

II.4-NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE JAROSITA DE MERCURIO EN MEDIO NaOH

Sayra Ordoñez^{a*}, Francisco Patiño^b, Mizraim U. Flores^c, Iván A. Reyes^d, Martín Reyes^a, Hernán Islas^a, Víctor H. Flores^e

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UA EH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
sayraoh@hotmail.com; mreyes@uaeh.edu.mx; islas_79hv@yahoo.com.mx

^bIngeniería en Energía, UPMH, Hidalgo
fracpac@terra.com.mx; franciscopatinocardona@gmail.com
^cÁrea de Electromecánica Industrial, UTec, Tulancingo, Hidalgo
mflores@utec-tgo.edu.mx

^dInstituto de Metalurgia, UASLP, San Luis Potosí, México

^dCatedrático CONACYT – Consejo Nacional de Ciencia y tecnología, DF, México.
ivanalejandro2001@hotmail.com

^eEscuela Superior de Zimapan, UA EH, Zimapan, Hidalgo
vicelmaestro@hotmail.com

* Autor de correspondencia: sayraoh@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la naturaleza de la reacción de descomposición en medio alcalino (NaOH) de jarosita de mercurio realizado bajo las siguientes condiciones: 0.05 mol L⁻¹ de NaOH, temperatura de 30 °C (303 K), pH 12.70, d₀ de 38 µm y agitación magnética de 500 rpm, el progreso de la reacción presenta un periodo de inducción, de conversión progresiva y una zona de estabilización. Los resultados obtenidos por MEB – EDS muestran la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta conformada por un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de cenizas, indicando que la reacción transcurre por la difusión de los iones OH⁻ desde la solución hacia la partícula a través del halo de cenizas, conjuntamente con la difusión de los iones SO₄²⁻ y Hg²⁺ desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución determinado que el modelo cinético de partícula esférica de tamaño constante y núcleo sin reaccionar con control químico es apropiado para describir el progreso de la reacción.

Palabras Clave: Jarosita, mercurio, medio alcalino, descomposición, modelo cinético.

ABSTRACT

This paper presents the nature of the decomposition reaction in alkaline medium (NaOH) of mercury jarosite under the following conditions: 0.05 mol L⁻¹ NaOH, 30 °C (303 K) temperature, pH 12.70, d₀ 38 µm and a magnetic stirring of 500 rpm, the reaction's development presents an induction period, a progressive conversion period and a stabilization zone. The results obtained by SEM – EDS show the transversal section of a partially decomposed particle formed by an unreacted core, a reaction front and

an ash halo which indicates that the reaction takes place by OH^- ions diffusion from the solution towards the particle through the ash halo, while the SO_4^{2-} and Hg^{2+} ions diffuse from the unreacted core towards the solution determining that the kinetic model of the spherical particle of constant size and unreacted core with chemical control is appropriate to describe the reaction progress.

Keywords: Jarosite, mercury, alkaline medium, decomposition, kinetic model.

1. INTRODUCCIÓN

El mercurio ha atraído considerable atención como un contaminante grave debido a la capacidad bioacumulativa y toxicidad, causando efectos adversos para la salud de los seres humanos y animales a través de la cadena alimentaria acuática, muchos estados han promulgado leyes y escrito regulaciones con el objetivo de reducir las emisiones de mercurio al aire, tierra y agua [1 - 3]. Diversos métodos han sido estudiados para reducir el mercurio del ambiente como la precipitación, coagulación, reducción, extracción por solvente, separación electroquímica, adsorción y la separación de membrana de intercambio iónico, sin embargo, diversos problemas como la baja capacidad y baja estabilidad térmica hacen el uso de adsorbentes propuestas relativamente ineficiente para la reducción de mercurio [4]. Una tecnología de bajo costo utilizada extensamente en la industria, especialmente en la industria del zinc, es la precipitación de jarosita empleada para eliminar el hierro y otras impurezas metálicas [5,6]. Estos compuestos se representan por la fórmula general $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, donde M es H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Ti^+ , $\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$ y $\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+}$ [7], aunque nueve compuestos de jarosita se pueden sintetizar, solo seis se han encontrado en la naturaleza, siendo las más comunes la jarosita de sodio, potasio, hidronio, también se ha encontrado en la naturaleza jarosita de plata, amonio y plomo, como fases puras se considera jarosita de rubidio, talio y mercurio, ya que pueden sustituir completamente el sitio M [8,9], estos compuestos tipo jarosita han demostrado ser mejor absorbentes para la eliminación de metales peligrosos, diferentes iones pueden ser incorporados en la estructura de jarosita, su precipitación se ha utilizado como un método para concentrar metales en solución y su solubilidad depende del pH, por lo tanto, la disolución de jarosita es de gran importancia cuando se controla la movilidad de los elementos traza adheridos a la estructura [10].

No obstante, la precipitación deliberada de jarosita en los procesos hidrometalúrgicos, genera una gran cantidad de residuos potencialmente peligrosos porque después de su disolución o descomposición, pueden liberarse los metales tóxicos contenidos en estos compuestos en una forma biodisponible en los ecosistemas, por esta razón, es importante conocer el comportamiento de este tipo de compuestos, distintos estudios se han realizado acerca de la descomposición de compuestos tipo jarosita [11,12], sin embargo, en la literatura son escasos los estudios relacionados con la jarosita de mercurio ($\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y solo describen sus propiedades de formación o posible aparición en la naturaleza [13].

En este trabajo se presenta el estudio de la naturaleza de reacción de jarosita de mercurio en medio hidróxido de sodio (NaOH), para determinar el modelo cinético y la etapa controlante que describe el proceso de descomposición y dilucidar el comportamiento del mercurio contenido en compuestos sintéticos tipo jarosita hacia el medio acuoso.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio de naturaleza de reacción se realizó agregando 0.5 gramos de jarosita de mercurio con un diámetro de partícula de 38 μm en medio NaOH 0.05 mol L^{-1} , contenido en un reactor de vidrio de 0.5 L colocado sobre una parrilla de calentamiento manteniendo constante una temperatura de 30 °C (303 K), agitación magnética de 500 rpm y un pH de 12.70, adicionando volúmenes controlados de NaOH 1 mol L^{-1} monitoreado con un pH-metro. Durante el experimento se tomaron muestras de 5 mL a distintos intervalos de tiempo cuantificando el contenido de mercurio y azufre por espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) para determinar el progreso de la reacción y los sólidos parcialmente reaccionados fueron montados en una probeta epóxica, la cual fue desbastada y recubierta con una capa de Au para que la muestra fuera conductora y examinar la sección transversal de la partícula parcialmente descompuesta, a través de microscopia electrónica de barrido en conjunción con microanálisis de energía dispersiva de rayos X (MEB – EDS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento de jarosita de mercurio en medio NaOH se determinó mediante la naturaleza de reacción, caracterizando por MEB– EDS la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta conformada por un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de cenizas como se observa en la figura 1a, en el análisis de EDS mostrado en la figura 1b se aprecia el espectro del núcleo sin reaccionar constituido por Hg, S, Fe y O, en cambio, en la figura 1c se observa el espectro del análisis de EDS para el halo de cenizas mostrando los picos de Fe y O, en ambos espectros de EDS la presencia de Au y C se atribuye a la preparación de la muestra. Este análisis indica que el progreso de la reacción se ajusta al modelo cinético de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar, donde los iones OH^- difunden desde la solución hacia la partícula a través del halo de cenizas, mientras los iones SO_4^{2-} y Hg^{2+} se desplazan desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución; considerando este análisis, se indica la siguiente ecuación estequiométrica de la reacción de descomposición de jarosita de mercurio sintética al interactuar con los iones OH^- del medio alcalino:

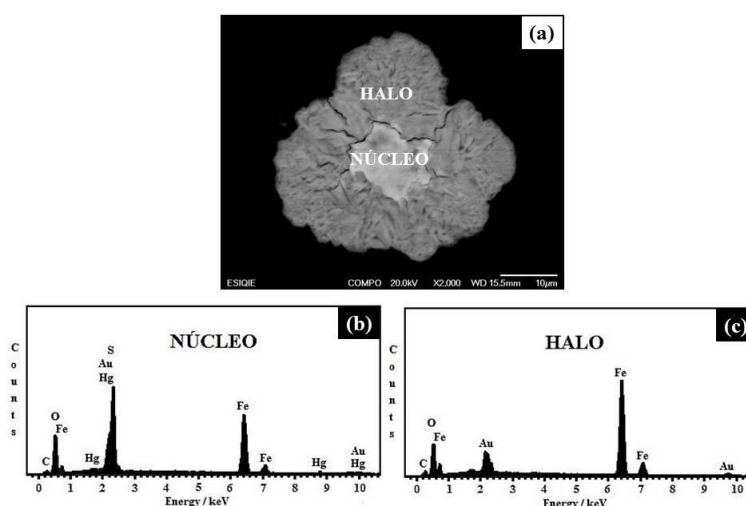
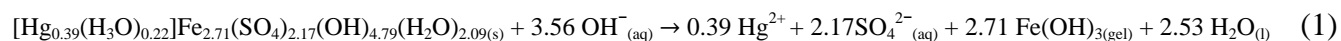


Figura 1. a) Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de mercurio en medio NaOH, b) EDS del núcleo sin reaccionar, c) EDS del halo de cenizas.

Así mismo, fue realizado un análisis de los iones liberados a la solución alcalina, en la tabla 1 se muestran los resultados y la representación gráfica se aprecia en la figura 2, donde se observa un periodo de inducción con concentraciones trazas de azufre y mercurio, posteriormente se muestra el periodo de conversión progresiva en donde las concentraciones de azufre y mercurio aumentan hasta llegar a un periodo de estabilización donde ha finalizado la reacción.

Tabla 1. Datos de fracción masa de Hg y S en medio NaOH.

Tiempo (min)	Fracción masa de Hg	Fracción masa de S
0	0	0
1	0.009	0.001
2	0.022	0.066
3	0.032	0.176
4	0.108	0.245
5	0.174	0.324
6	0.247	0.416
7	0.342	0.520
8	0.436	0.583
9	0.503	0.622
10	0.568	0.674
11	0.631	0.739
12	0.678	0.791
14	0.768	0.853
16	0.819	0.901
18	0.864	0.946
20	0.930	0.986
25	1	1
30	1	1
35	1	1

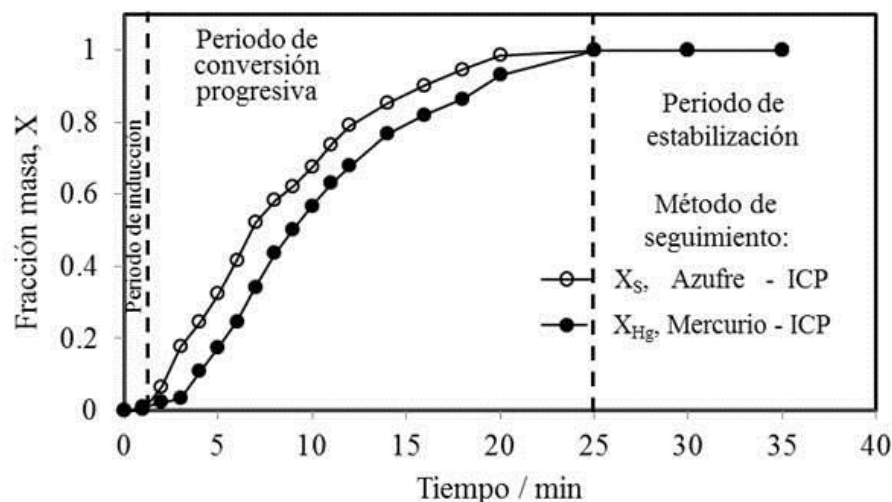


Figura 2. Curva de descomposición alcalina (NaOH) de jarosita de mercurio.

Para determinar la etapa controlante de la reacción de descomposición, fueron evaluados los datos del periodo de conversión progresiva, aplicando las ecuaciones 2 y 3, correspondientes al control por transporte de materia y de control químico respectivamente, representadas gráficamente en la figura 3 y 4.

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

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

Donde X es la fracción de jarosita de mercurio que ha reaccionado, k_{exp} es la constante experimental de velocidad y t es el tiempo [14, 15],

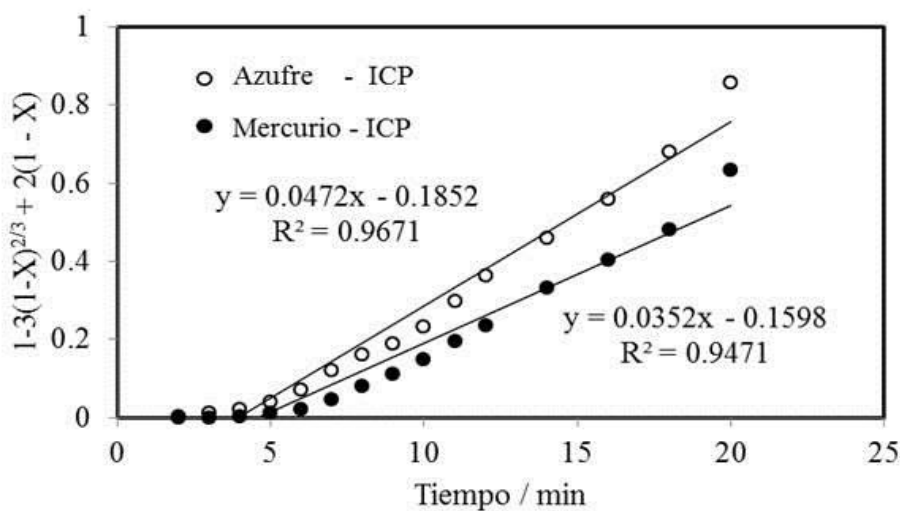


Figura 3. Evaluación de los datos del periodo de conversión progresiva, aplicando la ecuación 2 correspondiente al control por transporte de materia.

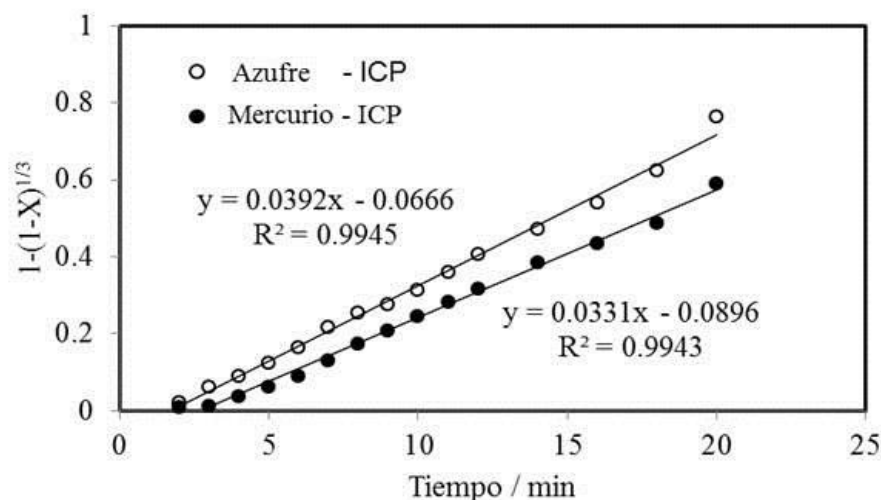


Figura 4. Evaluación de los datos del periodo de conversión progresiva, aplicando la ecuación 3 correspondiente al control químico.

En los gráficos se observa que los datos experimentales tienen un mayor coeficiente de correlación lineal al aplicar la ecuación 3, indicando que la velocidad de la reacción química es lenta comparada con la velocidad de transporte de materia, por consiguiente, la constante de la velocidad de reacción para el proceso de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH está determinada por control químico.

4. CONCLUSIONES

El estudio de la naturaleza de reacción permitió conocer el progreso de descomposición, confirmando mediante MEB – EDS que la partícula parcialmente descompuesta es conformada por un núcleo con la presencia de Hg, S, Fe y O, también está constituida por un frente de reacción rodeado de un halo de cenizas con la presencia de Fe y O, indicando que la difusión transcurre a través del desplazamiento de los iones SO_4^{2-} y Hg^{2+} desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución, conjuntamente con la difusión de los iones OH^- desde la solución hacia la partícula a través del halo de cenizas, determinando que el comportamiento que describe el proceso de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH, es el modelo cinético de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar, que se caracteriza por presentar en la curva de descomposición un periodo de inducción, de conversión progresiva y de estabilización. Evaluando los datos del periodo de conversión progresiva se determinó la etapa controlante de la velocidad de reacción a través de control por transporte y control químico, obteniendo coeficientes de correlación lineal para el azufre de 0.9671 y 0.9945, para el mercurio 0.9471 y 0.9943 respectivamente, indicando que la reacción química controla el proceso de descomposición.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirnos realizar el trabajo experimental en el laboratorio de metalurgia extractiva, también agradecemos al Instituto Politécnico Nacional por brindarnos el apoyo para realizar los estudios de MEB-EDS.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Johari, N. Saman, S.T. Song, S.C. Cheu, H. Kong and H. Mat: Development of coconut pith chars towards high elemental mercury adsorption performance e Effect of pyrolysis temperatures. *Chemosphere*, 2016, vol. 156, pp. 56 – 68.
- [2] Richard J.C. Brown, Sharon L. Goddard, David M. Butterfield, Andrew S. Brown, Chris Robins, Chantal L. Mustoe and Elizabeth A. McGhee: Ten years of mercury measurement at urban and industrial air quality monitoring stations in the UK. *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 109, pp. 1 – 8.
- [3] B. Duo and H. Chen: Removal of toxic mercury (II) from aquatic solutions by synthesized TiO₂ nanoparticles. *Desalination*, 2011, vol. 269, pp. 260 – 265.
- [4] Mohamad J. Assari, A. Rezaee and H. Rangkooy: Bone char surface modification by nano – gold coating for elemental mercury vapor removal. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 342, pp. 106 – 111.
- [5] K. Alonso, A. L. Delgado. and F.A. López: A kinetic study of the thermal decomposition of ammoniojarosite. *Journal of Materials Science*, 1998, vol. 33, pp. 5821 – 5825.
- [6] F. Patiño, I. Reyes, I. Rivera, M. Reyes, J. Hernández and M. Pérez: Decomposition Kinetics of Argentinian Lead Jarosite in NaOH Media. *Sociedad Química de México*, 2011, vol. 55, pp. 208 – 213.
- [7] F. Patiño, A. Roca, M. Reyes, M. Cruells, I. Rivera and Leticia. E. Hernández: Kinetic Modeling of the Alkaline Decomposition and Cyanidation of Argentojarosite. *Sociedad Química de México*, 2010, vol. 54, pp. 216 – 222.
- [8] Iván A. Reyes, I. Mireles, F. Patiño, T. Pandiyan, Mizraim U. Flores, Elia G. Palacios, Emmanuel J. Gutiérrez and M. Reyes: A study on the dissolution rates of K – Cr(VI) – jarosites: kinetic analysis and implications. *Geochemical Transactions*, 2016, vol. 17, pp. 1 – 18.
- [9] J. E. Dutrizac and S. Kaiman: Synthesis and properties of jarosite – type compounds. *Canadian Mineralogist*, 1976, vol. 14, pp. 151 – 158.
- [10] I. Mireles, Iván A. Reyes, Víctor H. Flores, F. Patiño, Mizraim U. Flores, M. Reyes, M. Acosta, R. Cruz and Emmanuel J. Gutiérrez: Kinetic Analysis of the Decomposition of the KFe₃(SO₄)_{2-x}(CrO₄)_x(OH)₆ Jarosite Solid Solution in Ca(OH)₂ Medium. *Sociedade Brasileira de Química*, 2016, vol. 26, pp. 1024 – 1025.
- [11] Mizraim U. Flores, F. Patiño, Iván A. Reyes, I. Rivera, M. Reyes and J. Juárez: Kinetic Modeling of the Alkaline Decomposition of Potassium Arsenojarsite. *Sociedade Brasileira de Química*, 2012, vol. 23, pp. 1018 – 1023.
- [12] Iván A. Reyes, F. Patiño, I. Rivera, Mizraim U. Flores, M. Reyes and J. Hernández: Alkaline Reactivity of Arsenical Natrojarosite. *Sociedade Brasileira de Química*, 2011, vol. 22, pp. 2260 – 2267.
- [13] J. E. Dutrizac and T.T Chen: The synthesis of mercury jarosite and the mercury concentration in jarosite – family minerals. *Canadian Mineralogist*, 1981, vol. 19, pp. 559 – 569.
- [14] F. Patiño, Iván A. Reyes, Mizraim U. Flores, T. Pandiyan, A. Roca, M. Reyes and J. Hernández: Kinetic modeling and experimental design of the sodium arsenojarsite decomposition in alkaline media: Implications. *Hydrometallurgy*, 2013, vol. 137, pp. 115 – 125.
- [15] A. Ballester, Luis. F. Verdeja and J. Sancho: *Metalurgia extractiva fundamentos*, 1 st ed, Síntesis, S.A., Madrid, 2000, pp. 171 - 198.