



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

“CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN ALCALINA DE JAROSITA DE TALIO”

Tesis
DOCTORAL
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

M. C. HERNÁN ISLAS VÁZQUEZ

DIRECTOR:
Dr. Francisco Patiño Cardona
Profr. de la UPMH
Ingeniería en Energía

CO-DIRECTOR:
Dr. Martín Reyes Pérez
Profr-Inv. del AACT y M

Marzo de 2018





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Dean

Mineral de la Reforma, Hgo., a 20 de febrero de 2018.

Número de control: ICBI-D/205/2018
Asunto: Solicitud de impresión de tesis

M. en C. Julio César Leines Medécigo
Director de Administración Escolar

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante del Doctorado en Ciencias de los Materiales, **C. Hernán Islas Vázquez**, con número de cuenta 111207, quien presenta el trabajo de tesis titulado "**Cinética de descomposición alcalina de jarosita de talio**", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

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

PRESIDENTE: Dr. Fidel Pérez Moreno
SECRETARIO: Dr. Martín Reyes Pérez
VOCAL: Dr. Francisco Patiño Cardona
SUPLENTE: Dr. Juan Hernández Ávila

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

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI

C.c.p. Archivo.



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

www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

- ❖ A **Dios** por darme vida para concluir esta gran meta.
- ❖ A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo** una vez más, por la formación académica que ha sido gran parte de mi vida.
- ❖ Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por la beca doctoral recibida.
- ❖ A mis asesores **Dr. Francisco Patiño** y **Dr. Martín Reyes** por sus excelentes enseñanzas, consejos y confianza para la realización de este trabajo.
- ❖ Al **Dr. Fidel Pérez** y **Dr. Juan Hernández**, por su valioso tiempo dedicado a la mejora de este trabajo.
- ❖ A mis amigos **Iván** y **Uriel** (Doctores), por su apoyo incondicional en todos los aspectos en la elaboración de este trabajo.
- ❖ A mis amigos y compañeros **Eliecer** y **Sayra** por sus contribuciones en este trabajo, así como **Alejandra**, **Carmen**, **Felipe**, **Aislinn** y **José**, quienes recorrimos el mismo camino.
- ❖ A mis padres **Rogelio** y **Silvina** y hermano **Rogelio**, que siguen siendo la esencia de cada logro.

Dedicada a:

A mi esposa **Irasema** e hija **Ximena** por su enorme apoyo,
paciencia y grandes alegrías, que las hace
lo más importante en mi vida.

CONTENIDO

		Página
LISTA DE FIGURAS.....		I
LISTA DE TABLAS.....		VIII
SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES.....		XIII
RESUMEN / ABSTRACT.....		XVI
1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Compuestos tipo jarosita.....	1
2	JUSTIFICACIÓN.....	2
3	OBJETIVOS.....	4
3.1	Objetivo General.....	4
3.2	Objetivos Particulares.....	4
4	ANTECEDENTES.....	5
4.1	Generalidades.....	5
4.2	Propiedades y características del talio.....	6
4.2.1	Usos del talio.....	6
4.2.2	Talio en el medio ambiente.....	7
4.2.2.1	Talio en el agua.....	8
4.2.2.2	Talio en el suelo y cultivo.....	9
4.2.3	Exposición al talio.....	10
4.2.4	Métodos para la eliminación de talio.....	12
4.3	La industria hidrometalúrgica del cinc.....	14
4.4	Jarosita de talio.....	14
4.4.1	Descomposición alcalina de jarosita.....	15
4.5	Cinética de las reacciones.....	15
4.5.1	Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos.....	18
4.5.1.1	Velocidad de la Reacción.....	19
4.5.1.2	Efecto de la temperatura.....	21

		Página
4.5.2	Modelo de Núcleo decreciente o sin reaccionar.....	22
4.5.3	Modelización en Sistemas Sólido-Fluido.....	22
5	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
5.1	Equipo experimental y reactivos utilizados en la síntesis de jarosita de talio.....	25
5.1.1	Metodología efectuada en la síntesis de jarosita de talio.....	26
5.1.2	Caracterización.....	27
5.1.2.1	Gravimetría y espectrofotometría de plasma de acoplamiento inducido (ICP) de jarosita de talio.....	28
5.1.2.2	Difracción de Rayos X (DRX) de jarosita de talio.....	28
5.1.2.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB) de jarosita de talio...	28
5.1.2.4	Densidad de jarosita de talio y análisis granulométrico.....	29
5.2	Equipo experimental utilizado en la naturaleza de la reacción y en el estudio cinético (efecto temperatura, concentración y tamaño de partícula).....	29
5.2.1	Caracterización de la descomposición de jarosita de talio.....	32
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
6.1	Caracterización de jarosita de talio.....	33
6.1.1	Gravimetría e ICP.....	33
6.1.2	Difracción de Rayos X (DRX).....	33
6.1.3	Determinación de la fórmula experimental de la jarosita de talio sintética.....	34
6.1.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	35
6.1.5	Análisis granulométrico.....	38
6.2	Naturaleza de la reacción de descomposición de jarosita de talio.....	38
6.2.1	Determinación del modelo cinético de jarosita de talio en medio alcalino.....	38
6.2.2	Etapa controlante.....	45
6.3	Estudio cinético (medio NaOH).....	54
6.3.1	Efecto temperatura (medio NaOH).....	54
6.3.2	Efecto concentración (medio NaOH).....	64

	Página
6.3.3 Efecto tamaño de partícula (medio NaOH).....	73
6.4 Estudio cinético (medio Ca(OH) ₂).....	80
6.4.1 Efecto temperatura (medio Ca(OH) ₂).....	81
6.4.2 Efecto concentración (medio Ca(OH) ₂).....	90
6.4.3 Efecto tamaño de partícula (medio Ca(OH) ₂).....	101
6.5 Determinación del orden de reacción.....	108
6.5.1 Efecto de la concentración OH ⁻ en el periodo de conversión progresiva.....	108
6.5.2 Efecto de la concentración OH ⁻ en el periodo de inducción.....	110
6.6 Energía de activación.....	113
6.6.1 Efecto de la Temperatura en el periodo de conversión progresiva.....	114
6.6.2 Efecto de la Temperatura en el periodo de inducción.....	115
6.7 Dependencia del tamaño de partícula: periodo de conversión e inducción.....	118
6.8 Expresiones Cinéticas.....	120
6.8.1 Modelado cinético.....	122
7 CONCLUSIONES.....	127
8 ANEXOS.....	131
8.1 Determinación de SO ₄ ²⁻ por gravimetría como sulfato de bario.....	131
8.2 Espectroscopia de plasma de inducción acoplada.....	132
8.3 Constante de disociación del agua: k _w (Cálculo de [OH ⁻]).....	133
8.4 Cálculo de [OH ⁻] a partir de pH.....	135
8.5 Preparación y valoración de una solución de Ca(OH) ₂	136
8.6 Determinación de la formula experimental de la jarosita de talio sintética.....	137
9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1 Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido.....	19
2 Modelo de núcleo sin reaccionar.....	23
3 Representación del equipo y del proceso de la síntesis, para la formación de la jarosita de talio a 94 °C durante 24 h.....	26
4 Representación del equipo empleado en el estudio cinético de descomposición alcalina en medio NaOH y Ca(OH) ₂	30
5 Difractograma de rayos X de jarosita de talio sintetizada.....	34
6 Micrografía general de distribución de tamaños de partícula de jarosita de talio sintetizada.....	35
7 Micrografía de una partícula de jarosita de talio, de forma semiesférica.....	36
8 Micrografía a detalle de una partícula de jarosita de talio conformada por cristales romboédricos.....	36
9 Análisis por EDS de la síntesis de jarosita de talio, obtenida en un reactor de vidrio de 1L a 94 °C, 600 min ⁻¹ y 24 h de reacción.....	37
10 (a) Micrografía de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio en medio NaOH 0.01 molL ⁻¹ , pH= 11.91, 30 °C, 38 μm, espectros de EDS correspondiente al núcleo (b) y halo (c).....	40
11 Mapeos de los distintos elementos que forman la partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio (NaOH 0.01 molL ⁻¹ , pH= 11.91, 30 °C, 38 μm y 25 min de reacción).....	41
12 Escaneo lineal por EDS de una partícula parcialmente descompuesta, medio NaOH 0.01 molL ⁻¹ , pH= 11.91, 30 °C, 38 μm, 25 min.....	42
13 (a) Micrografía de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio en medio Ca(OH) ₂ 0.178 molL ⁻¹ , pH= 12.25, 30 °C, 38 μm y espectros de EDS correspondiente al núcleo (b) y halo (c)..	43

	Página
14 Mapeos de los distintos elementos que forman la partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL^{-1} , $\text{pH}= 12.25, 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$ y 40 min de reacción.....	44
15 Escaneo lineal por EDS de una partícula parcialmente descompuesta, medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL^{-1} , $\text{pH}= 12.25, 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$, 40 min	45
16 Curva de descomposición en medio NaOH 0.01 molL^{-1} , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$ de tamaño y 650 min^{-1} , seguido mediante ICP.....	47
17 Curva de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL^{-1} , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$ de tamaño y 650 min^{-1} , seguido mediante ICP.....	47
18 Difractogramas de jarosita de talio sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición en medio NaOH 0.01 molL^{-1}	48
19 Difractogramas de jarosita de talio sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL^{-1}	49
20 Aplicación de los modelo de control químico y control por transporte, para la descomposición de la jarosita de talio, en medio NaOH 0.01 molL^{-1} , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$ de tamaño y 650 min^{-1}	52
21 Aplicación de los modelos; control químico y control por transporte para la descomposición de la jarosita de talio, en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL^{-1} , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$ de tamaño y 650 min^{-1}	53
22 (A)Curva de descomposición, efecto temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	56
23 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	57
24 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $30 \text{ }^\circ\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	58
25 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	59

	Página
26 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 40 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	60
27 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 45 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	61
28 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 50 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	62
29 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 60 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	63
30 (A) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto temperatura; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	64
31 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.03 molL ⁻¹ ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	66
32 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.01 molL ⁻¹ ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	67
33 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.0066 molL ⁻¹ ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	68
34 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.0033 molL ⁻¹ ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	69
35 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.0022 molL ⁻¹ ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	70
36 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.0011 molL ⁻¹ ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	71
37 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.00055 molL ⁻¹ ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	72
38 (A) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto concentración; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	73
39 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 75 µm; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$..	75

	Página
40 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 53 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	76
41 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 44 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	77
42 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 38 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	78
43 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 25 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$...	79
44 (A) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto tamaño de partícula; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	80
45 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 20 $^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	82
46 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 25 $^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	83
47 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 30 $^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	84
48 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 35 $^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	85
49 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 40 $^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	86
50 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 45 $^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	87
51 (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 50 $^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	88
52 A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 60 $^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	89

	Página
53 (A) Curvas de descomposición en medio Ca(OH)_2 , efecto temperatura; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1-(1-X_S)^{1/3}$	90
54 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: CaO 1.2 gL^{-1} / Ca(OH)_2 0.214 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$	92
55 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: CaO 1.1 gL^{-1} / Ca(OH)_2 0.196 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$	93
56 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: CaO 1.0 gL^{-1} / Ca(OH)_2 0.178 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$	94
57 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: CaO 0.9 gL^{-1} / Ca(OH)_2 0.160 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$	95
58 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: CaO 0.8 gL^{-1} / Ca(OH)_2 0.143 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$	96
59 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: CaO 0.7 gL^{-1} / Ca(OH)_2 0.125 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$	97
60 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: CaO 0.6 gL^{-1} / Ca(OH)_2 0.107 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$	98
61 (A) Curva de descomposición, efecto concentración: CaO 0.5 gL^{-1} / Ca(OH)_2 0.089 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$	99

	Página
62 (A) Curvas de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, efecto concentración; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1-(1-X_S)^{1/3}$	100
63 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 75 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$...	102
64 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 53 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$...	103
65 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 44 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$...	104
66 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 38 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$...	105
67 (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 25 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$...	106
68 (A) Curvas de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, efecto tamaño de partícula; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1-(1-X_S)^{1/3}$	107
69 Dependencia de la k_{exp} con la concentración de OH^- para la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$	110
70 Relación del tiempo de inducción θ con respecto a la $[\text{OH}^-]$, para la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH	112
71 Descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dependencia del periodo de inducción con $[\text{OH}^-]$; $1/\theta \approx [\text{OH}^-]^{1.09}$ en medio NaOH , $[\text{OH}^-]$; $1/\theta \approx [\text{OH}^-]^{0.79}$ en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	112
72 Dependencia de la k_{exp} con la temperatura $E_a = 91.878 \text{ kJ mol}^{-1}$ en medio NaOH y $E_a = 71.145 \text{ kJ mol}^{-1}$ en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	115
73 Relación del tiempo de inducción θ con respecto a la temperatura en la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$	117

	Página
74 Dependencia del tiempo de inducción θ con la temperatura, $E_a=101.5223$ kJ mol ⁻¹ , en medio NaOH y $E_a=79.4544$ kJ mol ⁻¹ , en medio Ca(OH) ₂	117
75 Dependencia de $1/k_{exp}$ con el tamaño de partícula ($k_{exp} \propto 1/d_0$).....	119
76 Dependencia del tiempo de inducción (θ) con el tamaño de la partícula en la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y Ca(OH) ₂	119
77 Comparación entre datos calculados y datos experimentales para el periodo de inducción (θ), en la reacción de descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH.....	123
78 Comparación entre datos calculados y experimentales para el periodo de inducción (θ), en la reacción de descomposición de la jarosita de talio en medio Ca(OH) ₂	124
79 Comparación entre datos calculados y datos experimentales para la k_{exp} , en el periodo de conversión progresiva de la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH.....	124
80 Comparación entre datos calculados y datos experimentales para la k_{exp} , en el periodo de conversión progresiva de la descomposición de la jarosita de talio en medio Ca(OH) ₂	125
81 Gráfica del tiempo necesario para $X=0.75$ (calculado contra experimental), en la descomposición en medio NaOH de la jarosita de talio, modelado cinético.....	126
82 Gráfica del tiempo necesario para $X=0.75$ (calculado contra experimental), en la descomposición en medio Ca(OH) ₂ de la jarosita de talio, modelado cinético.....	126

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
1 Porcentaje elemental de jarosita de talio sintetizada.....	33
2 Análisis semicuantitativos por EDS de la síntesis de jarosita de talio.	37
3 Distribución del tamaño de partícula de la jarosita de talio mediante la serie Tyler.....	38
4 Datos de la fracción de descomposición del ion azufre y talio a diferentes tiempos de reacción.....	46
5 Evaluación de las ecuaciones de control de velocidad del modelo de núcleo sin reaccionar en la reacción de descomposición en medio NaOH, correspondiente al periodo de conversión progresiva.....	50
6 Evaluación de las ecuaciones de control de velocidad del modelo de núcleo sin reaccionar en la reacción de descomposición en medio Ca(OH) ₂ , correspondiente al periodo de conversión progresiva.....	51
7 Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto temperatura.....	54
8 Efecto temperatura: T= 20 °C, [NaOH]= 0.01 molL ⁻¹ , d ₀ = 38 µm, 650 min ⁻¹ , pH=12.33.....	55
9 Efecto temperatura: T=25 °C, [NaOH]= 0.01 molL ⁻¹ , d ₀ = 38 µm, 650 min ⁻¹ , pH=12.04.....	56
10 Efecto temperatura: T= 30 °C, [NaOH]= 0.01 molL ⁻¹ , d ₀ = 38 µm, 650 min ⁻¹ , pH=11.83.....	57
11 Efecto temperatura: T= 35 °C, [NaOH]= 0.01 molL ⁻¹ , d ₀ = 38 µm, 650 min ⁻¹ , pH=11.57.....	58
12 Efecto temperatura: T= 40 °C, [NaOH]= 0.01 molL ⁻¹ , d ₀ = 38 µm, 650 min ⁻¹ , pH=11.31.....	59
13 Efecto temperatura: T= 45 °C, [NaOH]= 0.01 molL ⁻¹ , d ₀ = 38 µm, 650 min ⁻¹ , pH=10.92.....	60

	Página
14 Efecto temperatura: T= 50 °C, [NaOH]= 0.01 molL ⁻¹ , d ₀ = 38 μm, 650 min ⁻¹ , pH=10.59.....	61
15 Efecto temperatura: T= 60 °C, [NaOH] = 0.01 molL ⁻¹ , d ₀ =38 μm, 650 min ⁻¹ , pH=10.23.....	62
16 Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto concentración...	64
17 Efecto concentración: [NaOH]= 0.03 molL ⁻¹ , T= 30 °C, d ₀ = 38 μm, 650 min ⁻¹ , pH=12.38.....	65
18 Efecto concentración: [NaOH]= 0.01 molL ⁻¹ , T= 30 °C d ₀ = 38 μm, 650 min ⁻¹ , pH=11.83.....	66
19 Efecto concentración: [NaOH]= 0.0066 molL ⁻¹ , T= 30 °C, d ₀ = 38 μm, 650 min ⁻¹ , pH=11.5.....	67
20 Efecto concentración: [NaOH]= 0.0033 molL ⁻¹ , T= 30 °C, d ₀ = 38 μm, 650 min ⁻¹ , pH=11.37.....	68
21 Efecto concentración: [NaOH]= 0.0022 molL ⁻¹ , T= 30 °C, d ₀ =38 μm, 650 min ⁻¹ , pH=11.22.....	69
22 Efecto concentración: [NaOH]= 0.0011 molL ⁻¹ , T= 30 °C, d ₀ = 38 μm, 650 min ⁻¹ , pH=10.94.....	70
23 Efecto concentración: [NaOH]= 0.00055 molL ⁻¹ , T= 30 °C d ₀ = 38 μm, 650 min ⁻¹ , pH=10.72.....	71
24 Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto tamaño de partícula.....	73
25 Efecto tamaño de partícula: d ₀ = 75 μm, [NaOH]= 0.01 mol L ⁻¹ , T= 30 °C, 650 min ⁻¹	74
26 Efecto tamaño de partícula: d ₀ = 53 μm, [NaOH]= 0.01 molL ⁻¹ , T= 30 °C, 650 min ⁻¹	75
27 Efecto tamaño de partícula: d ₀ = 44 μm, [NaOH]= 0.01 molL ⁻¹ , T= 30 °C, 650 min ⁻¹	76

	Página
28 Efecto tamaño de partícula: $d_0= 38 \mu\text{m}$, $[\text{NaOH}]= 0.01 \text{ molL}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1}	77
29 Efecto tamaño de partícula: $d_0= 25 \mu\text{m}$, $[\text{NaOH}]= 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1}	78
30 Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto temperatura.....	81
31 Efecto temperatura: $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $d_0=38 \mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.66$	82
32 Efecto temperatura: $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $d_0= 38 \mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.49$	83
33 Efecto temperatura: $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $d_0= 38 \mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.33$	84
34 Efecto temperatura: $T= 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $d_0=38 \mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.19$	85
35 Efecto temperatura: $T= 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $d_0= 38 \mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.11$	86
36 Efecto temperatura: $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $d_0= 38 \mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.06$	87
37 Efecto temperatura: $T= 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $d_0= 38 \mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=11.86$	88
38 Efecto temperatura: $T= 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]=0.178 \text{ molL}^{-1}$, $d_0=38 \mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}= 11.65$	89
39 Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto concentración...	91
40 Efecto concentración: $[\text{CaO}]= 1.2 \text{ gL}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.214 \text{ molL}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0= 38 \mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.54$	92
41 Efecto concentración: $[\text{CaO}]= 1.1 \text{ gL}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.196 \text{ molL}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0= 38 \mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.42$	93

	Página
42 Efecto concentración: $[\text{CaO}] = 1.0 \text{ gL}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 12.29$	94
43 Efecto concentración: $[\text{CaO}] = 0.9 \text{ gL}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.160 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 12.18$	95
44 Efecto concentración: $[\text{CaO}] = 0.8 \text{ gL}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.143 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 12.06$	96
45 Efecto concentración: $[\text{CaO}] = 0.7 \text{ gL}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.125 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 11.95$	97
46 Efecto concentración: $[\text{CaO}] = 0.6 \text{ gL}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.107 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 11.83$	98
47 Efecto concentración: $[\text{CaO}] = 0.5 \text{ gL}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.089 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 11.74$	99
48 Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto tamaño de partícula.....	101
49 Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 75 \text{ }\mu\text{m}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1}	102
50 Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 53 \text{ }\mu\text{m}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1}	103
51 Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 44 \text{ }\mu\text{m}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1}	104
52 Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1}	105
53 Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 25 \text{ }\mu\text{m}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1}	106
54 Dependencia de k_{exp} con la concentración de NaOH en el periodo de conversión progresiva (orden de reacción).....	109
55 Dependencia de k_{exp} con la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el periodo de conversión progresiva (orden de reacción).....	109

	Página
56 Dependencia de θ con la concentración de NaOH en el periodo de inducción.....	111
57 Dependencia de θ con la concentración de Ca(OH)_2 en el periodo de inducción.....	111
58 Dependencia de k_{exp} con la temperatura en el periodo de conversión, medio NaOH.....	114
59 Dependencia de k_{exp} con la temperatura en el periodo de conversión, medio Ca(OH)_2	114
60 Dependencia del tiempo de inducción (θ) con la temperatura, medio NaOH.....	116
61 Dependencia del tiempo de inducción (θ) con la temperatura, medio Ca(OH)_2	116
62 Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH (periodo de conversión progresiva e inducción).....	118
63 Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la jarosita de talio en medio Ca(OH)_2 (periodo de conversión progresiva e inducción).....	118
64 Parámetros cinéticos calculados en la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH.....	121
65 Parámetros cinéticos calculados en la descomposición de la jarosita de talio en medio Ca(OH)_2	121
66 Datos y resultados de la cinética de descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH.....	122
67 Datos y resultados de la cinética de descomposición de la jarosita de talio en medio Ca(OH)_2	123
68 Constante de ionización del agua a distintas temperaturas.....	135
69 Determinación del peso molecular de jarosita de talio.....	137

SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

Zn	Cinc
Tl ⁺	Ion talio, talio (I)
NaOH	Hidróxido de sodio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio
<i>n</i>	Orden de reacción
<i>E_a</i>	Energía de activación
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EDS	Microanálisis por dispersión de energía de rayos X
ICP	Espectrofotometría de plasma de acoplamiento inducido
Tl	Talio
µg	Microgramos
ng	Nanogramos
EPA	Environmental protection agency (Agencia de protección ambiental)
<i>r</i>	Velocidad de reacción
N	moles
V	Volumen
t	tiempo
<i>C</i>	Concentración
<i>aA, bB</i>	Coefficientes estequiométricos
<i>cC, dD</i>	Coefficientes estequiométricos
<i>k</i>	Constante de velocidad específica
<i>α,β</i>	Símbolos que indican el orden de reacción de las concentraciones
<i>[A],[B]</i>	Concentración de los reactivos
<i>R</i>	Constante de velocidad de los gases
<i>T</i>	Temperatura en la ec. de Arrhenius

k_0	Constante de Arrhenius o factor pre-exponencial
\ln	Logaritmo natural
s	Sólido
l	Líquido
S	Superficie del sólido
n_A	No. moles del reactivo A
n_B	No. moles del reactivo B
X	Fracción de sustancia reaccionada (conversión)
k_{exp}	Constante experimental de velocidad
$Fe_2(SO_4)_3$	Sulfato férrico
Tl_2SO_4	Sulfato de talio
h	Horas
pH	Potencial ion hidrógeno
pOH	Potencial ion hidroxilo
A_t	Cantidad de S o Tl en la solución a cualquier tiempo
A_T	Cantidad total de S o Tl al final de la reacción
S	Azufre
SO_4^{2-}	Ion sulfato
λ	Longitud de onda
Å	Armstrong
kV	kilo volts
mA	Miliamperes
Fe	Hierro
O	Oxígeno
OH^-	Ion Hidróxilo
Au	Oro
C	Carbono

Ca	Calcio
X_{Ti}	Fracción de descomposición del ion talio
X_S	Fracción de descomposición del ion azufre
R^2	Coefficiente de correlación lineal
m	Pendiente lineal
V_m	Volumen molar
k_q	Constante química de velocidad de reacción
C_A	Concentración del reactante
d_0	Diámetro inicial de la partícula en μm
θ	Tiempo de inducción
CaO	Oxido de calcio
ρ_B	Densidad molar
r_0	Radio inicial de la partícula
k_w	Constante de disociación del agua
k^*_{exp}	Constante experimental de velocidad de la reacción independiente de $[\text{OH}^-]$
r_{desc}	Velocidad de descomposición de la jarosita de talio

RESUMEN / ABSTRACT

Resumen

Los compuestos tipo jarositas son especies que pueden tener un origen tanto natural como antropogénico, cuya fórmula química general es: $MFe_3(SO_4)_2OH_6$, donde **M** puede ser: H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Tl^+ , $\frac{1}{2} Pb^{2+}$, $\frac{1}{2} Hg^{2+}$.

En la industria hidrometalúrgica del cinc el proceso de formación de éste tipo de compuestos es ampliamente utilizado en la eliminación de ciertas impurezas como el hierro, talio, plomo, mercurio, sulfatos entre otros, de los circuitos de procesamiento. Estos sólidos residuales son depositados al aire libre, por lo que se encuentran expuestos a los distintos agentes atmosféricos, resultando así en residuos potencialmente peligrosos para el medio ambiente. Debido a que el talio está presente en cantidades trazas que van de 1 a 100 ppm en la mayoría de los concentrados minerales de cinc, entonces es común encontrar este elemento en los residuos metalúrgicos.

Recientes investigaciones se han centrado en la estabilidad compuestos tipo jarosita con sustituciones de algunos elementos tales como; arsénico, cromo, mercurio y plomo, con propósitos medio ambientales; mediante los estudios de los parámetros cinéticos de disolución en distintos medios de reacción, tanto ácidos como básicos. Sin embargo estudios realizados a la jarosita de talio han sido muy escasos, basándose solamente en la síntesis de este compuesto.

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de una muestra sólida de jarosita de talio por el método hidrotermal resultando con la siguiente formula aproximada: $[Tl_{0.86}(H_3O)_{0.14}Fe_{3.11}(SO_4)_{2.11}(OH)_{6.11}(H_2O)_{0.40}]$ de acuerdo a la caracterización realizada por distintas técnicas analíticas. Así mismo se realizó el estudio cinético de descomposición en medio alcalino, el cual permitió determinar

los mecanismos de liberación del talio hacia cada uno de los medios acuosos utilizados.

La naturaleza de la reacción de descomposición de la jarosita de talio en medio alcalino (NaOH y Ca(OH)_2), está controlada por la reacción química en la interfase entre el núcleo sin reaccionar y la capa de ceniza de la partícula. Esto de acuerdo a los gráficos y al coeficiente de correlación lineal de la evaluación del modelo cinético de núcleo decreciente con la reacción química como etapa controlante. El modelo fue validado con los datos obtenidos de energía de activación y las micrografías de una partícula parcialmente descompuesta para cada medio alcalino de descomposición. En ambos medios de reacción se observa la periferia de la partícula parcialmente reaccionada, el halo de cenizas y el núcleo, confirmado por los análisis EDS realizados al núcleo sin reaccionar y capa de ceniza; donde no hay presencia de talio y azufre, indicando que el proceso de reacción se lleva de la periferia de la partícula hacia el centro de la misma.

Con respecto a las curvas de descomposición se observó el incremento en las concentraciones del ion sulfato y talio en solución durante la descomposición. Así mismo se observó en las curvas de descomposición que ambos medios presentan un periodo inducción, la cual se ve afectada cuando disminuye la temperatura o cuando la concentración del medio de descomposición aumenta; seguido de un periodo de conversión progresiva donde súbitamente aumenta la concentraciones del talio y sulfato, hasta llegar a la zona de estabilización, la cual indica que la reacción a concluido. Durante esta etapa se pudo observar que no se presentan cambios en la concentración de los iones. En el periodo de inducción y conversión progresiva el tamaño inicial de la partícula no tuvo un efecto significativo en la velocidad de reacción.

Los ordenes de reacción y energías de activación se determinaron de acuerdo a los parámetros estudiados de los experimentos de descomposición alcalina: $n_{\text{NaOH}}=1.029$, $n_{\text{Ca(OH)}_2}=0.787$ (periodo de inducción) y $n_{\text{NaOH}}=0.89$,

$n_{\text{Ca(OH)}_2}=0.40$ (periodo de conversión progresiva) y la energía de activación: $E_{a(\text{NaOH})}= 101.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a(\text{Ca(OH)}_2)}= 79.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (periodo de inducción) y $E_{a(\text{NaOH})}= 91.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a(\text{Ca(OH)}_2)}= 71.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (periodo de conversión progresiva). De acuerdo a éstos resultados se observa en ambos medios que la velocidad de reacción aumenta conforme la concentración de iones hidroxilo o la temperatura se incrementan. Esto indica que hay mayor dependencia en el periodo de inducción y es mucho mayor en NaOH, inclusive a concentraciones menores, y el periodo de inducción tendería a cero en ambos medios si las concentraciones o las temperaturas fueran mayores a las estudiadas.

Con los parámetros cinéticos calculados se establecieron las ecuaciones cinéticas globales de descomposición, donde se consideran el periodo de inducción y el periodo de conversión progresiva, permitiendo determinar el tiempo necesario en la descomposición total de la jarosita de talio.

De acuerdo a las condiciones de descomposición utilizadas en este estudio y a los datos obtenidos; se indica que la descomposición de la jarosita de talio se lleva a cabo en periodos de tiempo muy cortos (desde segundos hasta un par de días) y la liberación del talio a la solución de forma iónica, pudiendo resultar un posible problema ambiental. Sin embargo con los resultados obtenidos es posible determinar las condiciones de descomposición y así obtener largos tiempos de descomposición, con los cuales es posible relacionar la estabilidad de la jarosita de talio con las velocidades de disolución proporcionadas por las ecuaciones cinéticas obtenidas en este trabajo.

Abstract

Jarosite type compounds are species that can have a natural or anthropogenic origin, whose general chemical formula is: $MFe_3(SO_4)_2OH_6$, where **M** can be: H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Tl^+ , $\frac{1}{2} Pb_2^+$, $\frac{1}{2} Hg_2^+$.

In the hydrometallurgical industry of zinc, the process of formation of this type of compounds is widely used in the elimination of certain impurities such as iron, thallium, lead, mercury, sulfates, among others, from the processing circuits. These residual solids are deposited in outdoor, so they are exposed to different atmospheric agents, resulting in potentially hazardous waste for the environment. Because thallium is present in trace amounts ranging from 1 to 100 ppm in most zinc mineral concentrates, it is common to find this element in metallurgical wastes.

Recent research has focused in the stability of jarosite-type compounds with substitutions with some elements such as arsenic, chromium, mercury and lead, for environmental purposes; by studying the kinetic parameters of dissolution in different reaction media, both acidic and basic. However, studies on thallium jarosite have been very scarce, based only on the synthesis of this compound.

In this research work the synthesis of a solid sample of thallium jarosite was performed by the hydrothermal method resulting in the following approximate formula: $[Tl_{0.86}(H_3O)_{0.14}Fe_{3.11}(SO_4)_{2.11}(OH)_{6.11}(H_2O)_{0.40}]$ according to the characterization realized by different analytical techniques. Likewise, the kinetic study of decomposition in an alkaline medium was carried out, which allowed to determine the thallium release mechanisms towards each one of the aqueous media used.

The nature of the decomposition reaction of the thallium jarosite in alkaline medium ($NaOH$ and $Ca(OH)_2$), is controlled by the chemical reaction at the interface between the non-reacting core and the ash halo of the particle. This according to the graphs and the linear correlation coefficient of the evaluation of the decreasing core kinetic model with the chemical reaction as the controlling

stage. The model was validated with the data obtained from activation energy and the micrographs of a partially decomposed particle for each alkaline decomposition medium. In both reaction media the periphery of a partial reacted particle, the ash halo and the core are observed, confirmed by the EDS analyzes performed on the non-reacting core and ash layer; where there is no presence of thallium and sulfur, indicating that the reaction process is carried out from the periphery toward to the center of the particle.

With respect to the decomposition curves, the increase in sulfate and thallium ion concentrations in solution during decomposition was observed. Likewise, it was observed in the decomposition curves that both media presents an induction period, which is affected as temperature decreases or when the concentration of the decomposition medium increases; followed by a progressive conversion period where the suddenly increase the thallium and sulfate concentrations, until the stabilization zone is reached, which indicates that the reaction has finished. During this stage no changes in the concentration of the ions can be observed. In the progressive conversion and induction period the initial particle size did not have a significant effect on the reaction rate.

The reaction orders and activation energies according to the studied parameters of the alkaline decomposition experiments were determined: $n_{\text{NaOH}} = 1.029$, $n_{\text{Ca(OH)}_2} = 0.787$ (induction period) and $n_{\text{NaOH}} = 0.89$, $n_{\text{Ca(OH)}_2} = 0.40$ (progressive conversion period) and the activation energy: $E_{a(\text{NaOH})} = 101.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a(\text{Ca(OH)}_2)} = 79.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (induction period) and $E_{a(\text{NaOH})} = 91.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a(\text{Ca(OH)}_2)} = 71.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (progressive conversion period). According to these results, is observed in both media that the reaction rate increases as the concentration of hydroxyl ions or temperature increases. This meaning, that there is greater dependence in the induction period and it is much higher in NaOH, even at lower concentrations, and the induction period would tend to zero in both media if the concentrations or temperatures were higher than those studied.

With the calculated kinetic parameters, the global decomposition kinetic equations were established, where the induction period and the progressive conversion period are considered, allowing to determine the time necessary in the total decomposition of the thallium jarosite.

According to the decomposition conditions used in this study and to the obtained data; it is indicated that the decomposition of the thallium jarosite is carried out in very short periods of time (from seconds to a couple of days) and the liberation of the thallium to the solution in ionic form exists, which could be a possible environmental problem. However, with the results obtained it is possible to determine the conditions of decomposition and thus obtain long decomposition times, with which it is possible to relate the stability of the thallium jarosite with the dissolution rates provided by the kinetic equations obtained in this work.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Compuestos tipo jarosita.

La jarosita de fórmula general $MFe_3(SO_4)_2OH_6$, donde **M** es: H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Tl^+ , $\frac{1}{2}Pb^{2+}$, $\frac{1}{2}Hg^{2+}$, son especies encontradas tanto naturalmente, como industrialmente. En la naturaleza los minerales tipo jarositas se forman por la oxidación de los sulfuros minerales, especialmente de pirita. Estos compuestos son estables bajo condiciones altamente ácidas y fuertemente oxidantes ⁽¹⁻⁴⁾.

En la hidrometalurgia del cinc (Zn), la nucleación y crecimiento de partículas de jarosita se emplea como un medio de precipitación del hierro, metales alcalinos monovalentes indeseables (tales como Tl^+ , Pb^+ , Hg^{2+} , Ag^+ , Na^+ , K^+) y iones sulfato, contenidos en los licores de lixiviación ácida antes de la electrólisis del cinc. La importancia del proceso industrial de precipitación de jarosita radica en que se forma un compuesto fácil de filtrar, se controla la concentración de sulfatos y se extraen los metales alcalinos sin precipitar cationes divalentes como el cinc, cadmio o cobre ^(1, 5-8).

La jarosita se puede considerar como un residuo industrial potencialmente peligroso, la cual es depositada en espacios abiertos, expuesta directamente a los agentes atmosféricos. Estas condiciones pueden influir decisivamente en la descomposición de la jarosita y la liberación de los metales tóxicos contenidos en ella, tal como los descritos anteriormente.

Roca y colaboradores al igual que Patiño y colaboradores, han abordado el estudio de los compuestos tipo jarositas argentíferas determinando la naturaleza de la reacción y las expresiones cinéticas de este tipo de compuestos ^(5, 9, 10). Sin embargo son escasos los estudios relacionados con la jarosita de talio.

Por ésta razón es importante estudiar el comportamiento del talio contenido en compuestos sintéticos tipo jarosita, mediante la cinética de descomposición alcalina en medio $NaOH$ y $Ca(OH)_2$, para dilucidar el mecanismo de liberación del talio de la jarosita hacia el medio acuoso.

2 JUSTIFICACIÓN

La presencia del talio y otras impurezas en los minerales de sulfuro de cinc los convierten en especies indeseables en los circuitos de lixiviación, debido a que disminuyen la eficiencia de corriente durante el proceso de electrolisis, por lo que antes de la recuperación del cinc, las impurezas contenidas en los licores de lixiviación (tales como Fe, TI, Pb, Hg, entre otros) se deben eliminar. Una práctica común que se ha venido desarrollando desde hace más de 35 años en la hidrometalurgia del cinc para la eliminación de los elementos indeseables, es su precipitación en un compuesto tipo jarosita.

En México se emplea este proceso en las plantas de cinc electrolítico produciéndose alrededor de 250 toneladas de residuo jarosítico por día, considerando una producción ininterrumpida de jarosita; se tiene un acumulado de cerca de 4 millones de toneladas ^(11, 12). Estos residuos son acumulados y expuestos a la intemperie, por lo que estos sólidos pueden experimentar reacciones químicas con los agentes ambientales, descomponerse y liberar los metales tóxicos hacia el ecosistema.

Durante la precipitación de jarosita, el talio se incorpora en su estructura. Este elemento tiene un elevado grado de toxicidad para el ser humano, inclusive en mayor proporción que otros elementos dañinos como el plomo y mercurio. Por lo cual el propósito de realizar este trabajo de investigación es determinar la estabilidad del talio durante la descomposición alcalina de los precipitados sólidos de jarosita. Junto a esto la escasa información acerca de la movilidad del talio contenido en compuestos tipo jarosita permitirá dimensionar el problema de la contaminación por talio de los cuerpos de agua superficial y subterráneos próximos a los espacios de almacenamiento de la jarosita precipitada en la industria del cinc. Por lo cual a partir de trabajos previos de investigación sobre la descomposición de precipitados tipo jarosita, se plantea estudiar la síntesis, caracterización y la modelización cinética de jarosita de talio en medio alcalino.

La importancia del estudio cinético de descomposición de jarosita de talio en medio alcalino, radica en establecer los parámetros cinéticos como el orden de reacción (n) y la energía de activación (E_a). Así como determinar el comportamiento de talio durante la descomposición, esto debido al elevado grado de toxicidad que representa para los seres vivos.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo General.

Sintetizar, caracterizar y evaluar la cinética de descomposición de jarosita de talio en medio alcalino (NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$) en un amplio rango de condiciones experimentales de temperatura, concentración y tamaño de partícula, para establecer las expresiones cinéticas apropiadas del proceso.

3.2 Objetivos Particulares.

- Sintetizar jarosita de talio a través de un proceso hidrotermal en un reactor de vidrio convencional en medio ácido.
- Caracterizar jarosita de talio por técnicas espectroscópicas; microscopía electrónica de barrido (MEB) en conjunción con microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS), espectrofotometría de plasma de acoplamiento inducido (ICP), analíticas (gravimetría) y análisis granulométrico (serie Tyler), para definir su composición.
- Evaluar la naturaleza de la reacción y descomposición en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, variando condiciones experimentales de temperatura, concentración y tamaño de partícula, para determinar los parámetros cinéticos.
- Caracterizar por DRX, MEB-EDS e ICP, los productos sólidos y líquidos obtenidos del estudio de descomposición alcalina.
- Determinar los órdenes de reacción, la dependencia del tamaño de partícula y la energía de activación, para establecer las expresiones cinéticas de jarosita de talio a las condiciones de experimentales estudiadas en medio alcalino y su validación.

4 ANTECEDENTES

4.1 Generalidades.

Las actividades mineras e industriales (en especial galvanoplastia, fundiciones de metales e industrias químicas) a nivel mundial han dejado graves secuelas por las altas concentraciones de contaminantes liberados, tales como metales pesados, ya que su pasivo ambiental sigue presente en los sitios donde fue generado. Este material llega a ser sólido, lodo, líquido o gaseoso, por tal motivo los riesgos asociados a este tipo de sustancias, cuya toxicidad tanto crónica como aguda para especies de flora, fauna y para los propios seres humanos, constituye un riesgo a la salud y al medio ambiente ⁽¹³⁻¹⁷⁾.

La ciencia ha sido de gran importancia en el estudio de los efectos adversos que algunas sustancias tóxicas pueden causar al medio ambiente. A través de la investigación se ha podido predecir el comportamiento y mecanismo de transporte de algunas especies químicas en el ambiente, lo cual ha permitido establecer medidas de prevención y mitigación. Como la adición o formación de ciertos materiales para aumentar la retención en el suelo de los metales pesados y evitar su liberación, podría ser una buena alternativa ⁽¹⁴⁾.

Los metales pesados se consideran altamente tóxicos ya que, como iones o formadores de compuestos, son solubles en agua y pueden ser fácilmente absorbidos por organismos vivos, causando severos efectos a la salud ^(13,16).

En lo que respecta al talio (Tl), es considerado un metal más tóxico para los humanos en comparación con el mercurio (Hg), cadmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni), manganeso (Mn), estaño (Sn), arsénico (As) y plomo (Pb) ⁽¹⁸⁻²¹⁾. La solubilidad de los compuestos de talio son relativamente elevadas de manera que el talio monovalente es transportado fácilmente a través de rutas acuosas en el medio ambiente ^(16,22-24). El Tl puede ser transferido fácilmente a los suelos y acumularse en los cultivos ^(16, 21, 25). Debido a su alta toxicidad el Tl ha sido considerado como un contaminante primordial que debe ser controlado de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA por

sus siglas en inglés) ^(23, 25,26). En comparación con otros elementos tales como As, Hg, Cd, Pb y Zn, el talio es menos estudiado ^(23, 25).

La química y el elevado potencial de toxicidad del talio y sus compuestos lo hace un elemento de amplio interés científico y ambiental.

4.2 Propiedades y características del talio.

El talio fue descubierto en 1861 por el químico Inglés William Crookes. Y aislado por primera vez en el laboratorio por el científico francés C. Lamy en 1862 ^(19, 28-30). El nombre del elemento deriva de la línea espectral verde, con el que en un principio fue identificado ^(19, 30, 31).

El talio en forma pura es un metal blanco azulado, blando, maleable y no tiene olor ni sabor ^(19, 32). El talio tiene número atómico de 81, peso atómico de 204.37, punto de fusión de 303.5°C, punto de ebullición de 1457°C, en la tabla periódica es el 5° elemento del grupo IIIA. Sus estados de oxidación más comunes son +1 y +3, con una densidad de 11,83 gcm⁻³ y se clasifica como un metal pesado ^(19, 30).

4.2.1 Usos del talio.

El índice acumulado de Abstracts Chemical de 1995, lista más de 150 usos y aplicaciones potenciales de talio y sus compuestos ^(19, 22). Desde su descubrimiento el talio fue ampliamente utilizado para fines médicos (en el tratamiento de enfermedades venéreas, la tuberculosis, la malaria, entre otras) ^(19, 31, 33).

Las sales de talio se han empleado como productos estéticos; como crema depilatoria, para el tratamiento de tiña del cuero cabelludo, este último caso alopecia por lo que dejó de emplearse ^(19, 30, 31, 33). Otros usos del talio y sus sales son en la fabricación de joyería de imitación, termómetros de baja temperatura, fuegos artificiales (nitrato de talio), pigmentos (cromato de talio) y colorantes, impregnación de la madera y el cuero contra hongos y bacterias, materiales semiconductores, contadores de centelleo para cuantificación de la radiactividad y el alto índice de refracción del óxido de talio lo hacen un material común en las

lentes ópticas (19, 22, 30, 31, 34, 35). Siendo su mayor empleo en la electrónica de equipos especializados de investigación (19, 22, 31, 32).

El talio tiene un creciente uso en la industria de los semiconductores y láser, en la fibra de vidrio (óptica), en la formación de imágenes centellográficas, en superconductividad, y como una sonda molecular para emular la función biológica de los iones de metales alcalinos (19, 22, 31, 32). Otros usos de los compuestos de talio incluyen iones de talio que muestran una excelente resonancia magnética nuclear (RMN) (19, 31).

4.2.2 Talio en el medio ambiente.

Las concentraciones medias del talio en la corteza terrestre son del orden de 0.1 a 1.7 mg/kg de material (19, 26, 31). Este metal se encuentra principalmente en minerales de sulfuro de cinc, cobre, plomo y también en el carbón mineral (19, 24, 30, 31, 36).

Sin embargo, la industria metalúrgica produce alrededor de 15 toneladas de talio por año; en cambio en todo el mundo los procesos industriales movilizan de 2,000-5,000 toneladas de talio al año (19,31,37). Las principales fuentes antropogénicas de talio son las emisiones y los residuos sólidos procedentes de la combustión de carbón, alto horno y fundición de metales no ferrosos, como el cinc (19, 21 22, 31).

El talio es asociado normalmente con minerales de sulfuro y se encuentran intercalados a menudo en las zonas mineralizadas, por lo cual está presente en los materiales minados empleados en la recuperación de cinc, oro, cobre, plomo y uranio (19, 24, 30, 31); además está presente en las aguas residuales industriales (19,26, 28, 31, 38). Estudios previos han reportado elevadas concentraciones de talio en ríos, lagos y océanos, contaminados por las actividades del ser humano y el desarrollo urbano (29, 36, 28, 39, 40-42).

La contaminación con talio en los suelos y su asimilación en cultivos representa una amenaza para la salud humana debido a su alta toxicidad (20, 21, 25,26,31,33, 43, 44).

4.2.2.1 Talio en el agua.

El talio, se encuentra presente en el agua residual industrial, agua acida de mina, y la información referente a la concentración del talio en este tipo de efluentes es difícil de encontrar, debido a las restricciones de la industria minera en publicar dichas concentraciones (19, 29, 36, 41). El talio es un peligroso contaminante ambiental, por ejemplo en ríos donde desemboca el drenaje de las zonas mineras la concentración de talio va de 1 a 88 ppm de talio (19, 31). Recientemente en el 2010 se reportó un incidente de contaminación con talio (0.18- 1.03 $\mu\text{g L}^{-1}$) en la parte norte del rio Pearl en el sur de China por agua residual de la planta de fundición de plomo-zinc, siendo el nivel máximo de contaminantes en agua potable de 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (19, 28, 36, 40).

Las mediciones de la presencia de talio en agua natural, muestran que las concentraciones de talio disueltos en agua de mar en promedio son de 10 a 15 ng L^{-1} y de 5 a 10 ng L^{-1} en agua no contaminada, en cambio en agua dulce no contaminada van de 20 a 50 ng L^{-1} , las concentraciones de talio en el agua de los ríos y el agua subterránea es son 0.04 y 800 ng L^{-1} , respectivamente (18, 19). En cambio en dos ríos que drenan las zonas mineras en Nueva Brunswick Canadá, las concentraciones de talio son 180 ng L^{-1} en el agua, y en muestras de algas y musgos de estos ríos el talio contenido se encuentra en concentraciones que van de 9.5 a 162 ng L^{-1} de peso en seco (19, 42).

También estudios han reportado elevadas concentraciones de talio en grandes lagos como el Lago Michigan y bioacumulación en truchas, sugiriendo un riesgo de envenenamiento por talio por el consumo de pescado (19, 37, 39, 38, 45).

Por lo que la Agencia de Protección Ambiental EPA, ha establecido un nivel máximo de acumulación de talio en agua potable de 0.002 mg L^{-1} y 0.14 mg L^{-1} en agua residual (23, 35, 37, 38).

4.2.2.2 Talio en el suelo y cultivo.

La concentración de TI en suelos no contaminados varia de 0.01 a 3.00 mg kg⁻¹ y a partir de 1µg g⁻¹ puede ser peligroso para los seres vivos ^(23, 26, 29). La contaminación con talio en los suelos y su incorporación en los cultivos representa una amenaza para la salud humana debido a su elevada toxicidad. El talio llega a los suelos agrícolas como un compuesto traza en lodos de plantas de tratamiento de agua y de fertilizantes de potasio ^(19, 21). Las plantas absorben el talio a través de las raíces y el follaje, la proporción entre el contenido de talio en suelos y la concentración en las plantas son constantes bajo condiciones por demás igual, siendo la principal vía de exposición para los seres humanos y animales a través de la ingesta de estas ^(21, 25, 26). Investigaciones han demostrado que las especies de plantas ricas en azufre de la familia Brassicaceae pueden acumular talio hasta 1.5 mg kg⁻¹, tales como; col verde, repollo blanco (*Brassica oleracea capitata*) y la col rizada (*Brassica oleracea Acephala*), se ha demostrado que el talio se acumula en las partes comestibles (brotes y follaje), también se ha encontrado elevada acumulación de talio en la biomasa de las *Brassica napus* y *B. carinata*, otras Brassicas como la *Iberis intermedia* y *Biscutella laegiviata*, presentan elevado contenido talio en los tejidos de sus brotes ^(21, 25, 27, 31, 33).

En otras investigaciones sobre el contenido de talio en el suelo y plantas a orillas del río Neisse que corre en la región europea (Alemania, República Checa y Polonia), se encontró que es de 0.5 mg kg⁻¹ TI en tierra vegetal, con presencia de contaminación menor ^(19, 20, 33). En cambio Xiao y colaboradores reportaron elevadas concentraciones de talio en la zona Lanmuchang al suroeste de Guizhou en China, donde van de 40 hasta 124 mg kg⁻¹ en suelos de áreas mineras y 1.5 a 6.9 mg kg⁻¹ en suelos ^(28, 29, 44).

4.2.3 Exposición al talio.

Desde su descubrimiento el talio ha sido responsable de muchas intoxicaciones laborales y accidentales ^(19, 30, 31). El amplio uso del talio en el pasado, como rodenticida y plaguicida, ha dado lugar a intoxicación tras la contaminación accidental de alimentos. En un brote de cebada contaminada con sulfato de talio al 1%, se reportaron 27 casos de envenenamiento con siete muertes. También un estudio realizado a 8006 niños tratados con talio en una dosis de 8 mg kg⁻¹ como agente depilatorio en el tratamiento de la tiña del cuero cabelludo, informó 447 casos de intoxicación con seis muertes ^(31, 36).

Se han reportado algunos casos industriales de exposición del talio al ser humano. La intoxicación se debe principalmente al contacto con la piel, ya que las sales de talio se absorben fácilmente por la piel y las membranas mucosas distribuyéndose ampliamente en todo el cuerpo y acumulándose en los huesos, médula renal y finalmente en el sistema nervioso central ^(19, 30, 46). La exposición por inhalación también puede ocurrir en la extracción del metal, en la fabricación de rodenticidas y lentes que contienen talio, y en la separación de diamantes industriales, así también, se han reportado casos de envenenamiento por talio en la minería y procesamiento de minerales, como es el caso en la provincia de Ghizhou en el suroeste de China, en esta zona rural se detectaron síntomas relacionados con intoxicación de talio de 200 a 400 personas durante los años 1960s y 1970s ^(19, 30, 31, 34, 40, 47, 48).

La exposición a elevados niveles de talio tiene efectos perjudiciales sobre la salud. La intoxicación por talio depende del tiempo, el nivel de exposición, rango de absorción, entre otras. Una exposición aguda de talio puede afectar al sistema nervioso central y periférico, causando; vómitos, diarrea, pérdida temporal del cabello y daño a los pulmones, corazón, hígado y los riñones ^(19, 28, 30, 31, 32). La características principales de intoxicación aguda con talio en los seres humanos son gastroenteritis, polineuropatía y alopecia ^(19, 28, 30, 31, 34), otras señales dérmicas pueden incluir eritema palmar, acné, anhidrosis y la piel seca y escamosa; que es causada en las glándulas sudoríparas y sebáceas ^(19, 30, 31, 32, 49).

Las principales manifestaciones clínicas de una intoxicación aguda por talio consisten en características dermatológicas como la alopecia, hiperqueratosis y la presencia de líneas blancas (líneas Mee) en las uñas. Los síntomas neurológicos incluyen disestesia, dolor neuropático, debilitamiento de músculo, parálisis de nervios craneales, temblor, convulsión, coma y muerte ^(30, 31, 32, 33). El término encefalopatía implica una variedad de condiciones, tales como pérdida del manejo de la persona y daño en la memoria disminuyendo la capacidad intelectual con irreversible demencia y alucinaciones ^(19, 30, 31). La neuropatía periférica es típicamente causada por intoxicación con talio incluyendo fibras nerviosas motoras afectadas. Estudios neuropatológicos han mostrado edema y engrosamiento vascular de los hemisferios cerebrales, cambios cromatolíticos en la corteza motora, *globus pallidus* sustancia negra y núcleos de tallo cerebral (efectos neurológicos de metales pesados). Una exposición crónica resulta en la afectación de cerebro, médula espinal, sistema nervioso periférico, causando anorexia, dolor de cabeza, dolores en el abdomen, brazos y los muslos e incluso en todo el cuerpo, ceguera e incluso la muerte ^(19, 30, 31, 37, 49, 50).

Incluso investigaciones en animales intoxicados con Tl^+ encontraron que el talio cruza la barrera hematoencefálica depositándose en el cerebro, causando severos daños en la especie ⁽⁵¹⁾.

La EPA evaluó en dos estudios los efectos crónicos de salud de los trabajadores expuestos al talio e informó; que los estudios no son adecuados para la evaluación de carcinogenicidad ^(32, 52). Bajo las directrices de la EPA para la evaluación del riesgo carcinógeno, hay información inadecuada para valorar el potencial carcinógeno para el talio y sus compuestos. No existen estudios que evalúen el potencial carcinogénico de talio en animales y no existen estudios adecuados de las personas expuestas crónicamente al talio ^(30, 52, 53).

De forma similar datos sobre los riesgos mutagénicos del talio y sus compuestos son extremadamente escasos, pero no indican que el talio podría ser mutagénico ^(30, 52, 53).

Talio tiene algunas propiedades teratogénicas (malformaciones congénitas o mutaciones), especialmente sobre el cartílago y la formación de hueso, aunque esto parece ser más prominente en los polluelos que en los mamíferos. No obstante, las mujeres embarazadas no deben ser expuestas a dosis de talio que puedan producir síntomas tóxicos ^(30, 53).

La exposición de manera natural al talio puede ser a través del aire, el agua y los alimentos ^(19, 20, 21, 26 42). Sin embargo, los niveles de talio en el aire y el agua son muy bajos. La mayor exposición se produce por el consumo de alimentos, sobre todo frutas y verduras de cosecha propias verdes contaminadas por talio ^(20, 21, 47, 51). Pequeñas cantidades de talio se liberan en el aire de las centrales eléctricas que queman carbón, fábricas de cemento y operaciones de fundición y a través del aire se deposita en jardines de frutas y verduras, las cuales son consumidas, ya que como se ha mencionado el talio puede fácilmente ser absorbido por las plantas a través de las raíces ^(19, 21, 37, 51, 54).

Sin embargo los seres humanos no son los únicos afectados con estas intoxicaciones. Los animales resultan también perjudicados, cuando el uso generalizado de talio como rodenticida ha llevado a la muerte de un gran número de perros, gatos, tejones salvajes, zorros colorados entre otros, y la vegetación en vuelta, con alto contenido de talio, lo que ha llevado a la intoxicación generalizada en animales de granja ^(19, 30, 51, 55).

4.2.4 Métodos para la eliminación de talio.

Existen diversos métodos para eliminar el talio de soluciones acuosas como son; el método del polvo de hierro, alúmina activada e intercambio iónico, dióxido de manganeso, adsorción de ferrihidrita, gel de sílice, espuma de poliuretano, carbón activado ^(19, 24, 38, 56, 57). Actualmente se está investigando el uso de nanomateriales para eliminar el talio de las soluciones acuosas como la nano- Al_2O_3 (adsorbente), ya que estos materiales pueden ser funcionales, debido a que los átomos en la superficie de las nanopartículas son insaturados y pueden unirse fácilmente con otros átomos (elevada capacidad de adsorción) ⁽⁵⁶⁾.

También se han realizado estudios en remediación de suelos contaminados con talio mediante la técnica de fitoextracción, utilizando varias especies de las Brassicaceae debido a su capacidad de acumular gran cantidad de talio ^(27, 68-60).

Un método para retirar el talio del agua industrial es mediante su precipitación en sulfuro de talio (I). Sin embargo su precipitación efectiva requiere una combinación del control del potencial electroquímico y de pH ⁽¹⁹⁾. Kikuchi y colaboradores (1990) demostraron que el talio puede ser eliminado de agua residual por el método de polvos de hierro, el cual utiliza polvo de metal de hierro y peróxido de hidrógeno en un rango de pH de 3 y 4 ^(19, 46).

Por otra parte se ha estudiado la adsorción de iones de talio (I) sobre partículas de óxido titanio en medios acuosos, en presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos; oxalato, formiato, acetato y iones de fosfato, estos co-aditivos permiten acomplejar la superficie de las partículas de titanio, permitiendo adsorción del talio (I) sobre ésta ^(19, 49). Un método distinto en agua residual que contienen sales de talio, es mezclarlas con hidróxido de sodio o cal en un tanque hasta que se alcanza un pH de entre 8 y 10, para formar un precipitado de hidróxido de talio. ⁽¹⁹⁾

Otro método sugiere el uso de un pigmento inorgánico insoluble; azul de Prusia como una posible manera de eliminar el talio de descarga de residuos mineros, debido a que este compuesto tiene la capacidad de incorporar en su estructura química cationes monovalentes como el talio (I) ⁽¹⁹⁾. El empleo de lodos de dióxido de manganeso producido durante la extracción electrolítica de cinc ha demostrado ser muy eficaz en la eliminación iones de talio del agua de procesos de fundiciones de cinc y de plomo, en efluentes de agua residual ^(19, 24, 38).

Algunos de estos métodos parecen ser prometedores para la eliminación de talio en el agua de minas.

4.3 La industria hidrometalúrgica del cinc.

El talio se encuentra en la mayoría de los concentrados minerales de cinc, en cantidades traza que van desde 1 a 100 ppm ^(6, 7, 61), considerados como una impureza indeseable en los circuitos de procesamiento hidrometalúrgicos ^(6, 7). El talio se disuelve junto con el hierro en la lixiviación ácida, las cuales afectan la electrolisis del cinc, por lo cual deben ser eliminados de la solución previo al proceso electrolítico ^(1, 6, 7).

Un proceso ampliamente aceptado industrialmente es la precipitación de hierro como un compuesto tipo jarosita el cual coprecipita un sin número de impurezas entre ellas el talio, plomo, arsénico, mercurio, entre otros, donde puede incorporar metales pesados ^(6, 62, 63).

Estos sólidos precipitados son depositados y almacenados a la intemperie, los metales tóxicos eliminados de la solución de lixiviación ácida son parcialmente estabilizados en el compuesto sólido de jarosita, sin embargo; debido a su exposición directa a los agentes ambientales puede ocurrir la movilización de estos elementos tóxicos, llegando a contaminar los acuíferos, ríos, lagos y lagunas.

4.4 Jarosita de talio.

La jarosita de talio, es un compuesto que ha sido escasamente sintetizado y estudiado ^(1, 6, 7). Décadas atrás en el año de 1994, fue descubierta la jarosita de talio ($\text{Tl}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), en Allchar en la República de Macedonia, asociada a un mineral rico en sulfuro de talio el cual fue nombrada Dorallcharite ⁽⁶⁴⁾. Idealmente su fórmula química es $\text{TlFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, similar a la sintetizada por Dutrizac y Kaiman en 1975 $\text{Tl}_{0.82}(\text{H}_3\text{O})_{0.18}\text{Fe}_{2.8}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, perteneciente a la familia de la alunita- jarosita y asignándole el nombre de jarosita de talio de acuerdo al ion alcalino predominante ⁽¹⁾. Ambas presentan una estructura hexagonal ditrigonal-piramidal ($R3m$), su color es amarillo pardo, sin olor y tiene una densidad 3.85 gcm^{-3} (Dorallcharite) y 3.54 gcm^{-3} (Jarosita de talio sintetizada por Dutrizac) ^(1, 64, 65).

4.4.1 Descomposición alcalina de jarosita.

Investigaciones en la descomposición de las jarositas han sido de gran interés por las industrias en la recuperación de valores metálicos (Ag y Zn) contenido en los residuos de jarosita (básicamente procedentes de la industria hidrometalúrgica del cinc) ⁽⁶⁶⁾ y por intereses ambientales, lo cual permite conocer el comportamiento o estabilidad de elementos tóxicos (Tl, Hg, Cd, As, Cr, Pb, entre otros) en la estructura de la jarosita ⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾.

Estudios como en la reactividad de la argentojarosita en medio alcalino han sido ampliamente desarrolladas para la recuperación de plata, llevando a cabo además la cinética de cianuración de plata ^(5, 9, 66, 71-74). Por otro lado, se ha estudiado la movilización de los metales tóxicos como el arsénico en sólidos tipo jarosita mediante el estudio de la cinética de descomposición de la jarosita con arsénico en medio alcalino de NaOH y Ca(OH)₂. Fue encontrada la nula movilización del arsénico del compuesto jarositico sólido, los autores reportan que los productos sólidos de la descomposición consisten de hidróxido de hierro (III) Fe(OH)₃ y arseniato AsO₄ ^(67, 68, 75, 76).

4.5 Cinética de las reacciones.

Una reacción química o metalúrgica es termodinámicamente posible solamente cuando existe una disminución en la energía libre (condiciones de equilibrio termodinámico), indicando si el proceso es posible o no. Esto es así porque después de conocer las mejores condiciones de temperatura y presión para desplazar una reacción en el sentido adecuado, pero sin conocer en cuánto tiempo lo hace, es decir cuál es su velocidad de reacción.

La Cinética Química es el estudio de la velocidad, los factores que afectan esta velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La *velocidad* es la masa en moles, de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo y el mecanismo de reacción es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada ⁽⁷⁷⁾.

La cinética estudia los procesos fuera del equilibrio y en la coordenada tiempo. Si se conocen las etapas del proceso a través de las cuales se lleva a cabo una reacción, se tendrán las condiciones para favorecerla o inhibirla, siendo de gran importancia en la investigación de mecanismos de reacción heterogéneos de la mayoría de los procesos de la metalurgia extractiva ^(78, 79).

Hay muchas variables que afectan la velocidad de una reacción química. En el caso de los sistemas homogéneos, la temperatura, la presión, y la composición son las variables más evidentes.

La velocidad de reacción se define como el cambio en el número de moles de un componente con respecto al tiempo, por unidad de volumen de la mezcla reaccionante ^(79, 80):

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{\text{moles}}{\text{volumen} * \text{tiempo}} \quad (1)$$

El curso de una reacción se mide por lo general por medio del cambio de concentración de un reactante o producto:

$$r = \frac{dC}{dt} \quad (2)$$

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



En términos de molecularidad (el número de moléculas que intervienen en una reacción) y orden de reacción, la velocidad de la reacción se puede expresar como ⁽⁷⁹⁾:

$$r = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (4)$$

Y por consiguiente la ecuación de la velocidad de reacción se puede expresar:

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (5)$$

Donde α , β representan el orden de reacción de las concentraciones y k es la constante de velocidad específica; la cual incluye los efectos de todas las demás variables, la más importante es la temperatura.

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

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

Para la inmensa mayoría de estas reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius ^(79, 80):

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

Relacionando las ecuaciones (5) y (6) se obtiene:

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} [A]^\alpha [B]^\beta \quad (7)$$

La expresión anterior se ajusta bien a datos experimentales en amplio rango de temperaturas, considerándose una aproximación a la dependencia de la temperatura. A la misma concentración, pero a diferentes temperaturas, la ley de Arrhenius se puede expresar:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8)$$

Para lo cual debe emplearse un modelo que es una representación próxima a la realidad y pueda ser utilizado sin excesiva complicación, este corresponde a un modelo matemático, que debe ajustarse al comportamiento real y predecir el proceso real.

La información cinética es esencial para el diseño de los procesos y la investigación de mecanismos de reacción.

4.5.1 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos.

La velocidad de la reacción es una expresión cuantitativa del cambio de composición de un sistema en función del tiempo, es decir la velocidad de una reacción química es proporcional a la concentración de las sustancias reaccionantes.

La velocidad de una reacción en sistemas heterogéneos depende fundamentalmente de ⁽⁷⁹⁾:

- La naturaleza de la sustancia; determina la energía del complejo activado interfacial a través del cual progresará la reacción.
- Concentración de reactantes del fluido; afecta tanto a los procesos químicos superficiales como a la velocidad de transporte.
- Temperatura; un incremento a la temperatura incrementa la velocidad de reacción.
- Área de la interface.
- Geometría de la interface.
- Naturaleza de la interface.
- Presencia y naturaleza de productos de reacción en la interface.

El resto de las dependencias se comprenden si se examinan las etapas que deben verificarse en el proceso heterogéneo. Para el caso general de una reacción sólido-fluidos, las etapas se pueden representar cómo en la figura 1 ^(79, 80):



Las etapas son:

1. Transporte de **A** a la superficie del sólido.
2. Transporte de **A** a través de la capa de productos sólidos **D**.
3. Absorción de **A** en la interface.

4. Reacción química en la interface.
5. Desorción de los productos de reacción
6. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa *D* de productos.
7. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida.

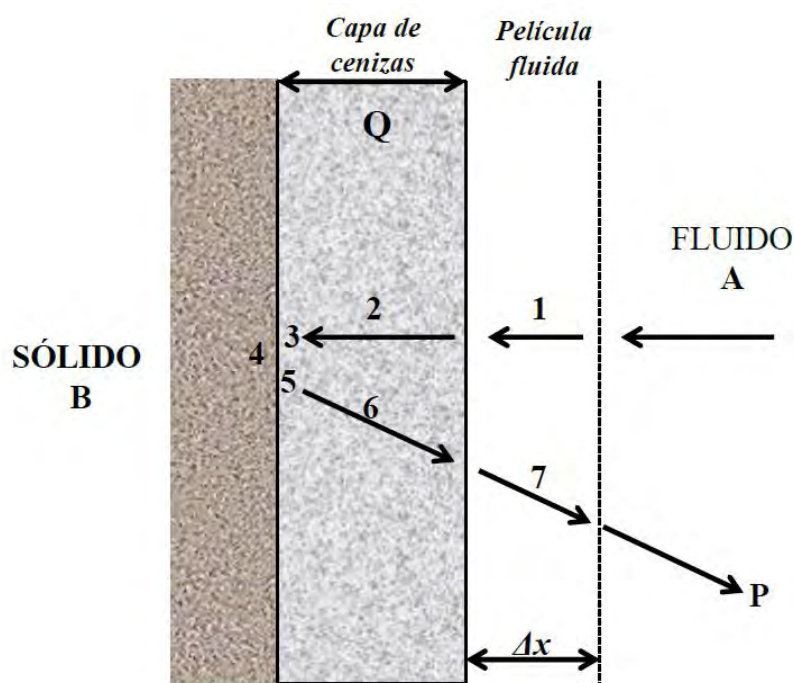


Figura 1. Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido.

El primer requerimiento para que se identifique la reacción, es el transporte en la interface. Si las etapas 3, 4 y 5 químicas del proceso son rápidas, la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte o difusión (control por transporte o difusión). Del mismo modo, si la velocidad de reacción de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un control químico.

4.5.1.1 Velocidad de la Reacción.

Con el objeto de que pueda ser combinada la velocidad de reacción con la velocidad de transporte, la velocidad de reacción heterogénea se define a través de una unidad de superficie. Considerando un proceso general sólido-fluido ^(79, 80):



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

$$\text{velocidad de transporte de } A = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \quad (11)$$

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

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

$$\text{velocidad de reacción de } A = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) \quad (12)$$

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

$$dn_B = b dn_A \quad (13)$$

donde n_B es el número de moles de B y b el coeficiente estequiométrico de acuerdo a la reacción (10). Entonces se tiene:

$$\text{velocidad de reacción de } B = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \quad (14)$$

Una ley o ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas. Al menos en ciertos intervalos de condiciones, para los sistemas heterogéneos esta expresión toma la forma general del tipo ^(79, 80):

$$r = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (15)$$

Debe tenerse en cuenta que, en cinética heterogénea, una constante de velocidad puede ser:

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

4.5.1.2 Efecto de la temperatura.

Las constantes de velocidad dependen exponencialmente de la temperatura obedeciendo la ecuación (6) de Arrhenius. De forma logarítmica esta ecuación resulta ^(79, 80):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (16)$$

Al representar los valores de $\ln k$ frente $\frac{1}{T}$ se obtiene una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es $(-\frac{E_a}{R})$, permitiendo determinar el valor de la energía de activación (E_a) del proceso.

Debe tenerse en cuenta que el valor de E_a es especialmente importante para dilucidar el tipo de control de una reacción heterogénea. En procesos sólido-fluido controlados por la reacción química, la energía de activación es superior a 40 kJ mol^{-1} , mientras que en control por transporte de materia se obtienen valores inferiores a 20 kJ mol^{-1} . Energías de activación comprendidas entre 20 y 40 kJ mol^{-1} indican regímenes de control mixto. Muchos procesos cambian el tipo de control al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas las reacciones químicas son lentas y se tiene un control químico en muchos casos. Esto se manifiesta en una elevada energía de activación. Al aumentar la temperatura se incrementa exponencialmente la velocidad de reacción química y el proceso pasa a ser controlado por un fenómeno de transporte de materia exhibiendo un cambio en la energía de activación.

4.5.2 Modelo de Núcleo decreciente o sin reaccionar.

Un modelo es una representación próxima a la realidad y puede ser utilizado sin excesiva complicación, este corresponde a un modelo matemático, que debe ajustarse al comportamiento real y predecir el proceso real.

Los modelos más utilizados son para partículas esféricas de tamaño decreciente y los modelos para partículas esféricas de tamaño constante y núcleo decreciente o sin reaccionar ^(79, 80).

Al cortar y examinar la sección transversal de las partículas que han reaccionado parcialmente, en general encontramos material sólido que no ha reaccionado, rodeado de una capa de cenizas. El contorno de este núcleo que no ha reaccionado puede no estar siempre bien definido; sin embargo, la observación de un elevado número de casos indica que la mayor parte de las veces, el modelo de núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real.

Para el modelo de núcleo decreciente se consideran procesos del tipo:



Los tipos de control posible son el control por transporte o difusión en la capa de cenizas, el control químico y el control mixto ^(78, 79).

4.5.3 Modelización en Sistemas Sólido-Fluido.

La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la conversión X , que es número adimensional que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada ^(79, 80):

$$X = \frac{\text{masa reaccionada}}{\text{masa inicial}} = \frac{\text{volumen reaccionado}}{\text{volumen inicial}} \quad (17)$$

La conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo en el cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido.

Un modelo cinético es realmente una hipótesis de cómo funciona una reacción, lo cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En el sistema sólido-fluido, el modelo cinético se describe por la conversión:

$$X = f(\text{variables cinéticas})$$

El modelo de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo decreciente se muestra en la figura 2 ⁽⁷⁸⁻⁸⁰⁾.

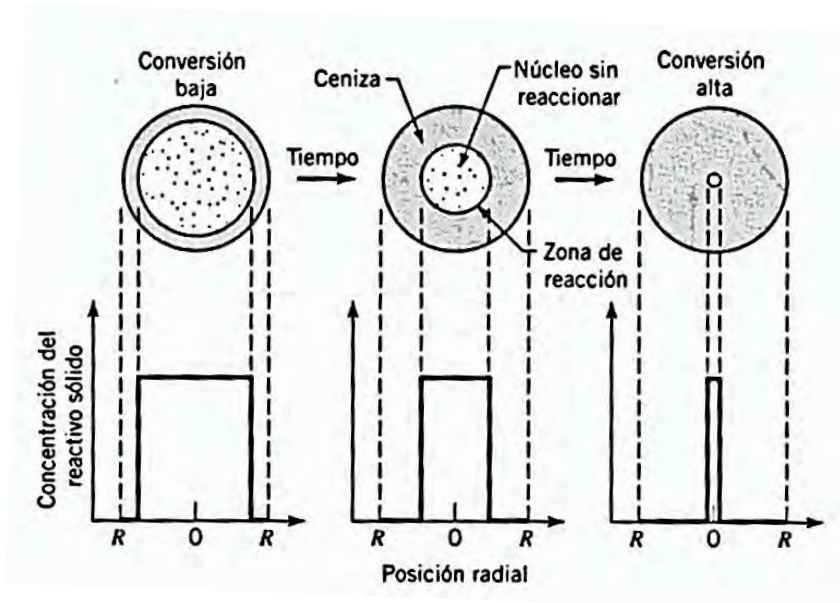


Figura 2. Modelo de núcleo decreciente ⁽⁷⁹⁾.

En el modelo de núcleo decreciente, las etapas que pueden ser lentas; son la difusión a través de la capa de cenizas o la reacción química en la interface del núcleo decreciente. Si la difusión (f) a través de la capa de cenizas es lenta la ecuación cinética que describe el proceso puede expresarse de la siguiente manera ^(79, 80):

$$f_1 = 1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) = k_{\text{exp}} t \quad (18)$$

en cambio, si la velocidad de la reacción química es lenta con respecto a la velocidad de transporte, la expresión cinética resulta:

$$f_2 = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = k_{\text{exp}} t \quad (19)$$

Para ambas ecuaciones, X es la fracción del compuesto que ha reaccionado, k_{exp} es la constante experimental de velocidad y t es el tiempo de reacción. Una representación de f_1 o f_2 contra el tiempo debe ser lineal, la pendiente es k_{exp} y la intersección con el eje t es el tiempo o periodo de inducción (θ), que es el tiempo requerido antes de comiencen a detectarse cambios en la reacción, ya que se considera a nivel molecular el periodo donde se crean los sitios activos para la reacción inicie ⁽⁶⁷⁾.

5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Estudios en la incorporación de arsénico, cromo, mercurio, en compuestos de jarositas y su estabilidad se han venido desarrollando con propósitos medio ambientales; a través de la determinación de parámetros cinéticos; que indican la cantidad de energía para comenzar la reacción de descomposición (energía de activación), la dependencia en el proceso hacia el medio de reacción (orden de reacción) y el tiempo de inducción (es el tiempo que tarda en comenzar la reacción y dar paso al periodo de conversión progresiva). Con la determinación de estos parámetros cinético es posible deducir sobre la estabilidad del compuesto (jarosita) bajo las condiciones utilizadas en este estudio ^(67-69, 80-84). Así mismo en el presente trabajo de investigación se ha desarrollado un método experimental que permite determinar las velocidades de reacción y las dependencias de las variables que afectan el proceso de descomposición en medio alcalino. El método está basado en trabajos de descomposición alcalina de distintas tipos de jarositas; contemplando la síntesis de jarosita de talio, la naturaleza de la reacción de descomposición alcalina en ambos medios (NaOH y Ca(OH)₂) y su estudio cinético de descomposición en medio alcalino; donde se evalúan los efectos concentración, temperatura y tamaño de partícula, para la determinación de los parámetros cinéticos, la posterior obtención de los modelos cinéticos experimentales que describen los procesos y su validación.

5.1 Equipo experimental y reactivos utilizados en la síntesis de jarosita de talio.

Los experimentos para la síntesis de jarosita de talio se llevaron a cabo a presión atmosférica, en un reactor de vidrio convencional de un litro, sobre una parrilla de calentamiento, acoplado un tubo refrigerante de espiral, un sensor de temperatura de la parrilla y un sistema de agitación mecánica para mantener en suspensión los productos sólidos formados.

Las condiciones y el procedimiento empleado para la síntesis de jarosita de talio se determinaron en base a las investigaciones realizadas en la formación de jarositas sintéticas elaboradas por Dutriczac y Col. (1, 6, 85-88), Patiño y Col. (5, 12, 66, 72, 75) e Islas y Col (70, 89).

5.1.1 Metodología efectuada para la síntesis de jarosita de talio.

La síntesis de jarosita de talio consistió en preparar una disolución de un litro de $0.25 \text{ molL}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $0.032 \text{ molL}^{-1} \text{ Tl}_2\text{SO}_4$, en un reactor de vidrio convencional de un litro; puesto sobre una parrilla de calentamiento automático. En el reactor se acopló una columna de enfriamiento tipo serpentín para evitar pérdidas por evaporación y un dispositivo de agitación mecánica, para mantener las partículas en suspensión durante la formación del producto. La disolución se mantuvo a una temperatura constante de $94.5 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de agitación de 600 min^{-1} , durante 24 h. El esquema del arreglo de equipo utilizado para la síntesis se muestra en la figura 3.

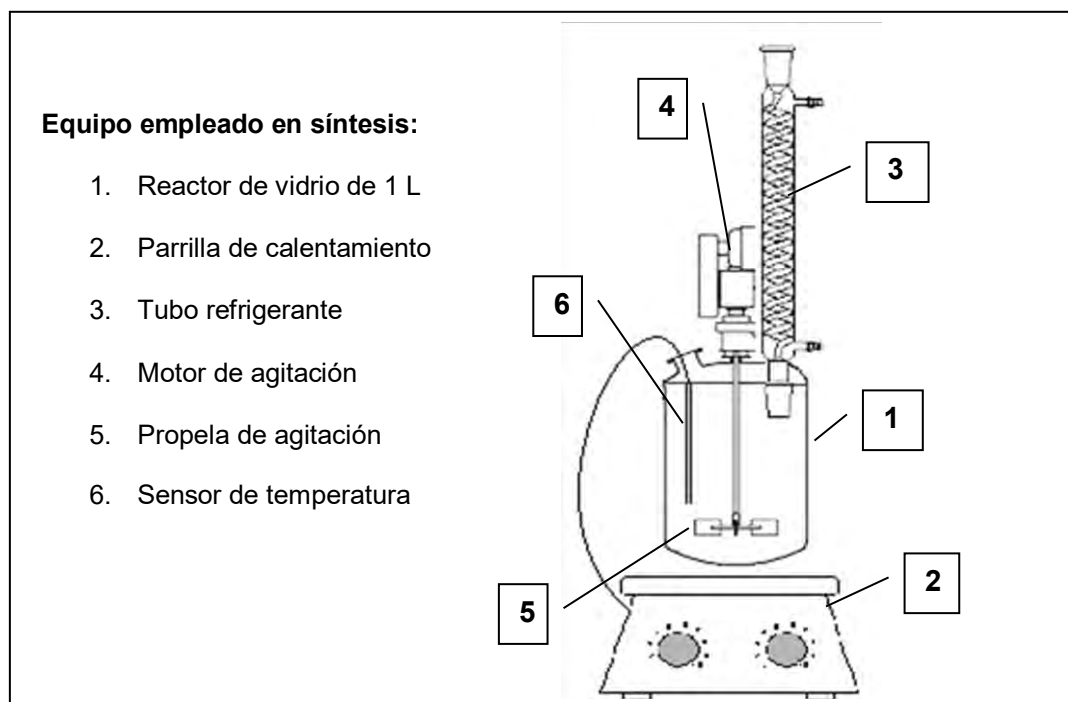


Figura 3. Representación del equipo y del proceso de la síntesis, para la formación de la jarosita de talio a $94 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h.

Al término del tiempo especificado para la reacción de síntesis, se comienza a bajar la temperatura aproximadamente a 70 °C, donde ya es posible manipular los instrumentos y el equipo empleado. Una vez retirado el equipo de enfriamiento y agitación mecánica, el producto sólido precipitado es decantado y lavado con 4 litros de agua caliente desionizada (aprox. 70 °C), para eliminar el exceso de sulfato férrico y sulfato de talio.

El producto lavado se secó en un horno a 60 °C durante 24 horas para ser caracterizado.

5.1.2 Caracterización.

El producto sintetizado, se caracterizó mediante técnicas químicas e instrumentales y la determinación de la composición como se describen a continuación:

- Mediante métodos analíticos de gravimetría y espectrofotometría de plasma de acoplamiento inducido (ICP), se realizó el análisis químico para determinar los elementos que componen la jarosita de talio sintetizada.
- Por difracción de rayos X (DRX), se identificaron los espaciamentos interplanares, así como las intensidades con los que se confirmó la presencia de una fase pura de jarosita de talio.
- Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), se observó que la morfología que presentaba el producto sintetizado es de forma semiesférica, conformada por cristales.

A grandes rasgos se hace mención de los análisis químicos realizados al producto sintetizado.

5.1.2.1 Gravimetría y espectrofotometría de plasma de acoplamiento inducido (ICP) de jarosita de talio.

Para la caracterización del producto sintetizado por técnicas como gravimetría e ICP, se realizó la digestión de muestras por triplicado de 0.5 g de jarosita de talio en un horno de microondas modelo MARSX 907600, serie XM 2046, versión 047919 de la marca CEM Matthews, NC. A cada muestra se le agregó 10 mL HCl (ácido clorhídrico) y 10 mL agua desionizada. Las condiciones de trabajo del equipo fueron: presión 200 psi a 210 °C, con una rampa de estabilización de 25 min y 10 min de trabajo. Una vez realizada la digestión, las muestras fueron aforadas con agua desionizada a 50 mL.

Las soluciones obtenidas de la digestión fueron caracterizadas mediante la técnica de gravimetría para la determinación sulfatos (SO_4^{2-}) y mediante ICP (Perkin Elmer-Optima 3000-XL), para determinar y cuantificar los elementos Fe, Tl y S.

5.1.2.2 Difracción de Rayos X (DRX) de jarosita de talio.

El equipo empleado para la caracterización del producto de la síntesis, así como también los residuos sólidos del estudio de la naturaleza de la reacción de descomposición de jarosita de talio en medio alcalino (NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$), se utilizó un difractómetro modelo SIEMENS D-500, con los siguientes parámetros: difractómetro de enfoque Bruker D8 con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), con un voltaje de operación de 30 kV, e intensidad de 20 mA, velocidad de barrido de $2^\circ(2\text{-theta}) \text{ min}^{-1}$, un contador de centelleo y ejecutando barridos en el rango de $2\text{-theta} = 20^\circ$ a 90° , con un tamaño de paso de 0.02° con un tiempo de paso de 0.6 s por cada paso efectuado.

5.1.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de jarosita de talio.

Se empleó un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca JEOL modelo JSM- 5900LV con un alcance de 500,000 magnificaciones, tamaño in situ (spot size) de 10^{-2} a 10^{-5} amp, aceleración de voltaje de 30 kV, equipado con un detector de energía retrodispersiva de rayos X (EDS) marca OXFORD,

donde se observó la morfología y distribución de las partículas de la síntesis de jarosita de talio.

5.1.2.4 Densidad de jarosita de talio y análisis granulométrico.

La densidad de la jarosita de talio sintetizada se determinó con un picnómetro de vidrio de volumen de 10 ml de cuello estrecho, cerrado con un tapón esmerilado hueco. El procedimiento consistió: 1. peso del picnómetro vacío limpio y seco = 9.274 g (M_1), 2. peso del picnómetro con agua desionizada = 19.531 g (M_2), 3. peso del picnómetro con la muestra = 10.225 g (M_3) y 4. peso del picnómetro con la muestra y agua = 19.891 g (M_4). Los datos resultantes se ingresan a la fórmula siguiente y se obtiene la densidad (**D**) mediante el picnómetro.

$$D = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1) - (M_4 - M_3)}$$

El análisis granulométrico de la síntesis de la jarosita de talio se realizó por medio de la serie Tyler. El tamizado se efectuó con una muestra de 73.41 g en húmedo, empleando las siguientes mallas: 170 (90 μm), 200 (75 μm), 270 (53 μm), 325 (44 μm), 400 (38 μm) y 500 (25 μm).

5.2 Equipo experimental utilizado en la naturaleza de la reacción y en el estudio cinético (efecto temperatura, concentración y tamaño de partícula).

Los experimentos para los estudios de descomposición alcalina y cinéticos de la jarosita sintética en solución de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio de medio litro de capacidad, montado sobre una parrilla de calentamiento equipada con un controlador de temperatura y agitación magnética. Además se utilizó un sistema de medición continua de pH (medidor de pH Orion 3 Star equipado con electrodo pH Thermo Ross Ultra Sure Flow), como se muestra en la figura 4.

En los estudios de la naturaleza de descomposición en cada uno de los medios, para la determinación del modelo cinético, se utilizó 1 g de jarosita de talio sintética de tamaño constante de $38 \mu\text{m}$ (67, 68, 89, 90). Las condiciones de descomposición para ambos medios alcalinos fueron las siguientes: se prepararon soluciones de NaOH 0.01 molL^{-1} con un $\text{pH} = 11.58$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, con agitación magnética de 650 min^{-1} , y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL^{-1} con un $\text{pH} = 12.25$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y una agitación magnética de 650 min^{-1} . Para la determinación de la etapa controlante en cada uno de los experimentos de la descomposición en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se utilizó 0.2 g de jarosita de talio de un tamaño promedio de $38 \mu\text{m}$ a las condiciones antes mencionadas.

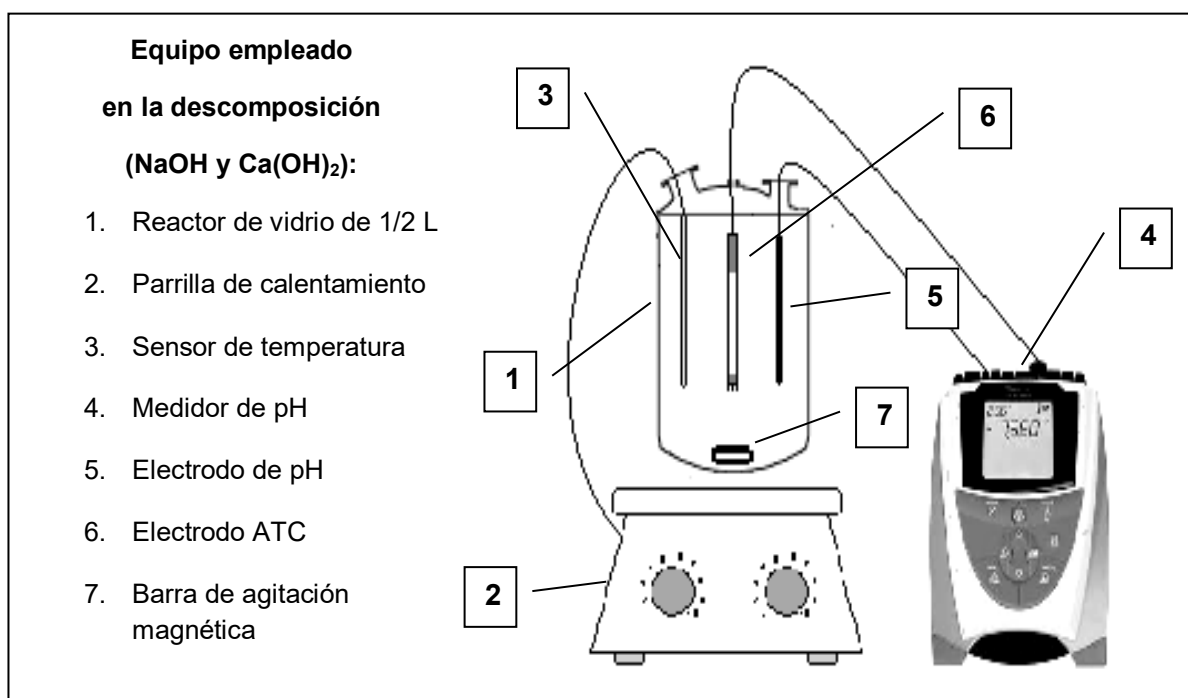


Figura 4. Representación del equipo empleado en el estudio cinético de descomposición alcalina en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Cabe mencionar que la determinación de las condiciones, concentraciones y cantidades especificadas para los experimentos correspondientes al estudio cinético se determinaron en base a investigaciones similares de descomposición de jarositas ^(76, 82, 83, 89). Se emplearon muestras de 0.2 g de jarosita de talio en cada experimento y agitación constante a 650 min⁻¹. Para el efecto temperatura; las concentración de NaOH o Ca(OH)₂ (0.01 molL⁻¹ o 0.175 molL⁻¹ respectivamente), el tamaño de partícula y la agitación se mantuvieron constante, modificando solamente la temperatura en cada experimento. Para el efecto concentración OH⁻, se varió este parámetro en cada experimento según el medio de descomposición, manteniendo la temperatura (30 °C) y los demás parámetros constantes (tamaño de partícula y agitación). Finalmente par el efecto tamaño de partícula, se mantuvieron constantes la concentración (0.01 molL⁻¹ en NaOH ó 0.175 molL⁻¹ en Ca(OH)₂), y la temperatura (30 °C), variando en cada experimento el tamaño de partícula. Los análisis químicos se realizaron de acuerdo a investigaciones en descomposición de compuestos tipo jarosita, donde se indica que la reacción está determinada por la liberación de los iones que ocupan los sitios M y X en la estructura de la jarosita, hacia el medio de solución. Entonces es posible seguir el avance de la reacción mediante la toma de muestras líquidas (5 mL) a tiempos de reacción determinando azufre por ICP en ambos medios de descomposición, para este trabajo de investigación.

La conversión **X**, es una variable muy útil para describir la evolución de una reacción sólido-fluido, la cual resulta un número adimensional y que físicamente indica la cantidad de sustancia que ha reaccionado, como se indica en la siguiente ecuación ⁽⁷⁹⁾:

$$\mathbf{X} = \frac{\mathbf{A}_t}{\mathbf{A}_\tau} \quad (20)$$

Donde **X**, es fracción de jarosita de talio que ha reaccionado, **A_t**, es la cantidad de S o TI en la solución a cualquier tiempo y **A_τ** es cantidad total de S o TI al final de la reacción.

5.2.1 Caracterización de la descomposición de jarosita de talio.

Los productos sólidos y líquidos procedentes de reacción de descomposición total y parcial en los medios NaOH y Ca(OH)₂ de la jarosita de talio fueron caracterizados mediante técnicas como; espectrofotometría de plasma de inducción acoplado (ICP), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) en conjunción con microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDS). La caracterizaron de los productos sólidos de la descomposición total y a diferentes tiempos de reacción; determinaron el modelo cinético y la evolución de los productos de reacción.

Para el estudio cinético (efecto temperatura, concentración y tamaño de partícula), la técnica empleada para la evaluación de estos efectos fue por ICP; mediante el análisis del ion azufre en solución a distintos tiempos de descomposición.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización de jarosita de talio.

El compuesto obtenido de la síntesis a las condiciones antes mencionadas y su caracterización, tiene como finalidad determinar la composición química del tipo de compuesto, para obtener un producto de fórmula general $\text{TlFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, correspondiente a la jarosita de talio.

6.1.1 Gravimetría e ICP.

Los resultados de los análisis elementales y por compuesto que conforman la estructura del compuesto tipo jarosita se muestran en la tabla 1. El contenido H_3O^+ , OH^- y H_2O se determinó por diferencia. Los métodos analíticos utilizados son descritos en el anexo 8.1 y 8.2.

Tabla 1. Porcentaje elemental de jarosita de talio sintetizada.

Elemento	Composición determinada %	Técnica de análisis
Fe	26.10	ICP
S (SO_4^{2-})	10.14 (30.36)	ICP
Tl	26.38	ICP
SO_4^{2-}	30.46	Gravimetría
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	17.06	Diferencia

6.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).

Se utilizó el software Diffract Plus XRD Comander Diffractometer, con una base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data), para la evaluación del espectro por difracción de rayos X obtenido al producto sinterizado. De acuerdo al espectro obtenido, los picos más intensos corresponden a la ficha PDF [00-047-1768] $\text{TlFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. (Dorallcharite), perteneciente a la estructura química de jarosita de talio (figura 5). Éstos resultados y los obtenidos mediante los análisis por gravimetría e ICP, muestran que el producto obtenido a las condiciones experimentales propuestas, indican la formación de una fase pura de jarosita de talio.

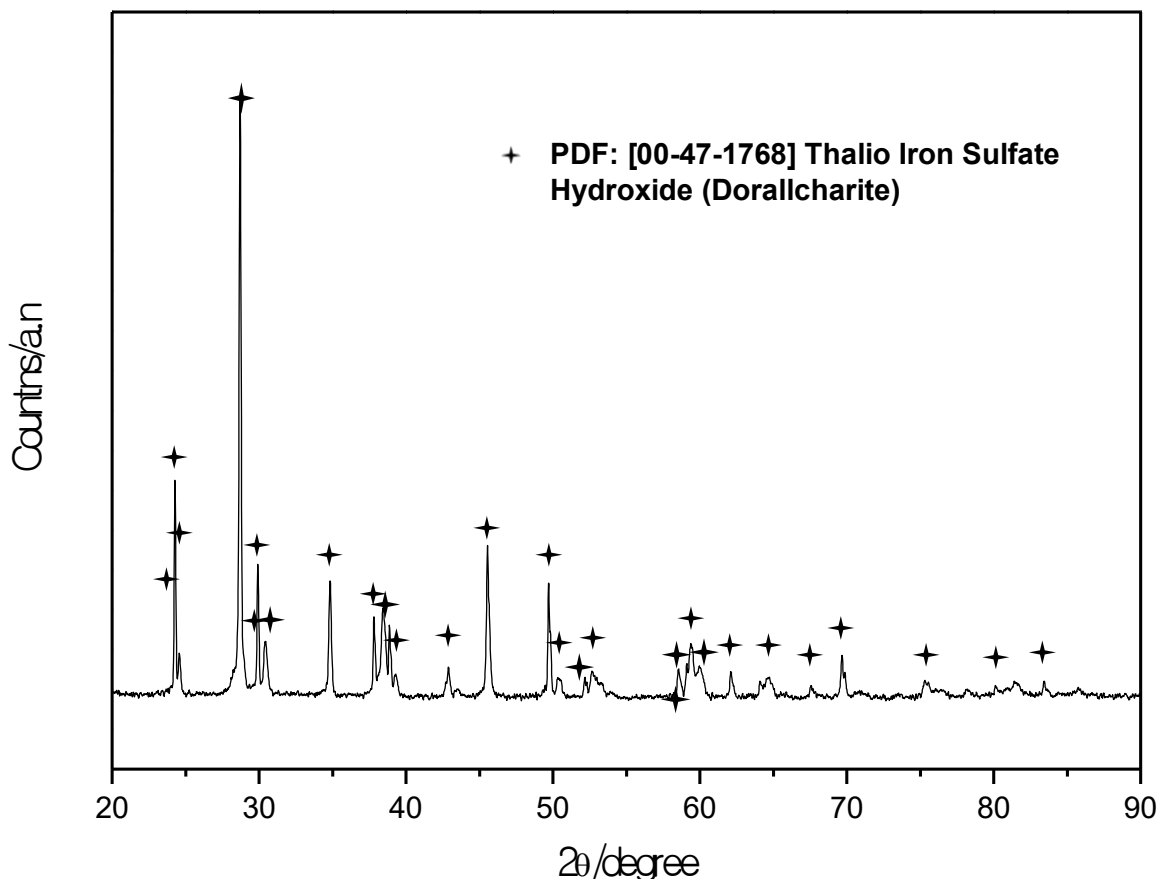


Figura 5. Difractograma de rayos X de jarosita de talio sintetizada.

6.1.3 Determinación de la fórmula experimental de jarosita de talio sintética.

En base a los análisis químicos realizados a la jarosita de talio (tabla I), fue posible calcular la fórmula experimental aproximada; a través de un balance estequiométrico utilizando la fórmula teórica de jarosita de talio: $\text{TlFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (ver anexo 8.6), considerando que $\text{Tl}^+ \text{H}_3\text{O}^+ = 1$, $\text{Fe}^{3+} = 3$, $\text{SO}_4^{2-} = 2$ y $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}^0 = 6$. De acuerdo al balance la fórmula obtenida es:



La jarosita de talio sintetizada tiene una densidad experimental de **3.56 g/cm³** y un rendimiento químico de síntesis del 91.9 % (ver anexo 8.6).

6.1.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

La figura 6 presenta una micrografía general obtenida mediante MEB de las partículas de jarosita de talio, donde se observa una distribución uniforme de los agregados, con tamaños de partícula de alrededor de los 40 μm y apreciablemente de formas semiesféricas.

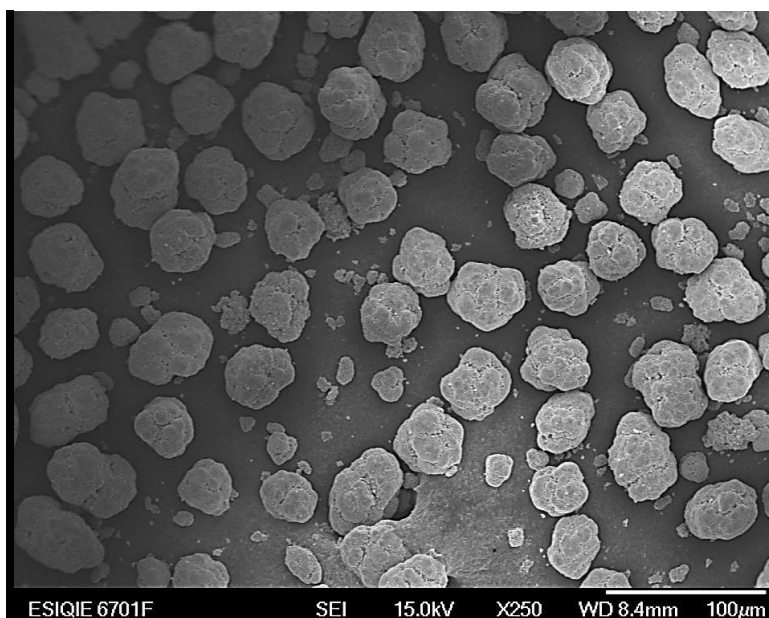


Figura 6. Micrografía general de distribución de tamaños de partícula de jarosita de talio sintetizada.

La figura 7 muestra una micrografía de una partícula de jarosita de talio, donde es posible confirmar la forma semiesférica de la partícula, alrededor de 40 μm de diámetro.

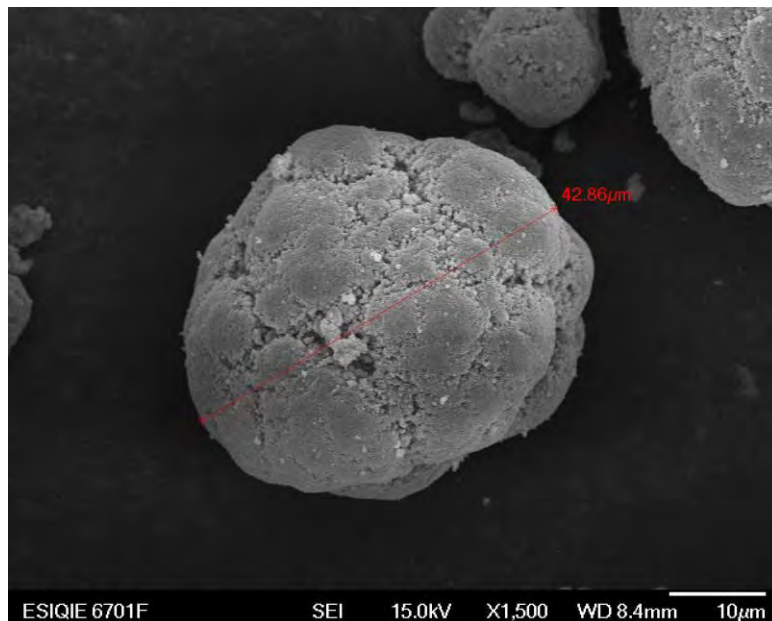


Figura 7. Micrografía de una partícula de jarosita de talio, de forma semiesférica.

La micrografía a detalle de una partícula de jarosita de talio se muestra en la figura 8, donde se observa que cada una de las partículas se encuentra constituida por cristales romboédricos enlazados entre sí.

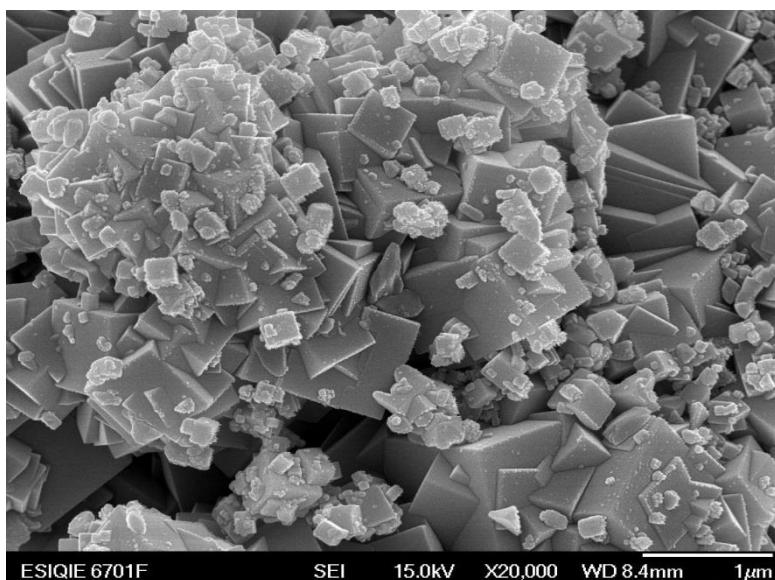


Figura 8. Micrografía a detalle de una partícula de jarosita de talio conformada por cristales romboédricos.

El espectro por dispersión de energías de rayos X, representado en la figura 9, muestra la distribución de los elementos químicos presentes en la jarosita de talio (Fe, S, Tl y O) y el análisis semicuantitativo de éstos; se muestran en la tabla 3, lo cual es congruente con los resultados de análisis químicos y de difracción de rayos X previamente presentados.

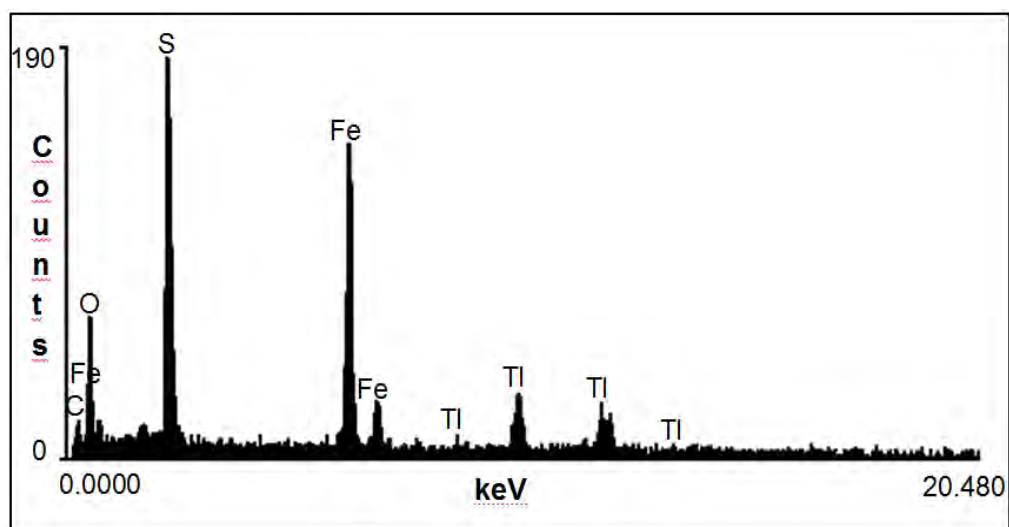


Figura 9. Análisis por EDS de la síntesis de jarosita de talio, obtenida en un reactor de vidrio de 1L a 94 °C, 600 min⁻¹ y 24 h de reacción.

Tabla 2. Análisis semicuantitativos por EDS de la síntesis de jarosita de talio.

Elemento	k-radio (calc.)	ZAF	Atómico %	Elemento peso %	Error en peso % (1-Sigma)	No. de Cationes
S -K	0.0845	1.404	10.35	11.86	+/- 1.83	3.377
Fe-K	0.2394	1.120	13.44	26.81	+/- 0.86	4.383
Tl-L	0.0000	1.313	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
Tl-M	0.1637	1.177	2.64	19.27	+/- 3.81	0.861
O -K	0.1095	3.842	73.57	42.06	+/- 1.37	---
Total			100.00	100.00		8.620

La presencia de elemento carbono (C) en el espectro de EDS realizado en la caracterización de las partículas de jarosita de talio, provienen de la preparación de la muestra (cinta de grafito), para su análisis en el MEB.

6.1.5 Análisis granulométrico.

El proceso de separación por tamaño de partícula del producto obtenido de las síntesis de jarosita de talio. Los resultados se presentan en la tabla 2, donde es posible apreciar que la mayor cantidad del producto retenido se encuentra entre las malla 325 y 400. Lo cual indica que el producto obtenido de las síntesis presenta un diámetro predominante de 44 y 38 μm , un tamaño relativamente fino.

Tabla 3. Distribución del tamaño de partícula de la jarosita de talio mediante la serie Tyler.

Malla	Diámetro (μm)	Peso retenido (g)	% en peso retenido
170	90	0.39	0.53
200	75	0.17	0.23
270	53	2.89	3.94
325	44	40.04	54.54
400	38	24.05	32.76
500	25	1.13	1.54
-500	-25	4.74	6.46

6.2 Naturaleza de la reacción de descomposición de jarosita de talio.

La naturaleza de la reacción de jarosita de talio sintética consistió en descomponer el producto obtenido en medio alcalino, en NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La reacción en ambos medios de descomposición se monitoreó a distintos intervalos de tiempo, con la finalidad de establecer el modelo cinético que mejor se ajuste a la descomposición y determinar la etapa controlante que describe el proceso de descomposición en cada medio.

6.2.1 Determinación del modelo cinético de jarosita de talio en medio alcalino.

Para la determinación del modelo cinético que describe el proceso de descomposición, numerosos experimentos fueron llevados a cabo. Los productos sólidos provenientes de los distintos intervalos de tiempo de la reacción, fueron caracterizados por MEB-EDS. En la micrografía de la figura 10a de una partícula

parcialmente descompuesta en NaOH, se observa un frente reacción que va desplazando de la periferia hacia el centro de la partícula, por lo que se encuentra constituida por un núcleo decreciente y un halo de cenizas (productos sólidos).

Lo anterior se puede confirmar con los análisis por EDS realizados al núcleo y al halo de cenizas de la partícula. El espectro correspondiente al núcleo de la partícula figura 10b, muestra la presencia de los elementos Fe, Tl, S y O, que constituyen la jarosita de talio, indicativo de que en esta área no ha ocurrido la reacción. En cambio en el espectro obtenido del halo de la partícula figura 10c; muestra solamente los elementos Fe y O. Estos análisis sugieren que el transporte de los productos (iones Tl^+ y SO_4^{2-}) difunden hacia la solución y el transporte de los reactivos (iones OH^-) difunden de la solución al núcleo durante la reacción de descomposición de la jarosita de talio. Lo anterior indica que el modelo cinético que describe el proceso de descomposición de jarosita de talio en medio NaOH, es el modelo para partículas esféricas de núcleo decreciente.

Cabe mencionar que en los espectros de EDS correspondientes al halo y núcleo de las partículas parcialmente reaccionadas en ambos medios, los elementos Au, C y Ca presentes, se debe a la capa de oro con la que fue recubierta la muestra, el carbono corresponde a la resina donde fue montada y para el caso del elemento calcio corresponde a la solución de descomposición del medio.

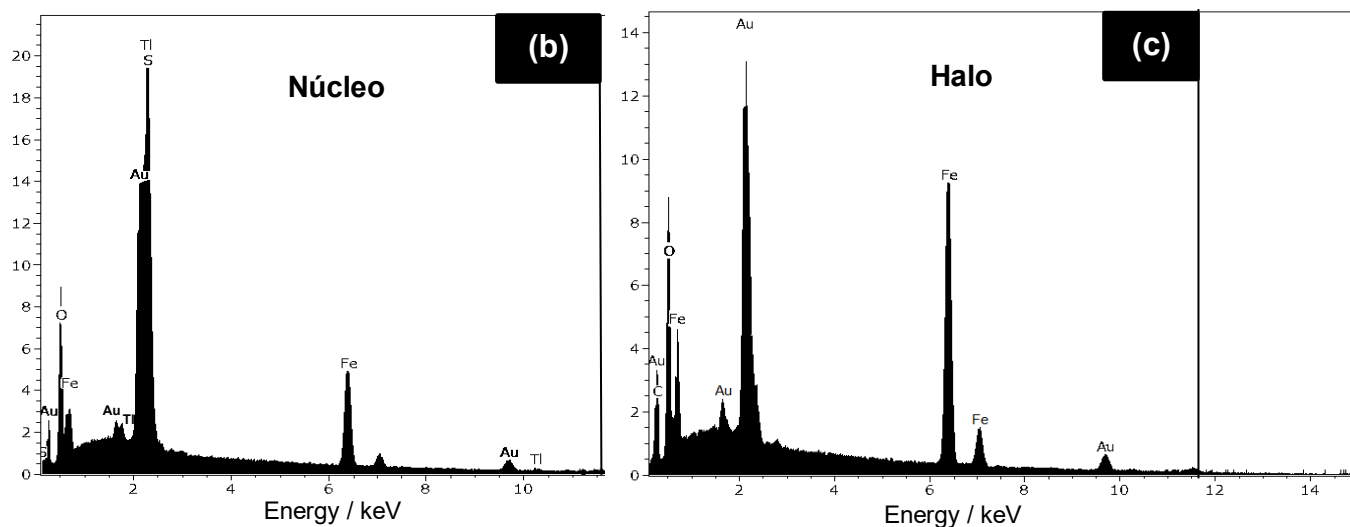
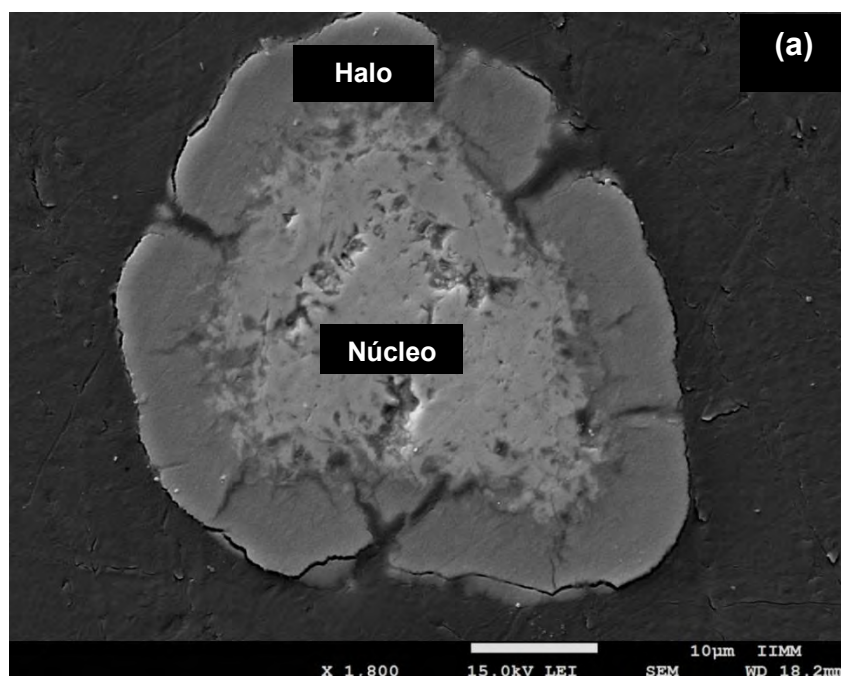


Figura 10. (a) Micrografía de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio en medio NaOH 0.01 molL⁻¹, pH= 11.91, 30 °C, 38 µm, espectros de EDS correspondiente al núcleo (b) y halo (c).

Mediante ésta misma técnica (MEB-EDS), se realizó un análisis por mapeo de los distintos elementos que componen la jarosita de talio, corroborando los resultados anteriormente presentados. En la figura 11 con respecto al Fe y O, la presencia de éstos elementos es uniforme en toda la partícula, en cambio la intensidad del contenido de Ti y S solamente se presenta en el núcleo de la partícula parcialmente reaccionada; indicando que estos elementos son liberados

hacia la solución, lo cual sugiere que el halo de la partícula corresponde al producto sólido de la reacción de descomposición y el núcleo a la jarosita de talio que no ha reaccionado. De la misma forma se puede verificar la presencia de cada uno de los elementos a lo largo de la partícula mediante un escaneo lineal, como se presenta en la figura 12, donde se observa la intensidad de cada elemento en la partícula, indicando los mismos resultados ya mencionados.

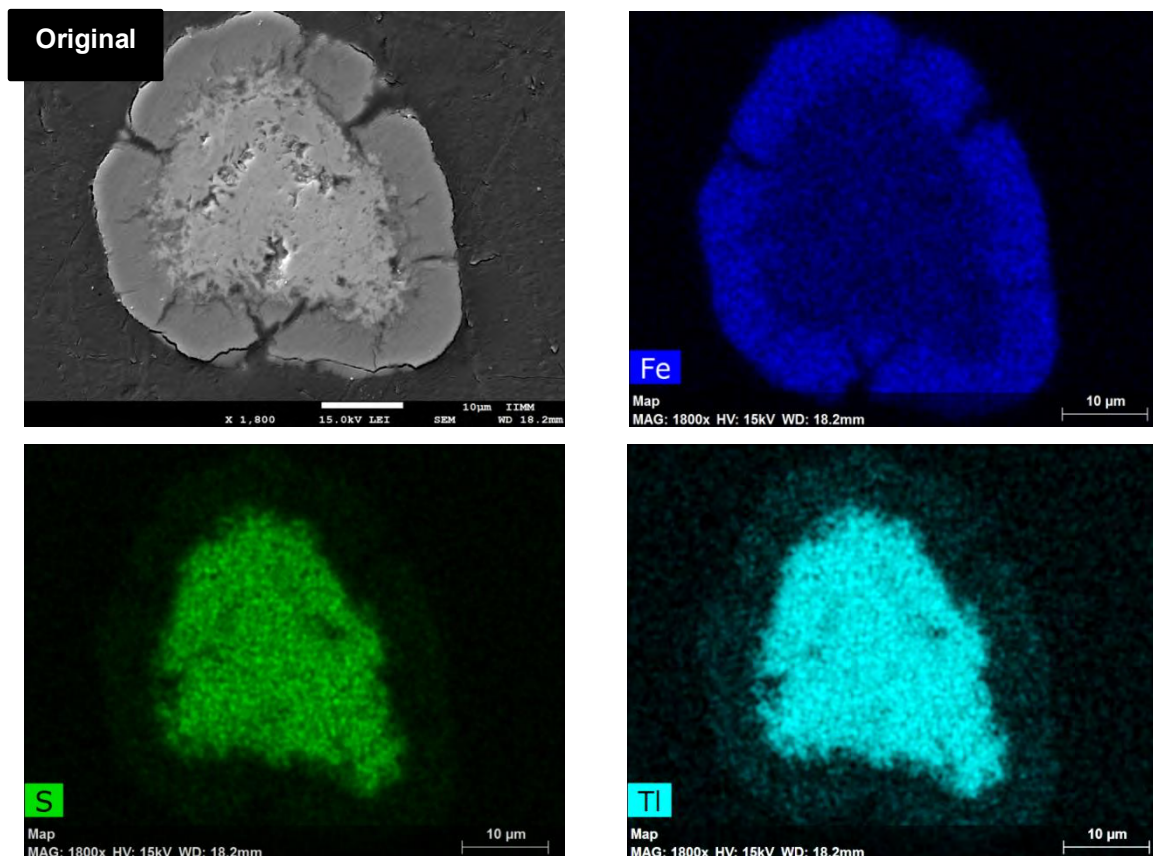


Figura 11. Mapeos de los distintos elementos que forman la partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio ($\text{NaOH } 0.01\text{molL}^{-1}$, $\text{pH}= 11.91$, $30\text{ }^\circ\text{C}$, $38\text{ }\mu\text{m}$ y 25 min de reacción).

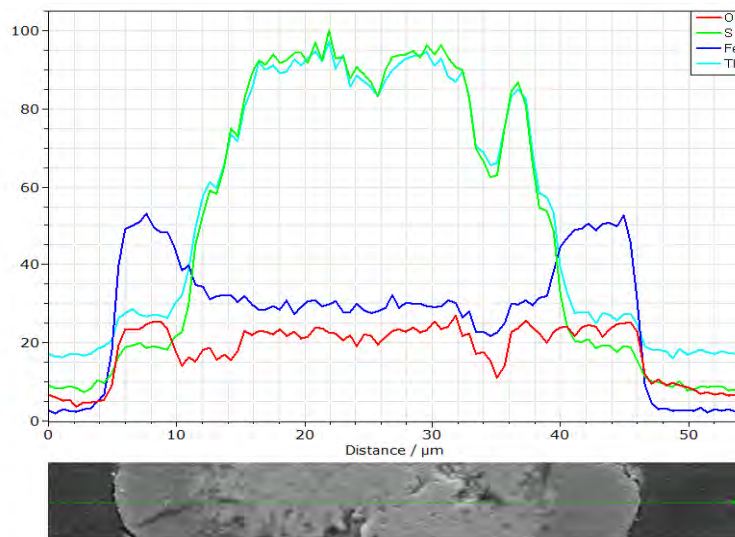


Figura 12. Escaneo lineal por EDS de una partícula parcialmente descompuesta, medio NaOH 0.01 molL^{-1} , $\text{pH} = 11.91$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ } \mu\text{m}$, 25 min .

Para el caso en la determinación del modelo cinético de la descomposición de jarosita de talio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, los resultados son similares a los obtenidos en NaOH. Como se muestra en la micrografía de una partícula de jarosita parcialmente reaccionada (figura 13^a), se observa la formación de un halo producto de la descomposición y un núcleo que no ha reaccionado, de acuerdo a los análisis puntuales por EDS al núcleo y halo de la partícula figura 13b y 13c. Como se llevó a cabo en la descomposición en medio NaOH, presentando el mismo modelo para partículas esféricas de núcleo decreciente.

Este modelo cinético que se presenta en la reacción de descomposición en ambos medios, es similar al que reportan en estudios similares de descomposición alcalina de distintos tipos de jarositas sintéticas ^(75, 76, 81, 83), siendo el más común en reacciones sólido fluido para partículas esféricas de tamaño constante de acuerdo a la literatura consultada ⁽⁷⁹⁾.

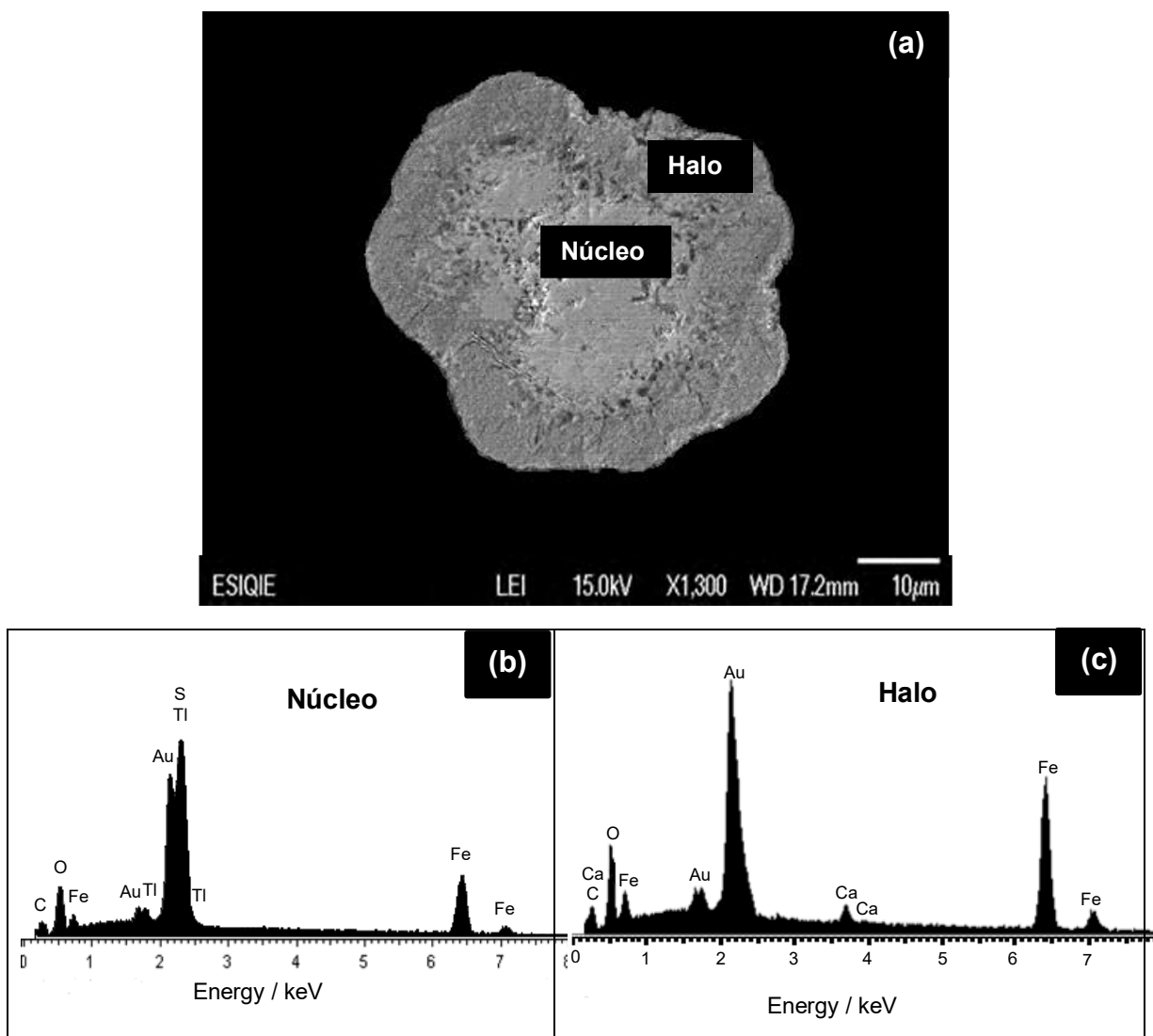


Figura 13. (a) Micrografía de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL^{-1} , $\text{pH}= 12.25$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$ y espectros de EDS correspondiente al núcleo (b) y halo (c).

De igual forma se presentan los mapeos y escaneo lineal realizados a la partícula de jarosita de talio parcialmente reaccionada en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, donde se observa en la figura 14 que los elementos Fe, O presentan una distribución uniforme en toda la partícula, como lo observado en los resultados de descomposición parcial en medio NaOH y presentando también el mismo comportamiento con los elementos Tl y S, observándose una mayor presencia solamente en el núcleo de la partícula. Este comportamiento de los elementos que componen la partícula parcialmente reaccionada se puede observar a través del escaneo lineal de la figura 15.

A diferencia de los resultados obtenidos en medio NaOH, los mapeos de EDS detectan escasa presencia del elemento calcio, el cual proviene de la solución de descomposición de este medio, posiblemente al carbonato formado por medio de solución ⁽⁸³⁾.

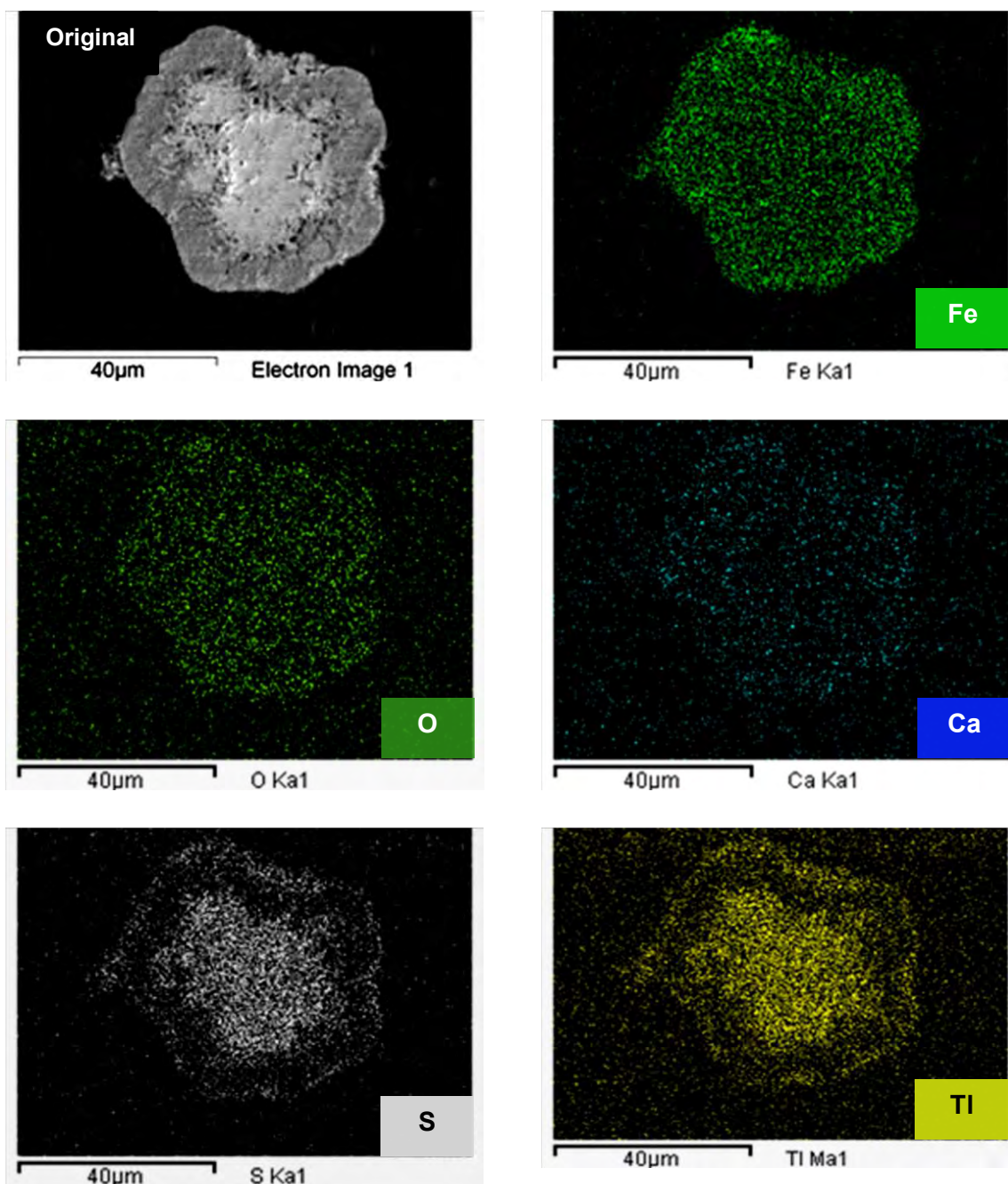


Figura 14. Mapeos de los distintos elementos que forman la partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL^{-1} , $\text{pH} = 12.25$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$ y 40 min de reacción).

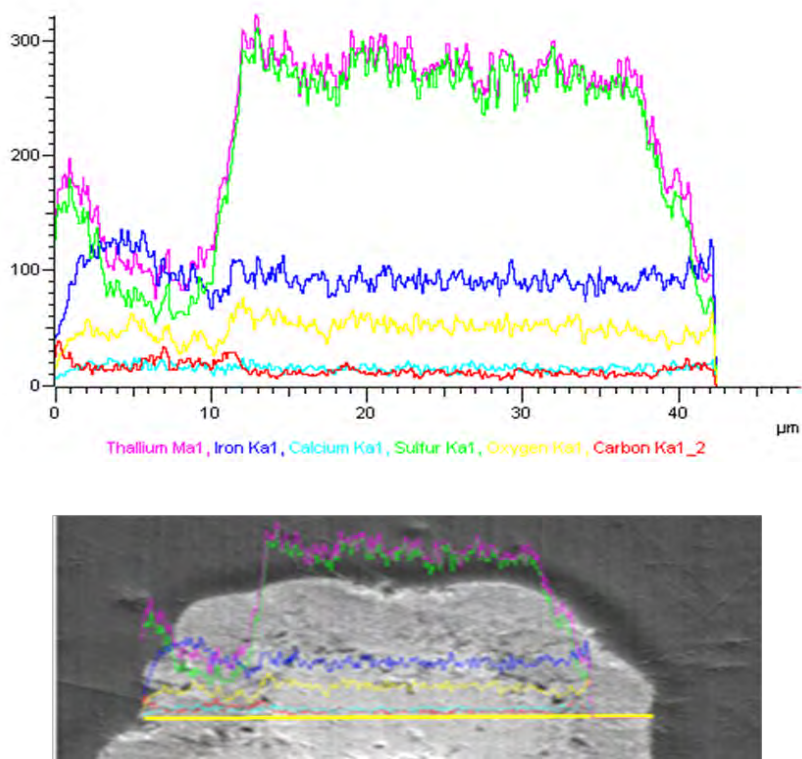


Figura 15. Escaneo lineal por EDS de una partícula parcialmente descompuesta, medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL^{-1} , pH 12.25, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$, 40 min.

6.2.2 Etapa controlante.

Para el seguimiento de las reacciones de descomposición en la determinación de la etapa controlante, se realizó a través de la técnica de ICP, mediante la presencia del ion azufre (S) y talio (Tl) en solución, a diferentes tiempos de reacción.

Los datos resultantes de la conversión X (fracción reaccionante) contra el tiempo para ambos medios se presentan en la tabla 4. Se muestra que la fracción del azufre y talio en ambos medios va aumentando conforme la reacción de descomposición avanza, sugiriendo que estos elementos difunden del sólido en descomposición hacia el seno del líquido, hasta la descomposición total de la jarosita de talio.

Tabla 4. Datos de la fracción de descomposición del ion azufre y talio a diferentes tiempos de reacción.

Espectrometría de plasma de inducción acoplado (ICP).					
Medio de descomposición NaOH			Medio de descomposición Ca(OH)₂		
t (min)	X_S	X_{Tl}	t (min)	X_S	X_{Tl}
0	0.000	0.000	0	0.000	0.000
1	0.001	0.009	1	0.009	0.000
2	0.035	0.009	2	0.018	0.000
3	0.063	0.051	3	0.031	0.004
4	0.100	0.063	4	0.047	0.008
5	0.158	0.093	5	0.050	0.014
6	0.227	0.156	7.5	0.102	0.037
8	0.276	0.219	10	0.158	0.066
10	0.315	0.320	15	0.244	0.155
12	0.451	0.377	20	0.349	0.239
14	0.552	0.489	25	0.449	0.341
16	0.642	0.549	30	0.538	0.451
19	0.755	0.627	35	0.648	0.536
21	0.789	0.699	40	0.772	0.619
24	0.869	0.735	50	0.880	0.825
27	0.917	0.790	60	0.921	0.883
30	0.936	0.881	70	0.945	0.914
33	0.985	0.938	80	0.978	0.967
36	1.000	1.000	100	1.000	1.000
40	0.998	0.999	120	0.974	0.958
45	0.982	0.998			
50	0.99642538	0.99197806			
60	0.99285076	0.99301315			

Con los datos resultantes de la tabla 4, se observó de manera gráfica el comportamiento que presenta la reacción de descomposición en ambos medios obteniéndose una curva tipo S (figuras 16 y 17), característico de este tipo de reacciones de descomposición (5, 10, 67, 68, 75): presentando un periodo de inducción corto; en el cual el color y morfología de los sólidos permanecen sin cambios, solo se encuentran trazas de iones talio y sulfato. Después se presenta el periodo de conversión progresiva, este comienza cuando de forma física se observa un cambio de coloración (de amarillo a naranja) en las partículas y el aumento en las

concentraciones de TI y S progresivamente. Y finalmente la zona de estabilidad (estado estacionario) alcanzado aproximadamente a los 40 min en medio NaOH y a los 100 min en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de transcurrida la reacción, donde las partículas son totalmente oscuras y las concentraciones de los iones permanecen constantes; indicando el final del proceso de descomposición.

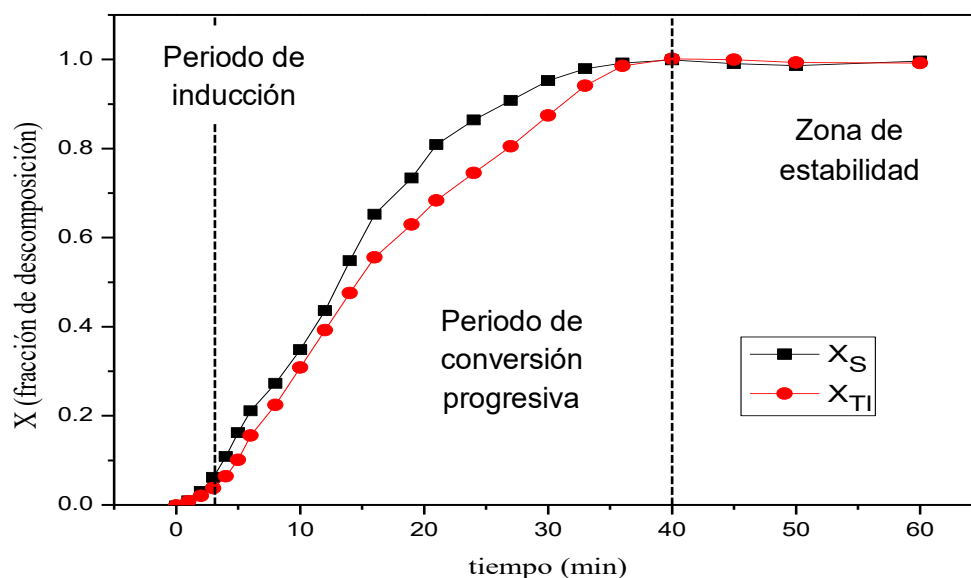


Figura 16. Curva de descomposición en medio NaOH 0.01 molL⁻¹, 30 °C, 38 μm de tamaño y 650 min⁻¹, seguido mediante ICP.

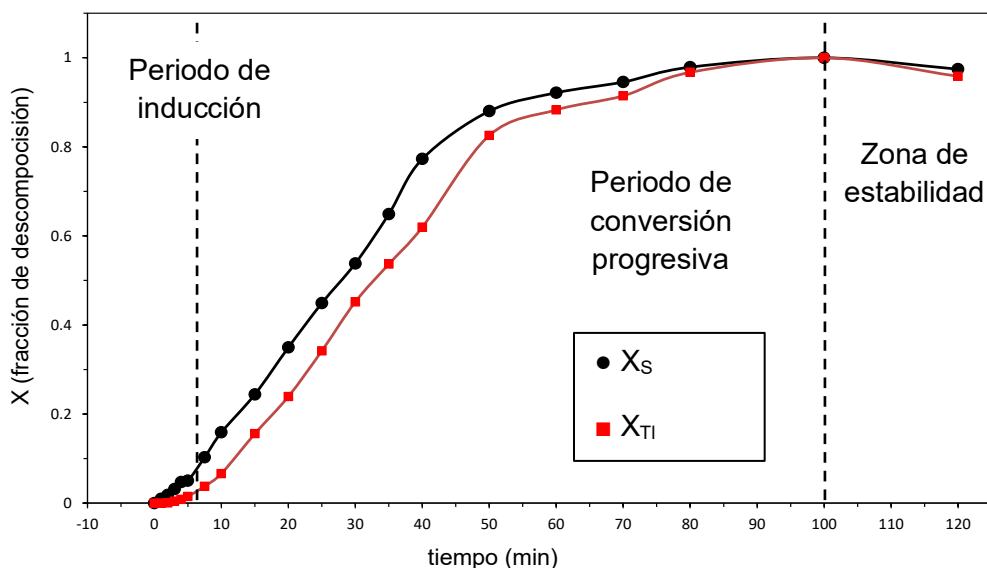


Figura 17. Curva de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL⁻¹, 30 °C, 38 μm de tamaño y 650 min⁻¹, seguido mediante ICP.

Los sólidos residuales de los distintos tiempos y mayores al de descomposición total de la jarosita de talio, fueron analizados mediante difracción de rayos X, los difractogramas de cada uno de los medios de descomposición se presentan en las figuras 18 y 19. Se observa en ambos casos que las intensidades de reflexión de jarosita de talio inicia (0 min) disminuye gradualmente conforme el tiempo de reacción aumenta, indicativo de que el subproducto sólido que se va formando no presenta nuevas fases cristalinas, resultando un sólido amorfo en ambos casos, inclusive a tiempos mayores al de la descomposición total.

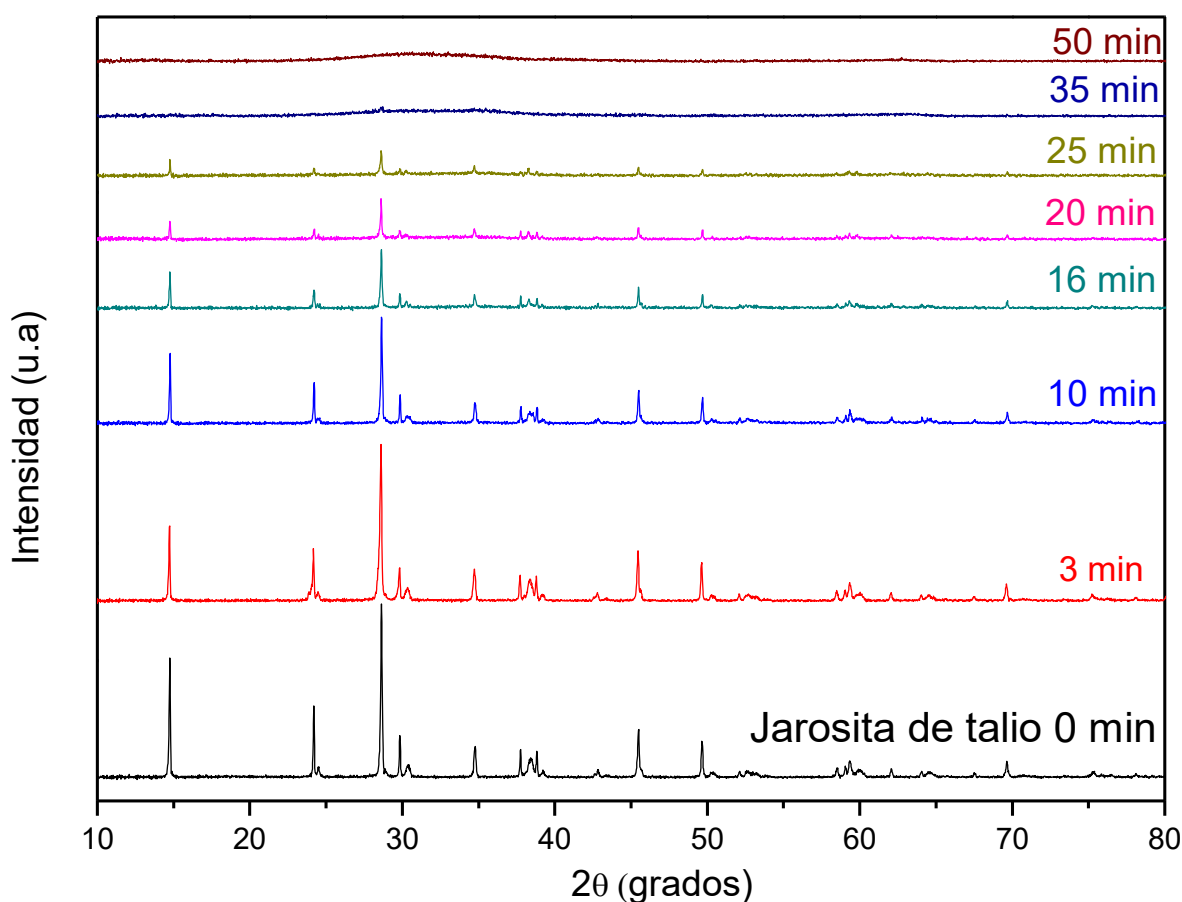


Figura 18. Difractogramas de jarosita de talio sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición en medio NaOH 0.01 molL⁻¹.

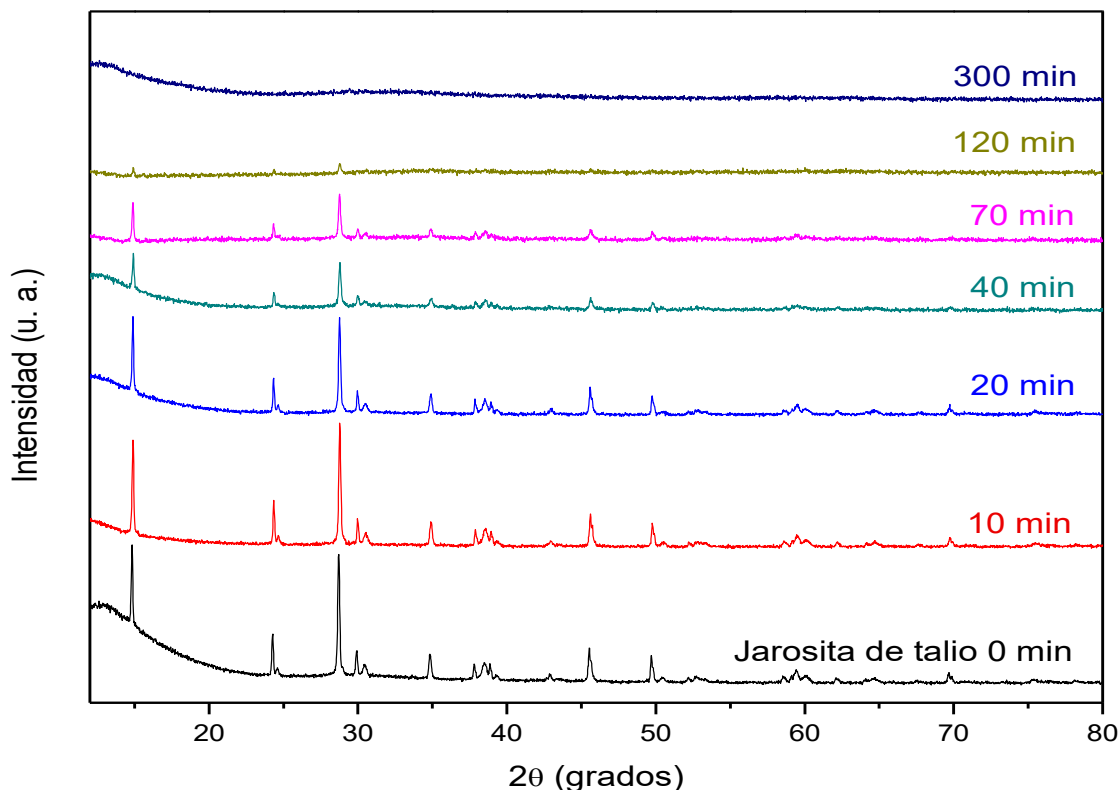


Figura 19. Difractogramas de jarosita de talio sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.178 molL^{-1} .

La etapa controlante en una reacción heterogénea, resulta ser la etapa más lenta y por lo tanto la que controla la reacción de descomposición. En el modelo cinético de núcleo decreciente para partículas esféricas, dos etapas pueden ser lentas; la reacción química en la interface (núcleo-halo de cenizas) y la difusión a través del subproducto sólido (halo de cenizas), las cuales se expresan matemáticamente mediante las ecuaciones 18 y 19.

Los resultados obtenidos de la cinética de descomposición se presentan en la tabla 5 y 6; la primera columna corresponde al tiempo de muestreo (t), seguida de la fracción en peso del azufre en la solución (X) y en las últimas dos columnas se presentan los resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de control químico y control difusivo respectivamente. Los gráficos de las figuras 20 y 21 correspondientes a los resultados de las ecuaciones 18 y 19 contra el tiempo, indican una mayor tendencia lineal en los puntos correspondientes al control

químico, que los que se presentan en los gráficos al control por transporte o difusivo.

De acuerdo al párrafo anterior y a los gráficos resultantes de la cinética de descomposición, indican que el modelo de núcleo decreciente para el proceso de descomposición de jarosita de talio en medio NaOH y Ca(OH)₂, la velocidad de la reacción después del periodo de inducción, está determina por la etapa de control químico.

Tabla 5. Evaluación de las ecuaciones de control de velocidad del modelo de núcleo decreciente en la reacción de descomposición en medio NaOH, correspondiente al periodo de conversión progresiva.

Medio NaOH			
<i>t</i> (min)	<i>X_s</i>	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	Control Difusivo $1 - 3(1 - X_s)^{2/3} + 2(1 - X_s)$
2	0.043	0.014	6.21X10 ⁻⁴
3	0.076	0.025	0.001
4	0.118	0.041	0.004
5	0.184	0.065	0.012
6	0.261	0.095	0.025
8	0.314	0.118	0.038
10	0.354	0.135	0.050
12	0.501	0.206	0.110
14	0.607	0.267	0.176
16	0.698	0.328	0.253
19	0.811	0.425	0.389
21	0.838	0.455	0.432
24	0.911	0.554	0.581
27	0.951	0.633	0.695
30	0.959	0.654	0.725
33	0.998	0.868	0.952
36	1	1.000	1.000

Tabla 6. Evaluación de las ecuaciones de control de velocidad del modelo de núcleo decreciente en la reacción de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, correspondiente al periodo de conversión progresiva.

Medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$			
t (min)	X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$	Control por transporte $1 - 3(1 - X_s)^{2/3} + 2(1 - X_s)$
3	0.037	0.012	4.7×10^{-4}
4	0.055	0.018	0.001
5	0.058	0.019	0.001
7.5	0.117	0.040	0.004
10	0.180	0.064	0.0117
15	0.273	0.101	0.028
20	0.387	0.150	0.061
25	0.492	0.202	0.106
30	0.584	0.253	0.160
35	0.696	0.327	0.252
40	0.819	0.435	0.403
50	0.903	0.542	0.562
60	0.955	0.644	0.710
70	0.968	0.684	0.764
80	0.990	0.791	0.887
100	1.000	1.000	1.000

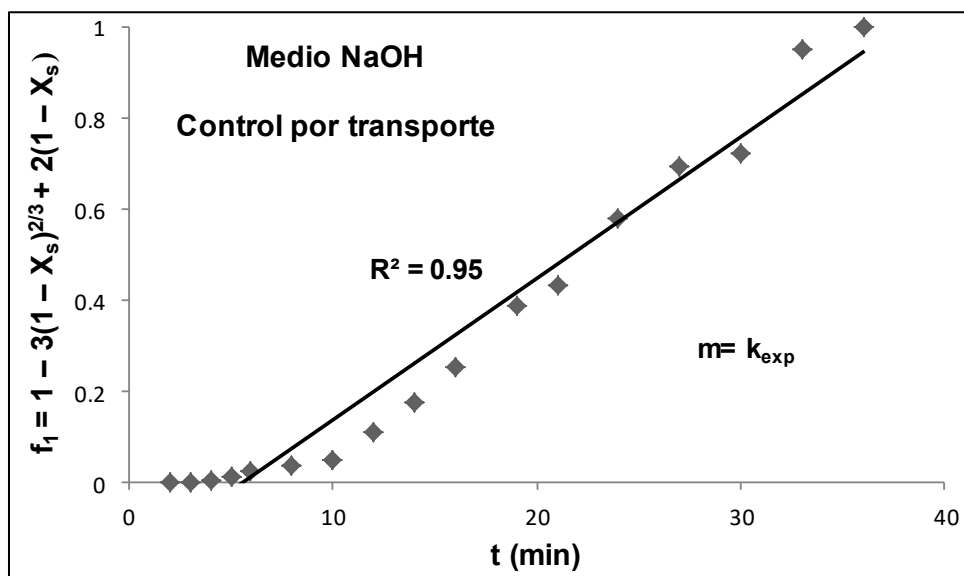
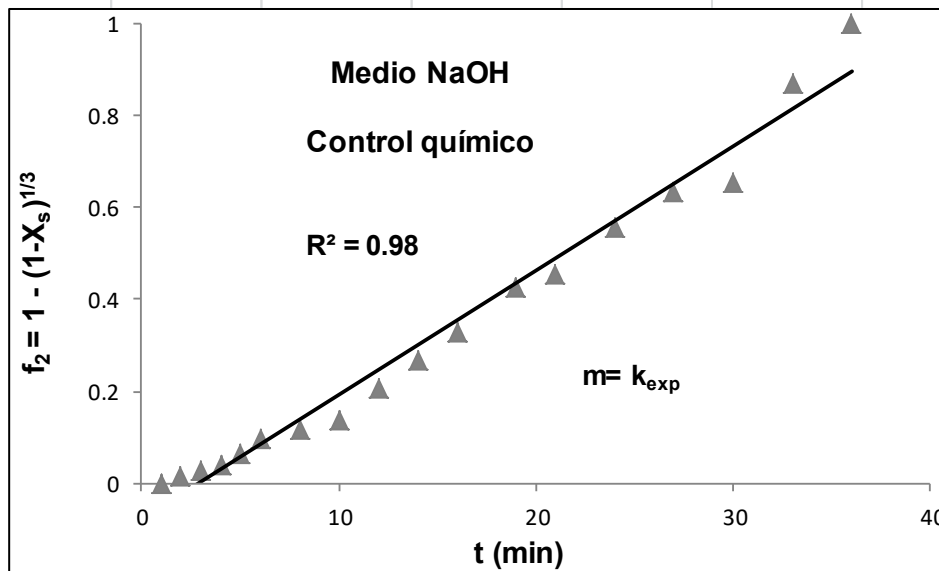


Figura 20. Aplicación de los modelo de control químico y control por transporte, para la descomposición de la jarosita de talio, en medio NaOH 0.01 molL⁻¹, 30 °C, 38 μm de tamaño y 650 min⁻¹.

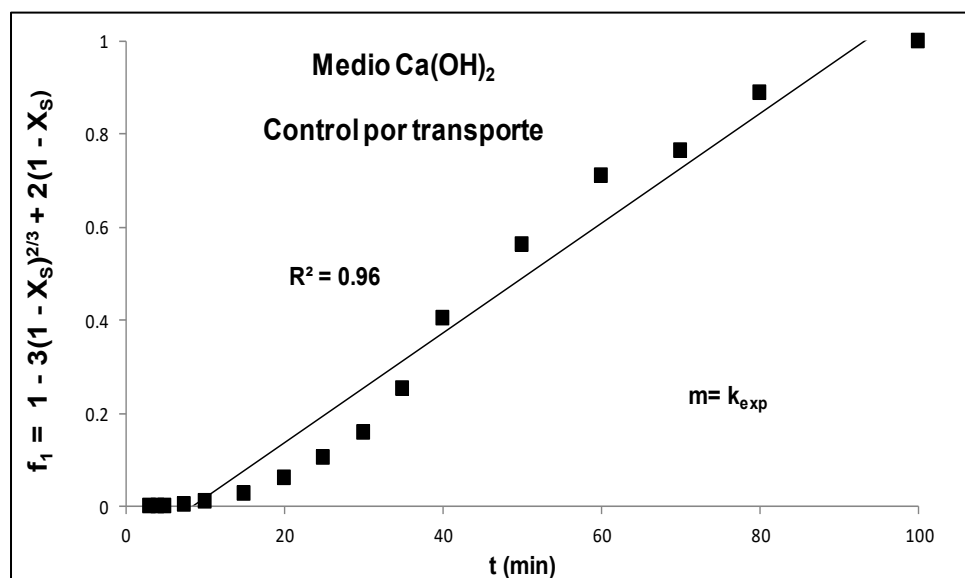
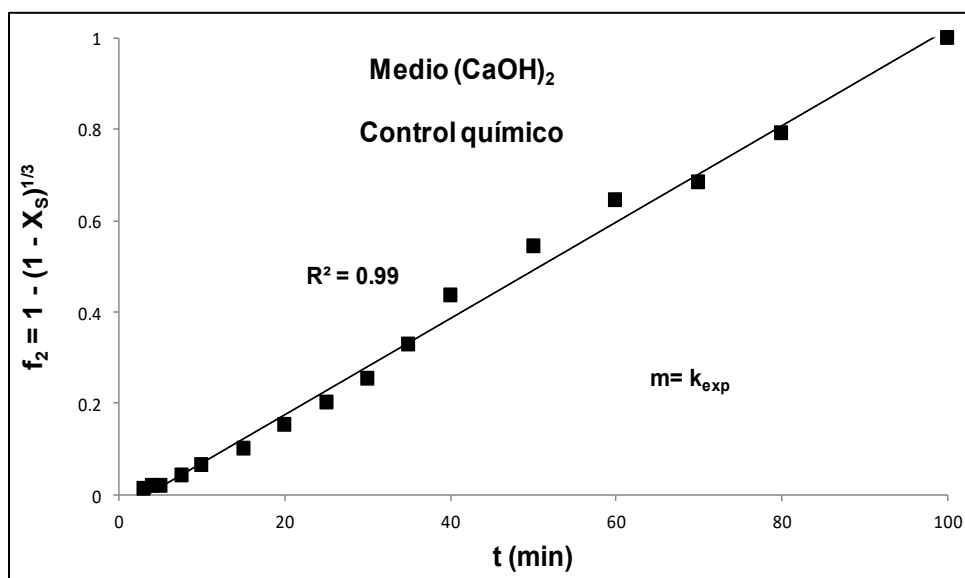


Figura 21. Aplicación de los modelos; control químico y control por transporte para la descomposición de la jarosita de talio, en medio Ca(OH)_2 0.178 molL^{-1} , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$ de tamaño y 650 min^{-1} .

La constante experimental de velocidad de reacción para un control químico puede definirse como sigue ⁽⁷⁸⁾:

$$k_{\text{exp}} = \frac{(b k_q C_A^n)}{\rho_B r_0} \quad (21)$$

Donde la densidad $\rho_B = \frac{1}{V_m}$, k_q es la constante química de velocidad de reacción, C_A es la concentración del reactante, n es el orden de reacción y r_0 es el radio inicial de la partícula en μm . El volumen molar es obtenido mediante el peso molecular del compuesto ($666.701 \text{ g mol}^{-1}$) y la densidad calculada, resultando $V_m = 187.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

6.3 Estudio cinético (medio NaOH).

Los resultados de los experimentos correspondientes al efecto temperatura, concentración y tamaño de partícula, y su evaluación en estudio cinético se presentan a continuación:

6.3.1 Efecto temperatura (medio NaOH).

La descomposición alcalina de la jarosita de talio en cada uno de los experimentos correspondientes al efecto temperatura, se mantuvieron constantes la concentración de NaOH, el tamaño de partícula y la velocidad de agitación, variando solo la temperatura, tal y como se presenta en la tabla 7:

Tabla 7. Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto temperatura.

Temperatura (°C)	Concentración de NaOH (mol L^{-1}):	Tamaño de partícula (μm)	Velocidad de agitación (min^{-1})
20	0.01	38	650
25	0.01	38	650
30	0.01	38	650
35	0.01	38	650
40	0.01	38	650
45	0.01	38	650
50	0.01	38	650
60	0.01	38	650

Los datos experimentales son colocados en las tablas 8-15 y los gráficos resultantes se presentan en las figuras 22-29 correspondientes a cada temperatura. En los gráficos se puede apreciar que los puntos se ajustan adecuadamente a la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico (ec.19), para el periodo de conversión progresiva. La constante de velocidad experimental (k_{exp}) y el tiempo de inducción (θ) de cada uno de los gráficos, son calculados mediante regresión lineal. Los gráficos muestran que la velocidad de reacción va aumentando conforme la temperatura se va incrementando en cada experimento y por consiguiente el tiempo de inducción va disminuyendo de manera drástica; llegando casi a desaparecer después de los 50 °C.

Tabla 8. Efecto temperatura: T= 20 °C, [NaOH]= 0.01 molL⁻¹, d₀= 38 μm, 650 min⁻¹, pH=12.33.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
4	0.000	0.000
8	0.021	0.008
12	0.104	0.040
16	0.191	0.076
20	0.264	0.108
25	0.397	0.172
30	0.503	0.230
35	0.582	0.277
40	0.717	0.378
45	0.756	0.407
50	0.823	0.471
55	0.889	0.552
60	0.941	0.637
70	1.000	1.000
80	1.000	1.000

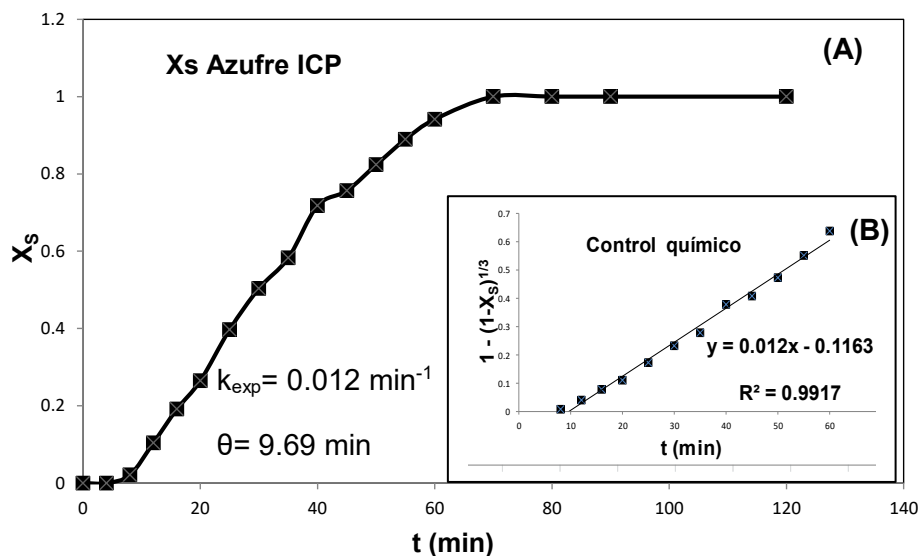


Figura 22. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 20 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 9. Efecto temperatura: T=25 °C, [NaOH]= 0.01 molL⁻¹, d₀= 38 μm, 650 min⁻¹, pH=12.04.

t (min)	Fracción en peso X _s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.000	0.000
4	0.005	0.002
6	0.027	0.010
8	0.089	0.034
10	0.169	0.066
13	0.237	0.095
16	0.335	0.139
20	0.456	0.199
25	0.575	0.268
30	0.697	0.353
35	0.768	0.410
40	0.839	0.479
50	0.947	0.653
55	1.000	1.000
60	1.000	1.000

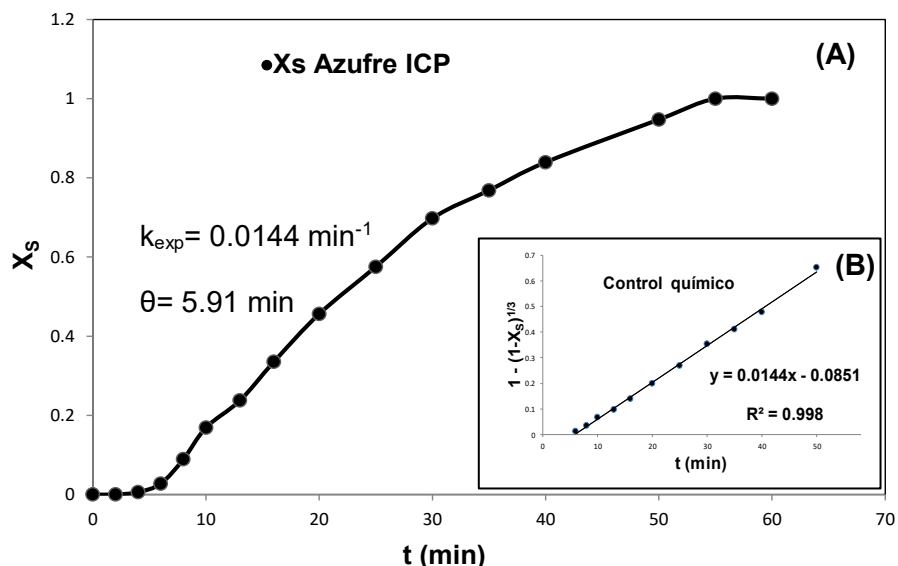


Figura 23. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 25 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 10. Efecto temperatura: $T = 30 \text{ °C}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ molL}^{-1}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 11.83$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.000	0.000
2	0.000	0.000
3	0.002	0.000
4	0.014	0.005
6	0.076	0.030
8	0.168	0.068
10	0.260	0.108
12	0.375	0.164
14	0.460	0.209
16	0.589	0.288
19	0.647	0.326
21	0.701	0.364
24	0.781	0.434
27	0.836	0.488
30	0.885	0.546
35	0.942	0.642
40	1.000	1.000
50	1.000	1.000

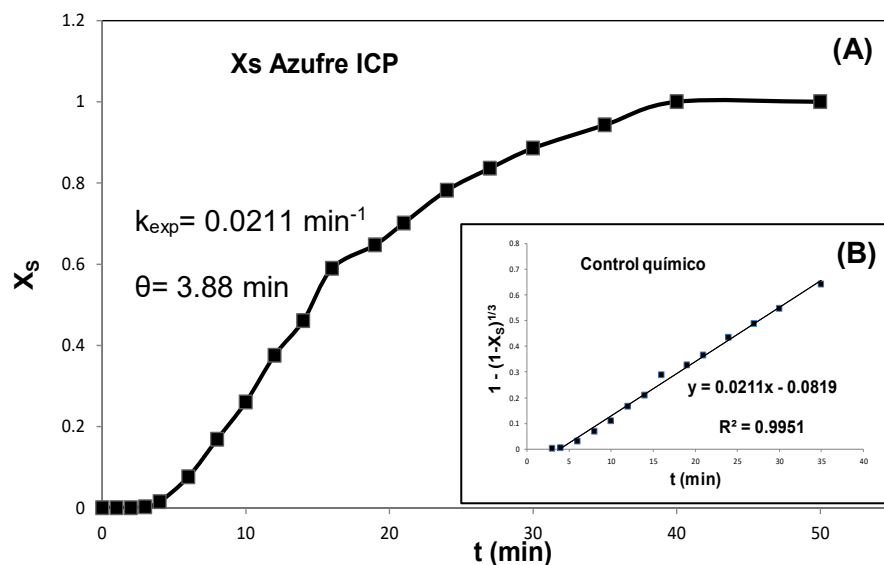


Figura 24. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 30 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 11. Efecto temperatura: $T = 35\text{ °C}$, $[\text{NaOH}] = 0.01\text{ molL}^{-1}$, $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 11.57$.

t (min)	Fración en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.000	0.000
2	0.022	0.008
3	0.066	0.025
4	0.113	0.044
5	0.171	0.068
6	0.264	0.108
8	0.393	0.171
10	0.545	0.257
12	0.640	0.320
14	0.697	0.360
16	0.748	0.399
19	0.873	0.543
22	0.930	0.638
25	0.959	0.690
30	1.000	1.000
35	1.000	1.000

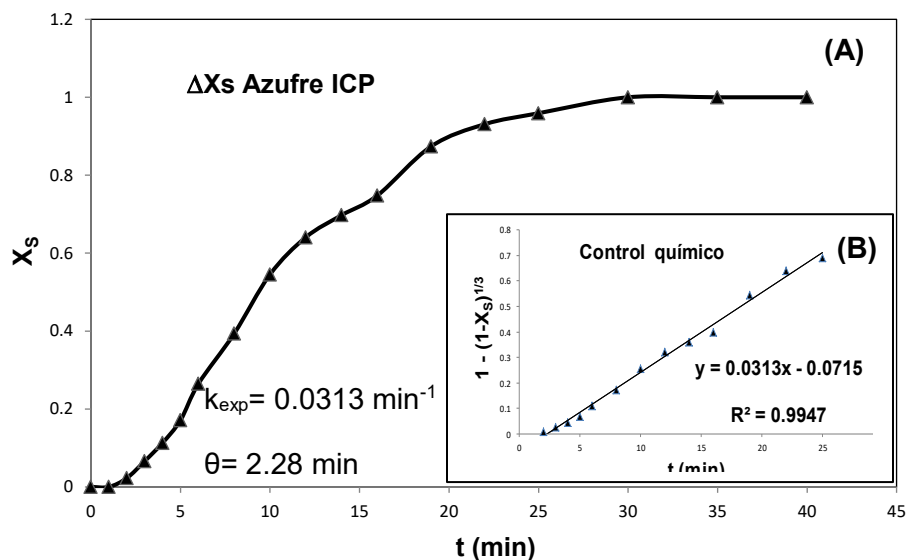


Figura 25. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 35 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 12. Efecto temperatura: $T = 40 \text{ °C}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ molL}^{-1}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 11.31$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
0.5	0.000	0.000
1	0.000	0.000
1.5	0.010	0.004
2	0.020	0.008
2.5	0.071	0.028
3	0.102	0.041
3.5	0.145	0.059
4	0.191	0.078
4.5	0.236	0.098
5	0.270	0.112
6	0.390	0.170
7	0.498	0.229
8	0.557	0.262
9	0.626	0.305
10	0.676	0.337
12	0.756	0.400
16	0.889	0.553
20	0.952	0.669
25	1.000	1.000

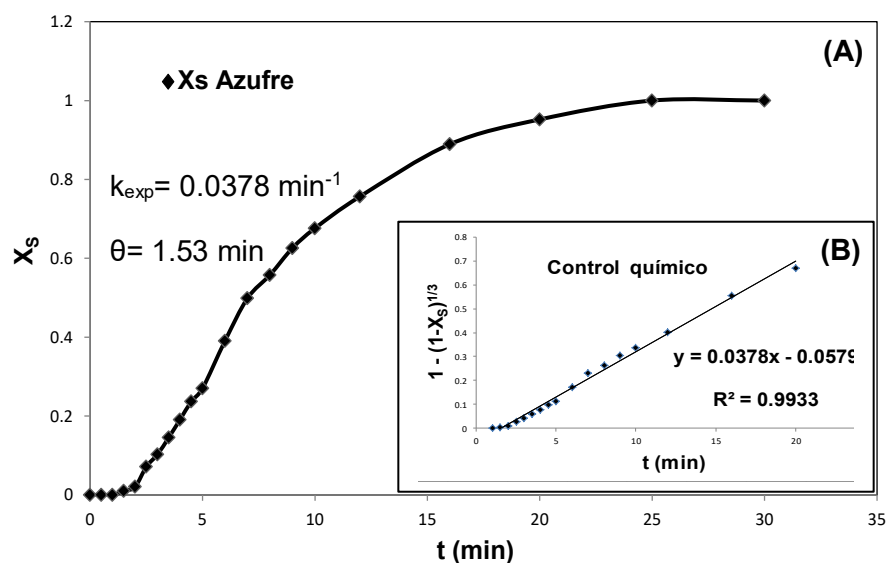


Figura 26. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 40 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 13. Efecto temperatura: T= 45 °C, [NaOH]= 0.01 molL⁻¹, d₀= 38 μm, 650 min⁻¹, pH=10.92.

t (min)	Fracción en peso X _s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
0.5	0.001	0.000
1	0.023	0.009
1.5	0.087	0.036
2	0.135	0.056
2.5	0.249	0.109
3	0.306	0.136
3.5	0.352	0.158
4	0.403	0.184
4.5	0.456	0.212
5	0.492	0.232
6	0.555	0.269
7	0.636	0.324
8	0.684	0.357
9	0.719	0.381
10	0.803	0.460
12	0.860	0.524
14	0.920	0.614
16	0.965	0.715
20	1.000	1.000
25	1.000	1.000

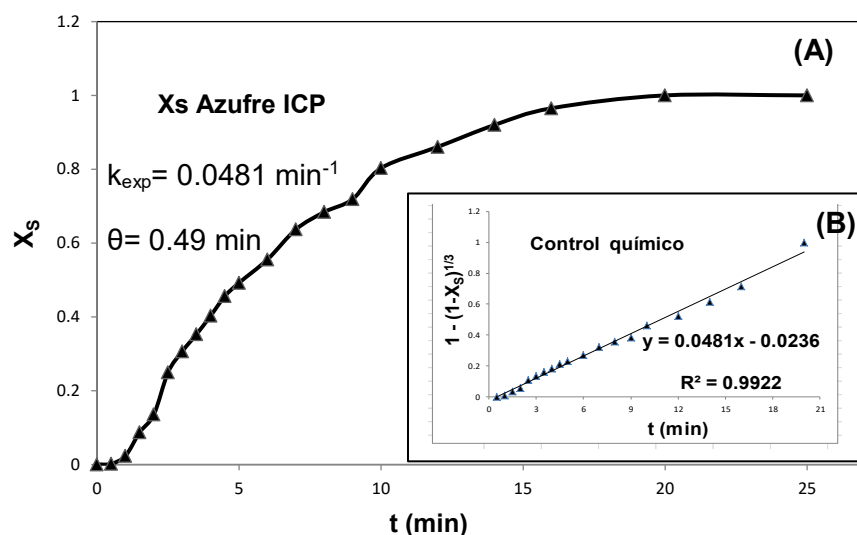


Figura 27. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 45 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$.

Tabla 14. Efecto temperatura: $T = 50\text{ °C}$, $[\text{NaOH}] = 0.01\text{ molL}^{-1}$, $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 10.59$.

t (min)	Fración en peso X_S	Control Químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
0.5	0.010	0.004
0.75	0.032	0.013
1	0.106	0.045
1.25	0.154	0.066
1.5	0.193	0.083
1.75	0.236	0.102
2	0.272	0.119
2.5	0.369	0.168
3	0.410	0.189
3.5	0.466	0.220
4	0.522	0.252
5	0.596	0.294
6	0.663	0.341
7	0.734	0.397
8	0.803	0.461
9	0.868	0.538
10	0.922	0.620
12	0.973	0.756
14	1.000	1.000

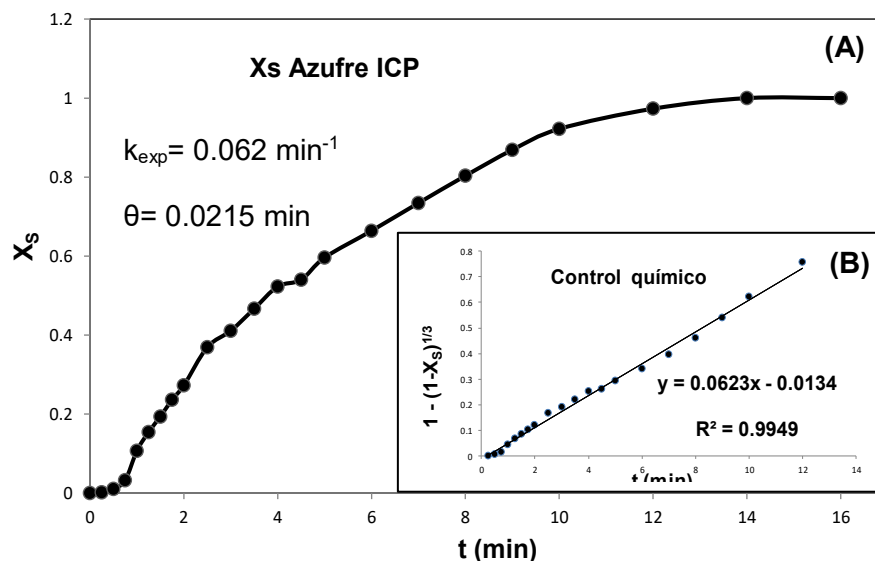


Figura 28. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 50 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 15. Efecto temperatura: $T = 60 \text{ °C}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ molL}^{-1}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 10.23$.

t (min)	Fración en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
0.25	0.009	0.004
0.5	0.070	0.029
0.75	0.163	0.071
1	0.274	0.124
1.25	0.322	0.148
1.5	0.353	0.163
2	0.482	0.236
2.5	0.564	0.289
3	0.598	0.311
3.5	0.667	0.363
4	0.736	0.424
5	0.849	0.557
6	0.908	0.674
7	0.945	0.808
8	0.961	0.875
9	0.975	1.051
10	0.988	1.088
12	1.000	1.000
14	1.000	1.000

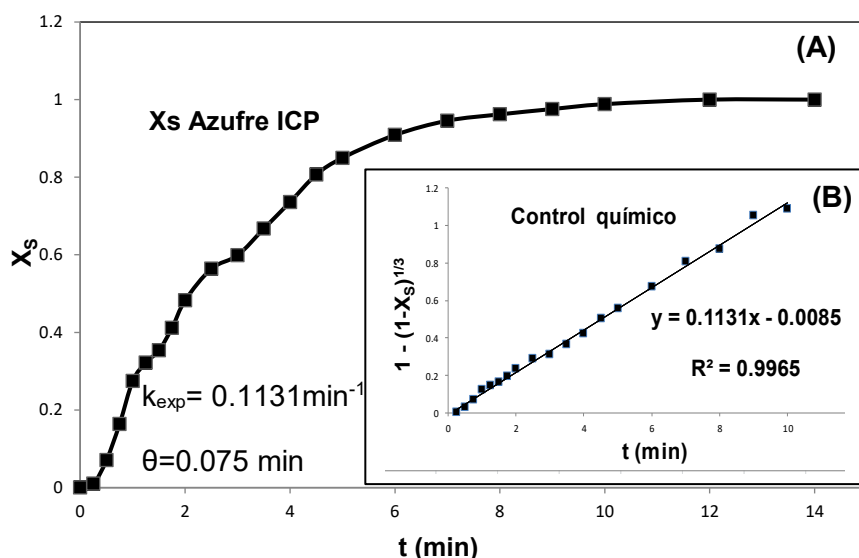


Figura 29. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: 60 °C; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Las curvas descomposición de los gráficos del efecto temperatura y las líneas obtenidas después de aplicar el modelo de núcleo decreciente con control químico, son resumidas en la figura 30; donde se puede observar que el periodo de inducción de las curvas de descomposición figura 30A, disminuye rápidamente cuando la temperatura se va incrementando, de la misma manera las pendientes de la figura 30B aumentan con forme se incrementa la temperatura hasta llegar a ser casi perpendicular y por lo tanto también aumenta el valor de k_{exp} .

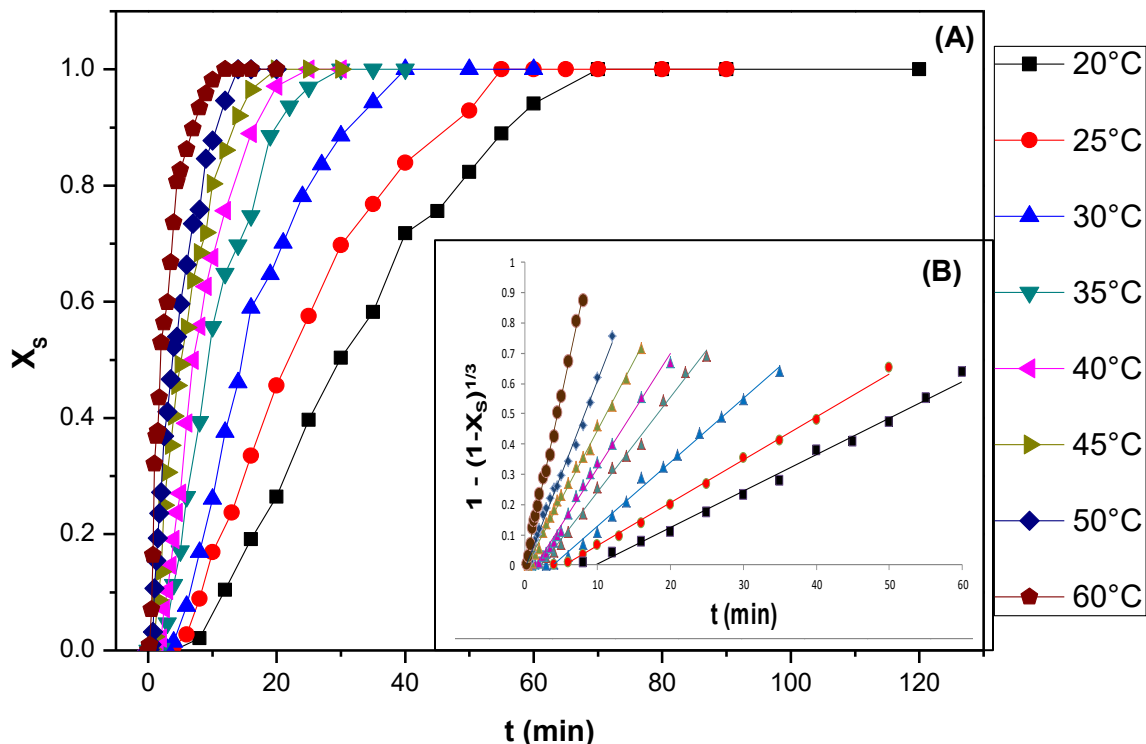


Figura 30. (A) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto temperatura; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

6.3.2 Efecto concentración (medio NaOH).

Para el estudio de esta variable se mantuvieron constantes la temperatura, el tamaño de partícula y la velocidad de agitación, variando solo la concentración de NaOH. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 16:

Tabla 16. Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto concentración.

Concentración de NaOH (molL ⁻¹):	Temperatura (°C)	Tamaño de partícula (µm)	Velocidad de agitación (min ⁻¹)
0.03	30	38	650
0.01	30	38	650
0.0066	30	38	650
0.0033	30	38	650
0.0022	30	38	650
0.0011	30	38	650
0.00055	30	38	650

Los datos experimentales obtenidos son colocados en las tablas 17-23 y los gráficos resultantes se presentan en las figuras 31-37 correspondientes a cada concentración. Al igual que el efecto temperatura (NaOH), los puntos de cada uno de los gráficos presentan un comportamiento lineal, adecuado a la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico (ec. 19), para el periodo de conversión progresiva.

Las constantes de velocidad de reacción k_{exp} resultantes de cada uno de los gráficos correspondientes al efecto concentración, indican que la velocidad de reacción aumenta conforme la concentración de OH^- se va incrementando y el tiempo de inducción θ disminuye rápidamente.

Tabla 17. Efecto concentración: $[NaOH]= 0.03 \text{ molL}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0= 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.38$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
0.5	0.014	0.005
1	0.087	0.035
1.5	0.180	0.074
2	0.251	0.106
2.5	0.319	0.138
3	0.379	0.168
3.5	0.477	0.221
4	0.541	0.259
5	0.626	0.314
6	0.728	0.397
7	0.797	0.463
8	0.865	0.547
9	0.907	0.608
10	0.949	0.696
11	0.978	0.788
12	1.000	1.000
13	1.000	1.000

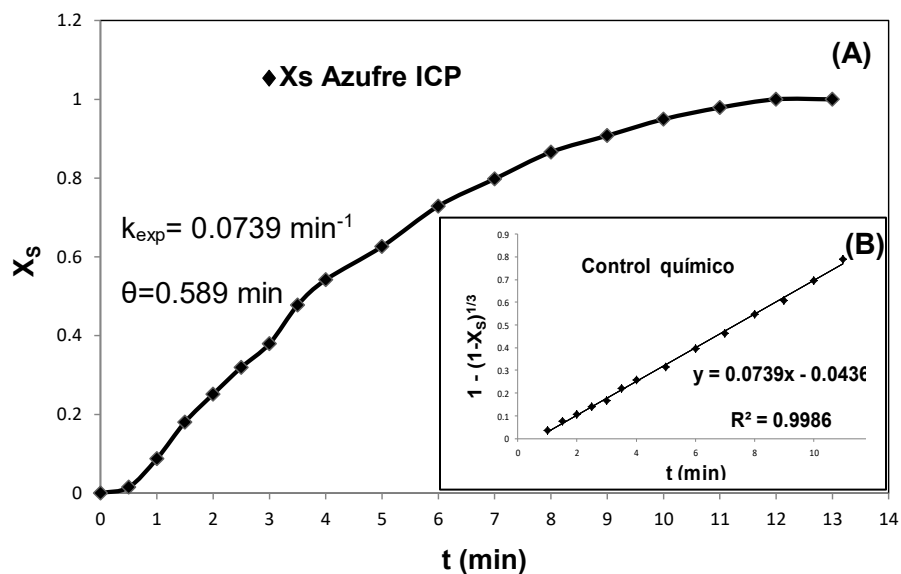


Figura 31. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.03 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 18. Efecto concentración: $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 11.83$.

t (min)	Fración en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.000	0.000
2	0.000	0.000
3	0.002	0.000
4	0.014	0.005
6	0.076	0.030
8	0.168	0.068
10	0.260	0.108
12	0.375	0.164
14	0.460	0.209
16	0.549	0.260
19	0.647	0.326
21	0.701	0.364
24	0.781	0.434
27	0.836	0.488
30	0.885	0.546
35	0.942	0.642
40	1.000	1.000
50	1.000	1.000

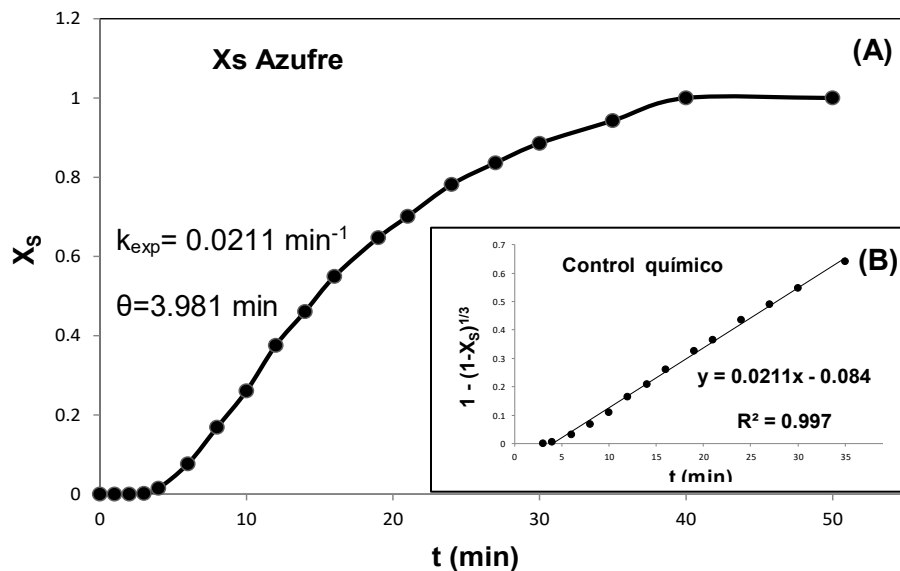


Figura 32. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.01 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$.

Tabla 19. Efecto concentración: $[\text{NaOH}] = 0.0066 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 11.5$.

t (min)	Fracción en peso X_S	Control Químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.000	0.000
4	0.003	0.001
6	0.021	0.008
9	0.123	0.049
12	0.226	0.095
15	0.322	0.140
20	0.483	0.229
25	0.578	0.289
30	0.677	0.363
35	0.749	0.427
40	0.802	0.481
45	0.864	0.562
50	0.916	0.660
60	0.960	0.832
70	0.976	0.947
80	1.000	1.000
90	1.000	1.000

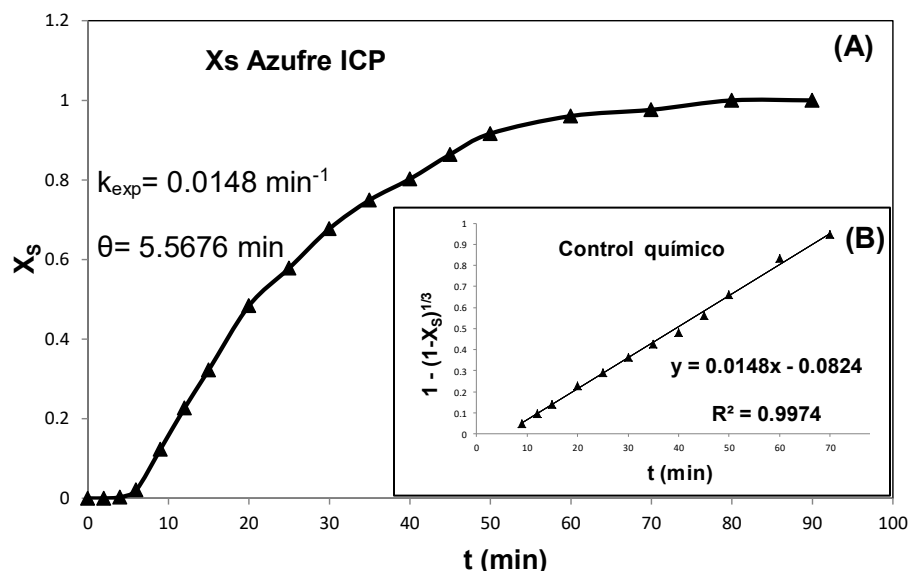


Figura 33. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.0066 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$.

Tabla 20. Efecto concentración: $[\text{NaOH}] = 0.0033 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 11.37$

t (min)	Fracción en peso X_S	Control Químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$
0	0.000	0.000
3	0.000	0.000
6	0.008	0.003
9	0.019	0.007
12	0.038	0.015
15	0.079	0.032
20	0.150	0.062
25	0.241	0.102
30	0.352	0.156
35	0.426	0.195
40	0.495	0.234
45	0.564	0.275
50	0.632	0.320
55	0.691	0.363
60	0.727	0.389
70	0.811	0.471
80	0.875	0.548
100	0.952	0.710
120	0.986	0.881
130	1.000	1.000

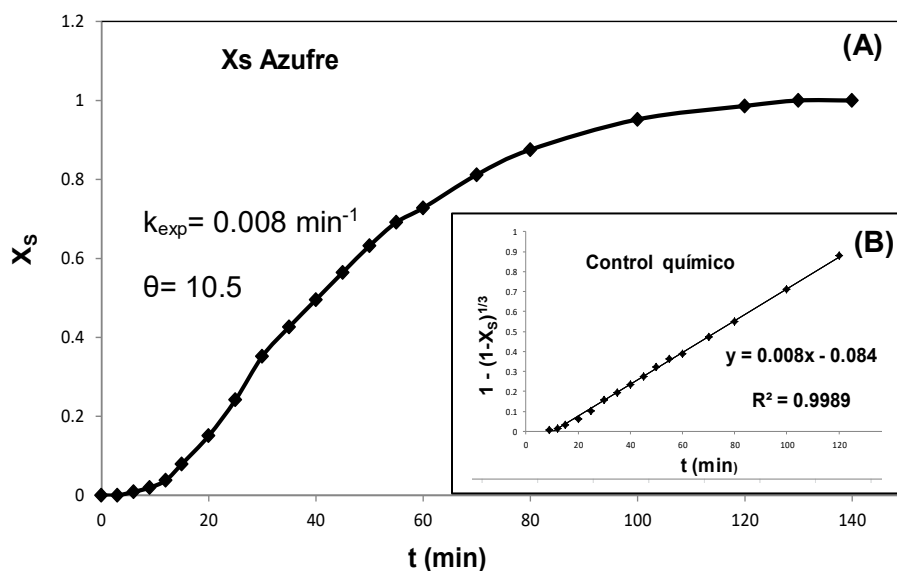


Figura 34. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.0033 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_S)^{1/3}$.

Tabla 21. Efecto concentración: $[\text{NaOH}] = 0.0022 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 11.22$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
10	0.003	0.001
15	0.017	0.007
20	0.069	0.028
25	0.130	0.054
30	0.196	0.083
35	0.238	0.101
40	0.307	0.134
50	0.415	0.187
60	0.491	0.229
70	0.583	0.286
80	0.658	0.338
90	0.731	0.396
100	0.802	0.463
120	0.871	0.546
140	0.935	0.664
160	0.968	0.746
180	0.996	1.000
210	1.000	1.000

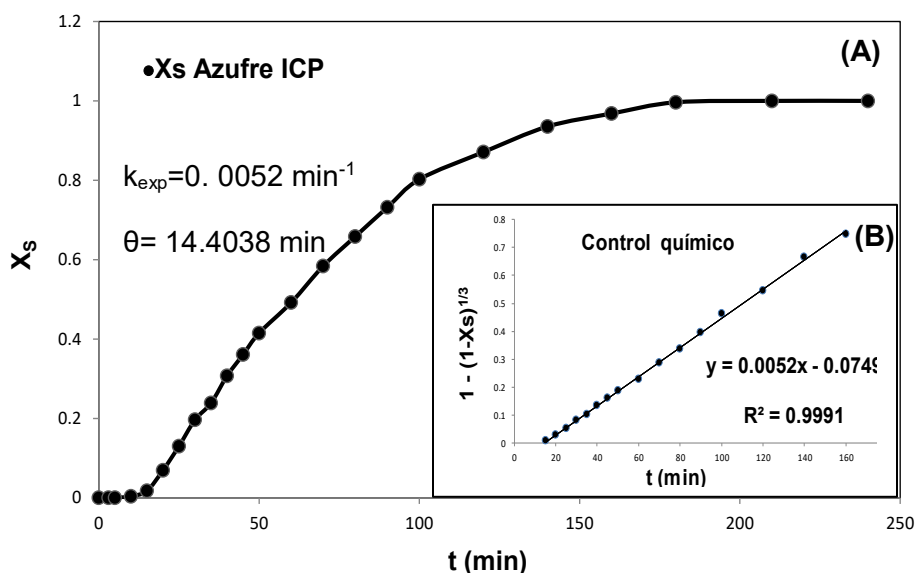


Figura 35. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.0022 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 22. Efecto concentración: $[\text{NaOH}] = 0.0011 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 10.94$.

t (min)	Fración en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
10	0.011	0.004
20	0.009	0.003
30	0.056	0.022
40	0.120	0.047
50	0.175	0.070
60	0.243	0.100
70	0.312	0.131
80	0.382	0.165
90	0.446	0.197
100	0.514	0.234
120	0.638	0.313
140	0.720	0.373
160	0.787	0.430
180	0.843	0.484
210	0.933	0.618
240	1.000	1.000
270	1.000	1.000

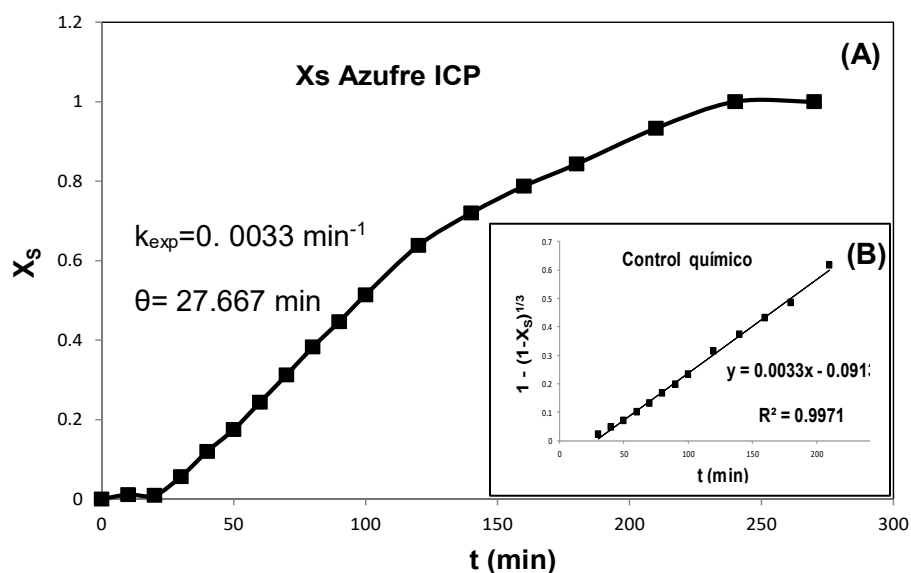


Figura 36. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: 0.0011 molL^{-1} ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 23. Efecto concentración: $[\text{NaOH}] = 0.00055 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 10.72$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
10	0.000	0.000
20	0.005	0.002
30	0.018	0.006
40	0.026	0.010
50	0.065	0.024
60	0.135	0.052
80	0.263	0.107
100	0.362	0.153
130	0.539	0.249
160	0.632	0.308
190	0.749	0.400
220	0.822	0.470
250	0.895	0.562
300	0.966	0.719
350	1.000	1.000
400	1.000	1.000

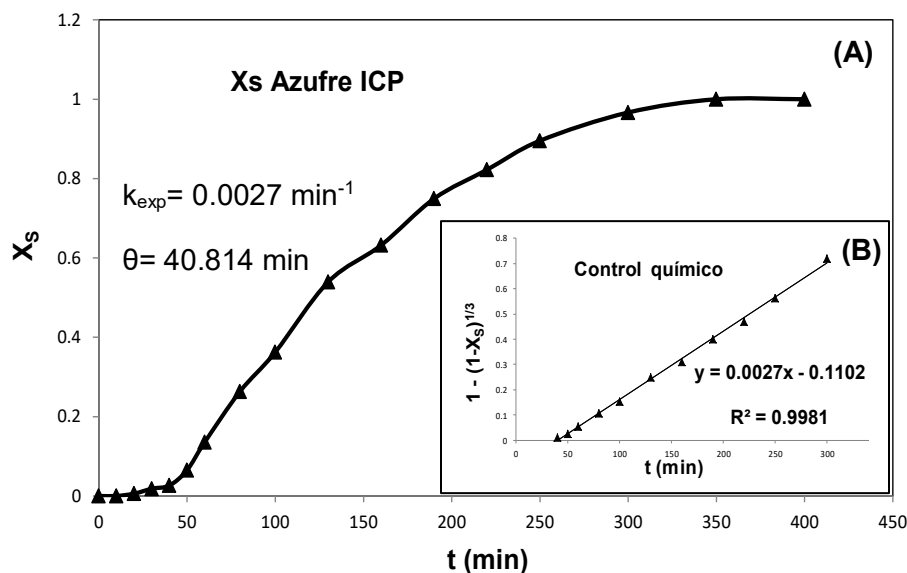


Figura 37. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: $0.00055 \text{ molL}^{-1}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

En la figura 38, se resumen las curvas de descomposición correspondientes al efecto concentración, así como las líneas obtenidas después de aplicar el modelo de núcleo decreciente con control químico. Se observa en los gráficos de la figura 38A, que las curvas de descomposición presentan un período de inducción; el cual disminuye cuando la concentración aumenta. Para las pendientes de la figura 38B, ocurre lo mismo para valores de k_{exp} , cuando la concentración aumenta el valor de la constante también aumenta, presentando el mismo comportamiento que el ocurrido en el efecto temperatura del medio NaOH, al incrementar la temperatura.

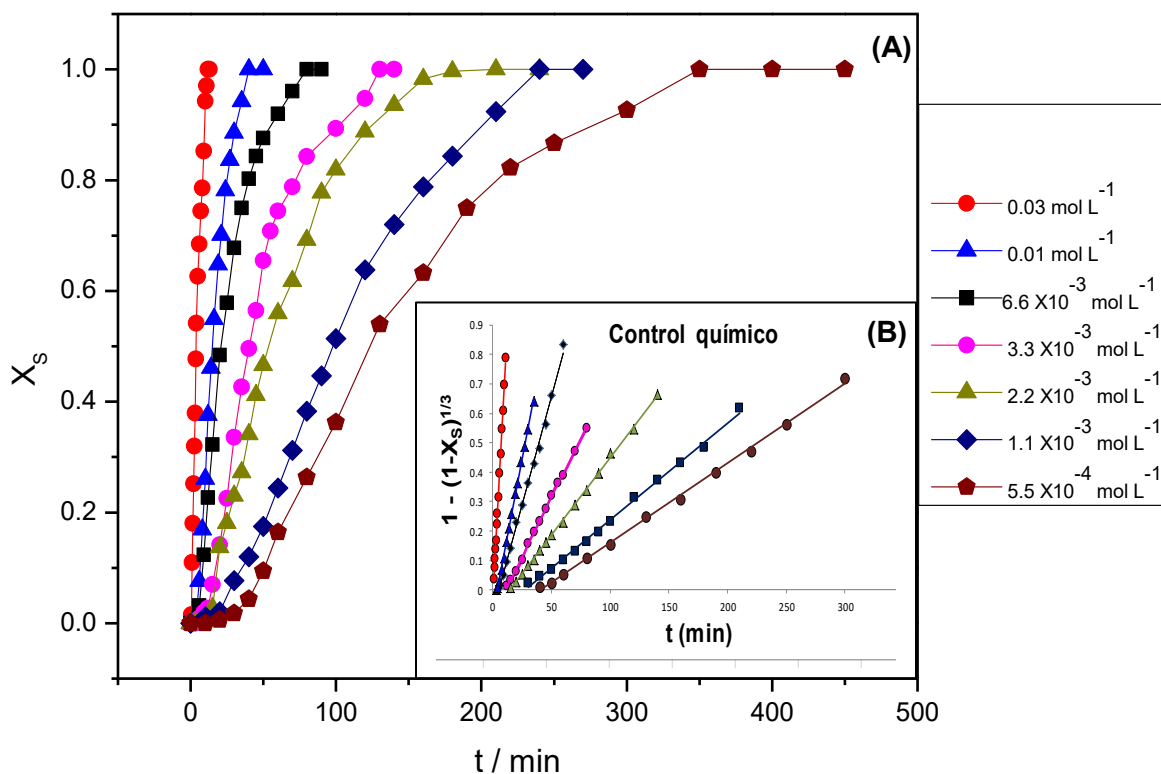


Figura 38. (A) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto concentración; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

6.3.3 Efecto tamaño de partícula (medio NaOH).

Para el estudio de esta variable se mantuvieron constantes la concentración de NaOH, la temperatura y la velocidad de agitación, variando solo el tamaño de partícula. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 24:

Tabla 24. Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto tamaño de partícula.

Tamaño de partícula (μm)	Concentración de NaOH (mol L^{-1}):	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Velocidad de agitación (min^{-1})
75	0.01	30	650
53	0.01	30	650
44	0.01	30	650
38	0.01	30	650
25	0.01	30	650

En las tablas 25-29 y en las figuras 39-43 se muestran los resultados experimentales, indicando que el tipo de control que gobierna la reacción es el mismo que se presentan en los estudios correspondientes al efecto temperatura y concentración. La constante experimental de reacción y el tiempo de inducción también son calculados y estos se presentan en cada gráfico.

Tabla 25. Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 75 \mu\text{m}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1} .

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.000	0.000
2	0.002	0.001
3	0.004	0.002
4	0.008	0.003
6	0.055	0.021
8	0.121	0.048
10	0.185	0.075
14	0.296	0.126
18	0.384	0.169
22	0.482	0.222
26	0.557	0.266
30	0.631	0.314
35	0.696	0.361
40	0.784	0.438
45	0.843	0.499
50	0.895	0.563
60	0.954	0.677
70	1.000	1.000
80	1.000	1.000

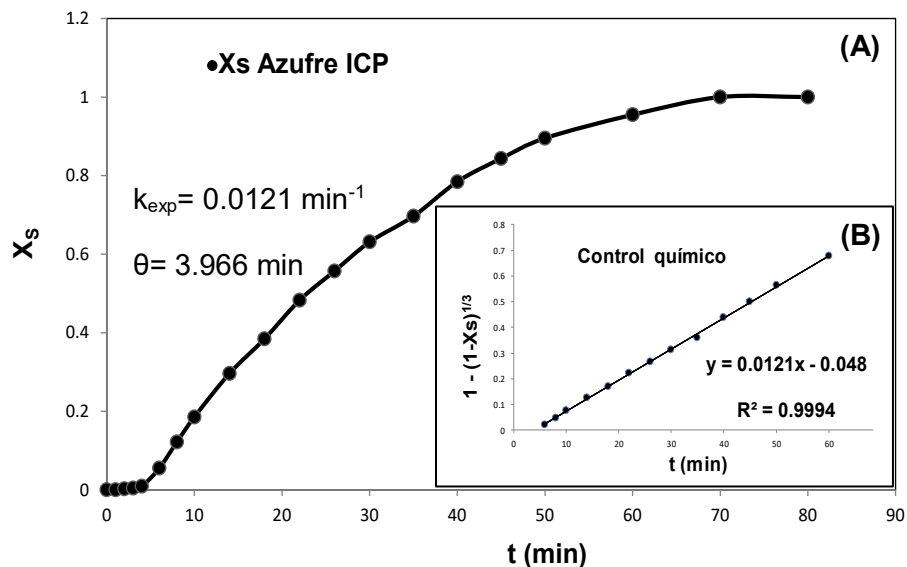


Figura 39. (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 75 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 26. Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 53 \mu\text{m}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1} .

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.000	0.000
2	0.001	0.000
3	0.007	0.002
4	0.030	0.011
6	0.057	0.022
8	0.116	0.045
10	0.207	0.084
14	0.355	0.153
18	0.487	0.224
22	0.590	0.289
26	0.665	0.340
30	0.747	0.408
35	0.822	0.483
40	0.883	0.561
45	0.918	0.609
50	0.952	0.668
60	1	1
70	1	1

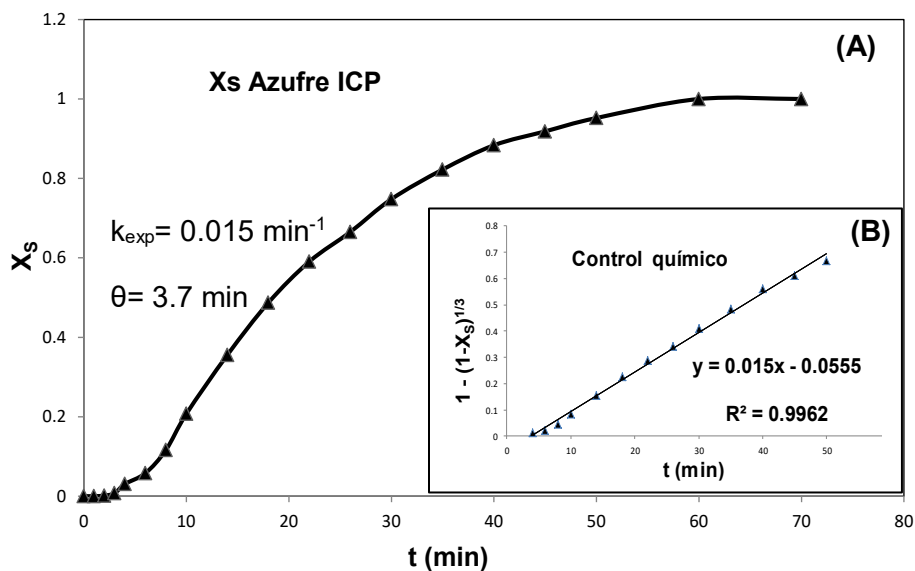


Figura 40. (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 53 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 27. Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 44 \mu\text{m}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1} .

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.010	0.004
2	0.015	0.006
3	0.012	0.005
4	0.028	0.011
5	0.041	0.016
6	0.086	0.035
8	0.147	0.060
10	0.282	0.122
12	0.353	0.157
14	0.425	0.194
16	0.475	0.221
18	0.530	0.253
21	0.607	0.302
24	0.717	0.388
27	0.780	0.445
30	0.829	0.495
35	0.880	0.558
40	0.930	0.640
45	0.970	0.739
50	1.000	1.000

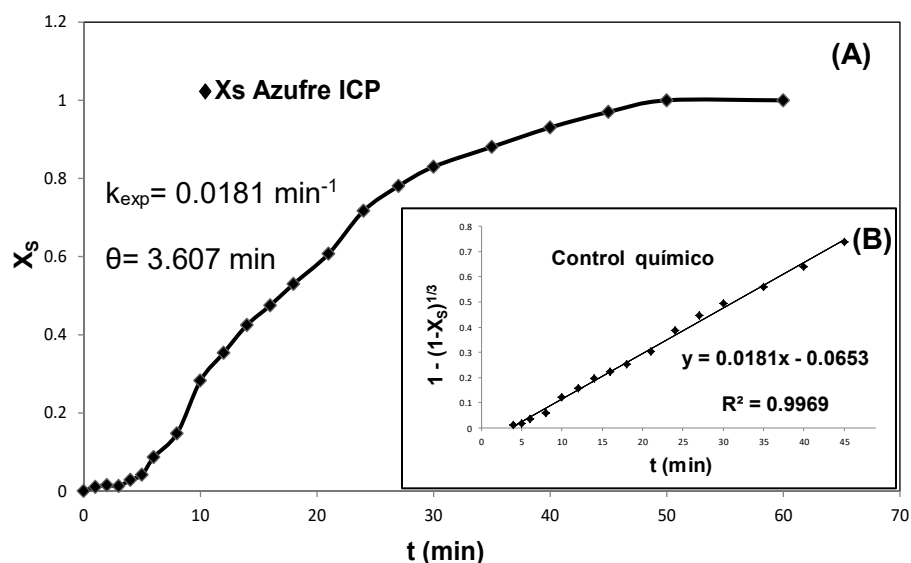


Figura 41. (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 44 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 28. Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 38 \mu\text{m}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1} .

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.000	0.000
2	0.000	0.000
3	0.026	0.010
4	0.055	0.021
6	0.136	0.055
8	0.229	0.095
10	0.320	0.137
12	0.395	0.175
14	0.481	0.221
16	0.549	0.260
19	0.647	0.326
21	0.701	0.364
24	0.781	0.434
27	0.836	0.488
30	0.895	0.564
35	0.958	0.690
40	1	1
50	1	1

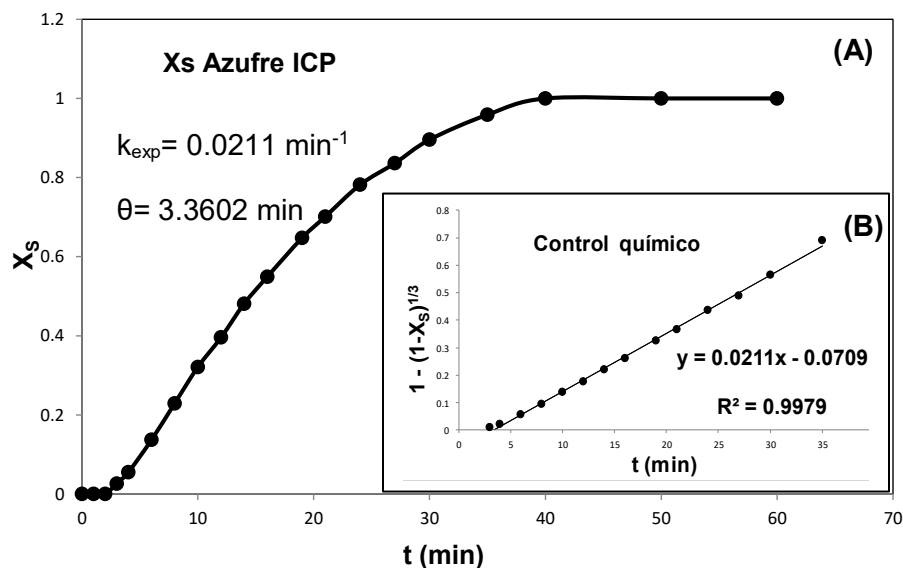


Figura 42. (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 38 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 29. Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 25 \mu\text{m}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1} .

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.001	0.000
2	0.008	0.003
3	0.043	0.017
4	0.067	0.026
6	0.155	0.062
8	0.280	0.117
10	0.369	0.160
12	0.468	0.213
15	0.623	0.312
18	0.719	0.388
21	0.793	0.458
24	0.864	0.544
27	0.918	0.634
30	0.953	0.712
35	0.983	0.832
40	1.000	1.000
45	1.000	1.000

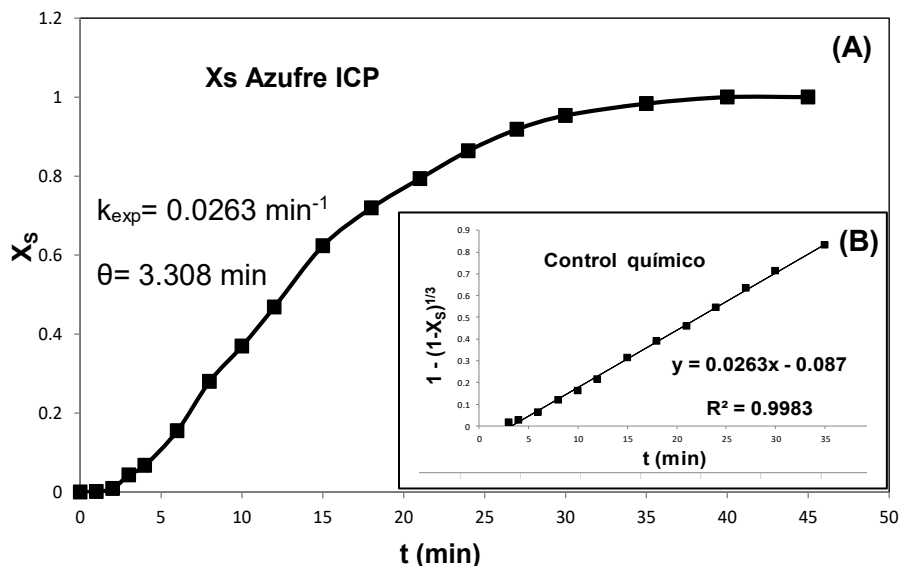


Figura 43. (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: 25 μm ; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

A diferencia de los efectos anteriores (temperatura y concentración) el tiempo de inducción es casi el mismo en las curvas de descomposición correspondientes al efecto tamaño de partícula, cómo es posible observar en la figura 44A. Así mismo las líneas elaboradas después de aplicar el modelo de núcleo decreciente con control químico figura 44B, indican k_{exp} aumenta ligeramente conforme el tamaño de partícula disminuye, sin presentar cambios tan pronunciados en la inclinación de las pendientes, como los suscitados en el efecto temperatura y concentración.

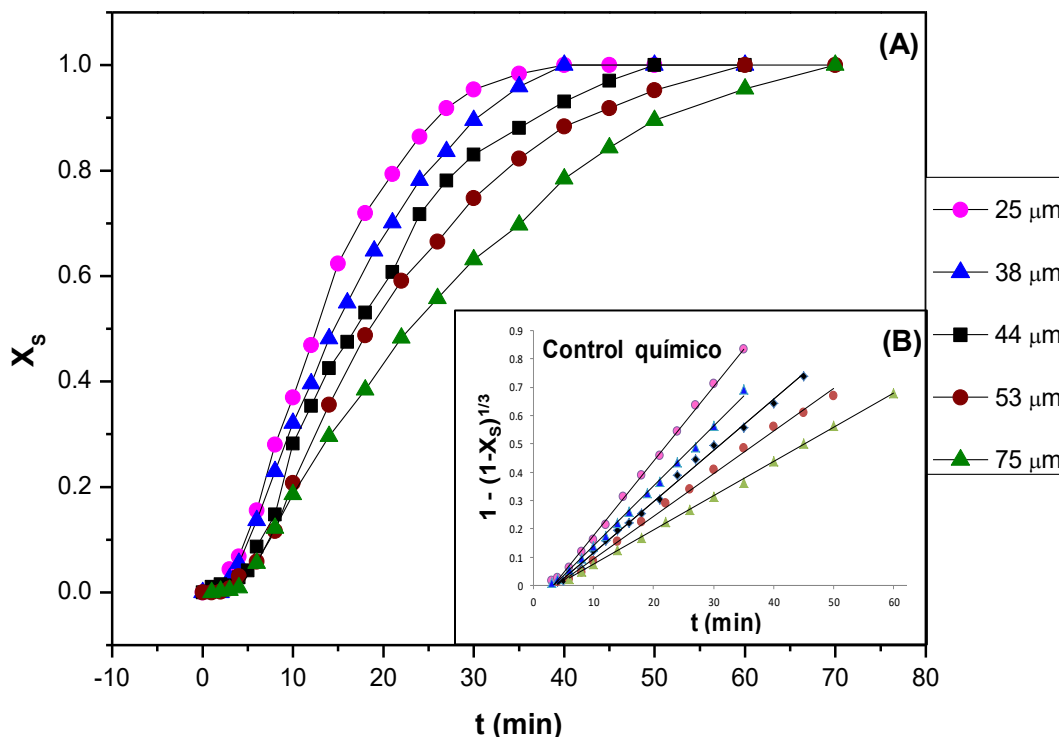


Figura 44. (A) Curvas de descomposición en medio NaOH, efecto tamaño de partícula; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

6.4 Estudio cinético (medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Al igual que en el estudio cinético en medio NaOH, el equipo y las condiciones empleadas en los experimentos correspondientes al efecto temperatura, concentración y tamaño de partícula en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se presentaron en el apartado correspondiente al desarrollo experimental (5.2), para evaluar el efecto que tienen sobre la velocidad de reacción, con respecto al estudio cinético.

Antes de realizar los experimentos de descomposición de cada uno de los efectos fue necesario preparar una solución inicial valorada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, partiendo de la disolución de CaO. La metodología para la preparación de esta solución se presenta en el anexo apartado 8.5.

A continuación se presentan los resultados correspondientes al efecto temperatura, concentración y tamaño de partícula.

6.4.1 Efecto temperatura (medio Ca(OH)₂).

La descomposición alcalina de la jarosita de talio en cada uno de los experimentos correspondientes al efecto temperatura, se mantuvieron constantes la concentración de Ca(OH)₂, el tamaño de partícula y la velocidad de agitación, variando solo la temperatura, tal y como se presenta en la tabla 30:

Tabla 30. Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto temperatura.

Temperatura (°C)	Concentración de Ca(OH) ₂ (molL ⁻¹):	Tamaño de partícula (µm)	Velocidad de agitación (min ⁻¹)
20	0.178	38	650
25	0.178	38	650
30	0.178	38	650
35	0.178	38	650
40	0.178	38	650
45	0.178	38	650
50	0.178	38	650
60	0.178	38	650

Los datos experimentales son colocados en las tablas 31-38 y los gráficos resultantes se presentan en las figuras 45-52 correspondientes a cada temperatura. En los gráficos se puede apreciar que los puntos se ajustan adecuadamente a la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico (ec.19), para el periodo de conversión progresiva. La constante de velocidad experimental (k_{exp}) y el tiempo de inducción (θ) de cada uno de los gráficos son calculados mediante regresión lineal. Los resultados indican que la velocidad de reacción aumenta conforme la temperatura se va incrementando en cada experimento, sucediendo lo contrario con tiempo de inducción que disminuye drásticamente llegando casi a desaparecer después de los 60 °C.

Tabla 31. Efecto temperatura: $T= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178\text{ molL}^{-1}$, $d_0=38\text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.66$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.001	0.000
4	0.002	0.000
6	0.007	0.002
8	0.009	0.003
10	0.012	0.004
15	0.039	0.013
20	0.076	0.026
30	0.199	0.071
40	0.302	0.113
50	0.419	0.165
60	0.495	0.204
80	0.638	0.287
100	0.747	0.367
130	0.874	0.499
160	0.961	0.663
190	0.986	0.761
220	0.987	0.766
250	1.000	1.000
300	1.000	1.000

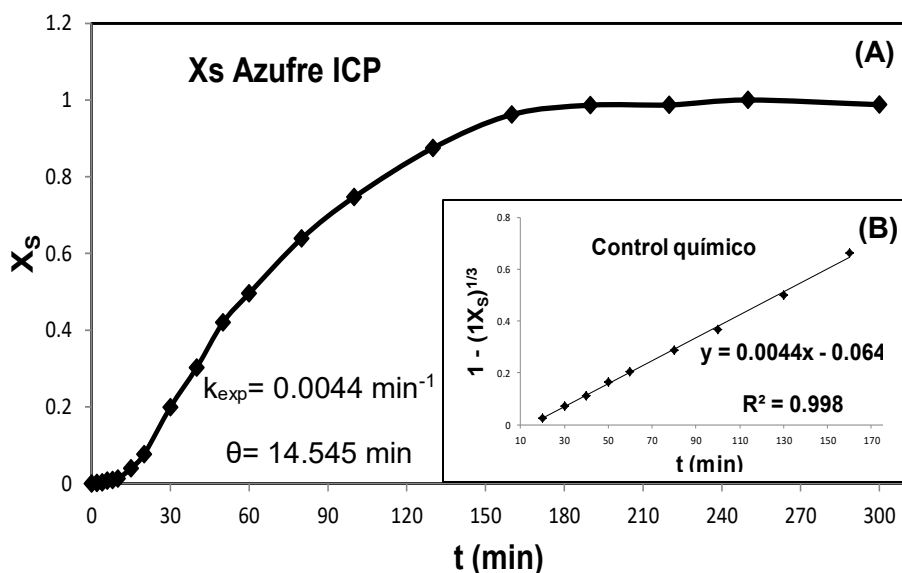


Figura 45. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 32. Efecto temperatura: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178\text{ molL}^{-1}$, $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 12.49$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.001	0.000
2	0.002	0.000
3	0.004	0.001
4	0.005	0.002
6	0.010	0.003
8	0.025	0.008
10	0.079	0.027
15	0.128	0.044
20	0.222	0.080
30	0.389	0.151
40	0.500	0.206
60	0.703	0.333
80	0.833	0.449
100	0.927	0.582
120	0.974	0.706
150	0.996	0.845
180	1.000	1.000
210	1.000	1.000

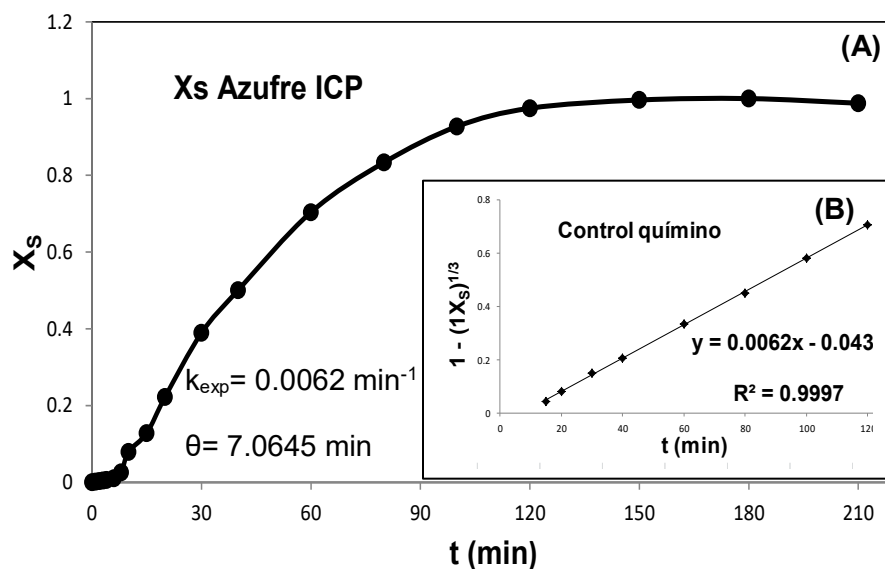


Figura 46. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 33. Efecto temperatura: $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178\text{ molL}^{-1}$, $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 12.33$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.001	0.000
2	0.010	0.003
3	0.029	0.009
4	0.043	0.014
5	0.055	0.019
7.3	0.113	0.039
10	0.173	0.061
15	0.269	0.099
20	0.397	0.155
25	0.499	0.206
30	0.597	0.261
40	0.739	0.361
50	0.832	0.448
60	0.906	0.546
70	0.930	0.589
80	0.957	0.651
100	0.977	0.719
120	1.000	1.000
150	1.000	1.000

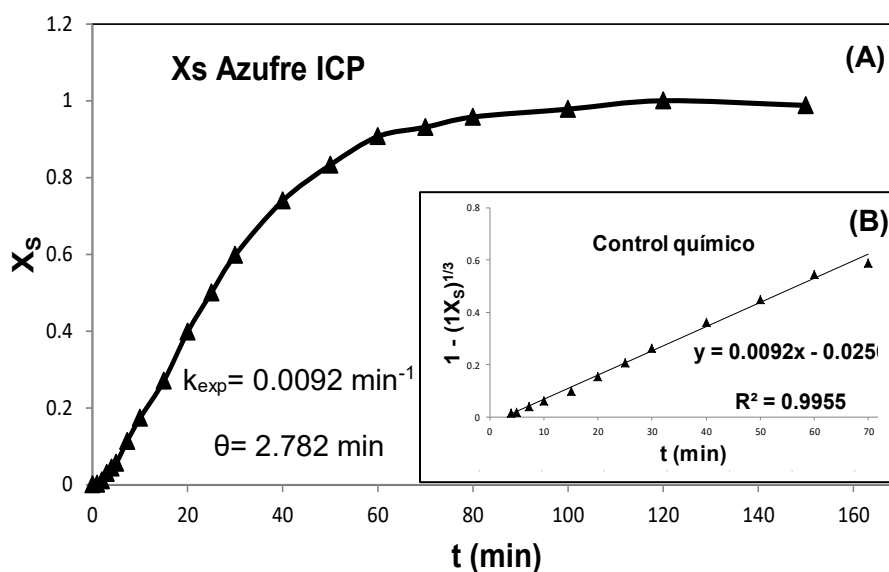


Figura 47. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 34. Efecto temperatura: $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178\text{ molL}^{-1}$, $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 12.19$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.000	0.000
2	0.022	0.007
3	0.058	0.019
4	0.102	0.035
6	0.163	0.057
8	0.229	0.083
10	0.301	0.112
13	0.419	0.165
16	0.494	0.203
20	0.626	0.279
25	0.749	0.370
30	0.827	0.442
40	0.932	0.592
50	0.971	0.698
60	0.986	0.762
70	0.992	0.802
80	1.000	1.000
100	1.000	1.000

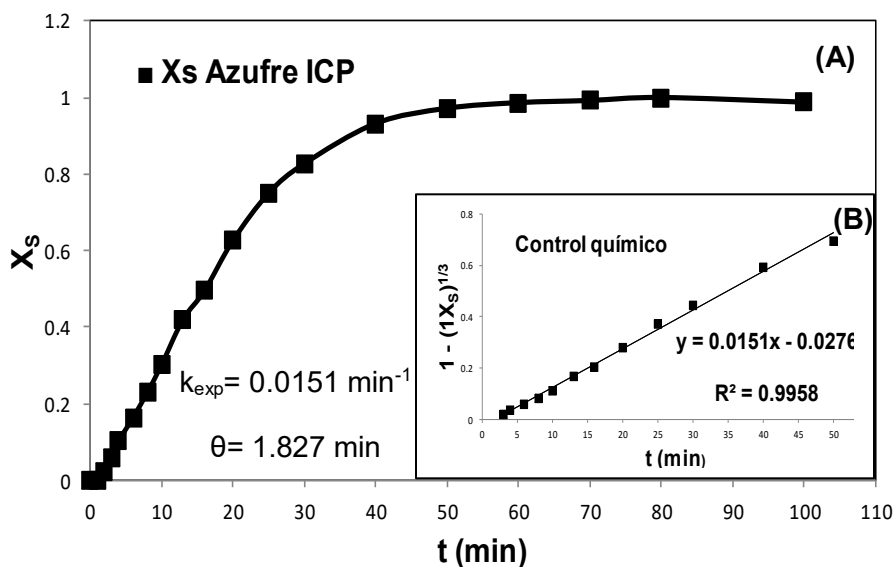


Figura 48. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $35\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 35. Efecto temperatura: $T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178\text{ molL}^{-1}$, $d_0= 38\text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.11$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
0.3	0.001	0.000
1	0.005	0.001
1.3	0.012	0.004
2	0.020	0.006
2.3	0.049	0.016
3	0.099	0.034
4	0.180	0.064
5	0.264	0.097
6	0.339	0.129
8	0.472	0.192
10	0.576	0.248
13	0.708	0.336
16	0.802	0.417
20	0.881	0.509
25	0.939	0.608
30	0.955	0.646
40	0.985	0.757
50	1.000	1.000
60	1.000	1.000

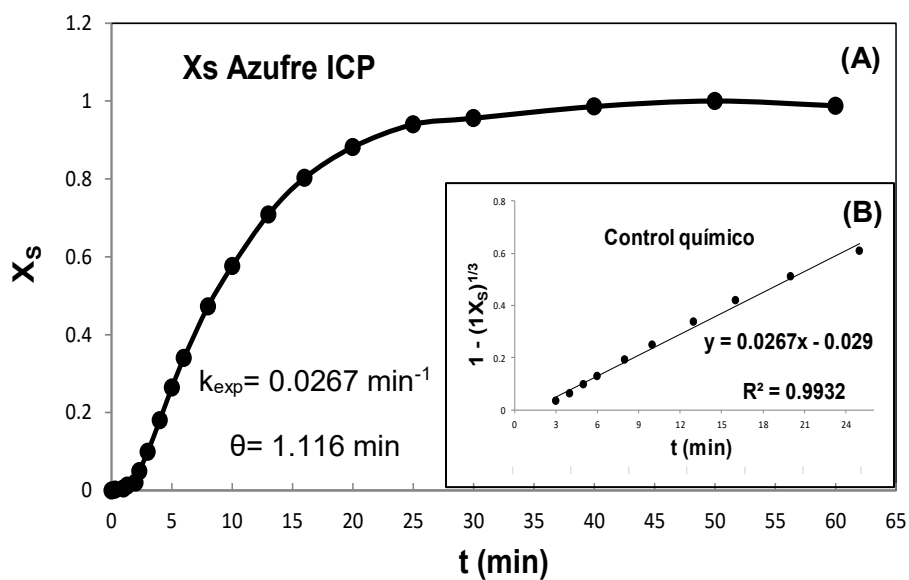


Figura 49. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 36. Efecto temperatura: $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178\text{ molL}^{-1}$, $d_0 = 38\text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 12.06$

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
0.2	0.000	0.000
0.4	0.000	0.000
1	0.025	0.008
1.3	0.077	0.026
2	0.159	0.056
2.3	0.189	0.067
3	0.242	0.088
4	0.353	0.135
5	0.442	0.176
6	0.520	0.217
8	0.679	0.315
10	0.796	0.411
13	0.906	0.546
16	0.956	0.649
20	0.990	0.785
25	1.000	1.000
30	1.000	1.000

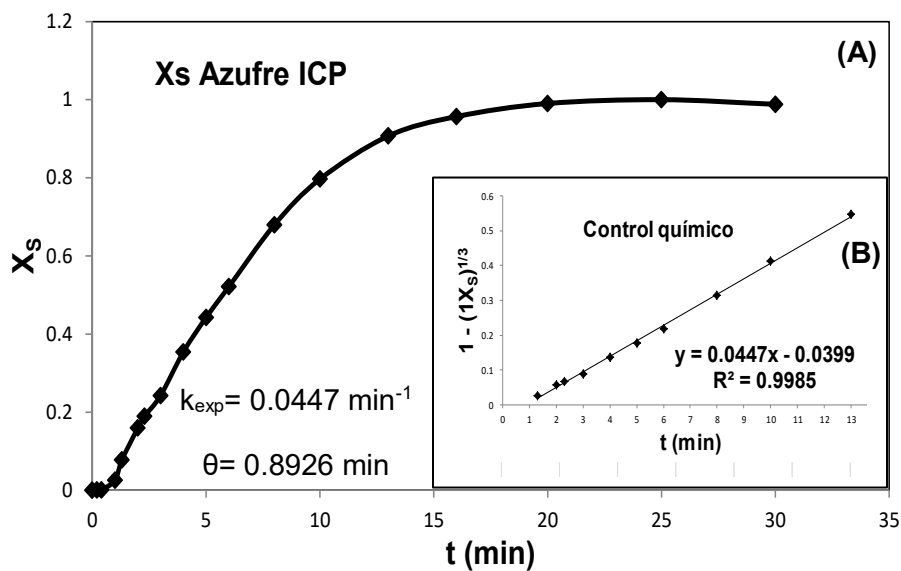


Figura 50. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $45\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 37. Efecto temperatura: $T= 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178\text{ molL}^{-1}$, $d_0= 38\text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=11.86$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
0.15	0.000	0.000
0.3	0.006	0.002
0.45	0.033	0.011
1	0.080	0.027
1.15	0.122	0.042
1.3	0.191	0.068
2	0.295	0.110
2.3	0.363	0.139
3	0.466	0.189
4	0.581	0.251
5	0.669	0.308
6	0.768	0.386
8	0.902	0.539
10	0.936	0.600
13	0.984	0.748
16	1.000	1.000
20	1.000	1.000

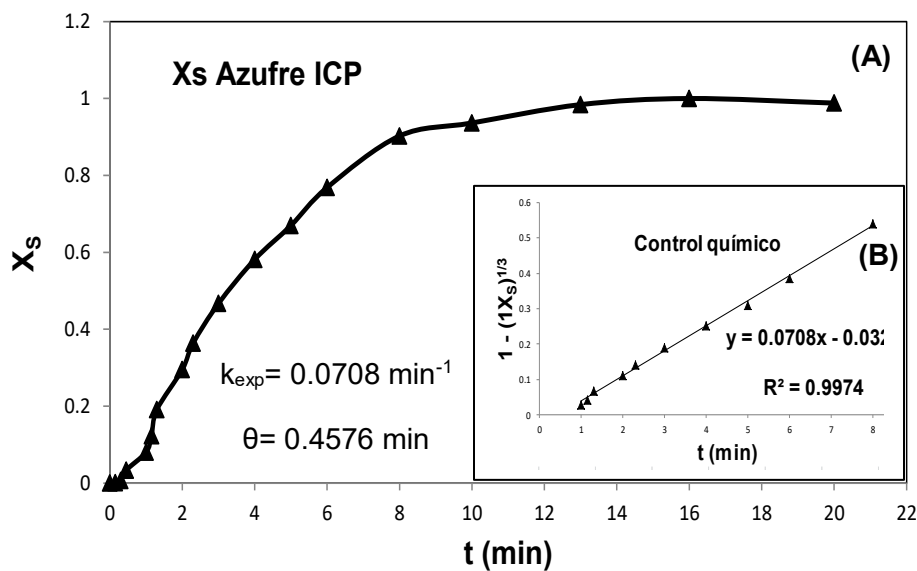


Figura 51. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 38. Efecto temperatura: $T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]= 0.178\text{ molL}^{-1}$, $d_0=38\text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}= 11.65$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
0.15	0.000	0.000
0.3	0.034	0.011
0.45	0.083	0.028
1	0.256	0.093
1.15	0.326	0.123
1.3	0.389	0.151
1.45	0.433	0.172
2	0.563	0.241
2.3	0.641	0.289
3	0.772	0.389
4	0.911	0.554
5	0.940	0.623
6	0.967	0.680
8	1.000	1.000
10	1.000	1.000

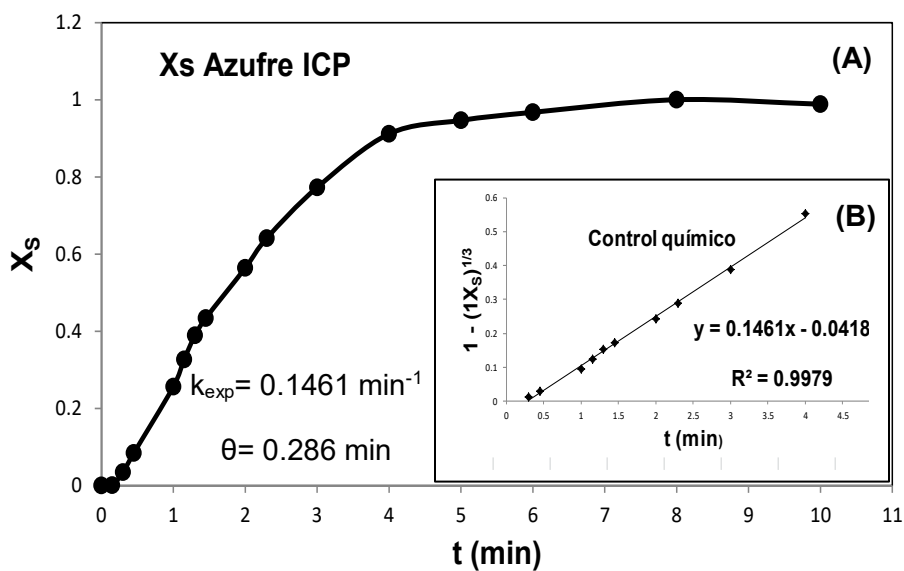


Figura 52. (A) Curva de descomposición, efecto temperatura: $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Las curvas de descomposición y las líneas obtenidas después de aplicar el modelo de núcleo decreciente con control químico correspondientes al efecto temperatura del medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, son concertadas en la figura 53. Se observa en las curvas de descomposición la presencia de un período de inducción el cual disminuye cuando la temperatura aumentan, presentando un comportamiento similar al que se obtuvo en el medio NaOH y de igual forma ocurre con la k_{exp} , cuando la temperatura aumenta, el valor de la constante también aumenta.

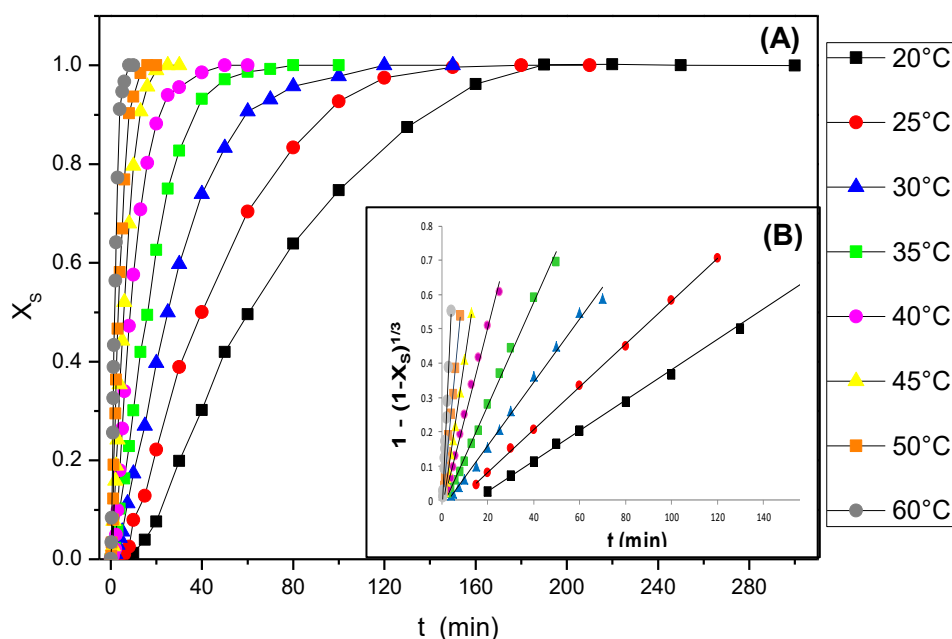


Figura 53. (A) Curvas de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, efecto temperatura; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

6.4.2 Efecto concentración (medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Para el desarrollo experimental de este efecto se mantuvieron constantes la temperatura, el tamaño de partícula y la velocidad de agitación, variando solo la concentración de $\text{CaO} / \text{Ca}(\text{OH})_2$. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 39:

Tabla 39. Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto concentración.

Concentración de CaO (g ^L ⁻¹) / Ca(OH) ₂ (mol ^L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tamaño de partícula (μm)	Velocidad de agitación (min ⁻¹)
1.2 / 0.214	30	38	650
1.1 / 0.196	30	38	650
1.0 / 0.178	30	38	650
0.9 / 0.160	30	38	650
0.8 / 0.143	30	38	650
0.7 / 0.125	30	38	650
0.6 / 0.107	30	38	650
0.5 / 0.089	30	38	650

Los datos experimentales son colocados en las tablas 40-47 y los gráficos resultantes se presentan en las figuras 54-61 correspondientes a cada concentración. Al igual que el efecto temperatura de este medio, los puntos de cada uno de los gráficos presentan un comportamiento lineal, adecuado a la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico (ec. 19), para el periodo de conversión progresiva.

Las constantes de velocidad de reacción k_{exp} resultantes de cada uno de los gráficos correspondientes al efecto concentración, indican que la velocidad de reacción aumenta conforme la concentración de OH⁻ se va incrementando y por lo contrario el tiempo de inducción θ disminuye rápidamente.

Tabla 40. Efecto concentración: $[\text{CaO}] = 1.2 \text{ gL}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.214 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 12.54$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0.3	0.000	0.000
1.3	0.005	0.001
2	0.019	0.006
2.3	0.027	0.009
3	0.060	0.020
3.3	0.077	0.026
4	0.102	0.035
5	0.154	0.054
6	0.194	0.069
7	0.235	0.085
8	0.258	0.094
10	0.335	0.127
15	0.454	0.182
20	0.549	0.233
25	0.636	0.286
30	0.724	0.348
40	0.854	0.473
50	0.941	0.612
60	0.984	0.750
80	1.000	1.000

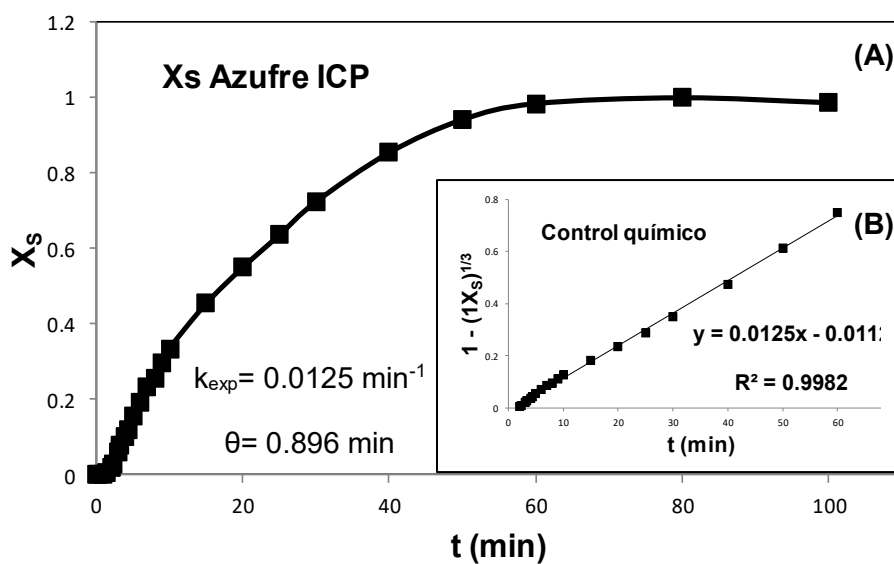


Figura 54. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: $\text{CaO } 1.2 \text{ gL}^{-1}$ / $\text{Ca}(\text{OH})_2 0.214 \text{ molL}^{-1}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$

Tabla 41. Efecto concentración: $[CaO]= 1.1 \text{ gL}^{-1}$ / $[Ca(OH)_2]= 0.196 \text{ molL}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0= 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.42$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
1	0.002	0.000
2	0.015	0.005
3	0.046	0.015
4	0.081	0.027
5	0.134	0.046
6	0.161	0.056
7	0.197	0.070
8	0.224	0.081
10	0.278	0.102
13	0.349	0.133
16	0.419	0.165
20	0.512	0.212
25	0.615	0.272
30	0.698	0.329
40	0.813	0.429
50	0.902	0.540
60	0.958	0.652
70	0.985	0.756
80	0.986	0.761
100	1.000	1.000

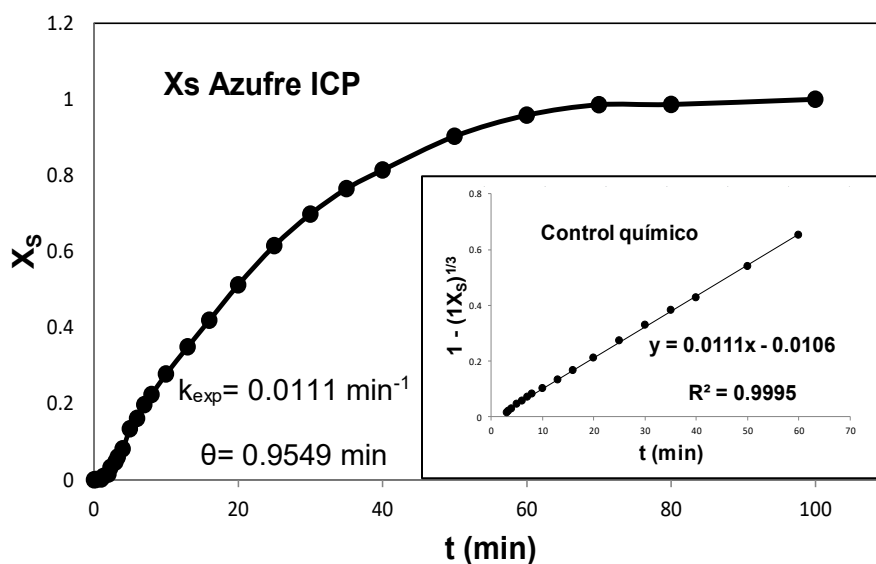


Figura 55. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: $CaO 1.1 \text{ gL}^{-1}$ / $Ca(OH)_2 0.196 \text{ molL}^{-1}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 42. Efecto concentración: $[\text{CaO}] = 1.0 \text{ gL}^{-1}$ / $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0 = 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH} = 12.29$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.000	0.000
2	0.002	0.000
3	0.031	0.010
4	0.056	0.019
5	0.092	0.031
7.3	0.149	0.052
10	0.207	0.074
15	0.304	0.113
20	0.409	0.161
25	0.515	0.214
30	0.582	0.252
40	0.714	0.341
50	0.794	0.410
60	0.870	0.494
80	0.973	0.702
100	0.990	0.785
120	1.000	1.000
150	1.000	1.000

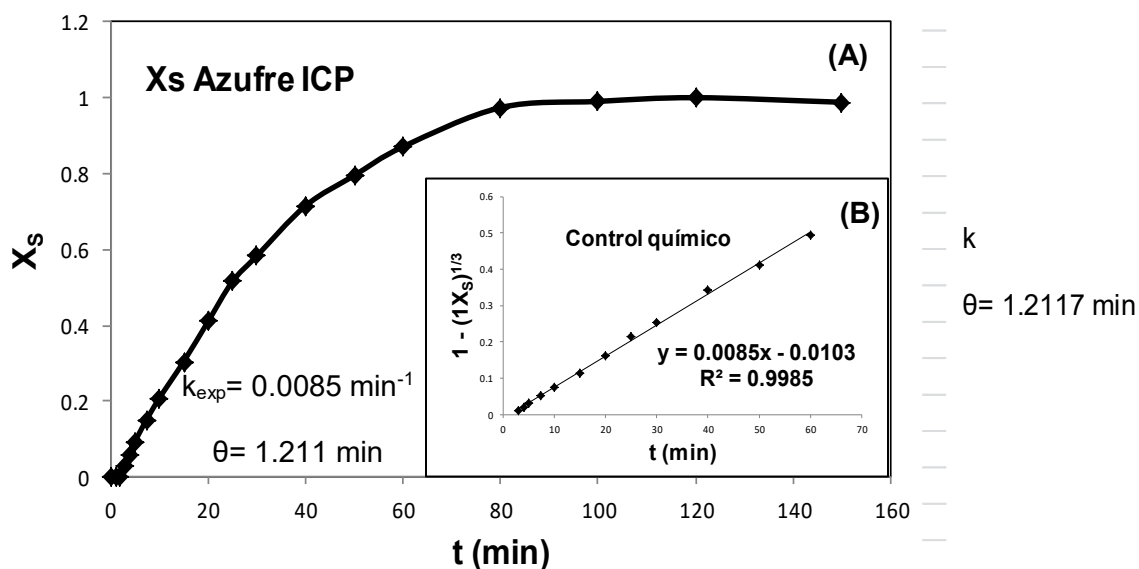


Figura 56. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: $\text{CaO } 1.0 \text{ gL}^{-1}$ / $\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ } 0.178 \text{ molL}^{-1}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 43. Efecto concentración: $[CaO]= 0.9 \text{ gL}^{-1}$ / $[Ca(OH)_2]= 0.160 \text{ molL}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0= 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.18$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1.3	0.027	0.009
3	0.040	0.013
5	0.043	0.014
8	0.104	0.036
11	0.191	0.068
15	0.281	0.104
20	0.377	0.146
25	0.471	0.191
30	0.545	0.231
35	0.613	0.271
40	0.671	0.309
50	0.762	0.380
60	0.840	0.457
80	0.942	0.613
100	0.984	0.751
120	0.984	0.749
140	0.991	0.794
160	1.000	1.000

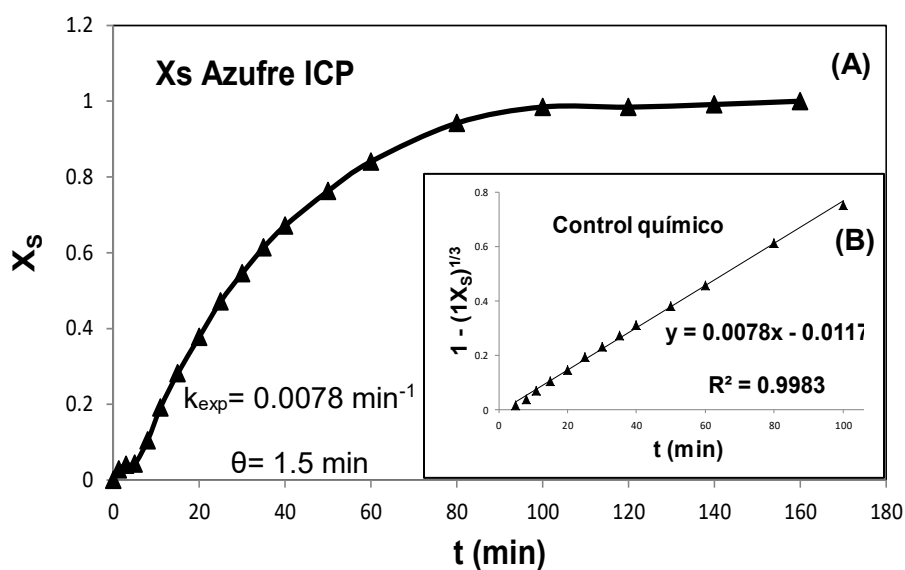


Figura 57. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: $CaO 0.9 \text{ gL}^{-1}$ / $Ca(OH)_2 0.160 \text{ molL}^{-1}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 44. Efecto concentración: $[CaO]= 0.8 \text{ gL}^{-1}$ / $[Ca(OH)_2]= 0.143 \text{ molL}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0= 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=12.06$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.004	0.001
4	0.015	0.005
6	0.041	0.013
8	0.070	0.024
10	0.131	0.046
15	0.221	0.080
20	0.303	0.113
25	0.404	0.158
30	0.481	0.196
35	0.560	0.239
40	0.612	0.270
50	0.719	0.345
60	0.794	0.410
80	0.889	0.520
100	0.953	0.639
130	0.997	0.862
160	0.996	0.851
190	0.999	0.937
220	1.000	1.000

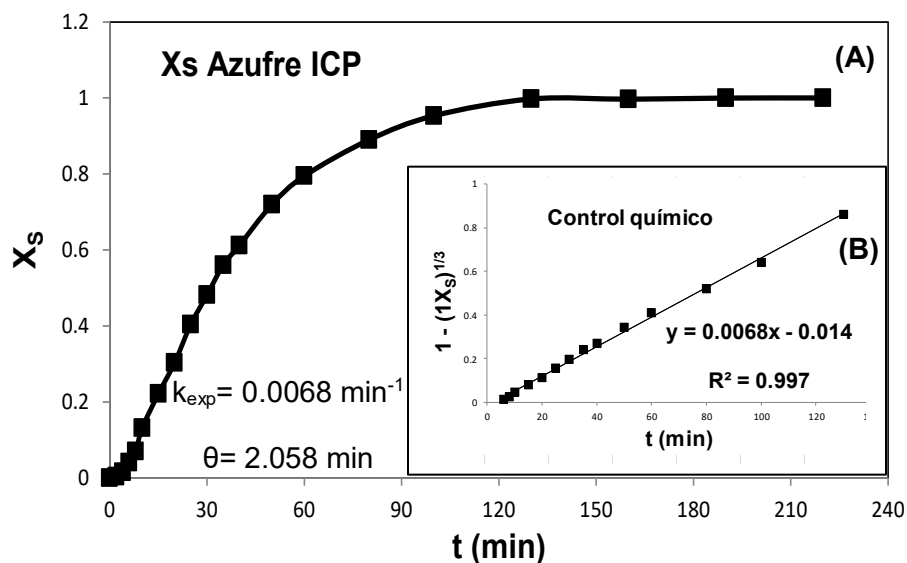


Figura 58. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: $CaO 0.8 \text{ gL}^{-1}$ / $Ca(OH)_2 0.143 \text{ molL}^{-1}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 45. Efecto concentración: $[CaO]= 0.7 \text{ gL}^{-1}$ / $[Ca(OH)_2]= 0.125 \text{ molL}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0= 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=11.95$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.003	0.001
4	0.013	0.004
6	0.029	0.009
8	0.062	0.021
10	0.118	0.041
15	0.199	0.071
20	0.280	0.103
25	0.371	0.143
30	0.449	0.180
40	0.568	0.244
50	0.671	0.310
60	0.753	0.373
80	0.870	0.493
100	0.941	0.610
130	0.987	0.767
160	0.992	0.800
200	0.993	0.801
250	1.000	1.000

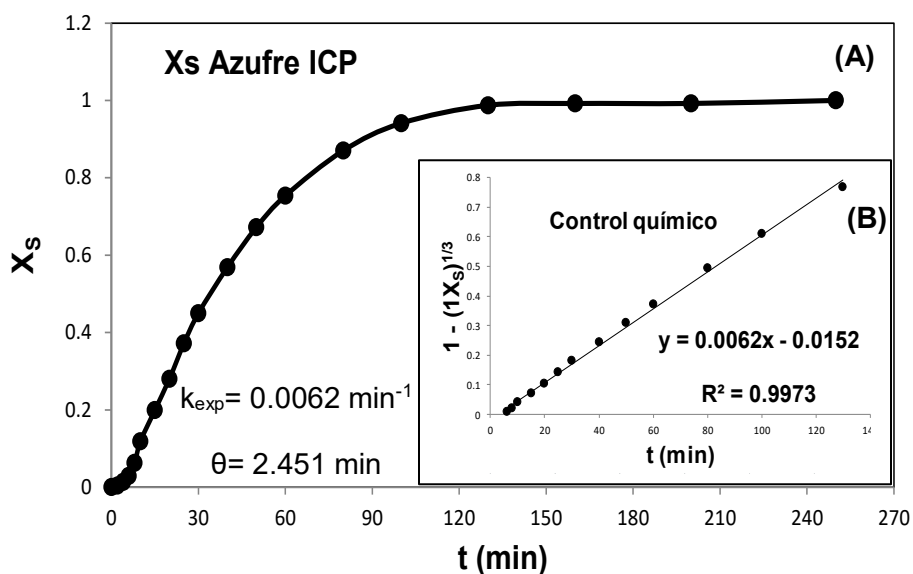


Figura 59. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: $CaO 0.7 \text{ gL}^{-1}$ / $Ca(OH)_2 0.125 \text{ molL}^{-1}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$

Tabla 46. Efecto concentración: $[CaO]= 0.6 \text{ gL}^{-1}$ / $[Ca(OH)_2]= 0.107 \text{ molL}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0= 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=11.83$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.005	0.001
4	0.008	0.002
6	0.016	0.005
8	0.054	0.018
10	0.087	0.030
15	0.149	0.052
20	0.219	0.079
25	0.315	0.118
30	0.397	0.155
40	0.549	0.233
50	0.658	0.300
60	0.739	0.360
80	0.858	0.478
100	0.925	0.578
130	0.969	0.686
160	0.990	0.788
200	0.991	0.798
250	0.999	0.939
300	1.000	1.000

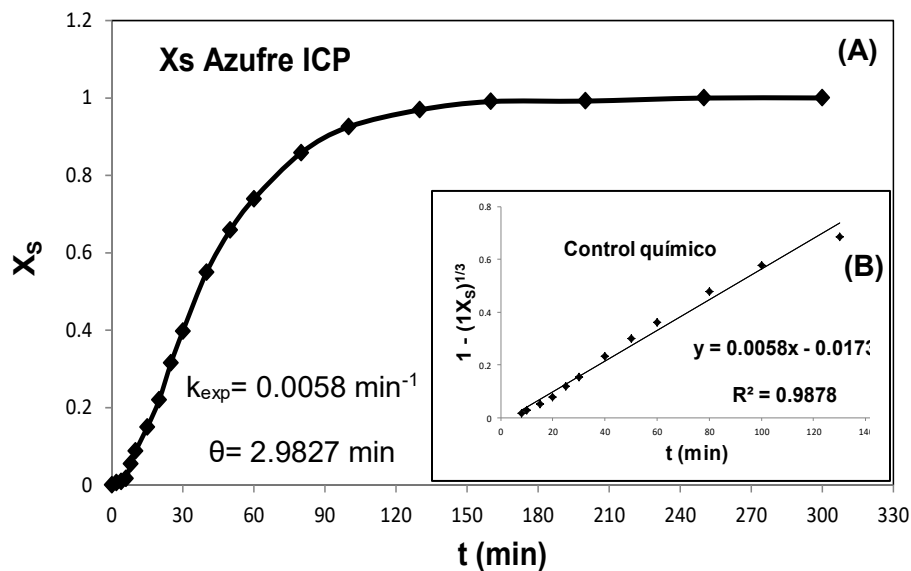


Figura 60. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: $CaO 0.6 \text{ gL}^{-1}$ / $Ca(OH)_2 0.107 \text{ molL}^{-1}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 47. Efecto concentración: $[CaO]= 0.5 \text{ gL}^{-1}$ / $[Ca(OH)_2]= 0.089 \text{ molL}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_0= 38 \text{ }\mu\text{m}$, 650 min^{-1} , $\text{pH}=11.74$.

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
2	0.003	0.001
4	0.005	0.002
6	0.015	0.005
8	0.025	0.008
10	0.041	0.013
15	0.119	0.041
20	0.186	0.066
25	0.270	0.099
30	0.345	0.131
40	0.479	0.195
50	0.583	0.253
60	0.672	0.310
80	0.795	0.411
100	0.883	0.511
130	0.955	0.646
160	0.984	0.749
200	0.987	0.7658
250	0.987	0.765
300	0.987	0.765
350	1.000	1.000

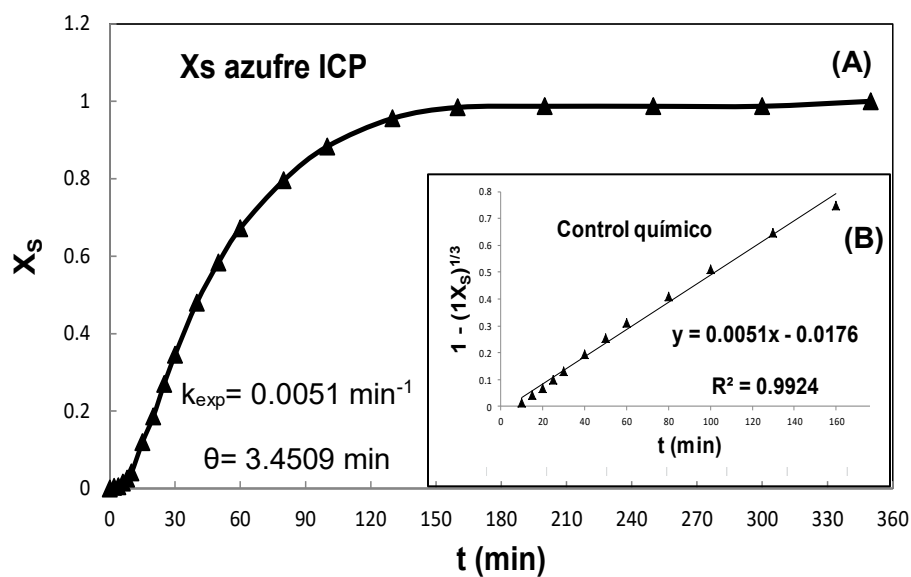


Figura 61. (A) Curva de descomposición, efecto concentración: $CaO 0.5 \text{ gL}^{-1}$ / $Ca(OH)_2 0.089 \text{ molL}^{-1}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

En la figura 62, se agrupan las curvas de descomposición correspondientes al efecto concentración y las líneas obtenidas después de aplicar el modelo de núcleo decreciente con control químico. Se observa en los gráficos correspondientes a las curvas de descomposición (figura 62A), que el período de inducción disminuye cuando la concentración aumenta. Para las pendientes de la figura 62B, la k_{exp} ocurre de igual forma cuando la concentración aumenta el valor de la constante también aumenta, presentando el mismo comportamiento que el efecto temperatura medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

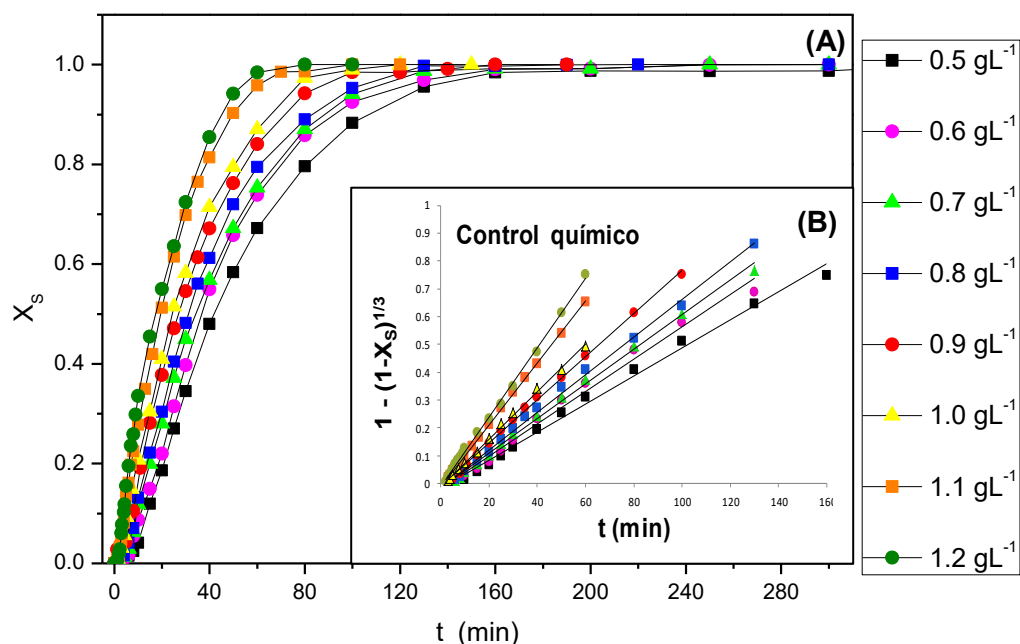


Figura 62. (A) Curvas de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, efecto concentración; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

6.4.3 Efecto tamaño de partícula (medio Ca(OH)₂).

Para el efecto tamaño de partícula se mantuvieron constantes la concentración de Ca(OH)₂, la temperatura y la velocidad de agitación, variando solo el tamaño de partícula. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 48.

Tabla 48. Condiciones experimentales en el estudio cinético de descomposición de la jarosita de talio para el efecto tamaño de partícula.

Tamaño de partícula (µm)	Concentración de Ca(OH) ₂ (molL ⁻¹):	Temperatura (°C)	Velocidad de agitación (min ⁻¹)
75	0.178	30	650
53	0.178	30	650
44	0.178	30	650
38	0.178	30	650
25	0.178	30	650

En las tablas 49-53 y en las figuras 63-67 se muestran los resultados experimentales, indicando que el tipo de control que gobierna la reacción es el mismo que se presentan los estudio correspondientes al efecto temperatura y concentración en medio Ca(OH)₂. La constante experimental de reacción y el tiempo de inducción también son calculados; los resultados se presentan en cada gráfico.

Tabla 49. Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 75 \mu\text{m}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1} .

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
2	0.000	0.000
3	0.005	0.001
4	0.009	0.003
5	0.011	0.003
6	0.013	0.004
8	0.026	0.009
10	0.039	0.0132
15	0.099	0.034
20	0.189	0.067
25	0.280	0.104
30	0.372	0.143
40	0.512	0.213
50	0.620	0.275
60	0.702	0.332
80	0.822	0.437
100	0.905	0.543
120	0.943	0.615
150	0.976	0.711
180	1.000	1.000

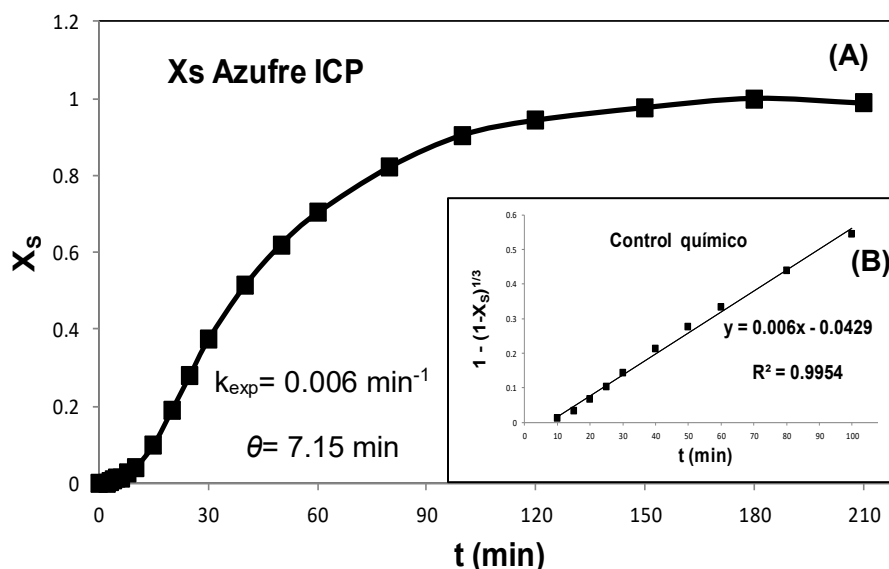


Figura 63. (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $75 \mu\text{m}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 50. Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 53 \mu\text{m}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1} .

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.000	0.000
2	0.000	0.000
3	0.005	0.001
4	0.008	0.002
6	0.026	0.008
8	0.059	0.020
10	0.093	0.032
15	0.141	0.049
20	0.236	0.086
25	0.334	0.126
30	0.451	0.181
40	0.582	0.252
50	0.722	0.347
60	0.816	0.431
80	0.904	0.543
100	0.952	0.636
120	0.984	0.748
150	0.999	0.912

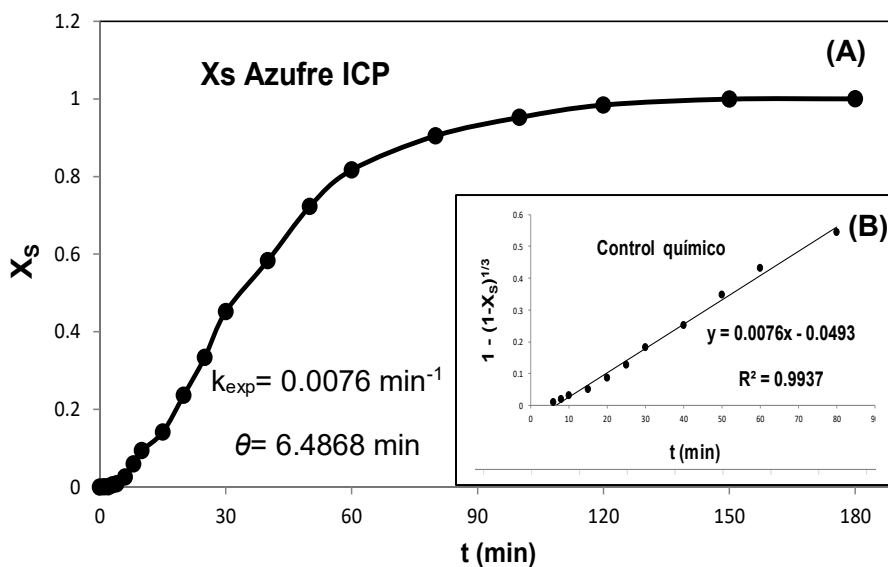


Figura 64. (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $53 \mu\text{m}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 51. Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 44 \mu\text{m}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1} .

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.001	0.000
2	0.002	0.001
3	0.007	0.002
4	0.012	0.004
6	0.030	0.010
8	0.064	0.021
10	0.095	0.032
15	0.212	0.076
20	0.327	0.123
25	0.440	0.176
30	0.540	0.228
40	0.710	0.338
50	0.806	0.421
60	0.870	0.493
80	0.942	0.613
100	0.971	0.696
120	0.998	0.877
150	1.000	1.000
180	1.000	1.000

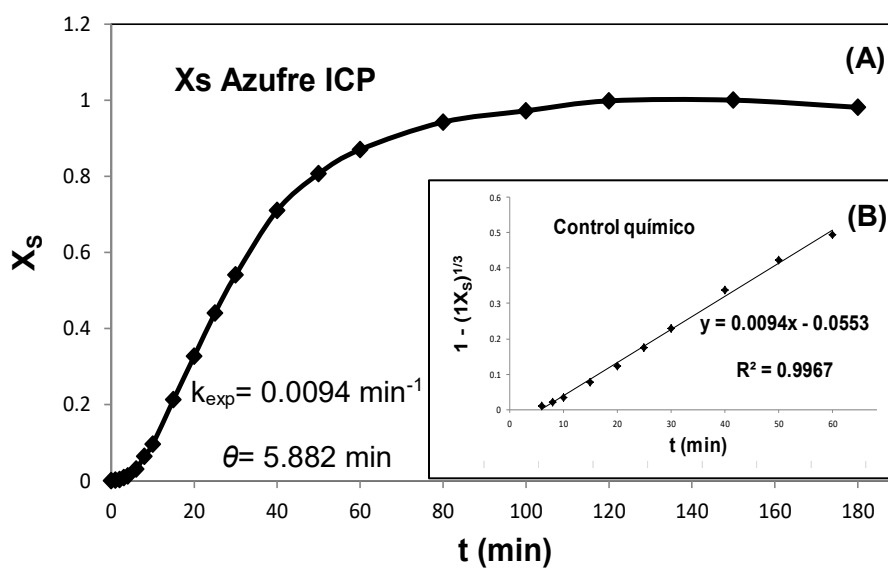


Figura 65. (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $44 \mu\text{m}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 52. Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 38 \mu\text{m}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1} .

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.001	0.000
2	0.006	0.002
3	0.012	0.004
4	0.031	0.010
6	0.063	0.021
8	0.105	0.036
10	0.150	0.052
15	0.267	0.098
20	0.384	0.149
25	0.513	0.213
30	0.607	0.268
40	0.767	0.385
50	0.857	0.477
60	0.925	0.579
80	0.991	0.798
100	0.998	0.879
120	1.000	1.000
140	1.000	1.000

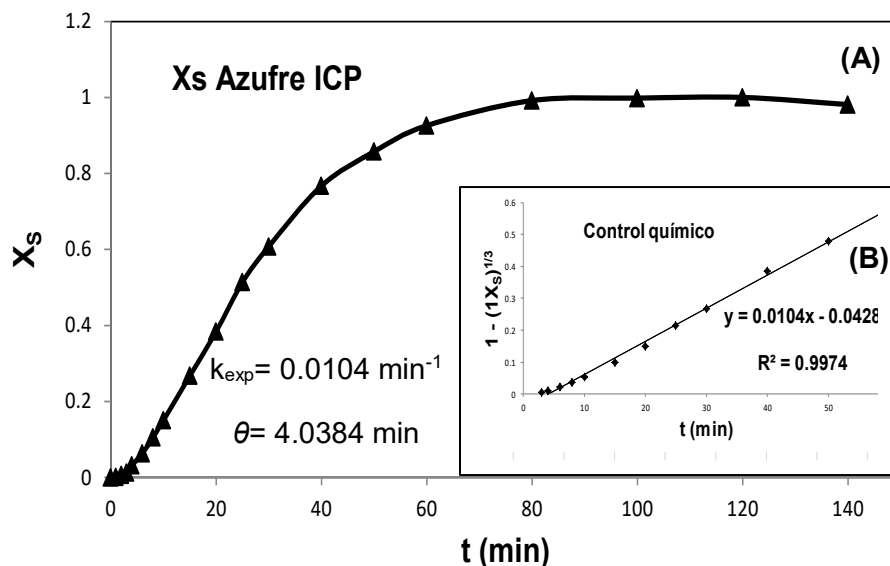


Figura 66. (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $38 \mu\text{m}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Tabla 53. Efecto tamaño de partícula: $d_0 = 25 \mu\text{m}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.178 \text{ molL}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 650 min^{-1} .

t (min)	Fracción en peso X_s	Control Químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$
0	0.000	0.000
1	0.000	0.000
2	0.011	0.003
3	0.026	0.009
4	0.055	0.018
6	0.088	0.030
8	0.148	0.052
10	0.212	0.076
15	0.345	0.131
20	0.458	0.185
25	0.626	0.279
30	0.745	0.366
40	0.845	0.463
50	0.951	0.635
60	0.962	0.664
80	0.994	0.818
100	1.000	1.000
120	1.000	1.000

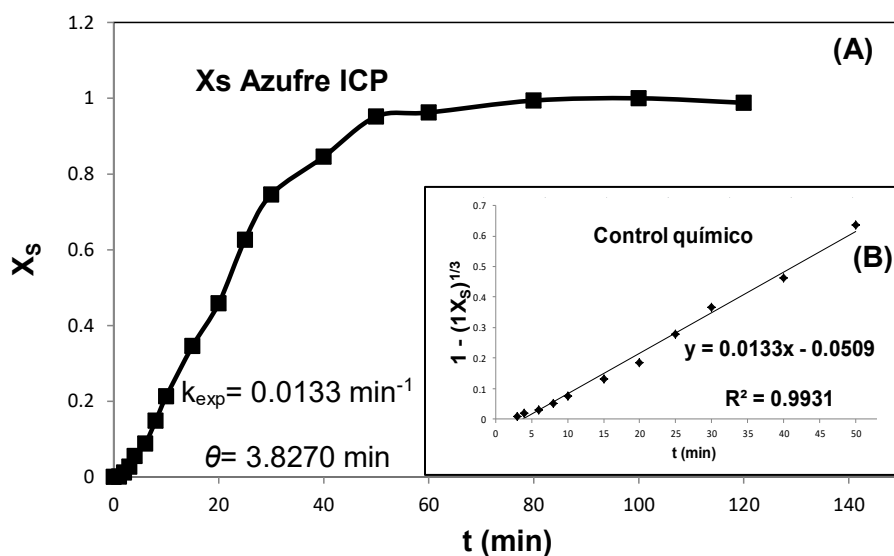


Figura 67. (A) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $25 \mu\text{m}$; (B) modelo de núcleo decreciente con control químico $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

Nuevamente las curvas de descomposición correspondientes al efecto tamaño de partícula y las líneas obtenidas después de aplicar el modelo de núcleo decreciente con control químico son agrupadas en la figura 68, a diferencia de las curvas de los efectos temperatura y concentración de este medio; el tiempo de inducción es casi el mismo en este efecto, como observar en la figura 68A. Así mismo las líneas las figura 68B indican k_{exp} aumenta ligeramente conforme el tamaño de partícula disminuye, sin presentar cambios tan pronunciados en la inclinación de las pendientes, como los suscitados en el efecto temperatura y concentración.

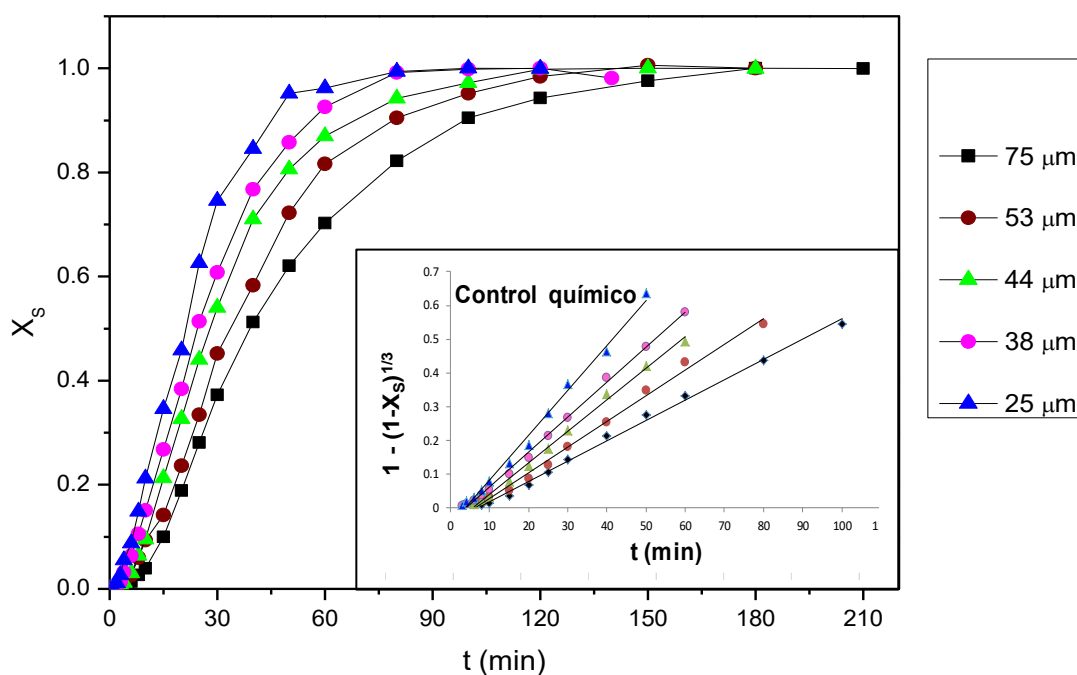


Figura 68. (A) Curvas de descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, efecto tamaño de partícula; (B) Modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_s)^{1/3}$.

6.5 Determinación del orden de reacción.

El orden de reacción se determinó a través del estudio del efecto de la concentración en cada uno de los medios (NaOH y Ca(OH)₂) y mediante la ecuación (21), la cual se obtiene de forma logarítmica como se muestra:

$$\log k_{\text{exp}} = \log b \frac{k_q}{\rho_B r_0} + n \log C_A \quad (22)$$

donde la ec. 22 obedece a la ecuación de la recta, por lo tanto al graficar los valores del logaritmo k_{exp} frente al logaritmo de la concentración C_A ([OH⁻]), se obtiene una línea recta cuya pendiente representa el orden de reacción n .

En los apartados correspondientes al estudio del efecto de la concentración de cada uno de los medios, se presentaron cada una de las curvas de los experimentos de descomposición, así como las líneas obtenidas de la aplicación del modelo de núcleo de crecimiento con control químico y su compilación (NaOH fig. 38 y Ca(OH)₂ fig. 62). Teniendo en cuenta que el agua realiza una auto-disociación (ver ec. 23) y que los productos de esta reacción son iones hidroxilo (OH⁻) e hidronio (H₃O⁺), la concentración de OH⁻ dada por la disociación del NaOH o Ca(OH)₂ debe agregarse a los iones OH⁻ de la disociación del agua, para que la concentración sea correcta. En la determinación de la concentración de OH⁻ se realizó midiendo el pH de la solución de descomposición y la constante de disociación del agua (k_w) a la temperatura de trabajo.



6.5.1 Efecto de la concentración de OH⁻ en el periodo de conversión progresiva.

En base a los resultados experimentales (k_{exp} y pH) correspondientes al efecto de la concentración en medio NaOH y Ca(OH)₂ y a la ec. 21, se elaboraron las tablas 54 y 55 y el gráfico de la figura 69 para el periodo de conversión progresiva, la pendiente correspondiente al medio NaOH presenta un orden de reacción $n=0.89$; lo cual indica que a estas condiciones la velocidad de reacción tiene una

elevada dependencia de la concentración de NaOH. En cambio para el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la pendiente resultante presentan un orden de reacción de $n = 0.48$; indicando una menor dependencia a la concentración del medio de descomposición ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Tabla 54. Dependencia de k_{exp} con la concentración de NaOH en el periodo de conversión progresiva (orden de reacción).

[NaOH] (molL ⁻¹)	k_{exp} (min ⁻¹)	log (k_{exp})	pH	k_w a 30 °C	pOH	[OH ⁻]	log [OH ⁻]
0.03000	0.0739	1.131	12.38	13.836	1.456	0.035	1.456
0.01000	0.0211	1.676	11.83	13.836	2.006	0.010	2.006
0.00660	0.0148	1.830	11.5	13.836	2.336	0.005	2.336
0.00330	0.0080	2.097	11.37	13.836	2.466	0.003	2.466
0.00220	0.0052	2.284	11.22	13.836	2.616	0.002	2.616
0.00110	0.0033	2.481	10.94	13.836	2.896	0.001	2.896
0.00055	0.0027	2.569	10.72	13.836	3.120	7.6×10^{-4}	3.120

Tabla 55. Dependencia de k_{exp} con la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el periodo de conversión progresiva (orden de reacción).

[CaO] (gL ⁻¹)	[Ca(OH) ₂] (molL ⁻¹)	k_{exp} (min ⁻¹)	log (k_{exp})	pH	k_w a 30 °C	pOH	[OH ⁻]	log [OH ⁻]
1.2	0.214	0.0125	1.903	12.54	13.836	1.296	0.051	1.296
1.1	0.196	0.0111	1.955	12.42	13.836	1.416	0.038	1.416
1.0	0.178	0.0085	2.071	12.29	13.836	1.546	0.028	1.546
0.9	0.160	0.0078	2.108	12.18	13.836	1.656	0.022	1.656
0.8	0.143	0.0068	2.167	12.06	13.836	1.776	0.017	1.776
0.7	0.125	0.0062	2.208	11.95	13.836	1.886	0.013	1.886
0.6	0.107	0.0058	2.237	11.83	13.836	2.006	0.010	2.006
0.5	0.089	0.0051	2.292	11.74	13.836	2.096	0.008	2.096

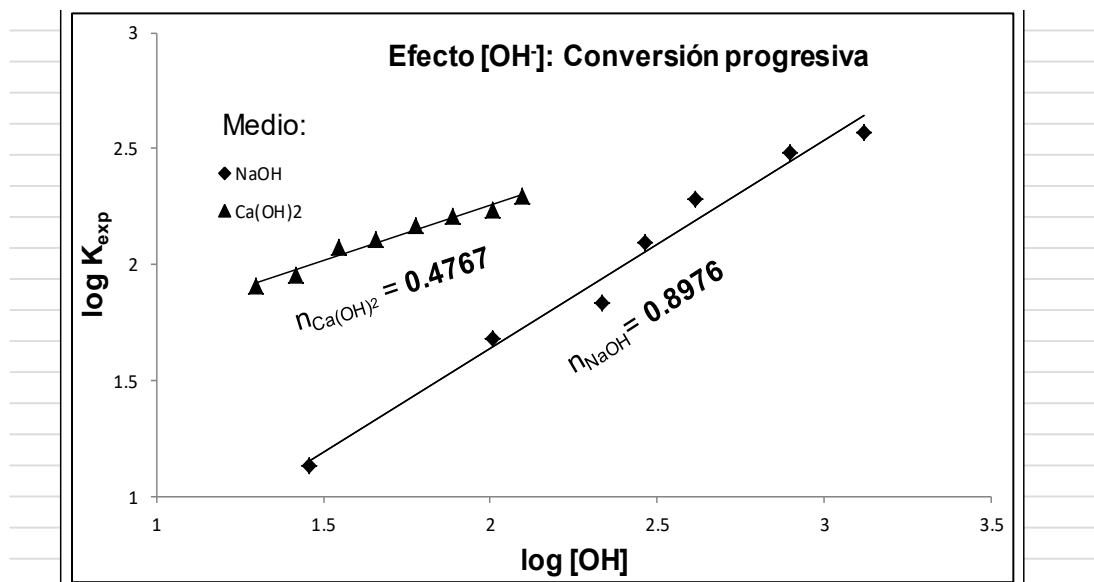


Figura 69. Dependencia de la k_{exp} con la concentración de OH^- para la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y $Ca(OH)_2$.

6.5.2 Efecto de la concentración OH^- en el periodo de inducción.

Se obtuvieron las dependencias de la concentración de OH^- para el periodo de inducción a través de las ecuaciones resultantes de los gráficos de las figuras 31-37 de la descomposición en medio NaOH y las figuras 54-61 de la descomposición en medio $Ca(OH)_2$. Con los datos formulados del tiempo de inducción (θ), se elaboraron las tablas 56 y 57 de cada medio y los gráficos de las figuras 70 y 71.

La figura 70 muestra la relación del tiempo de inducción contra la concentración OH^- ; en la curva correspondiente al medio NaOH, se puede apreciar que el periodo de inducción aumenta conforme la concentración disminuye y por lo contrario este tiende a cero cuando más elevada es la concentración. Para la curva correspondiente al medio $Ca(OH)_2$, el periodo de inducción no es tan pronunciado en comparación con el medio NaOH y se observa que va aumentando gradualmente el periodo de inducción conforme la concentración disminuye, aparentando ser constante.

Para los gráficos de la figura 71, se muestra la dependencia del periodo de inducción contra la concentración de OH⁻, donde 1/θ es proporcional a [OH⁻]^{1.09} en medio NaOH y [OH⁻]^{0.79} en Ca(OH)₂, a diversas concentraciones de OH⁻, pero a concentraciones elevadas el periodo de inducción tiende a cero en medio NaOH.

Tabla 56. Dependencia de θ con la concentración de NaOH en el periodo de inducción.

[NaOH] molL ⁻¹	θ min	1/θ min ⁻¹	log (1/θ)	pH	k _w a 30 °C	pOH	[OH ⁻]	log [OH ⁻]
0.0300	0.589	1.6949	0.2291	12.380	13.836	1.456	0.035	-1.456
0.0100	3.981	0.2511	-0.5999	11.830	13.836	2.006	0.010	-2.006
0.0066	5.567	0.1796	-0.7456	11.500	13.836	2.336	0.005	-2.336
0.0033	10.500	0.0952	-1.0211	11.370	13.836	2.466	0.003	-2.466
0.0022	14.403	0.0694	-1.1584	11.220	13.836	2.616	0.002	-2.616
0.0011	27.666	0.0361	-1.4419	10.940	13.836	2.896	0.001	-2.896
0.00055	40.814	0.0245	-1.6108	10.716	13.836	3.120	7.6X10 ⁻⁴	-3.120

Tabla 57. Dependencia de θ con la concentración de Ca(OH)₂ en el periodo de inducción.

[CaO] gL ⁻¹	[Ca(OH) ₂] (molL ⁻¹)	θ min	1/θ min ⁻¹	log (1/θ)	pH	k _w a 30 °C	pOH	[OH ⁻]	log [OH ⁻]
1.2	0.214	0.896	1.1160	0.0476	12.54	13.836	1.296	0.051	-1.296
1.1	0.196	0.954	1.0471	0.0200	12.42	13.836	1.416	0.038	-1.416
1	0.178	1.211	0.8252	-0.0834	12.29	13.836	1.546	0.028	-1.546
0.9	0.160	1.500	0.6666	-0.1760	12.18	13.836	1.656	0.022	-1.656
0.8	0.143	2.058	0.4857	-0.3136	12.06	13.836	1.776	0.017	-1.776
0.7	0.125	2.451	0.4078	-0.3894	11.95	13.836	1.886	0.013	-1.886
0.6	0.107	2.982	0.3352	-0.4746	11.83	13.836	2.006	0.010	-2.006
0.5	0.089	3.450	0.2897	-0.5379	11.74	13.836	2.096	0.008	-2.096

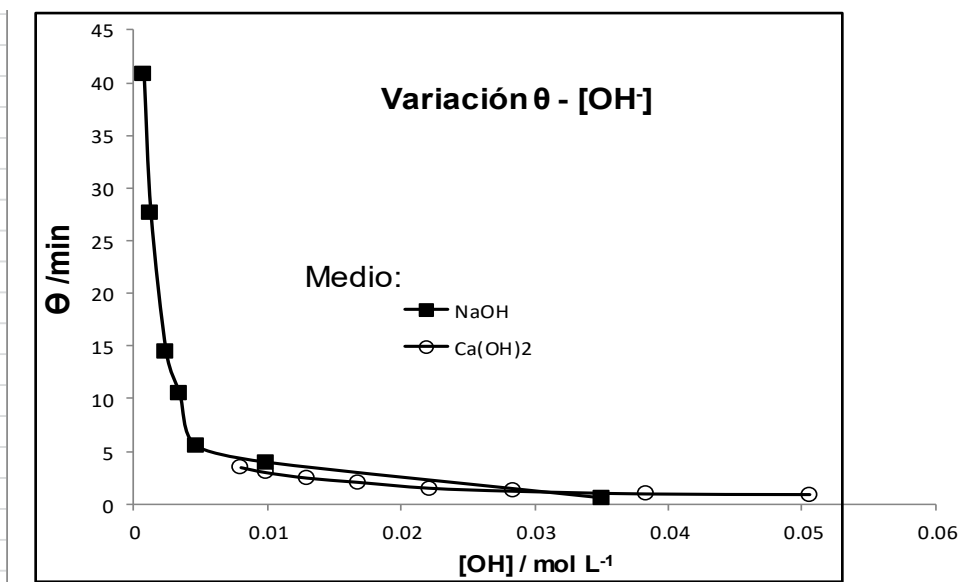


Figura 70. Relación del tiempo de inducción θ con respecto a la $[\text{OH}^-]$, para la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH.

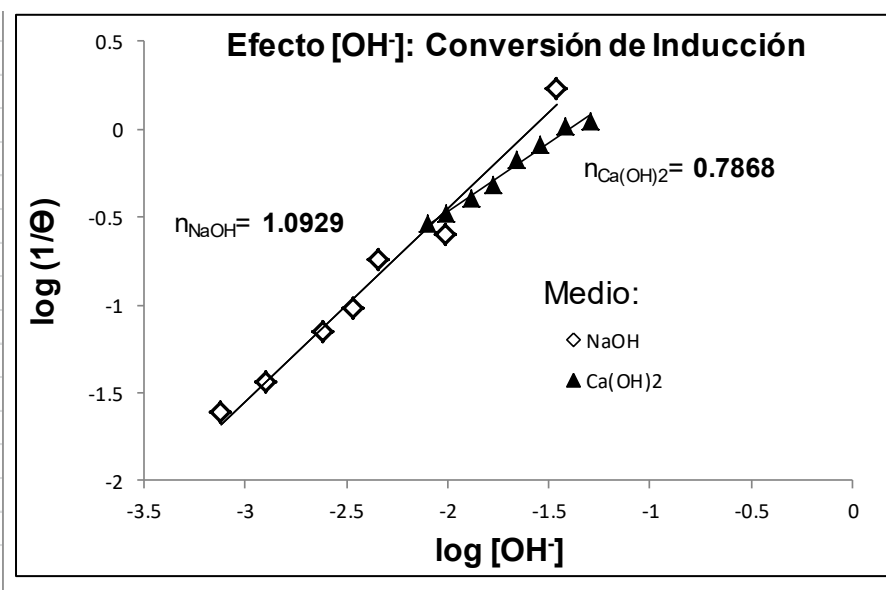


Figura 71. Descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dependencia del periodo de inducción con $[\text{OH}^-]$; $1/\theta \approx [\text{OH}^-]^{1.09}$ en medio NaOH, $[\text{OH}^-]$; $1/\theta \approx [\text{OH}^-]^{0.79}$ en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

6.6 Energía de activación.

La dependencia de la temperatura con la constante experimental (k_{exp}) viene dada mediante la ecuación Arrhenius (ec. 6), pero se debe tener en cuenta la variación del pH en función de la temperatura, debido a que la k_w varía con la temperatura. Por consiguiente la concentración de OH^- se modifica para una sola concentración nominal de NaOH ó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y por lo tanto k_{exp} resulta independiente de la concentración de OH^- , que de acuerdo a la ecuación 19 queda de la siguiente manera:

$$k_{\text{exp}}^* = \frac{k_{\text{exp}}}{[\text{OH}]^n} = b \frac{k_q}{\rho r_0} \quad (24)$$

donde n es el orden de reacción previamente determinado en cada uno de los medios (NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$), volviendo a sustituir en la ecuación 6 se obtiene:

$$\frac{k_{\text{exp}}}{[\text{OH}]^n} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (25)$$

empleando logaritmos neperianos se obtiene que:

$$\ln \frac{k_{\text{exp}}}{[\text{OH}]^n} = \ln k_0 - \left[\left(\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (26)$$

Se determinó la energía de activación con los datos experimentales del estudio del efecto temperatura, a través de la gráfica del logaritmo de k_{exp} frente a $\frac{1}{T}$, lo cual de acuerdo a la ecuación 26 se obtiene una línea recta de pendiente $-\frac{E_a}{R}$, permitiendo determinar la energía de activación. Del apartado correspondiente al efecto temperatura, donde se presentaron las curvas de descomposición elaboradas con los resultados de conversión/tiempo y las líneas de tendencia de la aplicación de la ecuación del modelo de núcleo decreciente con control químico, figuras 22-29 y 45-52 de cada medio.

6.6.1 Efecto de la Temperatura en el periodo de conversión progresiva.

Los datos resultantes de los experimentos correspondientes al efecto temperatura (k_{exp}) y los cálculos para determinar la energía de activación de cada medio NaOH y $Ca(OH)_2$ se presentan en las tabla 58 y 59 respectivamente. Con estos valores y la ecuación 26 se elaboró los gráficos de Arrhenius para cada medio presente en la figura 43, obteniendo una pendiente de valor de -11.05 para NaOH y -8.55 para $Ca(OH)_2$, los cuales corresponde a $\frac{E_a}{R}$. Y si el valor de $R=0.008314 \text{ kJ mol}^{-1}$ por lo tanto el valor de la energía de activación resulta de $E_a=91.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ en NaOH y de $E_a = 71.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $Ca(OH)_2$, indicando que el proceso de descomposición de la jarosita de talio en ambos medios está controlado mediante la reacción química.

Tabla 58. Dependencia de k_{exp} con la temperatura en el periodo de conversión, medio NaOH.

k_{exp} (min^{-1})	$\ln(k_{exp})$	T (K)	$1000/T(\text{K}^{-1})$	pH	k_w	pOH	[OH ⁻]	$\ln(k_{exp}/[\text{OH}^-]^n)$
0.0120	-4.423	293	3.413	12.33	14.163	1.833	0.015	-0.705
0.0144	-4.241	298	3.356	12.04	13.995	1.955	0.011	-0.275
0.0211	-3.858	303	3.300	11.83	13.836	2.006	0.010	0.210
0.0313	-3.464	308	3.247	11.57	13.685	2.115	0.008	0.825
0.0378	-3.275	313	3.195	11.31	13.542	2.232	0.006	1.251
0.0481	-3.034	318	3.145	10.92	13.405	2.485	0.003	2.005
0.0623	-2.776	323	3.096	10.59	13.275	2.685	0.002	2.670
0.1131	-2.179	333	3.003	10.23	13.152	2.922	0.001	3.747

Tabla 59. Dependencia de k_{exp} con la temperatura en el periodo de conversión, medio $Ca(OH)_2$.

k_{exp} (min^{-1})	$\ln(k_{exp})$	T (K)	$1000/T(\text{K}^{-1})$	pH	k_w	pOH	[OH ⁻]	$\ln(k_{exp}/[\text{OH}^-]^n)$
0.0044	-5.426	293	3.413	12.66	14.163	1.503	0.03140	-2.378
0.0062	-5.083	298	3.356	12.49	13.995	1.505	0.03126	-2.031
0.0092	-4.689	303	3.300	12.33	13.836	1.506	0.03118	-1.634
0.0151	-4.193	308	3.247	12.19	13.685	1.495	0.03198	-1.161
0.0267	-3.623	313	3.195	12.11	13.542	1.432	0.03698	-0.719
0.0447	-3.108	318	3.145	12.06	13.405	1.345	0.04518	-0.380
0.0708	-2.648	323	3.096	11.86	13.275	1.415	0.03845	0.221
0.1461	-1.923	333	3.003	11.65	13.152	1.502	0.03147	1.123

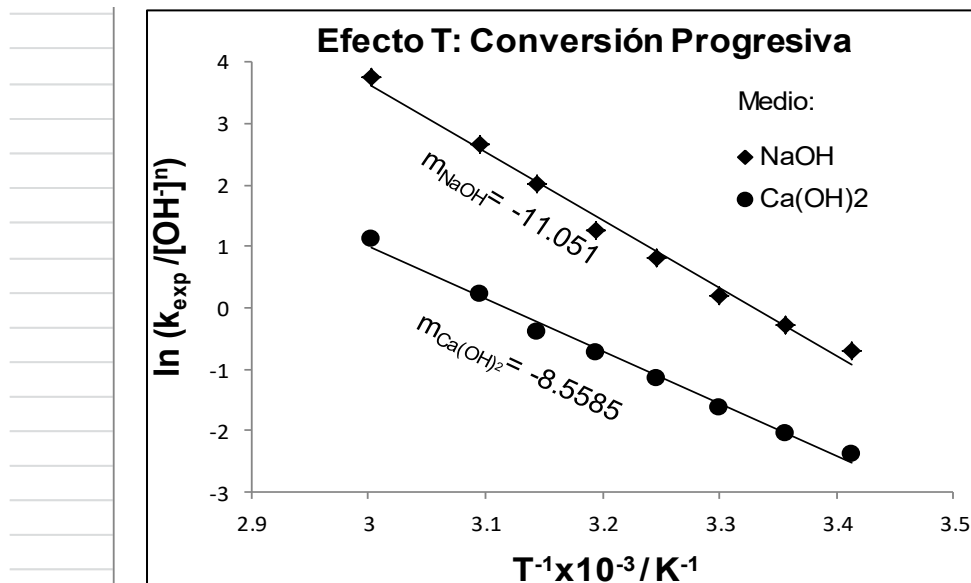


Figura 72. Dependencia de la k_{exp} con la temperatura $E_a = 91.878 \text{ kJ mol}^{-1}$ en medio NaOH y $E_a = 71.145 \text{ kJ mol}^{-1}$ en medio Ca(OH)_2 .

Ea perioro de
 $y = -11.051X + 36.$
 $m = -11.051$

entonces

Extrapolando la línea de regresión con el eje de las ordenadas ($\ln \frac{k_{\text{exp}}}{[\text{OH}]^n}$) obtenemos el valor de $\ln k_0 = 36.792$, aplicando antilogaritmos obtenemos el valor de $k_0 = 9.518 \times 10^{15}$ para la descomposición en medio NaOH, que es el valor de la constante o factor pre-exponencial de Arrhenius en la ecuación 25. Del mismo modo para el medio Ca(OH)_2 se obtiene que el de $\ln k_0 = 26.682$, por lo tanto el valor de $k_0 = 3.871 \times 10^{11}$. Cabe mencionar que k_0 representa el número de choques efectivos entre las moléculas del reactivo de acuerdo a la teoría cinética de los gases.

6.6.2 Efecto de la Temperatura en el periodo de inducción.

En las tablas 60 y 61 se presentan los datos obtenidos del tiempo de inducción (θ) de cada uno de los experimentos correspondientes al efecto temperatura del medio NaOH y Ca(OH)_2 respectivamente; con los que se elaboraron los gráficos de las figuras 73 y 74. La relación del periodo de inducción frente a la temperatura de la figura 73; se observa en ambos gráficos que el periodo de inducción va disminuyendo conforme la temperatura aumenta, inclusive llegan a presentar un comportamiento muy similar a partir de los $35 \text{ }^\circ\text{C}$ en adelante, tendiendo a un tiempo de inducción de cero.

Para la gráfica de la figura 74 de la dependencia del periodo de inducción frente a la temperatura, es decir, $\ln \frac{1}{\theta}$ vs $\frac{1}{T}$, se obtiene un valor de $E_a = 101.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $k_0 = 9.908 \times 10^{16}$ de la constante de Arrhenius en medio NaOH y un valor de $E_a = 79.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $k_0 = 1.35 \times 10^{13}$ de la constante de Arrhenius para el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De acuerdo a los valores presentados con respecto a la energía de activación, se demuestra que la dependencia energética es mayor la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH que en el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabla 60. Dependencia del tiempo de inducción (θ) con la temperatura, medio NaOH.

T (°C)	θ min	$1/\theta \text{ min}^{-1}$	$\ln (1/\theta)$	T (K)	$1000/T(\text{K}^{-1})$
20	9.691	0.103	-2.271	293	3.412
25	5.909	0.169	-1.777	298	3.355
30	3.881	0.257	-1.356	303	3.300
35	2.284	0.438	-0.826	308	3.246
40	1.531	0.653	-0.426	313	3.194
45	0.490	2.038	0.712	318	3.144
50	0.215	4.649	1.537	323	3.095
60	0.075	13.306	2.588	333	3.003

Tabla 61. Dependencia del tiempo de inducción (θ) con la temperatura, medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

T (°C)	θ min	$1/\theta \text{ min}^{-1}$	$\ln (1/\theta)$	T (K)	$1000/T(\text{K}^{-1})$
20	14.545	0.069	-2.677	293	3.412
25	7.064	0.141	-1.955	298	3.355
30	2.782	0.359	-1.023	303	3.300
35	1.827	0.547	-0.603	308	3.246
40	1.116	0.896	-0.110	313	3.194
45	0.892	1.120	0.113	318	3.144
50	0.457	2.185	0.782	323	3.095
60	0.286	3.495	1.251	333	3.003

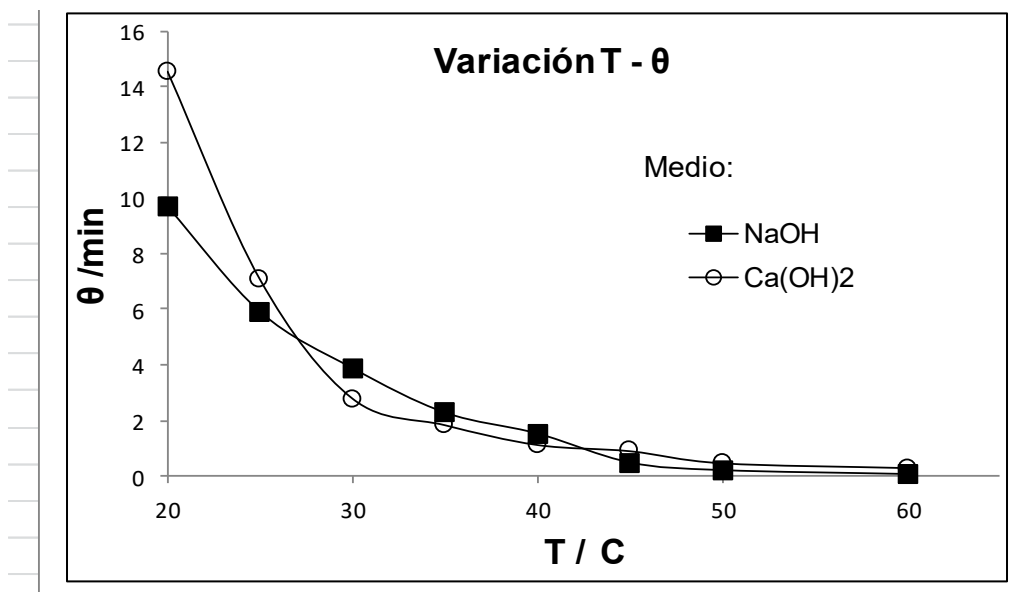


Figura 73. Relación del tiempo de inducción θ con respecto a la temperatura en la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y Ca(OH)₂.

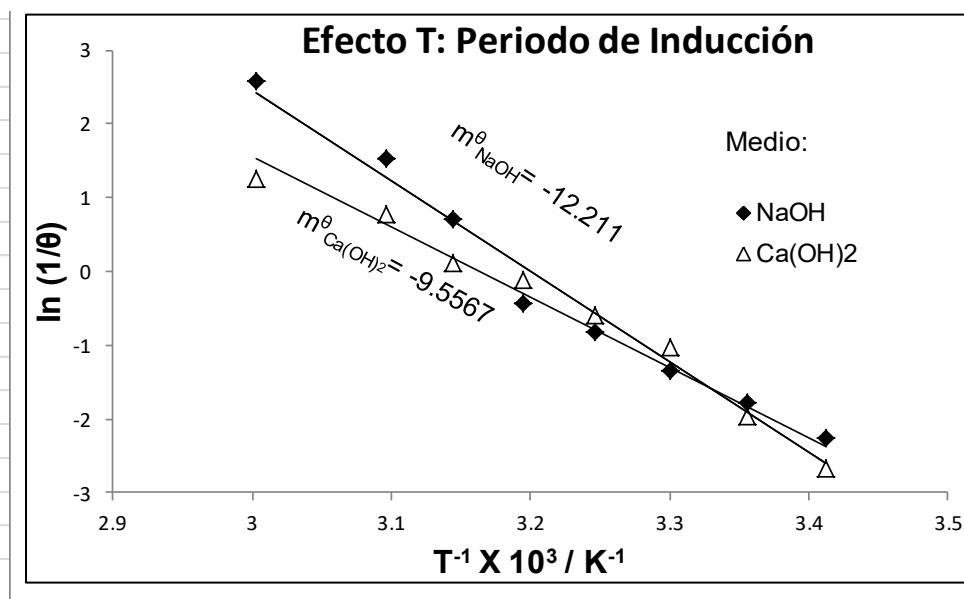


Figura 74. Dependencia del tiempo de inducción θ con la temperatura, $E_a = 101.5223 \text{ kJ mol}^{-1}$, en medio NaOH y $E_a = 79.4544 \text{ kJ mol}^{-1}$ en medio Ca(OH)₂.

6.7 Dependencia del tamaño de partícula: periodo de conversión-inducción.

Una representación de las constantes experimentales resultantes de la concentración y temperatura, frente al inverso del radio de las partículas debe ser lineal pasando por el origen, como se indica en la ecuación 21. En las figuras 44 y 68 se presentan todas las curvas de descomposición de conversión contra tiempo para todos experimentos realizados en medio NaOH y Ca(OH)₂. Para el estudio del efecto tamaño de partícula y las líneas obtenidas después de aplicar la ecuación del modelo de núcleo decreciente con control químico, los datos resultantes se presentan en las tablas 62 y 63. En la figura 75 se muestran la dependencia de k_{exp} con respecto al diámetro inicial de la partícula d_0 ; de la que se desprende la constante experimental que es inversamente proporcional al diámetro de la partícula ($k_{exp} \propto \frac{1}{d_0}$), indicando que la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH es adecuada con el modelo de núcleo decreciente con control químico, en cambio en la figura 76 se puede apreciar que el periodo de inducción casi no depende del tamaño de partícula.

Tabla 62. Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH (periodo de conversión progresiva e inducción).

Malla	d_0 (μm)	k_{exp}	θ (min)	$1 / d_0 \times 10^2$	$k_{exp} \times 10^2$
200	75	0.0121	3.967	1.3333	1.21
270	53	0.0150	3.700	1.8867	1.50
325	44	0.0181	3.608	2.2727	1.81
400	38	0.0211	3.360	2.6315	2.11
500	25	0.0263	3.308	4.0000	2.63

Tabla 63. Dependencia del tamaño de partícula en la descomposición de la jarosita de talio en medio Ca(OH)₂ (periodo de conversión progresiva e inducción).

# Malla	d_0 (μm)	k_{exp}	θ (min)	$1 / d_0 \times 10^2$	$k_{exp} \times 10^2$
200	75	0.0060	7.150	1.3333	0.6
270	53	0.0076	6.487	1.8867	0.76
325	44	0.0094	5.883	2.2727	0.94
400	38	0.0104	4.038	2.6315	1.04
500	25	0.0133	3.827	4.0000	1.33

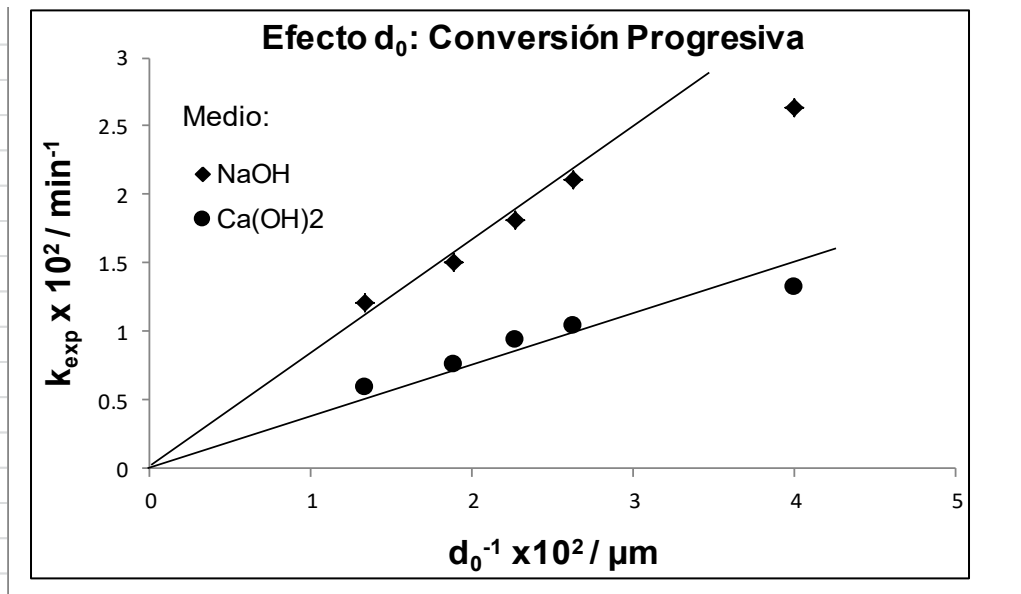


Figura 75. Dependencia de la k_{exp} con el tamaño de partícula ($k_{exp} \propto 1/d_0$).

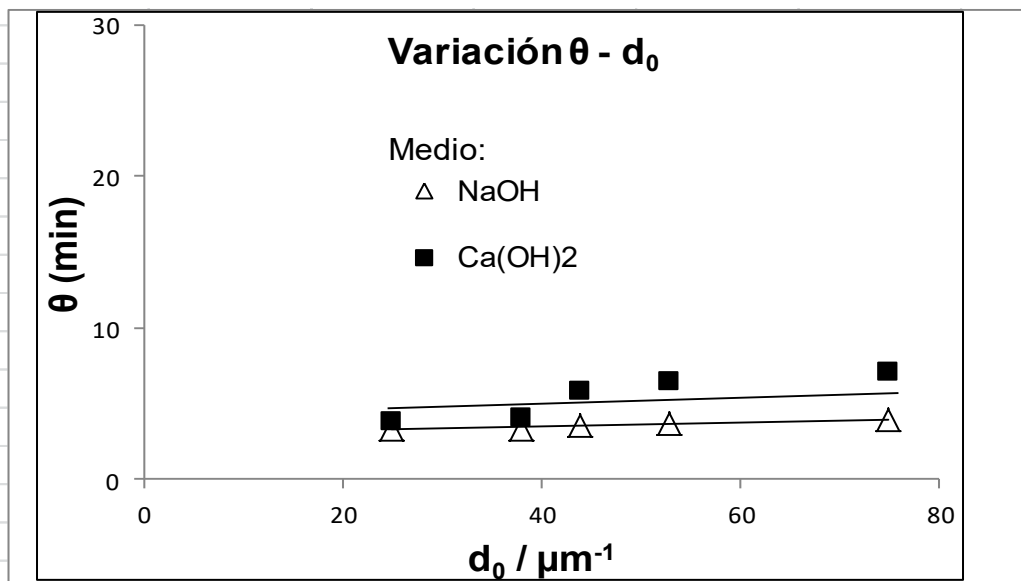


Figura 76. Dependencia del tiempo de inducción (θ) con el tamaño de la partícula en la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y Ca(OH)₂.

6.8 Expresiones Cinéticas.

De acuerdo a los resultados de la energía de activación determinado en cada medio de reacción (NaOH y Ca(OH)₂), resultan bastante superior al límite establecido para un control por la reacción química (40 kJ mol⁻¹), k_{exp} es inversamente proporcional al diámetro inicial de la partícula ($k_{exp} \propto 1/d_0$); de tendencia lineal pasando por el origen (figura 75). Estos resultados junto con los análisis de MEB-EDS (NaOH; figuras 10, 11 y 12 y Ca(OH)₂; figuras 13, 14 y 15), comprueban que el modelo de núcleo decreciente con control químico es el que describe satisfactoriamente el proceso de descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y Ca(OH)₂.

En las tablas 64 y 65 se simplifican los parámetros cinéticos determinados y con la ecuación 27 se establecen las expresiones cinéticas para cada una de las etapas del proceso de la reacción de descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y Ca(OH)₂ (periodo de inducción, periodo de conversión progresiva).

Para nuestro caso tenemos que:

$$r_{desc} = \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right] = \left(V_m \frac{k_0}{r_0} \right) e^{\frac{E_a}{RT}} [OH]^{nt} \quad (27)$$

donde:

r_{desc} = velocidad de descomposición de la jarosita de talio.

r_0 = radio inicial de la partícula (cm)

V_m = volumen molar 187.27 cm³ mol⁻¹

X = cantidad de sustancia que ha reaccionado, fracción de azufre.

k_0 = factor de frecuencia o pre-exponencial de Arrhenius

E_a = Energía de activación

R = constante de los gases 8.314 JK⁻¹ mol⁻¹

T = temperatura (K)

$[OH^-]$ = concentración de reactivo (mol L⁻¹)

n = orden de reacción

t = tiempo (min)

Tabla 64. Parámetros cinéticos calculados en la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH:

Parámetros Cinéticos	NaOH	
	Inducción	Conversión progresiva
$E_a / J mol^{-1}$	101.5223	91.878
n	1.09	0.8976
$V_m k_0/r_0$	9.409×10^{16}	9.518×10^{15}

Tabla 65. Parámetros cinéticos calculados en la descomposición de la jarosita de talio en medio $Ca(OH)_2$:

Parámetros Cinéticos	$Ca(OH)_2$	
	Inducción	Conversión progresiva
$E_a / J mol^{-1}$	79.4544	71.145
n	0.7868	0.4767
$V_m k_0/r_0$	1.3558×10^{13}	3.871×10^{11}

Con los resultados presentes en las tablas pertenecientes al periodo de inducción en medio NaOH, la expresión cinética resultante queda de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{(r_0 V_m)} * 9.409 \times 10^{16} * e^{-\frac{101.5223}{RT}} * [OH^-]^{1.09} \quad (28)$$

así mismo para $Ca(OH)_2$ resulta:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{(r_0 V_m)} * 1.356 \times 10^{13} * e^{-\frac{79.454}{RT}} * [OH^-]^{0.79} \quad (29)$$

Para la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH durante el periodo de conversión progresiva la expresión cinética resultante es:

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = 9.518 \times 10^{15} * e^{-\frac{91.878}{RT}} * [OH^-]^{0.898} \quad (30)$$

de igual forma la descomposición de la jarosita de talio en medio $Ca(OH)_2$ durante el periodo de conversión progresiva la expresión cinética resultante es:

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = 3.871 \times 10^{11} * e^{-\frac{71.145}{RT}} * [OH^-]^{0.477} \quad (31)$$

6.8.1 Modelado cinético.

Para el modelado cinético se elaboraron las tablas 66 y 67 correspondiente a cada medio (NaOH y Ca(OH)₂ respectivamente), de cada uno de los experimentos realizados en el estudio cinético es decir efecto temperatura, concentración y tamaño de partícula, con sus datos resultantes como son; el tiempo de inducción θ , la constante experimental de velocidad k_{exp} y la concentración [OH⁻], de acuerdo a las condiciones propuestas en este trabajo

Utilizando las ecuaciones 28 y 29 correspondientes al periodo de inducción de cada medio, se determinan los logaritmos base 10 del tiempo de inducción ($\log \theta_{cal}$) y mediante datos experimentales del periodo de inducción presentes en las tablas mencionadas en el párrafo anterior se obtienen sus logaritmos ($\log \theta_{exp}$). Con estos valores se elaboraron los gráficos de las figura 77 y 78, donde se puede observar que los puntos satisfacen la ecuación generada para el periodo de inducción, tanto para el medio NaOH como para Ca(OH)₂.

Tabla 66. Datos y resultados de la cinética de descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH.

Efecto	pH	[OH ⁻] / mol L ⁻¹	T / K	d ₀ / μm	Agitación / min ⁻¹	θ / min	k _{exp} / min ⁻¹
[NaOH]	12.38	0.03	303	38	650	0.589	0.0739
	11.83	0.01	303	38	650	3.981	0.0211
	11.5	0.0066	303	38	650	5.567	0.0148
	11.37	0.0033	303	38	650	10.500	0.0080
	11.22	0.0022	303	38	650	14.403	0.0052
	10.94	0.0011	303	38	650	27.666	0.0033
	10.72	0.00055	303	38	650	40.814	0.0027
T	12.33	0.01	293	38	650	9.691	0.0120
	12.04	0.01	298	38	650	5.909	0.0144
	11.57	0.01	308	38	650	2.284	0.0313
	11.31	0.01	313	38	650	1.531	0.0378
	10.92	0.01	318	38	650	0.490	0.0481
	10.59	0.01	323	38	650	0.215	0.0623
	10.23	0.01	333	38	650	0.075	0.1131
d ₀	11.84	0.01	303	75	650	3.966	0.0121
	11.83	0.01	303	53	650	3.700	0.0150
	11.85	0.01	303	44	650	3.607	0.0181
	11.83	0.01	303	25	650	3.307	0.0263

Tabla 67. Datos y resultados de la cinética de descomposición de la jarosita de talio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Efecto	pH	$[\text{OH}^-] / \text{mol L}^{-1}$	T / K	$d_0 / \mu\text{m}$	Agitación / min^{-1}	θ / min	$k_{\text{exp}} / \text{min}^{-1}$
[Ca(OH) ₂]	12.54	0.214	303	38	650	0.896	0.0125
	12.42	0.196	303	38	650	0.954	0.0111
	12.29	0.178	303	38	650	1.211	0.0085
	12.18	0.16	303	38	650	1.500	0.0078
	12.06	0.143	303	38	650	2.058	0.0068
	11.95	0.125	303	38	650	2.451	0.0062
	11.83	0.107	303	38	650	2.982	0.0058
	11.74	0.089	303	38	650	3.450	0.0051
T	12.66	0.178	293	38	650	14.545	0.0044
	12.49	0.178	298	38	650	7.064	0.0062
	12.19	0.178	308	38	650	1.827	0.0151
	12.11	0.178	313	38	650	1.116	0.0267
	12.06	0.178	318	38	650	0.892	0.0447
	11.86	0.178	323	38	650	0.457	0.0708
	11.65	0.178	333	38	650	0.286	0.1461
d_0	12.29	0.178	303	75	650	7.150	0.006
	12.27	0.178	303	53	650	6.486	0.0076
	12.27	0.178	303	44	650	5.882	0.0094
	12.28	0.178	303	25	650	3.827	0.0133

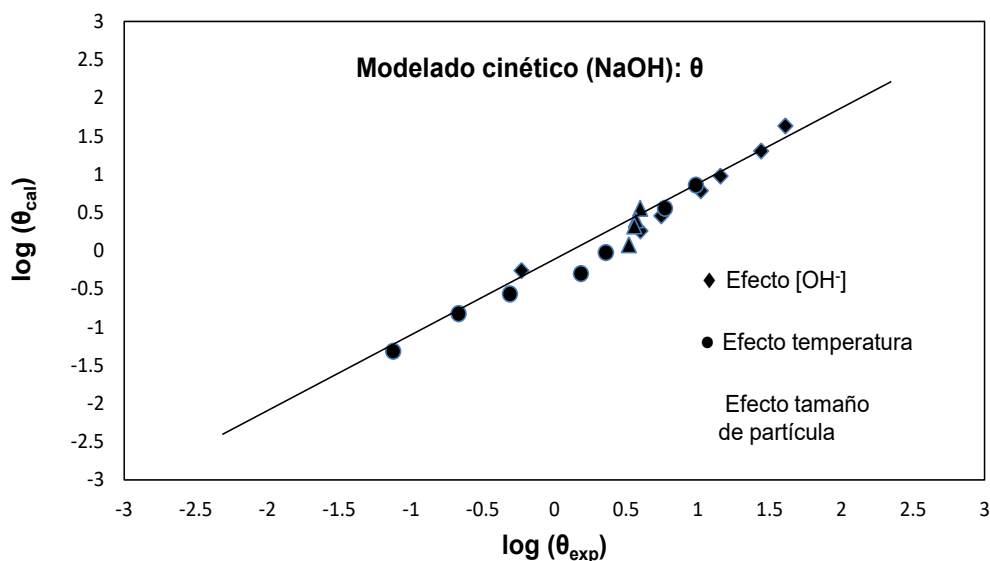


Figura 77. Comparación entre datos calculados y datos experimentales para el periodo de inducción (θ), en la reacción de descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH.

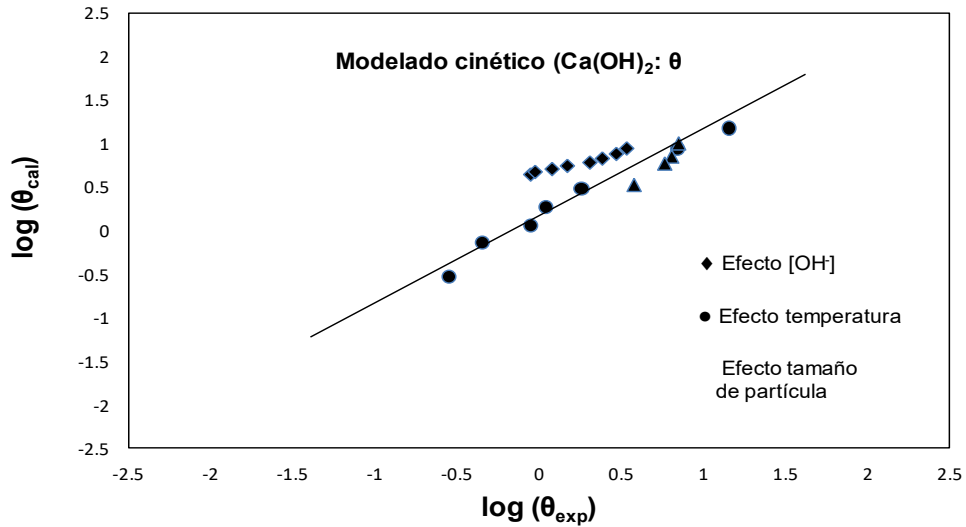


Figura 78. Comparación entre datos calculados y experimentales para el periodo de inducción (θ), en la reacción de descomposición de la jarosita de talio en medio Ca(OH)_2 .

En las figuras 79 y 80 se presentan los gráficos de los $\log k_{cal}$ (calculadas mediante las ecuaciones 30 y 31) contra los $\log k_{exp}$ (valores experimentales presentes en las tablas 66 y 67), correspondientes al periodo de conversión progresiva de cada medio estudiados, donde también se observa que los puntos se ajustan adecuadamente a la ecuación para los medios NaOH y Ca(OH)_2 .

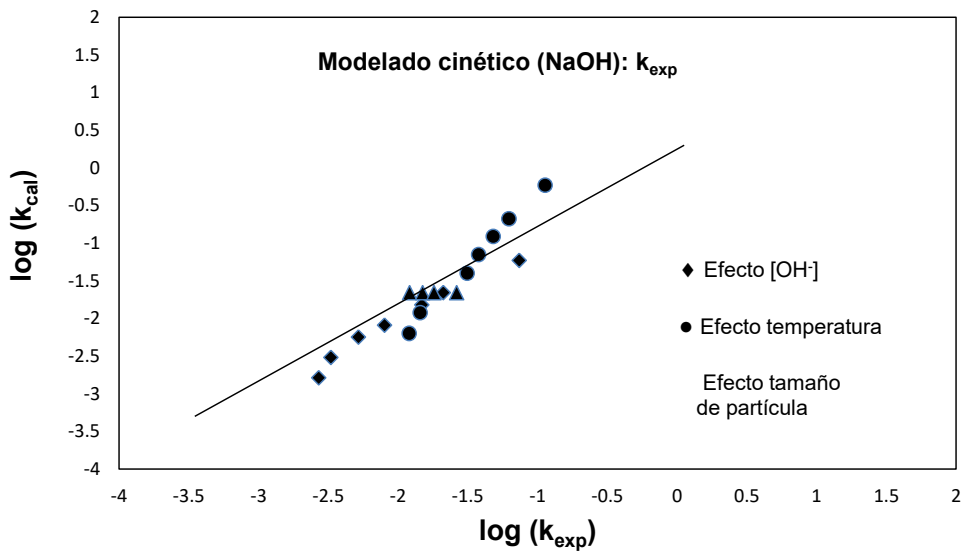


Figura 79. Comparación entre datos calculados y datos experimentales para la k_{exp} , en el periodo de conversión progresiva de la descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH.

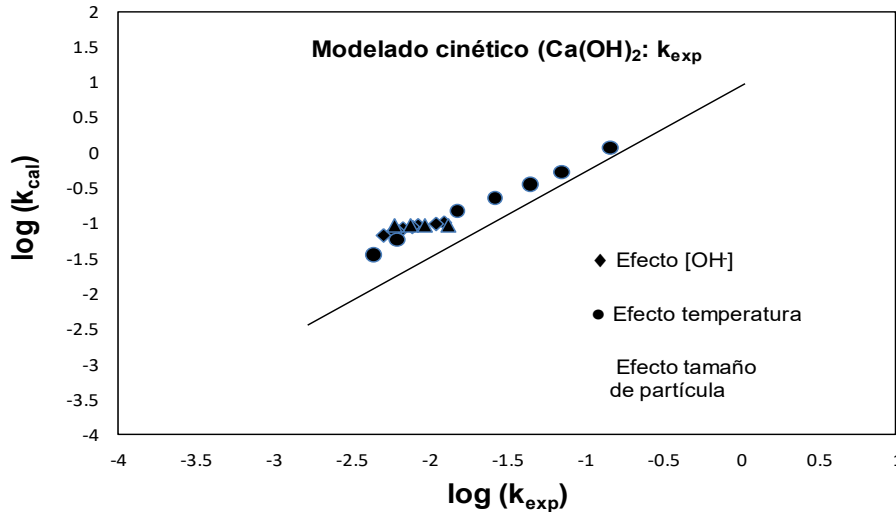


Figura 80. Comparación entre datos calculados y datos experimentales para la k_{exp} , en el periodo de conversión progresiva de la descomposición de la jarosita de talio en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Sabiendo que el tiempo necesario en la descomposición total del compuesto sintetizado en cualquiera de los medios estudiados es la suma de las etapas cinéticas independientes, es decir el periodo de inducción más el periodo de conversión progresiva. Por lo tanto podemos englobar mediante una nueva ecuación general, que determine el tiempo necesario para que se lleve a cabo la reacción de descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$t_{\text{NaOH}} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\left(\frac{r_0}{V_m}\right)} * 9.409 \times 10^{16} * e^{-\frac{101.522}{RT}} * [\text{OH}^-]^{1.09}\right)} + \frac{1 - (1-X)^{\frac{1}{3}}}{\left(9.518 \times 10^{15} * e^{-\frac{91.878}{RT}} * [\text{OH}^-]^{0.898}\right)} \quad (32)$$

$$t_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\left(\frac{r_0}{V_m}\right)} * 1.356 \times 10^{13} * e^{-\frac{79.454}{RT}} * [\text{OH}^-]^{0.79}\right)} + \frac{1 - (1-X)^{\frac{1}{3}}}{\left(3.875 \times 10^{11} * e^{-\frac{71.145}{RT}} * [\text{OH}^-]^{0.477}\right)} \quad (33)$$

De manera gráfica podemos evaluar el tiempo de reacción necesario para obtener una conversión $X = 0.75$, mediante la evaluación de las ecuaciones 32 y 33 contra los datos obtenidos experimentalmente. Como se observa en los gráficos de las figura 81 y 82, los datos en ambos medios de reacción satisfacen las ecuaciones y por lo tanto el proceso de descomposición de la jarosita de talio

en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ya que no se aprecian diferencias considerables entre los datos experimentales con los calculados. Estas expresiones obtenidas resultan ser muy similares con otras expresiones de descomposición de compuestos de jarositas y beudantita sintéticos, en los mismos medios alcalinos obtenidas en estudios previos (68, 71, 76, 81, 83, 91, 92).

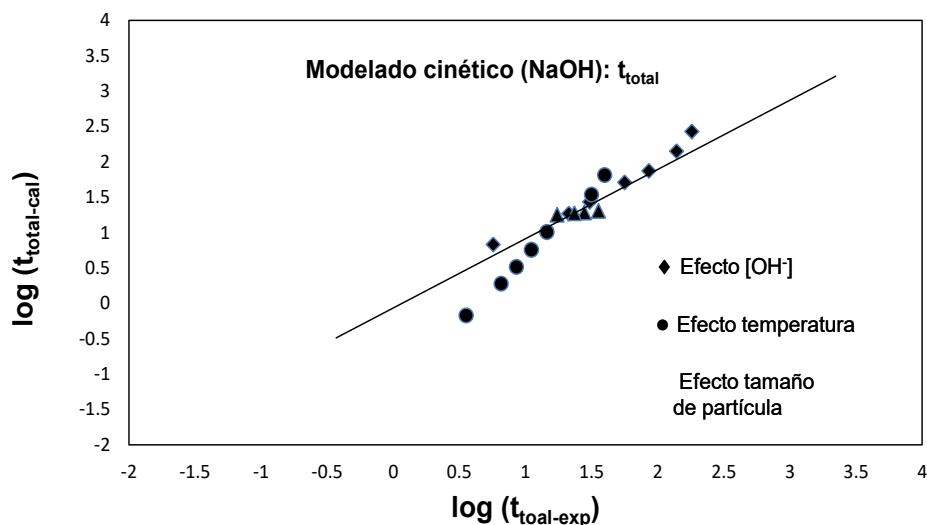


Figura 81. Gráfica del tiempo necesario para $X= 0.75$ (calculado contra experimental), en la descomposición en medio NaOH de la jarosita de talio, modelado cinético.

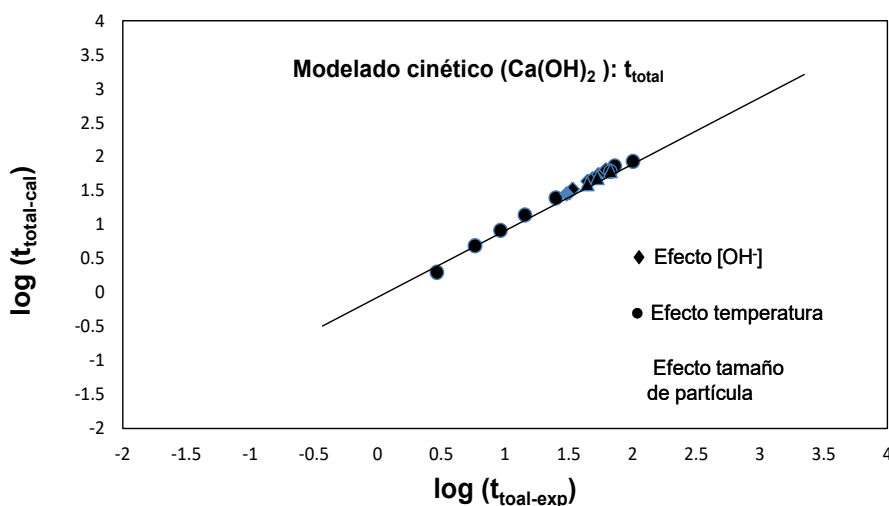


Figura 82. Gráfica del tiempo necesario para $X= 0.75$ (calculado contra experimental), en la descomposición en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la jarosita de talio, modelado cinético.

7 CONCLUSIONES

- ⇒ Se establecieron las variables experimentales y reactivos, en la formación de la síntesis de la jarosita de talio, las cuales fueron las siguientes: 0.25 mol L⁻¹ Fe₂(SO₄)₃, 0.032 mol L⁻¹ Tl₂SO₄, 94°C, 600 min⁻¹ y 24 h.
- ⇒ Se determinó la fórmula de la jarosita de talio sintética mediante la caracterización por técnicas analíticas, difracción de rayos X, espectrometría de plasma de inducción acoplado. La fórmula aproximada de la jarosita de talio sintética es la siguiente:



Con una densidad resultante de **3.56 g/cm³**.

- ⇒ El compuesto (jarosita de talio sintética), es conformado por polvos sólidos con partículas de forma semiesférica, constituida por cristales de tipo romboédrico, con textura dendrítica de acuerdo a los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido y de un tamaño mayoritario de 38-44 μm.
- ⇒ El estudio de la naturaleza de la reacción de la descomposición de la jarosita de talio se realizó en medio NaOH y Ca(OH)₂, se llevó a cabo mediante el monitoreo de los iones azufre y talio que se liberan hacia la solución. Los resultados nos indican que la descomposición de la jarosita de talio en ambos medios presentan un periodo inducción, un periodo de conversión progresiva y una zona de estabilidad. Durante el periodo de inducción no hay liberación de iones azufre y talio hacia la solución y tampoco formación de subproductos sólidos de acuerdo a los resultados de DRX. El periodo de conversión progresiva es evidenciado por la liberación de los iones azufre y talio hacia la solución de forma paulatina y la formación de sólidos amorfos (no presenta nuevas fases cristalinas), de acuerdo a los resultados de DRX. Posteriormente la zona de estabilidad nos indica que la reacción de descomposición ha terminado, al no haber

cambios en la concentración de iones azufre y talio en la solución, solamente la presencia de sólidos.

- ⇒ Se determinó la etapa controlante que gobierna la velocidad de la reacción a través de la presencia de los iones azufre en la solución de acuerdo a los resultados obtenidos por ICP, en la descomposición alcalina de jarosita de talio. A través de los modelos cinéticos de control químico y control difusivo, se determinaron los valores del coeficiente de correlación lineal resultando de 0.98 y 0.95 para el NaOH y para $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 0.99 y 0.96 respectivamente a cada control, indicando que para el modelo de núcleo decreciente de acuerdo a la caracterización, el proceso de descomposición de la jarosita de talio en ambos medios, la velocidad de la reacción después del periodo de inducción, está determinada por la etapa de control químico, consistentes con los resultados experimentales llevados a cabo en el estudio cinético correspondiente al efecto temperatura; donde se obtuvo $E_{a(\text{NaOH})} = 91.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{a(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = 71.1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ⇒ Se llevó a cabo el estudio cinético a través del efecto temperatura, concentración y tamaño de partícula, para evaluar el efecto que tienen sobre la velocidad de reacción de la jarosita de talio. De acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio cinético en medio NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, los datos se ajustan bien a la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico en cada efecto. Los resultados obtenidos de las constantes de velocidad de reacción k_{exp} de cada uno de los gráficos presentados, indican en ambos medios que la velocidad de reacción aumenta conforme la concentración de OH^- o la temperatura incrementa; así mismo reduciendo el tiempo de inducción θ o viceversa. En cambio en el efecto tamaño de partícula los resultados muestran que el tiempo de inducción es casi el mismo así como las constantes de velocidad de reacción.
- ⇒ Con respecto a los resultados de la descomposición de la jarosita de talio del estudio de la concentración, se obtuvo un orden de reacción en el

periodo de conversión progresiva de $n = 0.89$ para NaOH y $n = 0.4$ para $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y para el periodo de inducción en ambos casos el orden de reacción aumento ($n_{\text{NaOH}} = 1.0929$ y $n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 0.7868$), indicando que existe mayor dependencia en éste periodo, siendo mucho mayor en NaOH, inclusive a concentraciones muy bajas y el periodo de inducción tendería a cero en ambos medios si las concentraciones fueran mayores a las estudiadas.

- ⇒ Los valores de energía de activación calculados en ambos medios de reacción son; para el periodo de conversión progresiva es de $91.878 \text{ kJ mol}^{-1}$ en NaOH y $71.145 \text{ kJ mol}^{-1}$ en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y para el periodo de inducción de $101.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ en NaOH y 79.4 kJ mol^{-1} en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De acuerdo a la elevada dependencia hacia el medio de reacción y a la elevada energía de activación tanto en el periodo de inducción como de conversión progresiva en ambos medios de reacción, indica que para inicie la reacción de descomposición son necesarias elevadas concentraciones de OH^- y temperatura, en cambio si estos parámetros son bajos, se lleva cinéticamente más lenta con tiempos de inducción muy amplios.
- ⇒ De acuerdo a los datos resultantes en orden de reacción, energía de activación y la mínima dependencia del tamaño de partícula; se determinaron las expresiones cinéticas de cada etapa del proceso de descomposición en cada uno de los medios de reacción. Para el periodo de inducción en medio NaOH la ec. 28 y en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la ec. 29, para el periodo de conversión progresiva la ec. 30 y 31 respectivamente. Con estas expresiones fue posible calcular la velocidad de reacción de descomposición de la jarosita de talio sintetizada y al comparar los datos experimentales con los calculados con las ecuaciones no existen diferencias significativas (figuras 77, 78, 79 y 80).
- ⇒ Se establecieron las ecuaciones cinéticas globales de descomposición (ec. 32 NaOH y ec. 33 $\text{Ca}(\text{OH})_2$), donde se consideran el periodo de inducción

y el periodo de conversión progresiva. Estas expresiones permiten determinar el tiempo necesario en la descomposición total de la jarosita de talio.

⇒ Finalmente los resultados de caracterización y experimentales de descomposición de la jarosita de talio en medio NaOH y Ca(OH)₂, nos indican la liberación del ion azufre y talio hacia la solución durante la reacción, consecuencia de la alta dependencia hacia el medio de reacción y a la elevada energía activación, inclusive a bajas concentraciones; indicando que el compuesto sintetizada no es estable a las condiciones de descomposición establecidas en éste trabajo, pudiendo resultar potencialmente peligroso hacia el ambiente si se encuentran este tipo de compuestos en la intemperie. Los resultados también nos indican que cuando se tienen concentraciones y temperaturas bajas, el tiempo de inducción para que se lleve a cabo la reacción aumenta considerablemente y de acuerdo a las ecuaciones cinéticas determinadas se podría predecir las condiciones para inhibir la reacción de descomposición.

8 ANEXOS

8.1 Determinación de SO_4^{2-} por gravimetría como sulfato de bario.

Pese un gramo del compuesto sintetizado y vacíe a un vaso de precipitado de 250 ml y se ataca con una solución 1:1 de agua-ácido clorhídrico concentrado (10 ml H_2O + 10 ml HCl).

Caliente la solución a ebullición y se filtra si se observan residuos sólidos. A la solución caliente agregue con una pipeta gota a gota 12 ml de solución de cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 10 %). Deja sedimentar el precipitado formado (sólido blanco) por 2 min y nuevamente agregue unas gotas de la solución de cloruro de bario para comprobar si ya no existe la formación de más precipitado.

Si ya no hay formación de más precipitado, cubra la solución con un vidrio de reloj y caliente por 2 h (no a ebullición), el volumen de la solución debe disminuirse en por lo menos 50 %. Nuevamente cerciórese de la presencia del ion sulfato agregando unas gotas de cloruro de bario.

Si no se produce precipitado la solución puede filtrarse (utilizar papel filtro libre de cenizas) y el sólido recuperado puede lavarse con una solución diluida de ácido clorhídrico (1/5 H_2O), aproximadamente 10 lavados.

Caliente crisol de porcelana de paredes delgadas en un horno tipo mufla a 600-800 °C al rojo sombra (aprox. por 30 min), retire el crisol del horno, deje enfriar en un desecador y se pesa. Después doble el papel filtro húmedo con el sólido y coloque en el crisol. Ponga crisol en el horno mufla a una temperatura entre 600-800 °C durante 30 min. Después se retira el crisol del horno y se deja enfriar en un desecador.

Pese el crisol frío y determine el % de SO_4^{2-} presente en la muestra inicial. La relación entre el $\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4$ es $96.066/233.426 = 0.4155$ (factor de conversión).

Por lo tanto, para obtener el % de SO_4^{2-} en la muestra inicial se utiliza la siguiente relación: $Factor \times P_{\text{BaSO}_4} \times 100 = \% \text{SO}_4$.⁽⁹³⁾

8.2 Espectrofotometría de plasma de inducción acoplada.

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES, donde se puede determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles trazas y ultra - traza (ppm y ppb), partiendo de muestras en disolución acuosa.^(94, 95) Las ventajas que brinda esta técnica para determinar de forma cuantitativa y cualitativa los elementos químicos que constituyen un material con gran rapidez, precisión y exactitud. Permitiendo la determinación de bajas concentraciones de elementos que tienden a formar compuestos refractarios muy resistentes a la descomposición térmica, tales como B, P, U, Zr, Nb, y cuantificar no metales como Cl, Br, I y S, consecuencia directa de las altas temperaturas en el plasma ICP (4,000 – 10,000 K), suficientes para disociar las combinaciones químicas estables y eliminándose las interferencias químicas ⁽⁹⁶⁻⁹⁷⁾.

El fundamento de la técnica de espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP – OES) se basa en la vaporización, disociación y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma (Es un estado de equilibrio entre partículas cargadas y neutras de un gas ionizado). Durante el proceso de des - excitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona de ultravioleta visible, estas radiaciones características de cada elemento se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida proporciona la información para poder cuantificarlo ⁽⁹⁴⁾.

El análisis se realiza con muestras acuosas ligeramente aciduladas que son transportadas mediante una bomba peristáltica a un sistema de nebulización donde es convertida en forma de aerosol, estas pequeñas gotas son impulsadas mediante gas argón a una presión adecuada. El nebulizador está fabricado de cuarzo, para evitar el ataque de los ácidos de la disolución. La cámara del

nebulización está rodeada de una celda que se mantiene a 276 K para favorecer las condiciones de formación de pequeñas gotas de niebla que salen del nebulizador y entran a la cámara chocando frente a una bola de impacto; las gotas menores a 10 μm (2% de la muestra) logran proseguir y son bombeadas por la diferencia de presión hacia el interior del sistema, en cambio las gotas más grandes se condensan en las paredes de la cámara y son evacuadas al recipiente de residuos. Estas micro gotas son conducidas a la zona de ionización, que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia, en el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de 8,000 K, a estas condiciones los átomos presentes de la muestra son ionizados/excitados y al volver a su estado fundamental emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento, esta radiación pasa a través de un sistema óptico separando las longitudes de onda hacia un detector encargado de medir la intensidad de las radiaciones; con la concentración de cada elemento en la muestra, generando espectros de emisión atómicos y finalmente esta información es procesada por el sistema informático ⁽⁹⁶⁾. Para el presente trabajo fue utilizado un equipo de la marca Perkin Elmer-Optima 3000-XL.

8.3 Constante de disociación del agua: k_w (Cálculo de $[\text{OH}^-]$).

Constante de disociación del agua: La auto-ionización del agua ó autodisociación del agua, es la reacción química en la que dos moléculas de agua reaccionan para producir un ion hidronio (H_3O^+) y un ion hidroxilo (OH^-) de acuerdo a la siguiente reacción:



Este es un ejemplo de autoprotólisis, y se basa en la naturaleza anfotérica del agua. El agua, aunque sea pura, no es una simple colección de moléculas de H_2O . Incluso en "agua pura", un equipo sensible puede detectar una conductividad muy leve de $0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$. Según las teorías de Arrhenius, esto se debe a la presencia de iones.

La anterior reacción tiene una constante de equilibrio químico de:

$$k_{\text{exp}} = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-])}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \text{constante} \quad (35)$$

Así la constante de constante de acidez es:

$$k_a = k_{\text{exp}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-])}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{constante} \quad (36)$$

Para reacciones en agua (o en soluciones acuosas diluidas), la molaridad (una unidad de concentración) del agua, $[\text{H}_2\text{O}]$, es prácticamente constante y se omite por convenio de la expresión de la constante de acidez. La constante de equilibrio que resulta se denomina constante de ionización, constante de disociación, constante de autoionización, o producto iónico del agua y se simboliza por k_w .

$$k_w = k_a[\text{H}_2\text{O}] = k_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (37)$$

donde

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ = molaridad del ion hidrógeno o hidronio, y

$[\text{OH}^-]$ = molaridad del ion hidróxido.

En condiciones estándar de presión y temperatura, alrededor de 25 °C (298 K):

$$k_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (38)$$

El agua pura se ioniza o disocia en cantidades iguales de H_3O^+ y OH^- , por lo que sus molaridades son iguales: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. El producto iónico del agua varía con la temperatura, la tabla 68 muestra los valores de k_w a distintas temperaturas ⁽⁹⁸⁾.

Tabla 68. Constante de ionización del agua a distintas temperaturas.

T (°C)	-log (K _w)
0	14.938
5	14.727
10	14.528
15	13.34
20	14.163
25	13.995
30	13.836
35	13.685
40	13.542
45	13.405
50	13.275
55	13.152
60	13.034
65	12.921
70	12.814
80	12.613
90	12.428
100	12.265

8.4 Cálculo de [OH⁻] a partir de pH.

Concentración del ión hidrogeno, pH: Cuando se tienen pequeñas concentraciones de los iones hidrógeno e hidroxilo, resulta complejo expresarlas en términos de molaridad, por lo que fue introducido el concepto de pH definido por la expresión:

$$pH = -\log_{10} [H^+] = \log_{\frac{1}{H^+}} o [H^+] = 10^{-pH} \quad (39)$$

El *pH*, de ese modo definido, como el logaritmo negativo en base 10 de la actividad de los iones hidrógeno. Esta forma de expresar la concentración tiene la ventaja de que todos los estados de acidez y alcalinidad entre los que corresponden las soluciones molares (o normales) con respecto a los iones hidrógeno u hidroxilo se pueden expresar por una serie de números positivos entre 0 y 14. En una solución ácida la concentración de iones hidrógeno es mayor que lo de los iones hidroxilo, mientras que en una solución alcalina, la concentración del

ion hidroxilo es mayor que la concentración del ion hidrógeno ⁽⁹³⁾. Por lo tanto la concentración del ion hidroxilo se puede expresar de un modo similar:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{OH}^-] = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} \text{ o } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad (40)$$

Puesto que el agua está adulterada en una pequeña extensión en iones $[\text{OH}^-]$ y $[\text{H}_3\text{O}^+]$, se tiene:

Y si obtenemos la ec. 38 en forma logarítmica:

$$\log k_w = \log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-] \quad (41)$$

por lo tanto:

$$\text{pH} + \text{pOH} = k_w \quad (41)$$

Esta expresión se debe cumplir para todas las soluciones diluidas a cualquier temperatura según la Tabla 68.

8.5 Preparación y valoración de una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pesar 7 g de CaO (grado reactivo) y afore en un matraz volumétrico de una litro con agua desionizada, enseguida ponga la solución en agitación durante 24 h, para obtener la mayor cantidad de disolución. Después del tiempo transcurrido, filtre el líquido (solución madre) a un matraz volumétrico de 1 L y afore con agua desionizada.

Para la titulación o valoración tome 25 mL de la solución madre y colóquelo en un matraz Erlenmeyer (aprox. 100 ml), agregue al matraz 25 mL de agua desionizada y adicione 3 gotas de indicador de fenoltaleína en solución alcohólica al 2 % y se titula con una solución valorada de H_2SO_4 0.1 N (la solución de color rosa mexicano vira a incoloro) ⁽⁹³⁾. Registre la cantidad de solución administrada de H_2SO_4 (V_T), para el realizar el cálculo de la concentración de la forma siguiente:

$$V_T * \left(\frac{0.003704 \text{ g Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mL sol.0.1N SO}_4\text{H}_2} \right) * \left(\frac{1000 \text{ mL sol.madre}}{25 \text{ mL sol.Muestra}} \right) * \left(\frac{\text{PM CaO} = 56 \text{ g mol}^{-1}}{\text{PM Ca}(\text{OH})_2 = 74 \text{ g mol}^{-1}} \right) = \text{g L}^{-1} \text{ CaO} \quad (42)$$

8.6 Determinación de la fórmula experimental de la jarosita de talio sintética.

De manera estequiométrica se realizó el cálculo de la fórmula de la jarosita de talio sintetizada en este trabajo, partiendo de la fórmula teórica de la jarosita de talio ($\text{TlFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), a través de las proporciones cuantitativas o relaciones de masa de los elementos químicos que están implicados.

Se determina el peso molecular de la jarosita teórica como se muestra en la tabla 69.

Tabla 69. Determinación del peso molecular de jarosita de talio.

Elemento	Peso molecular (g mol ⁻¹)	No. moléculas presente en la fórmula	Peso total por elemento
Tl	204.370	1	204.370
Fe	55.933	3	167.799
S	32.060	2	64.12
O	16.000	14	224
H	1.000	6	6
Peso molecular total de la jarosita de talio =			666.289 gmol⁻¹

Posteriormente se determina la composición porcentual en peso de los componentes de la fórmula teórica de la jarosita de talio, mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{peso molecular}}{\text{peso fórmula}} * 100 = \% \quad (43)$$

Composición porcentual de Fe:

$$\left(\frac{167.799}{666.289}\right) * 100 = 25.184\% \text{ Fe}$$

Composición porcentual de $(\text{SO}_4)_2$:

$$\left(\frac{192.12}{666.289}\right) * 100 = 28.834\% (\text{SO}_4)_2$$

Composición porcentual de Tl:

$$\left(\frac{204.37}{666.289}\right) * 100 = 30.673\% \text{ Tl}$$

Composición porcentual de (OH)₆:

$$\left(\frac{102}{666.289}\right) * 100 = 15.309\% \text{ (OH)}_6$$

Ya determinado los cálculos teóricos se prosigue a obtener el número de moles de los compuestos o elementos que constituyen la formula experimental, empleando los cálculos presentes en la tabla 1 de acuerdo a la caracterización realizada a la jarosita de talio sintetizada, de la siguiente manera:

de acuerdo a los cálculos teóricos

$$25.184 \% \text{ Fe}_{\text{teórico}} = 3 \text{ mol (formula teórica)}$$

y de acuerdo a los análisis químicos (ICP) a la jarosita de talio sintetizada, se obtuvo 26.10 % Fe_{exp.}, ahora realizando un balance estequimétrico entre las equivalencias nos permite determinar el número de moles de átomos de Fe_{exp.}

$$x = (26.10 \% \text{ Fe}_{\text{exp}} * 3 \text{ mol}) / 25.184 \% \text{ Fe}_{\text{teórico}} = 3.11 \text{ mol de átomos de Fe}_{\text{exp.}}$$

De la misma forma se determina el número de moles de átomos de Tl_{exp.}

$$x = (26.38 \% \text{ Tl}_{\text{exp}} * 1 \text{ mol}) / 30.673 \% \text{ Tl}_{\text{teórico}} = 0.86 \text{ mol de átomos de Tl}_{\text{exp.}}$$

se determina el número de moles de moléculas de (SO₄)_{exp.}

$$x = (30.46 \% \text{ (SO}_4\text{)}_{\text{exp}} * 2 \text{ mol}) / 28.83 \% \text{ (SO}_4\text{)}_{\text{teórico}} = 2.11 \text{ mol de moléculas de (SO}_4\text{)}_{\text{exp.}}$$

se determina el número de moles de moléculas de (OH)_{exp.}

$$x = (17.06 \% \text{ (OH)}_{\text{exp}} * 6 \text{ mol}) / 15.309 \% \text{ (OH)}_{2\text{teórico}} = 6.69 \text{ mol de moléculas de (OH)}_{\text{exp.}}$$

Sustituyendo los valores determinados de los elementos y compuestos en la fórmula de jarosita de talio, se obtiene la formula experimental:

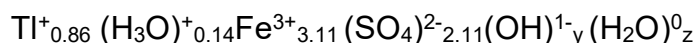


Se desarrolla la fórmula experimental para determinar los iones H_3O^+ , OH^- y moléculas de H_2O^0 presentes en la formula y quede balanceada químicamente.

Primero se determina los moles de H_3O^+ , mediante un balance estequimétrico con respecto a la carga del Tl:

$$\text{Tl}^+_{0.86}\text{H}_3\text{O}^+_x = 1 \text{ por lo tanto } (1 \cdot 0.86)_{\text{Tl}} + (1 \cdot 0.14)_{\text{H}_3\text{O}} = 1$$

Reescribiendo la formula experimental:



Haciendo un balance de masas, las cargas positivas más las cargas negativas es igual a cero, por lo tanto:

$$(1 \cdot 0.86)_{\text{Tl}} + (1 \cdot 0.14)_{\text{H}_3\text{O}} + (3 \cdot 3.11)_{\text{Fe}} = 10.33$$

Para obtener los moles de OH^- se restan del total de carga con la carga de los sulfatos, como se muestra:

$$y = 10.33 - (2 \cdot 2.11)_{\text{SO}_4} = 6.11 \text{ mol de OH}^-$$

En el balance de cargas las moléculas de H_2O no interviene por tener una carga neutra (0) y se determina de la siguiente manera:

Se determina la composición porcentual en peso de los iones H_3O y OH

$$[(19 \text{ g mol}^{-1} / 666.289 \text{ g mol}^{-1}) \cdot 0.14] \cdot 100 = 0.399\% \text{ H}_3\text{O}$$

$$[(17 \text{ g mol}^{-1} / 666.289 \text{ g mol}^{-1}) \cdot 6.11] \cdot 100 = 15.589\% \text{ OH}$$

De acuerdo a la tabla 1, la composición porcentual de H_3O , OH y H_2O es de 17.06, por lo tanto:

$$(17.06 - (15.589 + 0.399)) = 1.072\% \text{ H}_2\text{O}$$

Este valor corresponde con el peso molecular de la formula teórica:

$$666.289 \cdot (1.072/100) = 7.143 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Si } 1 \text{ mol H}_2\text{O} = 18 \text{ g mol}^{-1}$$

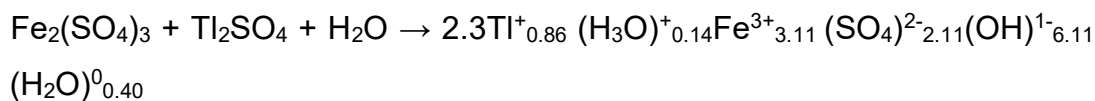
$$z = (1 \text{ mol} \cdot 7.143 \text{ g mol}^{-1}) / 18 \text{ g mol}^{-1} = 0.40 \text{ mol H}_2\text{O}$$

por lo tanto la fórmula experimental desarrollada de la jarosita de talio sintético es:



Rendimiento químico:

Se colocaron 16.15 g Ti_2SO_4 , con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en exceso, y se producen 45.02 g de jarosita de talio sintetizada.



Se determina el peso molecular de cada compuesto:

$$\text{Ti}_2\text{SO}_4 = 504,8 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Jarosita de talio} = 666.289 \text{ g mol}^{-1}$$

Conversión de gramos a mol de los compuestos:

$$\text{Ti}_2\text{SO}_4 = (16.15 \text{ g}) / (504,8 \text{ g mol}^{-1}) = 0.032 \text{ mol}$$

$$\text{Jarosita de talio sintetizada} = (45.02 \text{ g}) / (666.289 \text{ g mol}^{-1}) = 0.068 \text{ mol}$$

Si una mol de Ti_2SO_4 reacciona con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (en exceso), para dar 2.3 moles de

Jarosita de talio sintética, por lo tanto 0.032 moles de Ti_2SO_4 deberían producir:

$$(0.032 \text{ mol})(2.3 \text{ mol}) / (1 \text{ mol}) = 0.074 \text{ mol de jarosita de talio}$$

El rendimiento real de la reacción:

$$(0.068 \text{ mol} / 0.074 \text{ mol}) \cdot 100 = \mathbf{91.9 \%}$$

9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dutrizac, J. E.; Kaiman, S.; Rubidium jarosite and thallium jarosite-new synthetic jarosite-type compounds and their structures, *Hidrometallurgy* 1975, 1, 51-59.
2. Dutrizac, J. E.; Jambor, J. L.; Behaviour of cesium and lithium during the precipitation of jarosite-type, *Hidrometallurgy* 1987, 17, 251-265.
3. Dutrizac, J. E.; Hardy, D. J.; Chen, T. T.; The behaviour of cadmium during precipitation, *Hidrometallurgy* 1996, 41, 269-285.
4. Dutrizac, J. E.; The effectiveness of jarosite species for precipitating sodium jarosite, Zinc and Iron Control, *JOM Dic.* 1999. 30-32.
5. Roca, A.; Patiño, F.; Rivera, I.; Hernández, L.; Pérez, M.; Salinas, E.; Reyes, M.; Decomposition and cyanidation kinetics of the argentinian ammonium jarosite in NaOH media, *J. Mex. Chem. Soc.* 2007, 51(2), 47-54.
6. Dutrizac, J. E.; The behaviour of thallium during jarosite precipitation, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28B, 765-776.
7. Dutrizac, J.; Chen, S.; Beauchemin, S.; The behaviour of thallium(III) during jarosite precipitation, *Hydrometallurgy*, 2005, 79, 138– 153.
8. Dutrizac, J. E.; Factors affecting alkali jarosite precipitation, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1983, 14B, 531-539.
9. Patiño, F.; Roca, A.; Reyes, M.; Cruells, M.; Rivera, I.; Hernández, L.; Kinetic modeling of the alkaline decomposition and cyanidation of argentojarosite, *J. Mex. Chem. Soc.* 2010, 54(4), 216-222.
10. Patiño, F.; Reyes, I.; Rivera, I.; Reyes, M.; Hernández, J.; Pérez, M.; Decomposition kinetics of the argentinian lead jarosite in NaOH media, *J. Mex. Chem. Soc.* 2011, 55(4), 208-213.
11. Patiño, F.; Arenas, A.; Rivera, I.; Córdoba, D.; Hernández, L.; Salinas, E. Descomposición de plumbojarosita argentífera en medio CaO, *Revista de la Sociedad Química de México*, 1998, 3(42), 122-128.
12. Patiño, F.; Ramírez, J.; Síntesis y caracterización de argentojarosita y plumbojarosita argentífera, *Revista de la Sociedad Química de México*, 1993, 2(37), 122-128.
13. Chowdhury, S.; Mazumder, M. A. J.; Al-Attas, O.; Husain, Tahir.; Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries, *Science of the Total Environment*, 2016, 569-570, 476-488.

14. Fernández, D.; Cutillas, L.; Paradelo, R.; Nóvoa, J. C.; Fernández, M. J.; Álvarez, E.; Nuñez, A.; Arias, M.; Heavy metals fractionation and desorption in pine bark amended mine soils, *Journal of Environmental Management*, 2017, 192, 79-88.
15. Peng, Y.; Chen, R.; Yang, R.; Analysis of heavy metals in *Pseudostellaria heterophylla* in Baiyi Country of Wudang District, *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 176, 57-63.
16. Yarto, M.; *Los efectos de la contaminación: el caso de las sustancias tóxicas persistentes*. México : Instituto Nacional de Ecología, 2004.
17. Kumar, U.; Kumar, B.; Pathways of heavy metals contamination and associated human health risk in Ajay River basin, India, *Chemosphere*, 2017, 174, 183-199.
18. Cheam, V.; Thallium contamination of water in Canada, *Water Qual Res J. Can.* 2001, 36(4), 851-77.
19. John P. A.; Viraraghavan, T.; Thallium: a review of public health and environmental concerns, *Environment International*, 2005, 31, 493– 501.
20. Ostrega, B. K.; Sadowska, M.; Ostrowska, S.; Thallium speciation in plant tissues-Tl(III) found in *Sinapis alba* L. grown in soil polluted with tailing sediment containing thallium minerals, *Talanta*, 2012, 93, 326-329.
21. Madejón, P.; Murillo, J. M.; Marañón, T.; Lepp, N. W.; Factors affecting accumulation of thallium and other trace elements in two wild Brassicaceae spontaneously growing on soils contaminated by tailings dam waste, *Chemosphere*, 2007, 67, 20-28.
22. Xiong, Y.; Hydrothermal thallium mineralization up to 300 °C: A thermodynamic approach, *Ore Geology Reviews*, 2007, 32, 291-313.
23. Liu, J.; Lippold, H.; Wang, J.; Lippmann, J.; Chen, Y.; Sorption of thallium (I) onto geological materials: Influence of pH and Humic matter, *Chemosphere*, 2011, 82, 866-871.
24. Twindwell, L. G.; Beam, C. W.; Potential technologies for removing thallium from mine and process wastewater: An abbreviated annotation of the literature, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2002, 2(1), 1-10.
25. Vanek, A.; Chrastny, V.; Komárek, M.; Panízek, V.; Teper, L.; Cabala, J.; Drábek O.; Geochemical position of thallium in soils from a smelter-impacted area, *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 124, 176-182.
26. Yang, C.; Chen, Y.; Peng, P.; Li, C.; Chang, X.; Xie, C.; Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area, *Science of the Total Environment*, 2005, 341, 159-172.

27. Vanek, A.; Komárek, M.; Vokurková, P.; Mihaljevic, M.; Sebek, O.; Panuskova, G.; Chrastny, V.; Drabek, O.; Effect of illite and birnessite on thallium retention and bioavailability in contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 191, 170-176.
28. Xiao, T.; Yang, F.; Li, S.; Zheng, B.; Ning, Z.; Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective, *Science of the Total Environment*, 2012, 421-422, 51-58.
29. Xiao, T.; Guha, J.; Boyle, D.; Liu, C. Q.; Chen, J.; Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China, *The Science of the Total Environment*, 2004, 318, 223-244.
30. Galván, S.; Santamaría, A.; Thallium toxicity, *Toxicology Letters*, 1998, 99, 1-13.
31. Kazantzis, G.; Thallium in the environment and health effects, *Environmental Geochemistry and Health*, 2000, 22, 275-280.
32. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry); Thallium, cas# 7440-28-0, September 1995, [En line][Citado el 05 mayo de 2015] <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>.
33. Wierzbicka, M.; Srarek, G.; Grodzinska, K.; Highly toxic thallium in plants from the vicinity of Olkusz (Poland), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 59, 84-88.
34. Vale, M. G. R.; Welz, B.; Spectral and non-spectral interferences in the determination of thallium in environmental materials using electrothermal atomization and vaporization technique-a case study, *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57, 1821-1834.
35. Sangvanich, T.; Sukwarotwat, V.; Wiacek, R. J.; Grudzien, R. M. Fryxell, G.; Addleman, R. S.; Timchalk, C.; Yantasee, W.; Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica, *Journals of Hazardous Materials*, 2010, 182, 225-231.
36. Chen, Y. H.; Wang, C. L.; Liu, J.; Wang, J.; Qi, J. Y.; Wu, Y. J.; Environmental exposure and flux of thallium by industrial activities utilizing-bearing pyrite, *Science China Earth Sciences*, 2013, 56(9), 1502-1509.
37. López, M. A.; Spears, D. A.; Díaz, M.; Martínez, M. R.; Thallium in coal: Analysis and environmental implications, *Fuel*, 2013, 105, 13-18.
38. John, A. L.; Viraraghavan, T.; Removal of thallium from aqueous solutions by modified *Aspergillus niger* biomass, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 618-625.

39. Twining, B. S.; Twiss, M. R.; Fisher N. S.; Oxidation of thallium by freshwater plankton communities, *Environmental Science and Technology*, 2003, 37, 2720-2726.
40. Xiao, T.; Guha, J.; Boyle, D.; Liu, CQ.; Zheng, B.; Wilson, G. C.; Rouleau, A.; Chen, J.; Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental health hazard?, *Environment International*, 2004, 30, 501-507.
41. Duan, L.; Song, J.; Li, X.; Yuan, H.; Li, N.; Xu, Y.; Thallium concentrations and sources in the surface sediments of Bohai Bay, *Marine Environmental Research*, 2012, 73, 25-31.
42. Laforte, L.; Gobiél, C.; Carignan, R.; Thallium diagenesis in lacustrine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22), 5295-5306.
43. Vanek, A.; Chrastny, V.; Komárek, M.; Galusková, I.; Drahotá, P.; Grygar, T.; Tejnecký.; Drábek, O.; Thallium dynamics in contrasting light sandy soils-Soil vulnerability assessment to anthropogenic contamination, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173, 717-723.
44. Ewers, U. Environmental exposure to thallium, *Sci Total Environ*. 1988, 71, 285– 92.
45. Borgmann, U.; Cheam, V.; Norwood, W. P.; Lechner, J.; Toxicity and bioaccumulation of thallium in *Hyalella azteca*, with comparison to other metals and prediction of environmental impact, *Environmental Pollution*, 1998, 99, 105-114.
46. Kikuchi, E.; Itoh, K.; Fujishima, A.; Yonezawa, T.; Kimura T. Removal of thallium from waste water by using the iron metal and hydrogen peroxide, *Chemistry*. 1990, 2, 253– 254.
47. Li, S.; Xiao, T.; Zheng, B.; Medical geology of arsenic, selenium and thallium in China, *Science of the Total Environment*, 2012, 421-422, 31-40.
48. Zhang, Z.; Zhang, B.; Long, J.; Zhang, X.; Chen, G.; Thallium pollution associated with mining of thallium deposits, *Science in China, serie D*, 1998, 41(1), 75-81.
49. Kajitvichyanukul, P.; Chenthamarakshan, C. R.; Rajeshwar, K.; Qasim, S. R.; Adsorption of thallium (I) ions on titania particle surfaces in aqueous media, *Department of Chemistry and Biochemistry*, accepted 16 January 2003.
50. Cwynar, P.; Kolacz, R.; Grudnik, T.; The influence of chronic thallium intoxication on Laying Hens, including its cumulation in tissues, organs, y eggs, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2014, 23(2), 949-954.

51. Hanzen, C. E.; Verstraeten, S. V.; Thallium induces hydrogen peroxide generation by impairing mitochondrial function, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2006, 216, 485-492.
52. EPA (Environmental Protection Agency), Toxicological review of thallium and compounds, September 2009, EPA/635/R-08/001F [En line][Citado el 25 marzo de 2014] <http://www.epa.gov/iris>.
53. Léonard, A.; Gerber, G.; Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of thallium compounds, *Mutation Research*, 1997, 387, 47–53.
54. Brockhaus, A.; Dolgner, R.; Ewers, U.; Krämer, U.; Soddemann, H.; Wiegand, H.; Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of a cement plant emitting thallium containing dust, *Int. Arch. Occp. Environ. Health*, 1981, 48, 375-389.
55. Jakubowska, M.; Pasiieczna, A.; Zembrzuski, W.; Swit, Z.; Lukaszewski, Z.; Thallium in fractions of soil formed on floodplain terraces, *Chemosphere*, 2007, 66, 611-618.
56. Zhang, L.; Huang, T.; Zhang, M.; Guo, X.; Yuan, Z.; Studies on the capability and behavior of adsorption of thallium on nano- Al_2O_3 , *Journal of Hazardous Materials* 2008, 157, 352-357.
57. Memon, S. Q.; Memon, N.; Solangi, A. R.; Memon, JR.; Sawdust: A green and economical sorbent for thallium removal, *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140, 235-240.
58. Al-Najar, H.; Kaschl, A.; Schulz, R., Römheld, V.; Effect of thallium fractions in the soil and pollution origins on TI uptake by hyperaccumulator plants: A key factor for the assessment of phytoextraction, *International Journal of Phytoremediation*, 2005, 7, 55-67.
59. Scheckel, K. G.; Hamon, R.; Jassogne, L.; Rivers, M.; Lombi, E.; Synchrotron X-ray adsorption-edge computed microtomography imaging of thallium compartmentalization in *Iberis intermedia*, *Plant Soil*, 2007, 290, 51-60.
60. LaCoste, Cher.; Robinson, B.; Brooks, R.; Uptake of thallium by vegetables: Its significance for human health, phytoremediation, and phytomining, *Journal of Plant Nutrition*, 2001, 24, 1205-1215.
61. Grant, R. Zinc concentrate and processing trends. In: Matthew, I.G. (Ed.), *World Zinc '93*. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Parkville, Australia, 391– 397.
62. Elwood, M. E.; Madden, A. S.; Rimstidt, J. D.; Zahrai, S.; Kendall, M. R.; Miller, M. A.; Jarosite dissolution rates and nanoscale mineralogy, *Geochimica et Cosmochimica*, 2012, 91, 306-321.

63. Hochella, M. F.; Moore J. N.; Golla, U.; Putnis, A.; A TEM study of samples from acid mine drainage systems: metal-mineral association with implications for transport, *Geochimica et Cosmochimica*, 1999, 63, 3395-3406.
64. Balic, T. Z.; Moëlo, Y.; Longar, Z.; Micheelsen, H.; Dorallcharite, $Tl_{0.8}K_{0.2}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$, a new member of the jarosite-alunite family, *Eur. J. Mineral*, 1994, 6, 255-263.
65. Lunar, R.; Martínez, J.; La jarosita, una andaluza universal, *Minerales de nuestro siglo*, 1993, 60-61.
66. Patiño, F.; Salinas, E.; Cruells, M.; Roca, A.; Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentian natrojarosite, *Hydrometallurgy*, 1998, 49, 323-336.
67. Reyes, I. A.; Patiño, F.; Rivera, I.; Flores, M. U.; Reyes, M.; Hernández, J.; Alkaline Reactivity of Arsenical Natrojarosite, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011, 22(12), 2260-2267.
68. Flores, M. U.; Patiño, F.; Reyes, I. A.; Rivera, I.; Reyes, M.; Juárez, J. C.; Kinetic modeling of the alkaline decomposition of potassium arsenojarsite, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2012, 23(6), 1018-1023.
69. Ordoñez, S.; Patiño, F.; Reyes, I. A.; Flores, M. U.; Flores, V. H.; Palacios, E. G.; Reyes, M.; Synthesis and topology of the reaction of mercury jarosite in NaOH medium, *European Metallurgical Conference*, 2015, 1, 537-552.
70. Islas, H.; Patiño, F.; Roca, A.; Reyes, I. A.; Flores, M. U.; Palacios E. G.; Reyes, M.; Decomposition nature in alkaline medium of a thallium jarosite, *Metal Conference*, 2015, 1-8.
71. Roca, A.; Cruells, M.; Patiño, F.; Rivera, I.; Plata, M.; Kinetic model for the cyanidation of silver ammonium jarosite in NaOH medium, *Hydrometallurgy*, 2006, 81, 15-23.
72. Patiño, F.; Viñals, J.; Roca, A.; Nuñez, C.; Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentian plumbojarosite, *Hidrometallurgy*, 1994, 34, 279-279.
73. Patiño, F.; Cruells, M.; Roca, A.; Salinas, E.; Péez, M.; Kinetics of alkaline decomposition and cyanidation of argentian ammonium jarosite in lime medium, *Hidrometallurgy*, 2003, 153-161.
74. Roca, A.; Patiño, F.; Viñals J.; Nuñez, C.; Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentojarosite, *Hydrometallurgy*, 1993, 33, 341-358.
75. Patiño, F.; Flores, M. U.; Reyes, I. A.; Reyes, M.; Hernández, J.; Rivera, I.; Juárez, J. C.; Alkaline decomposition of synthetic jarosite with arsenic, *Geochemical Transactions*, 2013, 14(2), 1-9.

76. Reyes, I. A.; Patiño, F.; Rivera, I.; Flores, M. U.; Reyes, M.; Hernández, J.; Alkaline reactivity of arsenical natrojarosite, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011, 22(12), 2260-2267.
77. Gómez, C. González, R. Viruela, Rafael.; Cinética, Universitat D Valencia, Laboratorio de Química Física I, curso 2009-2010.
78. Cinética de las reacciones heterogéneas en metalurgia extractiva. Viñals, J. 2000, síntesis, España, págs. 169-198.
79. Levenspiel, O.; Ingeniería de las reacciones químicas. México : 2013, Limusa Wiley, Ed 3ra, págs.568-579.
80. Yong, H.; Wadsworth, M. E.; Cinética de los procesos de la Metalurgia Extractiva, 1986, University of Utah, Ed. Trillas, pags. 167-200.
81. Mireles, I.; Reyes, I. A.; Flores, V. H.; Patiño, F.; Flores, M. U.; Reyes, M.; Acosta, M.; Cruz, R.; Gutiérrez, E. J.; Kinetic Analysis of the decomposition of the $KFe_3(SO_4)_{2-x}(CrO_4)X(OH)_6$ Jarosite Solid Solution in $Ca(OH)_2$ medium, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2016, 26(7), 1014-1025.
82. Reyes, I. A.; Mireles, I.; Patiño, F.; Pandiyan T.; Flores, M. U.; Palacios, E. G.; Gutiérrez E. J.; Reye, M.; A study on the dissolution rates of K-Cr(VI)-Jarosites: kinetic analysis and Implications, *Geochemical Transactions*, 2016, 17:3, 1-18.
83. Patiño, F.; Reyes, I. A.; Flores, M. U.; Pandiyan, T.; Roca, A.; Reyes, M.; Hernández, J.; Kinetic modeling and experimental design of the sodium arsenojarosite decomposition in alkaline media: Implications, *Hydrometallurgy*, 2013, 137, 115-125.
84. Ikhmayies, S.; Characterization of Minerals, Metals, and Materials, 2017, Springer, Ed 1ra, Ordoñez, S.; Patiño, F.; Flores, M. U.; Reyes, I. A.; Palacios, E. G.; Flores, V. H.; Reyes, M.; Mireles, I.; Islas I.; Characterization of mercury jarosite, 585-592.
85. Dutrizac, J. E.; Herdy, D. J.; Chen.; The behavior of cadmium during jarosite precipitation, *Hydrometallurgy*, 1996, 41, 269-285.
86. Dutrizac, J. E.; The effect of seeding on the rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite, *Hydrometallurgy*, 1996, 42, 293-312.
87. Dutrizac, J. E.; The behaviour of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites, *Hydrometallurgy*, 2004, 73, 11-30.
88. Dutrizac, J. E.; Chen, T. T.; The behaviour of phosphate during jarosite precipitation, *Hydrometallurgy*, 2010, 1-44.

89. Islas, H.; Patiño, F.; Reyes, M.; Flores, M. U.; Reyes, I. A.; Palacios, E. G.; Ordoñez, S.; Flores, V. H.; Síntesis, caracterización y naturaleza de la reacción alcalina de jarosita de talio, 2017, 37(2), 1-9.
90. Roca, A.; Patiño, F.; Rivera, I.; Hernández, L.; Pérez, M.; Salinas, E.; Reyes, M.; Decomposition and cyanidation kinetics of the argentinian ammonium jarosite in NaOH media, Sociedad Química de México, 2007, 51(2), 47-54.
91. Patiño, F.; Flores, M. U.; Reyes, I. A.; Islas, H.; Reyes, M.; Juárez, G.; Kinetic modeling of the alkaline decomposition and cyanidation of argentinian plumbojarosite, Sociedad Química de México, 2014, 58(1), 1-8.
92. Patiño, F.; Flores, M. U.; Reyes, I. A.; Ordoñez, S.; Méndez, J. E.; Flores, V. H.; Islas, H.; Kinetic modeling of the decomposition of beudantite in NaOH medium, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2016, 118(2), 1-13 [En line].
93. Vogel, A. I.; *Química analítica cualitativa*, 5 ed. Editorial Kapelusz, Argentina, 1953, capítulo 3-4.
94. Perkin Elmer, Inc.; Optima 8300 ICP-OES Optical System and SCD Detector, Technical note, 2002-2011 [En line][Citado el 05 diciembre de 2016] <http://www.perkinelmer.com>.
95. Stephan, C.; ICP-OES analysis of FeCr Alloys prepared by sodium peroxide fusion, Application note, ICP-Optical Emission Spectroscopy, 2011, [En line][Citado el 05 diciembre de 2016] <http://www.perkinelmer.com>.
96. Sanchez, I.; Luxan, M. P.; Frias, M.; La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, *Materiales de Construcción*, 1986, 36(202), 31-46.
97. Litter, M. I.; Armienta, M. A.; Farías, S. S.; Metodologías analíticas para la determinación y especificación de arsénico en aguas y suelos, CYED, Argentina, 2009, capítulo 6.
98. Lide, D. R.; *Handbook of chemistry and physics*, 89th ed. CRC press: Boston, 2009, capítulo 8.