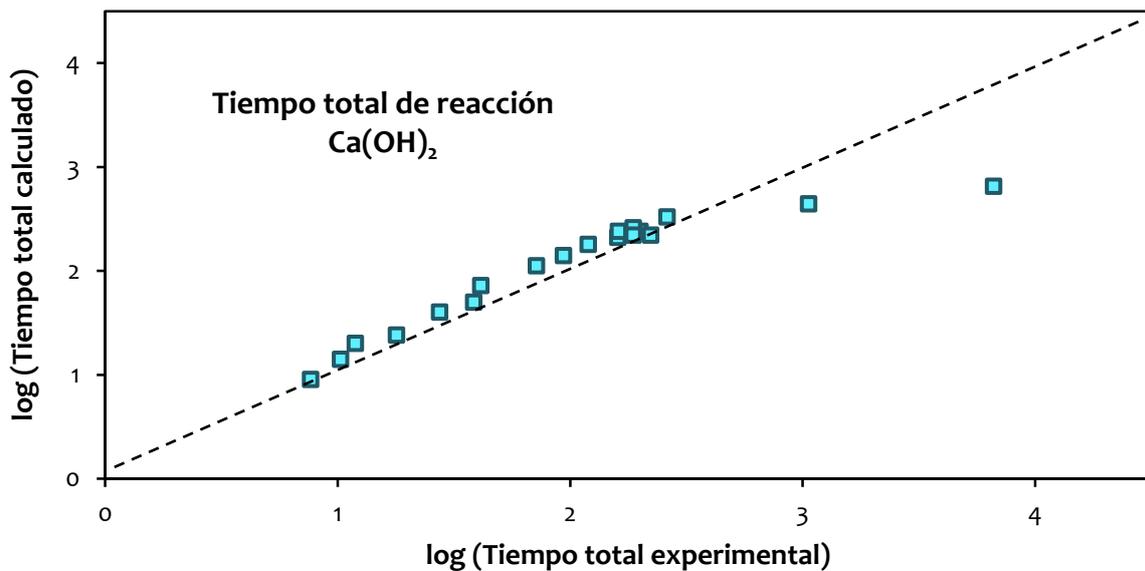
$$t_{HCl} = \frac{1}{8.07 \times 10^{16} \cdot e^{-109400/RT} \cdot [H_3O^+]^{1.05}} + \frac{1 - (1 - X_k)^{1/3}}{2.73 \times 10^9 \cdot e^{-68300/RT} \cdot [H_3O^+]^{1.20}} \quad (5.14)$$

Las Figuras 5.35 – 5.3 muestran el tiempo de reacción para una conversión  $X = 0.75$ . Tal cálculo se determinó usando las Ecuaciones 5.12 – 5.14 y los tiempos de reacción de los valores experimentales. Ya que no existe una diferencia considerable entre los valores experimentales y calculados, es confirmado que las expresiones establecidas, describen

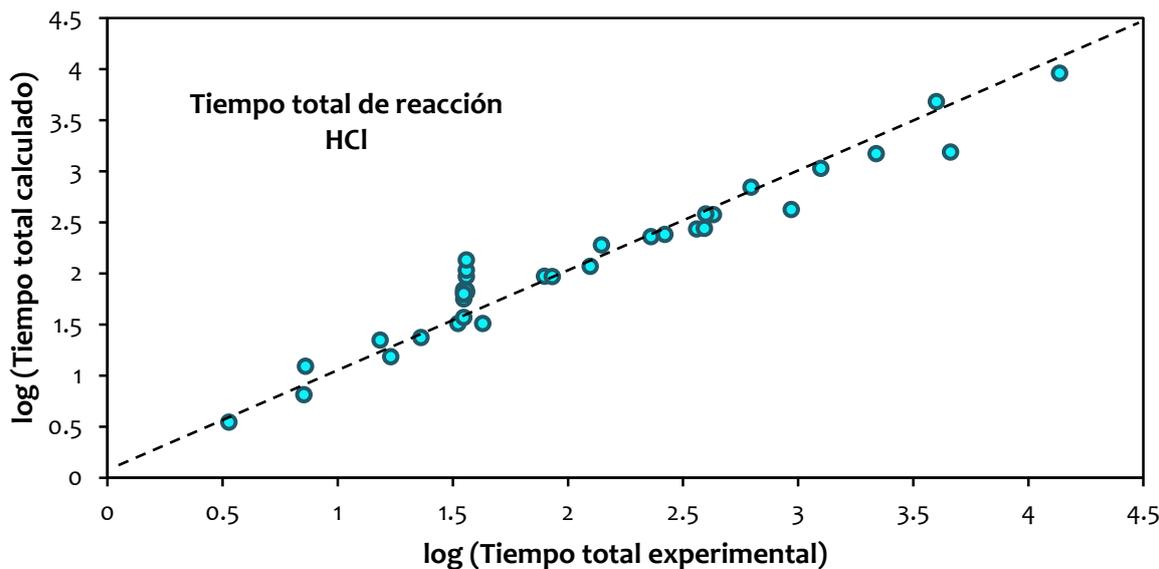
razonablemente el proceso de descomposición y disolución de la solución sólida  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  en medio ácido y alcalino. Estas expresiones son similares a otras obtenidas para la disolución de jarositas de Ag-NH<sub>4</sub>, K-As y Na-As en medio alcalino. (59, 79, 67)



**Figura 5.35** Gráfica del modelado cinético. Tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo a una conversión  $X = 0.75$ . Valores experimentales contra valores calculados, medio NaOH.



**Figura 5.36** Gráfica del modelado cinético. Tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo a una conversión  $X = 0.75$ . Valores experimentales contra valores calculados, medio Ca(OH)<sub>2</sub>.



**Figura 5.37** Gráfica del modelado cinético. Tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo a una conversión  $X = 0.75$ . Valores experimentales contra valores calculados, medio HCl.

## 5.7 Implicaciones

Resultados de este y otros estudios indican que los compuestos tipo jarosita son excelentes depósitos para elementos de importancia ambiental como Cr(VI) y el As(V), ya que poseen una elevada estabilidad en un amplio rango de pH y T; siendo más estables a pH ácido y T bajas. Por ejemplo, según resultados obtenidos en este trabajo, la jarosita de K-Cr, mostró velocidades de disolución extremadamente lentas a un  $\text{pH} \approx 1.5$ , indicando por lo tanto, que un valor de pH mayor dará como resultado velocidades de disolución aún más lentas. Por otro lado, aunque la estabilidad en medio alcalino fue menor en comparación con las disoluciones en medio ácido, relativo a velocidades de disolución más rápidas inclusive a valores de pH moderadamente altos ( $\text{pH} \approx 10.5$ ); la liberación de Cr(VI) a la solución no es inmediata, ya que después de la disolución del  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$ , existe una rápida adsorción de Cr(VI) sobre los residuos formados por  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , retardando el ingreso de este elemento al medio ambiente. Por lo tanto la precipitación de fases como  $\text{KFe}_3[(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x](\text{OH})_6$  y la adsorción de Cr(VI) después de la disolución pueden jugar un papel importante como mecanismos de retención del Cr(VI) en la naturaleza. Además, los iones cromato también pueden ser adsorbidos por óxidos de aluminio, caolinita, montmorillonita, complejos orgánicos y

otros minerales arcillosos que son componentes comunes del suelo; y esta adsorción es favorecida con la disminución del pH, encontrando que la máxima adsorción de cromato es en condiciones ácidas en la presencia de (oxi)hidroxidos de hierro como la hematita, goethita y lepidoclitrita. <sup>(89)</sup> También, la observación de que el sulfato es incorporado preferencialmente en  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  formada de soluciones ácidas de síntesis implica que la formación de esta fase es posible inclusive a bajas concentraciones de sulfato; y observando que el rendimiento de la reacción de precipitación aumenta conforme la concentración de sulfato aumenta, indica que  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  tiene una mayor capacidad de mantener bajas las concentraciones en solución de Cr(VI) que una fase pura de  $KFe_3(CrO_4)_2(OH)_6$ ; por lo tanto una solución sólida  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  podría limitar la movilidad del Cr(VI) más que la precipitación de  $KFe_3(CrO_4)_2(OH)_6$ . Además, como fue encontrado en este estudio, la incorporación  $CrO_4^{2-}$  y  $H_3O^+$  no modifica las velocidades de disolución, lo que supone que no importa la proporción de  $SO_4^{2-}/CrO_4^{2-}$  o la proporción de  $K^+/H_3O^+$  en la estructura, porque el proceso de disolución es el mismo.

La disolución de  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  presentó una dependencia directamente proporcional a la  $[H_3O^+]/[OH^-]$ , representado por los órdenes de reacción calculados para ambos medios y periodos. Un valor de  $n \approx 1$  indica que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la  $[H_3O^+]/[OH^-]$ , por lo tanto son necesarias concentraciones muy elevadas para velocidades de reacción rápidas y viceversa; consecuentemente una concentración baja de  $[H_3O^+]/[OH^-]$  provocará que el inicio de la reacción sea muy lento, retrasando así la incorporación del Cr(VI) al medio ambiente. Un dato importante obtenido a través de este estudio, es el pH al cual la disolución de  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  es instantánea, no existe periodo de inducción; calculado de la representación de  $\log(1/t_{ind})$  contra  $\log[H_3O^+]$  o  $\log[OH^-]$  y la intersección de la regresión lineal con el eje x ( $\log[H_3O^+]$  o  $\log[OH^-]$ ). Para las disoluciones en medio ácido este valor fue de  $pH \approx 0.05$  y en medio alcalino fue de  $pH \approx 13.4$  a  $30^\circ C$ , lo que indica que son necesarias condiciones extremadamente ácidas o alcalinas para una disolución instantánea. Patiño et al., 2013A, obtuvieron un valor similar para la disolución de la jarosita de Na-As en medio alcalino ( $pH \approx 13.6$ ). La dependencia energética calculada para el periodo de conversión progresiva en los tres medios resultó ser menor que la  $E_A$  en el

periodo de inducción. Esto da como resultado que a temperaturas bajas, darán como resultado velocidades de disolución lentas, incluso a altas  $[H_3O^+]/[OH^-]$ . Además, fue encontrado que las velocidades de reacción disminuyen conforme el diámetro inicial de partícula aumenta, por lo tanto, mientras mayor sea el tamaño de partícula inicial, favorecerá la tendencia hacia velocidades de disolución lentas. Sin embargo, el efecto de tamaño de partícula no es tan considerable como los efectos que proporcionan la T y  $[H_3O^+]/[OH^-]$  en las velocidades de disolución obtenidas.



# 6 Conclusiones

1. Se sintetizaron jarosita de potasio, su análogo con cromato y 5 soluciones sólidas con diferentes proporciones de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  en la estructura. La mayoría de los precipitados consisten de partículas con tendencia esférica que poseen cristales romboédricos del orden de 1 a 5  $\mu\text{m}$  para todos los sólidos sintetizados, formando una estructura fuertemente soldada. El análogo con  $\text{CrO}_4^{2-}$  fue el único que exhibió una morfología que consiste de cubos incrustados entre sí o intercrecidos.
2. La descomposición de la solución sólida  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x(\text{OH})_6$  en medio  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{HCl}$ , está caracterizada por dos etapas principales: un periodo de inducción y un periodo de conversión progresiva.
3. El periodo de inducción disminuye cuando la concentración de  $\text{OH}^-/\text{H}_3\text{O}^+$  y la temperatura aumentan, y no tiene influencia importante el tamaño de partícula. Además, no se detectaron cambios físicos y químicos perceptibles en la superficie del sólido mediante MEB-EDS. En este periodo, la dependencia respecto a la temperatura es muy alta y  $t_{ind}$  tiende a cero a medida que se incrementa la temperatura. Todos los experimentos en medio  $\text{NaOH}$  mostraron tener una alta dependencia a la concentración, obteniendo órdenes de reacción  $n = 1.27$  y  $n = 1.12$  para las series de experimentos realizadas a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y  $50\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente y una  $E_a = 85.5\text{ kJ mol}^{-1}$  y  $E_a = 81.86\text{ kJ mol}^{-1}$ . En medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  la máxima dependencia de  $[\text{OH}^-]$  se alcanza a una  $[\text{OH}^-] = 0.021\text{ mol L}^{-1}$ , obteniéndose un orden de reacción  $n = 0.62$  y una  $E_a = 63.75\text{ kJ mol}^{-1}$ . En el caso de los experimentos en medio ácido ( $\text{HCl}$ ) se obtuvo un orden de reacción  $n = 1.05$  y  $n = 0.47$  para las series de experimentos a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y  $50\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente, y se encontró que la temperatura influye de manera importante en el periodo de inducción. La energía de activación en medio ácido fue de  $E_a = 108.5\text{ kJ mol}^{-1}$ . Por lo tanto, se puede afirmar que la dependencia energética en las disoluciones en medio ácido es mayor que la que se

requiere para las reacciones en medio básico.

4. El periodo de conversión progresiva se caracteriza por la formación de un frente de reacción alrededor de un núcleo que no ha reaccionado; de acuerdo a la fórmula de la jarosita, en esta etapa existe una difusión de iones del sitio A ( $K^+$ ) y del sitio Z (S(VI) y Cr(VI)), desde la red cristalina, a través de la capa de residuos sólidos y luego a la solución. La capa de residuos sólidos está formada por hidróxidos de hierro con cromato adsorbido débilmente. En las series de experimentos en medio NaOH, se obtuvo un orden de reacción  $n = 1.07$  en ambos casos. Las energías de activación fueron:  $E_a=74.13 \text{ KJ mol}^{-1}$  para  $[\text{NaOH}]=0.05 \text{ mol L}^{-1}$ , mientras que para una  $[\text{NaOH}]=0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , la  $E_a=75.45 \text{ KJ mol}^{-1}$ . Para la descomposición en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el periodo de conversión progresiva a una  $[\text{OH}^-] \geq 0.0206 \text{ mol L}^{-1}$  el orden de reacción es  $n=1.99$  y para  $[\text{OH}^-] \leq 0.0206 \text{ mol L}^{-1}$  el orden de reacción es  $n=0$ ; la energía de activación calculada para el periodo de conversión progresiva es  $E_a = 51.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Para las dos series de experimentos de disolución en medio ácido, se obtuvo una  $E_a = 68.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Mediante los resultados anteriores se concluye que las reacciones están gobernadas por el control químico. La diferencia entre las energías de activación en los periodos de inducción y conversión progresiva, se debe a que se requiere una mayor cantidad de energía al inicio de la reacción para que haya la formación de los centros activos en la superficie porosa de las partículas, por lo tanto, la demanda energética es mayor en el periodo de inducción.

5. Por la relación  $k_{exp} \propto 1/d_0$ , se puede notar que la velocidad de descomposición es menor a medida que se disminuye el tamaño inicial de la partícula en cada experimento. Nuevamente, los datos experimentales concuerdan con el modelo de núcleo decreciente con control químico.

6. El comportamiento de la reacción y los datos experimentales, se ajustaron satisfactoriamente a los modelos cinéticos desarrollados, lo que incluye los periodos de inducción y conversión progresiva, y el tiempo total de reacción para todos los experimentos. Estos modelos son capaces de predecir el comportamiento de este tipo de compuesto bajo las condiciones estudiadas, sin embargo, únicamente serán útiles para el medio de reacción utilizado.

7. Al observar el efecto que tienen la  $T$ ,  $[H_3O^+]/[OH^-]$ ,  $d_0$ ,  $SO_4^{2-}/CrO_4^{2-}$  sobre la velocidad de disolución de estas fases y los resultados de los experimentos, se concluye que la velocidad de reacción es fuertemente dependiente de la temperatura, seguida del pH de la solución de reacción. De forma general, el orden de importancia en afectación de las variables estudiadas es como sigue:  $T > [H_3O^+]/[OH^-] > d_0 > SO_4^{2-}/CrO_4^{2-}$ ; encontrando también que la incorporación de Cr(VI) en la estructura no afecta la velocidad de disolución.

8. Las condiciones extremas de pH (ácido o alcalino) provocan la liberación preferencial de  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $CrO_4^{2-}$  de la estructura de  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$ , aunque este último es rápidamente adsorbido por los residuos sólidos de  $Fe(OH)_3$ .

9. En la mayoría de las reacciones, la reacción química es la etapa controlante del proceso de disolución, aunque en las reacciones a baja  $[H_3O^+]$  ( $1.5 \geq pH \leq 4.5$ ) y  $T \leq 30$  °C, la difusión de los iones  $H_3O^+$  sobre el núcleo sin reaccionar puede jugar un papel preponderante en la velocidad de disolución del  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  en condiciones ácidas.

10. El análisis cinético relacionado con los órdenes de reacción y energías de activación calculadas, confirmó que son necesarias condiciones extremas de pH y  $T$  para obtener velocidades de disolución considerablemente altas. Además, es posible notar que para condiciones de temperatura ambiente (303 K) y concentraciones bajas de  $OH^-$ , la jarosita es capaz de retener el  $CrO_4^{2-}$  en la superficie porosa del residuo, lo que lo hace conveniente para evitar el transporte del Cr(VI) a los efluentes naturales. La rápida adsorción del Cr(VI) sobre los residuos de hierro después de la disolución de  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$ , ofrece un depósito adicional en ambientes con pH alcalino, condición desfavorable para los compuestos tipo jarosita, ya que pueden descomponerse con rapidez en ambientes altamente alcalinos.

Por lo tanto, dentro de los intervalos comunes de pH y  $T$  de cuerpos de agua y suelos superficiales, se puede considerar que la precipitación de  $KFe_3[(SO_4)_{2-x}(CrO_4)_x](OH)_6$  puede servir como depósito de Cr(VI) y así limitar su movilidad en el ambiente, ya que

ofrece una gran estabilidad en medio ácido. Debido a que es difícil encontrar ambientes extremos de alcalinidad en la naturaleza, como las condiciones de trabajo expuestas en este estudio, es posible utilizar la jarosita como material de almacenamiento de Cr(VI), siempre que se eviten tiempos de exposición prolongados y elevadas temperaturas.

# 7 BIBLIOGRAFÍA

1. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisible de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"
2. Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, Establece límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano municipal.
3. Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y vanadio.
4. Toxicological review of hexavalent chromium, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, DC, 1998.
5. José Castro Díaz, La Jornada Ecológica, Número 2 de febrero de 2009.
6. Guertin J., Jacob J. A., Avakian C. V., Chromium (VI) Handbook, CCR PRESS, 2004.
7. Dutrizac J. E., Kaiman S., 1976. Synthesis and properties of jarosita-type compounds, Canadian Mineralogist 14, 151-158.
8. Dutrizac J.E., Kaiman S., 1795. Rubidium jarosite and thallium jarosite – new synthetic jarosita-type compounds and their structures, Hidrometalurgy 1, 51-59.

9. Baron D., Palmer C. D., 1996. Solubility of  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$  at 4 to 35°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3815-3824.
10. Baron D.; Palmer C. D., 2002. Solid-Solution Aqueous-Solution Reactions between Jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) and its Chromate Analog, *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2841–2853.
11. Dutrizac, J. E., Chen, T. T., 2005. Factors affecting the precipitation of chromium (III) in jarosite-type compounds. *Metall. Mater. Trans. B*, 36, 33–42.
12. Habashi Fathi, *Handbook of Extractive Metallurgy*, 1997. Vol. 4, pp. 1762, Wiley VCH, Germany.
13. Hemalatha P., Prasada Rao P. V., 2012. Adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using Calcined Brick Powder (CBP), *International Journal of Environmental Science*, Volume 2, No. 4.
14. Zhang J., Li Y., Zhhou J., Chen D., Qian G., 2012. Chromium (VI) and zinc (II) waste water co-treatment by forming layered double hydroxides: Mechanism discussion via two different processes and application in real plating water, *J. Hazard Mat.*, 205-206, 111-117.
15. Lee T., Lim H., Lee Y., Park J.W., 2003. Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water, *Chemosphere*, 53, 479-485.
16. Guan X., Dong H., Ma J., Lo I.M.C., Dou X., 2011. Performance and mechanism of simultaneous removal of chromium and arsenate by Fe(II) from contaminated groundwater *Sep. Purif. Technol.* 80, 179-185.
17. Harris J., McCartor A., 2011. The world's worst toxic pollution problems, Report Blacksmith Institute.

18. Ellis A.S., Johnson T.M., Bullen T.D., 2002. Chromium Isotopes and the Fate of Hexavalent Chromium in the Environment, *Science* 295, 2060-2062; DOI: 10.1126/science.1068368.
19. Lee T., Lim H., Lee Y., Park J.W., 2003. Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water, *Chemosphere* 53, 479–485.
20. Kiser J.R., Manning B.A., 2010. Reduction and immobilization of chromium(VI) by iron(II)-treated faujasite, *Journal of Hazardous Materials* 174, 167–174.
21. Yoon J., Shim E., Bae S., Joo H., 2009. Application of immobilized nanotubular TiO electrode for photocatalytic hydrogen evolution: Reduction of hexavalent chromium (Cr(VI)) in water, *Journal of Hazardous Materials* 161, 1069–1074.
22. Park D., Ahn C.K., Kim Y.M., Yun Y.S., Park J.M., 2008. Enhanced abiotic reduction of Cr(VI) in a soil slurry system by natural biomaterial addition, *Journal of Hazardous Materials* 160, 422–427.
23. Park D., Lim S.R., Yun Y.S., Park J.M., 2007. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction, *Chemosphere* 70, 298–305.
24. Wang X.S., Li Z.Z., Tao S.R., 2009. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *Journal of Environmental Management* 90, 721-729.
25. Ting J.A.S., Rosario L.M.D., Ulano A.M., Lee Jr. H.V., Ramos H.J., Tumlos R.B., 2010. Enhancement of Chromium (VI) Removal by Pre Treatments of Cocolumber (*Cocos nucifera*) Sawdust: Vacuum Drying and Plasma Treatments, *World Applied Sciences Journal* 8 (2): 241-246.

26. Yuan P., Liu D., Fan M., Yang D., Zhu R., Zhu J., He H., Ge F., 2010. Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite supported/unsupported magnetite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials* 173, 614–621.
27. Nemr A.E., El-Sikaily A., Khaled A., Abdelwahab O., 2011. Removal of toxic chromium from aqueous solution, wastewater and saline water by marine red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbón, *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.01.016.
28. Chen X., Lam K.F., Yeung L.M., 2011. Selective removal of chromium from different aqueous systems using magnetic MCM-41 nanosorbents, *Chemical Engineering Journal* 172, 728–734.
29. Hasnain Isa M., Ibrahim N., Abdul Aziz H., Nordin Adlan M., Nor Habsah Md. Sabiani N.H., Lorestani Zinatizadeh A.A., Mohamed Kutty S.R., 2008. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated oil palm fibre, *Journal of Hazardous Materials* 152, 662–668.
30. Sharma Y.C., Weng C.H., 2007. Removal of chromium(VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials* 142, 449–454.
31. Atieh M.A., 2011. Removal of Chromium (VI) from polluted water using carbon nanotubes supported with activated carbon, *Procedia Environmental Sciences* 4, 281–293.
32. Anandkumar J., Mandal B., 2011. Adsorption of chromium (VI) and Rodamine B by Surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies, *J. Hazard Mat.* 186, 1088-1096.

33. Somasundaram V., Philip L., Bhallamudi S.M., 2009. Experimental and mathematical modeling studies on Cr(VI) reduction by CRB, SRB and IRB, individually and in combination, *J. Hazard Mat.* 172, 606–617.
34. Martins M., Faleiro M.L., Chaves S., Tenreiro R., Santos E., Costa M.C., 2010. Anaerobic bio-removal of uranium (VI) and chromium (VI): Comparison of microbial community structure, *J. Hazard Mat.* 176, 1065–1072.
35. Rajeshwari K., Kumar M.S., Thajuddin N., 2012. Adsorption isotherms for Cr (VI) by two immobilized marine cyanobacteria, *Ann. Microbiol.* 62, 241–246.
36. Krishna K.R., Philip L., 2005. Bioremediation of Cr(VI) in contaminated soils, *J. Hazard Mat.* 121, 109–117.
37. Massara H., Mulligan C.N., Hadjinicolaou J., 2008. Hexavalent chromium removal by viable, granular anaerobic biomass, *Bioresource Technology* 99, 8637–8642.
38. Aksu Z, Ertugrul S., Dönmez G., 2009. Single and binary chromium(VI) and Remazol Black B biosorption properties of *Phormidium* sp., *J. Hazard Mat.* 168 (2009) 310–318.
39. Vankar P.S., Bajpai D., 2008. Phyto-remediation of chrome-VI of tannery effluent by *Trichoderma* species, *Desalination* 222, 255–262.
40. Uguzdogan E., Denkbas E.B., Kabasakal O.S., 2010. The use of polyethyleneglycolmethacrylate-co-vinylimidazole (PEGMA-co-VI) microspheres for the removal of nickel(II) and chromium(VI) ions, *J. Hazard Mat.* 177, 119–125.
41. Asta M.P., Cama J., Martínez M., Giménez J., 2009, Arsenic removal by goethite and jarosite in acid conditions and its environmental applications, *J. Hazard Mat.* 171, 965-972.
42. David Blowes, 2002. Tracking Hexavalent Cr in Groundwater, *Science* 295, 2024-2025, DOI: 10.1126/science.1070031.

43. Jambor J.L.M., 1999. Nomenclature of the alunite supergroup, *The Canadian Mineralogist* 37, 1323-1341.
44. Earle S.A., Ramirez A.P., Cava R.J., 1999. The effect of gallium substitution for iron on the magnetic properties of hydronium iron jarosite, *Physica B*, 262, 199-204.
45. Majzlan J., Stevens R., Boerio-Goates J., Woodfield B. F., Navrotsky A., Burns P. C., Crawford M. K., Amos T. G., 2004. Thermodynamic properties, low-temperature heat-capacity anomalies, and single-crystal X-ray refinement of hydronium jarosite,  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , *Phys Chem Minerals* 31, 518-531.
46. Drouet C., Navrotsky A., 2003. Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H<sub>3</sub>O jarosites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67:11, 2063-2076.
47. Stoffregen R. E., 1993. Stability of jarosite and natrojarosite at 150-250 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2417-2429.
48. Baron D., Palmer C. D., 1996. Solubility of jarosite at 4-35 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 185-195.
49. Kashkay C. M., Borovskaya Y. B., and Babazade M. A., 1975. Determination of  $\Delta G^\circ$  of synthetic jarosite and its sulfate analogues. *Geochem. Intl.* 115-121, translated from *Geokhimiya* 5, 778-784.
50. Drouet C., Baron D., Navrotsky A., 2003. On the thermochemistry of the solid solution between jarosite and its chromate analog, *American Mineralogist* 88, 1949-1954.
51. Basciano L.C., Peterson R.C., 2008. Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution series: A synthetic study with full Fe site occupancy, *American Mineralogist* 93, 853-862.

52. Upadhyaya G. S.; Problems in metallurgical thermodynamics and kinetics, Segunda edición, 1977, Pergamon press.
53. Smith J.M., Ingeniería de la cinética química, Mc Graw Hill, 1991.
54. Levenspiel O., Ingeniería de las reacciones químicas, Reverté, Barcelona, 2010.
55. Smith J.M., Chemical Engineering Kinetic, McGraw Hill, Second Ed., pp. 38, New York, 1970.
56. Kayode Coker A., Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design, Gulf Professional Publishing, Huston, Texas, 2001.
57. Ballester A., L.F. Verdeja, J. Sancho, Metalurgia Extractiva Fundamentos, vol. 1. Editorial Síntesis, Madrid, 2000.
58. Roca A., Patiño F., Viñals J., Nuñez C., 1993. Alkaline descomposition-cyanidation kinetics of argentojarosite, Hidrometalurgy 33, 341-358.
59. Roca A., Cruells M., Patiño F., Rivera I., Plata M., 2006. Kinetic model for the cyanidation of silver ammonium jarosite in NaOH médium, Hidrometalurgy 81, 15-23.
60. Patiño F., Cruells M., Roca A., Salinas E., Pérez M., 2003. Kinetics of alkaline descomposition and cyanidation of argentian ammonium jarosite in lime médium, Hidrometalurgy 70, 153-161.
61. Patiño F., Viñals J., Roca A., Nuñez C., 1994. Alkaline descomposition-cyanidation kinetics of argentian plumbojarosite, Hidrometalurgy 34, 279-291.
62. Patiño F., Salinas E., Cruells M., Roca A., 1998. Alkaline descomposition-cyanidation kinetics of argentian natrojarosite, Hidrometalurgy 49, 323-336.

63. Drouet C., Pass, K. L., Baron D., Draucker S. Navrotsky, A., 2004. Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite-natroalunite solid solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2197-2205.
64. Bishop J. L., Murad E., 2005. The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite. *Am. Miner.* 90, 1100-1107.
65. Smith A. M. L., Dubbin W. E., Wright K., Hudson-Edwards K. A., 2006a. Dissolution of lead- and lead-arsenic-jarosites at pH 2 and 8 and 20 °C: Insights from batch experiments. *Chem. Geol.* 229, 344–361.
66. Reyes, I. A., Patiño, F., Rivera, I., Flores, M. U., Reyes, M., Hernández J., 2011. Alkaline Reactivity of Arsenical Natrojarosite, *J. Braz. Chem. Soc.* 12, 1-8.
67. Patiño, F., Reyes, I. A., Flores, M. U., Pandiyan, T., Roca, A., Reyes, M., Hernández, J., 2013b. Kinetic modeling and experimental design of the decomposition in alkaline medium of the sodium arsenojarsite: implications, *Hydrometallurgy* 137, 115-125.
68. Maloney J. O., Perry's Chemical Engineers', 8 Ed. McGraw Hill, 2008, United States, 2-127.
69. Dutrizac, J. E., Jambor, J. L., 1987. The behavior of arsenic during jarosite precipitation; arsenic precipitation at 97 °C from sulphate and chloride media, *Can. Metall. Quart.* 26, 91–107.
70. Savage, K. S., Bird, D. K., O'Day, P.A., 2005. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chem. Geol.* 215, 473–498.
71. Smith, A. M. L.; Hudson-Edwards, K. A.; Dubbin, W. E.; Wright, K., 2006b. Dissolution of jarosite [ $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ] at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modelling, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 608-621.

72. Golden D. C., Ming D. W., Morris R. V., Mertzman S. A., 2005. Laboratory-simulated acid-sulfate weathering of basaltic materials: Implications for formation of sulfates at Meridiani Planum and Gusev crater, Mars. *J. Geophys. Res. Planets* 110, E12S07.
73. Barron V., Torrent J. and Greenwood J. P., 2006. Transformation of jarosite to hematite in simulated Martian brines, *Earth Planet. Sci. Lett.* 251, 380–385.
74. Chan M. A., Ormoe J., Park A. J., Stich M., Souza-Egipsy V., Komatsu G., 2007. Models of iron oxide concretion formation: field, numerical, and laboratory comparisons. *Geofluids* 7, 356–368.
75. Paktunc, D., Dutrizac, J., Gertsman, V., 2008. Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: implications for arsenic mobility. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2649–2672.
76. Villaescusa, I., Bollinger, J. C., 2008. Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review). *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7, 307–323.
77. 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 91, 306-321.
78. Patiño, F., Flores, M. U., Reyes, I. A., Reyes, M., Rivera, I., Hernández, J., Juárez; J. C., 2013B. Alkaline decomposition of synthetic jarosite with arsenic; *Geochem. T.* 14:2, doi: 10.1186/1467-4866-14-2.
79. Flores M.U., Patiño F., Reyes I.A., Rivera I., Reyes M., Juárez J.C., 2012, Kinetic modeling of the alkaline decomposition of potassium arsenojarsite, *J. Braz. Chem. Soc.* 00, 1-7.

80. Kendall, M. R., Madden, A. S., Madden, M. E. E., Hu, Q., 2013. Effects of arsenic incorporation on jarosite dissolution rates and reaction products. *Geochim. Cosmochim. Acta* 112, 192-207.
81. Roca, A., Patiño, F., Viñals, J., Nuñez, C., 1993. Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentojarosite. *Hydrometallurgy* 33, 341–358.
82. Patiño, F., Viñals, J., Roca, A., Nuñez, C., 1994. Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentian plumbojarosite. *Hydrometallurgy* 34, 279–291.
83. Patiño, F., Salinas, E., Cruells, M., Roca, A., 1998. Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentian natrojarosite. *Hydrometallurgy* 49, 323–336.
84. Cruells, M., Roca, A., Patiño, F., Salinas, E., Rivera, I., 2000. Cyanidation kinetics of argentian jarosite in alkaline media, *Hydrometallurgy* 55, 153-163.
85. Salinas, E., Roca, A., Cruells, M., Patiño, F., Cordoba, D. A., 2001. Characterization and alkaline decomposition–cyanidation kinetics ammonium jarosite in NaOH media. *Hydrometallurgy* 60, 237–246.
86. Patiño, F., Cruells, M., Roca, A., Salinas, E., Perez, M., 2003. Kinetics of alkaline decomposition and cyanidation of argentian ammonium jarosite in lime medium. *Hydrometallurgy* 70, 153–161.
87. Roca, A., Cruells, M., Patiño, F., Rivera, I., Plata, M., 2006. Kinetic model for the cyanidation of silver ammonium jarosite in NaOH medium. *Hydrometallurgy* 81, 15–23.
88. Zahrai, S., Madden, M. E. E., Madden, A. S., Rimstidt, J. D., 2013. Na-Jarosite dissolution rates: The effect of mineral composition on jarosite lietimes. *Icarus* 223, 438-443.

89. Vodyanitskii, Y. N., 2009. Chromium and arsenic in contaminated soils. *Eurasian Soil Sci.* 45, 507-515.