

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA



“Estudio termo-analítico de los mecanismos y cinética de reacción durante la descomposición térmica y oxidación del sulfuro de arsénico (V) a altas temperaturas en condiciones isotérmicas y no-isotérmicas”

Kristhobal Alejjhandro Castro Medina

Concepción – Chile

2022

Autor: .....  
Kristhobal Castro Medina

Profesor Guía: .....  
Dr. Eduardo Balladares Varela

Director del programa: .....  
Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones

Esta tesis ha sido revisada por:

.....  
  
Dr. Álvaro Aracena Caipa  
Escuela de ingeniería Química,  
Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.

.....  
Dr. Oscar Jerez Riveros  
Instituto de Geología Económica Aplicada,  
Universidad de Concepción.

.....  
Dr. Jaime Mauricio Tapia  
Facultad de ingeniería y Arquitectura,  
Universidad Arturo Prat.



**A Valerie, mi amada esposa y  
compañera de vida, y a mis hijos,  
Maylén y Baltazar por su  
comprensión y apoyo  
incondicional.**

## AGRADECIMIENTOS

Al profesor Oscar Jerez, por los conocimientos otorgados y su constante apoyo y disponibilidad para concretar esta tesis doctoral. Al profesor Eduardo Balladares por su gran ayuda y guía durante mis años de estudio. Al profesor Álvaro Aracena, por la confianza y apoyo brindado para el desarrollo de esta investigación. Al profesor Manuel Pérez, por su constantes consejos y ayuda para concretar esta tesis.

Al cuerpo docente, técnicos, administrativos y compañeros del departamento de Ingeniería Metalúrgica e Instituto Aplicado de Geología de la Universidad de Concepción, especialmente al Profesor Fernando Parada, Don Sergio Toledo, la señora Teresa Pedreros y a Mónica Uribe, por su total apoyo, comprensión y disponibilidad durante el desarrollo de mis estudios.

A mis Padres, Luis Castro y Roxana Medina, y a mis hermanos, Ignacio y Sebastián, por acompañarme en este gran desafío.

A mi esposa Valerie y mis hijos, Maylén y Baltazar, a quienes me faltan palabras para expresar mi gratitud; por su comprensión, apoyo y motivación en todo momento.

## RESUMEN

El análisis térmico es un conjunto de técnicas analíticas, las cuales permiten el estudio del comportamiento de una muestra en función de la temperatura, al ser sometida a condiciones isotérmicas o no-isotérmicas con un aumento o disminución gradual y controlado de la temperatura; bajo una atmósfera determinada, ya sea neutra, oxidante, corrosiva o reductora. En cuanto a su aplicación en la industria metalúrgica, este tipo de estudio abarca numerosos temas, tales como corrosión, solidificación, microestructuras, sinterización, tostación, catálisis, entre otros.

En esta investigación se utilizó la técnica de análisis termogravimétrico, la cual consiste en el estudio del comportamiento de la masa de una muestra en función de la temperatura; además, del análisis térmico diferencial, el cual estudia la diferencia de temperatura entre una muestra y una sustancia de referencia generalmente inerte al ser sometidas a idénticas condiciones de temperatura bajo una atmósfera controlada. Lo anterior con el fin de obtener información sobre mecanismos y cinéticas de reacción para el sulfuro de arsénico (V) - $As_2S_5$ -, debido a la escasez de información y bases de datos completas que describan su comportamiento durante descomposición térmica y oxidación.

Los mecanismos de reacción durante descomposición térmica en los sistemas As-S, y, oxidación en los sistemas As-S-O, son complejos de describir debido a las características fisicoquímicas del arsénico y sus sulfuros; se analizó y correlacionó información obtenida experimentalmente para la descomposición térmica y oxidación de una muestra de sulfuro de arsénico (V) para determinar los mecanismos de reacción y sus parámetros cinéticos asociados.

Como resultado de este estudio se obtuvo el mecanismo de reacción y control durante la descomposición térmica,  $4As_2S_5(s) = As_4S_6(g) + As_4S_4(g) + 5S_2(g)$ , y oxidación,  $2As_2S_5(s) + 13O_2(g) = As_4O_6(g) + 10SO_2(g)$ , de una muestra de sulfuro de arsénico (V); además, se determinó la energía de activación aparente de cada mecanismo mediante los métodos de Kissinger y Ozawa.

## Contenido

RESUMEN.....	iv
1.0 Introducción .....	16
1.1 Hipótesis.....	18
1.2 Objetivos .....	18
1.2.1 Objetivo principal .....	18
1.2.2 Objetivos específicos .....	18
CAPITULO II. ANTECEDENTES.....	19
2.0 Reacciones heterogéneas.....	19
2.0.1 Gas – líquido y líquido – líquido .....	19
2.0.2 Gas – sólido y líquido – sólido.....	20
2.0.3 Sólido – sólido.....	20
2.0.4 Características generales.....	20
2.1 Reacciones sólido – gas y líquido – gas.....	21
2.1.1 Reacciones sólido – gas.....	21
2.1.2 Reacciones líquido – gas .....	27
2.2 Mecanismos de reacción .....	35
2.3 Estudio cinético .....	37
2.3.1 Métodos diferenciales .....	40
2.3.2 Métodos integrales .....	46
2.3.3 Resumen de métodos de análisis cinético .....	49
2.4 Análisis térmico .....	50
2.4.1 Factores instrumentales y características de la muestra .....	51
2.5 Sulfuros metálicos .....	56
2.6 Sulfuros de arsénico.....	58
2.6.1 Estudios en atmósfera inerte.....	61
2.6.2 Estudios en atmósfera oxidante.....	64
2.6.3 Estudio de cristales de sulfuro de arsénico.....	69
2.6.4 Estudios de cinética de reacción.....	69

2.6.5 Estudios de volatilización de arsénico minerales sulfurados compuestos .....	71
2.6.6 Resumen y correlación sobre las volatilizaciones de arsénico .....	74
2.7 Software de cálculo termodinámico .....	76
2.7.1 Atmósfera neutra .....	76
2.7.2 Atmósfera oxidante .....	83
2.7.3 Análisis termoquímico.....	90
2.7.4 Resumen.....	93
<b>CAPITULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>94</b>
3.0 Procedimiento experimental.....	94
3.1 Descomposición térmica.....	95
3.2 Oxidación .....	95
3.3 Equipo.....	96
3.3.1 Equipo para pruebas no-isotérmicas.....	96
3.3.2 Equipo para pruebas isotérmicas e interrumpidas.....	97
3.4 Condiciones operacionales .....	99
3.5 Tratamientos posteriores .....	100
3.6 Análisis de resultados .....	100
3.7 Desarrollo experimental.....	101
3.7.1 Descomposición térmica .....	101
3.7.2 Oxidación .....	101
3.7.3 General.....	101
<b>CAPITULO IV. Cálculos, resultados y análisis .....</b>	<b>102</b>
4.1 Descomposición térmica.....	102
4.1.1 Pruebas no-isotérmicas .....	102
4.1.2 Energía de activación .....	109
4.1.3 Análisis de las reacciones.....	115
4.1.4 Correlación de datos para atmósfera inerte .....	116
4.1.5 Pruebas isotérmicas.....	118
4.2 Oxidación .....	122

4.2.1 Pruebas no-isotérmicas .....	122
4.2.2 Energía de activación .....	127
4.2.3 Análisis de las reacciones .....	132
4.3 Concentración de oxígeno .....	134
4.3.1 Influencia de la concentración de oxígeno .....	134
4.3.2 Energía de activación .....	136
4.4 Mecanismo de Control .....	151
4.4.1 Control por transferencia de masa .....	152
4.4.2 Control por reacción química .....	155
4.4.3 Descomposición térmica .....	156
4.4.4 Oxidación .....	160
4.4.5 Comportamiento de mecanismos de control .....	162
4.4.6 Correlación mecanismo de control .....	164
CAPITULO V. CONCLUSIONES .....	166
REFERENCIAS .....	168
ANEXOS .....	181



## INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Modelo de conversión progresiva.....	22
Figura 2.2: Modelo de núcleo recesivo para partículas esféricas de tamaño constante.....	23
Figura 2.3: Modelo de núcleo recesivo para partículas esféricas que decrecen...25	
Figura 2.4: Progreso de la reacción en función del tiempo necesario para la conversión completa de la partícula.....	27
Figura 2.5: Esquema de una unidad de volumen de fase líquida en contacto con fase gaseosa y sólida.....	28
Figura 2.6: Esquema de transferencia de masa sin reacción química entre las fases gas-líquido.....	30
Figura 2.7: Casos a considerar en la transferencia de masa y reacción química para reacciones heterogéneas entre fase gas – líquido.....	33
Figura 2.8. Variación de los mecanismos de reacción en función del cambio de energía de activación.....	36
Figura 2.9: Evento ABC en curva DTA.....	41
Figura 2.10: Presiones de vapor de especies volátiles que contienen As, Sb y Bi en función de la temperatura.....	61
Figura 2.11: Fases de arsénico a diferentes presiones parciales a una temperatura de 798 K.....	64
Figura 2.12: DTA-TG-DTG para $As_2S_2$ a 20°C/min.....	66
Figura 2.13: Esquema de evolución de $As_2S_3$ .....	67
Figura 2.14: Variación de la cantidad de especies de arsénico gaseoso, en función del oxígeno administrado a 700 °C.....	68

Figura 2.15: Efecto de la temperatura sobre la presión parcial sobre especies arsénico gaseoso.....	68
Figura 2.16: Resultados de DTA para la muestra de estudiada por Štrbac <i>et al.</i> ...	70
Figura 2.17. Esquema para las volatilizaciones de arsénico durante su descomposición térmica.....	74
Figura 2.18. Esquema para las volatilizaciones de arsénico durante su oxidación..	75
Figura 2.19: Energía libre de Gibbs para las alotropías volatilizadas desde arsénico elemental entre 0 y 1000 °C.....	77
Figura 2.20: Predominancia de especies gaseosas de arsénico en atmósfera neutra, para 200, 500, 700 y 1000°C.....	77
Figura 2.21: Ausencia información termodinámica $As_2S_3$ y $As_4S_6(g)$ .....	78
Figura 2.22: Predominancia de especies gaseosas de sulfuros arsénico en atmósfera neutra, para 200, 500, 700 y 1000 °C.....	79
Figura 2.23: Energía libre de Gibbs para sulfuros de arsénico entre 0 y 1000 °C...80	80
Figura 2.24: Energía libre de Gibbs para posibles mecanismos de reacción de enargita durante su descomposición térmica entre 0 y 1000 °C.....	81
Figura 2.25: Predominancia de especies gaseosas en la descomposición de arsénico en atmósfera oxidante, para 200, 500, 700 y 1000 °C.....	83
Figura 2.26: Energía libre de Gibbs para posibles mecanismos de reacción de arsénico durante su descomposición térmica entre 0 y 1000 °C.....	84
Figura 2.27: Base de datos de Factsage para sistema As-S-O.....	84
Figura 2.28: Predominancia de especies gaseosas en la descomposición de sulfuros de arsénico en atmósfera oxidante, para 200, 500, 700 y 1000°C.....	85
Figura 2.29: Energía libre de Gibbs para posibles mecanismos de reacción de sulfuros de arsénico durante su descomposición térmica entre 0 y 1000 °C.....	86

Figura 2.30: Predominancia de especies gaseosas del sistema As-O-S-Cu en atmósfera oxidante, para 200, 400, 600 y 800 °C.....	87
Figura 2.31: Energía libre de Gibbs para posibles mecanismos de reacción de enargita durante su oxidación entre 0 y 1000 °C.....	88
Figura 3.0: SEM-EDS muestra pura As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> .....	94
Figura 3.1: Isométrico en corte de STA 449 F3 Jupiter.....	97
Figura 3.2. Esquema equipo utilizado para pruebas.....	98
Figura 3.3: Representación esquemática de los pasos involucrados en el análisis cinético.....	100
Figura 4.1: Fracción convertida de As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> para una atmósfera inerte en función del aumento de temperatura. 12,5 mg de As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , 20 mL/min de N <sub>2</sub> , tasas de calentamiento 5, 10, 15 y 20 °C/min.....	103
Figura 4.2: Fase fundida de sulfuros de arsénico a 250°C, atmósfera inerte.....	104
Figura 4.3: Fracción convertida de As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> para una atmósfera inerte en función del tiempo. 12,5 mg de As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , 20 mL/min de N <sub>2</sub> , tasas de calentamiento 5, 10, 15 y 20 °C/min.....	104
Figura 4.4: Gráfico DTA para diferentes tasas de calentamiento en atmósfera inerte. 12,5 mg de As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , 20 mL/min de N <sub>2</sub> , tasas de calentamiento 5, 10, 15 y 20 °C/min.....	107
Figura 4.5: DTG para diferentes tasas de calentamiento en atmósfera inerte. 12,5 mg de As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , 20 mL/min de N <sub>2</sub> , tasas de calentamiento 5, 10, 15 y 20 °C/min.....	110
Figura 4.6: Método de Kissinger para descomposición térmica de As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , bajo tasas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min.....	111
Figura 4.7: Método de Ozawa para descomposición térmica de As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , bajo tasas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, para cada porcentaje de pérdida de masa fijado.....	113

Figura 4.8: Determinación del tipo de reacciones entre 200 y 450 °C.....	115
Figura 4.9 Determinación del tipo de reacciones entre 450 y 575°C.....	115
Figura 4.10: Resultados pruebas isotérmicas en atmósfera inerte.....	118
Figura 4.11: Determinación de energía de activación isotérmica en atmósfera inerte.....	120
Figura 4.12: Energía libre de Gibbs para la descomposición de sulfuro de arsénico (V) en atmósfera inerte.....	121
Figura 4.13: Fracción convertida de $As_2S_5$ bajo atmósfera oxidante. 12,5 mg de $As_2S_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.....	123
Figura 4.14: Fracción convertida de $As_2S_5$ bajo atmósfera oxidante. 12,5 mg de $As_2S_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.....	124
Figura 4.15: Gráfico DTA para diferentes tasas de calentamiento en atmósfera oxidante. 12,5 mg de $As_2S_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.....	125
Figura 4.16: DTG para diferentes tasas de calentamiento en atmósfera oxidante. 12,5 mg de $As_2S_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.....	127
Figura 4.17: Método de Kissinger para oxidación de $As_2S_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.....	128
Figura 4.18: Método de Ozawa para oxidación de $As_2S_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.....	130
Figura 4.19: Determinación del tipo de reacciones atmósfera oxidante.....	132
Figura 4.20: Pérdida de masa porcentual en función de la temperatura.....	134
Figura 4.21: Pérdida de masa en función del tiempo.....	135

Figura 4.22: Método Kissinger 2.1% oxígeno.....	136
Figura 4.23: Método Kissinger 5.3 % oxígeno.....	137
Figura 4.24: Método Kissinger 10.2 % oxígeno.....	138
Figura 4.25: Método Ozawa 2.1% oxígeno.....	140
Figura 4.26: Método Ozawa 5.3 % oxígeno.....	141
Figura 4.27: Método Ozawa 10.2 % oxígeno.....	142
Figura 4.28: Velocidad de reacción, obtenidas mediante Kissinger y Ozawa, en función de la concentración de oxígeno, para una tasa de calentamiento de 5°C/min.....	146
Figura 4.29: Velocidad de reacción, obtenidas mediante Kissinger y Ozawa, en función de la concentración de oxígeno, para una tasa de calentamiento de 20°C/min.....	146
Figura 4.30: Velocidad de reacción, obtenidas mediante Kissinger y Ozawa, en función de la concentración de oxígeno, para una tasa de calentamiento de 5°C/min.....	147
Figura 4.31: Factor de frecuencia, obtenidas mediante Kissinger y Ozawa, en función de la concentración de oxígeno.....	147
Figura 4.32: DTA para una concentración de 2.1% de O <sub>2</sub> .....	148
Figura 4.33: DTA para una concentración de 5.4% de O <sub>2</sub> .....	149
Figura 4.34: DTA para una concentración de 10.2% de O <sub>2</sub> .....	149
Figura 4.35: Esquema de fase fundida en crisol.....	151
Figura 4.36: Control por transferencia de masa, para la descomposición térmica de As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> .....	158
Figura 4.37: Control por reacción química para la descomposición térmica de As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> .....	159

Figura 4.38: Control por reacción química entre 4 y 17% de pérdida de masa, para la descomposición térmica de  $As_2S_5$ .....160

Figura 4.39: Control por transferencia de masa durante la oxidación de  $As_2S_5$ ....161

Figura 4.40: Control por reacción química durante la oxidación de  $As_2S_5$ .....161



## INDICE DE TABLAS

Tabla 2-I: Clasificación expresiones para $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ .....	38
Tabla 2-II: Resumen métodos de análisis cinético.....	49
Tabla 2- III. Clasificación de las técnicas de análisis térmico.....	51
Tabla 2-IV: Constante de equilibrio para posibles mecanismos de reacción durante descomposición térmica de $As_2S_5$ .....	91
Tabla 2-V: Constante de equilibrio para posibles mecanismos de reacción durante oxidación de $As_2S_5$ .....	92
Tabla 3-I. Condiciones experimentales.....	99
Tabla 4-I: Resumen análisis SEM-EDS pruebas interrumpidas en atmósfera inerte.....	109
Tabla 4-II: Datos utilizado para el método de Kissinger y energía de activación aparente para descomposición térmica de sulfuro de arsénico (V).....	111
Tabla 4-III: Energía de activación aparente durante descomposición térmica de $As_2S_5$ , bajo tasas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min.....	113
Tabla 4-IV: Resumen energía de activación para descomposición térmica del sulfuro de arsénico (V).....	114
Tabla 4-V. Valores para k obtenidos desde las pruebas isotérmicas.....	119
Tabla 4-VI: Resumen análisis SEM-EDS pruebas interrumpidas en atmósfera oxidante.....	126
Tabla 4-VII: Energía de activación aparente durante oxidación.....	129
Tabla 4-VIII: Energía de activación aparente durante descomposición térmica..	130
Tabla 4-IX: Resumen energía de activación.....	131
Tabla 4-X: Resumen Método Kissinger 2.1% oxígeno.....	137

Tabla 4-XI: Resumen Método Kissinger 5.3 % oxígeno.....	138
Tabla 4-XII: Resumen Método Kissinger 10.2 % oxígeno.....	139
Tabla 4-XIII: Resumen Método Ozawa 2.1% oxígeno.....	140
Tabla 4-XIV: Resumen Ozawa 5.3 % oxígeno.....	141
Tabla 4-XV: Resumen Ozawa 10.2 % oxígeno.....	142
Tabla 4-XVI: Resumen para una concentración de 2.1% O <sub>2</sub> .....	143
Tabla 4-XVII: Resumen para una concentración de 5.3% O <sub>2</sub> .....	144
Tabla 4-XVIII: Resumen para una concentración de 10.2% O <sub>2</sub> .....	144
Tabla XIX: Resumen Energía de activación.....	145
Tabla 4-XX: Resumen análisis para una concentración de 5.4% de O <sub>2</sub> .....	150
Tabla 4-XXI: Resumen Transferencia de masa para descomposición térmica....	163
Tabla 4-XXII: Resumen Transferencia de masa para oxidación.....	163
Tabla 4-XXIII: Resumen control químico para descomposición térmica.....	164
Tabla 4-XXIV: Resumen control químico para oxidación.....	164

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

### 1.0 Introducción

El análisis térmico es un conjunto de técnicas analíticas, las cuales permiten el estudio del comportamiento de una muestra en función de la temperatura, al ser sometida a condiciones isotérmicas o no-isotérmicas, con un aumento o disminución gradual y controlada de la temperatura; bajo una atmósfera determinada, ya sea neutra, oxidante, corrosiva o reductora. En cuanto a su aplicación en la industria metalúrgica, este tipo de estudio abarca numerosos temas, tales como corrosión, solidificación, microestructuras, sinterización, tostación, catálisis, entre otros.

En esta investigación se utilizó la técnicas de análisis termogravimétrico (TG), la cual consiste en el estudio del comportamiento de la masa de una muestra en función de la temperatura; análisis térmico diferencial (DTA), que estudia la diferencia de temperatura entre una muestra y una sustancia de referencia generalmente inerte al ser sometidas a idénticas condiciones de temperatura bajo una atmósfera controlada; además, se utilizaron análisis complementarios como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y softwares de ingeniería termodinámicos y de procesamiento de minerales (FactSage 7.3 y HSC Chemistry 8.2). Lo anterior con el fin de obtener el comportamiento, mecanismos y cinéticas de reacción del sulfuro de arsénico (V) durante su descomposición térmica y oxidación.

Durante el calentamiento, la composición de los minerales sulfurados varía como resultado de la descomposición térmica u oxidación. Los mecanismos responsables de dichos cambios aún no se comprenden a fondo, lo cual hace difícil la interpretación de los datos disponibles [105]. Además, debido a la vasta cantidad de información al respecto, los datos presentes en la literatura sobre los mecanismos y cinéticas de reacción de sulfuros muestran baja reproducibilidad y una gran inconsistencia [12], haciendo que los valores tabulados varíen dependiendo de la fuente [60, 66].

Las características fisicoquímicas propias del arsénico dificultan el estudio de sus sulfuros, y generan que los valores termodinámicos tabulados varíen entre bases de datos. Además, esta ambigüedad también es efecto directo de la gran cantidad de variables operacionales y experimentales que afectan el valor de los resultados obtenidos. Por lo tanto, se determinó que es necesario desarrollar estudios consistentes que sirvan como fundamento para la comprensión del comportamiento, mecanismos y cinéticas de descomposición térmica y oxidación de partículas de sulfuro de arsénico (V). Se pretende que los resultados obtenidos contribuyan a la base de datos existente y/o se utilicen como sustento para futuras investigaciones relacionadas al tratamiento de minerales sulfurados de arsénico.



## 1.1 Hipótesis

Es factible predecir de manera consistente y adecuada el comportamiento del sulfuro de arsénico (V), y determinar el mecanismo y cinética de transformación, estequiometría de las reacciones y/o productos intermedios no estequiométricos, para partículas de sulfuros de arsénico (V), a través del estudio de la variación de propiedades fisicoquímicas en función de la temperatura, atmósfera y fases formadas durante su descomposición térmica y oxidación a altas temperaturas empleando análisis térmico diferencial y termogravimetría.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo principal

El objetivo principal de esta investigación es predecir el comportamiento, y determinar los mecanismos y cinética de reacción de partículas de sulfuro de arsénico (V) durante su descomposición térmica y oxidación mediante técnicas termo-analíticas en condiciones isotérmicas y no-isotérmicas bajo atmósferas controladas.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- i. Determinar mecanismos de reacción durante la descomposición térmica y oxidación de  $As_2S_5$ .
- ii. Identificar los parámetros cinéticos que representen de manera apropiada los mecanismos de reacción.
- iii. Analizar el efecto de la temperatura y concentración de oxígeno sobre los parámetros cinéticos y mecanismo de reacción.
- iv. Identificar el comportamiento de las reacciones asociadas a los mecanismos de reacción propuestos.

## CAPITULO II. ANTECEDENTES

### 2.0 Reacciones heterogéneas

Las reacciones en las cuales participan más de una fase se denominan reacciones heterogéneas, en donde la reacción ocurre en la interfaz o frontera que separa las fases. En general las reacciones heterogéneas se pueden dividir en catalíticas y no-catalíticas, en las primeras interviene una fase que no es un reactante, sino que su presencia acelera y altera la vía de reacción; en la segunda, el agente pasa a ser un reactante verdadero y es consumido en una proporción que depende de la cinética y las limitaciones termodinámicas [20].

En las reacciones heterogéneas no-catalíticas pueden participar las fases Sólido, líquido y gas, y generar reacciones del tipo gas-líquido, líquido-líquido, gas-sólido, líquido-sólido y sólido-sólido, las cuales son descritas a continuación.

#### 2.0.1 Gas – líquido y líquido – líquido

Para que estos sistemas sean considerados heterogéneos debe existir inmiscibilidad entre las fases. Una fase se considera como reactante y la otra como co-reactante [20]. Por ende, la difusión y reacción química son fundamentales para este tipo de reacciones.

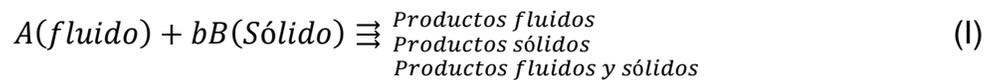
Debido a que las dos fases deben estar en contacto para que la reacción ocurra, cuando hay un control mixto tanto la velocidad de transferencia de masa como la velocidad de reacción deben ser incluidas en la expresión de velocidad global.

En los sistemas de estudio para reacciones gas-líquido predominan los contactos SEM-EDS discontinuos y en contracorriente; mientras que en los sistemas líquido-líquido predominan los tanques agitados y contactos en flujos paralelos [72].

## 2.0.2 Gas – sólido y líquido – sólido

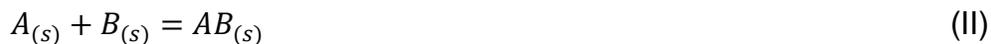
En general en las reacciones heterogéneas sólido – fluido no-catalíticas intervienen fenómenos transientes dado que -generalmente- la fase sólida se consume en presencia de un exceso estequiométrico del reactante fluido; sin embargo, en muchos casos los sistemas estudiados admiten un tratamiento pseudo estacionario cuando la diferencia de densidades entre las fases reaccionantes es significativa [20].

Estas reacciones pueden ser representadas por [72]:



## 2.0.3 Sólido – sólido

En el caso de las reacciones entre fases sólidas, se puede obtener la formación de un compuesto doble, con o sin la generación de una fase gaseosa, de acuerdo con las siguientes reacciones [10].



## 2.0.4 Características generales

Con la presencia de al menos dos fases, la rapidez de reacción depende del contacto entre ellas, temperatura, presión y concentración de los reactantes. En consecuencia, el área de contacto entre las fases es una variable muy importante. La difusión es un componente fundamental en los sistemas heterogéneos, ya que uno o más de los reactantes, o de los productos, deben ser transportados hacia o desde la interfase.

En los sistemas no-catalíticos si una fase es fija y la otra fluye de forma continua a través de esta fase, la operación es transiente ya que uno de los reactantes es consumido sin ser reemplazado, lo cual complica sustancialmente el análisis de dicho sistema [20].

## 2.1 Reacciones sólido – gas y líquido – gas

Dado que el estudio de la descomposición térmica y oxidación de los sulfuros de arsénico presenta reacciones del tipo heterogéneas no-catalíticas entre las fases sólido-gas y líquido-gas, se profundizará en su análisis.

### 2.1.1 Reacciones sólido – gas

Una gran cantidad de procesos metalúrgicos se basan en las reacciones del tipo sólido-gas, las que generalmente involucran varias etapas de reacción química y difusión [100], como por ejemplo tostación (oxidación), preparación de metales desde óxidos en atmósferas reductoras y recubrimiento de metales, entre otras. Las reacciones de estas fases están determinadas en gran medida por la formación de una capa de producto sólido poroso, o no poroso. De formarse una capa de producto poroso, generalmente la velocidad de reacción disminuye con el tiempo debido a la difusión constante del gas en una fase creciente de producto [10]. De acuerdo con lo mencionado por Fan [41], una reacción de gas – sólido se puede representar de la siguiente forma:



Mientras que bajo una atmósfera inerte (descomposición térmica) se puede representar como:

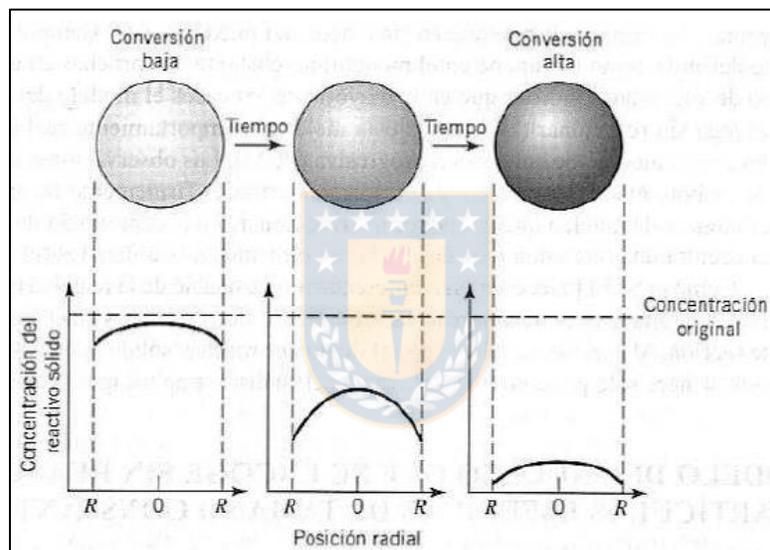


De acuerdo con Levenspiel [72], para las reacciones heterogéneas no-catalíticas de partículas sólidas con el fluido que las rodea, se consideran dos

modelos simples idealizados, el modelo de conversión progresiva y el modelo de núcleo recesivo.

#### 2.1.1.1 Modelo de conversión progresiva

En este modelo se considera que el gas reaccionante entra y reacciona uniformemente en la partícula sólida; el reactante sólido es tan poroso que no hay resistencia a la difusión interna, y por lo tanto la rapidez de reacción es uniforme en cualquier punto del sólido. Por lo tanto, el sólido se convierte continua y progresivamente, tal como se muestra en la Figura 2.1.

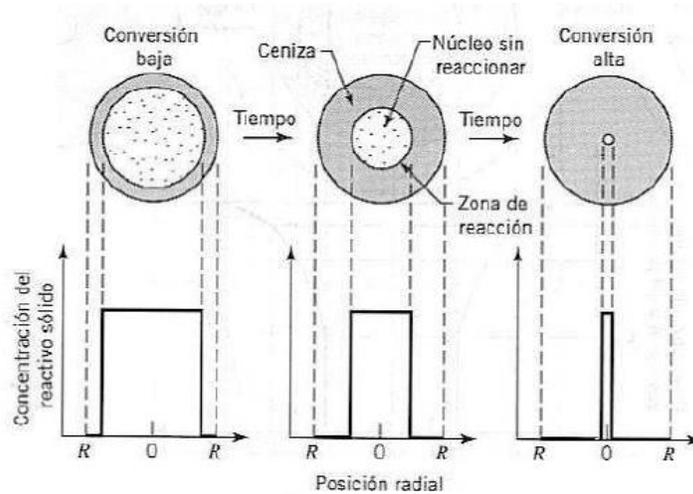


**Figura 2.1:** Modelo de conversión progresiva del sólido [72].

#### 2.1.1.2 Modelo de núcleo recesivo para partículas esféricas de tamaño constante

En este modelo se considera que la reacción se produce en la superficie exterior de la partícula; posteriormente, se forma un frente de reacción claramente identificable, dejando tras de sí una capa de material completamente convertido e inerte (ceniza). Por tanto, en cualquier instante existe un núcleo sin reaccionar rodeado de una capa de ceniza, ver Figura 2.2. En la práctica, la separación entre

la fase formada y el núcleo no siempre está bien definida, debido a que hay un espectro de comportamientos intermedios, sin embargo, es el modelo que mejor se adapta en la mayoría de las situaciones.



**Figura 2.2:** Modelo de núcleo recesivo para partículas esféricas de tamaño constante [72].

La reacción de partículas esféricas de tamaño constante con un gas se divide en cinco etapas, dependiendo de la formación de producto gaseoso o no, se pueden omitir las últimas dos etapas.

- i. Difusión del reactivo gaseoso a través de la capa límite de concentración que rodea la partícula hasta la superficie.
- ii. Penetración y difusión del reactante gaseoso a través de la capa de ceniza hasta el núcleo sin reaccionar.
- iii. Reacción del reactante gaseoso con el sólido.
- iv. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de ceniza hacia la superficie de la partícula.
- v. Difusión de los productos gaseosos a través de la capa límite de concentración hacia el cuerpo principal del fluido.

Con base en lo mencionado por Boyabat *et al.* [16], para la descomposición térmica de la pirita, las reacciones gas - sólido son controladas por la o las etapas que presenten mayor resistencia, dentro de las cuales están las siguientes:

- i. Transferencia de calor por radiación y convección del gas en la superficie de la partícula.
- ii. Transferencia de calor por conducción a través de la capa de producto formada, para el caso de núcleo recesivo sin cambio de tamaño de partícula.
- iii. Reacción en la superficie o descomposición de la partícula sólida.
- iv. Difusión, ya sea del reactivo o producto gaseoso a través de la ceniza.
- v. Transferencia de masa del producto gaseoso en el film de gas alrededor de la partícula hacia el exterior.

En el caso, en el que el proceso es controlado por la difusión de la fase gaseosa, transferencia de calor o masa, se puede utilizar la siguiente relación:

$$k_1 * t = \alpha \quad (1)$$

Si el proceso es controlado por la reacción química en la superficie de la partícula, sin variación de tamaño ni de forma, se puede representar como:

$$k_2 * t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (2)$$

Mientras que, si el control es por difusión a través del producto formado, se puede representar por:

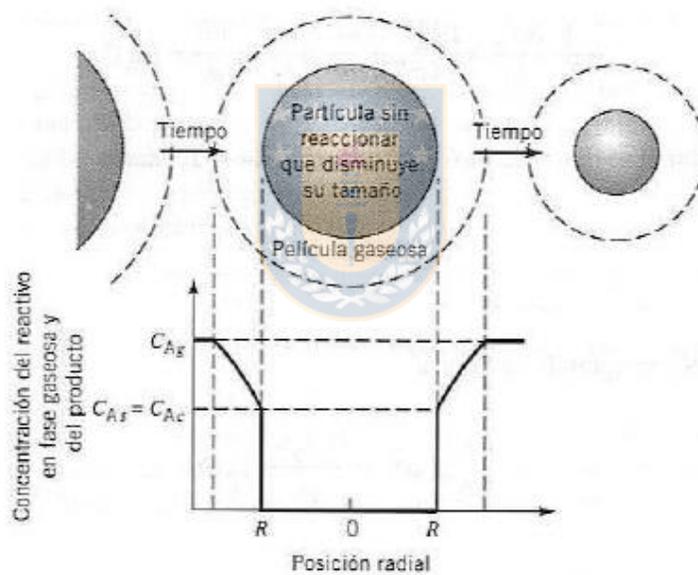
$$k_3 * t = 1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) \quad (3)$$

Donde  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  son las constantes de velocidad intrínsecas de reacción,  $t$  el tiempo de reacción y  $\alpha$  grado de conversión del sólido en el tiempo  $t$ .

### 2.1.1.3 Modelo de núcleo recesivo para partículas esféricas que decrecen

Cuando no se forma una capa de ceniza, la partícula sólida disminuye de tamaño durante la reacción y finalmente desaparece, ver Figura 2.3. En este caso ocurren las siguientes tres etapas:

- i. Difusión del reactante gaseoso desde el cuerpo principal del gas a través del film gaseoso hasta la superficie de la partícula.
- ii. Reacción sobre la superficie entre el reactante gaseoso y reactante sólido.
- iii. Difusión de los productos de reacción desde la superficie de la partícula sólida a través del film gaseoso hasta el seno de la fase gaseosa.



**Figura 2.3:** Modelo de núcleo recesivo para partículas esféricas que decrecen [72].

Al no haber una capa sólida reaccionada sobre el núcleo, no hay resistencia a la transferencia de masa interna en la partícula.

Si el proceso es controlado por la reacción química en la superficie de la partícula, el comportamiento es idéntico al modelo anterior; se puede representar como:

$$k_2 * t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (4)$$

Mientras que, si el control es por difusión externa del reactivo al seno de la masa, se puede representar por la siguiente ecuación, también denominada régimen de Stokes; que además describe la combustión de pequeñas partículas y gotas de líquidos.

$$k_4 * t = 1 - (1 - \alpha)^{2/3} \quad (5)$$

Donde  $k_2$  y  $k_4$  son las constantes de velocidad aparentes de reacción,  $t$  es el tiempo de reacción y  $\alpha$  la fracción convertida de A en el tiempo  $t$ .

#### 2.1.1.5 Generalidades

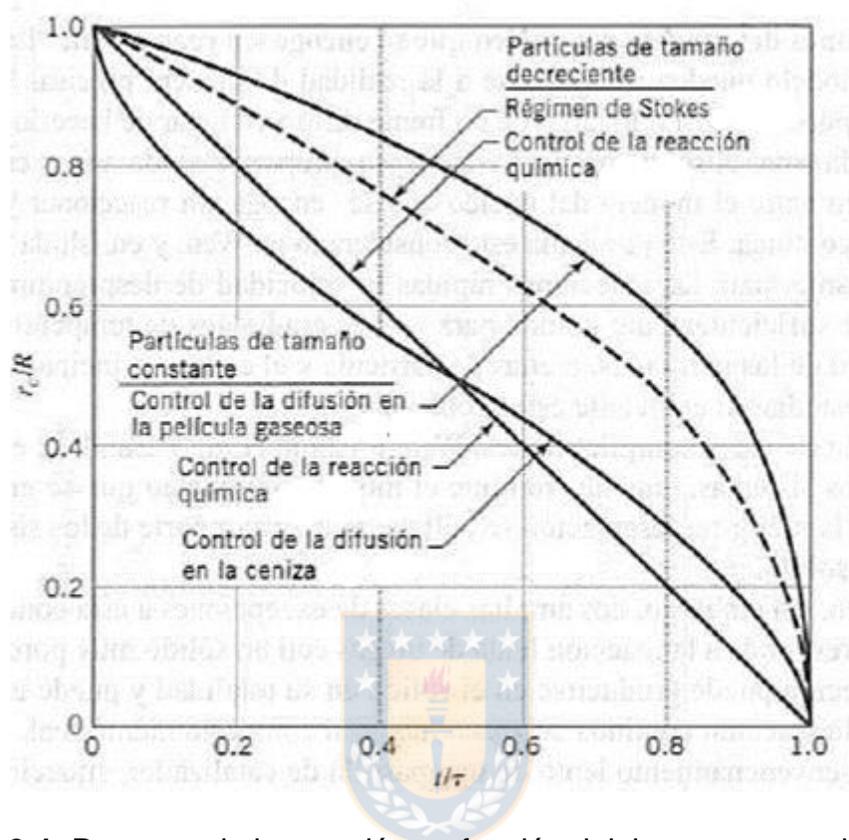
Se puede describir el comportamiento de partículas con distintas formas geométricas en función de la conversión y el tiempo haciendo las consideraciones oportunas para cada forma.

Generalmente una etapa es la controlante, pero a medida que avanza la conversión de la partícula tanto la velocidad de difusión como la de reacción varían; por lo tanto, quizás no sea razonable considerar que una sola etapa es controlante durante todo el proceso de conversión.

Para determinar los mecanismo de reacción y la etapa controlante, es necesario estudiar cómo influye la conversión progresiva de las partículas de acuerdo con su tamaño y temperatura. El control químico suele ser más sensible a la temperatura; por ende, pruebas donde se determine la conversión de las partículas a diferentes temperaturas ayudarán a determinar si el control es por difusión o control químico.

Se define  $t$  como el tiempo de conversión de la partícula en cualquier instante de la reacción, y  $T$  como el tiempo para la conversión completa de la partícula, al dividir ambos factores se obtiene el tiempo fraccional para la conversión de la partícula; el cual, al ser graficado contra la fracción convertida en función del radio ( $r_c/R = \alpha^{1/3}$ , donde  $r_c$  representa el radio convertido,  $R$  el radio total de partículas)

permite determinar el mecanismo de control según el comportamiento de la curva resultante, tal como se ve en la Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Progreso de la reacción en función del tiempo necesario para la conversión completa de la partícula [72].

### 2.1.2 Reacciones líquido – gas

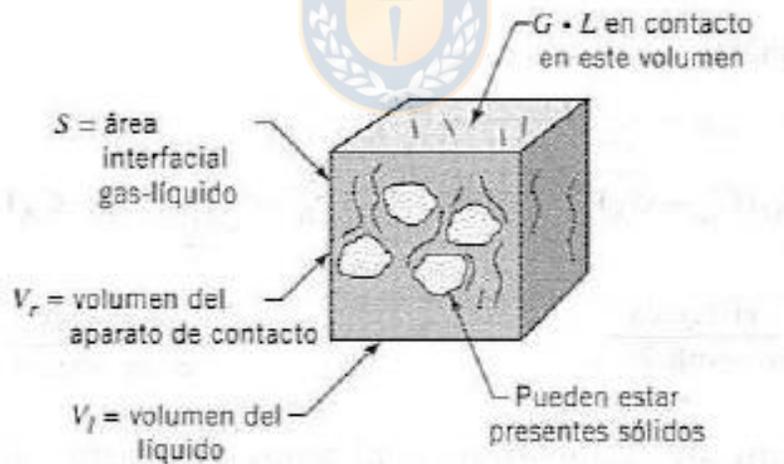
Este tipo de reacciones se llevan a cabo en procesos industriales generalmente bajo tres fines prácticos: para la formación de una fase sólida deseada, para la eliminación de un componente no deseado en un fluido, por ejemplo, absorción de un soluto gaseoso por agua; y para mejorar fases para reacciones homogéneas.

De acuerdo con Levenspiel [72], para determinar la ecuación de velocidad se debe asumir un reactante gaseoso A soluble en el líquido e inmisible en B, pero el reactante líquido B no es volátil. De esta forma, A se desplaza a la superficie antes

que pueda reaccionar, y la reacción solo ocurre en la superficie de la fase líquida; esta reacción entre las fases gas-líquido se puede representar de la siguiente forma:



La ecuación global de velocidad debe considerar en este caso la resistencia de la transferencia de masa externa para que los reactivos entren en contacto, junto con la resistencia en la etapa de reacción química. Levenspiel [72], utiliza el esquema y notación presentado en la Figura 2.5 para determinar las ecuaciones de velocidad, en el cual considera una unidad de volumen líquido en contacto con fase gaseosa y sólida. Por ende, hay dos posibles modelos generales; el de la teoría pelicular, el cual representa transferencia de masa sin reacción química; y el que representa transferencia de masa con reacción química. Sin embargo, también se debe considerar aquellos modelos que no consideran un film entre ambas fases para determinar el coeficiente de transferencia de masa entre las fases, como lo son el modelo de renovación de superficie y el de penetración de Higbie.



**Figura 2.5:** Esquema de una unidad de volumen de fase líquida en contacto con fase gaseosa y sólida [72].

### 2.1.2.1 Teoría pelicular

En este modelo se atribuye toda la resistencia a la transferencia de calor y de masa a un film delgado situado en la interfaz de transferencia, en el caso de una reacción gas-líquido se considera que hay dos films en serie. El film es una capa inmóvil dentro de la cual existen gradientes de calor y masa [20]. La transferencia de masa a través de la teoría pelicular se puede observar en el siguiente esquema, ver Figura 2.6.

La velocidad de transferencia de A desde la fase gaseosa al líquido está dada por:

$$r_A = k_{Ag}(P_A - P_{Ai}) = \frac{1}{S} * \frac{dN_A}{dt} \quad \text{ó} \quad -r_A' = k_{Ag}a(P_A - P_{Ai}) = -\frac{1}{V_r} * \frac{dN_A}{dt} \quad (6)$$

Y para el film líquido:

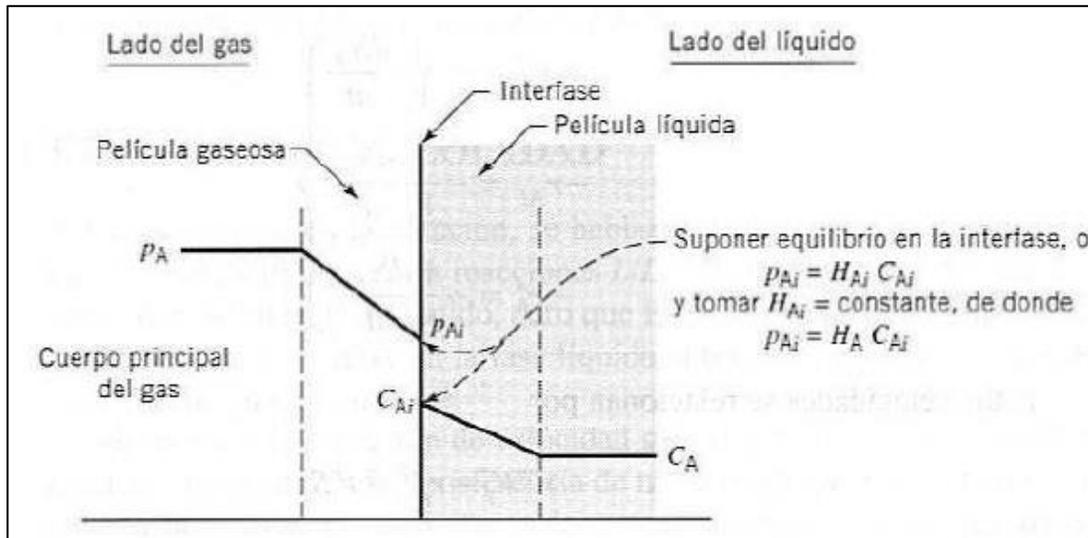
$$r_A = k_{Al}(C_A - C_{Ai}) \quad \text{ó} \quad -r_A' = k_{Al}a(C_{Ai} - C_A) \quad (7)$$

Donde  $k_{Ag}$  representa el coeficiente de transferencia de masa de A en la fase gaseosa ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ ),  $k_{Al}$  representa el coeficiente de transferencia de masa A en el film líquido ( $\text{m}^3$  de líquido/  $\text{m}^2$  de superficie),  $P_A$  la presión parcial del componente A,  $C_A$  concentración de A en la fase líquida ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ), y  $a$  representa el área interfacial por unidad de volumen ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ).

Luego se define la ley de Henry  $P_A^* = H_A \cdot C_A$ , que relaciona la presión parcial de un soluto en equilibrio con su concentración, usando una constante de proporcionalidad H -llamada constante de la ley de Henry- la cual depende del soluto y el solvente. Esta ley es válida cuando el soluto no puede existir como líquido; por tanto, se utiliza para estimar la solubilidad de gases en líquidos [36].

Combinando la ley de Henry, con el fin de eliminar las condiciones desconocidas en la interface ( $P_{Ai}$  y  $C_{Ai}$ ), se obtiene la forma final de la expresión de velocidad para transferencia de masa sin reacción química en cualquier punto del sistema [72].

$$-r_A' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}a}} (P_A - H_A C_A) \quad (8)$$



**Figura 2.6:** Esquema de transferencia de masa sin reacción química entre las fases gas-líquido [72].

Además, la teoría pelicular asume que debido a que el movimiento de materia dentro de la película solo se produce por difusión, los coeficientes de transferencia para la fase líquida y gaseosa se pueden relacionar mediante el coeficiente de difusión ( $D$ ) [20, 72]:

$$\frac{k_{Al}}{k_{Bl}} = \frac{D_{Al}}{D_{Bl}} \quad (9)$$

### 2.1.2.2 Transferencia de masa y reacción química

En este caso hay tres factores que considerar, lo que ocurre en el film gaseoso, en el film líquido y en el cuerpo del líquido. En el estado estacionario, el caudal de  $B$  hacia la zona de reacción será  $b$  veces el caudal de  $A$  hacia esta zona de reacción.

La expresión general de velocidad está dada por la siguiente ecuación:

$$-r_A' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}a} + \frac{H_A}{k_{Al}C_{Bf}l}} P_A \quad (10)$$

Donde  $\frac{1}{k_{Ag}a}$  representa la resistencia en el film gaseoso,  $\frac{H_A}{k_{Al}a\epsilon}$  la resistencia en la película líquida y  $\frac{H_A}{k_{Al}C_B f_l}$  la resistencia en el cuerpo principal del líquido;  $\epsilon$  representa el factor de mejoramiento para transferencia de masa con reacción, y  $f_l$  la fracción volumétrica de la fase líquida. El coeficiente  $\epsilon$  siempre es mayor o igual a la unidad, y se puede obtener mediante el módulo de Hatta, de acuerdo con múltiples ecuaciones y soluciones ya definidas en la literatura, las cuales incorporan el coeficiente de Hatta como variable principal;  $\epsilon$  está definido como:

$$\epsilon = \frac{\text{velocidad de absorción de A cuando se produce reacción}}{\text{velocidad de absorción de A cuando sólo hay transferencia de masa}} \quad (11)$$

Es posible obtener el valor del coeficiente de Hatta ( $M_H$ ), el cual representa la máxima conversión posible en el film, comparada con el transporte máximo a través del film, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$M_H^2 = \frac{k_{Al}C_B}{k_{Bl}^2} \quad (12)$$

Existen ocho tipos de casos a considerar, cada uno con su respectiva ecuación de velocidad, las cuales se pueden ver gráficamente en la Figura 2.7. Si  $M_H \gg 1$ , toda la reacción ocurre en el film, y el área superficial es el factor controlante de la velocidad. Si  $M_H \ll 1$ , no ocurre reacción en el film, y el volumen del líquido resulta ser el factor controlante.

De manera más precisa si  $M_H > 2$ , la reacción ocurre en la película se tendrá los casos A, B, C y D. Mientras que si  $0.02 < M_H < 2$ , se tiene los casos E, F y G; y, finalmente si  $M_H < 0.02$  se tiene una reacción infinitamente rápida, caso H.

A. Reacción instantánea con una concentración baja de la fase líquida.

$$-r_A' = -\frac{1}{S} * \frac{dN_A}{dt} = \frac{\frac{D_{Al} C_B + P_A}{D_{Bl} b + H_A}}{\frac{1}{H_A k_{Ag}} + \frac{1}{k_{Al}}} \quad (13)$$

B. Reacción instantánea con una concentración alta de la fase líquida.

$$-r_A' = -\frac{1}{S} * \frac{dN_A}{dt} = P_A k_{Ag} \quad (14)$$

Si  $P_A k_{Ag} \geq \frac{k_{Bl}}{b}$  se debe usar la ecuación dada en el caso A.

- C. Reacción rápida en el film líquido, con una concentración baja de la fase líquida.

$$-r_A' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}a\epsilon}} P_A \quad (15)$$

- D. Reacción rápida en el film líquido, con una concentración alta de la fase líquida.

$$-r_A' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{a\sqrt{D_A}k_{CB}}} P_A \quad (16)$$

- E. Reacción con velocidad intermedia en el film líquido.

$$-r_A' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}a} + \frac{H_A}{k_{Al}C_B f_l}} P_A \quad (17)$$

- F. Reacción con velocidad intermedia en el cuerpo principal del líquido.

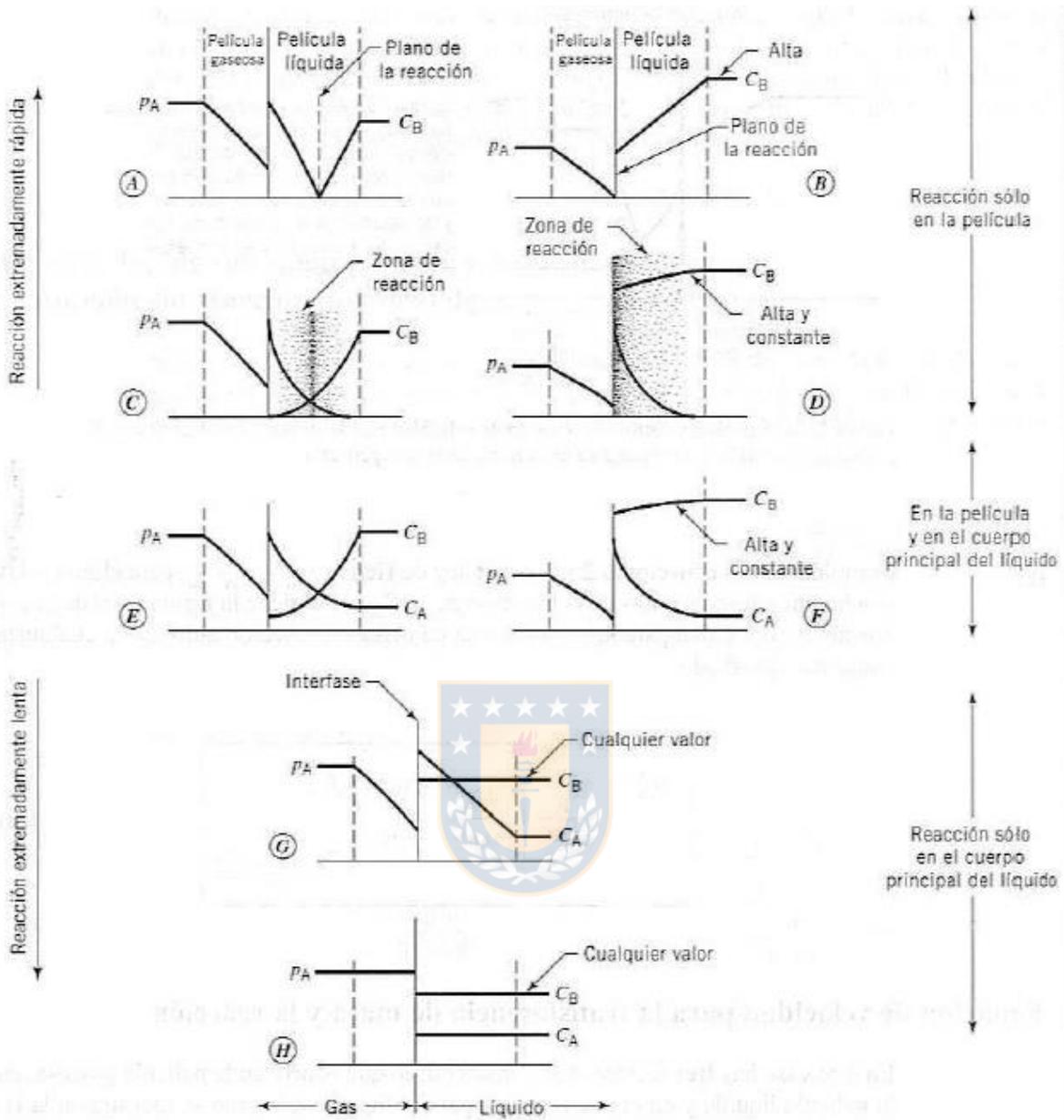
El comportamiento de la reacción y modelo de velocidad es análogo a la reacción anterior.

- G. Reacción lenta en el cuerpo del líquido, con resistencia en el film.

La reacción es lo suficientemente lenta para que alguna cantidad de A difunda través del film líquido y llegue al cuerpo principal del fluido. En consecuencia, A reacciona tanto en el film como en el cuerpo principal del fluido. Por ende, se debe usar la ecuación general (17).

- H. Reacción lenta, sin resistencia a la transferencia de masa.

$$-r_A' = \frac{k_{fl}}{H_A} P_A C_B = k_{fl} C_A C_B \quad (18)$$



**Figura 2.7:** Casos a considerar en la transferencia de masa y reacción química para reacciones heterogéneas entre fase gas – líquido [72].

### 2.1.2.3 Teoría de la penetración de Higbie

En vez de visualizar la absorción como un proceso de difusión estacionaria a través de un film ficticio, Higbie visualizó este tipo de reacciones como un fenómeno de difusión transiente en un líquido en reposo. Para la aplicación de este modelo, se supone que un elemento del líquido se expone al gas durante un tiempo  $\tau$ , el cual es igual para todos los elementos del fluido. Este tiempo es análogo al tiempo de exposición en reactores que tienen un comportamiento batch, en consecuencia, la teoría de Higbie se puede considerar como el equivalente a la distribución del tiempo de residencia en un reactor flujo pistón [20].

En este caso, el valor de coeficiente de transferencia de masa A en el film líquido ( $k_{Al}$ ) es proporcional a  $2\sqrt{\frac{D_{Bl}}{P_A \tau}}$ , a diferencia de lo planteado para la teoría pelicular ( $k_{Al} \propto D_{Bl}$ ) [20].

### 2.1.2.4 Modelo de renovación de superficie

Danckwert, considera una situación más realista que involucra la exposición de un gas a una interfaz líquida turbulenta. Debido a esta turbulencia, los elementos del líquido son llevados desde el cuerpo del fluido a la interfaz líquido-gas. Si cada elemento del fluido es expuesto al gas a un mismo tiempo de contacto  $\tau$ , se obtiene el modelo de Higbie, ya que ocurre una difusión transiente en cada elemento del fluido durante un periodo  $\tau$ . Sin embargo, en el modelo de renovación de superficie se considera que el tiempo de contacto entre las fases sigue una distribución exponencial, lo que correspondería a un reactor del tipo mezcla perfecta (RMP) o un reactor continuamente agitado (RCA).

En este caso, el valor de coeficiente de transferencia de masa A en el film líquido ( $k_{Al}$ ) es proporcional a  $\sqrt{\frac{D_{Bl}}{\bar{\tau}}}$ , donde  $\bar{\tau}$  corresponde al tiempo de exposición medio, lo cual también puede ser representado en función de la velocidad de renovación de superficie  $\bar{S}$  de acuerdo con  $k_{Al} = \sqrt{\frac{D_{Bl}}{\bar{S}}}$  [20].

## 2.2 Mecanismos de reacción

El mecanismo de reacción describe la secuencia detallada de etapas o reacciones elementales que ocurren durante una reacción química; incluye los productos intermedios que se forman y posteriormente se consumen para llegar al producto final. Aquella etapa que presenta la mayor resistencia será la etapa controlante siempre y cuando las resistencias de los otros fenómenos sean mucho menores.

El mecanismo de reacción debe estar relacionado tanto con la estequiometría como la forma de la ecuación cinética. En general puede haber más de un mecanismo de reacción que satisfaga una misma ecuación de velocidad, y por tanto es necesario técnicas experimentales para determinar cuál es el mecanismo más adecuado que describe el proceso [56]. En caso de no contar con estos datos, serán los criterios de factibilidad termodinámica, donde se escoge el modelo más sencillo que reproduzca los datos experimentales, los encargados de determinar cuál mecanismo de reacción es más realista.

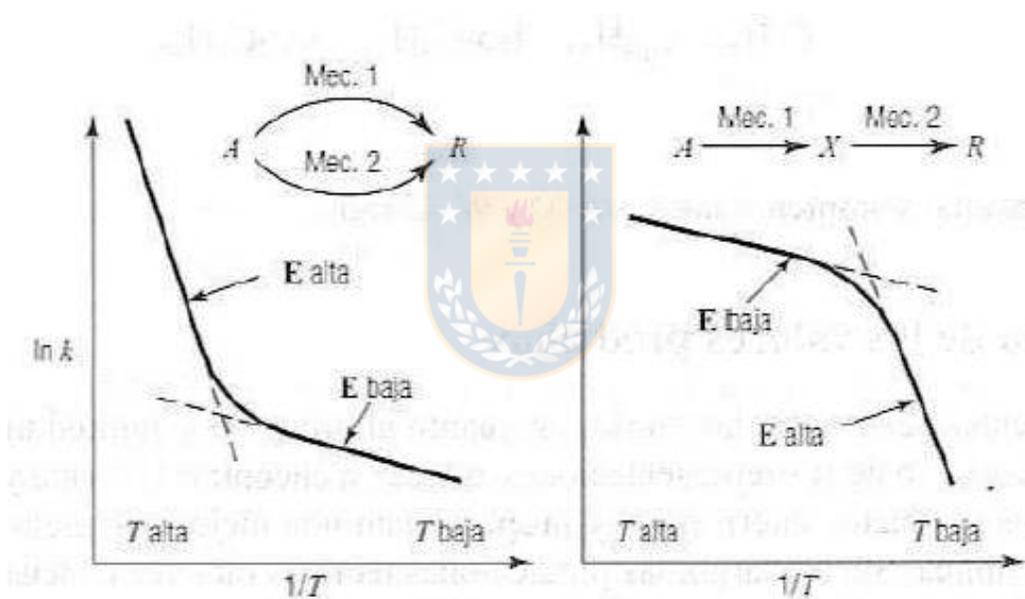
Cuanta más información se tenga sobre los procesos que se llevan a cabo durante una reacción, mayor es la seguridad de obtener una representación adecuada de los mecanismos de reacción. Para lograrlo se debe primero estudiar la estequiometría de la reacción química y posteriormente la cinética y mecanismos de reacción. Debido a esto, no es posible aconsejar un solo camino para la determinación de los mecanismos, ya que los tres análisis están correlacionados directamente entre sí [72].

La estequiometría nos puede indicar la naturaleza de la reacción, es decir el tipo de reacción que se lleva a cabo [20]:

- i. Reacción elemental: el mecanismo es la reacción química tal y como está escrita.
- ii. No elementales: estas son las que requieren de un mecanismo de reacción para ser explicadas. En este caso la reacción que escribimos es una reacción

global que se obtiene a partir de la suma algebraica de otras reacciones químicas que representan el mecanismo de la reacción.

En el caso de reacciones no elementales, complejas o múltiples, un cambio en la energía de activación observada con la temperatura indica un cambio en el mecanismo que controla la reacción. Así, para un incremento de la temperatura, la energía de activación observada ( $E$ ) aumenta para las reacciones o etapas en paralelo; mientras que,  $E$  disminuye para reacciones o etapas en serie. De manera análoga,  $E$  disminuye para reacciones en paralelo y aumenta en las reacciones en serie, como se puede observar en la Figura 2.8.



**Figura 2.8.** Variación de los mecanismos de reacción en función del cambio de energía de activación [20].

Si una reacción puede transcurrir por diversos caminos que compiten, los seguirá todos, aunque principalmente lo hará por el que presente menor resistencia, el cual usualmente es conocido como reacción dominante, cuyo producto es denominado fase predominante. Solo con la energía de todos los productos intermedios sería factible predecir el mecanismo dominante y su correspondiente expresión cinética.

Aunque la energía de activación se puede estimar desde la teoría en el estado de transición, los resultados son poco confiables; en consecuencia, es mejor estimar los resultados a partir de datos experimentales. Rara vez los valores teóricos y experimentales concuerdan, sin embargo, para estudios de diseño de ingeniería se debe hacer uso siempre de la información obtenida de manera experimental.

### 2.3 Estudio cinético

La expresión de velocidad de reacción se puede representar generalmente como el producto entre un término dependiente de la temperatura y otro que depende de la composición [72].

$$r_i = f_1(T) * f_2(C) = ki * f_2(C) \quad (19)$$

Se ha demostrado que esta ecuación prácticamente en todos los casos está bien definida por la ley de Arrhenius, la cual se considera una muy buena aproximación a la verdadera dependencia de la temperatura, de acuerdo con:

$$ki = A * e^{-E/RT} \quad (20)$$

Además, la ley de Arrhenius se puede representar para un mismo proceso con una concentración similar, pero a diferentes temperaturas como:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (21)$$

Donde  $ki$  es la constante de velocidad de reacción,  $A$  el factor pre-exponencial o de frecuencia,  $E$  la energía de activación de reacción (kJ/mol),  $T$  la temperatura y  $R$  la constante ideal de los gases ( $8.31 \times 10^{-3}$  kJ\*K/mol);  $\alpha$  es la fracción convertida, calculada a partir de  $m_0$ , masa inicial;  $m_f$ , masa final; y  $m$  la masa en el tiempo  $t$ , de acuerdo con:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_f)} \quad (22)$$

Según Brown [18], el estudio cinético se basa en la medición de  $\alpha$  en función del tiempo a una temperatura constante (isotérmico), o en función de la temperatura,

la cual se incrementa usualmente de forma lineal (dinámico o no-isotérmico) de acuerdo con  $\phi = \frac{dT}{dt}$ ; mientras que el análisis cinético se basa en la correlación de estos datos  $(\alpha, t)$  o  $(\alpha, T)$  con valores predichos por un set limitado de modelos que represente el progreso de la reacción heterogénea entre reactante/producto y las fases de estudio.

Al considerar la temperatura constante, la expresión derivada de este modelo puede ser siempre escrita en su forma integral, de acuerdo con:

$$f(\alpha) = k(t - t_0) \quad (23)$$

O su forma diferencial:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k * g(\alpha) \quad (24)$$

Donde  $f(\alpha)$  y  $g(\alpha)$  son funciones que dependen de la fracción convertida que se definen en la Tabla 2-I.

**Tabla 2-I:** Clasificación expresiones para  $f(\alpha)$  y  $g(\alpha)$  [18].

	$f(\alpha) = kt$	$g(\alpha) = \frac{1}{k} \frac{d\alpha}{dt}$
1. Acceleratory $\alpha$ -time curves		
P1 power law	$\alpha^{1/n}$	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$
E1 exponential law	$\ln \alpha$	$\alpha$
2. Sigmoid $\alpha$ -time curves		
A2 Avrami-Erofe'ev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
A3 Avrami-Erofe'ev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$
A4 Avrami-Erofe'ev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$
B1 Prout-Tompkins	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	$\alpha(1-\alpha)$
3. Deceleratory $\alpha$ -time curves		
3.1 based on geometrical models		
R2 contracting area	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R3 contracting volume	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
3.2 based on diffusion mechanisms		
D1 one-dimensional	$\alpha^2$	$1/2\alpha$
D2 two-dimensional	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$
D3 three-dimensional	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}(1 - (1-\alpha)^{1/3})^{-1}$
D4 Ginstling-Brounshtein	$(1 - 2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{-1/3} - 1)^{-1}$
3.3 based on 'order of reaction'		
F1 first order	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
F2 second order	$1/(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^2$
F3 third order	$[1/(1-\alpha)]^2$	$(1-\alpha)^3$

Si introducimos el efecto de la temperatura, reemplazando el valor de k por la ecuación de Arrhenius, obtenemos la siguiente ecuación:

$$d\alpha/dt = [A * \exp(-E/RT)] * g(\alpha) \quad (25)$$

Para reacciones reversibles, es necesario agregar un término extra  $-h(p)$  – ya que la reacción dependerá de la presión parcial del producto gaseoso, este término es usualmente ignorado, y esto es válido bajo atmósferas inertes con un alto flujo de gas, o en condiciones de vacío.

$$\frac{d\alpha}{dt} = [A * \exp(-E/RT)] * g(\alpha) * h(p) \quad (26)$$

Los experimentos no-isotérmicos o dinámicos, con tasa de calentamiento  $\phi$ , se suelen representar por:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{1}{\phi} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\phi} * e^{-\frac{E}{RT}} * g(\alpha) \quad (27)$$

Separando variables:

$$\frac{d\alpha}{g(\alpha)} = \left[ \left( \frac{A}{\phi} \right) * \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] * dT \quad (28)$$

Integrando para los límites  $\alpha=0$  a  $T=T_0$  y  $\alpha=\alpha$  a  $T=T$ .

$$f(\alpha) = \int_0^\alpha \left( \frac{1}{g(\alpha)} \right) d\alpha = \int_{T_0}^T \left( \frac{A}{\phi} \right) e^{-\frac{E}{RT}} dT = \int_0^T \left( \frac{A}{\phi} \right) e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (29)$$

En donde finalmente las incógnitas se reducen a, E, y la función  $f(\alpha)$  o  $g(\alpha)$ , y dependiendo la función utilizada, se puede añadir como incógnita el orden de reacción (n). Estas incógnitas deben ser obtenidas experimentalmente desde valores de  $\alpha$  y/o  $\frac{d\alpha}{dt}$  a temperaturas constantes, a una tasa de calentamiento  $\phi$  determinada.

El análisis para pruebas no-isotérmicas se divide en dos, los métodos diferenciales, a partir de la ecuación 27, y los integrales a partir de la Ecuación 29. Sin embargo, se han hecho varios intentos para calcular A y E para una sola curva experimental, suponiendo las funciones de  $f(\alpha)$  o  $g(\alpha)$  sin mucha justificación.

Mientras que para dos curvas se tienen 3 posibilidades:

- i. Dos curvas isotérmicas.

- ii. Una curva isotérmica y una no-isotérmica.
- iii. Dos curvas no-isotérmicas a diferentes  $\phi$ .

Cuando es posible realizar una o más pruebas, el enfoque suele ser detectar la forma de la función  $f(\alpha)$  o  $g(\alpha)$  comparando las mediciones realizadas en un valor común de  $\alpha$  bajo condiciones diferentes. De acuerdo con lo anterior, los métodos para obtener los parámetros y funciones se pueden clasificar como métodos diferenciales o integrales y, dentro de cada grupo, como métodos de uno o múltiples pasos.

### 2.3.1 Métodos diferenciales

Estos métodos se basan en la Ecuación 27:

$$\frac{d\alpha}{dT} = (A/\phi) * e^{-\frac{E}{RT}} * g(\alpha) \quad (30)$$

Si se asume el valor de  $g(\alpha)$  y se aplica  $\ln$ , entonces la ecuación se puede reescribir como [98]:

$$\ln[(1/g(\alpha)) * (d\alpha/dT)] = \ln(A/\phi) - (E/RT) \quad (31)$$

Cuando el lado izquierdo de esta ecuación se grafica contra  $1/T$ , se obtiene una línea recta a partir de la cual se pueden determinar A y E, ya que la pendiente hace referencia a  $-E/R$  y el intercepto a  $\ln(A/\phi)$ .

#### 2.3.1.1 Piloyan

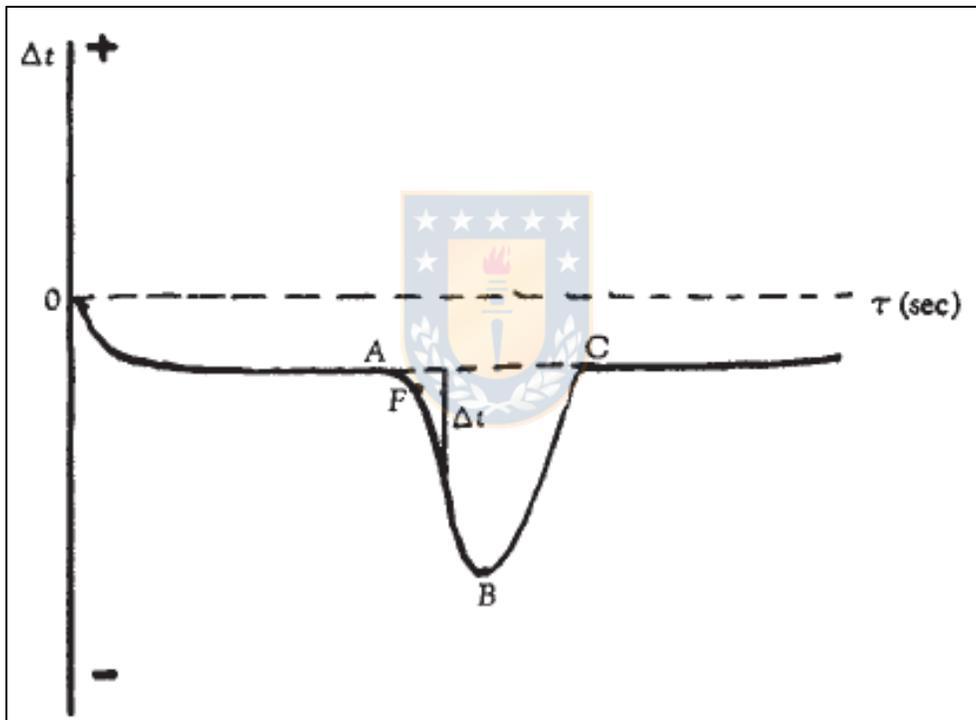
Piloyan *et al.* [89] sugieren un método para determinar los valores de E y A desde una sola curva con una tasa de calentamiento arbitraria. Menciona que el método de línea base describe satisfactoriamente un evento DTA entre los puntos ABC, ver Figura 2.9, para una curva de acuerdo con:

$$\Delta T = S(d\alpha/dt) \quad (32)$$

Con  $\Delta T$ : desviación de la línea de reacción ( $^{\circ}\text{C}$ ), S: Área del evento ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}$ ),  $d\alpha/dt$  tasa de reacción y  $\alpha$  el grado de conversión; reemplazando en la Ecuación 10, y aplicando logaritmo natural, se obtiene:

$$\ln \Delta T = c - \ln[g(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (33)$$

Pilyan *et al.* [89] afirman que se puede demostrar fácilmente para mediciones entre la sección *FB* del gráfico representado en la Figura 2.8, cuando el valor de  $\alpha$  se encuentra entre 0.05 y 0.8 a las velocidades de calentamiento habituales (10 a 40 °C/min), los cambios de temperatura tienen un efecto mayor en  $\Delta T$  que en  $\alpha$  a las velocidades de calentamiento normales. Por tanto, el valor de  $g(\alpha)$  se puede considerar despreciable, y calcular los valores de  $c$  y  $E$  al graficar  $\ln(d\alpha/dT)$  versus  $1/T$ ; mientras que Brown [18] hace referencia al mismo estudio [89] informando que para valores de  $\alpha < 0.5$ ,  $g(\alpha)$  se puede considerar constante.



**Figura 2.9:** Evento ABC en curva DTA [89].

### 2.3.1.2 Carroll y Manche

Carroll y Manche [21] a partir de lo propuesto por Piloyan *et al.* [89] desarrollan el siguiente modelo, reemplazando  $d\alpha/dt=\Delta T/S$  en la Ecuación 27 y aplicando logaritmo natural se obtiene:

$$\ln(\Delta T) = c + \ln[g(\alpha)] - \frac{E}{RT}; \quad c = \ln S + \ln\left(\frac{A}{\phi}\right) \quad (34)$$

Asumiendo que al final de la reacción  $\Delta T$  varía más rápido que  $\alpha$ ,  $g(\alpha)$  es despreciable, y la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\ln(\Delta T) = c - \frac{E}{RT} \quad (35)$$

Luego, graficando  $\ln(\Delta T)$  vs  $1/T$ , desde el punto de máxima curvatura dado por el DTA, se obtienen los valores de  $c$  y  $E$ .

### 2.3.1.3 Freeman y Carroll

Freeman y Carroll [44] proponen el siguiente modelo, donde su desarrollo dependerá de la función  $g(\alpha)$ ; ellos consideran el valor de  $g(\alpha)=(1-\alpha)^n$ .

$$d\alpha/dT = (A/\phi) * \exp(-E/RT)] * (1 - \alpha)^n \quad (36)$$

Y debido a que  $\phi=dT/dt$ ,  $\phi$  constante, y  $\Delta T=S(d\alpha/dt)$  se obtiene la siguiente aproximación:

$$\frac{d\alpha}{dT} \sim \frac{\Delta T}{S} \quad (37)$$

Finalmente aplicándole a esta relación logaritmo natural; considerando que  $\alpha=a/S$ , con  $a$ : área debajo de la traza térmica hasta  $T$ , y que el factor pre-exponencial  $A$  es independiente de la temperatura, diferenciando y luego integrando se obtiene:

$$\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = n\Delta \ln(1 - \alpha) - \left(\frac{E}{RT}\right) \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (38)$$

Reordenando y reemplazando

$$\Delta \ln(\Delta T) = n\Delta \ln(S - a) - (E/RT)\Delta(1/T) \quad (39)$$

Y al graficar,  $\Delta \ln(\Delta T)/\Delta \ln(S-a)$  versus  $\Delta(1/T)/\Delta \ln(S-a)$  se obtiene  $n$  como valor de intercepto, y  $E$  desde la pendiente; de acuerdo con lo reportado por Brown [18] se gráfica  $\Delta \ln(d\alpha/dT)/\Delta \ln(1-\alpha)$  versus  $\Delta(1/T)/\Delta \ln(1-\alpha)$ .

#### 2.3.1.4 Zsakó y Sestak

De acuerdo con Brown [18] se han hecho estudios con aproximaciones de la segunda derivada de la Ecuación 27, hace referencia a Zsakó *et al.* y Sestak *et al.*<sup>1</sup> de acuerdo con la siguientes ecuaciones, considerando  $g(\alpha)=(1-\alpha)^n$ :

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left( \frac{E}{RT^2} - \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \frac{n}{1-\alpha} \right) \quad (40)$$

Esta ecuación debe ser cero en el punto de inflexión de una curva de termogravimetría, teniendo esto en cuenta resulta la siguiente ecuación:

$$\frac{E}{RT_{max}^2} = \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{max} * \frac{n}{1-\alpha_{max}} \quad (41)$$

Donde  $E$  puede ser calculada conociendo el grado de la reacción ( $n$ ) y obteniendo experimentalmente  $T_{max}$ ,  $\left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{max}$  y  $\alpha_{max}$ . Combinando las ecuaciones 27 y 41, se obtiene:

$$\left( \frac{A}{\phi} \right) * e^{-\frac{E}{R}} * T_{max} * n(1-\alpha_{max})^{n-1} = E(RT_{max}^2) \quad (42)$$

#### 2.3.1.5 Kissinger

El modelo de Kissinger [68,67], asume a  $g(\alpha)=(1-\alpha)$  y  $n=1$ , de acuerdo con la siguiente ecuación:

---

<sup>1</sup> El autor [173] hace referencia a j. Zsakó y Sestak, pero no se encontraron los artículos especificados.

Ref: Zsakó, J. (1984) Thermal Analysis, (ed. Z. D. Zivkovic) University of Beograd, Bor, Yugoslavia, p. 167.

Ref: Sestak, J., Satava, V. and Wendlandt, W. W. (1973) Thermochim. Acta, 7, 447.

$$d\alpha/dt = A * (1 - \alpha) * \exp(-E/RT) \quad (43)$$

Cuando la tasa de reacción es máxima, su derivada respecto al tiempo es cero, y resolviendo la ecuación anterior para  $\frac{d}{dt} \frac{d\alpha}{dt}$ :

$$\frac{d}{dt} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} \left( \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} = A e^{\frac{-E}{RT}} \right) \quad (44)$$

El valor máximo de  $d\alpha/dt$  ocurre a la temperatura  $T_{max}$ :

$$\frac{E}{RT_{max}^2} \frac{dT}{dt} = A e^{\frac{-E}{RT_{max}}} \quad (45)$$

Desde esta ecuación se puede obtener:

$$\frac{d\left(\ln \frac{\phi}{T_{max}^2}\right)}{d\left(\ln \frac{1}{T_{max}}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (46)$$

Y al graficar  $\ln \frac{\phi}{T_{max}^2}$  versus  $\frac{1}{T_{max}}$  para diferentes valores de  $\phi$ , se obtiene el valor de  $-\frac{E}{R}$  como la pendiente de dicho gráfico, de acuerdo con lo mencionado en The Handbook of Thermal Analysis [49], este método requiere por lo menos de cuatro tasas de calentamiento distintas para ser aplicado.

### 2.3.1.6 Augis y Bennett

Augis y Bennett [7] modificaron el método de Kissinger para ser usado con el modelo de Avrami-Erofe'ev<sup>2</sup> ( $\alpha = 1 - e^{-(kt)^n}$ ), el cual es aplicado en varias reacciones de estado sólido, de manera similar a los modelos anteriores asumen que T es lineal, de acuerdo con  $T = T_0 + \phi * t$ , donde  $T_0$  es la temperatura inicial.

Augis *et al.* [7] consideran las pruebas no-isotérmicas como una sucesión de pruebas isotérmicas, finalmente proponen el siguiente modelo:

$$A^n \exp\left(-n \frac{\Delta E}{RT_{mx}}\right) \cong \left(\frac{T_{max} - T_0}{\phi}\right)^{-n} \quad (47)$$

---

2 Modelo que considera la nucleación aleatoria y el crecimiento de los núcleos aislados. [76];

Y al considerar  $n=1$ , al igual que Kissinger [68,67]:

$$A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_{max}}\right) \cong \left(\frac{T_{max}-T_0}{\phi}\right)^{-1} \quad (48)$$

Los autores comentan que su diferencia con el modelo de Kissinger se debe a que este solo es válido para el siguiente caso:

$$\frac{\Delta E (T_{max}-T_0)}{R T_{max}^2} \ll 1 \quad (49)$$

Finalmente, al graficar  $\ln \frac{\phi}{T_{max}-T_0}$  versus  $1/T_{max}$  para diferentes valores de  $\phi$ , se puede obtener E, de manera análoga al método de Kissinger.

### 2.3.1.7 Elder

Elder [38] generalizó el modelo de Kissinger para ser utilizado con todos los modelos cinéticos, el valor E que se obtiene no es muy sensible al escoger un modelo cinético errado; partiendo de la siguiente ecuación modificada de Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} * T^m * \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) * g(\alpha) \quad (50)$$

Obteniendo como resultado:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_{max}^{m+2}}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln\left(L - \frac{E}{RT_{max}}\right) \quad (51)$$

Donde m es el factor pre-exponencial de la temperatura en la ecuación modificada de Arrhenius, usualmente cero, y L:

$$L = -\frac{g(\alpha_{max})}{1 + \frac{mRT_{max}}{E}} \quad (52)$$

### 2.3.1.8 Borchardt y Daniels

El método de Borchardt y Daniels [15] fue desarrollado para análisis DSC, y de igual manera asumen  $g(\alpha) = (1-\alpha)^n$ , el modelo propuesto es:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + n \ln[1 - \alpha] \quad (53)$$

Este modelo puede ser resuelto mediante métodos matemáticos siendo considerado como  $z = a + bx + cy$ , donde  $d\alpha/dt$  y  $\alpha$  son determinados experimentalmente desde DSC.

### 2.3.1.9 Flynn y Wall

Flynn y Wall [43] plantean otro método basándose en el estudio de la segunda derivada; derivando la ecuación 30 con  $g(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ .

$$T^2 \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) = \left( \frac{AT^2}{\phi} \right) e^{-\frac{E}{RT}} * (1 - \alpha)^n \quad (54)$$

Derivando respecto  $\alpha$ :

$$\frac{d}{d\alpha} \left( T^2 \frac{d\alpha}{dT} \right) = \left( \frac{E}{R} \right) + 2T + \left( \frac{n}{1-\alpha} \right) \left( \frac{d\alpha}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right) \quad (55)$$

Asumiendo que, al inicio de la descomposición térmica  $\alpha$  es muy pequeño, el término de la derecha es despreciable, además  $2T \ll E/R$ ; y luego de un análisis de diferencias finitas se obtiene el siguiente modelo:

$$\frac{\Delta \left( \frac{T^2 d\alpha}{dt} \right)}{\Delta \alpha} = \left( \frac{E}{R} \right) + 2\bar{T} \quad (56)$$

Donde  $\bar{T}$  es la temperatura promedio en el intervalo de estudio, el valor de E puede ser calculado al graficar  $\Delta \left( \frac{T^2 d\alpha}{dt} \right)$  vs  $\Delta \alpha$  para el comienzo de la reacción.

### 2.3.2 Métodos integrales

Otra forma de calcular los valores para energía de activación es partiendo de la siguiente ecuación:

$$f(\alpha) = \int_0^\alpha \left( \frac{1}{g(\alpha)} \right) d\alpha = \left( \frac{A}{\phi} \right) \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left( \frac{A}{\phi} \right) \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (57)$$

En la cual usualmente el valor de T0 es remplazado por cero, debido a que la conversión de  $\alpha$  es nula a T0. Luego, introduciendo la variable  $x=-E/RT$ , a fin de simplificar la integral, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) p(x) \quad (58)$$

La Ecuación 57 se reordena, quedando:

$$f(\alpha) = \left(\frac{AE}{R\phi}\right) p(x) \quad (59)$$

Los valores de  $p(x)$  han sido sujeto de múltiples estudios, Doyle [34] entrega valores tabulados para  $10 < x < 30$ , y Zsakó [118] en su estudio entregó valores para  $-\log(p(x))$ , en el rango de temperatura de 100 °C a 430 °C para diferentes energías de activación, utilizando valores tabulados por Doyle [34] y para  $x > 50$  la siguiente aproximación es válida:

$$p(x) \approx e^{-x} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{2}{x^3} \right) \quad (60)$$

Los datos propuestos por Doyle se pueden ver en anexos en la Tabla A-I, mientras que los propuestos por Zsakó en las tablas A-II y A-III.

### 2.3.2.1 Ozawa

Ozawa [84,85] propuso un método integral similar a Kissinger, ya que requiere de al menos cuatro pruebas a diferentes temperaturas [49]; partiendo de la ecuación:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) g(\alpha) \quad (61)$$

E integrando

$$-\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{g(\alpha)} = A \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt \quad (62)$$

Cuando se utiliza una tasa de calentamiento constante se obtiene la siguiente expresión:

$$-\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{g(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dT \quad (63)$$

Asumiendo que la velocidad de reacción es muy lenta a bajas temperaturas, entonces es válida la siguiente igualdad.

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dT = \int_0^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dT \quad (64)$$

De acuerdo con lo mencionado por Ozawa, la ecuación anterior está tabulada por Doyle, como función  $p$ ; entonces la ecuación puede ser aproximada por:

$$\log p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) = -2.315 - 0.5467 \frac{\Delta E}{RT} \quad (65)$$

Considerando esto y el valor para un  $\alpha$  determinado hacen que el lado izquierdo de la Ecuación 63 sea constante; si la masa de la muestra disminuye a  $\alpha$  para  $T_1$  con  $\phi_1$ , y para  $T_2$  con  $\phi_2$  y así sucesivamente se tiene:

$$\left(\frac{A\Delta E}{\phi_1 R}\right) p\left(\frac{\Delta E}{T_1 R}\right) = \left(\frac{A\Delta E}{\phi_2 R}\right) p\left(\frac{\Delta E}{T_2 R}\right) = \dots \quad (66)$$

Aplicando log y usando la relación obtenida por Doyle, se obtiene:

$$-\ln \phi_1 - 0.4567 \left(\frac{\Delta E}{T_1 R}\right) = -\ln \phi_2 - 0.4567 \left(\frac{\Delta E}{T_2 R}\right) = \dots \quad (67)$$

Finalmente, en este modelo se grafica  $\ln(\phi)$  vs  $1/T_{\max}$  para un valor fijo de  $\alpha$  y la pendiente de dicho gráfico es  $-E/R$ .

### 2.3.3 Resumen de métodos de análisis cinético

En la siguiente tabla se resumen los métodos integrativos y derivativos de interpretación gráfica mencionados anteriormente.

**Tabla 2-II:** Resumen métodos de análisis cinético.

Ref.	Autor	Y	X	m	C
7	Augis y Bennett	$\ln(\phi/(T_{max}-T_0))$	$1/T_{max}$	$-E/R$	--
21	Carroll y Manche	$\ln(\Delta T)$	$1/T$	$-E/R$	$\ln(A)+\ln(g(\alpha))$
43	Flynn y Wall	$\Delta((T^2)d\alpha/dT)$	$\Delta\alpha$	$(E/R)+2T$	--
44	Freeman y Carroll	$\Delta\ln(\Delta T)/\Delta\ln(S-a)$ $\Delta\ln(d\alpha/dT)/\Delta\ln(1-\alpha)$	$\Delta(1/T)/\Delta\ln(S-a)$ $\Delta(1/T)/\Delta\ln(1-\alpha)$	$-E/R$	n
68 67	Kissinger	$\ln(\phi/T_{max}^2)$	$1/T_{max}$	$-E/R$	$\ln[(AE/R) \cdot f(\alpha_{max})]$
84 85	Ozawa	$\ln(\phi)$	$1/T_{max}$	$-0.4567E/R$	$\ln(AE/R)+\ln(g(\alpha))$
89	Piloyan <i>et al.</i>	$\ln(d\alpha/dT)$	$1/T$	$-E/R$	$\ln(A/\phi)+\ln(g(\alpha))$
98	Sharp y Wentworth.	$\ln[(1/g(\alpha))^*(d\alpha/dT)]$	$1/T$	$-E/R$	$\ln(A/\phi)$

## 2.4 Análisis térmico

Con el propósito de determinar la información cinética de una muestra reaccionante, es necesario obtener valores experimentales, lo cual se logra mediante el uso de técnicas analíticas, dentro de las cuales está considerado el análisis térmico -TA-.

El término TA es frecuentemente utilizado para describir técnicas analíticas y experimentales, que investigan el comportamiento de una muestra en función de la temperatura [49]. Según Wendlandt, el término TA hace referencia a las técnicas utilizadas para la medición de un parámetro dentro de un sistema en función de la temperatura [104]. El objetivo es establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material. El resultado de estas medidas son las curvas de análisis térmico y las características de estas curvas se relacionan con los eventos térmicos de la muestra. La aplicación del análisis térmico en diferentes campos de la ciencia y la ingeniería es un tema de gran interés, especialmente desde principios de los años sesenta con el continuo desarrollo y aplicación de nuevas técnicas y tecnologías.

En cuanto a su aplicación en la industria de la metalurgia, estos análisis abarcan numerosos temas de corrosión, solidificación, microestructuras, metalurgia extractiva, sinterización, tostación, catálisis, materiales compuestos y otros [79].

Según la técnica y tecnología desarrollada, los métodos de análisis térmico se pueden clasificar de acuerdo con la propiedad que va a ser estudiada. En la Tabla 2-III, se puede apreciar la clasificación de los principales métodos termoanalíticos; de los cuales nos enfocaremos en la termogravimetría normalmente denotado como TG, que corresponde al estudio de la variación de masa en función de la temperatura en condiciones dinámicas; y en el análisis térmico diferencial comúnmente denominado como DTA, técnica que estudia la diferencia de temperatura entre una muestra y una sustancia de referencia, generalmente inerte, al ser sometidas a regímenes idénticos de temperatura y bajo una atmósfera controlada [90].

**Tabla 2- III.** Clasificación de las técnicas de análisis térmico [49].

Physical property	Derived technique(s)	Acceptable abbreviation
Mass	Thermogravimetry	TG
	Isobaric mass-change determination	
	Evolved gas detection	EGD
	Evolved gas analysis	EGA
	Emanation thermal analysis	
Temperature	Thermoparticulate analysis	
	Heating-curve determination	
	Differential thermal analysis	DTA
Enthalpy	Differential scanning calorimetry	DSC
Dimensions	Thermodilatometry	
Mechanical characteristics	Thermomechanical analysis	TMA
	Dynamic thermomechanometry	

#### 2.4.1 Factores instrumentales y características de la muestra

Hay varios factores que afectan la precisión y la exactitud de los resultados obtenidos, los cuales se dividen en dos grupos, el primero de factores instrumentales y el segundo de naturaleza y/o características de la muestra a tratar [104].

##### 2.4.1.1 Factores instrumentales

###### i. Velocidad de calentamiento

Para los análisis termogravimétricos, al aumentar la velocidad de calentamiento, se tiende a incrementar las temperaturas iniciales y finales de descomposición, siendo la temperatura final la más afectada [101]. Este efecto es menor en tasas de calentamiento entre 2.5, 5 y 10 °C/min; esto no quiere decir que el uso de mayores tasas de calentamiento sea perjudicial para las curvas de TG [104], pero se sugiere el uso de tasas de 5 y 10 °C/min [49, 54].

Para el caso de DTA, con altas tasas de calentamiento se observa un aumento en la amplitud de los picos obtenidos [93, 70], esto es debido a que la misma reacción ocurre en un intervalo de tiempo menor; por tanto se sugiere el uso

de altas tasas de calentamiento con el fin de apreciar aquellas pequeñas transiciones que no son detectadas a bajas velocidades [104].

ii. Velocidad de registro de los datos

La velocidad de registro afecta la visualización de los datos obtenidos. En el análisis termogravimétrico influye en la distinción de las pérdidas de masa [104]; si es muy baja la velocidad, la pérdida de masa puede verse reflejada como una perturbación y no apreciarse como un evento de disminución o aumento de masa.

iii. Atmósfera

Para la curva de pérdida de masa el efecto de la atmósfera dependerá del tipo de reacción, la descomposición de los productos -si se generan gases o no, si estos gases son removidos del sistema o no; de no ser removidos, si es que pueden o no generar reacciones reversibles-, y la atmósfera utilizada [104], ya sea inerte - N<sub>2</sub>, He, Ar-, reductora -H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>-, oxidante -O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O(g)-, corrosiva -Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, HCN, SO<sub>2</sub>-, aire o mezclas.

En el caso de los análisis DTA, el tipo de atmósfera afecta la presión del sistema, lo cual incide directamente en los mecanismos de reacción, en las temperaturas de reacción y en la forma de los picos obtenidos.

Bajo atmósfera estática, los productos gaseosos generados no son removidos del sistema, por ende, la presión parcial y la temperatura de reacción de los productos se incrementará; mientras que en atmósferas dinámicas los productos gaseosos son removidos del sistema, disminuyendo su presión parcial. El flujo de gases usados afecta la temperatura de descomposición de las muestras y por ende la precisión de los picos obtenidos [49]. Se sugiere el uso de 10 a 30 cm<sup>3</sup>/min, debido a que flujos altos desestabilizan la balanza y flujos muy bajos inciden en la interacción con la muestra y remoción de gases del sistema [46].

#### iv. Porta muestra

La geometría del porta muestra influye en la capacidad de interacción que puede tener la muestra con la atmósfera. Los materiales de fabricación, tales como platino, plata, níquel, aluminio, acero inoxidable, alúmina y cuarzo deben ser seleccionados para el desarrollo de experimentos puntuales según la temperatura máxima de operación, además debe ser de carácter inerte respecto a la muestra y los productos generados [49]. Es necesario que los porta muestra tengan paredes altas, debido a que las muestras se pueden hinchar, burbujear y salpicar al ser calentadas; además las paredes del porta muestra son calentadas más fuertemente que la base [26]. En cuanto a su impacto en el análisis DTA, el material a utilizar influye en la transferencia de calor [104], tanto en su transferencia hacia la muestra como hacia la termocupla. Para prevenir algún tipo de distorsión en el análisis DTA se deben utilizar porta muestras lo más pequeño posible, haciendo así que la pérdida de calor sea mínima y la transferencia de calor sea rápida [39].

#### v. Sensibilidad

Una buena sensibilidad en la balanza permite el uso de muestras más pequeñas, y el uso de tasas de calentamiento más altas [104].

#### vi. Termocuplas

La superficie del porta muestra en contacto con la termocupla debe estar totalmente cubierta por la muestra; la ubicación de la termocupla para el análisis DTA debe ser lo más cercano al centro de la muestra; el largo de la termocupla puede tener efecto en los picos obtenidos, debido a la pérdida de calor por conducción a lo largo de esta [14].

#### 2.4.1.2. Características de la muestra

##### i. Cantidad de muestra

La masa afecta los análisis TG de tres formas, mientras mayor sea la masa habrá una desviación en la temperatura debido a reacciones endotérmica o exotérmicas, es decir, una irregularidad de la temperatura en toda la muestra, especialmente si tiene una baja conductividad térmica, y a su vez una gran cantidad de masa puede dificultar la difusión de los gases en la muestra [27], debido a la generación de costras, lo cual dejaría áreas sin reaccionar o parcialmente reaccionadas.

Mientras que para los análisis DTA cuando la cantidad de masa es muy pequeña, el gradiente de temperatura desde fuera hacia dentro del porta muestra disminuye [49]. Por lo tanto, es preferible el uso del menor peso posible de la muestra, dentro de los límites de la sensibilidad del equipo [27].

##### ii. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula puede ocasionar cambios en la difusión de los gases, lo que puede alterar las curvas obtenidas [104]. Además la temperatura de descomposición disminuye junto con la disminución del tamaño de partícula [37], y a su vez esta disminución de tamaño genera una mayor área superficial, lo cual provoca que las reacciones procedan de manera más rápida [37, 49].

##### iii. Empaquetado y densidad de la muestra

Las partículas grandes se encuentran poco empaquetadas, por lo que presentan espacios “vacíos”, los cuales disminuyen la conductividad térmica de la muestra, esto se puede reflejar en perturbaciones en las curvas de análisis TG [110]. Debido a la difícil reproducibilidad del empaquetamiento es posible apreciar variaciones de las curvas TG, DTA y DSC, ya que el empaquetamiento afecta la interacción de la muestra con el medio [49].

#### iv. Dilución

En varias ocasiones se suele utilizar esta técnica, la cual consiste en diluir la muestra a analizar en algún material inerte, usualmente se utiliza el mismo material del porta muestra. A pesar de ser una técnica comúnmente usada, la dilución puede afectar las curvas de DTA, debido a que el material reduce la transferencia de calor y da como resultado picos de menor área debido a la disminución de la conductividad térmica [104].

Siempre y cuando el tamaño de partícula del diluyente sea similar a la de la muestra activa se puede diluir. Grimshaw y Roberts [23] obtuvieron resultados reproducibles con una mezcla del 25% de muestra y un 75% de alúmina [23, 90]; lo cual está acorde a la información entregada por Sabatier [94, 95], quien propone que para valores de muestra de hasta un 25% diluida en un material inerte el coeficiente de transferencia de calor es lineal y depende solo de la conductividad del diluyente, posterior a este porcentaje el coeficiente de transferencia de calor comienza a depender de ambas masas y dicho coeficiente se debe calcular en función de la temperatura. Según Mackenzie [90], haciendo referencia a Grimshaw *et al.* [23] y Sabatier [94, 95], el material activo no debe superar el 30% si se desea una precisión cuantitativa.

Algunas ventajas del uso de dilución son [90]:

- i. Durante la descomposición térmica se produce volatilización de gases, en los cuales puede haber un arrastre de partículas finas o eyección de material fuera del porta muestra si se produce una gran cantidad de fase gaseosa, la dilución puede mitigar este efecto.
- ii. Reduce la intensidad de reacciones violentas a límites medibles.
- iii. Las muestras que reacciones bajo la condición de núcleo recesivo, al disminuir su tamaño pierden contacto con las paredes del porta muestra, lo que influye en las condiciones de transferencia de calor, lo cual puede ser obviado mediante dilución.

#### v. Calor de reacción

Afecta la diferencia de calor entre la muestra y el horno, causando una lectura errónea debido a la disminución o aumento repentino de la temperatura, la cual se puede camuflar con la temperatura del horno, dependiendo si es exotérmica o endotérmica [104].

### 2.5 Sulfuros metálicos

Los sulfuros metálicos son minerales constituidos por el enlace entre el azufre y elementos metálicos. De las variables mencionadas -factores instrumentales y características de la muestra- la oxidación de sulfuros se ven afectados fuertemente por el tamaño de partícula, masa de la muestra, tasa de calentamiento, presión del oxígeno y la geometría del porta muestra [35].

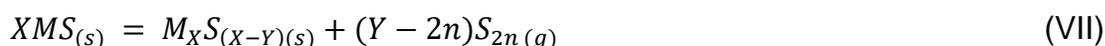
Gran parte de los minerales procesados por la industria metalúrgica/minera son minerales oxidados y sulfurados. Una de las mayores rutas de procesamiento para los minerales sulfurados es la conversión térmica por oxidación, mediante procesos de tostación o fundición, por tanto, es apropiado el uso de métodos de análisis térmicos para el estudio de sus mecanismos de reacción. Los sulfuros presentan una gran cantidad de reacciones al ser sometidos a estudios de análisis térmicos las cuales conllevan variaciones de masas y energía [35].

Los estudios de minerales sulfurados básicamente son desarrollados bajo una de estas tres condiciones [35]:

- I. Bajo una atmósfera inerte, donde ocurre la descomposición térmica -pirólisis- de los sulfuros, es decir transformaciones y/o cambios de fases.
- II. Bajo una atmósfera medianamente oxidante, donde ocurre la oxidación de los sulfuros, es decir en condiciones de tostación.
- III. Bajo una atmósfera altamente oxidante, en la cual el sulfuro es incinerado, lo que se asemeja a las condiciones de fundición.

De acuerdo con la literatura analizada, la descomposición térmica u oxidación de los minerales sulfurados podría describirse por alguno/s de los siguientes mecanismos de reacción, dependiendo de los factores instrumentales y de muestras ya mencionados, considerando además que los sulfuros son estables a altas presiones de S, los sulfatos a altas presiones de S y O, y los óxidos a altas presiones de O:

- I. Descomposición térmica del sulfuro a una fase más estable mediante liberación de azufre elemental:



- II. Descomposición térmica del sulfuro a una fase más estable mediante transformación de fase y/o volatilización:



- III. Descomposición térmica del sulfuro a una fase más estable mediante volatilización de fases elemental:



- IV. Formación de óxido y liberación de SO<sub>2</sub> [35, 117, 55].

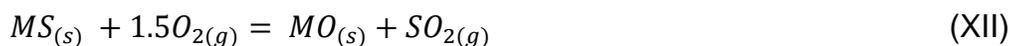


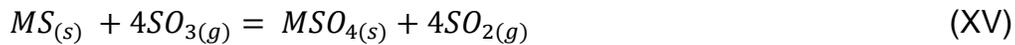
- V. Formación de sulfatos, por la formación de MSO<sub>4</sub>. La cual puede ser por uno de estos 2 mecanismos [35].

- i. Oxidación directa

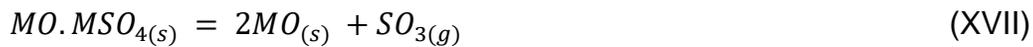
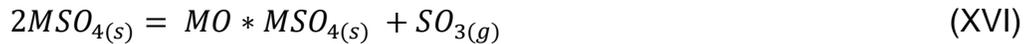


- ii. Sulfatación





VI. Descomposición de los sulfatos en dos etapas, según las siguientes reacciones [35].



Coombs en 1989 [28], informa que hay discrepancia entre investigadores por la formación de SO<sub>2</sub> o SO<sub>3</sub>, y aclara que hay un equilibrio entre las fases de SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> y O<sub>2</sub>, acorde a lo expuesto por Khalafalla [65]. Posteriormente, en el 2006 Hu *et al.* [52] desarrollan su estudio sobre sulfuros de hierro y destacan que la formación de sulfatos de hierro ya sea en la forma de MSO<sub>4</sub> o M<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> dependen de la predominancia de la concentración de SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>, respectivamente.

## 2.6 Sulfuros de arsénico

De la revisión bibliografía de estudios previos se verificó la falta de información de mecanismos y cinética de reacción para el sulfuro de arsénico a estudiar, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>; por tanto, se adjunta la información más relevante respecto a los sulfuros de arsénicos y sus volatilizaciones a partir de minerales sulfurados.

Los sistemas As-S son complejos de describir, ya que los compuestos de arsénico tienen una baja temperatura de fusión [88, 108]. Además, estos se subliman o se descomponen con formación de más de una fase [41].

El primer estudio extensivo hecho al sistema As-S, fue realizado por Jonker en 1909 [61], quien se basó en curvas de tiempo y temperatura para analizar los vapores y líquidos en ebullición de sus sulfuros [25]. El sistema As-S es un tema de interés para numerosos investigadores, la razón de esto es la escasez de información respecto de los mecanismos de las reacciones de oxidación que ocurren en este sistema, así como la falta de bases de datos completas que describen los procesos de oxidación de compuestos de este sistema.

Conocer el comportamiento del arsénico es importante, ya que es una de las impurezas tóxicas más comunes que se encuentran en los concentrados de cobre,

y debido a que los sulfuros de arsénico son los principales constituyentes de casi todos los minerales no ferrosos [66].

En los concentrados de cobre, el arsénico puede existir como una gran variedad de minerales, tales como rejalgar - $\text{As}_4\text{S}_4$ -, oropimente - $\text{As}_2\text{S}_3$ -, arsenopirita - $\text{FeAsS}$ -, enargita - $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ - y tenantita - $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{Sb}_{13}$ - [81].

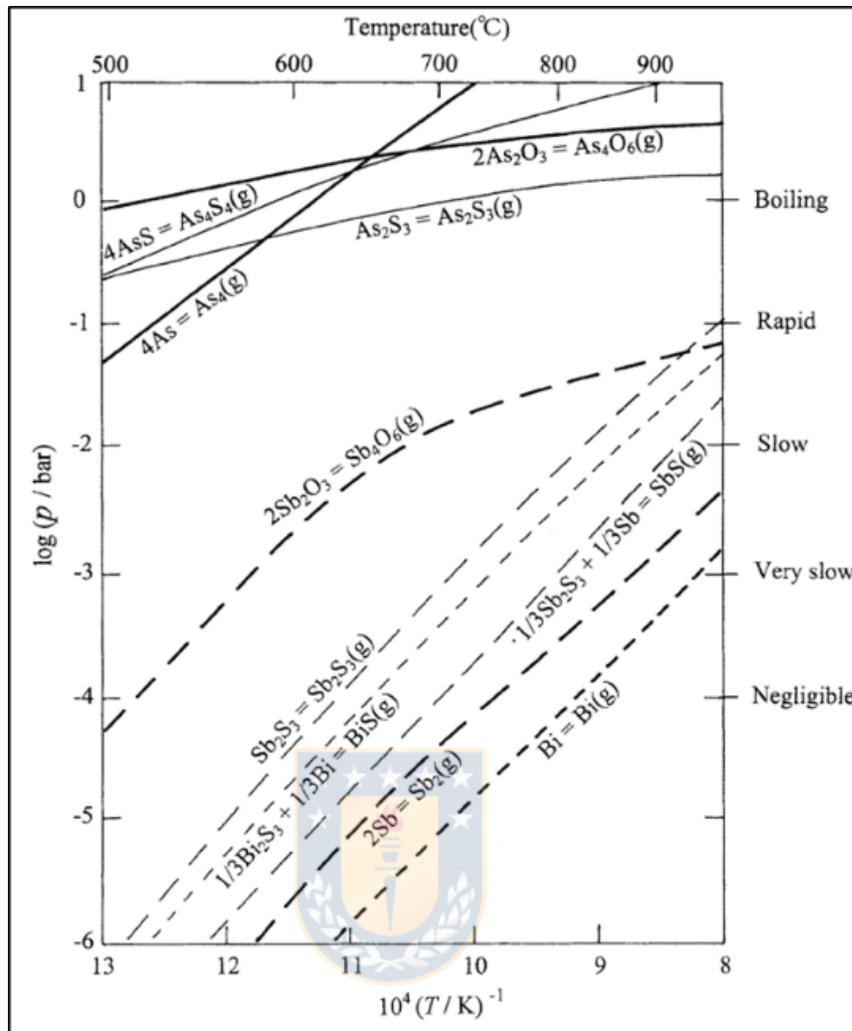
Debido a que el arsénico y sus compuestos están asociados a metales no ferrosos, su presencia genera grandes problemas desde el punto de vista medioambiental [9]. Por esto, se han desarrollado procesos a altas temperaturas (700 °C), denominados tostación de concentrados, los cuales han sido utilizados recientemente para el estudio de minerales sulfurados con contenido de arsénico. El arsénico al ser tratado en una atmósfera inerte -tostación neutra- favorece la formación y volatilización de arsénico elemental y fases sulfuradas; mientras que, al ser una tostación oxidante, favorece la formación de óxidos, los cuales en su mayoría son volátiles.

De acuerdo con Landsberg *et al.* [1] y Ruiz *et al.* [92], el arsénico, sus sulfuros y óxidos tienen una relativamente alta presión de vapor respecto a otras fases gaseosas, ver Figura 2.10, debido a esto el arsénico es un elemento altamente volátil. Él y sus óxidos son volátiles a temperatura de tostación y fundición [24, 87]. Además, muchas veces es considerado como un elemento semi volátil [107], ya que al ser calcinado es eliminado en varias etapas; el  $\text{As}_2\text{S}_3$  comienza su ebullición a 707 °C y el  $\text{As}_2\text{S}_5$  sublima a los 500 °C, mientras que el punto de ebullición del  $\text{As}_2\text{O}_3$  es a 457 °C y se funde a 310 °C; por lo tanto, si los sólidos se calientan a más de 700 °C, la remoción completa del As parece estar asegurada [108], pero en la práctica niveles considerables de arsénico permanecen en la calcina, esta retención implica dos procesos: primero la liberación de los vapores desde los minerales que contienen arsénico y, en segundo lugar, la reacción del vapor con otros minerales [24], lo que resulta en una mayor retención del arsénico; por ejemplo, el  $\text{As}_2\text{O}_3$  es volátil y en la práctica no debería estar presente en la calcina, pero permanece como un producto en estado de no-equilibrio. Su comportamiento y las condiciones

óptimas para su remoción no son evidentes debido a la compleja cantidad de especies, generalmente involucradas en los procesos y tratamientos utilizados [81].

Dado que la mayoría de los sulfuros de arsénico presentes en los minerales no ferrosos son difíciles de eliminar por separación selectiva, la mayoría del arsénico permanece en el concentrado que es procesado utilizando tratamientos pirometalúrgicos [58]. Debido a esto, la gran parte de los estudios relacionados con el comportamiento de los sulfuros de arsénico es referente a tratamientos térmicos para su remoción, principalmente mediante tostación, en donde el arsénico es reducido a bajas concentraciones, usualmente bajo el 0.5% [78], con temperaturas cercanas a los 700 °C [115]; ya que si se mantuviera una temperatura baja durante la tostación, se formarían sulfatos; para minimizar la formación de sulfatos, es deseable mantener una temperatura más alta (sobre 538 °C); mientras que una temperatura muy alta, en atmósfera de tostación con oxígeno, provoca la formación de penta-óxido (o pentóxido) de arsénico -  $As_2O_5$ -, el cual puede reaccionar con calcio o hierro para formar arseniatos estables y no-volátiles [108].





**Figura 2.10:** Presiones de vapor de especies volátiles que contienen As, Sb y Bi en función de la temperatura [81].

### 2.6.1 Estudios en atmósfera inerte

En una atmósfera inerte, el  $\text{As}_{(s)}$  se evapora como  $\text{As}_4$ ,  $\text{As}_3$ ,  $\text{As}_2$ , y  $\text{As}$  [24, 30, 45, 74, 91]; mientras que la presencia de azufre gaseoso favorece la volatilización de arsénico como sulfuro, ya que la presión de vapor de estos es mayor hasta aproximadamente los  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , como se ve en la Figura 2.10; sin embargo a altas presiones de azufre, se puede formar una fase líquida de As-S, y debido a la presión de  $\text{S}_{2(g)}$  se impediría la volatilización de As desde la fase líquida, donde el  $\text{As}_2\text{S}_3$  al ser fundido permanece en equilibrio con  $\text{As}_4(g)$  y  $\text{S}_2(g)$  [29].

En tostación neutra de sulfuros, se volatiliza el arsénico como compuestos sulfurados que tienen la ventaja frente a los óxidos de ser compuesto de baja solubilidad en agua y menor toxicidad; sin embargo, el producto resultante tiene un alto contenido de azufre [41].

Debido a la presión relativamente baja de  $As_2S_3(g)$ , respecto a los otros sulfuros volatilizados, la vaporización como sulfuro procederá a una velocidad más rápida desde  $AsS(s)$  que desde  $As_2S_3(s)$  [81].

De acuerdo con el análisis de espectrometría reportado en 1973 por Faure *et al.* [40], se sabe que la volatilización primaria desde  $As_2S_3$  está dada por la siguiente reacción.



La cual posteriormente en 1974 fue estandarizada [3] para distintos valores estequiométricos, de acuerdo con la siguiente reacción, con n entre 1 y 4.



En 1944 Chia-Si Lu y Jerry Donohue [73] desarrollan su estudio con base en la difracción de electrones para estudiar la estructura de rejalgar  $-As_4S_4-$ , oropimente  $-As_2S_3-$  y tetra nitruro de tetra azufre  $-N_4S_4-$ ; ellos hacen referencia a estudios previos<sup>3</sup> sobre  $As_4S_4$ , donde la muestra fue estudiada a temperaturas bajo 550 °C, dando como resultado la volatilización de arsénico como  $As_4S_4(g)$ , y sobre dicha temperatura como  $As_2S_2(g)$ .

Además Lu *et al.* [73] estudiaron la estructura de los sulfuros de arsénico, y postularon  $As_4S_6$  como elemento volátil, con la estructura  $As_4O_6$  -estructura tetraédrica [11]-, debido a que las moléculas de As y O se encuentran con enlaces y ángulos de magnitud similares a las del  $As_4S_6$  [4, 11, 59].

---

<sup>3</sup> Estudio realizado por Szarvasy y Messinger en 1897, no fue posible encontrar la fuente original.

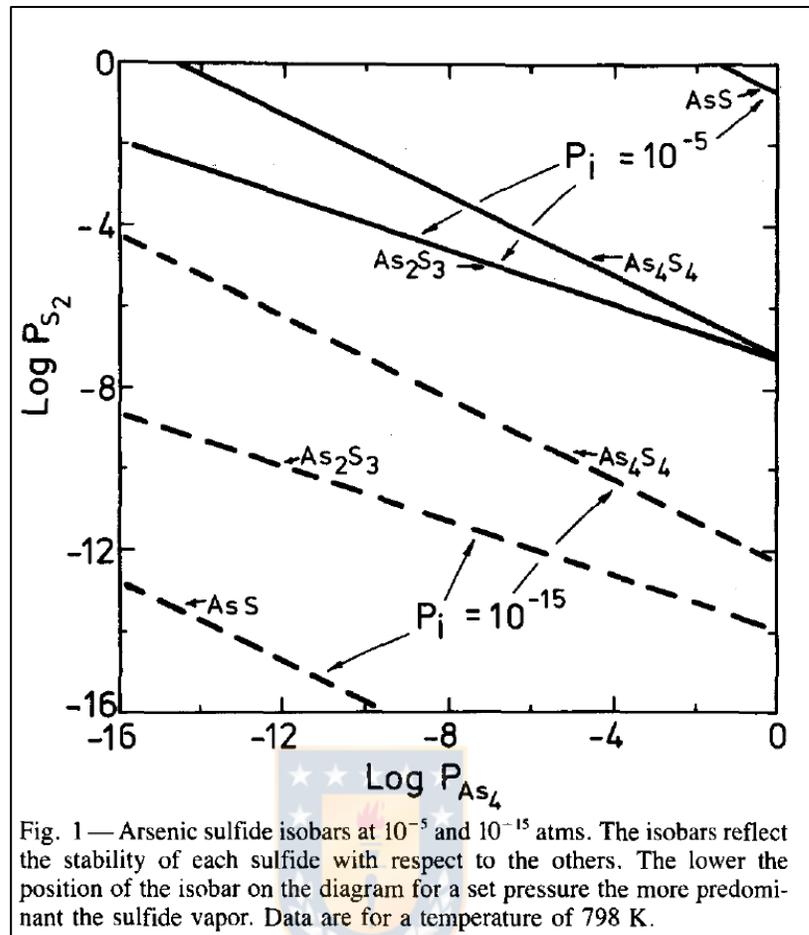
Referencia: B. Szarvasy and C. Messinger, Ber., 30, 1343 (1897).

Se realizaron mediciones de densidad de gases sobre un film de  $\text{As}_2\text{S}_3$  y se encontró que las especies predominantes son  $\text{AsS}$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_4$  y  $\text{S}_2$ ; y en menor cantidad  $\text{As}_4\text{S}_6$  [62], las cuales fueron posteriormente reportadas por Hamman y Santiago [47] junto con Munir, Street, y Winters [80]. De acuerdo con Strathdee y Pidgeon [8] el  $\text{As}_4$  (g) reacciona con  $\text{S}_2$  (g) formando  $\text{As}_4\text{S}_4$  (g) y  $\text{As}_2\text{S}_3$  (g).

También se hizo una medición a los gases de 300 mg de  $\text{As}_2\text{S}_3$ , que fue evaporado totalmente a 300 °C en vacío, dando como resultado una gran cantidad de volátiles de arsénico. En dicho experimento se encontraron todas las especies posibles para  $[\text{As}_m\text{S}_n]^+$ , donde  $0 < m < 4$  y  $0 < n < 5$ , con excepción de  $\text{S}_4^+$ ,  $\text{S}_5^+$ ,  $[\text{AsS}_5]^+$ ,  $[\text{As}_3\text{S}_5]^+$ ,  $[\text{As}_4\text{S}_2]^+$  and  $[\text{As}_4\text{S}]^+$ . Además, no se observó  $[\text{As}_4\text{S}_6]^+$ , y de estar presente se encuentra en una proporción inferior a los límites de detección de la técnica usada. Debido a la ausencia de  $[\text{As}_4\text{S}_6]^+$  y la formación de compuestos gaseosos iónicos, se sugiere que el arsénico se evapora como  $\text{As}_4\text{S}_6$ , luego se vuelve inestable y se ioniza, para posteriormente fraccionarse en iones gaseosos [59], lo cual está acorde a lo propuesto por Munir, Street, y Winters [80]. Además, se da a conocer que el  $\text{As}_4\text{S}_6$  (g) es estable antes de la evaporación de las especies predominantes tales como  $\text{AsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_2$ ,  $\text{As}_3\text{S}_3$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_4\text{S}_5$  y  $\text{S}_2$  [47].

Otros estudios aseguran que en la fase gaseosa se encuentran las siguientes especies de sulfuros de arsénico,  $\text{As}_4\text{S}_3$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_2$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$ , y  $\text{As}_2\text{S}_3$  [80], mientras que la presencia de  $\text{As}_2\text{S}_2$  y  $\text{As}_4\text{S}_3$  han sido asociadas a la destrucción de otros compuestos debido al bombardeo de electrones en el método de análisis [63]; a su vez la presencia de  $\text{As}_4\text{S}_4$  va decreciendo a medida que aumenta la temperatura [24], lo que está acorde a la Figura 2.10, ya que se favorece la formación de  $\text{As}_4$ (g).

Para presiones altas de  $\text{S}_2$  y  $\text{As}_4$ , las especies predominantes son  $\text{As}_2\text{S}_3$  (g) y  $\text{As}_4\text{S}_4$  (g); mientras que, a bajas presiones  $\text{AsS}$  es la fase predominante [24] como se puede apreciar en la Figura 2.11.



**Figura 2.11:** Fases de arsénico a diferentes presiones parciales a una temperatura de 798 K [24].

### 2.6.2 Estudios en atmósfera oxidante

Para el caso de los procesos de tostación de minerales sulfurados bajo una atmósfera oxidante, la variable que tiene mayor impacto es la variación de las presiones de  $O_2$  y  $S_2$ , lo cual influye directamente en la estabilidad de las fases de arsénico. Los productos de oxidación de este sistema (As-S-O) contienen compuestos volátiles, como óxido de arsénico, que no pueden ser predichos de manera adecuada con base en los datos de equilibrios presentes en la literatura [50]. La remoción de As depende del grado de oxidación, un grado de oxidación

muy bajo o alto no son adecuados para su óptima remoción, y aun no se ha establecido con certeza las condiciones óptimas [81].

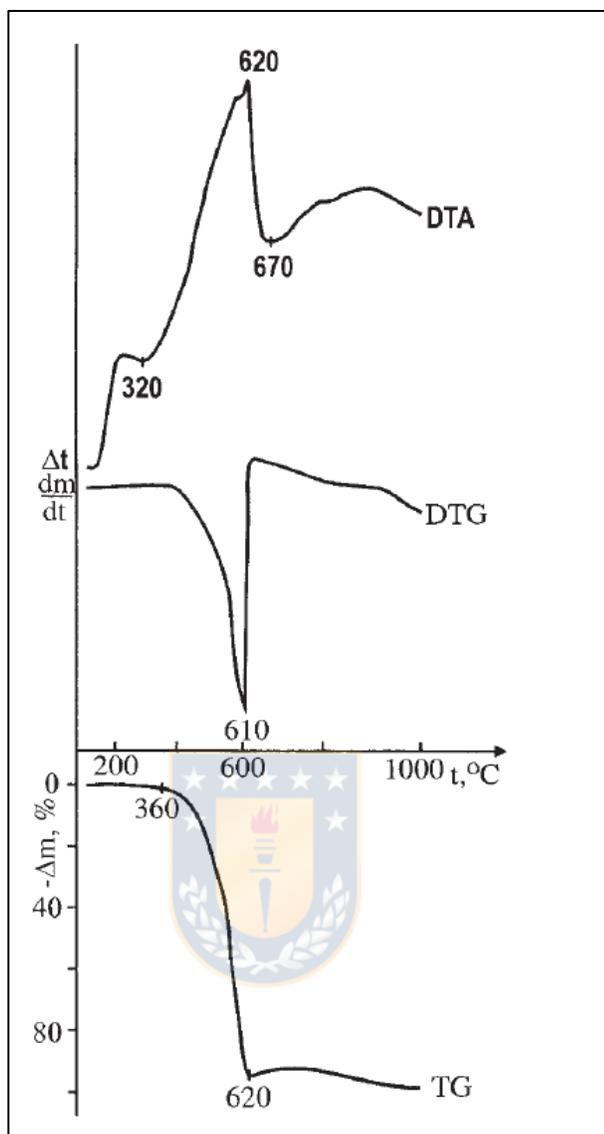
En presencia de oxígeno, el arsénico elemental es oxidado a trióxido de arsénico. En una atmósfera oxidante el trióxido de arsénico se oxida a  $\text{As}_2\text{O}_5$ , el cual es menos volátil y forma arseniatos no volátiles con óxidos metálicos [108].

Mihajlović *et al.* [53] hacen referencia a la falta de información respecto al comportamiento del arsénico, y la diferencia en los valores tabulados encontrados en la literatura, por lo que realizan un estudio cinético y de mecanismos de reacción para  $\text{As}_2\text{S}_2$ , obteniendo un mecanismo que comprende dos etapas de oxidación para su descomposición.

Primera etapa de oxidación, corresponde a la oxidación de  $\text{As}_2\text{S}_2$  a  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s})$  y  $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$  junto con la formación de  $\text{SO}_2(\text{g})$  a 193 °C, seguido por la evaporación de  $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$  desde  $\text{As}_2\text{O}_3$ , posteriormente a 315 °C ocurre la disociación de  $\text{As}_2\text{O}_5$  a  $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$ , lo cual está acorde a lo presentado por Den Broeck *et al.* [31], y a los 321 °C el  $\text{As}_2\text{S}_2$  remanente se funde, al seguir aumentando la temperatura, la solubilidad del azufre disminuye; y, ya a los 445 °C se encuentra en equilibrio con  $\text{As}_4\text{S}_3(\text{l})$ .

La segunda etapa de oxidación corresponde a la volatilización de  $\text{As}_4\text{S}_3$  a partir de la fase fundida, la cual se evapora entre los 534 y 650 °C como  $\text{As}_4\text{S}_3(\text{g})$  y posteriormente se oxida a  $\text{As}_4\text{O}_6$  y  $\text{SO}_2$ .

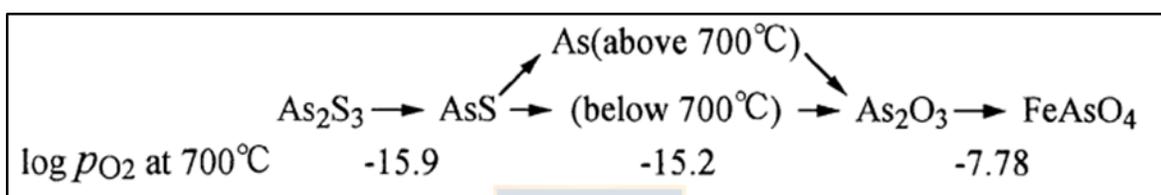
En la Figura 2.12 se puede observar que la pérdida de masa para el análisis TG no es significativa hasta sobre los 360 °C, desde donde comienza una rápida caída en el peso de la muestra, esto es debido a que el  $\text{As}_2\text{O}_5$  no es estable en estas condiciones [48,97] y se volatiliza; otra pérdida de masa es registrada cercana a los 534 °C debido a la evaporización desde  $\text{As}_4\text{S}_3(\text{l} \rightarrow \text{g})$ ; el leve aumento de masa final se debe a la difusión de la fase gaseosa en  $\text{As}_4\text{S}_3(\text{l})$  remanente, hasta que la fase fundida se volatiliza totalmente [53].



**Figura 2.12:** DTA-TG-DTG para  $\text{As}_2\text{S}_2$  a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  [53].

Para el DTA reportado por Mihajlović *et al.* [53] los autores concluyen que el pico exotérmico mostrado en la Figura 2.12, comprendido en el rango de los 150 a  $320^\circ\text{C}$ , corresponde a la primera etapa de oxidación; y, a pesar de que la disociación  $\text{As}_2\text{S}_3$  a  $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$  es un proceso endotérmico, se ve opacado por el pico exotérmico correspondiente a la oxidación –paralela– de  $\text{As}_2\text{S}_2$  a  $\text{As}_4\text{O}_6$ ; mientras que el pico obtenido entre los 320 a  $670^\circ\text{C}$  corresponde a las volatilizaciones desde las fases líquidas y posterior oxidación de los gases.

Un estudio realizado en 1999 por Nakasawa *et al.* [81] a una muestra de concentrado de cobre que contiene  $\text{As}_2\text{S}_3$ , el cual es oxidado a  $\text{AsS}$  en bajas concentraciones de oxígeno, y a mayores presiones de oxígeno se oxida a  $\text{As}_2\text{O}_3$ , lo cual esta esquematizado en la Figura 2.13. Además, se puede apreciar que sobre los  $700\text{ }^\circ\text{C}$  se encuentra arsénico elemental proveniente de  $\text{FeAsS}$  (formado por las volatilizaciones del concentrado), el cual posteriormente se oxida a  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$  y  $\text{As}_{(s)}$ , liberando  $\text{SO}_{2(g)}$ ; este arsénico elemental posteriormente se oxida a  $\text{As}_2\text{O}_3$ , su forma estable a estas condiciones; bajo los  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y en una atmósfera rica en oxígeno la conversión desde  $\text{AsS}$  a  $\text{As}_2\text{O}_3$  es directa; y en presencia de Fe y altas concentraciones de oxígeno se forma  $\text{FeAsO}_4$  el cual es estable.



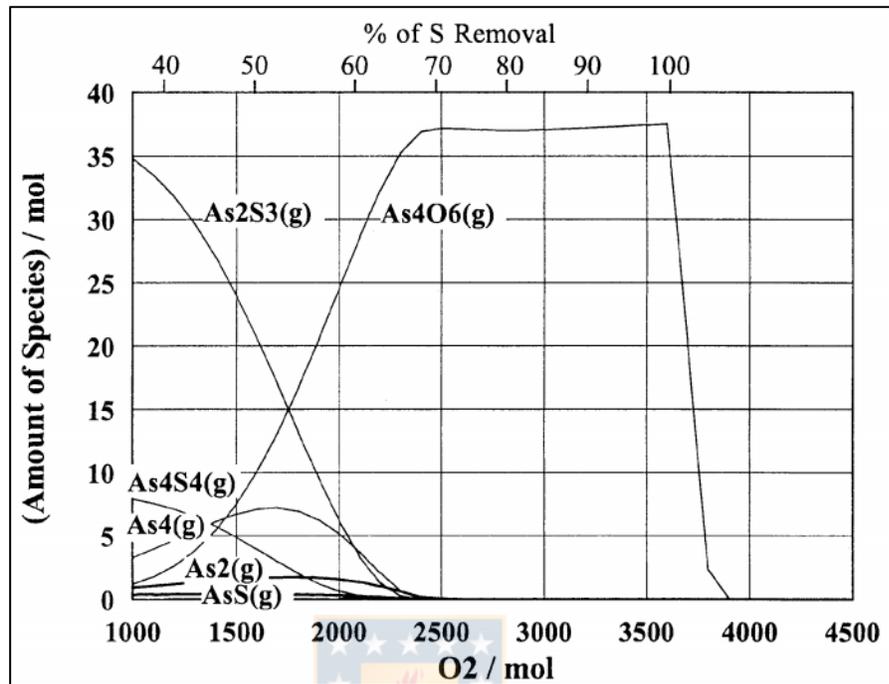
**Figura 2.13:** Esquema de evolución de  $\text{As}_2\text{S}_3$  [81].

En condiciones de no-tostación, es decir, a altas presiones parciales de oxígeno se forma  $\text{As}_2\text{O}_{5(s)}$ , el cual es no-volátil a bajas temperaturas [81,97], pero inestable a altas temperaturas.  $\text{As}_2\text{O}_5$  no volatiliza a temperaturas bajo  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que el  $\text{As}_2\text{O}_3$  puro volatiliza a bajas temperaturas cercanas a los  $200\text{ }^\circ\text{C}$  [51].

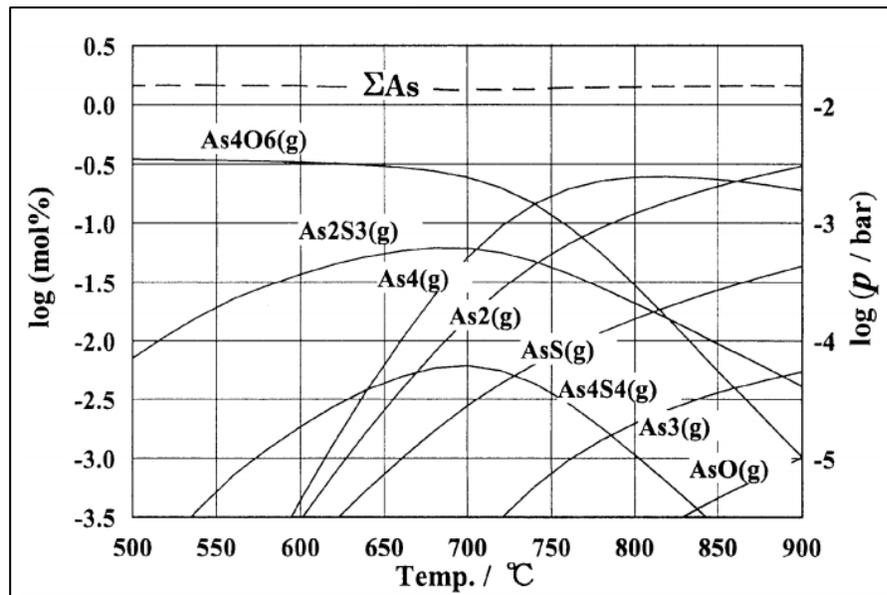
El  $\text{As}_2\text{O}_{5(s)}$  cercano a los  $580\text{ }^\circ\text{C}$  comienza a volatilizarse en la forma  $\text{As}_4\text{O}_6$ , entre  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  el  $\text{As}_4\text{O}_6$  es el óxido dominante, y sobre estas temperaturas la especie dominante es  $\text{AsO}_{(g)}$  [97].

Nakasawa *et al.* [81] destacan que la remoción de arsénico depende directamente del grado de oxidación, cuando el grado de oxidación es bajo, especies como  $\text{As}_2\text{S}_{3(g)}$ ,  $\text{As}_4\text{S}_{4(g)}$ ,  $\text{As}_{4(g)}$ , y  $\text{As}_{2(g)}$  son las predominantes, lo cual está acorde la señalado por varios autores [24, 47, 74, 80]; y, a altos grados de oxidación estas especies son gradualmente reemplazadas por  $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ , en donde la especie  $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$  predomina a bajas temperaturas, para ser gradualmente reemplazadas por

$As_4(g)$  y  $As_2(g)$  a altas temperaturas, como se puede apreciar en las figuras 2.14 y 2.15.



**Figura 2.14:** Variación de la cantidad de especies de arsénico gaseoso, en función del oxígeno administrado a 700 °C [81].



**Figura 2.15:** Efecto de la temperatura sobre la presión parcial sobre especies arsénico gaseoso [81].

### 2.6.3 Estudio de cristales de sulfuro de arsénico

En paralelo a los estudios ya mencionados, se han desarrollado pruebas bajo atmósferas inertes, lo que conlleva a la pirólisis de los sulfuros [35], en donde, tanto el  $\text{As}_2\text{S}_3$  y como el  $\text{As}_2\text{S}_5$  han sido estudiados con base en sus propiedades estructurales como cristales.

Los cristales de sulfuro de arsénico al ser sometidos a elevadas temperaturas y altas presiones atmosféricas, ocurren cambios en sus estructuras, generando cambios de fase de  $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$  a  $\beta\text{-As}_2\text{S}_3$  sobre los  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , y a  $\gamma\text{-As}_2\text{S}_3$  entre los  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  para presiones 40 a 70 kbar; de manera similar para el  $\text{As}_2\text{S}_5$  se generan dos fases cristalinas, una fase inestable y otra con estructura similar a  $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$  la cual es la fase cristalina con la que se encuentra el oropimente de forma natural, sistema monoclinico [69].

En 1971, Berkes y Hillegas [13] estudiaron la foto-descomposición de cristales  $\text{As}_2\text{Se}_3$  y  $\text{As}_2\text{S}_3$ , el primero de estos, en presencia de agua forma  $\text{As}_2\text{O}_3$ , debido a que este actúa como un catalizador para dicha reacción, y a pesar de una disminución en la presión de agua y de oxígeno la formación de cristales de  $\text{As}_2\text{O}_3$  es rápida sobre la superficie de  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ; aunque no completa, formando una fase de  $\text{As}_{2-x}\text{Se}_3$ ; mientras que, para cristales de  $\text{As}_2\text{S}_3$  ocurre la misma reacción de oxidación pero de manera completa; lo cual fue posteriormente verificado por Shpotyuk en 1987 [99], quien afirma que el oxígeno provoca que el cristal se vuelva más opaco debido a la formación de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en su superficie.

### 2.6.4 Estudios de cinética de reacción

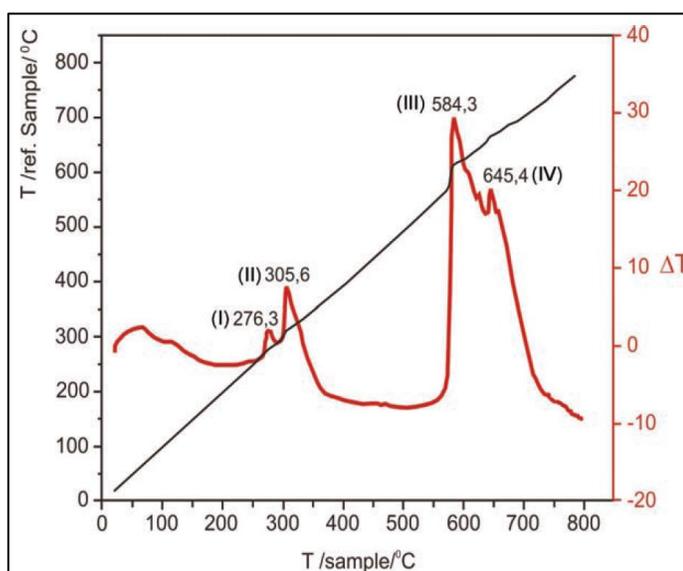
Debido a la complejidad del sistema As-S y As-S-O, los modelos cinéticos son escasos, y a su vez la información en la literatura es ambigua. Mihajlović *et al.* [53] en su estudio de descomposición térmica de  $\text{As}_2\text{S}_2$  entre los  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$  utilizan el modelo de Borchardt y Daniels [15], con lo cual generan un diagrama de Arrhenius, desde el que obtienen el siguiente modelo.

$$F1 = (-\ln(1 - a) = kt) \quad (68)$$

Donde  $a$  es el grado de reacción,  $k$  la constante cinética y  $t$  el tiempo; finalmente el modelo propuesto es el siguiente.

$$-\ln(1 - a) = 4.56 * 10^3 * e^{\frac{8780}{T}} * t \quad (69)$$

En el 2008 Štrbac *et al.* [66] realizan la determinación de mecanismos y cinética para una mezcla de rejalgam y oropimente con pruebas no-isotérmicas, bajo las condiciones de: aire atmosférico, 20 °C/min y temperatura máxima de 1000 °C. La muestra contenía además de los sulfuros de arsénico, pirita y cuarzo, luego de ser tostada a 700 °C, mediante DRX se encontró que los sulfuros fueron oxidados a  $As_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ . En la Figura 2.16, correspondientes al estudio de DTA realizado, se observan 4 picos exotérmicos, los cuales corresponden a la oxidación de los sulfuros de arsénico (260 - 330 °C) a  $As_2O_3$ , y debido a que este compuesto es altamente volátil se evapora en la forma de  $As_4O_6$ ; los siguientes 2 picos (580 – 745 °C), el pico a los 584.3 °C corresponde a la sublimación del arsénico remanente y su posterior oxidación en la fase gaseosa y el pico de 645.4 °C corresponde a la oxidación de la pirita. Finalmente, utilizan el modelo de Borchant y Daniels [15], luego mediante Arrhenius se obtiene 101 kJ/mol, 110 kJ/mol, 77 kJ/mol y 68 kJ/mol para cada pico respectivamente.



**Figura 2.16:** Resultados de DTA para la muestra de estudiada por Štrbac *et al.*

[66]

### 2.6.5 Estudios de volatilización de arsénico minerales sulfurados compuestos

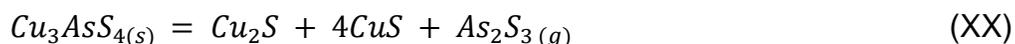
Debido a la escasa información respecto a la descomposición térmica de sulfuros de arsénico, es necesario estudiar los mecanismos de volatilización de arsénico desde sulfuros mixtos, como la enargita, donde el arsénico se encuentra principalmente en su estado pentavalente. Este estudio puede ser de gran ayuda para determinar los mecanismos y cinética de reacción de los sulfuros de arsénico, debido a que la enargita es uno de los principales minerales con alto contenido de arsénico en los minerales en Chile. A su vez, al igual que la mayoría de los sulfuros es inestable en medios exógenos y se descompone por tostación en aire a altas temperaturas [71].

Para entender el comportamiento de los sulfuros de arsénico en sistemas metálicos complejos como Cu-As-S, Zn-As-S, Fe-As-S, o su combinación, es importante obtener datos relevantes considerando el comportamiento térmico del sistema As-S bajo una atmósfera oxidante [66]. Numerosos autores han estudiado el arsénico y su comportamiento de remoción desde minerales. Los primeros estudios realizados corresponden a volatilización de arsénico mediante procesos a alta temperatura.

El arsénico se transforma en sus sulfuros y óxidos en el rango de temperatura de 550-700 °C bajo presión atmosférica. La formación de óxido de arsénico es indeseable debido a que reaccionan con otros compuestos básicos. Por otro lado, la formación de sulfuros produce compuestos menos reactivos y volátiles [96].

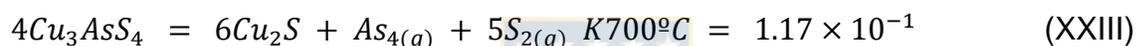
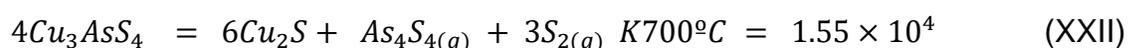
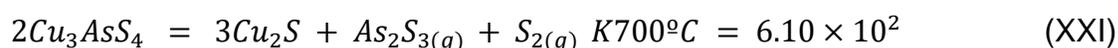
De acuerdo con lo descrito por Fan [41], el arsénico puede volatilizar desde concentrados que contienen enargita mediante la formación de sulfuro ( $As_2S_3$ ) y de óxido ( $As_2O_3$ ) dependiendo de las condiciones operacionales del sistema.

Según Taylor y Putra [103], en una atmósfera de reducción ocurrirá la siguiente reacción:



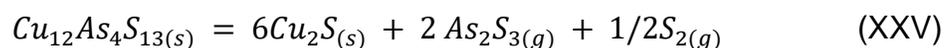
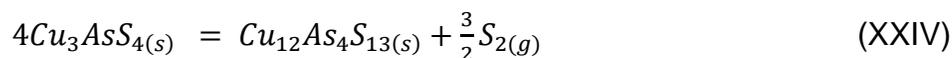
Donde  $Cu_2S$  comienza a descomponerse a  $CuS$  debido a que no es estable entre los 500 °C y 700 °C [96].

Padilla *et al.* [87], estudiaron el caso de la descomposición térmica de enargita bajo un atmósfera de nitrógeno en el intervalo de temperatura que va desde los 575 °C a los 700 °C, reportando dos mecanismos de reacción: uno con la formación intermedia de covelina, la cual también fue reportada por Winkel [113], y otra con tenantita. Sin importar por cuál de las dos vías proceda la descomposición en la etapa de remoción de arsénico, en ambas se libera como  $As_4S_4(g)$ ; sin embargo, no fue posible identificar exactamente si la volatilización fue en la forma de  $As_4S_4$  o  $As_2S_3$  [32]. Sin embargo,  $As_4S_4(g)$  fue la forma elegida por ser termodinámicamente estable en el rango de las temperatura de estudio, de acuerdo con las siguientes ecuaciones planteadas por Padilla *et al.* [87].

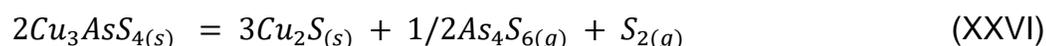


De acuerdo con los valores de las constantes de equilibrio a 700 °C, el valor de K de  $1.55 \times 10^4$  es el más alto, lo cual indicaría que el arsénico volatilizaría como  $As_4S_4(g)$  desde la enargita a dicha temperatura, lo cual está acorde a lo planteado por Winkel *et al.* [113, 114].

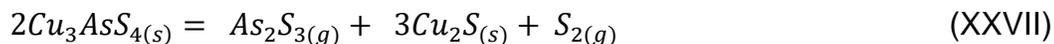
Según Landsberg *et al.* [1] en una atmósfera inerte, la enargita se descompone sobre los 650°C, mientras que de acuerdo a lo reportado por Yoshimura [116] y Wilkomirsky *et al.* [111], la descomposición de la enargita ocurre sobre los 600 °C, con la formación de  $Cu_2S$ ,  $As_2S_3$  y  $S_2$  cuya volatilización está dada por las siguientes reacciones [42]:



Donde  $As_2S_3(g)$  forma el dímero  $As_4S_6(g)$  [111, 112]; quedando así la siguiente reacción propuesta por Yoshimura en [116]:



Lo cual está acorde a lo planteado por Wilkomirsky *et al.* [111, 112], quienes a su vez proponen que para un concentrado con alto contenido de arsénico y bajo una atmósfera oxidante, ocurrirá la oxidación de  $As_2S_3$  a  $As_2O_3$ , de acuerdo con:

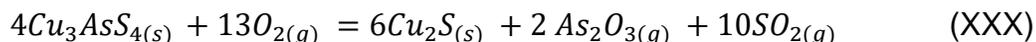


Según Yoshimura [116], si la enargita se somete a tostación el azufre es eliminado como  $SO_2(g)$  y el arsénico se oxida en la forma de  $As_2O_3$ ; aunque el arsénico se puede oxidar de manera directa a  $As_2O_5$  cuando se encuentran presentes las fases  $CuO$  o  $Fe_2O_3$ ; y, en presencia de otros óxidos metálicos, también se pueden producir arseniatos [108], lo cual dificulta la remoción de arsénico. Por otro lado, el  $As_2O_5$  vuelve a  $As_2O_3$  cuando la concentración de  $SO_2$  es alta; y a temperaturas sobre los 315 °C el  $As_2O_5$  se disocia y volatiliza como  $As_4O_6$  y  $O_2$  [53].

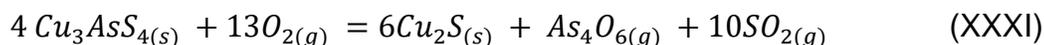
En una atmósfera con bajo contenido de oxígeno [33, 103] ocurrirá la volatilización de arsénico como sulfuro - $As_2S_3$ - mediante el dímero  $As_4S_6$ :



Para condiciones de tostación [2, 78, 102, 103, 109, 116], puede ocurrir la siguiente reacción:

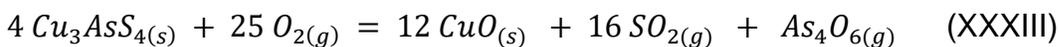
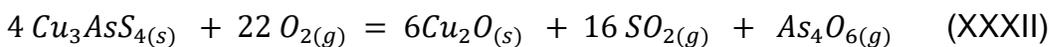


En donde de manera similar al  $As_2S_3$  que en fase gaseosa forma el dímero  $As_4S_6$ , el  $As_2O_3$  forma el dímero  $As_4O_6$  [111], dando como resultado la siguiente reacción:



Lo cual está acorde a lo reportado por Padilla *et al.* [87], Aracena [5], y Aracena *et al.* [6], quienes afirman que en la descomposición térmica de la enargita bajo una atmósfera oxidante entre 375 °C y 625 °C el arsénico es volatilizado como  $As_4O_6$  en su primera etapa de descomposición.

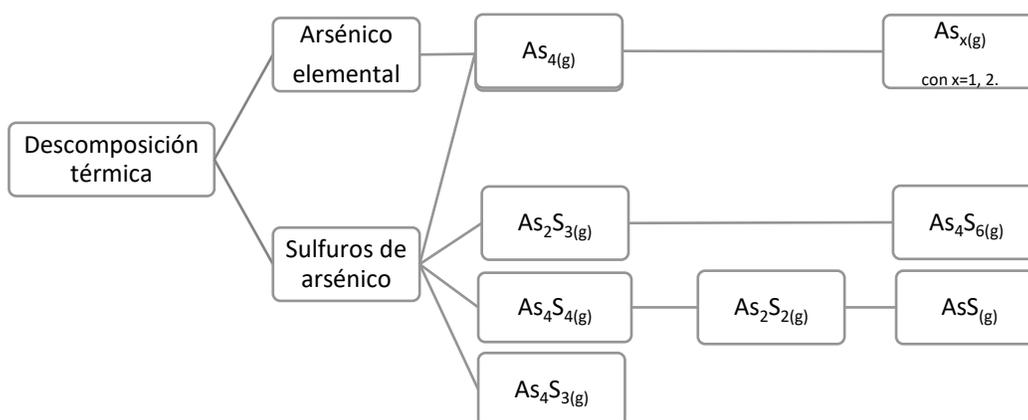
Mientras que para tostación oxidante [103, 109], es decir bajo una alta concentración de  $O_2$ , pueden ocurrir las siguientes reacciones:



La formación del óxido  $As_4O_6$  es directamente proporcional con la concentración de oxígeno, es decir si se desea aumentar su concentración a altas temperaturas es necesario aumentar la presión de oxígeno, lo cual provoca que  $As_4O_6$  y  $SO_2$  sean especies dominantes. Debido a esto, dependiendo del potencial de oxígeno el arsénico puede ser eliminado como  $As_4S_4$ ,  $As_2S_3$  y/o  $As_4S_6(g)$ ; o  $As_2O_3(g)$  y/o  $As_4O_6(g)$  desde minerales sulfurados, con arsénico presente en su composición.

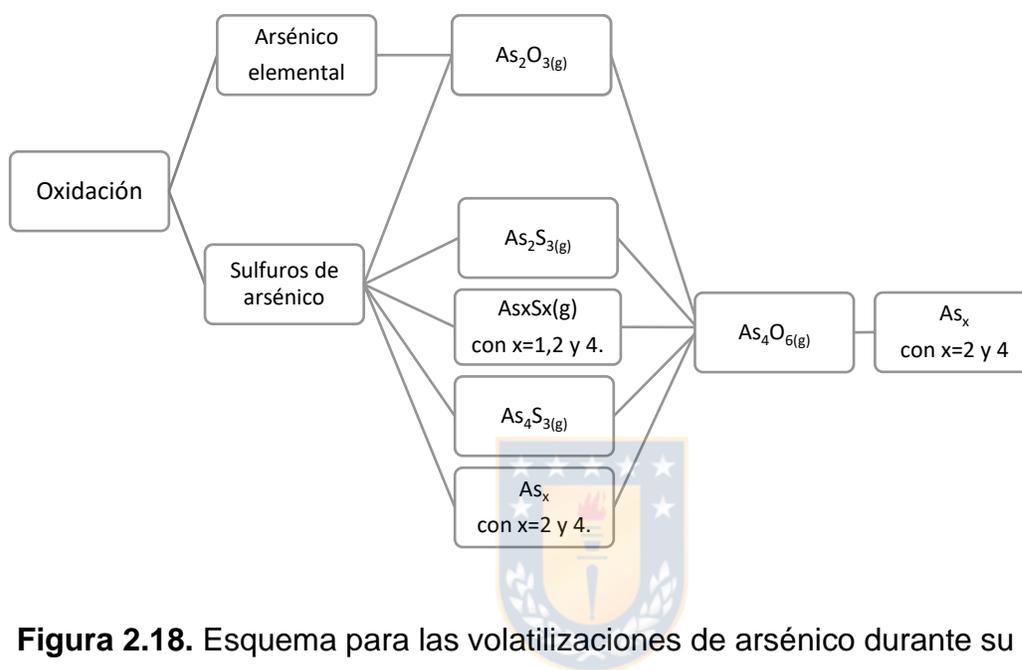
#### 2.6.6 Resumen y correlación sobre las volatilizaciones de arsénico

A continuación, a modo de resumir y correlacionar la información presentada sobre mecanismos y volatilización de arsénico desde su sulfuro, se elaboraron dos esquemas sobre la descomposición de sulfuros de arsénico, uno correspondiente a atmósfera inerte, Figura 2.17, -descomposición térmica- y otro en atmósferas con contenidos variables de oxígeno, Figura 2.18.



**Figura 2.17.** Esquema para las volatilizaciones de arsénico durante su descomposición térmica.

La Figura 2.17, muestra como producto el dímero  $As_4S_6$ , la cual es la fase predominante formada a partir de  $As_2S_3(g)$ , junto con  $As_4S_4$ , el cual posteriormente se disocia en sus monómeros  $As_2S_2$  y  $AsS$ . Para el caso elemental, en la literatura se informa que volatiliza como alotropías de arsénico en estado gaseoso,  $As_2$  y  $As_4$ .



**Figura 2.18.** Esquema para las volatilizaciones de arsénico durante su oxidación.

La Figura 2.18, muestra como producto  $As_4O_6$ , ya que es el óxido predominante; sin embargo, a medida que aumenta la temperatura otras especies compiten por ser la fase predominante, entre ellas  $As_4$  y  $As_2$ ; y ya sobre  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  el óxido que predomina es  $AsO(g)$  sobre  $As_4O_6(g)$ , el cual ha perdido gran relevancia con la evolución del sistema.

## 2.7 Software de cálculo termodinámico

Para el desarrollo óptimo de un mecanismo de reacción es necesario predecir de manera consistente el progreso de las reacciones, comportamiento y evolución de las partículas de  $\text{As}_2\text{S}_5$  durante su descomposición térmica y oxidación en el rango de temperaturas estudiado. Para corroborar lo planteado por varios autores [60, 66] sobre la ausencia de base de datos completas para sulfuros de arsénico, se desarrolló un análisis preliminar, donde se utilizaron los softwares HSC Chemistry 8.2.0 [83] y FactSage 7.3 [19].

A continuación, se presentan los resultados obtenidos con el fin de verificar la base de datos presente entre ambos. Los datos obtenidos a partir de este análisis fueron separados de acuerdo con el tipo de atmósfera, ya sea neutra u oxidante.

### 2.7.1 Atmósfera neutra

#### 2.7.1.1 *Arsénico elemental*

Tal como se puede apreciar en la Figura 2.19; de acuerdo con lo informado en el software HSC, la reacción más factible bajo una descomposición térmica es la formación  $\text{As}_{4(g)}$ , lo cual también se corresponde a lo mostrado por Factsage, ver Figura 2.20. Dadas las limitaciones del FactSage se verificó la información para una atmósfera de gases inertes como el nitrógeno y el argón, debido a que el programa no permitía el estudio de una sola fase. Por lo anterior, para ambos softwares es consistente lo reportado con la literatura, en donde se considera al  $\text{As}_{4(g)}$  como la fase predominante; sin embargo, esto no implica que las demás alotropías no se encuentren presentes en la fase gaseosa en cantidades considerables.

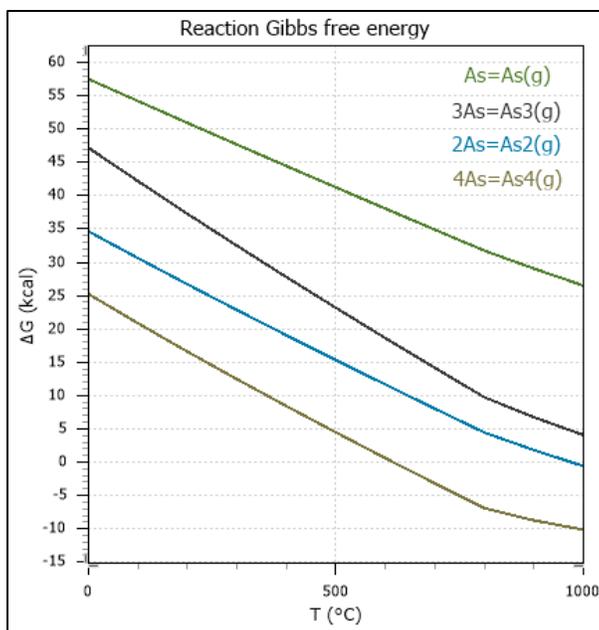


Figura 2.19: Energía libre de Gibbs para las alotropías volatilizadas desde arsénico elemental entre 0 y 1000 °C [83].

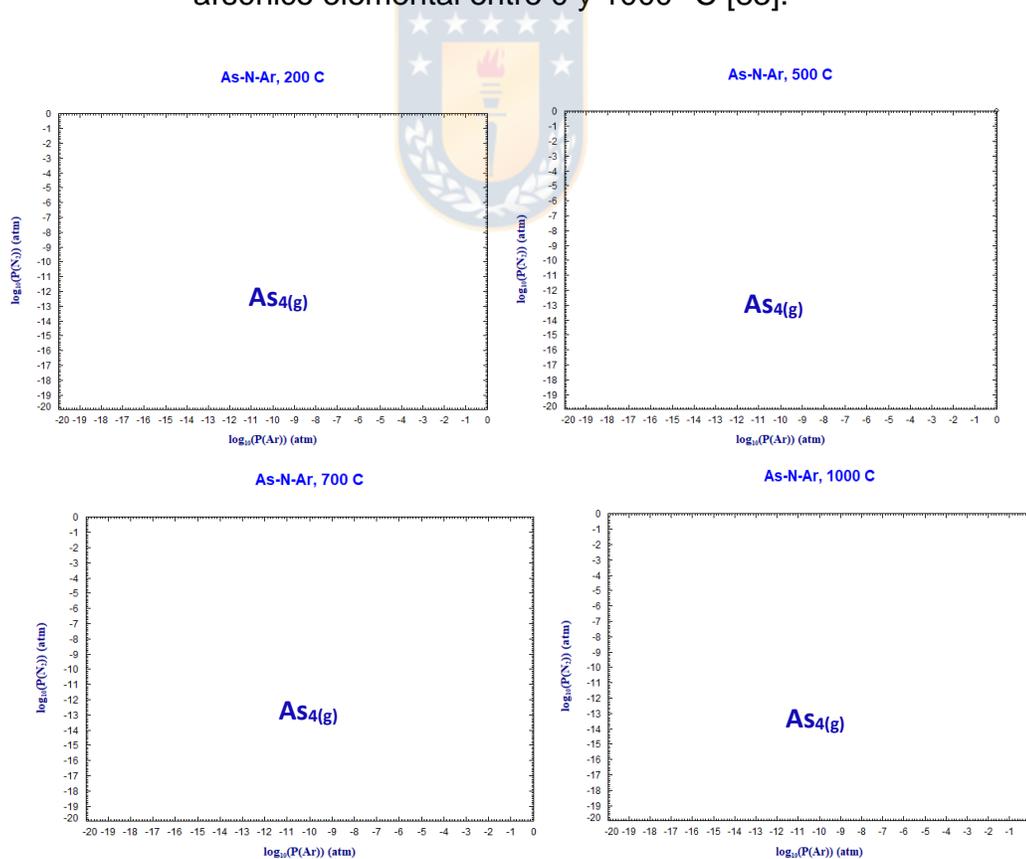


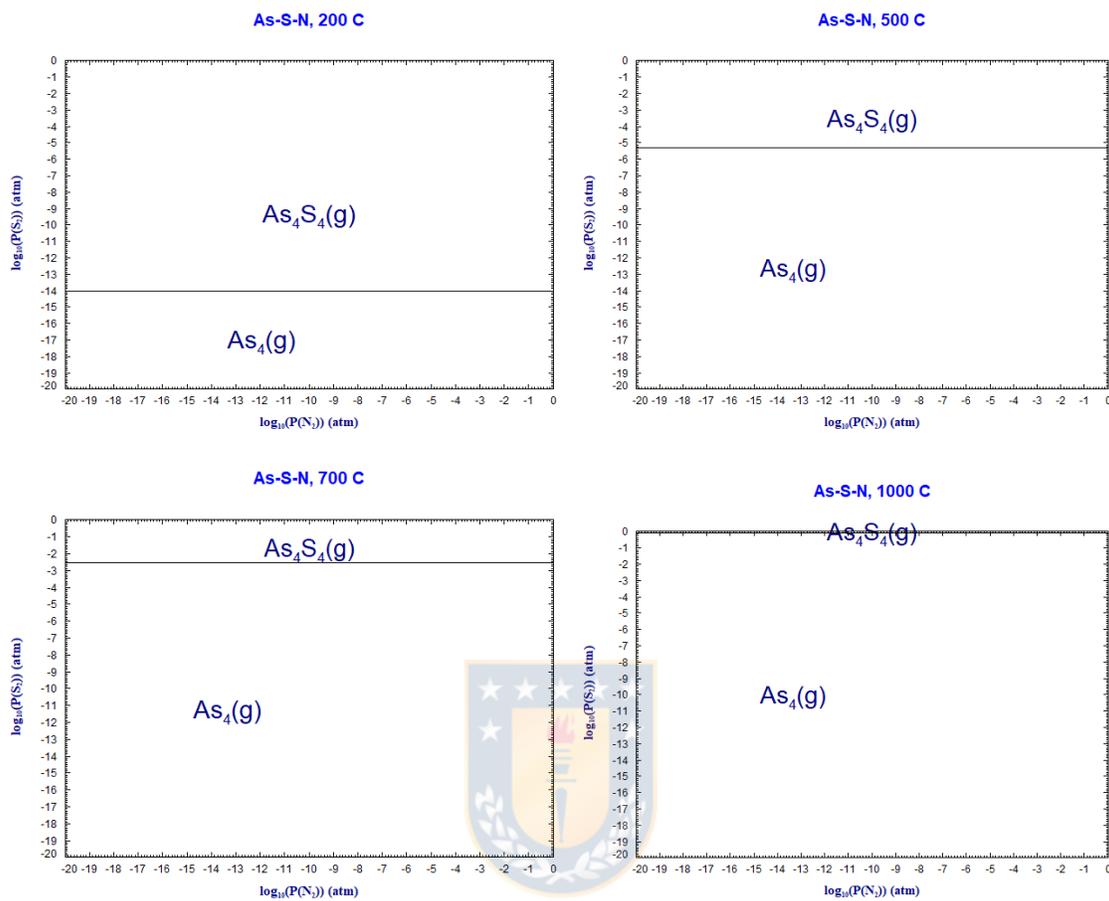
Figura 2.20: Predominancia de especies gaseosas de arsénico en atmósfera neutra, para 200, 500, 700 y 1000°C [19].

### 2.7.1.2 Fases sulfuradas de arsénico

Al comparar la información presentada en la literatura para las volatilizaciones del arsénico con la entregado por los software HSC y Factsage, se verifica una gran inconsistencia entre lo experimental y las bases de datos, esto debido a la ausencia de información termodinámica para el  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_{3(g)}$  y  $\text{As}_4\text{S}_{6(g)}$ , los cuales no aparecen en las bases de datos de Factsage -ver Figura 2.21-, con lo cual se confirma lo planteado por Mihajlović *et al.* [66] y Johnson *et al.* [60], quienes destacan la ausencia de bases de datos completas con parámetros termodinámicos que describen los procesos en estos sistemas. Estos valores podrían ser incorporados manualmente, pero varían dependiendo la fuente desde donde son obtenidos. En consecuencia, la falta de información en la literatura genera que los datos entregados por estos dos softwares varíe. Factsage indica que las fases predominantes para el sistema As-S-O son  $\text{As}_4\text{S}_{4(g)}$  y  $\text{As}_4(g)$ , donde el  $\text{As}_4\text{S}_4$  es desplazado por  $\text{As}_4$  como especie predominante a medida que aumentamos la temperatura -ver Figura 2.22-. Mientras que, HSC -ver Figura 2.23- da a conocer que termodinámicamente es más factible que ocurra la formación de  $\text{As}_2\text{S}_3$ , para su posterior formación del dímero  $\text{As}_4\text{S}_6$ , lo cual es más consistente con el análisis bibliográfico realizado.

Compound	Binomial	Phase
As	BINS	S
As	ELEM	S L G
As	FTdemo	S L G
As	FactPS	S L G
As2	FTdemo	G
As2	FactPS	G
As2S2	FTdemo	S L
As2S2	FactPS	S L
As2S3	FTdemo	S L
As2S3	FactPS	S1 S2 L
As3	FTdemo	G
As3	FactPS	G
As4	FTdemo	G
As4	FactPS	G
As4S4	FactPS	S L G
AsN	FTdemo	G
AsN	FactPS	G
AsS	FTdemo	G
AsS	FactPS	G
N	BINS	S L

**Figura 2.21:** Ausencia información termodinámica  $\text{As}_2\text{S}_3$  y  $\text{As}_4\text{S}_{6(g)}$  [19].



**Figura 2.22:** Predominancia de especies gaseosas de sulfuros arsénico en atmósfera neutra, para 200, 500, 700 y 1000 °C [19].

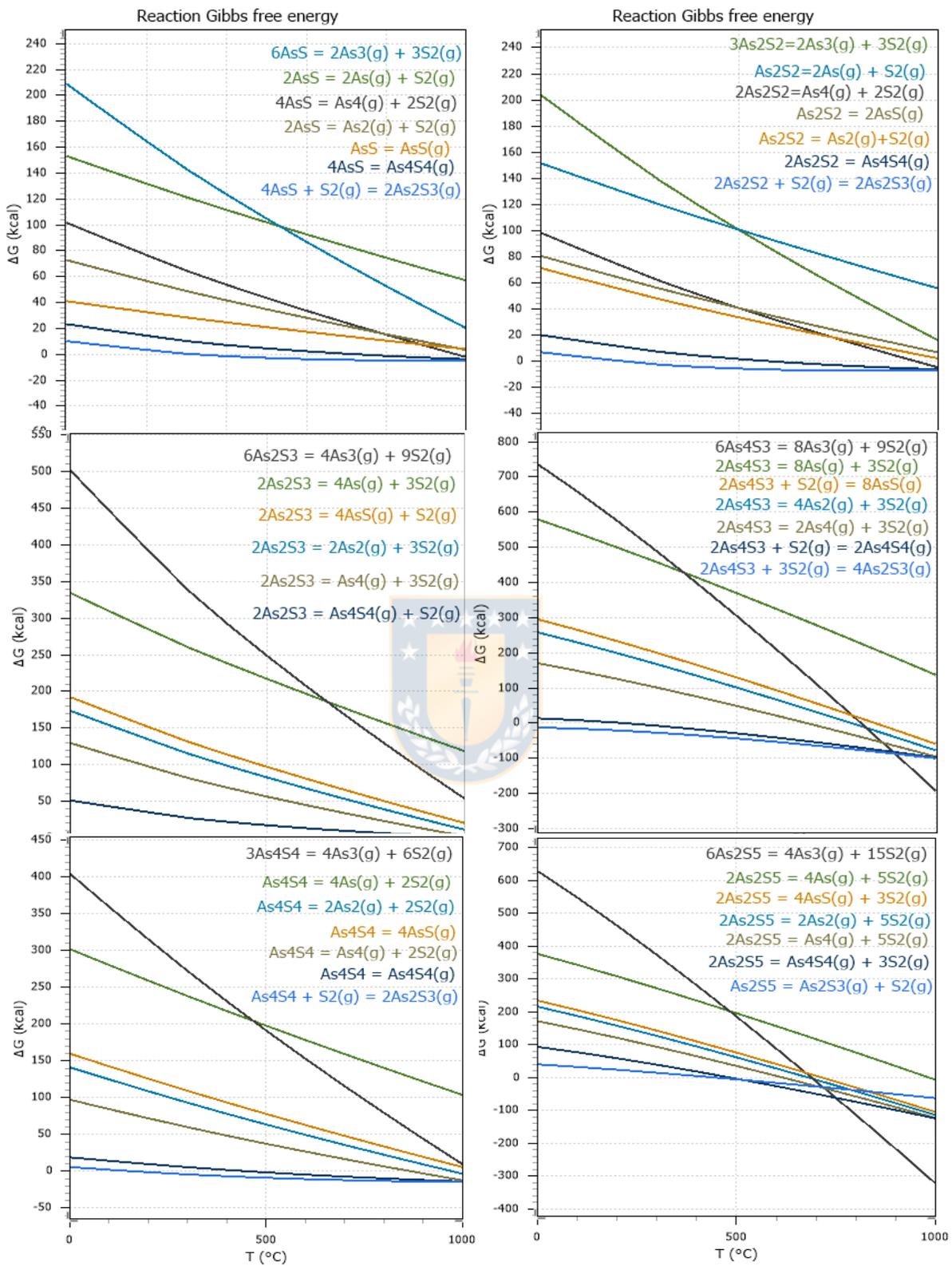
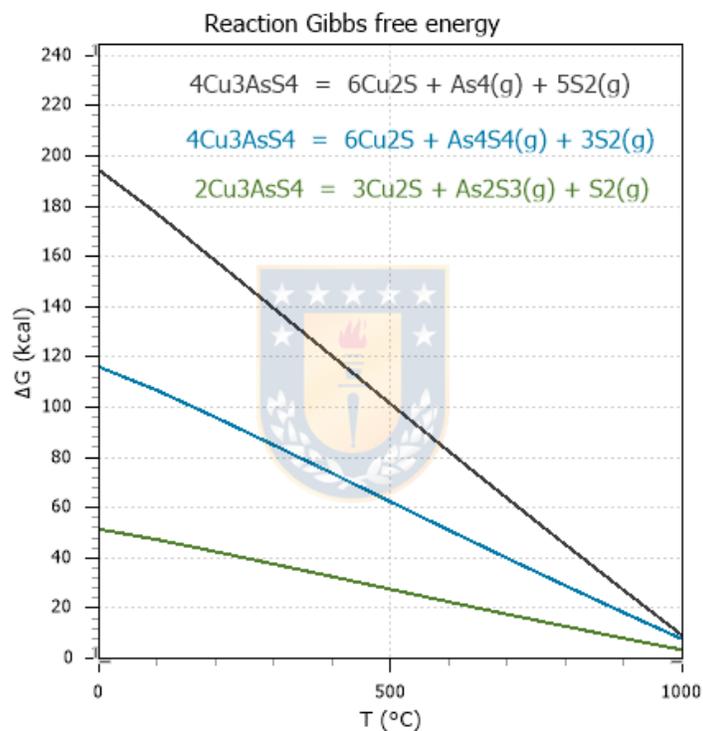


Figura 2.23: Energía libre de Gibbs para sulfuros de arsénico entre 0 y 1000  $^{\circ}\text{C}$

[83].

### 2.7.1.3 Fases sulfuradas complejas de arsénico

Al comparar la información obtenida desde la literatura, nos encontramos con la falta de información para las fases gaseosas de  $\text{As}_2\text{S}_3$  y  $\text{As}_4\text{S}_6$ . Por tanto, es imposible verificar dichas reacciones en Factsage; mientras que, desde HSC se obtiene la siguiente información sobre la energía libre -ver Figura 2.24-. Y dado que el cambio de energía libre es positivo en todos los casos, implica ninguna de las reacciones es factible que ocurra en la dirección de izquierda a derecha.



**Figura 2.24:** Cambios de energía libre de Gibbs para enargita durante su descomposición térmica entre 0 y 1000 °C [83].

#### 2.7.1.4 Mecanismo de reacción bajo atmósfera inerte

Con base en la literatura analizada [22], se plantea que uno o varios de los siguientes mecanismos de reacción describen el comportamiento de la descomposición térmica de sulfuros de arsénico; donde las variables alfabéticas hacen referencia a los valores estequiométricos ( $1 < x < 4$ ;  $1 < y < 5$ ;  $1 < z < 5$ ;  $0 < n$ ,  $m < 4$ ).

- I. Volatilización de arsénico elemental en la forma de sus alotropías.



- II. Descomposición a arsénico y azufre:



- III. Formación de sulfuros gaseoso a partir de arsénico y azufre elemental:



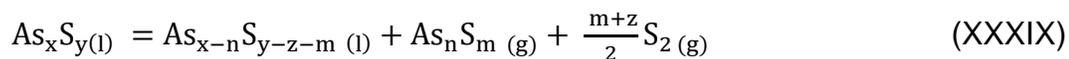
- IV. Descomposición de los sulfuros de arsénico a una fase más estable liberando azufre elemental.



- V. Formación de una fase fundida:



- VI. Volatilizaciones desde fase fundida:



- VII. Formación de dímeros  $As_4S_6$ .



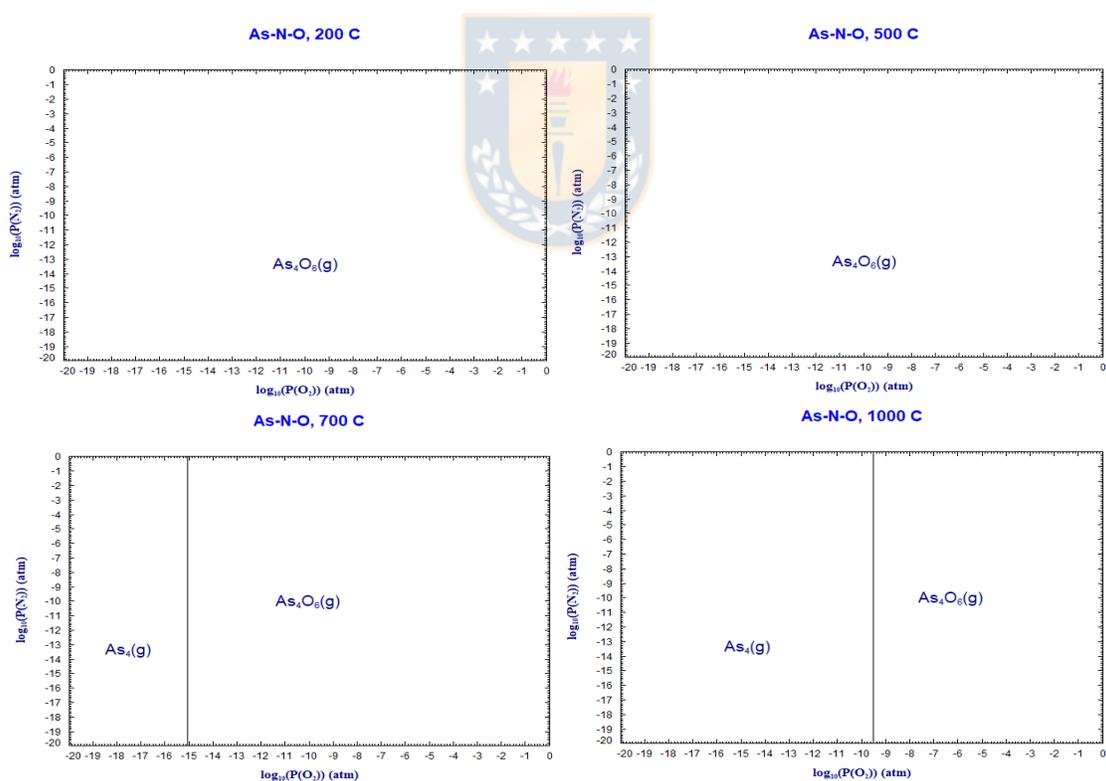
- VIII. Descomposición de los sulfuros gaseosos a su fase estable:



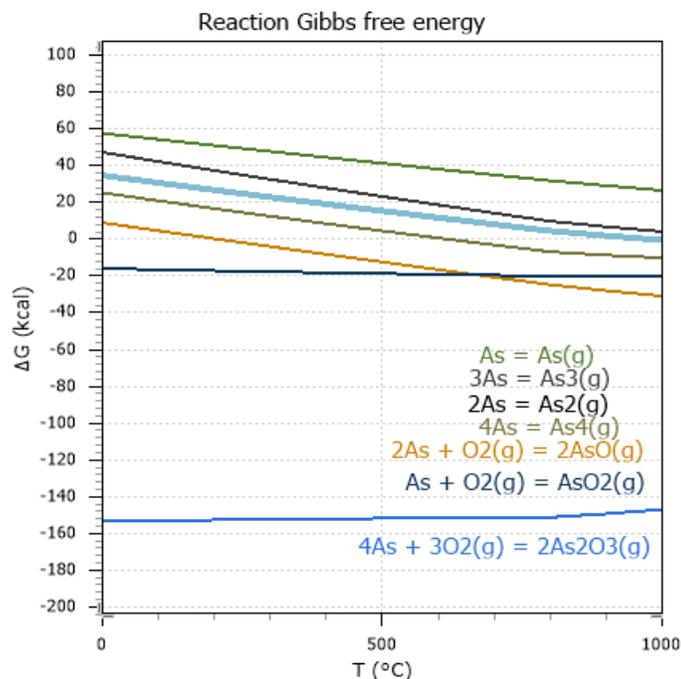
## 2.7.2 Atmósfera oxidante

### 2.7.2.1 Arsénico elemental

De acuerdo con la información entregada por Factsage [18] -ver Figura 2.25- las fases gaseosas predominantes son  $\text{As}_4\text{O}_6$  (g) y  $\text{As}_4$  (g); mientras que, el HSC [40] -ver Figura 2.26- entrega dos posibles reacciones extra, obteniendo como productos  $\text{AsO}$ (g) y  $\text{AsO}_2$ (g), de los cuales solo  $\text{AsO}$ (g) ha sido reportado en la literatura por Naksaw *et al.* [81] como óxido dominante a altas temperaturas. De estos dos gases el  $\text{AsO}_2$  no aparece en la base de datos de Factsage –ver Figura 2.27-, corroborando nuevamente la falta de datos termodinámicos en especies arsenicales, sin embargo, en Factsage se ve claramente como aún a bajas concentraciones de oxígeno la fase predominante es  $\text{As}_4\text{O}_6$ (g), acorde a lo planteado en la literatura. Posteriormente, esta fase es desplazada como fase predominante a mayores temperaturas por  $\text{As}_4$ (g).



**Figura 2.25:** Predominancia de especies gaseosas en la descomposición de arsénico en atmósfera oxidante, para 200, 500, 700 y 1000 °C [19].



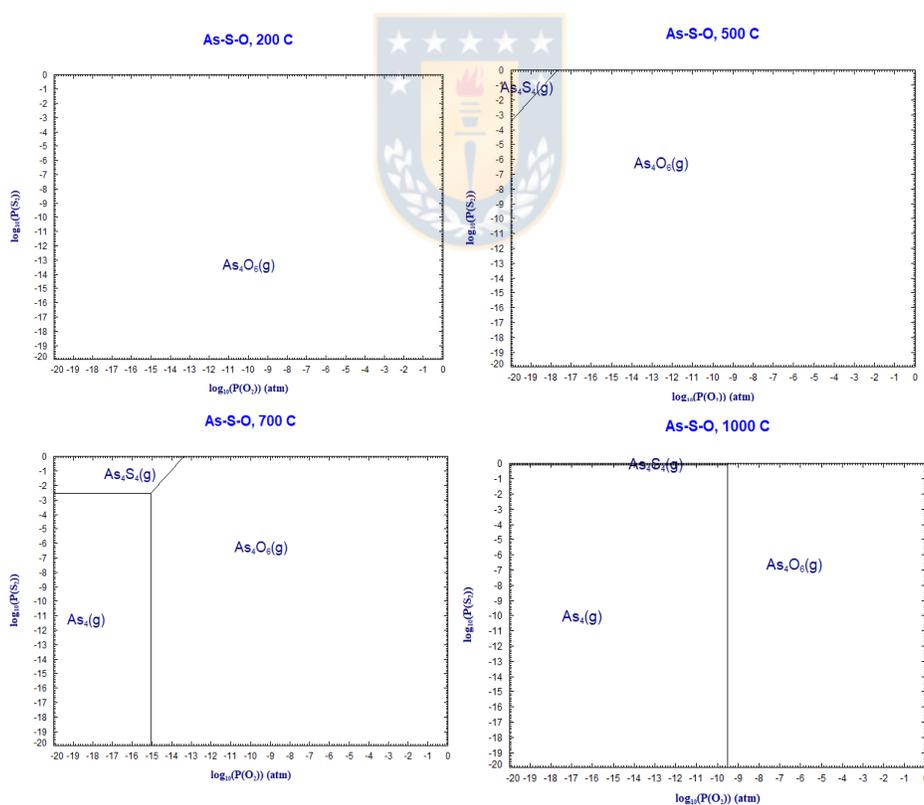
**Figura 2.26:** Energía libre de Gibbs para posibles mecanismos de reacción de arsénico durante su descomposición térmica entre 0 y 1000 °C [83].

The screenshot shows the FactSage 7.3 software interface. The window title is "View Data As-S-O Units: T(K) P(atm) Energy(J) Quantity(mol)". The interface includes a menu bar (File, Edit, Sort Compounds, Summary, Databases, Units, Atomic Wts., Table, Graph, Help) and a toolbar with a "Back" button. The main display area shows a list of 118 compounds and 161 phases, ordered alphabetically. The list includes various arsenic species (As, As<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>3</sub>, As<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[-], As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[+], As<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[3-], As<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[3-], As<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[+], As<sub>2</sub>S, As<sub>2</sub>S, O, O<sub>2</sub>) and their corresponding phases (S, L, G, Aq). The bottom status bar indicates "FactSage 7.3" and "All compound databases".

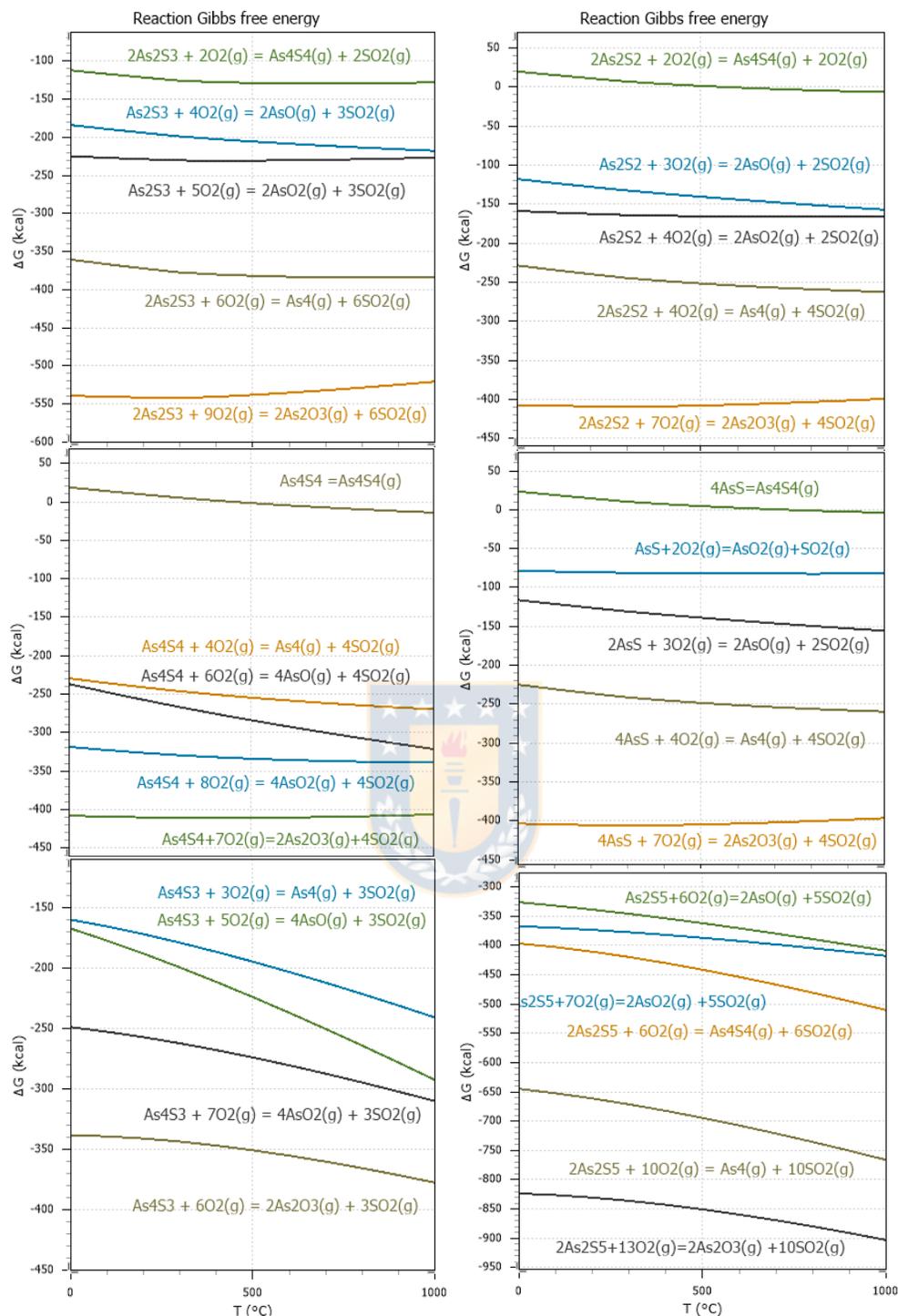
**Figura 2.27:** Base de datos de Factsage para sistema As-S-O [19].

### 2.7.2.2 Fases sulfuradas de arsénico

Al contraponer la información obtenida desde la literatura con la presente en los softwares Factsage y HSC [83], se confirma que en Factsage [19] la fase predominante en un sistema de As-S-O -ver Figura 2.28- es el  $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4(\text{g})$  y  $\text{As}_4(\text{g})$ , lo cual está acorde con lo reportado en la literatura. Sin embargo, HSC [83] -ver Figura 2.29-, muestra la posible formación de  $\text{As}_4(\text{g})$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ ,  $\text{AsO}(\text{g})$  y nuevamente  $\text{AsO}_2(\text{g})$ , esta última no ha sido mencionada por ningún autor estudiado. Sin embargo, las otras tres fases gaseosas si han sido mencionadas, y se infiere de lo analizado que la fase predominante a altas concentraciones de oxígeno y temperaturas de tostación es  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ , que forma el dímero  $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$ . Asimismo, a altas temperaturas el óxido predominante es el  $\text{AsO}(\text{g})$  y la fase gaseosa predominante es el  $\text{As}_4(\text{g})$ .



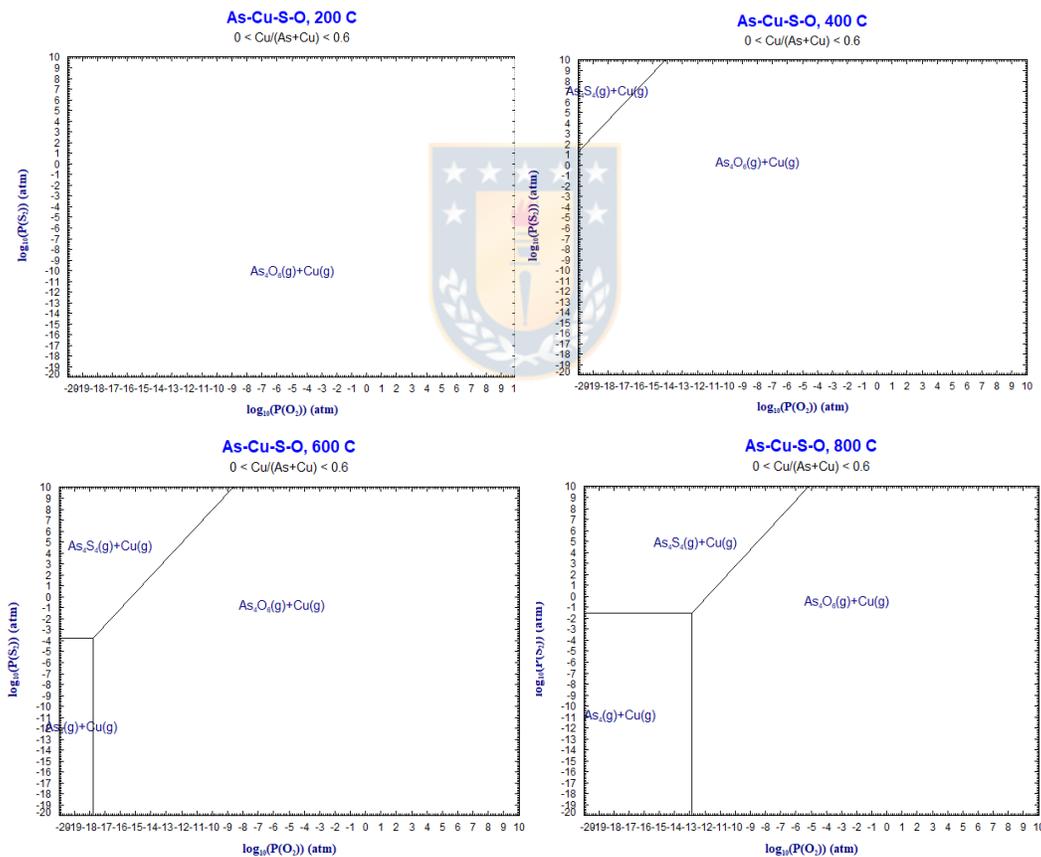
**Figura 2.28:** Predominancia de especies gaseosas en la descomposición de sulfuros de arsénico en atmósfera oxidante, para 200, 500, 700 y 1000°C [19].



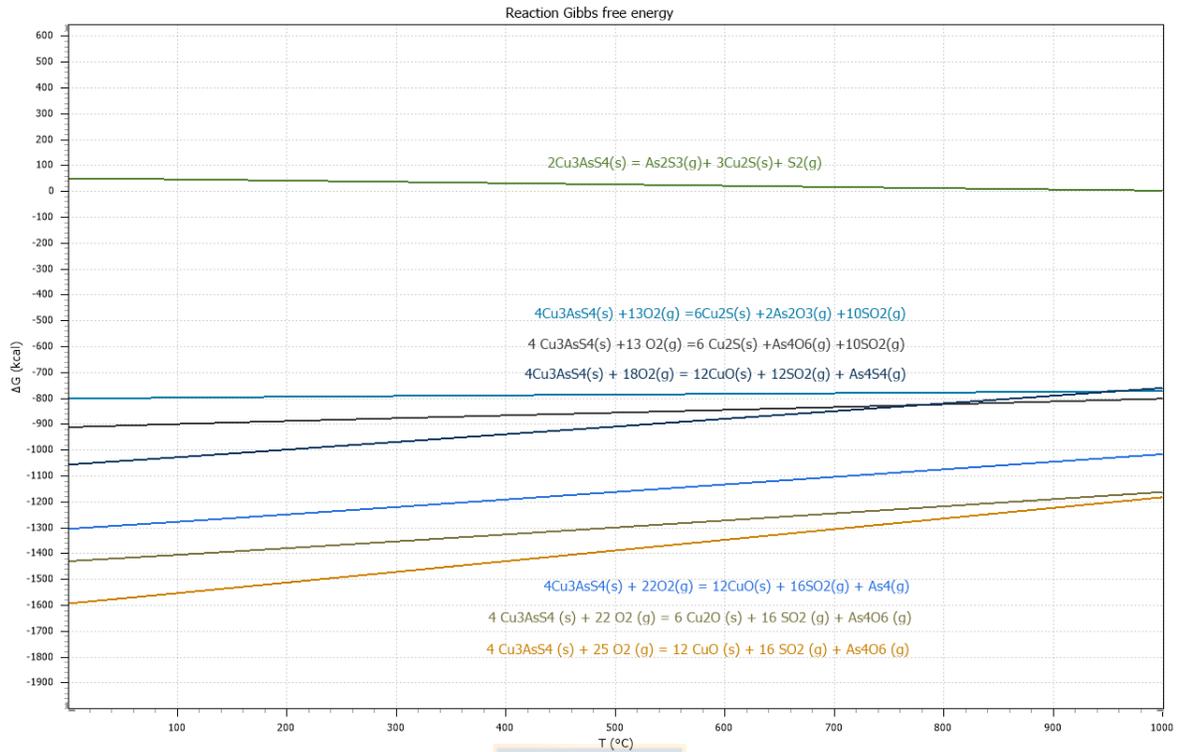
**Figura 2.29:** Energía libre de Gibbs para posibles mecanismos de reacción de sulfuros de arsénico durante su descomposición térmica entre 0 y 1000 °C [83].

### 2.7.2.3 Fases sulfuradas complejas de arsénico

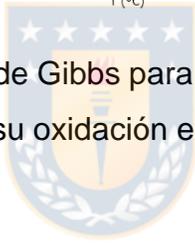
En los datos obtenidos desde Factsage [19] -ver Figura 2.30- para el sistema As-Cu-S-O, en el cual se consideró por limitaciones del software una fase gaseosa de Cu la cual solo sirve de referencia-, se puede apreciar que la fase de arsénico gaseosa se comporta de manera similar a las fases provenientes desde sulfuros simples, indicando que, dependiendo de la cantidad de oxígeno y azufre presente en el sistemas, permite obtener como fase gaseosa  $As_4(g)$ ,  $As_4S_4(g)$  y  $As_4O_6(g)$ ; mientras que la información entregada por el HSC [40] -ver Figura 2.31-, indica que la fase más factible es  $As_4O_6(g)$ .



**Figura 2.30:** Predominancia de especies gaseosas del sistema As-O-S-Cu en atmósfera oxidante, para 200, 400, 600 y 800 °C [19].



**Figura 2.31:** Energía libre de Gibbs para posibles mecanismos de reacción de enargita durante su oxidación entre 0 y 1000 °C [83].



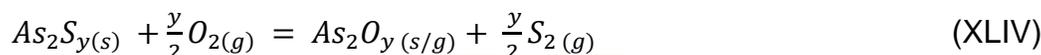
#### 2.7.2.4 Mecanismo de reacción bajo atmósfera oxidante

De acuerdo con la literatura estudiada [22] para el sistema As-S-O, es posible plantear que la oxidación de sulfuros de arsénico puede ser descrita por uno a varios de los siguientes mecanismos de reacción. ( $1 < x < 4$ ;  $y = 3, 5$ ;  $z = 0, 2$ )

- I. Volatilización de arsénico elemental en la forma de sus alotropías, a bajas concentraciones de oxígeno.



- II. Oxidación de arsénico elemental y sus sulfuros a la forma de óxido de arsénico (III) y (V).



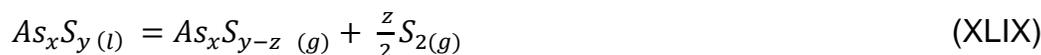
- III. Oxidación a una fase más estable



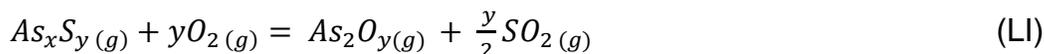
- IV. Formación de una fase fundida.



- V. Volatilizaciones desde fase fundida.



- VI. Oxidación de volatilizaciones de fase fundida.





VII. Formación de dímeros del trióxido volatilizado.



VIII. Descomposición de los óxidos gaseoso a su fase estable.



### 2.7.3 Análisis termoquímico

Para establecer cual o cuales son las reacciones más probables a de ocurrir durante la descomposición térmica y oxidación de  $As_2S_5$ , se evaluó la contante de equilibrio mediante el software HSC 8 [83] para 200, 300, 400, 500 y 600°C, ver Tabla 2-IV y Tabla 2-V, respectivamente. Donde claramente se puede apreciar que, para la descomposición térmica de  $As_2S_5$  hasta los 500 °C predomina la descomposición a  $S_{2(g)}$  y  $As_2S_{3(g)}$ , posteriormente, sobre 500°C la formación de  $As_4S_{4(g)}$  y  $S_{2(g)}$ . Mientras que, para la oxidación de  $As_2S_5$  todas las reacciones son espontaneas, sin embargo, dado que estamos analizando la fase predominante, la reacción termodinámicamente más factible seria la formación de  $SO_{2(g)}$  y  $As_2O_{3(g)}$ , por tanto, se consideró esta reacción como la principal.

**Tabla 2-IV:** Constante de equilibrio para posibles mecanismos de reacción durante descomposición térmica de  $\text{As}_2\text{S}_5$ . [83]

Descomposición térmica		
Temperatura (°C)	Reacción Química	Constante de Equilibrio K(T)
200	$2\text{As}_2\text{S}_5=4\text{AsS}_{(g)}+3\text{S}_{2(g)}$	$1,623 \times 10^{-81}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=2\text{As}_{2(g)}+5\text{S}_{2(g)}$	$1,240 \times 10^{-73}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_4(g)+5\text{S}_{2(g)}$	$1,210 \times 10^{-56}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_4\text{S}_{4(g)}+3\text{S}_{2(g)}$	$6,768 \times 10^{-28}$
	<b><math>2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_2\text{S}_{3(g)}+\text{S}_{2(g)}</math></b>	<b><math>9,083 \times 10^{-12}</math></b>
300	$2\text{As}_2\text{S}_5=4\text{AsS}_{(g)}+3\text{S}_{2(g)}$	$2,972 \times 10^{-55}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=2\text{As}_{2(g)}+5\text{S}_{2(g)}$	$4,553 \times 10^{-49}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_4(g)+5\text{S}_{2(g)}$	$2,103 \times 10^{-36}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_4\text{S}_{4(g)}+3\text{S}_{2(g)}$	$1,130 \times 10^{-15}$
	<b><math>2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_2\text{S}_{3(g)}+\text{S}_{2(g)}</math></b>	<b><math>2,505 \times 10^{-6}</math></b>
400	$2\text{As}_2\text{S}_5=4\text{AsS}_{(g)}+3\text{S}_{2(g)}$	$1,968 \times 10^{-36}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=2\text{As}_{2(g)}+5\text{S}_{2(g)}$	$1,848 \times 10^{-31}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_4(g)+5\text{S}_{2(g)}$	$7,985 \times 10^{-22}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_4\text{S}_{4(g)}+3\text{S}_{2(g)}$	$1,074 \times 10^{-6}$
	<b><math>2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_2\text{S}_{3(g)}+\text{S}_{2(g)}</math></b>	<b><math>2,569 \times 10^{-2}</math></b>
500	$2\text{As}_2\text{S}_5=4\text{AsS}_{(g)}+3\text{S}_{2(g)}$	$3,295 \times 10^{-22}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=2\text{As}_{2(g)}+5\text{S}_{2(g)}$	$3,772 \times 10^{-18}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_4(g)+5\text{S}_{2(g)}$	$9,431 \times 10^{-11}$
	<b><math>2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_4\text{S}_{4(g)}+3\text{S}_{2(g)}</math></b>	<b>9,447</b>
	<b><math>2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_2\text{S}_{3(g)}+\text{S}_{2(g)}</math></b>	<b><math>3,343 \times 10^1</math></b>
600	$2\text{As}_2\text{S}_5=4\text{AsS}_{(g)}+3\text{S}_{2(g)}$	$4,944 \times 10^{-11}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=2\text{As}_{2(g)}+5\text{S}_{2(g)}$	$1,089 \times 10^{-7}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_4(g)+5\text{S}_{2(g)}$	$5,203 \times 10^{-2}$
	<b><math>2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_4\text{S}_{4(g)}+3\text{S}_{2(g)}</math></b>	<b><math>3,577 \times 10^6</math></b>
	$2\text{As}_2\text{S}_5=\text{As}_2\text{S}_{3(g)}+\text{S}_{2(g)}$	$1,084 \times 10^4$

**Tabla 2-V:** Constante de equilibrio para posibles mecanismos de reacción durante oxidación de  $\text{As}_2\text{S}_5$ . [83]

Descomposición térmica		
Temperatura (°C)	Reacción Química	Constante de Equilibrio K(T)
200	$\text{As}_2\text{S}_5+6\text{O}_{2(g)}=2\text{AsO}_{(g)}+4\text{SO}_{2(g)}$	$2,867 \times 10^{156}$
	$\text{As}_2\text{S}_5+7\text{O}_{2(g)}=2\text{AsO}_{2(g)}+5\text{SO}_{2(g)}$	$2,753 \times 10^{172}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5+6\text{O}_{2(g)}=\text{As}_4\text{S}_4(g)+6\text{SO}_{2(g)}$	$4,556 \times 10^{189}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5+10\text{O}_{2(g)}=\text{As}_4(g)+10\text{SO}_{2(g)}$	$2,904 \times 10^{305}$
	<b><math>\text{As}_2\text{S}_5+13\text{O}_{2(g)}=2\text{As}_2\text{O}_3(g)+10\text{SO}_{2(g)}</math></b>	<b><math>1,000 \times 10^{308}</math></b>
300	$\text{As}_2\text{S}_5+6\text{O}_{2(g)}=2\text{AsO}_{(g)}+4\text{SO}_{2(g)}$	$8,105 \times 10^{131}$
	$\text{As}_2\text{S}_5+7\text{O}_{2(g)}=2\text{AsO}_{2(g)}+5\text{SO}_{2(g)}$	$7,792 \times 10^{143}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5+6\text{O}_{2(g)}=\text{As}_4\text{S}_4(g)+6\text{SO}_{2(g)}$	$1,139 \times 10^{160}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5+10\text{O}_{2(g)}=\text{As}_4(g)+10\text{SO}_{2(g)}$	$9,890 \times 10^{255}$
	<b><math>\text{As}_2\text{S}_5+13\text{O}_{2(g)}=2\text{As}_2\text{O}_3(g)+10\text{SO}_{2(g)}</math></b>	<b><math>1,000 \times 10^{308}</math></b>
400	$\text{As}_2\text{S}_5+6\text{O}_{2(g)}=2\text{AsO}_{(g)}+4\text{SO}_{2(g)}$	$6,766 \times 10^{114}$
	$\text{As}_2\text{S}_5+7\text{O}_{2(g)}=2\text{AsO}_{2(g)}+5\text{SO}_{2(g)}$	$9,864 \times 10^{123}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5+6\text{O}_{2(g)}=\text{As}_4\text{S}_4(g)+6\text{SO}_{2(g)}$	$4,272 \times 10^{139}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5+10\text{O}_{2(g)}=\text{As}_4(g)+10\text{SO}_{2(g)}$	$3,703 \times 10^{221}$
	<b><math>\text{As}_2\text{S}_5+13\text{O}_{2(g)}=2\text{As}_2\text{O}_3(g)+10\text{SO}_{2(g)}</math></b>	<b><math>4,610 \times 10^{273}</math></b>
500	$\text{As}_2\text{S}_5+6\text{O}_{2(g)}=2\text{AsO}_{(g)}+4\text{SO}_{2(g)}$	$2,035 \times 10^{102}$
	$\text{As}_2\text{S}_5+7\text{O}_{2(g)}=2\text{AsO}_{2(g)}+5\text{SO}_{2(g)}$	$2,385 \times 10^{109}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5+6\text{O}_{2(g)}=\text{As}_4\text{S}_4(g)+6\text{SO}_{2(g)}$	$6,041 \times 10^{124}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5+10\text{O}_{2(g)}=\text{As}_4(g)+10\text{SO}_{2(g)}$	$2,078 \times 10^{196}$
	<b><math>\text{As}_2\text{S}_5+13\text{O}_{2(g)}=2\text{As}_2\text{O}_3(g)+10\text{SO}_{2(g)}</math></b>	<b><math>3,095 \times 10^{240}</math></b>
600	$\text{As}_2\text{S}_5+6\text{O}_{2(g)}=2\text{AsO}_{(g)}+4\text{SO}_{2(g)}$	$5,824 \times 10^{92}$
	$\text{As}_2\text{S}_5+7\text{O}_{2(g)}=2\text{AsO}_{2(g)}+5\text{SO}_{2(g)}$	$1,645 \times 10^{98}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5+6\text{O}_{2(g)}=\text{As}_4\text{S}_4(g)+6\text{SO}_{2(g)}$	$3,657 \times 10^{113}$
	$2\text{As}_2\text{S}_5+10\text{O}_{2(g)}=\text{As}_4(g)+10\text{SO}_{2(g)}$	$1,163 \times 10^{177}$
	<b><math>\text{As}_2\text{S}_5+13\text{O}_{2(g)}=2\text{As}_2\text{O}_3(g)+10\text{SO}_{2(g)}</math></b>	<b><math>1,448 \times 10^{215}</math></b>

#### 2.7.4 Resumen

Generalmente, tanto en la literatura como en las bases de datos para la descomposición térmica y oxidación de arsénico y sus sulfuros, solo se informa la fase predominante como volatilización, esto debido a la complejidad del sistema dada por la naturaleza propia del arsénico.

Para el caso de la descomposición térmica del arsénico elemental, la volatilización se presenta en la forma de alotropías elementales  $-As_x$ , con  $1 < x < 4$ . Al igual que en atmósfera neutra, en un ambiente oxidante están presentes las alotropías elementales, pero además estas se oxidan formando  $As_4O_6(g)$ .

Mientras que, para los sulfuros simples, en una atmósfera neutra las fases predominantes son  $AsS$ ,  $As_4S_4$ ,  $As_4S_6$  y  $As_{4(g)}$ ; y, en una atmósfera oxidante - generalmente- solo se informa como producto  $As_4O_6(g)$  - $As_2O_3$ -, ya que es el óxido el predominante a bajas temperaturas; sin embargo, a medida que aumenta la temperatura otras especies compiten por ser la especie dominante, entre ellas  $As_{2(g)}$  y  $As_{4(g)}$ ; y ya a altas temperaturas el óxido que predomina es  $AsO(g)$  sobre  $As_4O_6(g)$ .

Finalmente, para los sulfuros compuestos -enargita- el arsénico puede volatilizarse principalmente desde concentrados mediante la fase de sulfuro  $As_2S_3$  - $As_4S_6$ - y de óxido  $As_2O_3$  - $As_4O_6$ - dependiendo de las condiciones operacionales del sistema. Además, es factible, dependiendo las concentraciones de oxígeno y azufre, la volatilización en la forma de  $As_4S_{4(g)}$  y  $As_{4(g)}$ .

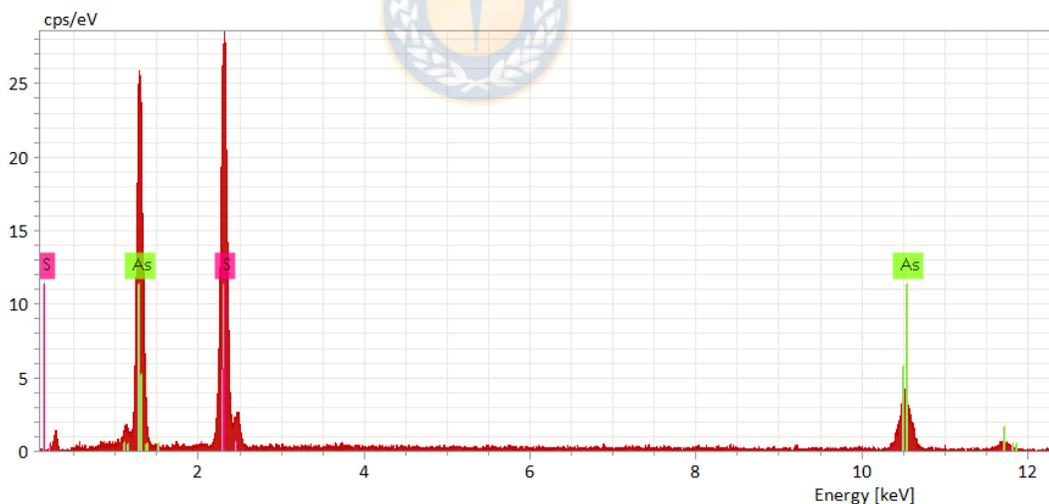
Hay que destacar, que se ha verificado lo propuesto por varios autores [60, 66] respecto la falta de bases de datos completas con parámetros termodinámicos que describen los sistemas  $As-S$  y  $As-S-O$ . Ante la ausencia de información para las fases  $As_2S_{5(g)}$ ,  $As_2S_{3(g)}$  y  $AsO_{2(g)}$  en Factsage [19], junto con  $As_4S_{6(g)}$  en HSC [83]. Sin embargo, como se mencionó, estas bases de datos pueden ser incorporadas de manera manual, pero los valores que constan en la literatura son inciertos por su variabilidad, dependiendo de la fuente desde la cual son obtenidas. Por esto, resulta evidente que hay un nicho investigativo, con un amplio campo de aplicaciones e investigaciones por desarrollar.

## CAPITULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 3.0 Procedimiento experimental

El trabajo consta de dos etapas, en la primera se estudia la descomposición térmica del  $\text{As}_2\text{S}_5$  en una atmósfera libre de oxígeno; en la segunda etapa se estudia la oxidación de  $\text{As}_2\text{S}_5$  a altas temperaturas.

La muestra estudiada corresponde a sulfuro de arsénico (V) proveniente de Sigma Aldrich (Merck), la cual posee una pureza del 99.8% y presentó una distribución granulométrica entre 0.088 – 2020.0  $\mu\text{m}$  y un  $P_{80} = 232 \mu\text{m}$ . Se analizó su composición mediante un análisis de SEM-EDS, mostrando los resultados en la Figura 3.0, donde se cuantificó un porcentaje de masa de 49.27% de azufre y un 50.73% de arsénico, lo cual es muy cercano a la composición estequiométrica de  $\text{As}_2\text{S}_5$ , de un 48.31% de azufre y 51.69% de arsénico; esta muestra fue diluida de manera homogénea en alúmina en una razón de 25%  $\text{As}_2\text{S}_5$  / 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; utilizando aproximadamente 60 mg de mezcla para cada prueba no-isotérmica, las pruebas isotérmicas se desarrollaron con 200 mg de muestra pura.



**Figura 3.0:** SEM-EDS muestra pura  $\text{As}_2\text{S}_5$ .

### 3.1 Descomposición térmica

Para la descomposición térmica se utilizó el equipo de análisis térmico Netzsch modelo Júpiter STA -F449, con cuatro tasas de calentamiento distintas (5 – 10 – 15 – 20 °C/min) bajo una atmósfera dinámica (20 mL/min) de nitrógeno en el rango de temperatura de 25 a 700 °C. Con el fin de complementar el método no-isotérmico para la determinación de las energías de activación se realizaron pruebas isotérmicas en un horno vertical modificado para su uso como equipo de análisis termogravimétrico. Para la determinación de las fases presentes durante la descomposición térmica se realizaron pruebas interrumpidas a temperaturas establecidas dadas por los resultados no-isotérmicos, las cuales fueron analizadas mediante XDR y SEM-EDS, para verificar las fases encontradas.

### 3.2 Oxidación

Para la oxidación se utilizó de manera análoga el equipo de análisis térmico Netzsch modelo Júpiter STA -F449, con siete tasas de calentamiento distintas (5.0 – 7.5 – 10.0 – 12.5 – 15.0 – 17.5 – 20.0 °C/min) bajo atmósferas dinámica (20 mL/min) con distinta concentración de oxígeno (2.1 – 5.3 – 10.2 – 20.4 % O<sub>2</sub> compensadas al 100% con N<sub>2</sub>) en el rango de temperatura de 25 a 700 °C. Se realizaron pruebas interrumpidas en un horno vertical modificado a temperaturas establecidas dadas por los resultados no-isotérmicos, para atmósferas con concentración de 5.3 y 20.4% O<sub>2</sub>, las cuales fueron analizadas posteriormente mediante XDR y SEM-EDS. Sin embargo, no fue posible la determinación de fases mediante DRX, debido a su estructura cristalina amorfa.

Con el análisis de los datos experimentales se obtuvo el mecanismo global de reacción, energía de activación aparente y los parámetros cinéticos; posteriormente se desarrolló un estudio termodinámico y se postulará el mecanismo y modelo cinético de reacción para cada sistema, el cual será validado mediante la data entregada SEM-EDS de las pruebas interrumpidas, obteniéndose así las reacciones, comportamiento y evolución del As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> durante su descomposición térmica y oxidación en el rango de temperaturas estudiado.

### 3.3 Equipo

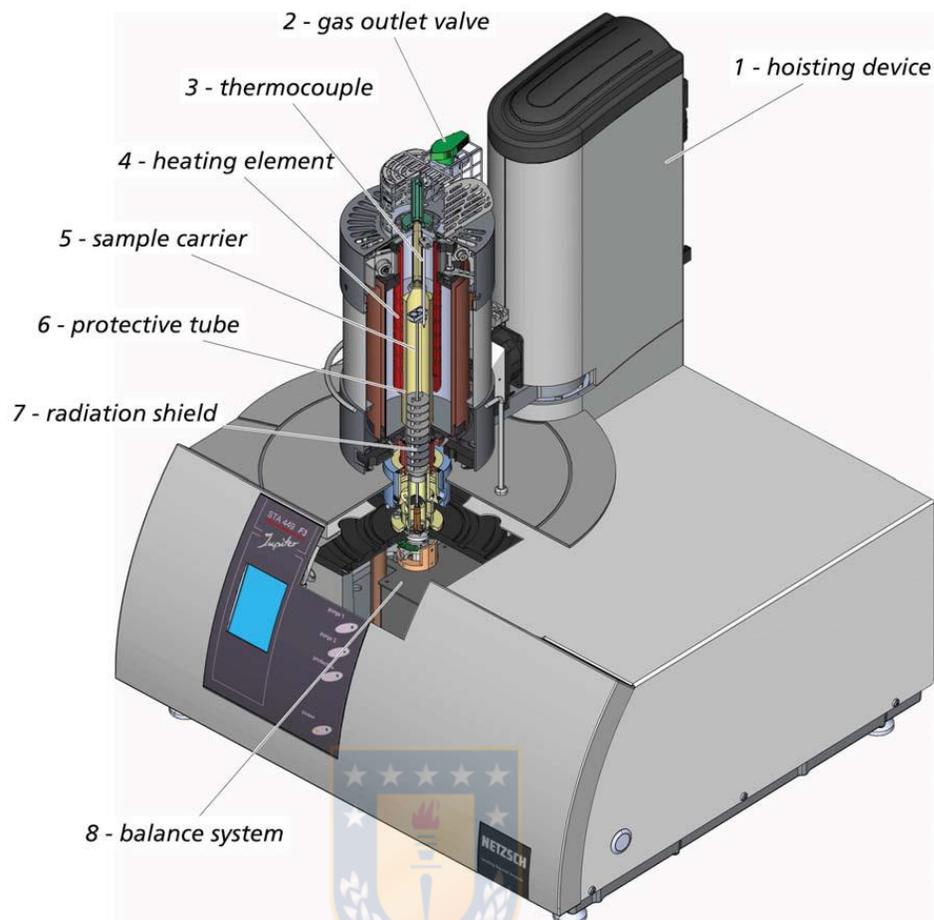
#### 3.3.1 Equipo para pruebas no-isotérmicas

Para el desarrollo de las pruebas del tipo no-isotérmicas se utilizó el equipo de análisis térmico Netzsch modelos STA 449 F3 Jupiter®, ver Figura 3.1, el cual permite registrar la medida de cambios de masa (TG) y efectos térmicos en un rango de temperaturas (DTA-DSC) entre  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y tasas de calentamiento/enfriamiento entre  $0.0001\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  dependiendo del tipo de horno usado, Figura 3.1 -referencia 4-.

El equipo cuenta con una balanza, Figura 3.1 -referencia 8-, la cual ofrece un amplio rango de medición, hasta 35 g, y una alta resolución,  $0.1\text{ }\mu\text{g}$ ; la balanza está protegida por escudo de radiación para asegurar su durabilidad y estabilidad bajo atmósferas corrosivas, mientras que la termocupla está protegida por un tubo protector, ver Figura 3.1 -referencia 6, 7-; cuenta con la posibilidad de utilizar distintos tipos termocuplas y de porta muestras, ver Figura 3.1 -referencia 3, 5; respectivamente-.

Además, el equipo permite una gran variedad de estudios, ya que es posible trabajar en atmósferas inertes, corrosivas, de reducción, oxidantes y de vacío. Cuenta, asimismo, con una válvula para la salida de los gases inyectados y/o generados al sistema, ver Figura 3.1 -referencia 2-, con el fin de trabajar bajo atmósferas dinámicas o estáticas según sea necesario.

El sistema dispone de un dispositivo electrónico digital integrado para el control, ver Figura 3.1 –referencia 1-. El análisis de datos se realiza en un ordenador estándar con el software Proteus® de Netzsch, el cual opera bajo sistema operativo Windows, con el que se evalúan los datos resultantes autónomamente, dando como resultados datos experimentales en forma numérica y/o de manera gráfica mediante curvas TG-DTA en función del tiempo o temperatura.



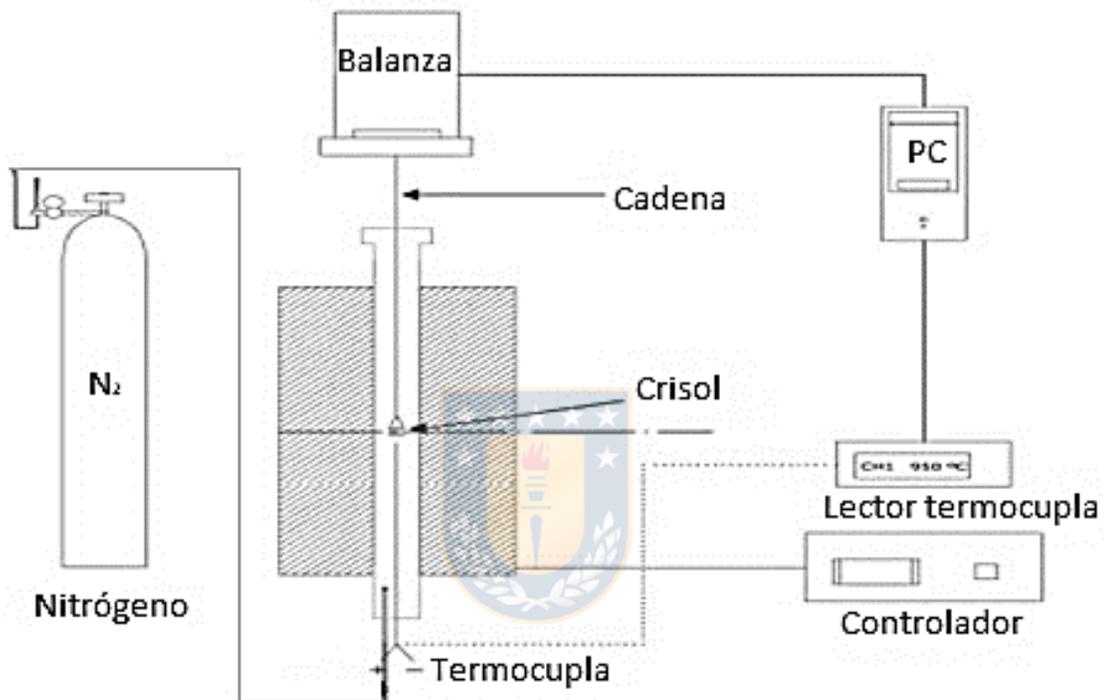
**Figura 3.1:** Isométrico en corte de STA 449 F3 Jupiter. [82]

El equipo utilizado está en el Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad de Concepción. El horno que cuenta con barras de carburo de silicio - SiC-, puede ser usado desde temperatura ambiente hasta 1550 °C. Además, está provisto de una termocupla tipo S, la cual permite trabajar en atmósferas inertes, de reducción, oxidantes y de vacío; un tubo de protección de alúmina -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- para la termocupla; y un enfriador de recirculación de fluidos modelo Julabo F-25.

### 3.3.2 Equipo para pruebas isotérmicas e interrumpidas

Para el desarrollo de las pruebas del tipo isotérmicas se utilizó un equipo termogravimétrico convencional construido para el estudio, el cual consiste en un horno vertical con un tubo de cuarzo dentro del cual se suspendía un crisol, de 11 mm de diámetro interno por 14 mm de altura, mediante una cadena de cuarzo conectada a una balanza de gran precisión situada en la parte superior del equipo.

El extremo inferior del tubo de cuarzo se encuentra cerrado al ambiente con un tapón de goma por donde ingresa una termocupla tipo K, la cual llegaba justo bajo la posición del crisol colgado, y un tubo para la inyección de gases de reacción al interior del equipo, regulados mediante flujómetro. Tanto la pérdida de peso como la temperatura al interior del tubo de reacción fueron registradas separadamente. El esquema experimental del arreglo termogravimétrico se muestra en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Esquema equipo utilizado para pruebas isotérmicas [Elaboración propia].

Para las pruebas no-isotérmicas interrumpidas se seleccionaron las siguientes temperaturas, 250, 300, 350, 400, 450, 500 y 600 °C. Sin embargo, para las pruebas desarrolladas a 600 °C, no fue posible obtener una muestra, debido a su rápida volatilización y las limitaciones en la cantidad de muestra que se tenía.

### 3.4 Condiciones operacionales

Con base en lo planteado anteriormente en la revisión bibliográfica, las condiciones a trabajar son las siguientes:

**Tabla 3-I.** Condiciones experimentales.

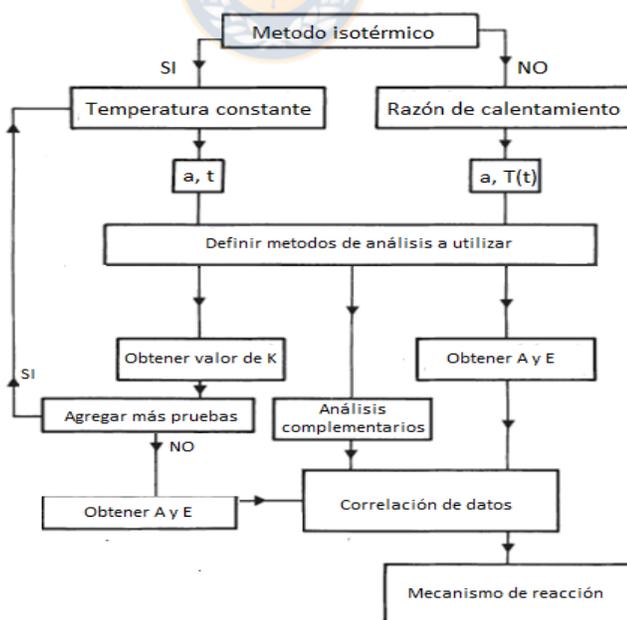
<b>Muestras/Condiciones</b>	<b>Sulfuros de arsénico</b>
Rango temperaturas No-Isotérmicas	25 - 700 °C
Tasa de calentamiento	5.0 – 7.5 – 10.0 -12.5 – 15.0 -17.5 – 20.0 °C/min
Pruebas isotérmicas para descomposición térmica	250 – 420 – 435 – 451 – 500 – 550 – 575 – 600 - 700 °C
Temperaturas isotérmicas interrumpidas	D. térmica: 250, 300, 350, 400, 450, 500 y 600 °C Oxidación: 250, 300, 350, 400, 450, 500 y 600 °C
Atmósfera	Mezclas Oxígeno 0 – 2.1 – 5.3 – 10.2 – 20.4 % compensadas al 100% con nitrógeno.
Flujo gases en pruebas no-isotérmicas	20 mL/min
Flujo de gases en pruebas isotérmicas	1000 mL/min
Distribución granulométrica	0.088 – 2020.0 µm
Dilución	25% muestra activa – 75% alúmina
Porta muestra	Crisol de alúmina cilíndrico
Masa pruebas no isotérmicas	50 mg de mezcla muestra/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Masa pruebas isotérmicas	200 mg
Tratamiento de gases	Tubo a la salida de gases para retener SO <sub>2</sub> , mediante una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, para producir ácido sulfúrico. Mientras que, para los compuestos de arsénicos volatilizados, mayormente As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , se sugiere adicionar un condensador espiral frente al tubo de absorción, para enfriar los gases y transformarlos en As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sólido [78].

### 3.5 Tratamientos posteriores

Los residuos sólidos obtenidos desde pruebas interrumpidas se analizaron mediante DRX y SEM-EDS, para identificar las fases presentes durante la descomposición térmica y oxidación, esto con el fin de validar y correlacionar los datos obtenidos en el estudio de análisis térmico. Sin embargo, como se mencionó anteriormente para las pruebas interrumpidas en ambas atmósferas, los productos no pudieron ser analizados por DRX debido a su estructura cristalina amorfa generada por un rápido enfriamiento (en nitrógeno líquido), en donde la estructura no se alcanzó a organizar, y de esta manera no se identificó un patrón en DRX.

### 3.6 Análisis de resultados

Con el análisis de los datos experimentales se pretende obtener el mecanismo global de reacción, energía de activación aparente y los parámetros cinéticos. Posteriormente se desarrollará un estudio termodinámico y se postulará el mecanismo de reacción para cada sistema, el cual será validado mediante la data generada por XDR, SEM-EDS y/o QEMSCAN de las pruebas interrumpidas. El procedimiento experimental que se utilizó en el presente estudio se esquematiza en la Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Representación esquemática de los pasos involucrados en el análisis cinético [Elaboración propia].

### 3.7 Desarrollo experimental

Para el desarrollo del estudio se utilizó la planificación mostrada a continuación, dividida para cada estudio.

#### 3.7.1 Descomposición térmica

- i. Pruebas isotérmicas y no iso-térmicas para determinar energía de activación aparente y parámetros cinéticos.
- ii. Pruebas interrumpidas.
- iii. Analizar mediante SEM-EDS y XDR las pruebas interrumpidas para determinar el comportamiento y las fases presentes en las partículas durante su descomposición.
- iv. Con base en las pruebas interrumpidas plantear mecanismos y analizar datos termodinámicos para determinar factibilidad.

#### 3.7.2 Oxidación

- i. Pruebas isotérmicas y no iso-térmicas para determinar energía de activación aparente.
- ii. Pruebas interrumpidas.
- iii. Analizar mediante SEM-EDS y XDR las pruebas interrumpidas para determinar el comportamiento y las fases presentes en las partículas durante su oxidación.
- iv. Con base en las pruebas interrumpidas plantear mecanismos y analizar datos termodinámicos para determinar factibilidad.

#### 3.7.3 General

- i. Determinar composición y granulometría de la muestra.
- ii. Analizar efecto de la temperatura y concentración de oxígeno sobre los parámetros cinéticos y mecanismos de reacción obtenidos.
- iii. Analizar comportamiento de las partículas durante su descomposición térmica y oxidación.

## CAPITULO IV. Cálculos, resultados y análisis

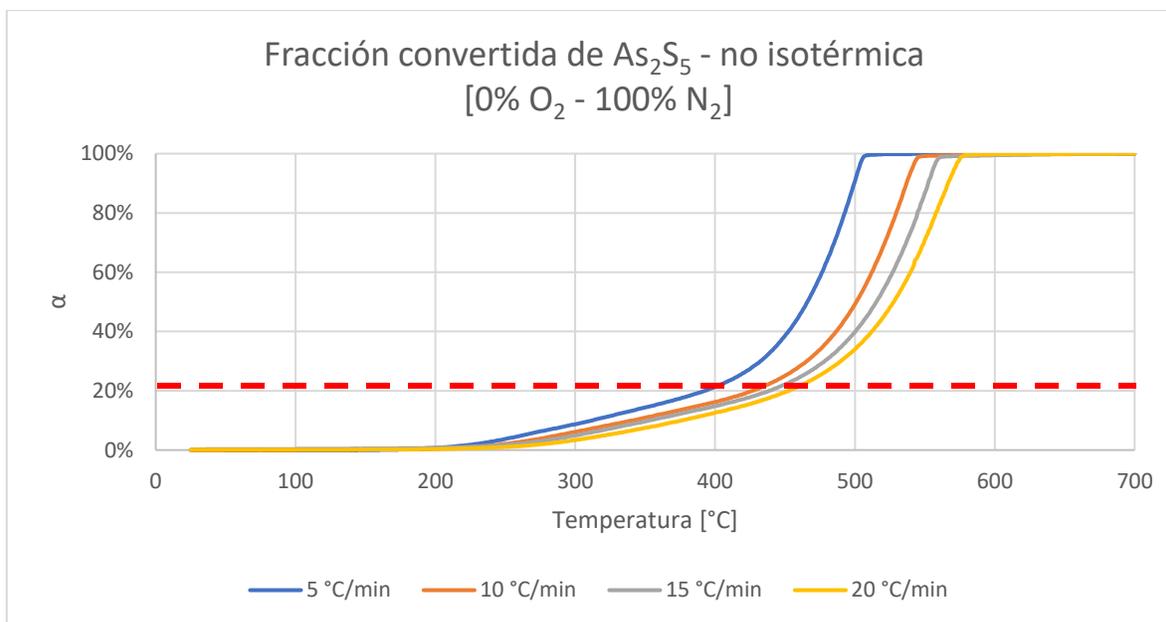
### 4.1 Descomposición térmica

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las pruebas de descomposición térmica de sulfuro de arsénico (V). El resumen de los valores experimentales utilizado para las representaciones gráficas se encuentra en la sección anexos.

#### 4.1.1 Pruebas no-isotérmicas

##### 4.1.1.1 Fracción convertida en función de la temperatura

Se analizó el comportamiento de la fracción convertida en función de la temperatura, y, como se puede apreciar en la Figura 4.1, durante la descomposición térmica la muestra estudiada se obtuvo una conversión completa a la fase gaseosa entre los 509 y 576 °C para tasas de calentamiento entre 5 y 20 °C/min, respectivamente. Se observa el desplazamiento de las reacciones a temperaturas más altas a medida que aumenta la tasa de calentamiento, lo cual coincide con lo expuesto por Dunn [35]. Además, se aprecia claramente tres comportamientos en la pendiente de cada curva, el primero donde la muestra permanece estable hasta aproximadamente los 204 °C; posteriormente, comienza a aumentar lentamente la fracción convertida, lo cual se atribuye a la volatilización de azufre elemental ocluido en la muestra, remanente de la síntesis del sulfuro en estudio, junto a la liberación de azufre proveniente desde  $As_2S_5$  para la formación de una fase sulfurada más estable a altas temperaturas; y finalmente la conversión completa de la fase sólida a fase gas sobre entre el rango de temperaturas entre 400 y 453 °C, valores para tasas de calentamiento de 5 y 20 °C/min, respectivamente.



**Figura 4.1:** Fracción convertida de  $\text{As}_2\text{S}_5$  para una atmósfera inerte en función del aumento de temperatura. 12,5 mg de  $\text{As}_2\text{S}_5$ , 20 mL/min de  $\text{N}_2$ , tasas de calentamiento 5, 10, 15 y 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 4.1.1.2 Fracción convertida de en función del tiempo

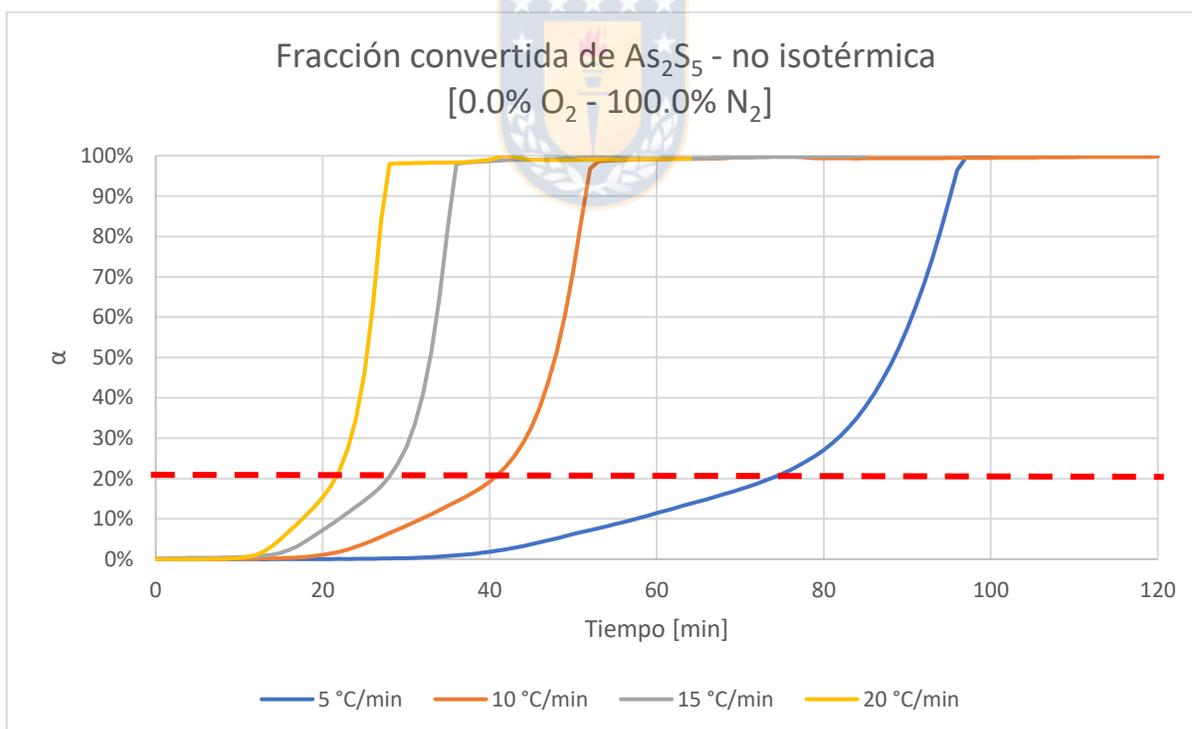
Se analizó el comportamiento de la fracción convertida en función del tiempo durante la descomposición térmica de  $\text{As}_2\text{S}_5$ , de donde se observa que mientras más alta es la tasa de calentamiento, más rápido se logra la conversión completa del sulfuro de arsénico a una fase gaseosa, tal como se aprecia en las figura 4.1 y 4.3.

En la Figura 4.3 de manera análoga a la gráfica anterior -Figura 4.1-, cada curva describe tres fenómenos, los cuales son apreciables en el comportamiento de la pendiente de cada set de datos graficados. Primero, se aprecia la estabilidad de la muestra a distintas tasas de calentamiento hasta aproximadamente 200  $^{\circ}\text{C}$ ; segundo, posterior a esta temperatura se aprecia una pendiente inicial asociada una lenta pérdida de peso hasta una pérdida de masa del 20.0%, lo cual es consistente con la formación de  $\text{As}_2\text{S}_3$  (pérdida de 20.7% de masa, ver en anexo Tabla A-IV).; tercero, finalmente, en promedio para las cuatro curvas, ver Figura 4.1, a una temperatura entre el rango de 400 a 453  $^{\circ}\text{C}$ , para las tasas de calentamiento en

estudio, se observa un aumento en la velocidad de conversión, la cual está dada por la rápida volatilización de una fase fundida de sulfuros de arsénico, cuya formación fue verificada de manera visual al retirar el crisol a 250 °C, ver figura 4.2, las cuales posteriormente fueron analizadas por SEM-EDS obteniéndose que la fase corresponde a una mezcla de  $As_2S_5$  y  $As_2S_3$ .



**Figura 4.2:** Fase fundida de sulfuros de arsénico a 250°C, atmósfera inerte.



**Figura 4.3:** Fracción convertida de  $As_2S_5$  para una atmósfera inerte en función del tiempo. 12,5 mg de  $As_2S_5$ , 20 mL/min de  $N_2$ , tasas de calentamiento 5, 10, 15 y 20 °C/min.

#### 4.1.1.3 Análisis térmico diferencial

En la Figura 4.4 se presentan las curvas DTA, las cuales muestran una tendencia clara en los picos observados, en estas gráficas los procesos exotérmicos aparecen como picos hacia arriba y los endotérmicos hacia debajo de la línea base.

De acuerdo con los datos obtenidos para el DTA, se pueden apreciar cinco eventos en todas las curvas, ver Figura 4.4, que muestran la variación de energía en función de la temperatura: el primer pico endotérmico, cercano a los 125 °C y a una fracción convertida promedio de  $\alpha = 0.01$ , corresponde a la reacción endotérmica para la eliminación de humedad presente en la muestra para todas las tasas de calentamiento estudiadas; el segundo pico, cercano a 350 °C y  $\alpha = 0.125$  ver (1) en Figura 4.4, corresponde a la volatilización de azufre proveniente de la descomposición térmica de  $\text{As}_2\text{S}_5$  a una fase más estable; posteriormente los picos cercanos a 430°C, ver (2) en Figura 4.4, para las cuatro tasas de calentamiento usadas, se obtiene un alpha promedio de  $\alpha = 0.210$ , seguido del pico con mayor amplitud, ver (3) en grafica 4.4; además, en las curvas que tienen una tasa de calentamiento de 15 y 20 °C/min, se puede observar otro pico de menor amplitud en la base izquierda del pico de mayor amplitud, ver (4) en Figura 4.4, lo cual indica que hay otras reacciones que no se apreciaron de manera explícita a menores temperaturas. Con base en la literatura estudiada y presentada en este informe en el Capítulo II, se plantea que los tres fenómenos mencionados, pueden ser descritos por una de las siguientes opciones:

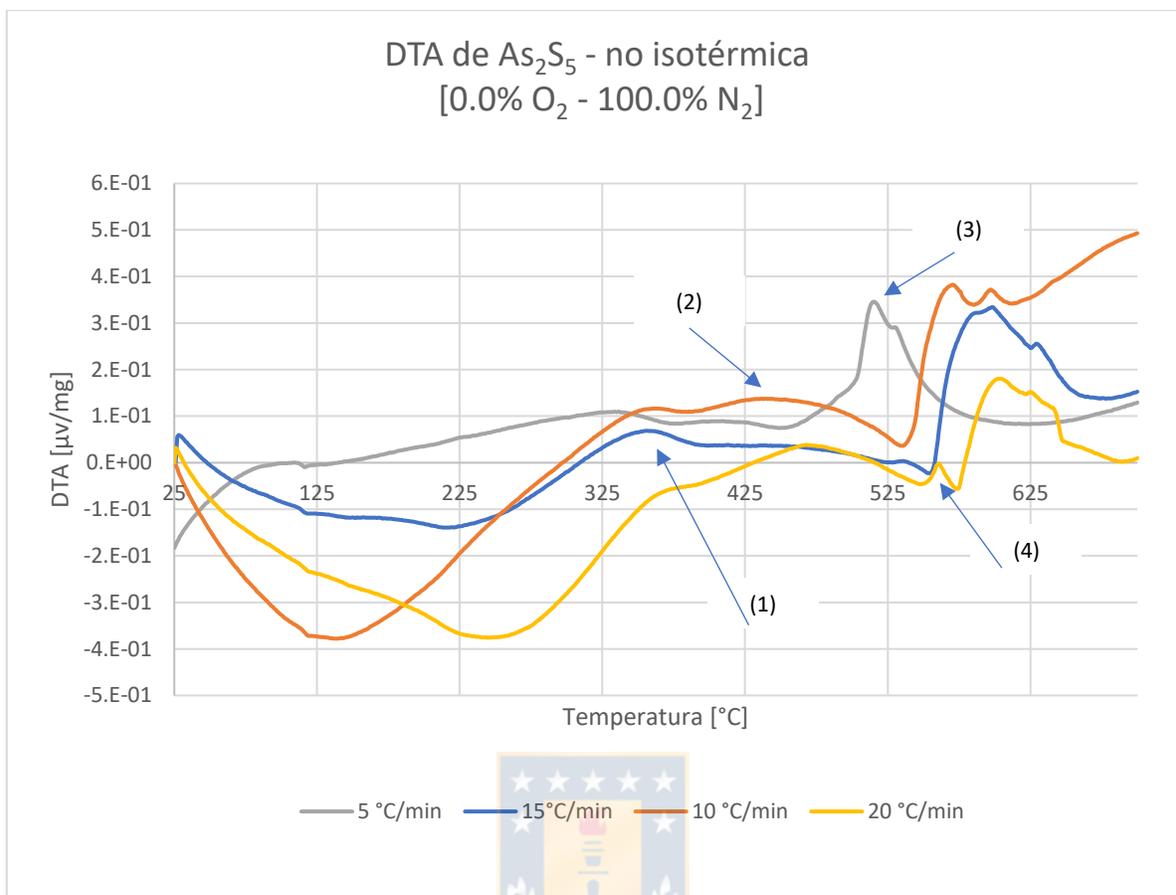
- a.- Dos transformaciones consecutivas del sulfuro de arsénico a una fase estable fundida, liberando azufre, y finalmente su volatilización.
- b.- Una transformación del sulfuro de arsénico a una fase estable fundida, liberando azufre, seguida por la volatilización directa de la fracción sólida no reaccionada de la muestra inicial, y finalmente la volatilización de la fase estable fundida formada.

Debido a que en el rango de temperaturas entre 576 y 700 °C ya no hay registro de masa de sulfuro de arsénico en el crisol, ver Figura 4.1; sin embargo, hay variación de energía considerable, como se ve al comparar la Figuras 4.4. Por tanto, se concluye que, debido a la naturaleza propia de los gases de arsénico, la

última parte de las curvas de la Figura 4.4 sobre los 576 °C hasta los 700 °C y  $\alpha = 1.00$ , correspondería a fases gaseosas ocluidas en los intersticios generados por la alúmina en la cual se diluyó la muestra, hasta su completa volatilización, u ocluidas dentro del crisol por diferencia de presiones con el entorno, dado por fases sulfuradas ya volatilizadas en la atmósfera.

Por tanto, con base en la literatura presentada en el Capítulo II, inciso 2.6.1 y sustentada con la información entregada en las figuras 4.1 y 4.4; se propone que los picos registrados posterior a la volatilización completa de la muestra de sulfuro de arsénico, corresponderían a reacciones de la fase gaseosa, las cuales pueden ser formación de dímeros y/o disociación de otras especies sulfuradas gaseosas, como por ejemplo el  $As_4S_6$  y  $As_4S_4$ , respectivamente.

Debido a esto, no se puede descartar que, durante la descomposición térmica de la muestra en estudio, estas reacciones en la fase gaseosa no ocurrieran a bajas temperaturas, antes de los 576°C, y alteraran la gráfica de DTA obtenida, por tanto, no sería consistente tomar como base estos valores de DTA para la definición de temperaturas de reacción y cálculos de energía de activación aparente, requiriéndose estudios adicionales para corroborar esta hipótesis.



**Figura 4.4:** Gráfico DTA para diferentes tasas de calentamiento en atmósfera inerte. 12,5 mg de  $\text{As}_2\text{S}_5$ , 20 mL/min de  $\text{N}_2$ , tasas de calentamiento 5, 10, 15 y 20 °C/min.

#### 4.1.1.4 Análisis complementarios

Con el fin de tener una mayor información del comportamiento del sulfuro de arsénico, para determinar las especies presentes y formadas durante la descomposición térmica de la muestra. Se decidió realizar pruebas no-isotérmicas interrumpidas a 250, 300, 350, 400, 450 y 500 °C, estas temperaturas fueron seleccionadas ya que están comprendidas entre las tres pendientes observadas en la Figura 4.1.

Las pruebas interrumpidas fueron desarrolladas en un horno vertical el cual tenía una tasa de calentamiento estándar aproximado de 30 °C/min. Estas pruebas consistieron en calentar la muestra a la temperatura deseada y, una vez alcanzada esta, se introducía rápidamente en nitrógeno líquido para detener así la reacción a

la temperatura deseada. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante SEM-EDS para determinar las fases presentes y la evolución de  $As_2S_5$  durante su descomposición térmica, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4-I.

En la Tabla 4-I, la primera columna representa la temperatura de estudio, seguido por el porcentaje de As y S detectados mediante SEM-EDS. En la cuarta, quinta columna se encuentran los valores teóricos asociados a los datos entregados por el análisis SEM-EDS; finalmente, en la sexta columna se puede apreciar la evolución de  $As_2S_5$  a sulfuros más estables de acuerdo con el aumento de la temperatura, formando  $As_2S_3$  y posteriormente  $As_4S_3$ .

**Tabla 4-I:** Resumen análisis SEM-EDS pruebas interrumpidas en atmósfera inerte.

<b>Temperatura [°C]</b>	<b>SEM-EDS % As</b>	<b>SEM-EDS % S</b>	<b>Teórico % As</b>	<b>Teórico % S</b>	<b>Fase representada</b>
25	50.73	49.27	48.31	51.69	$As_2S_5$
250	60.73	39.27	60.90	39.09	$As_2S_3$
250	49.11	50.89	48.31	51.69	$As_2S_5$
300	57.66	42.34	60.90	39.09	$As_2S_3$
300	45.76	54.24	48.31	51.69	$As_2S_5$
400	59.45	40.55	60.90	39.09	$As_2S_3$
450	59.15	40.85	60.90	39.09	$As_2S_3$
500	59.37	40.63	60.90	39.09	$As_2S_3$
500	64.38	35.62	63.67	36.33	$As_3S_4$
500	62,24	37.76	63.67	36.33	$As_3S_4$

Con base en el análisis desarrollado en este Capítulo, y la información presentada en la Tabla 4-I se puede concluir que, los cambios que sufre una muestra de  $As_2S_5$  durante su descomposición térmica son los siguientes:

1. El  $As_2S_5$  al verse sometida a una temperatura cercana a los 250 °C libera azufre en forma de  $S_{2(g)}$  transformándose en  $As_2S_3$ , una fase estable a mayores temperaturas.

2. Posteriormente, mediante inspección visual se verificó que a 250 °C no hay sólidos presentes, solo una fase fundida -ver Figura 4.2-.
3. A los 300 °C el análisis SEM-EDS detectó la presencia de  $As_2S_5$  y  $As_2S_3$ ; por tanto, se infiere que la fase fundida es una mezcla de  $As_2S_5$  (l) y  $As_2S_3$  (l).
4. Ya a los 400°C, no se detecta  $As_2S_5$ ; por tanto, se concluye que la única fase presente es  $As_2S_3$ , debido a que el análisis SEM-EDS no detectó la presencia de otra fase hasta los 500 °C.
5. Finalmente, a los 500 °C se detecta la formación de una fase fundida de  $As_3S_4$ , la cual no ha sido reportada como parte de los mecanismo de reacción de sulfuros de arsénico en la literatura; por ende, se realizó la prueba en duplicado detectándose la misma fase. Debido a que la estequiometría de esta fase es consistente con la teoría [35] de formación de una fase estable a altas temperaturas liberando azufre, se concluye que es posible que  $As_3S_4$  sea una fase metaestable de transición, detectada debido al rápido enfriamiento en nitrógeno líquido de las pruebas interrumpidas.

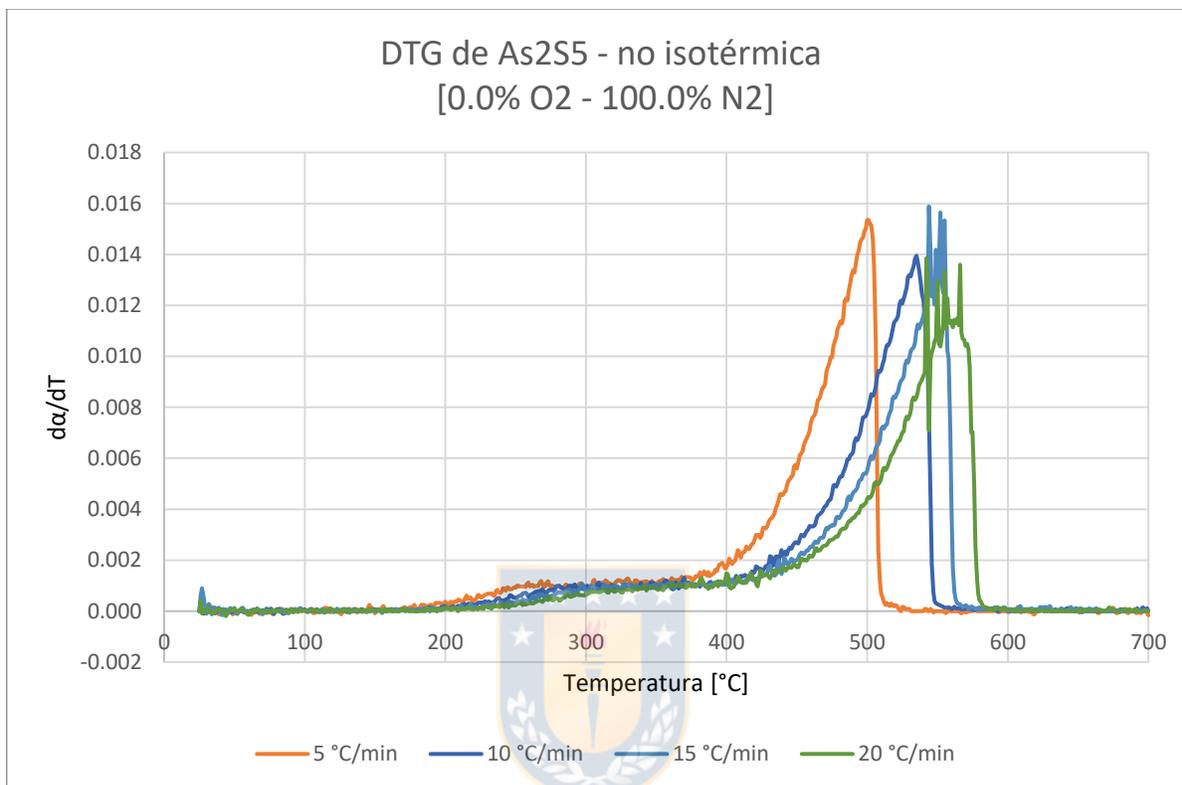
#### 4.1.2 Energía de activación

De los métodos de análisis presentados en el Capítulo 2, para determinar la energía de activación, se utilizarán los métodos por Kissinger y Ozawa, debido a que estos métodos utilizan al menos cuatro curvas, o set de datos experimentales para obtener los valores de energía de activación aparente, y parámetro pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius.

##### 4.1.2.1 Método de Kissinger

El método de Kissinger utiliza la curva DTG presentada en la Figura 4.5, obtenida a partir de los datos entregados por el equipo DTA-TG. En este método se establece y fija la temperatura máxima donde ocurre la mayor pérdida de masa, dada por la información entregada por la curva DTG, ver Figura 4.5, donde el pico de mayor amplitud corresponde a la mayor pérdida de masa. El ruido presente en la cumbre del pico de algunas curvas se atribuyó a la formación de una fase

gaseosa, que fluye por los intersticios de la alúmina utilizada para diluir la muestra en estudio, lo que genera pequeñas variaciones perceptibles por la sensibilidad del equipo.



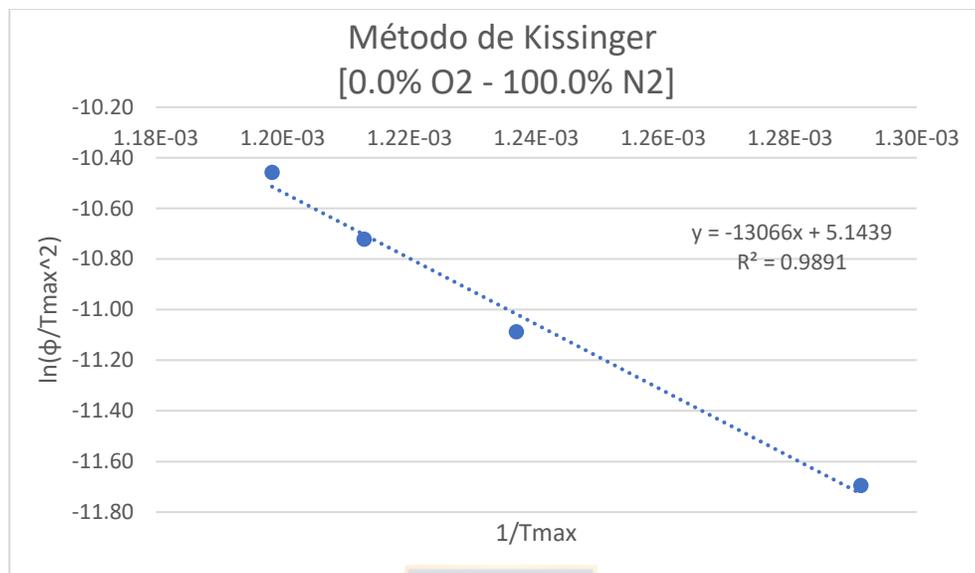
**Figura 4.5:** DTG para diferentes tasas de calentamiento en atmósfera inerte. 12,5 mg de As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 20 mL/min de N<sub>2</sub>, tasas de calentamiento 5, 10, 15 y 20 °C/min.

Posteriormente, se identifican las temperaturas de los picos de mayor amplitud, y se grafica para cada tasa de calentamiento de acuerdo con:  $\ln(\phi/T_{max}^2)$  vs  $1/T_{max}$ , obteniendo una recta de la forma  $Y = mX + C$ , ver figura 4.6. La pendiente representa  $-E/R$ ; el valor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius se obtiene mediante el valor del parámetro  $C$ , de acuerdo con:

$$C = \ln\left(\frac{AR}{E} f(\alpha_{max})\right) \quad (70)$$

Donde  $f(\alpha)$  representa la función que ajusta los valores de  $\alpha$  en función de la temperatura, mostrados en el Capítulo II, Tabla 2-I. Sin embargo, el método de Kissinger asume que dicha función es  $f(\alpha_{max})$ , y su valor es muy próximo a 1.

Finalmente, como resultado de las pruebas no-isotérmica de descomposición térmica de sulfuro de arsénico (V), se obtuvo que la energía de activación aparente es de 108.63 kJ/mol, tal como se puede apreciar en la Tabla 4-II.



**Figura 4.6:** Método de Kissinger para descomposición térmica de  $As_2S_5$ , bajo tasas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min.

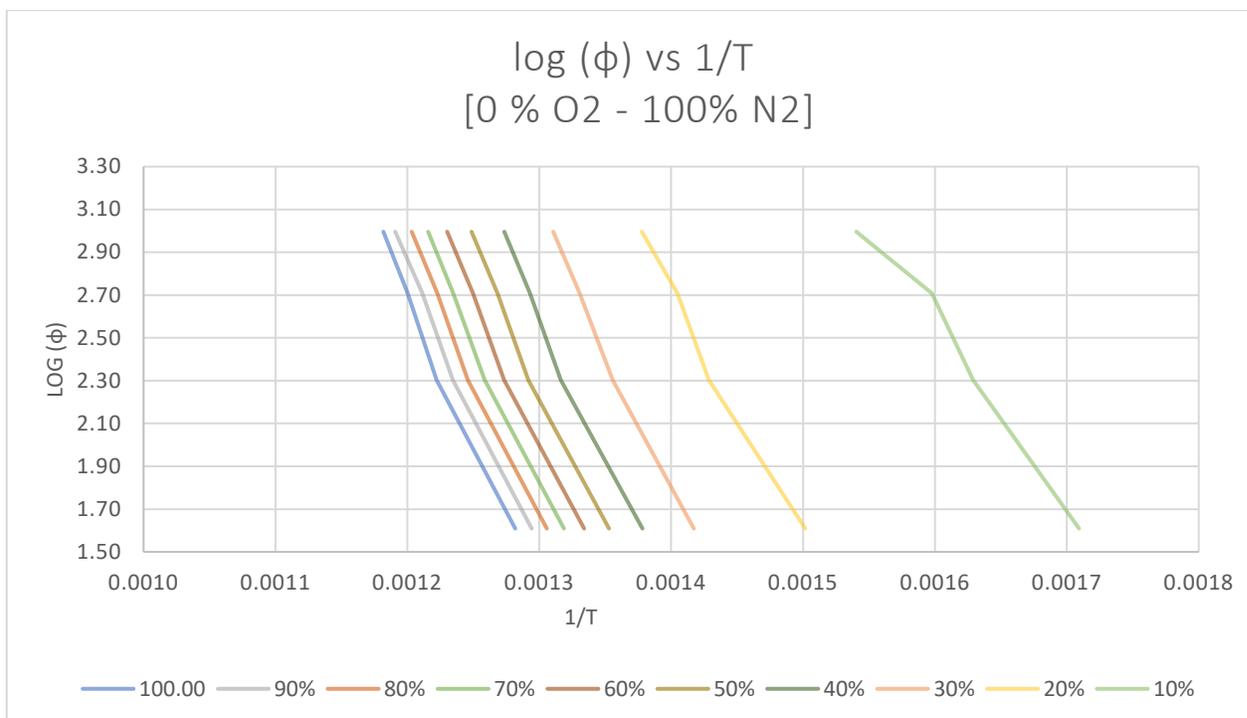
**Tabla 4-II:** Datos utilizado para el método de Kissinger y energía de activación aparente para descomposición térmica de sulfuro de arsénico (V).

$\phi$ [°C/min]	$T_{max}$ [K]	$\ln(\phi/T_{max}^2)$	$1/T_{max}$	A [1/s]	k [1/s]
5	774.50	-11.69	$1.29 \times 10^{-3}$	$3.73 \times 10^4$	$1.76 \times 10^{-3}$
10	808.50	-11.09	$1.24 \times 10^{-3}$	$3.73 \times 10^4$	$3.58 \times 10^{-3}$
15	824.50	-10.72	$1.21 \times 10^{-3}$	$3.73 \times 10^4$	$4.89 \times 10^{-3}$
20	834.50	-10.46	$1.20 \times 10^{-3}$	$3.73 \times 10^4$	$5.92 \times 10^{-3}$
<b>Energía de activación aparente</b>				<b>108.63</b>	<b>kJ/mol</b>

#### 4.1.2.2 Método de Ozawa

El método de Ozawa utiliza la curva TG, mostradas para cada tasa de calentamiento utilizada en la Figura 4.7, y se basa en el estudio de la temperatura a una pérdida de masa constante para diferentes tasas de calentamiento, información obtenida desde los datos entregados por el equipo DTA-TG, donde se establecen las fracciones convertidas a ser estudiadas, y se mantienen constantes para cada curva o set de datos. Para este análisis, se estudió la fracción convertida entre 10% y 100%, con un paso porcentual de 10%; obteniendo la temperatura correspondiente para cada fracción convertida entre el rango de estudio. Luego, estas temperaturas se grafican para cada tasa de calentamiento de acuerdo con:  $\ln(\phi)$  vs  $1/T$ , ver Figura 4.7. La pendiente de cada curva graficada representa el valor de  $-E/R$ , y multiplicando cada pendiente por  $-R$  obtenemos la energía de activación aparente para cada pérdida de masa establecida. Finalmente, para obtener el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, utilizamos el valor del intercepto  $C$  con el eje  $Y$  de cada recta. Para el cálculo del factor pre-exponencial, es necesario determinar una función  $g(\alpha)$ , y ser evaluada como  $A = (e^C - g(\alpha)) * (R/E)$ , sin embargo, se verificó que  $e^C (\sim 10^6) \gg g(\alpha) (\sim 10^0)$ , para cualquier función  $g(\alpha)$  de la Tabla 2-I. Por tanto, se decidió despreciar este valor, ver Figura A-1 en anexos.

Los resultados obtenidos para la energía de activación aparente durante las pruebas de descomposición térmica de sulfuro de arsénico (V) de forma no-isotérmica se muestran en la Tabla 4-III. Para pérdida de masa del 100%, la energía de activación aparente tiene una magnitud de 108.78 kJ/mol, muy similar a la obtenida mediante el método de Kissinger (108.63 kJ/mol). Además, se puede observar que a medida que aumenta la pérdida de masa, aumenta la energía de activación aparente.



**Figura 4.7:** Método de Ozawa para descomposición térmica de  $\text{As}_2\text{S}_5$ , bajo tasas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, para cada porcentaje de pérdida de masa fijado.

**Tabla 4-III:** Energía de activación aparente durante descomposición térmica de  $\text{As}_2\text{S}_5$ , bajo tasas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min.

Pérdida de masa (%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ea [kJ/mol]	66.80	88.77	102.37	103.95	104.57	105.05	105.80	106.47	105.81	108.78

#### 4.1.2.3 Constante de velocidad

Los valores obtenidos para la energía de activación aparente y parámetro pre-exponencial, mediante los métodos de análisis de Kissinger y Ozawa fueron reemplazados en la ecuación de Arrhenius con el fin de obtener la constante de velocidad para cada etapa identificada, junto con la constante global aparente. De la Tabla 4-IV podemos verificar que ambos valores de energía de activación

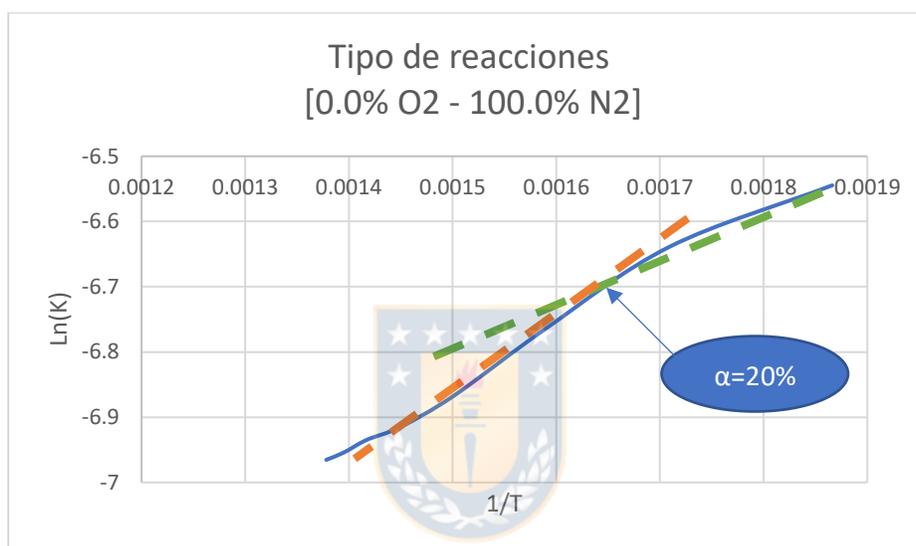
aparente son similares, variando tan solo en 0.15 kJ/mol; sin embargo, hay una diferencia en los valores obtenidos para el factor pre-exponencial y la constante cinética aparente, esto debido a la diferencia de ambos métodos para calcular los valores de A y k.

**Tabla 4-IV:** Resumen energía de activación para descomposición térmica del sulfuro de arsénico (V).

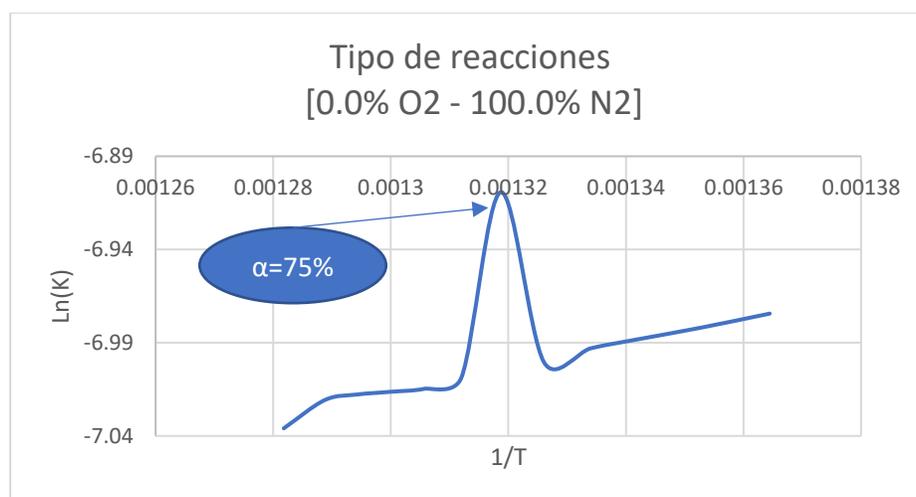
Pérdida de masa (%)	Kissinger			Ozawa		
	Ea [kJ/mol]	A [1/s]	K [1/s] (5 °C/min)	Ea [kJ/mol]	A [1/s]	K (5 °C/min) [1/s]
10	-	-	-	66.80	1206.6	1.31 x10 <sup>-3</sup>
20	-	-	-	88.77	9577.2	1.04 x10 <sup>-3</sup>
30	-	-	-	102.37	36885	9.73 x10 <sup>-4</sup>
40	-	-	-	103.95	28747.8	9.44 x10 <sup>-4</sup>
50	-	-	-	104.57	22795.2	9.29 x10 <sup>-4</sup>
60	-	-	-	105.05	19183.2	9.18 x10 <sup>-4</sup>
70	-	-	-	105.80	19369.8	9.98 x10 <sup>-4</sup>
80	-	-	-	106.47	16421.4	8.99 x10 <sup>-4</sup>
90	-	-	-	105.81	12765.6	8.96 x10 <sup>-4</sup>
100	108.63	37321.47	1.76x10 <sup>-3</sup>	108.78	16912.8	8.80 x10 <sup>-4</sup>

### 4.1.3 Análisis de las reacciones

Tal como se mencionó en el Capítulo 2, en la sección de mecanismos de reacción, al graficar  $\ln(k)$  vs  $1/T$  obtenidos por las pruebas no-isotérmicas mediante Ozawa, ver figuras 4.8 y 4.9, y observando que la energía de activación aumenta junto con la temperatura, podemos concluir que tenemos dos tramos con reacciones en serie, los cuales se pueden identificar claramente en las dos pendientes mostradas en las curvas de termogravimetría en la Figura 4.1.



**Figura 4.8:** Determinación del tipo de reacciones entre 200 y 450 °C.



**Figura 4.9** Determinación del tipo de reacciones entre 450 y 576°C.

La Figura 4.8 representan un leve cambio de pendiente, como se muestra con las líneas segmentadas naranja y verde a una pérdida de masa de 20%, lo que correspondería inicialmente la volatilización en paralelo de azufre elemental remanente de la síntesis del sulfuro, y la transformación de  $As_2S_5$  en  $As_2S_3$ , lo que ocurre desde los 204°C y 400 °C, para una tasa de 5 °C/min; y entre 223 y 453 °C, para una tasa se 20 °C/min. El siguiente set de reacciones, contempla las volatilizaciones desde  $As_2S_3(l)$ , hasta una pérdida de masa del 75%, ver pico en Figura 4.9, lo que corresponde a la transformación de  $As_2S_3$  a  $As_3S_4$  entre los 489 y 553°C, para tasas de calentamiento de 5 y 20°C/min, respectivamente. Seguido de su respectiva volatilización a  $As_4S_4(g)$ , hasta una conversión completa de la muestra a la fase gaseosa.

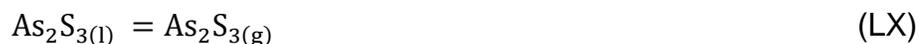
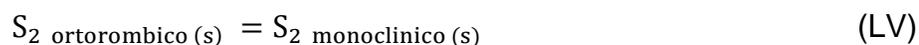
#### 4.1.4 Correlación de datos para atmósfera inerte

Correlacionando la información del análisis SEM-EDS obtenido con los análisis TG-DTA no-isotérmicos, podemos concluir que hay varios eventos registrados en la Figura 4.4, no atribuibles a ninguna especie formada, consecuencia directa de las limitaciones técnicas del equipo. Estas variaciones de energía pueden ser ocasionados por la complejidad de la química del As y reacción de fases de arsénico gaseoso ocluidas en la alúmina o el crisol, lo cual se sustenta con la Figura 4.1 y el análisis SEM-EDS, donde se verifica la ausencia de nuevas fases formadas.

De aquí, para este tipo de sulfuros los análisis DTA no son concluyentes debido a la gran cantidad de ruido generada por la fase gaseosa, en consecuencia, no es posible establecer temperaturas precisas para las fases formadas, por tanto, el mecanismo de reacción planteado a continuación está definido por rangos de temperatura de acuerdo con los valores entregados por las pruebas de termogravimetría y el análisis SEM-EDS, obteniendo de esta forma el siguiente mecanismo de reacción dividido por rangos de temperaturas:

1. Primera descomposición de  $As_2S_5$  en  $As_2S_3$  liberando azufre entre 204 y 400 °C, para una tasa de 5 °C/min; y entre 223°C y 453 °C, para una tasa de 20

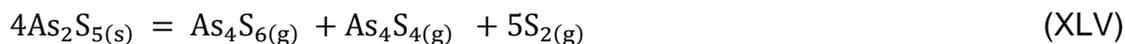
°C/min, junto con la volatilización en paralelo de azufre remanente de la síntesis en la muestra.



2. Segunda descomposición entre 400 y 576 °C, formación de una fase fundida de  $As_2S_3$  y  $As_3S_4$  metaestable, este último formado a partir de la descomposición de  $As_2S_3(l)$  liberando azufre elemental. Además, en este rango de temperaturas se encuentran sus respectivas volatilizaciones de  $As_2S_3(g)$  - $As_4S_6(g)$ - desde  $As_2S_3(l)$ , y  $As_4S_4(g)$  desde  $As_3S_4(l)$ , hasta una conversión completa de la muestra a la fase gaseosa.



Finalmente, la reacción global que describe la descomposición térmica de  $As_2S_5$  para un rango de tamaños de partículas entre 0.088 – 2020.0  $\mu\text{m}$ , con un  $P_{80} = 232 \mu\text{m}$ , es la siguiente:



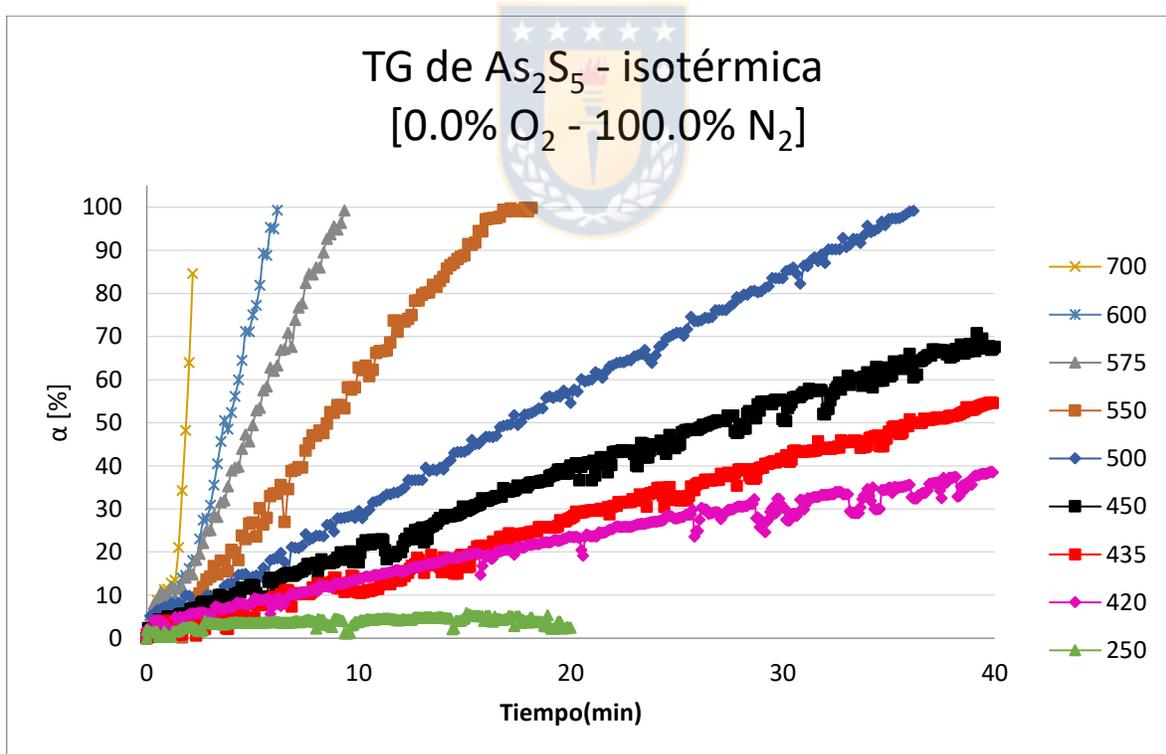
Lo que también se sustenta por lo presentado en la Tabla 2-IV, donde se verifico que las reacción más probable a bajas temperaturas tiene como producto el sulfuro de arsénico  $As_2S_3(g)$ , y posteriormente  $As_4S_4(g)$ .

#### 4.1.5 Pruebas isotérmicas

Para complementar el estudio, se desarrollaron pruebas isotérmicas cuyos resultados se presentan a continuación.

##### 4.1.5.1 Fracción convertida

Las pruebas isotérmicas se desarrollaron para temperaturas entre 250 y 700 °C en un horno vertical. Los resultados se pueden observar en la Figura 4.10, donde se muestran los datos experimentales obtenidos para las temperaturas establecidas.



**Figura 4.10:** Resultados pruebas isotérmicas en atmósfera inerte.

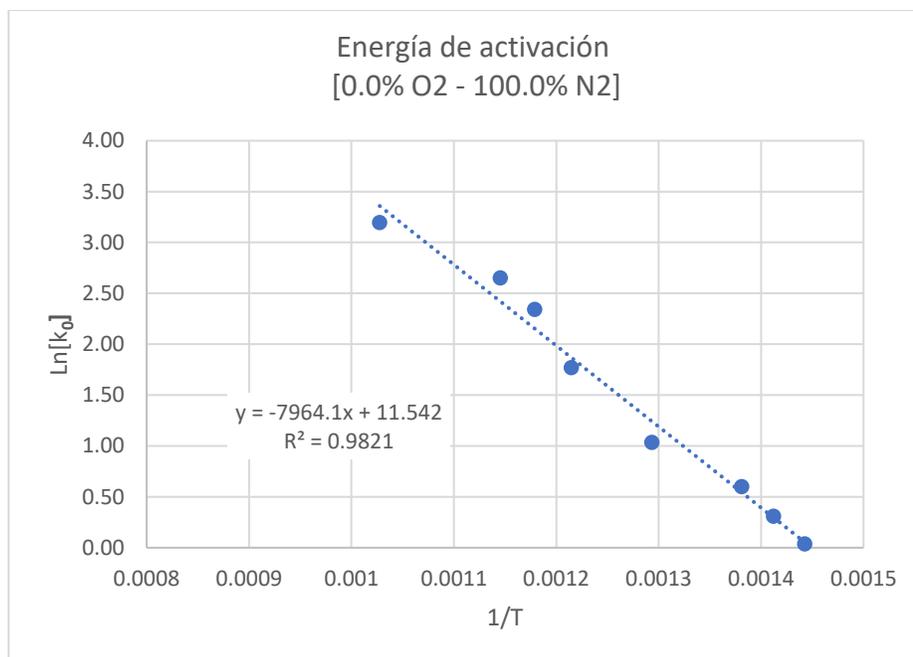
#### 4.1.5.2 Energía de activación

Para determinar la energía de activación, fue necesario obtener la línea de tendencia de la gráfica anterior, con ella obtenemos una ecuación del tipo  $Y = mX$ , Donde  $m$  representa la pendiente, y nos indica el valor de la constante de velocidad  $k$  para cada prueba, lo cual se resume en la Tabla 4-V.

**Tabla 4-V.** Valores para  $k$  obtenidos desde las pruebas isotérmicas.

T [°C]	T [K]	1/T [1/K]	$k_0$ [1/s]	ln( $k_0$ )
420	693.15	$1.44 \times 10^{-3}$	1.0371	0.0364
435	708.15	$1.41 \times 10^{-3}$	1.3628	0.3095
451	724.15	$1.38 \times 10^{-3}$	1.8221	0.6000
500	773.15	$1.29 \times 10^{-3}$	2.8133	1.0344
550	823.15	$1.21 \times 10^{-3}$	5.8647	1.7690
575	848.15	$1.18 \times 10^{-3}$	10.384	2.3403
600	873.15	$1.15 \times 10^{-3}$	14.172	2.6513
700	973.15	$1.03 \times 10^{-3}$	24.382	3.1938

Con esta información se puede graficar  $\ln(k_0)$  vs  $1/T$ , obteniendo la gráfica mostrada en la Figura 4.11. En esta figura se puede observar que la recta formada es de la forma  $Y = mX + C$ , donde la pendiente representa  $-E_a/R$ ; finalmente, multiplicando  $m = -7964.1$  por la constante de los gases ideales,  $8.314 \text{ J/mol K}$ , se obtiene la energía de activación, que resulto ser  $66.22 \text{ kJ/mol}$  para la descomposición térmica de  $\text{As}_2\text{S}_5$  en condiciones isotérmicas.



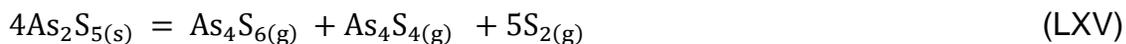
**Figura 4.11:** Determinación de energía de activación isotérmica en atmósfera

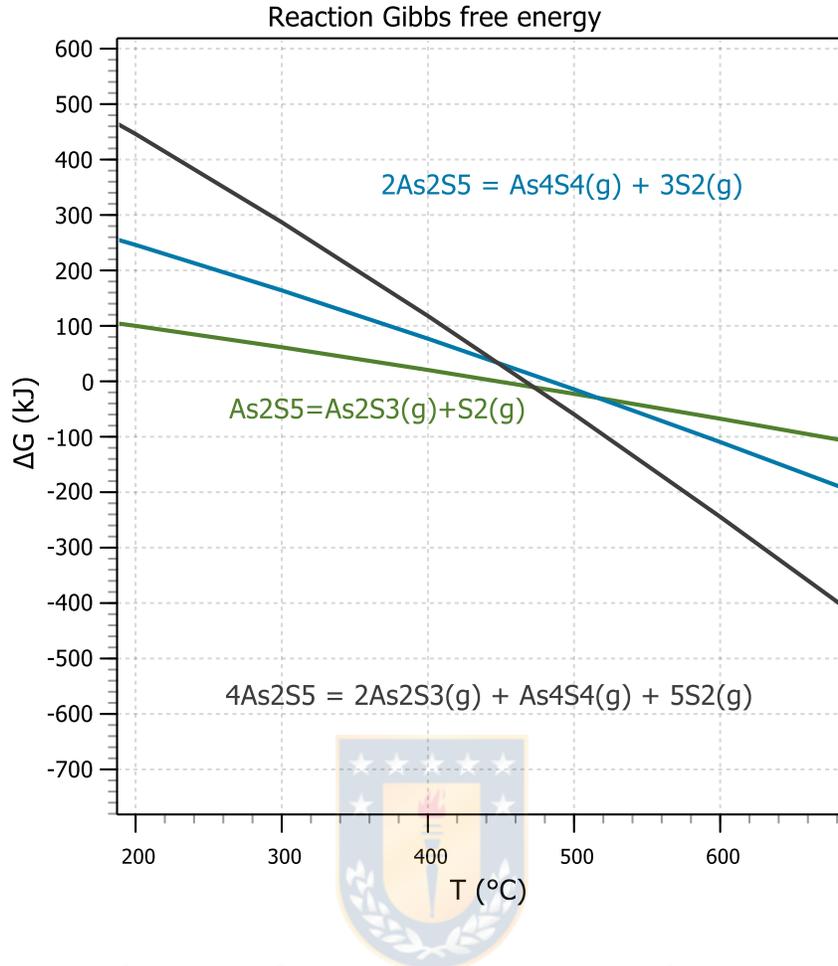


#### 4.1.5.3 Mecanismo de reacción

En un ambiente inerte la descomposición térmica de  $As_2S_5$  puede estar dado por una o todas las reacciones presentadas en la Tabla 2-IV. Se evaluó la factibilidad de una mezcla de ambas reacciones predominantes presentadas en la Tabla 2-IV mediante el software HSC [83], con lo que, además, se comprobó el mecanismo planteado para la descomposición no isotérmica, ver Figura 4.12. Por tanto, inicialmente se procede con la descomposición de  $As_2S_5$  a  $As_2S_3(l,g)$  seguido de la formación de  $As_3S_4(l)$ , y la volatilización de  $As_4S_4(g)$ .

Por tanto, el mecanismo de reacción global para la para la descomposición térmica de  $As_2S_5$  en condiciones isotérmicas, y con una energía de activación aparente de 66.22 kJ/mol, es la siguiente:





**Figura 4.12:** Energía libre de Gibbs para la descomposición de sulfuro de arsénico (V) en atmósfera inerte. [83]

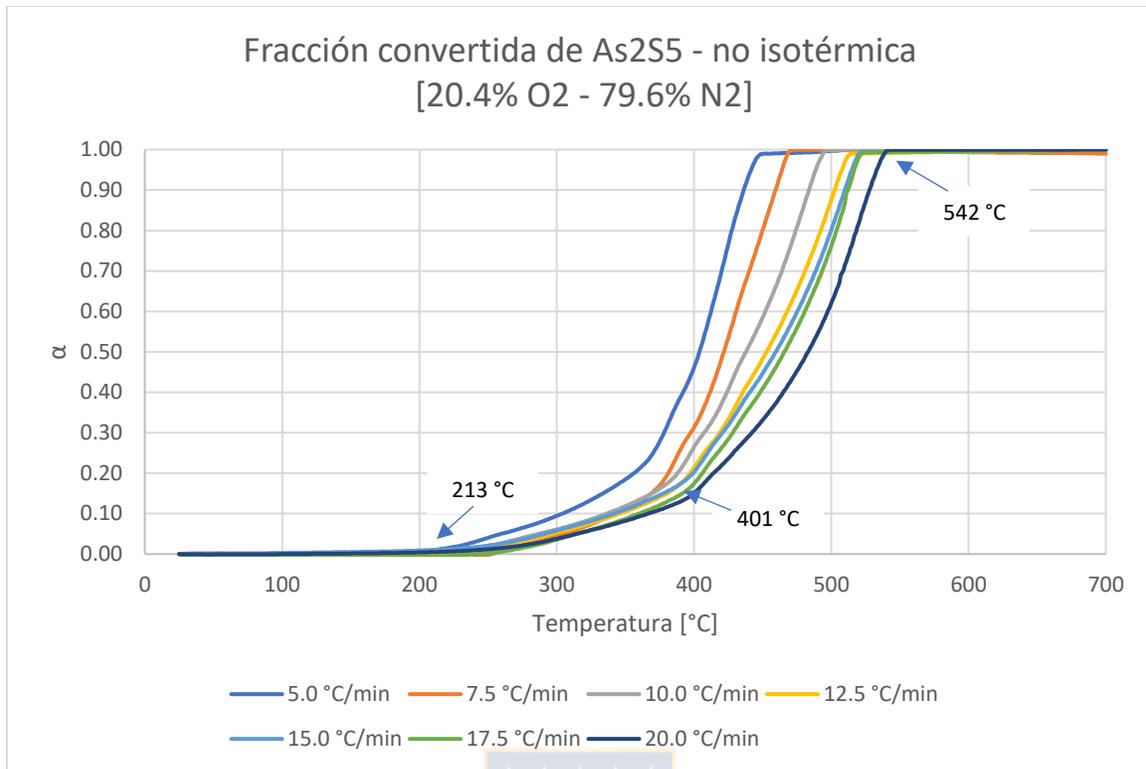
## 4.2 Oxidación

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las pruebas desarrolladas bajo una atmósfera oxidante conformada por 20.4% y 79.6% de oxígeno y nitrógeno, respectivamente. Los valores utilizados para las representaciones gráficas se encuentran en la sección anexos.

### 4.2.1 Pruebas no-isotérmicas

#### 4.2.1.1 *Fracción convertida en función de la temperatura*

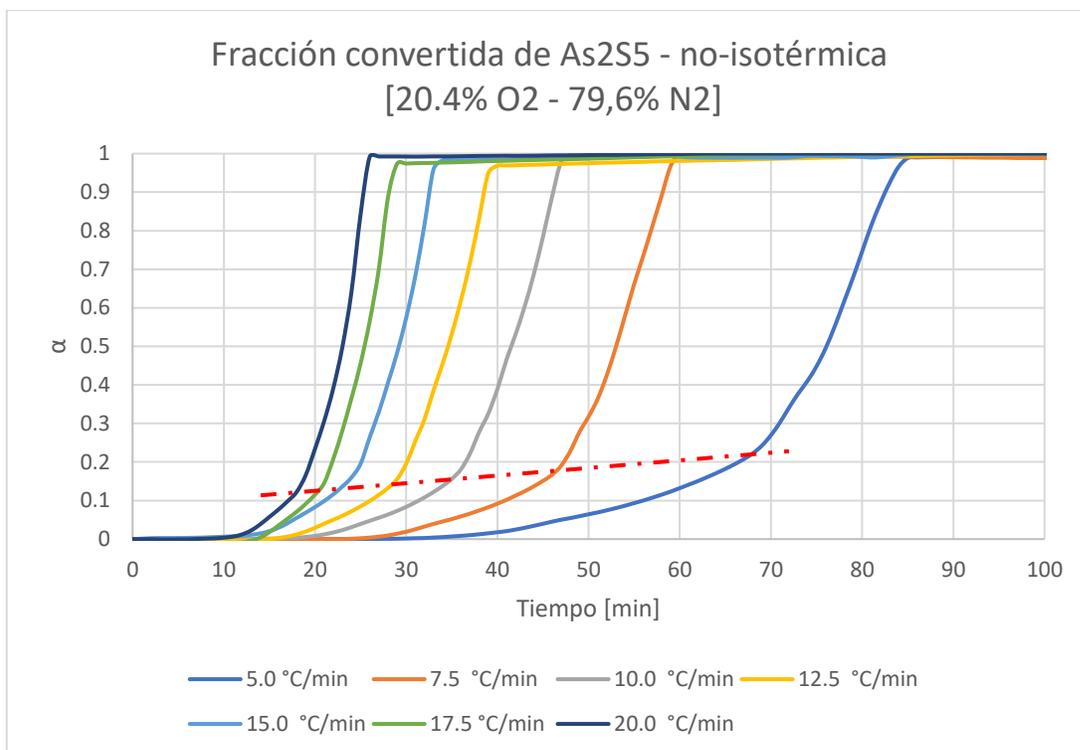
Con los resultados obtenidos, se analizó de manera análoga a una atmósfera inerte el comportamiento de la fracción convertida en función de la temperatura bajo una atmósfera oxidante con 20.4% de oxígeno, pero, esta vez a siete tasas de calentamiento distintas -5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5 y 20.0 °C/min-. Los resultados para las curvas de pérdida de peso se pueden observar en la Figura 4.13. En estas se pueden apreciar las mismas tendencias que en una atmósfera inerte, pero, a diferencia de estas, las reacciones se ven más aceleradas, generando intervalos entre 25 y 213 – 255; 213 – 255 y 362 – 401; 362 – 401 y 448 – 542 °C, en este último ocurre la conversión total de las partículas.



**Figura 4.13:** Fracción convertida de  $As_2S_5$  bajo atmósfera oxidante. 12,5 mg de  $As_2S_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20  $^{\circ}C/min$ .

#### 4.2.1.2 Fracción convertida en función del tiempo

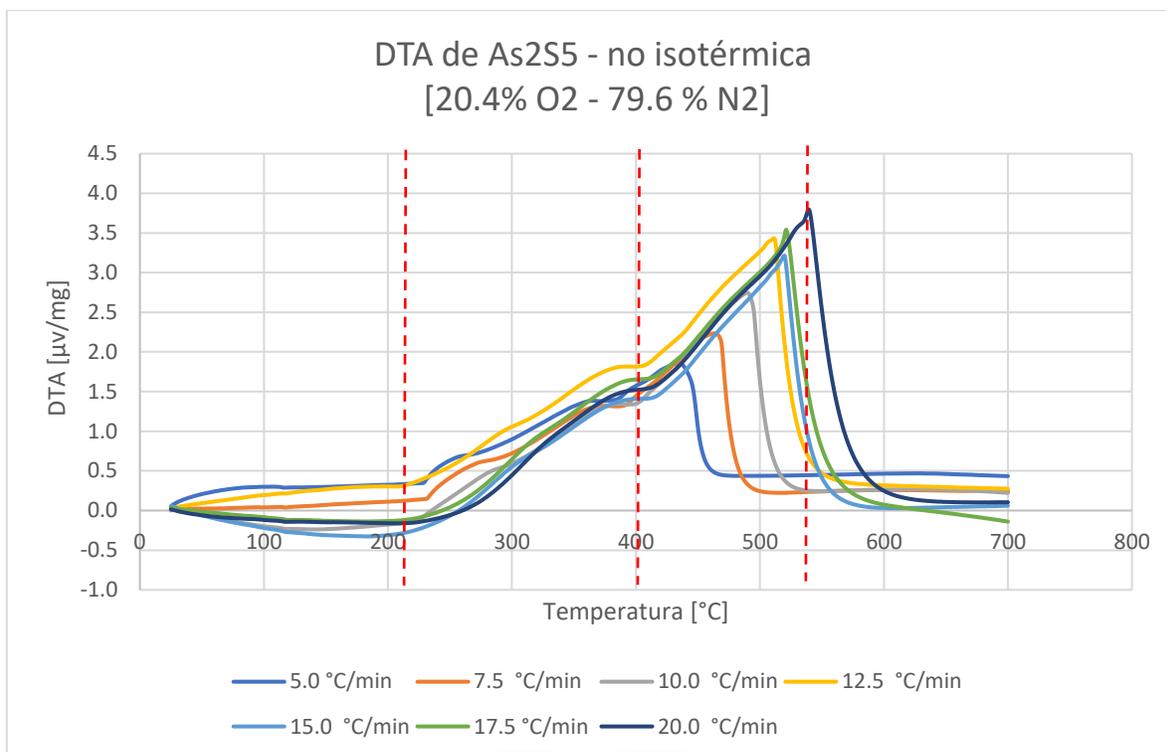
De manera análoga a una atmósfera inerte, se realizó el análisis de la fracción convertida en función del tiempo, donde claramente se puede apreciar el mismo comportamiento anterior: mientras mayor sea la tasa de calentamiento más rápido tiene lugar la conversión completa de las partículas en fase sólida a fase gas. En promedio se aprecia un cambio en la pendiente de la curva a un  $\alpha$  de 0.13 y 0.21, lo cual ocurre en el rango de 362 a 401  $^{\circ}C$ , para 5 y 20  $^{\circ}C/min$ , respectivamente, ver Figura 4.14.



**Figura 4.14:** Fracción convertida de  $As_2S_5$  bajo atmósfera oxidante. 12,5 mg de  $As_2S_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.

#### 4.2.1.3 Análisis térmico diferencial

En la Figura 4.15, a diferencia de la Figura 4.4, se puede observar una mayor consistencia en los datos, mostrando tres eventos claros (ver línea segmentada en Figura 4.15): el primero de ellos comprendido entre los 213 y 255 °C; el segundo, entre 362 y 401 °C; y el último evento, entre 401 y 542 °C. Por ende, se puede deducir que al menos tenemos tres reacciones exotérmicas, sin embargo, no se pueden descartar otras reacciones sin análisis complementarios, dado que algunas reacciones endotérmicas, o exotérmicas de menor magnitud que las mostradas pueden estar enmascaradas en la información entregada por el equipo.



**Figura 4.15:** Gráfico DTA para diferentes tasas de calentamiento en atmósfera oxidante. 12,5 mg de As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.

#### 4.2.1.4 Análisis complementarios

De manera análoga al caso anterior, se realizaron pruebas no-isotérmicas interrumpidas, a las temperaturas de 250, 300, 350, 400, 500 y 550 °C. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante SEM-EDS para determinar las fases presentes y la evolución de As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> durante su oxidación, obteniendo los resultados presentes en la Tabla 4-VI, donde se puede apreciar la evolución de As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> a sulfuros más estables de acuerdo con el aumento de la temperatura, formando As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y posteriormente volatilizando para formar As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Hay que destacar que, durante los análisis, no se detectó ninguna fase oxidada, llegando a hacer pruebas en triplicado, lo cual puede ser consecuencia de:

- a. Volatilización de la fase gaseosa como sulfuro y su posterior oxidación en el seno del gas.

b. Formación de película de óxido superficial, el cual no pudo ser detectada debido a limitaciones analíticas.

c. Reacción heterogénea entre el sulfuro y el oxígeno gaseoso, siendo el producto un óxido en fase gaseosa.

No fue posible el uso de otro tipo de análisis, por limitaciones tecnológicas de los laboratorios y por la escasez de muestra que se tenía para el desarrollo de las pruebas.

**Tabla 4-VI:** Resumen análisis SEM-EDS pruebas interrumpidas en atmósfera oxidante.

<b>Temperatura [°C]</b>	<b>SEM-EDS % As</b>	<b>SEM-EDS % S</b>	<b>Teórico % As</b>	<b>Teórico % S</b>	<b>Fase representada</b>
25	50.73	49.27	48.31	51.69	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
250	59.83	40.17	60.90	39.09	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
	45.51	54.49	48.31	51.69	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
300	57.16	42.84	60.90	39.09	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
350	47.88	52.12	48.31	51.69	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
	52.20	47.80			
400	58.56	41.44	60.90	39.09	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
500	61.29	38.71	60.90	39.09	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
550	58.31	41.69	60.90	39.09	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
	59.36	40.64			

Del análisis SEM-EDS se concluye que la muestra no se oxida, lo cual indica que no hay difusión de oxígeno hacia la superficie y el interior de la muestra. Por ende, las reacciones de oxidación deben ocurrir en la fase gaseosa, para generar la reacción planteada en la Tabla 2-V, con un producto gaseoso SO<sub>2</sub> y As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual debido a las limitaciones analíticas no fue posible verificar.

Además, del análisis SEM-EDS se puede concluir que el camino que sigue la muestra para una atmósfera con 20.4% de oxígeno, compensada al 100% con

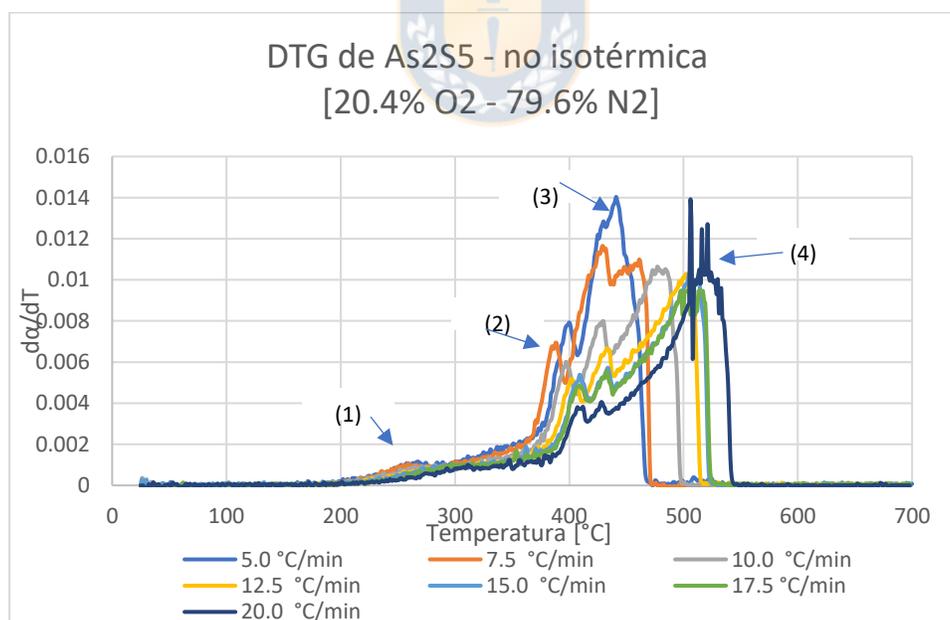
nitrógeno, es a través de la formación de una fase estable de  $As_2S_3$  a partir de bajas temperaturas, 213 °C, hasta su total conversión a la fase gas.

#### 4.2.2 Energía de activación

Como ya se mencionó anteriormente, se utilizaron los métodos por Kissinger y Ozawa, debido a que estos métodos utilizan al menos cuatro curvas, o set de datos experimentales para obtener los valores de energía de activación aparente y parámetro pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, en este caso se desarrollaron pruebas a siete tasas de calentamiento, con el fin de mejorar la precisión de los resultados obtenidos.

##### 4.2.2.1 Método de Kissinger

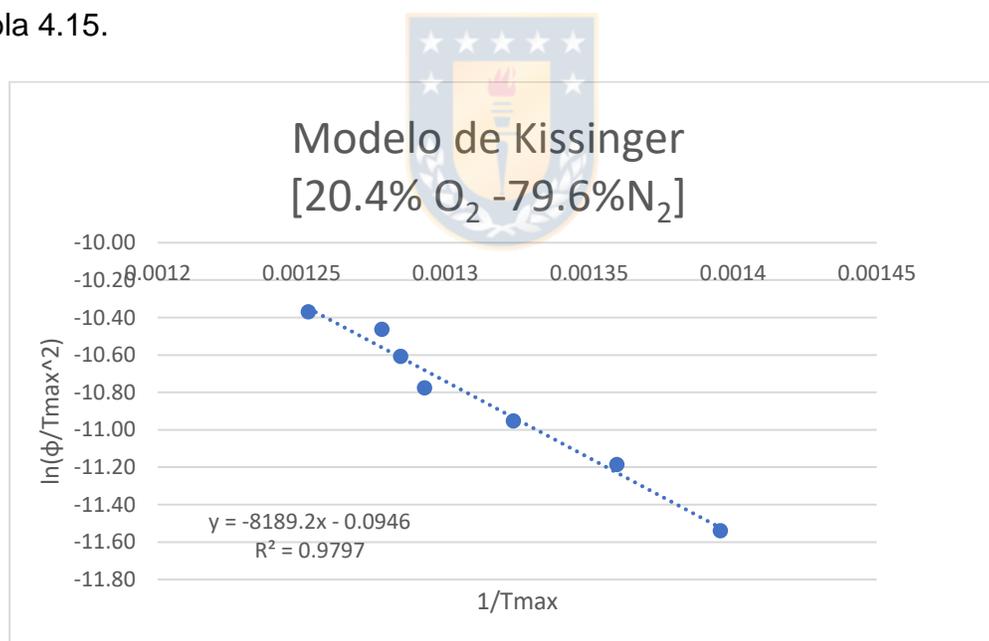
Los resultados obtenidos por el equipo DTA-TG, fueron derivados y graficados de la forma DTG vs temperatura, los cuales se pueden apreciar en la Figura 4.16.



**Figura 4.16:** DTG para diferentes tasas de calentamiento en atmósfera oxidante. 12,5 mg de  $As_2S_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.

En esta gráfica se puede observar claramente los cuatro eventos los cuales se corresponderían con los detectados en la curva TG, mostrada en la Figura 4.13: el primer pico entre los 200 y 300 °C, ver (1) en Figura 4.16, que correspondería a la volatilización de azufre remanente de la síntesis del sulfuró. El segundo, un pico bajo los 400 °C, ver (2) en Figura 4.16, corresponde a por la volatilización directa de  $\text{As}_2\text{S}_3$  y azufre desde  $\text{As}_2\text{S}_5$  sólido, para formar  $\text{SO}_2$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$  gaseoso. Finalmente, los dos picos finales en la gráfica, con una gran cantidad de ruido entre los 400 y 550 °C, ver (3) y (4) en Figura 4.16, representan la volatilización de  $\text{As}_2\text{S}_3$  a la forma de  $\text{As}_2\text{S}_3(g)$ , la cual se debe oxidar a  $\text{As}_2\text{O}_3(g)$  y posteriormente formar el dímero  $\text{As}_4\text{O}_6(g)$  al reaccionar con el oxígeno de la atmósfera en la fase gaseosa.

Luego se obtuvo la temperatura de pérdida de masa máxima,  $T_{\text{max}}$ , presentados en la Tabla 4-VII. Se graficó  $\ln(\phi/T_{\text{max}}^2)$  vs  $1/T_{\text{max}}$ ; obteniendo la gráfica mostrada en la Figura 4.17, y obteniendo como resultado los valores mostrados en la Tabla 4.15.



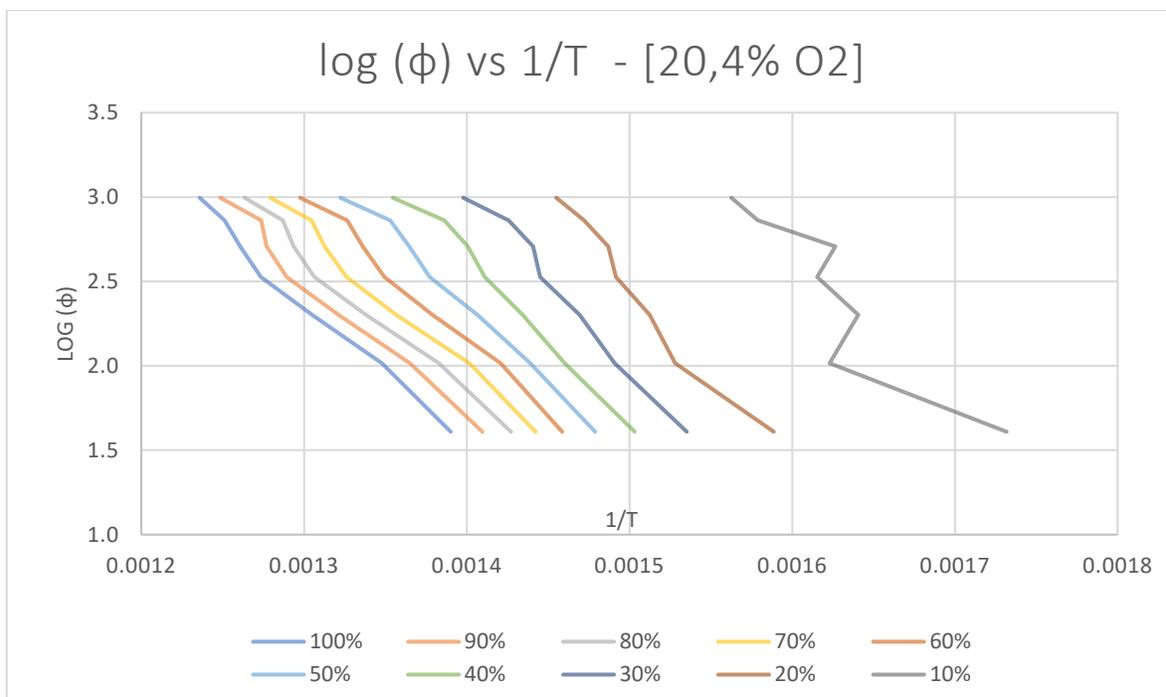
**Figura 4.17:** Método de Kissinger para oxidación de  $\text{As}_2\text{S}_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.

**Tabla 4-VII:** Energía de activación aparente durante oxidación.

$\phi$ [°C/min]	$T_{max}$ [K]	$\ln(\phi/T_{max}^2)$	$1/T_{max}$	$A$ [1/s]	$k$ [1/s]
5	716.50	-11.54	$1.40 \times 10^{-3}$	124.17	$1.35 \times 10^{-3}$
7.5	735.50	-11.19	$1.36 \times 10^{-3}$	124.17	$1.81 \times 10^{-3}$
10	755.50	-10.95	$1.32 \times 10^{-3}$	124.17	$2.43 \times 10^{-3}$
12.5	773.50	-10.78	$1.29 \times 10^{-3}$	124.17	$3.13 \times 10^{-3}$
15	778.50	-10.61	$1.28 \times 10^{-3}$	124.17	$3.35 \times 10^{-3}$
17.5	782.50	-10.46	$1.28 \times 10^{-3}$	124.17	$3.54 \times 10^{-3}$
20	798.50	-10.37	$1.25 \times 10^{-3}$	124.17	$4.37 \times 10^{-3}$
<b>Energía de activación aparente</b>				<b>68.09 kJ/mol</b>	

#### 4.2.2.2 Método de Ozawa

Para fines prácticos se analizó la fracción convertida entre 10% y 100%, con un paso porcentual de 10%; obteniendo la temperatura correspondiente a dicha fracción para cada tasa de calentamiento. Luego, estas temperaturas se grafican para cada tasa de calentamiento de acuerdo con:  $\ln(\phi)$  vs  $1/T$ , ver Figura 4.18, la pendiente de este gráfico representa el valor de  $-E/R$ , y multiplicando cada pendiente por  $-R$  se obtiene la energía de activación aparente para cada porcentaje de masa establecido. finalmente, para obtener el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, se procede de manera idéntica al desarrollo del método de Ozawa para una atmósfera inerte, obteniéndose como resultado para las energías de activación la Tabla 4-VIII.



**Figura 4.18:** Método de Ozawa para oxidación de  $As_2S_5$ , 20 mL/min de aire, tasas de calentamiento 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 °C/min.

**Tabla 4-VIII:** Energía de activación aparente durante descomposición térmica.

Pérdida de masa ( $\alpha$ %)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
<b>Ea [kJ/mol]</b>	64.44	86.66	85.19	78.31	72.16	68.55	66.80	66.23	67.40	68.77

#### 4.2.2.3 Constante de velocidad

Los valores obtenidos mediante los métodos de análisis de Kissinger y Ozawa fueron reemplazados en la ecuación de Arrhenius con el fin de obtener la constante de velocidad para cada etapa identificada, y la constante global aparente; los cuales se encuentran presentados en la Tabla 4-IX.

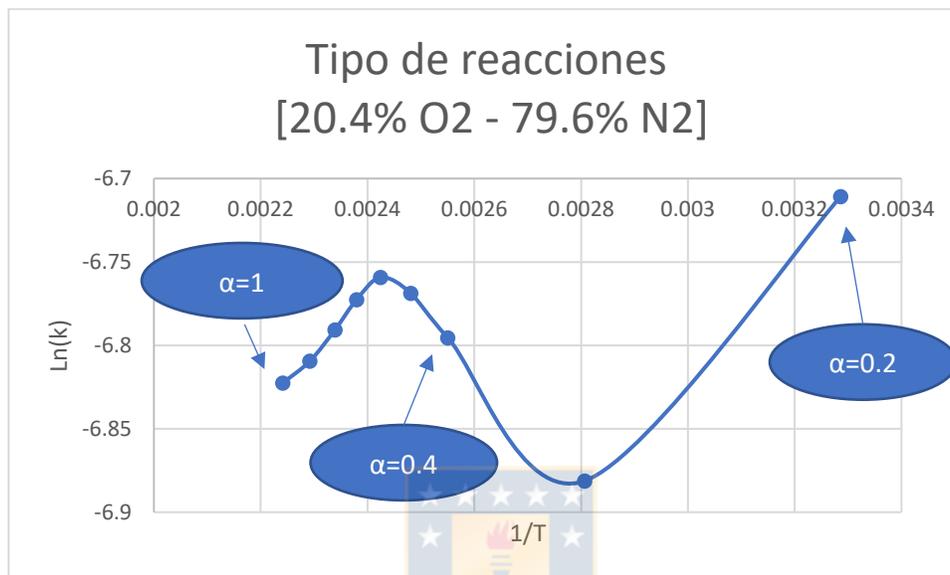
**Tabla 4-IX:** Resumen energía de activación.

Pérdida de masa ( $\alpha$ %)	Kissinger			Ozawa		
	Ea [kJ/mol]	A [1/s]	K [1/s] (5 °C/min)	Ea [kJ/mol]	A [1/s]	k (5 °C/min) [1/s]
10	-	-	-	64.44	821	$1.22 \times 10^{-3}$
20	-	-	-	86.66	15966	$1.03 \times 10^{-3}$
30	-	-	-	85.19	9675	$1.43 \times 10^{-3}$
40	-	-	-	78.31	1576	$1.12 \times 10^{-3}$
50	-	-	-	72.16	431	$1.15 \times 10^{-3}$
60	-	-	-	68.55	194	$1.16 \times 10^{-3}$
70	-	-	-	66.80	123	$1.14 \times 10^{-3}$
80	-	-	-	66.23	97	$1.12 \times 10^{-3}$
90	-	-	-	67.40	101	$1.13 \times 10^{-3}$
100	68.09	124.17	$1.35 \times 10^{-3}$	68.77	107	$1.09 \times 10^{-3}$



### 4.2.3 Análisis de las reacciones

De manera análoga al caso anterior, se graficó  $\ln(k)$  vs  $1/T$  para el método de Ozawa con el fin de determinar si las reacciones ocurren en paralelo o en serie, obteniéndose como resultado la Figura 4.19.



**Figura 4.19:** Determinación del tipo de reacciones atmósfera oxidante.

De acuerdo con la Figura 4.19, podemos concluir que a altas temperaturas y entre  $0.4 < \alpha < 1$  ocurren reacciones en serie, mientras que  $0.1 < \alpha < 0.4$  ocurren reacciones en paralelo. Por tanto, se puede asumir que las reacciones en paralelo a bajas temperaturas son las de volatilización de azufre remanente en la muestra y liberado a partir de la formación de  $As_2S_3$  desde  $As_2S_5$ ; seguido por la formación de una fase fundida de  $As_2S_3$ , la cual volatilizaría  $S_2$  inicialmente proveniente  $As_2S_5$  fundido que no logró transformarse a bajas temperaturas, y finalmente la volatilización directa de  $As_2S_3$ , desde el  $As_2S_3$  fundido.

#### 4.2.3.1 Correlación de datos para atmósfera oxidante

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede dividir la oxidación de arsénico en tres etapas, cuyos rangos de temperatura se obtuvieron desde el gráfico DTA presentado en la Figura 4.15, asumiendo la temperatura de inicio como el inicio del

pico exotérmico mostrado para una tasa de calentamiento de 5 °C/min, y el final del evento en la curva de 20 °C/min, para el final del rango de temperaturas.

La primera de las reacciones en paralelo, entre los 213 °C y 330 °C, correspondería a:



Seguido por la formación de una fase fundida de  $As_2S_3$  y  $As_2S_5$  entre los 276 y 401 °C, cuadrando los valores de conversión teóricos de  $As_2S_5$  a  $As_2S_3$ ,  $-\alpha=0.25$ .



Posteriormente, la conversión de  $As_2S_3$  a la fase gaseosa para su posterior oxidación, desde 362 hasta 542 °C



Finalmente considerando la oxidación a  $As_2O_3$  descrita en la literatura para  $As_2S_3$ , y la formación de su dímero  $As_4O_6$ , se plantea el siguiente mecanismo de reacción para una muestra de  $As_2S_5$  con una distribución granulométrica entre 0.088 – 2020.0  $\mu\text{m}$ , con un  $P_{80} = 232 \mu\text{m}$ , el cual de acuerdo con Kissinger tendría una energía de activación aparente de 68.09 kJ/mol y de acuerdo con Ozawa de 68.77 kJ/mol.

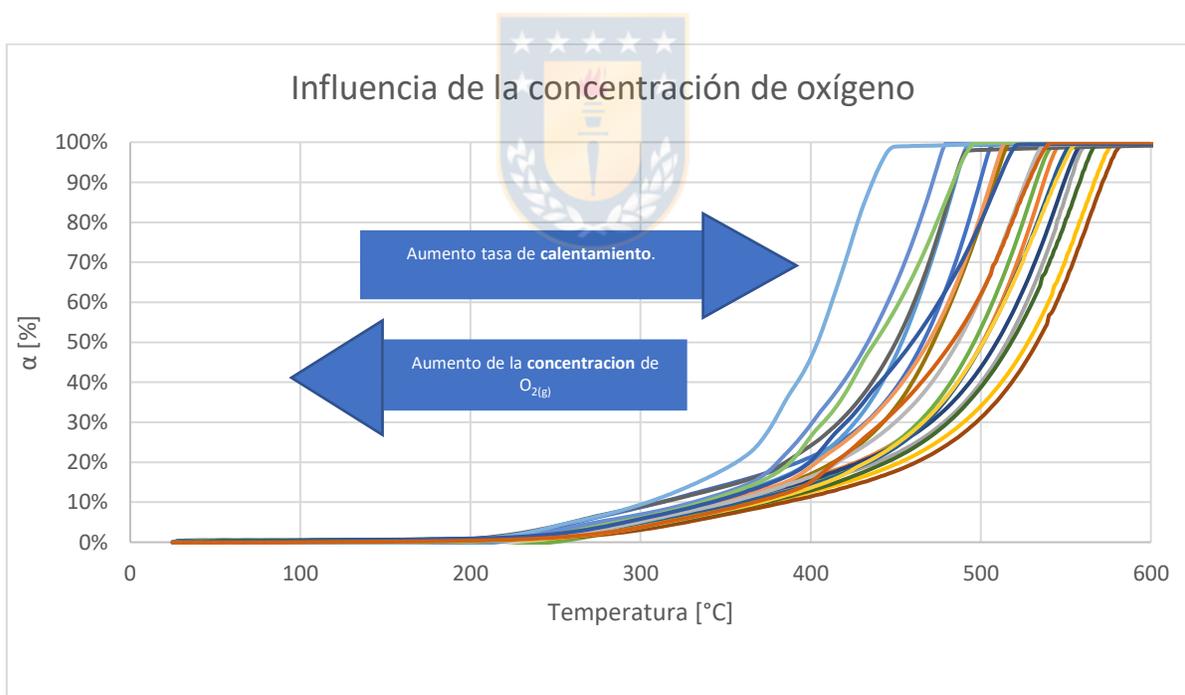


Lo que está acorde con el análisis desarrollado y presentado en la Tabla 2-V.

### 4.3 Concentración de oxígeno

#### 4.3.1 Influencia de la concentración de oxígeno

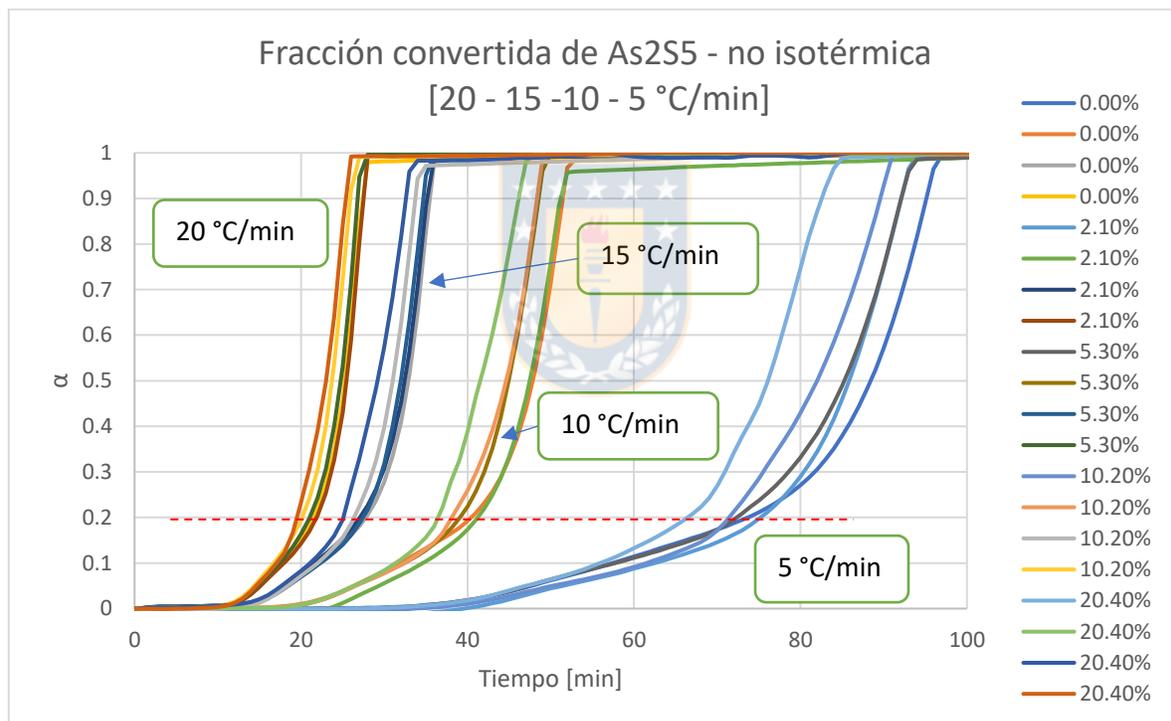
Para estudiar el comportamiento de  $\text{As}_2\text{S}_5$  durante su oxidación a diferentes concentraciones de oxígeno, se desarrollaron pruebas a diferentes composiciones de la atmósfera gaseosa: 2.1 – 5.3 – 10.2% de oxígeno, compensadas al 100% con nitrógeno, sumándose a ello las composiciones ya analizadas -0 y 20.4%-, obteniendo así 5 diferentes condiciones para su análisis. Con los datos obtenidos de DTA-TG se obtuvo la gráfica presentada en la Figura 4.20, donde se graficó  $\alpha$  versus temperatura, mostrándose claramente la misma tendencia en las pendientes de las curvas, junto con el desplazamiento de las curvas hacia temperaturas más bajas a medida que aumentamos la concentración de oxígeno.



**Figura 4.20:** Pérdida de masa porcentual en función de la temperatura.

En la Figura 4.21, se graficó las tasas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C para cada concentración de oxígeno, desde 0 hasta 21,4%, vs el tiempo; donde se puede observar que los valores obtenidos, sin importar el contenido de oxígeno tienden a agruparse.

De ambos gráficos es posible concluir que a hasta un  $\alpha$  cercano al 0.20, el cual coincide con la pérdida de peso asociada a la transformación de  $As_2S_5$  a  $As_2S_3$ , la concentración de oxígeno prácticamente no tiene influencia sobre la velocidad de conversión, dado que las curvas se superponen en esta sección. Además, a mayores valores de  $\alpha$ , tanto la variación de la tasa de calentamiento como la concentración de oxígeno influyen en la velocidad de conversión de  $As_2S_3$ .



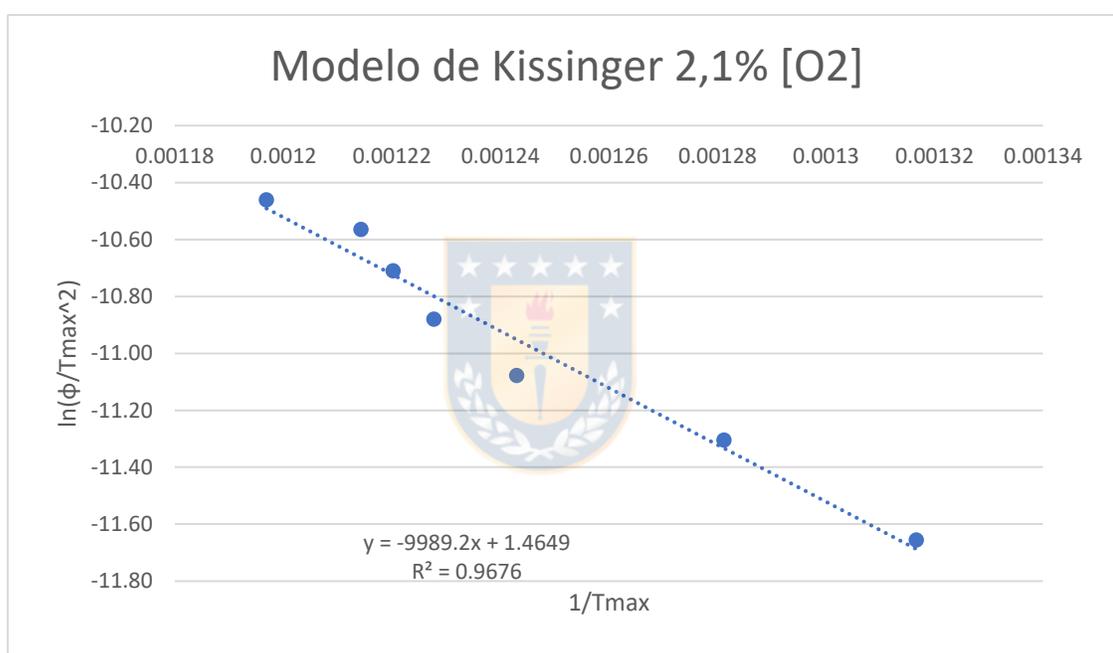
**Figura 4.21:** Pérdida de masa en función del tiempo.

### 4.3.2 Energía de activación

#### 4.3.2.1 Método de Kissinger

De manera análoga a los casos anteriores, se aplicó el método de Kissinger para la determinación de la energía de activación aparente y parámetro cinético, para cada concentración de oxígeno, obteniéndose los gráficos presentados en las figuras 4.22, 4.23 y 4.24; junto con las tablas 4-X, 4-XI y 4-XII.

a. Atmósfera con 2.1 % O<sub>2</sub>



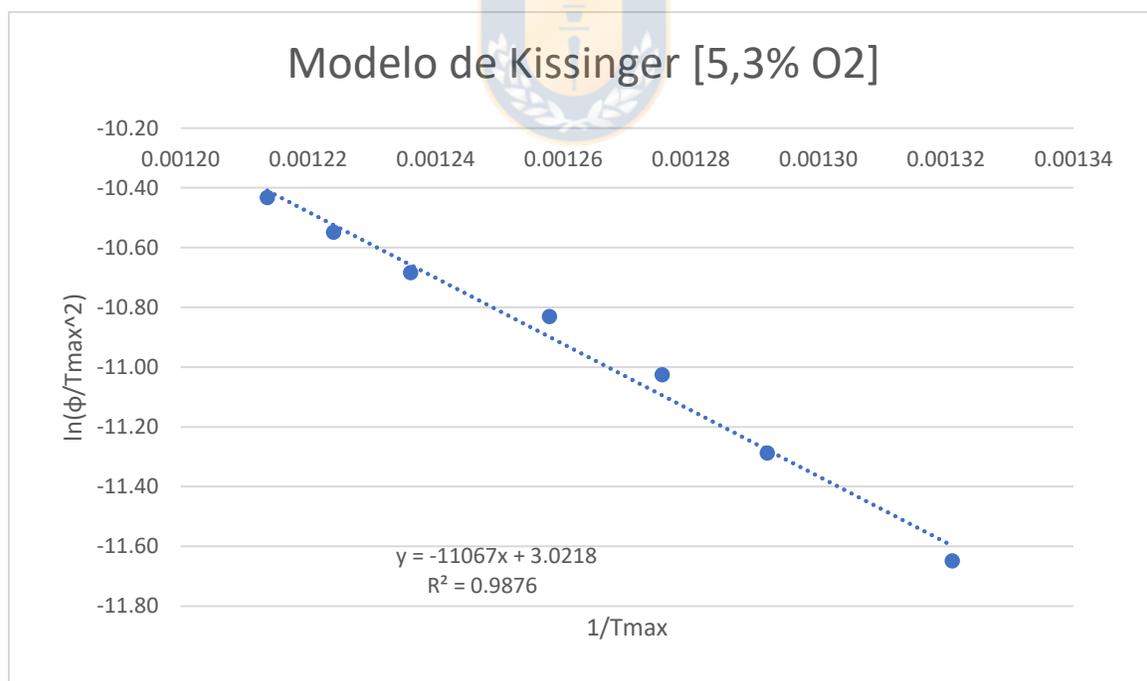
**Figura 4.22:** Método Kissinger 2.1% oxígeno.

**Tabla 4-X:** Resumen Método Kissinger 2.1% oxígeno.

$\phi$ [°C/min]	$T_{max}$ [K]	$\ln(\phi/T_{max}^2)$	$1/T_{max}$	$A$ [1/s]	$k$ [1/s]
5	759.50	-11.66	$1.32 \times 10^{-3}$	720	$1.40 \times 10^{-3}$
7.5	780.50	-11.30	$1.28 \times 10^{-3}$	720	$1.99 \times 10^{-3}$
10	804.50	-11.08	$1.24 \times 10^{-3}$	720	$2.92 \times 10^{-3}$
12.5	814.50	-10.88	$1.23 \times 10^{-3}$	720	$3.40 \times 10^{-3}$
15	819.50	-10.71	$1.22 \times 10^{-3}$	720	$3.66 \times 10^{-3}$
17.5	823.50	-10.56	$1.21 \times 10^{-3}$	720	$3.89 \times 10^{-3}$
20	835.50	-10.46	$1.20 \times 10^{-3}$	720	$4.63 \times 10^{-3}$

**Energía de activación aparente 83.05 kJ/mol**

b. Atmósfera con 5.3 % O<sub>2</sub>



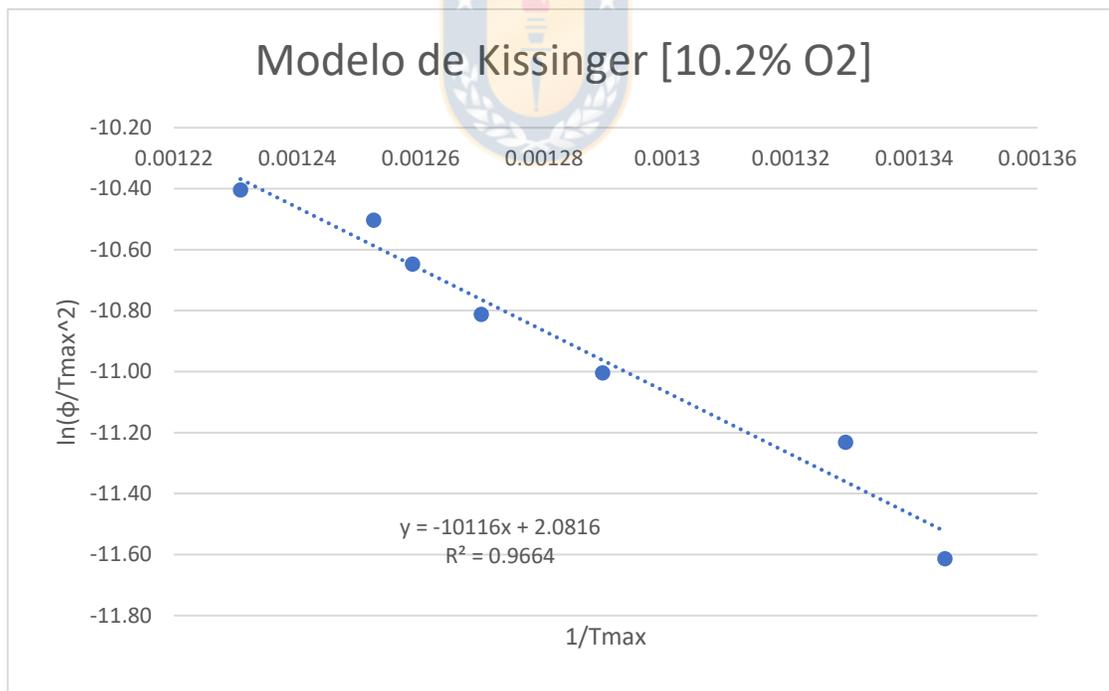
**Figura 4.23:** Método Kissinger 5.3 % oxígeno.

**Tabla 4-XI:** Resumen Método Kissinger 5.3 % oxígeno.

$\phi$ [°C/min]	$T_{max}$ [K]	$\ln(\phi/T_{max}^2)$	$1/T_{max}$	$A$ [1/s]	$k$ [1/s]
5	757.00	-11.65	$1.32 \times 10^{-3}$	3786	$1.69 \times 10^{-3}$
7.5	774.00	-11.29	$1.29 \times 10^{-3}$	3786	$2.34 \times 10^{-3}$
10	784.00	-11.03	$1.28 \times 10^{-3}$	3786	$2.80 \times 10^{-3}$
12.5	795.00	-10.83	$1.26 \times 10^{-3}$	3786	$3.41 \times 10^{-3}$
15	809.00	-10.68	$1.24 \times 10^{-3}$	3786	$3.34 \times 10^{-3}$
17.5	817.00	-10.55	$1.22 \times 10^{-3}$	3786	$4.96 \times 10^{-3}$
20	824.00	-10.43	$1.21 \times 10^{-3}$	3786	$5.56 \times 10^{-3}$

**Energía de activación aparente 92.01 kJ/mol**

c. Atmósfera con 10.2 % O<sub>2</sub>



**Figura 4.24:** Método Kissinger 10.2 % oxígeno.

**Tabla 4-XII:** Resumen Método Kissinger 10.2 % oxígeno.

$\phi$ [°C/min]	$T_{max}$ [K]	$\ln(\phi/T_{max}^2)$	$1/T_{max}$	$A$ [1/s]	$k$ [1/s]
5	743.50	-11.61	$1.34 \times 10^{-3}$	1352	$1.67 \times 10^{-3}$
7.5	752.50	-11.23	$1.33 \times 10^{-3}$	1352	$1.96 \times 10^{-3}$
10	775.50	-11.00	$1.29 \times 10^{-3}$	1352	$2.92 \times 10^{-3}$
12.5	787.50	-10.81	$1.27 \times 10^{-3}$	1352	$3.57 \times 10^{-3}$
15	794.50	-10.65	$1.26 \times 10^{-3}$	1352	$3.99 \times 10^{-3}$
17.5	798.50	-10.50	$1.26 \times 10^{-3}$	1352	$4.26 \times 10^{-3}$
20	812.50	-10.40	$1.23 \times 10^{-3}$	1352	$5.29 \times 10^{-3}$

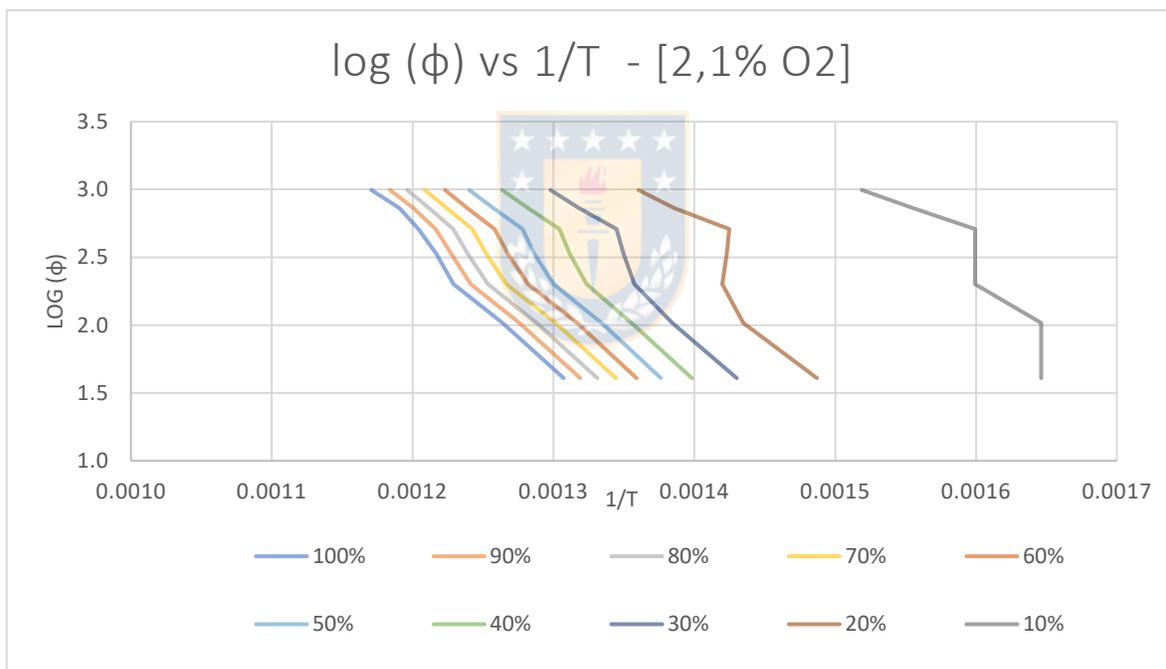
**Energía de activación aparente 84.10 kJ/mol**

Por tanto, la energía de activación aparente para una muestra de  $As_2S_5$  con un rango de tamaño de partículas entre 0.088 – 2020.0  $\mu m$ , con un  $P_{80} = 232 \mu m$ , que se oxida con atmósferas de 2.1, 5.3 y 10.2% de oxígeno mediante Kissinger es de 83.05, 92.01, 84.10 kJ/mol, respectivamente.

#### 4.3.2.2 Método de Ozawa

De manera análoga a los casos anteriores, se aplicó el método de Ozawa para la determinación de la energía de activación aparente y parámetro cinético, para cada concentración de oxígeno, obteniéndose los gráficos presentados en las figuras 4.25, 4.26 y 4.27; claramente se puede observar la discrepancia de los datos para una pérdida de peso del 10%, por ende, los valores calculados presentados en las tablas 4-XIII, 4-XIV y 4-XV, para cada tasa de calentamiento, considera los valores para  $\alpha > 0.1$ .

a. Atmósfera con 2.1 % oxígeno.

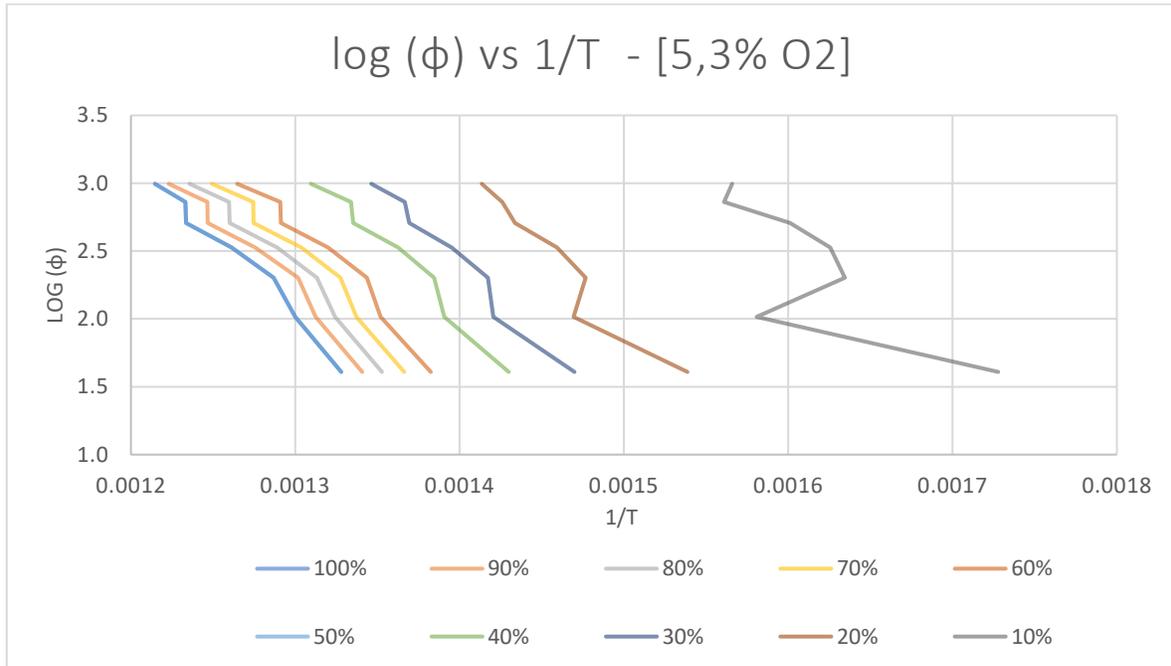


**Figura 4.25:** Método Ozawa 2.1% oxígeno.

**Tabla 4-XIII:** Resumen Método Ozawa 2.1% oxígeno

Pérdida de masa ( $\alpha$ %)	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ea [kJ/mol]	91.85	88.21	85.09	83.38	82.82	82.90	83.29	83.50	83.43

b. Atmósfera con 5.3 % Oxígeno.

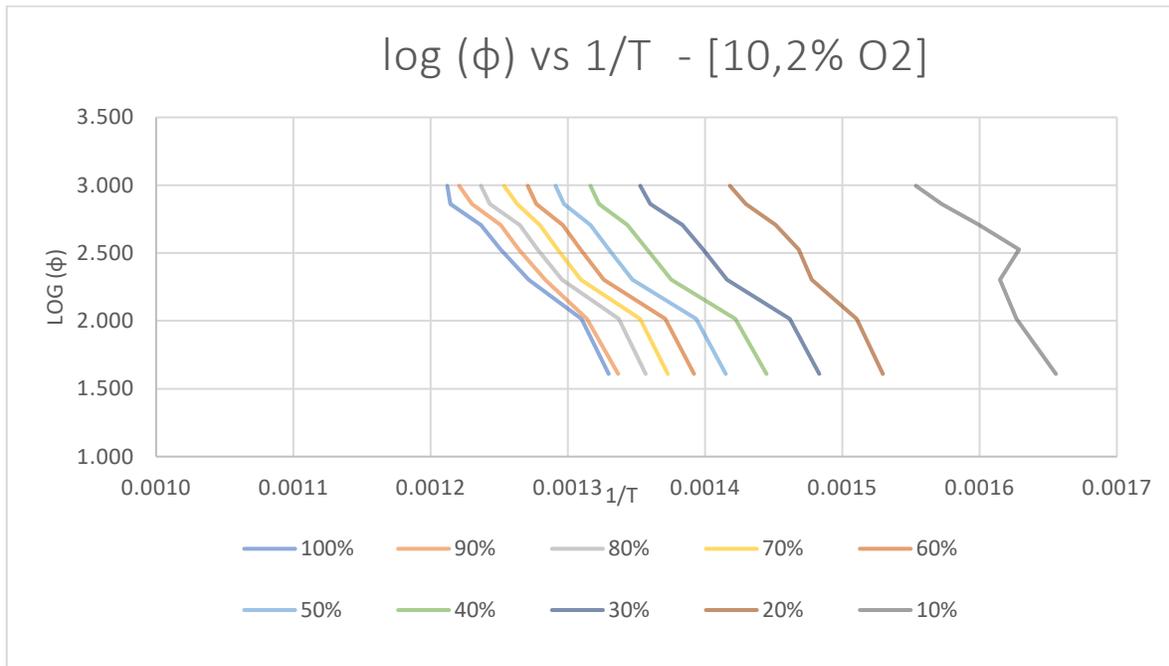


**Figura 4.26:** Método Ozawa 5.3 % oxígeno.

**Tabla 4-XIV:** Resumen Ozawa 5.3 % oxígeno.

Pérdida de masa ( $\alpha$ %)	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ea [kJ/mol]	89.03	91.41	93.01	93.03	92.41	92.27	91.76	90.58	92.98

c. Atmósfera con 10.2 % oxígeno.



**Figura 4.27:** Método Ozawa 10.2 % oxígeno.

**Tabla 4-XV:** Resumen Ozawa 10.2 % oxígeno.

Pérdida de masa ( $\alpha$ %)	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ea [kJ/mol]	94.77	78.13	79.11	81.54	83.65	86.07	84.68	85.78	84.52

Por tanto, la energía de activación aparente para una muestra de  $As_2S_5$  con un rango de tamaño de partículas entre 0.088 – 2020.0  $\mu m$ , con un  $P_{80} = 232 \mu m$ , que se oxida con atmósferas de 2.1, 5.3 y 10.2% de oxígeno mediante Ozawa es de 83.43, 92.98, 84.52 kJ/mol, respectivamente.

#### 4.3.2.3 Constante de velocidad

La constante de velocidad se calculó a partir del factor pre-exponencial y la energía de activación aparente obtenida mediante los dos modelos desarrollados. Los valores obtenidos se resumen en las tablas 4-XVI, 4-XVII y 4-XVIII.

a. Atmósfera con 2.1 % Oxígeno.

**Tabla 4-XVI:** Resumen para una concentración de 2.1% O<sub>2</sub>.

0.0 % [O <sub>2</sub> ]	Kissinger (promedio)			Ozawa		
Pérdida de masa ( $\alpha$ %)	Ea [kJ/mol]	A [1/s]	k [1/s] (5 °C/min)	Ea [kJ/mol]	A [1/s]	k (5 °C/min) [1/s]
20	-	-	-	91.85	14357.12	1.05x10 <sup>-3</sup>
30	-	-	-	88.21	3938.21	1.01x10 <sup>-3</sup>
40	-	-	-	85.09	1644.89	1.00x10 <sup>-3</sup>
50	-	-	-	83.38	981.22	9.95x10 <sup>-4</sup>
60	-	-	-	82.82	745.12	9.84x10 <sup>-4</sup>
70	-	-	-	82.90	644.51	9.72x10 <sup>-4</sup>
80	-	-	-	83.29	594.57	9.61x10 <sup>-4</sup>
90	-	-	-	83.50	539.89	9.53x10 <sup>-4</sup>
100	83.05	720	1.40 x10 <sup>-3</sup>	83.43	473.02	9.50x10 <sup>-4</sup>

b. Atmósfera con 5.3 % Oxígeno.

**Tabla 4-XVII:** Resumen para una concentración de 5.3% O<sub>2</sub>

0.0 % [O <sub>2</sub> ]	Kissinger (promedio)			Ozawa		
Pérdida de masa (α %)	Ea [kJ/mol]	A [1/s]	k [1/s] (5 °C/min)	Ea [kJ/mol]	A [1/s]	k (5 °C/min) [1/s]
20	-	-	-	89.03	118686.69	1.01x10 <sup>-3</sup>
30	-	-	-	91.41	8602.70	1.03x10 <sup>-3</sup>
40	-	-	-	93.01	7483.30	1.06x10 <sup>-3</sup>
50	-	-	-	93.03	5654.80	1.08x10 <sup>-3</sup>
60	-	-	-	92.41	4108.90	1.09x10 <sup>-3</sup>
70	-	-	-	92.27	3339.08	1.08x10 <sup>-3</sup>
80	-	-	-	91.76	2622.90	1.07x10 <sup>-3</sup>
90	-	-	-	90.58	1904.46	1.07x10 <sup>-3</sup>
100	92.01	3786	1.69 x10 <sup>-3</sup>	92.98	2335.20	1.04x10 <sup>-3</sup>

c. Atmósfera con 10.2 % Oxígeno.

**Tabla 4-XVIII:** Resumen para una concentración de 10.2% O<sub>2</sub>

0.0 % [O <sub>2</sub> ]	Kissinger (promedio)			Ozawa		
Pérdida de masa (α %)	Ea [kJ/mol]	A [1/s]	k [1/s] (5 °C/min)	Ea [kJ/mol]	A [1/s]	k (5 °C/min) [1/s]
20	-	-	-	94.77	44566.57	1.20x10 <sup>-3</sup>
30	-	-	-	78.13	1337.87	1.18x10 <sup>-3</sup>
40	-	-	-	79.11	1064.59	1.14x10 <sup>-3</sup>
50	-	-	-	81.54	1185.63	1.11x10 <sup>-3</sup>
60	-	-	-	83.65	1320.25	1.09x10 <sup>-3</sup>
70	-	-	-	86.07	1604.95	1.08x10 <sup>-3</sup>
80	-	-	-	84.68	1090.37	1.09x10 <sup>-3</sup>
90	-	-	-	85.78	2269.46	1.05x10 <sup>-4</sup>
100	84.10	1352.71	1.67 x10 <sup>-3</sup>	84.52	799.70	1.08x10 <sup>-3</sup>

#### 4.3.2.4 Correlación de concentración de oxígeno y tasa de calentamiento

Las energías de activación obtenidas mediante método de Kissinger y Ozawa, respecto a la concentración de oxígeno se resumen en la Tabla XIX, donde se puede apreciar claramente la convergencia de ambos métodos, a valores cercanos entres si, para la estimación de la energía de activación aparente del sulfuro de arsénico (V) a distintas concentraciones de oxígeno.

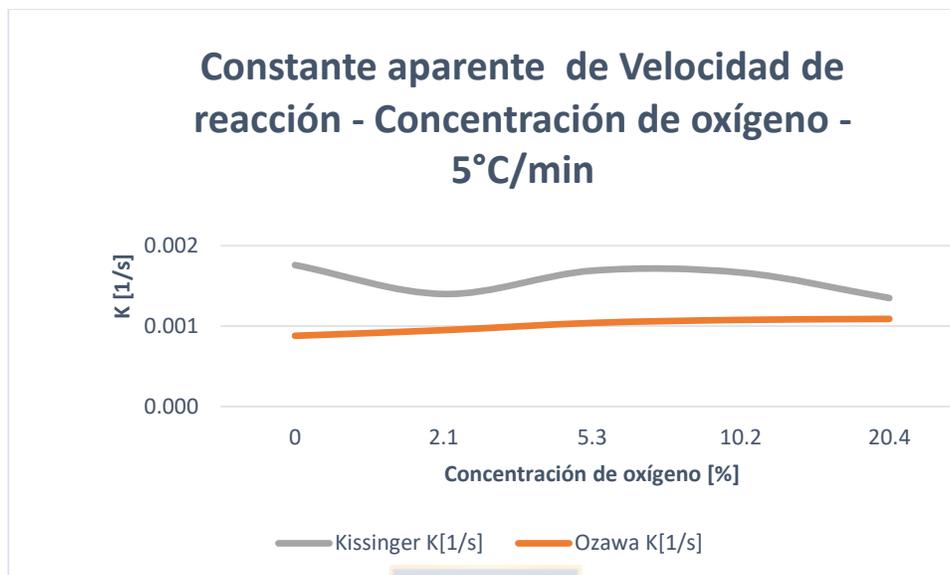
**Tabla XIX:** Resumen Energía de activación.

% O <sub>2</sub>	Kissinger	Ozawa
	[kJ/mol]	[kJ/mol]
<b>0</b>	108.63	108.78
<b>2.1</b>	83.05	83.43
<b>5.3</b>	92.01	92.98
<b>10.2</b>	84.10	84.52
<b>20.4</b>	68.09	68.77

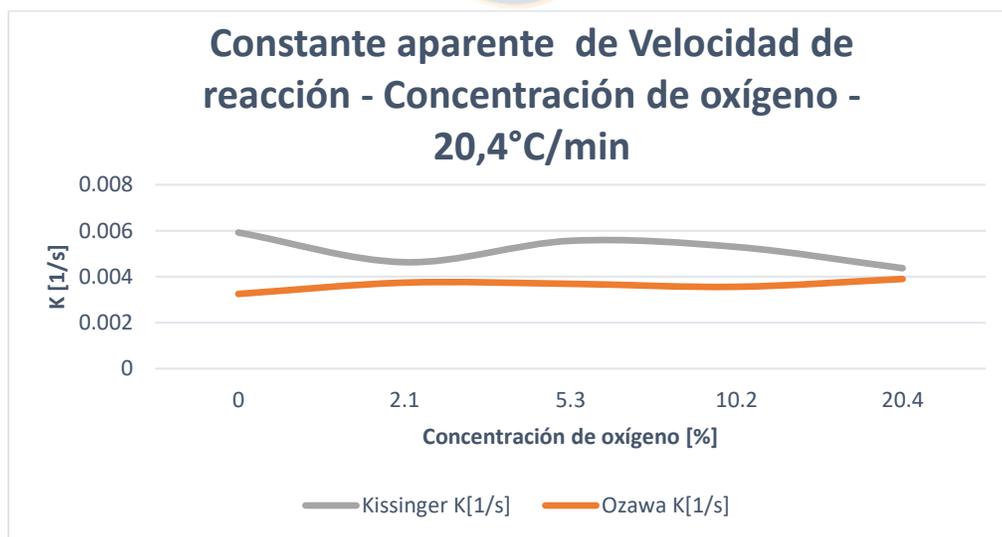
Además, si procedemos a graficar la constante de velocidad determinada en función de la concentración de oxígeno, y analizando las tasas de calentamiento mínima y máxima, 5 y 20 °C/min, respectivamente, se observa claramente en las figuras 4.28 y 4.29 que la velocidad de reacción es prácticamente constante; por tanto, la descomposición térmica y oxidación de sulfuro de arsénico (V) no se ve afectada mayormente por la concentración de oxígeno en el sistema, lo cual también se puede observar en las gráficas 4.20 y 4.21 presentadas anteriormente.

Sin embargo, si procedemos a graficar la constante de velocidad determinada en función de las tasas de calentamiento, 5, 10, 15 y 20 °C/min, respectivamente, se observa claramente en la Figura 4.30 que la velocidad de reacción aumenta con el incremento de la tasa de calentamiento; por tanto, la descomposición térmica y oxidación de sulfuro de arsénico (V) se ve potenciada por un aumento más rápido de la temperatura en el sistema, lo cual también se puede observar en las gráficas 4.20 y 4.21 presentadas anteriormente; además en la Figura 4.31, podemos ver el efecto del oxígeno sobre el factor el frecuencia, donde claramente se puede

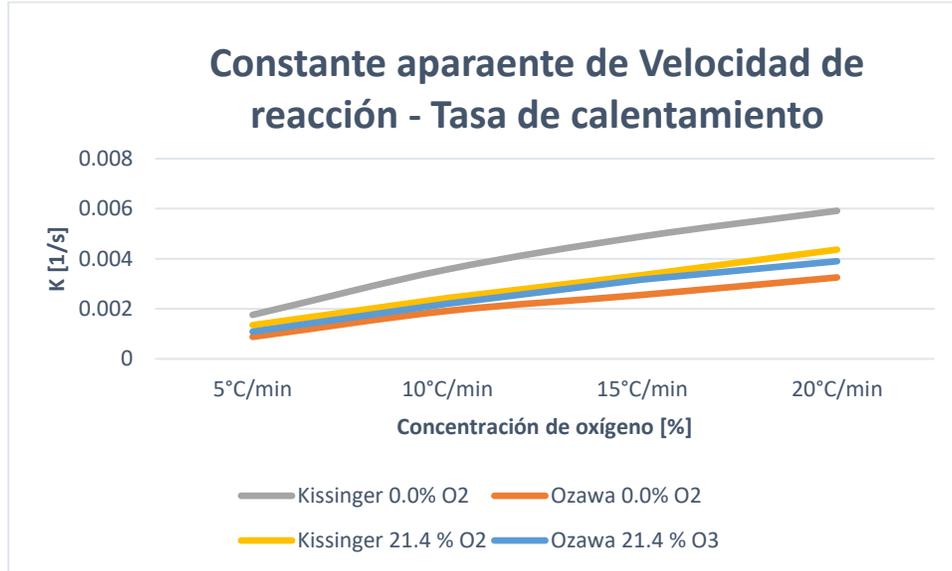
observar que su valor disminuye con el aumento de la concentración, haciendo que este parámetro incorpore el efecto del oxígeno en su magnitud calculada, dado que la ecuación de Arrhenius solo depende de T y Ea.



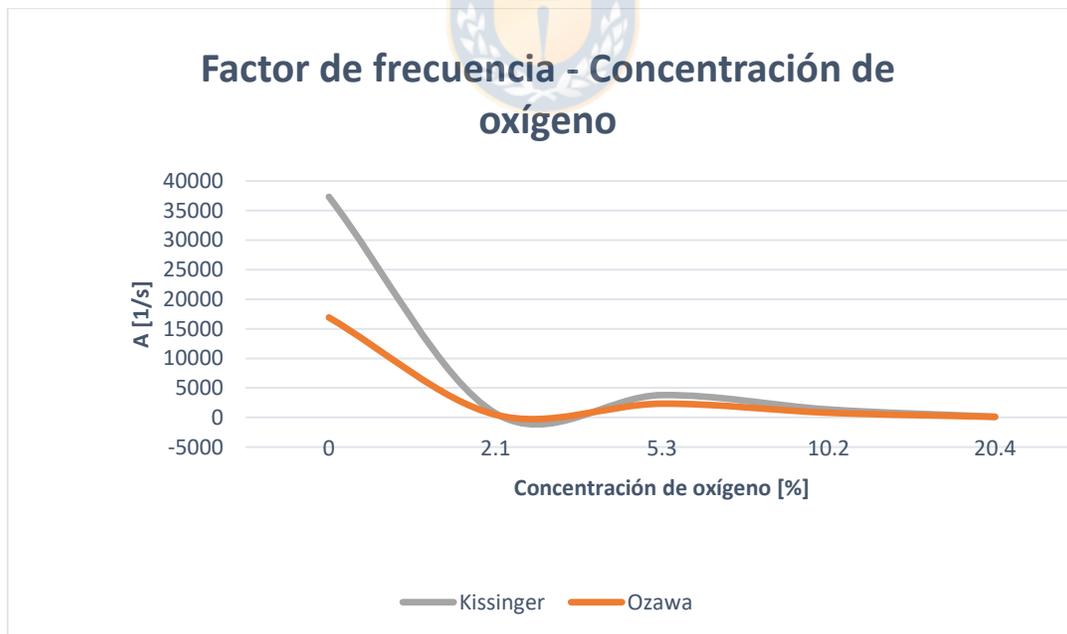
**Figura 4.28:** Velocidad de reacción, obtenidas mediante Kissinger y Ozawa, en función de la concentración de oxígeno, para una tasa de calentamiento de 5°C/min.



**Figura 4.29:** Velocidad de reacción, obtenidas mediante Kissinger y Ozawa, en función de la concentración de oxígeno, para una tasa de calentamiento de 20°C/min.



**Figura 4.30:** Velocidad de reacción, obtenidas mediante Kissinger y Ozawa, en función de la concentración de oxígeno, para una tasa de calentamiento de 5 y 20 °C/min.

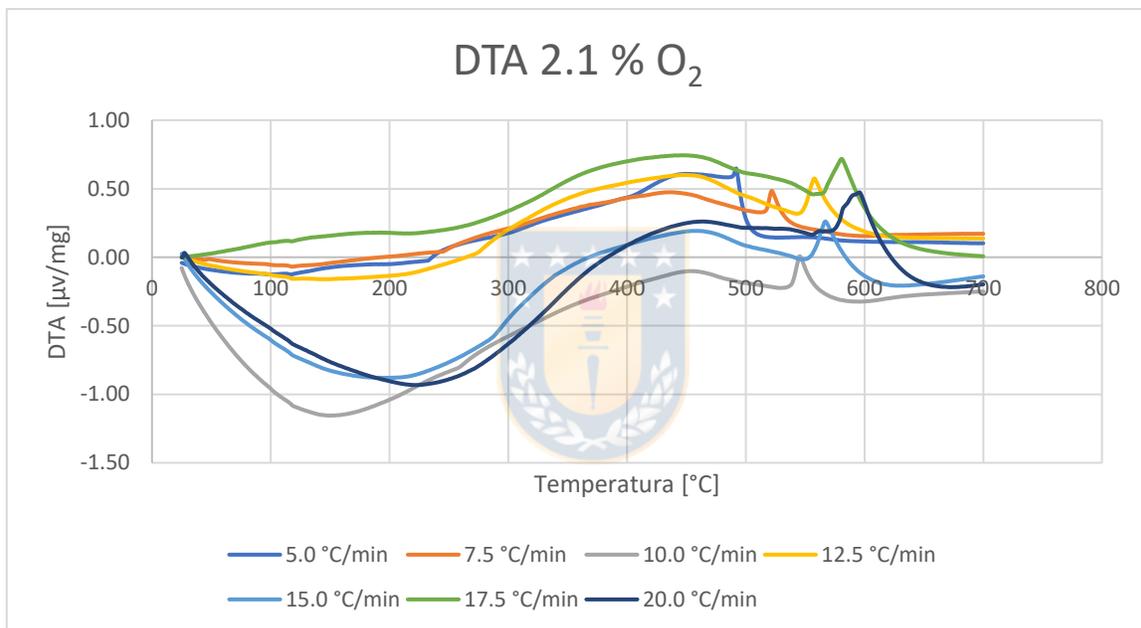


**Figura 4.31:** Factor de frecuencia, obtenidas mediante Kissinger y Ozawa, en función de la concentración de oxígeno.

#### 4.3.2.5 Análisis térmico diferencial

En cuanto al DTA generado para cada concentración de oxígeno se tiene una tendencia similar a la de los extremos, es decir la atmósfera de 2.1% de oxígeno es similar en comportamiento a la de 0.0% de oxígeno, ver figura 4.4. Mientras que, la de 10.4% de oxígeno es similar a la de 20.4% de oxígeno, ver Figura 4.15. Los resultados obtenidos se pueden observar en las figuras 4.32, 4.33 y 4.34.

##### a. Atmósfera con 2.1 % O<sub>2</sub>



**Figura 4.32:** DTA para una concentración de 2.1% de O<sub>2</sub>.

b. Atmósfera con 5.4 % O<sub>2</sub>

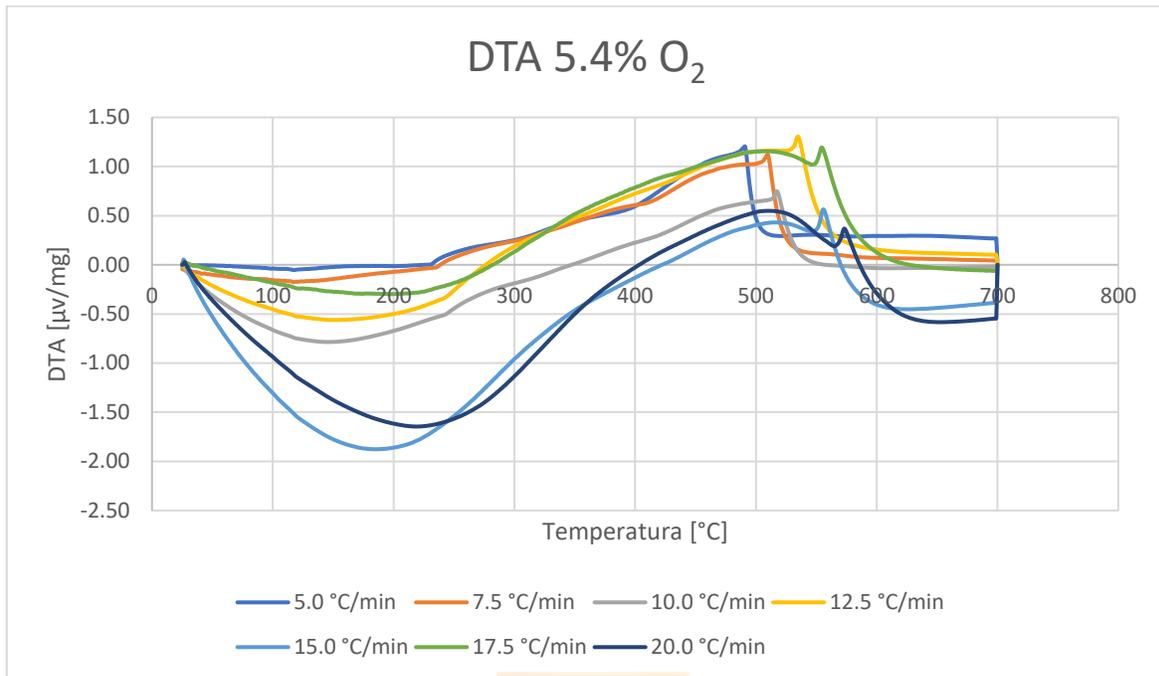


Figura 4.33: DTA para una concentración de 5.4% de O<sub>2</sub>.

c. Atmósfera con 10.2 % O<sub>2</sub>

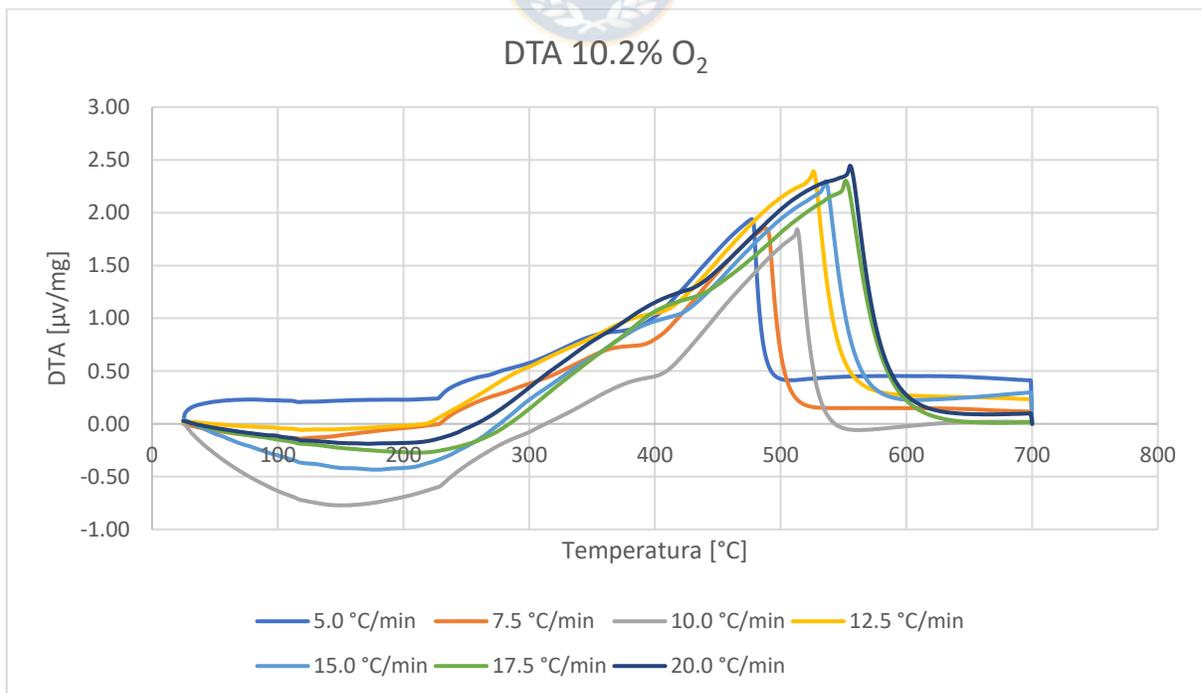


Figura 4.34: DTA para una concentración de 10.2% de O<sub>2</sub>.

#### 4.3.2.6 Mecanismo de reacción

En cuanto a los mecanismos de reacción, se desarrollaron pruebas interrumpidas para una concentración de oxígeno de 5.4% a temperaturas de 300, 400 y 500; esto debido a la cantidad de muestra que se poseía para el estudio, asumiendo que el comportamiento a una concentración de oxígeno intermedia, entre los límites de las pruebas desarrolladas, revelaría una tendencia clara de lo que ocurre.

Es evidente que el comportamiento de las pruebas con porcentaje de oxígeno intermedio entre 0 y 20.4% de oxígeno, debe ser similar a sus extremos. De los resultados obtenidos se ve la misma tendencia que en una atmósfera oxidante, sin la formación de óxidos, ni una fase metaestable de  $As_4S_3$ . Los resultados se pueden observar en la Tabla 4-XX.

**Tabla 4-XX:** Resumen análisis para una concentración de 5.4% de  $O_2$ .

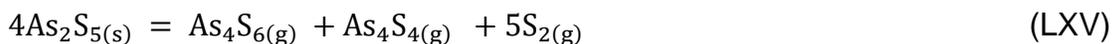
<b>T</b> <b>[°C]</b>	<b>SEM-EDS</b> <b>% As</b>	<b>SEM-EDS</b> <b>% S</b>	<b>Teórico</b> <b>% As</b>	<b>Teórico</b> <b>% S</b>	<b>Fase</b>
<b>25</b>	50.73	49.27	48.31	51.69	$As_2S_5$
<b>300</b>	50.89	49.11	48.31	51.69	$As_2S_5$
<b>400</b>	59.76	40.24	60.90	39.09	$As_2S_3$
<b>500</b>	61.61	38.39	60.90	39.09	$As_2S_3$

Por tanto, se propone el mismo mecanismo de reacción para las atmósferas oxidantes, es decir, la reacción del  $As_2S_5$  según:

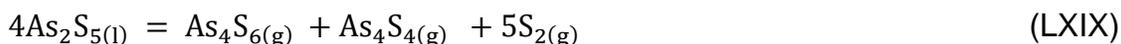


#### 4.4 Mecanismo de Control

El mecanismo global de reacción planteado para la descomposición térmica de  $As_2S_5$  es el siguiente:



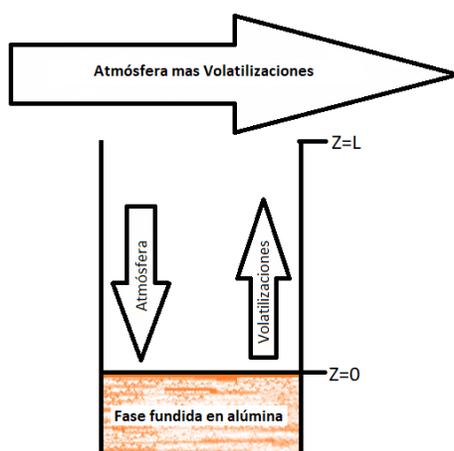
Mediante inspección visual se verificó que a los 250 °C la muestra se encuentra fundida. Además, solo hay una pérdida de masa del 4% para una tasa de calentamiento de 5 °C/min, y de 1% para una tasa de calentamiento de 20 °C/min; por tanto, es posible representar la descomposición térmica de  $As_2S_5$ , de la siguiente forma:



De manera análoga para la oxidación el mecanismo se puede representar por:



La Figura 4.35 ilustra esquemáticamente el procedimiento experimental para ambas atmósferas -neutra y oxidante-, en la cual la fase fundida se encuentra en  $Z=0$  y las especies volatilizadas son arrastradas a través del crisol desde la interfase reaccional hacia la atmósfera en  $Z=L$ .



**Figura 4.35:** Esquema de fase fundida en crisol.

#### 4.4.1 Control por transferencia de masa

Si definimos la siguiente reacción estándar:



De manera general, para ambas atmósferas, el flujo de moles  $-N_{BZ}$  que volatiliza de una especie B desde una superficie de área S a lo largo de la dirección Z, se define como la variación de moles de la especie B en el tiempo t, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$N_{BZ} = \frac{1}{S} * \frac{dN_B}{dt} \quad (71)$$

Para representar la ecuación anterior en términos de pérdida de masa -m-, se divide por el peso molecular  $-MW_B$  de la especie B, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$N_{BZ} = \frac{1}{S * MW_B} * \frac{dm}{dt} \quad (72)$$

Luego, para calcular el flujo de moles de A que reaccionan en  $Z=0$ , se emplea la ecuación de Fick, con  $C = \text{concentración de A}$ ;  $D_{AZ} = \text{Coeficiente de difusión}$ ;  $y_A = \text{Fracción molar de la especie A}$ ; y  $N_i = \text{Difusión de la especies } i$ :

$$N_{AZ} = -C * D_{AZ} \frac{dy_A}{dZ} + y_A(N_{AZ} + N_{CZ} + N_{DZ} + N_{EZ}) \quad (73)$$

Considerando que  $N_{CZ} = -cN_{AZ}$ ,  $N_{DZ} = -dN_{AZ}$  y  $N_{EZ} = -eN_{AZ}$ , se obtiene:

$$N_{AZ} = -C * D_{AZ} \frac{dy_A}{dZ} + y_A N_{AZ} (1 - c - d - e) \quad (74)$$

Reordenando:

$$N_{AZ} - y_A N_{AZ} (1 - c - d - e) = -C * D_{AZ} \frac{dy_A}{dZ} \quad (75)$$

$$N_{AZ} (1 - y_A (1 - c - d - e)) = -C * D_{AZ} \frac{dy_A}{dZ} \quad (76)$$

Definiendo  $1 - c - d - e = \phi$ , y multiplicando por  $\frac{\phi}{\phi} = 1$ , y reordenado se tiene:

$$N_{AZ}dZ = \frac{C * D_{AZ}}{\phi} * \frac{-\phi dy_A}{(1 - y_A \phi)} \quad (77)$$

Luego, asumiendo que la reacción de las especies A y B es instantánea, se tiene que  $y_{AZ} = 0$ ; se debe integrar para Z entre 0 y L, y  $y_A$  entre 0 y  $y_{AL}$ :

$$\int_0^L N_{AZ}dZ = \frac{C * D_{AZ}}{\phi} * \int_0^{y_{AL}} \frac{-\phi dy_A}{(1 - y_A \phi)} \quad (78)$$

Obteniéndose:

$$N_{AZ} * (L - 0) = \frac{C * D_{AZ}}{\phi} * \ln \left( \frac{1 - y_{AL} \phi}{1 - 0} \right) \quad (79)$$

$$N_{AZ} = \frac{C * D_{AZ}}{L \phi} * \ln (1 - y_{AL} \phi) \quad (80)$$

Finalmente, por estequiometria:

$$N_{BZ} = \frac{1}{S * MW_B} * \frac{dm_B}{dt} = b * N_{AZ} = b * \frac{C * D_{AZ}}{L \phi} * \ln (1 - y_{AL} \phi) \quad (81)$$

$$\frac{1}{S * MW_B} * \frac{dm_B}{dt} = b * \frac{C * D_{AZ}}{L \phi} * \ln (1 - y_{AL} \phi) \quad (82)$$

Reordenado:

$$\frac{dm_B}{dt} = b * S * MW_B * \ln (1 - y_{AL} \phi) * \frac{C * D_{AZ}}{L \phi} \quad (83)$$

Con  $(b * S * MW_B * \ln(1 - y_{AL} \phi))/L \phi = \delta$

$$\frac{dm_B}{dt} = \delta * C * D_{AZ} \quad (84)$$

Como las pruebas desarrolladas fueron de carácter no isotérmico, es necesario considerar  $C = y_{AL} P / RT$ , con  $P = 1 atm$ ; y que el coeficiente de difusión de la especie A en Z varía de acuerdo con  $D_{AZ} = D_0 * \exp \left[ -\frac{E_a}{RT} \right]$  para la difusión de un gas a través de sólido, donde  $D_0$  corresponde a una constante que depende del

material; sin embargo, al estar trabajando con una fase fundida y gases, se propone que el coeficiente de difusión varía de acuerdo con  $D_{AZ} = D_{Ai} \left[ \frac{T}{T_i} \right]^m$ , con  $D_{Ai}$  coeficiente de difusión a la temperatura  $T_i$ , y  $m$  el orden con que varía el coeficiente de difusión de acuerdo con la temperatura.

Reemplazando  $D_{AZ} = D_0 * \exp \left[ -\frac{Ea}{RT} \right]$  y ordenado la ecuación se tiene:

$$\frac{dm_B}{dt} = \delta * \frac{y_{AL}P}{RT} * D_0 * \exp \left[ -\frac{Ea}{RT} \right] \quad (85)$$

Asumiendo constantes los valores de  $D_{AZ0}$  y  $T_0$ , y desarrollando para  $T$ , se tiene:

$$\frac{dm_B}{dt} = \delta * \frac{y_{AL}PD_0}{RT} * \exp \left[ -\frac{Ea}{RT} \right] \quad (86)$$

Finalmente. Definiendo  $\delta * \frac{y_{AL}PD_0}{RT} = \omega = cte$ ; y aplicando logaritmo natural, resulta la ecuación de una recta  $y=mx+c$ :

$$\ln \left( \frac{dm_B}{dt} \right) = \ln(\omega) - \frac{Ea}{RT} \quad (87)$$

Al graficar  $\frac{1}{T}$  vs  $\ln \left( \frac{dm_B}{dt} \right)$ , de la pendiente se puede obtener el valor de la energía de activación. Desarrollando el valor del intercepto  $C$  para  $\omega$ , es posible obtener el valor del coeficiente  $D_0$ .

Con base en la ecuación de la recta anterior, para verificar si la descomposición térmica y oxidación de  $As_2S_5$  son controladas por transferencia de masa, la gráfica de  $\frac{1}{T}$  vs  $\ln \left( \frac{dm_B}{dt} \right)$  debe ser una línea recta.

Como se verificó visualmente que no hay sólidos presentes a 250 °C, temperatura a la cual prácticamente comienza la pérdida de masa para las cuatro curvas, se debe usar la aproximación  $D_{AZ} = D_{Ai} \left[ \frac{T}{T_i} \right]^m$ .

Obteniéndose de manera análoga al procedimiento anterior la siguiente ecuación de la recta:

$$\frac{dm_B}{dt} = \delta * \frac{y_{AL}P}{RT} * D_{Ai} \left[ \frac{T}{T_i} \right]^m \quad (88)$$

Asumiendo constantes los valores de  $D_{Ai}$ ,  $m$  y  $T_i$ , y desarrollando para T, se tiene:

$$\frac{dm_B}{dt} = \delta * \frac{y_{AL}P D_{Ai}}{RT_i^m} [T]^{m-1} \quad (90)$$

Finalmente. Definiendo  $\delta * \frac{y_{AL}P D_{Ai}}{RT_i^m} = \omega' = cte$ ; y aplicando logaritmo natural, resulta la ecuación de una recta  $y=mx+c$ , modelo que se propone para determinar el coeficiente de transferencia de masa para reacciones fluido – gas, y determinar si el control de reacción es por transferencia de masa.

$$\ln\left(\frac{dm_B}{dt}\right) = \ln(\omega') + (m - 1)\ln(T) \quad (91)$$

Al graficar  $\ln(T)$  vs  $\ln\left(\frac{dm_B}{dt}\right)$ , de la pendiente se puede obtener el valor de  $m$ . Desarrollando el valor de del intercepto C para  $\omega'$ , es posible obtener el valor del coeficiente  $D_{Ai}$ , conociendo este coeficiente para una temperatura  $T_i$ .

#### 4.4.2 Control por reacción química

Obteniendo  $\alpha$  -grado de conversión- desde la data experimental, y asumiendo que el control es por reacción química, es posible plantear la siguiente ecuación de cinética de primer orden:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k\alpha \quad (92)$$

Donde el coeficiente cinético  $k$  depende de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, obteniéndose:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = -Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad (93)$$

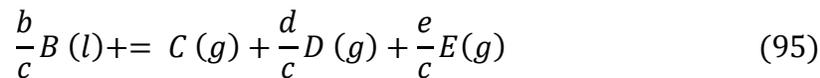
Aplicando logaritmo natural, y reordenado se obtiene la ecuación de una línea recta de la forma  $y=mx+c$ , de manera análoga, este modelo se propone para determinar si el control es por reacción química.

$$\ln\left(-\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (94)$$

Luego al graficar  $\ln\left(\frac{1}{T}\right)$  vs  $\ln\left(\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt}\right)$ , se debería obtener una recta, cuya pendiente correspondería a  $m = \frac{-E}{RT}$ , y el intercepto  $c = \ln(-A)$ .

#### 4.4.3 Descomposición térmica

Para este caso la reacción general planteada tiene la forma de:



Donde el flujo molar de C esta dado por:

$$N_{CZ} = -C * D_{CZ} \frac{dy_C}{dZ} + y_C(N_{CZ} + N_{DZ} + N_{EZ}) \quad (96)$$

Considerando que  $N_{DZ} = \frac{d}{c}N_{CZ}$ , y  $N_{EZ} = \frac{e}{c}N_{CZ}$ , se obtiene:

$$N_{CZ} = -C * D_{CZ} \frac{dy_C}{dZ} + y_C N_{CZ} \left[1 + \frac{d}{c} + \frac{e}{c}\right] \quad (97)$$

Reordenando:

$$N_{CZ} - y_C N_{CZ} \left[1 + \frac{d}{c} + \frac{e}{c}\right] = -C * D_{CZ} \frac{dy_C}{dZ} \quad (98)$$

$$N_{CZ} \left(1 - y_C \left[1 + \frac{d}{c} + \frac{e}{c}\right]\right) = -C * D_{CZ} \frac{dy_C}{dZ} \quad (99)$$

Definiendo  $1 + \frac{d}{c} + \frac{e}{c} = \phi$ , y multiplicando por  $\frac{\phi}{\phi} = 1$ , y reordenado se tiene:

$$N_{CZ} dZ = -\frac{C * D_{CZ}}{\phi} * \frac{\phi dy_C}{(1 - y_C \phi)} \quad (100)$$

Luego, asumiendo que el producto C en la superficie del líquido su fracción molar es  $y_{A0} = \frac{1}{7+N_{N_2}}$ , dado por la estequiometria del mecanismo planteado y considerando 20 mL de nitrógeno, con una densidad de 1.25 g/mol se obtiene  $1.8 \times 10^{-6}$  moles de nitrógeno por minuto, de carácter inerte para la reacción pero que inciden en el flujo

molar, lo cual se considerara como los moles de nitrógeno en la superficie del fluido, en el seno del gas -atmósfera- debido a que se encuentra muy diluido es  $y_{AL} = 0$ ; se debe integrar para Z entre 0 y L, y  $y_A$  entre 0 y  $y_{A0}$ :

$$\int_0^L N_{CZ} dZ = \frac{C * D_{AZ}}{\phi} * \int_0^{y_{A0}} \frac{\phi dy_c}{(1 - y_c \phi)} \quad (101)$$

Obteniéndose:

$$N_{CZ} * (L - 0) = \frac{C * D_{AZ}}{\phi} * -\ln \left( \frac{1 - y_{A0} \phi}{1 - 0} \right) \quad (102)$$

$$N_{AZ} = \frac{C * D_{AZ}}{L \phi} * -\ln (1 - y_{A0} \phi) \quad (103)$$

Finalmente, por estequiometria:

$$N_{BZ} = \frac{1}{S * MW_B} * \frac{dm_B}{dt} = \frac{b}{c} * N_{CZ} = \frac{b}{c} * \frac{C * D_{AZ}}{L \phi} * -\ln (1 - y_{A0} \phi) \quad (104)$$

$$\frac{1}{S * MW_B} * \frac{dm_B}{dt} = b * \frac{C * D_{AZ}}{L \phi} * -\ln (1 - y_{A0} \phi) \quad (105)$$

Reordenado:

$$\frac{dm_B}{dt} = b * S * MW_B * -\ln (1 - y_{A0} \phi) * \frac{C * D_{CZ}}{L \phi} \quad (106)$$

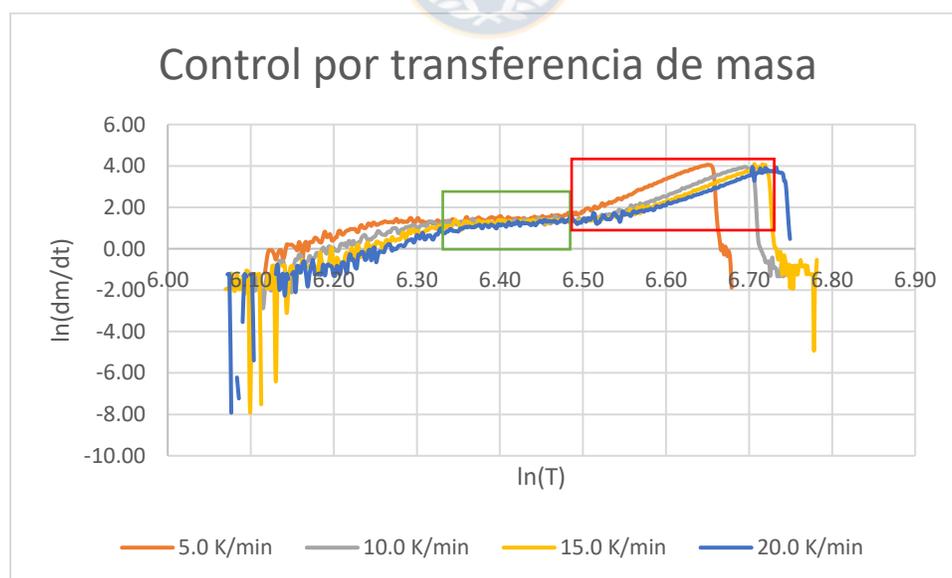
Con  $(b * S * MW_B * \ln(1 - y_{A0} \phi))/L \phi = \delta$

$$\frac{dm_B}{dt} = \delta * C * D_{CZ} \quad (107)$$

Llegando a la misma relación obtenida anteriormente, finalmente se aplican el criterio para fases gaseosas fundidas; reordenando el siguiente modelo matemático:

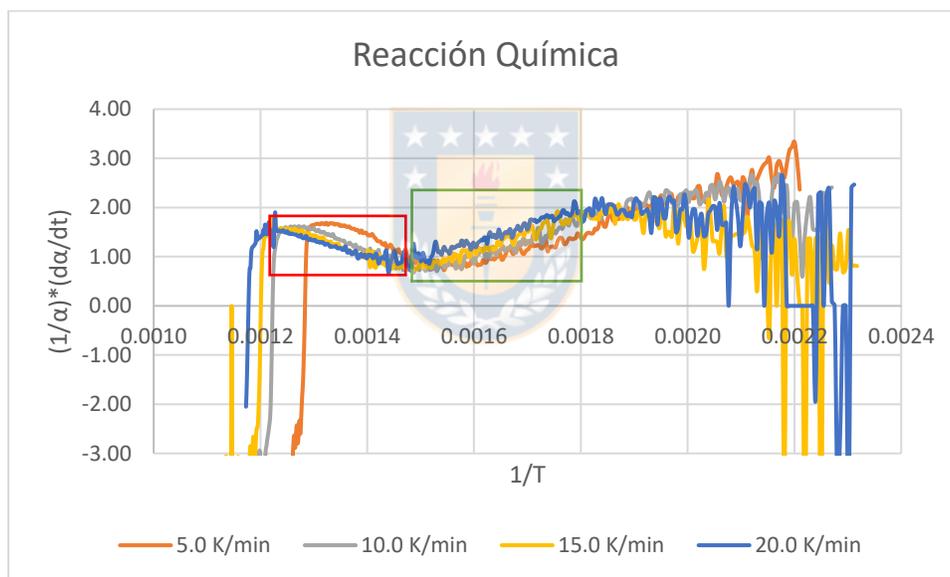
$$\ln \left( \frac{dm_B}{dt} \right) = \ln(\omega') + (m - 1) \ln(T) \quad (108)$$

Al graficar se obtiene la Figura 4.36, la cual muestra que la reacción de descomposición térmica de  $\text{As}_2\text{S}_5$  está controlada principalmente por transferencia de masa, salvo en el intervalo denotado por un recuadro verde en la Figura 4.36, donde la gráfica muestra una línea casi horizontal, lo cual indica que la variación del coeficiente de transferencia de masa permaneció constante. Este intervalo está en el rango de pérdida de masa entre 4% y 21%, para cada tasa de calentamiento, lo cual corresponde a la pérdida de peso para la formación de  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Por tanto, se concluye que entre una conversión de 0 y 4% de pérdida de masa, lo que corresponde a volatilizaciones de humedad y azufre remanente de la síntesis del sulfuro de arsénico es controlado por transferencia de masa; y, posterior a 21% hasta un 96% de pérdida, correspondería a la volatilización de sulfuro de arsénico desde la fase fundida el control es mixto. Luego se ve una caída al final de la curva en  $\ln(T) = 6.67$  y  $6.74$ , para 5 y 20 °C/min, respectivamente, la cual está asociada a una pérdida de masa del 96%, lo que se puede atribuir a que la muestra tratada fue diluida en alúmina, y probablemente la conversión a fase gas ya se había completado, dejando gases ocluidos en un lecho de alúmina, lo cual modifica su comportamiento para este análisis.

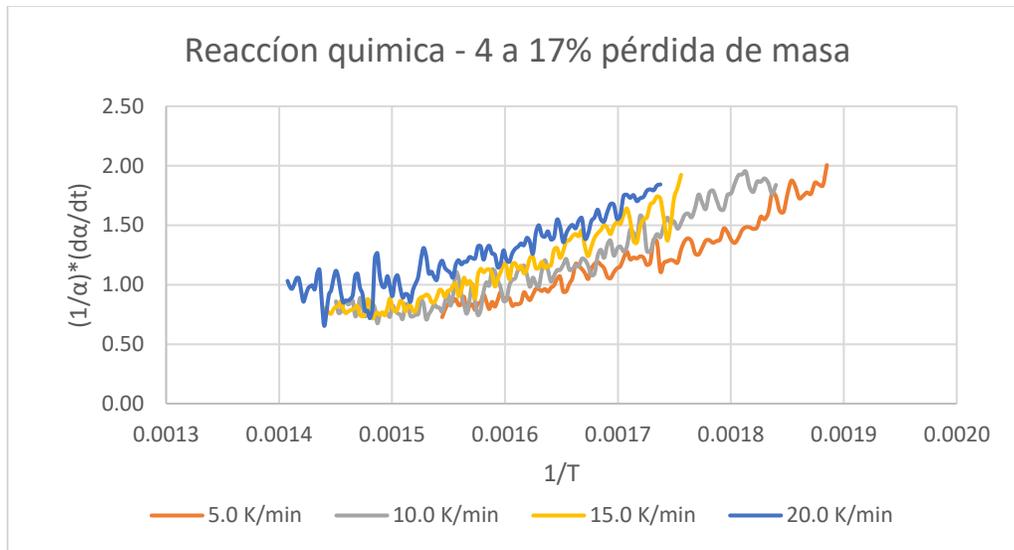


**Figura 4.36:** Control por transferencia de masa, para la descomposición térmica de  $\text{As}_2\text{S}_5$ .

Para el intervalo entre 4 y 23%, que es prácticamente paralelo al eje X, cuadro verde en la Figura 4.36, se evaluó la posibilidad de que el mecanismo de control fuera del tipo químico, lo cual se puede apreciar en la Figura 4.37. Obteniéndose que, para el intervalo de pérdida de peso entre el 4 y 23%, la gráfica de  $\frac{1}{T}$  vs  $\ln\left(\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt}\right)$ , no se ajusta a una línea recta, sin embargo, si se considera el intervalo a 4 y 17%, recuadro verde en la Figura 4.37, se puede atribuir este rango a un comportamiento de control químico, lo que puede observar de mejor manera en la Figura 4.38. De lo anterior se concluye que en este intervalo de conversión de  $As_2S_5$  a  $As_2S_3$ , el control de la reacción es por control químico; y, al final de la conversión entre 17 y 23%, hasta el final de la reacción hay un control mixto dado que en ambas gráficas se observa una línea recta, ver recuadro rojo en Figuras 4.36 y 4.37.



**Figura 4.37:** Control por reacción química para la descomposición térmica de  $As_2S_5$ .



**Figura 4.38:** Control por reacción química entre 4 y 17% de pérdida de masa, para la descomposición térmica de  $As_2S_5$ .

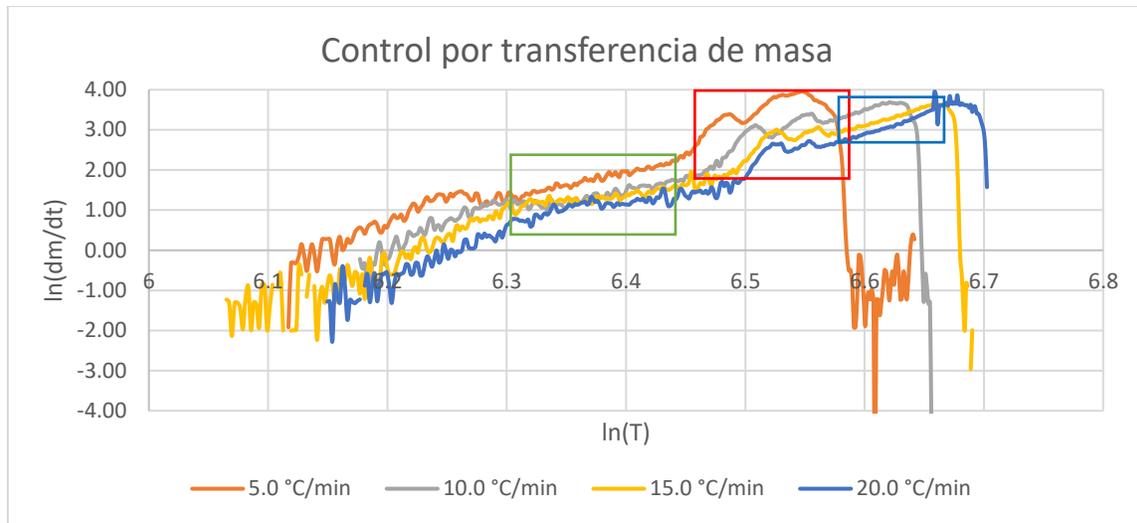
#### 4.4.4 Oxidación

Para la oxidación se procede de igual manera que el caso anterior graficando el siguiente modelo:

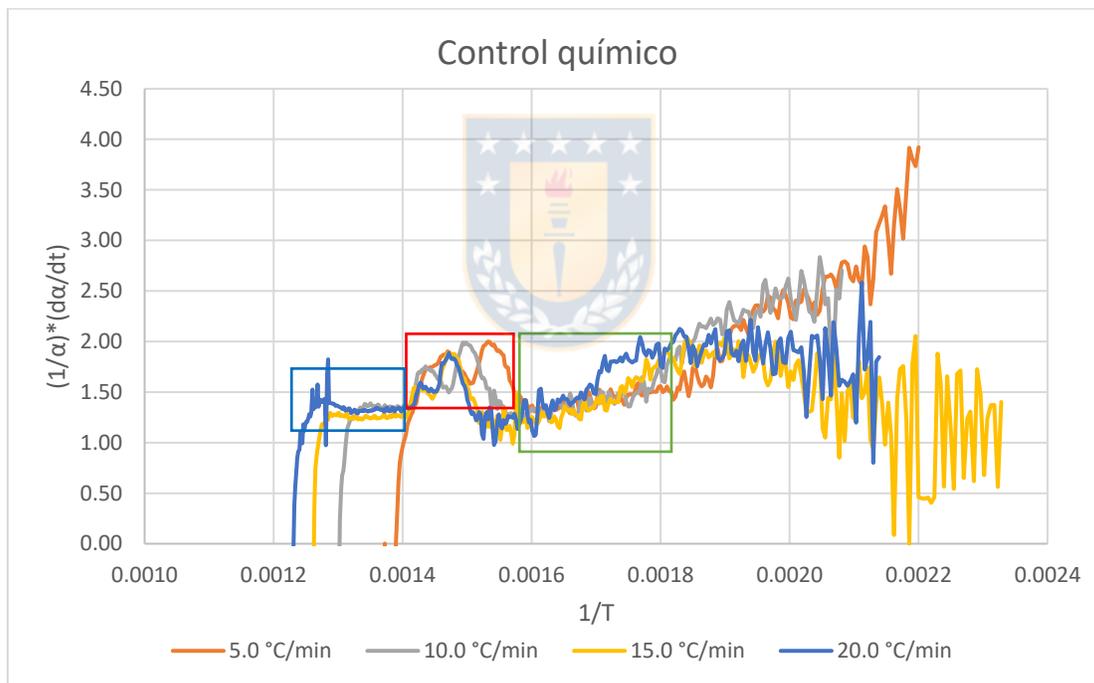
$$\ln\left(\frac{dm_B}{dt}\right) = \ln(\omega') + (m - 1)\ln(T)$$

De la pendiente se puede obtener el valor de la energía de activación. Desarrollando el valor de del intercepto C para  $\omega$ , es posible obtener el valor del coeficiente  $D_{Ai}$ , conociendo este coeficiente para una temperatura  $T_i$ .

Con base en la ecuación de la recta anterior, para verificar si la oxidación de  $As_2S_5$  es controlada por transferencia de masa, la gráfica de  $\ln(T)$  vs  $\ln\left(\frac{dm_B}{dt}\right)$  debe ser una línea recta, ver Figura 4.39. Mientras que, para verificar un control químico se debe graficar  $\frac{1}{T}$  vs  $\ln\left(\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt}\right)$ , ver Figura 4.40.



**Figura 4.39:** Control por transferencia de masa durante la oxidación de  $As_2S_5$ .



**Figura 4.40:** Control por reacción química durante la oxidación de  $As_2S_5$ .

En ambas gráficas, figuras 4.39 y 4.40, se puede observar, la misma tendencia anterior, para la formación de  $As_2S_3$ , sin embargo, no es tan notoria como en las gráficas 4.36 y 4.37, debido a la posibilidad de un control mixto en las reacciones, ver recuadro verde en figuras 4.39 y 4.40.

En cuanto al comportamiento de las reacciones se puede observar que sobre el 23% de conversión unos picos en ambas gráficas, ver recuadro rojo en figuras 4.39 y 4.40, que no se corresponde con una pérdida de masa consistente o similar para cada curva; lo que es consistente con el rango de temperatura entre 370 y 437 °C, pero no es atribuible a ninguna fase formada de acuerdo con los análisis desarrollados. Sin embargo, pueden ser ajustados a control mixto por transferencia de masa y químico, o desde otro punto de vista a un cambio de control mixto a un por transferencia de masa. Posteriormente a estos picos y temperaturas, la reacción continua con un control por transferencia de masa, debido a que en la gráfica de control químico se aprecia una línea paralela al eje X, ver cuadro azul en figuras 4.39 y 4.40, asumiendo el segmento completo como una sola etapa controlada por transferencia de masa desde 24% hasta 94%; esto debido a que sobre 94% de pérdida de masa el ruido generado en las figuras 4.39 y 4.40, se atribuyó a la difusión de la fase gaseosa en la alúmina remanente utilizada para la dilución de la muestra.

#### 4.4.5 Comportamiento de mecanismos de control

Aunque no es posible determinar con exactitud el coeficiente de transferencia de masa, si es posible asumir una temperatura y calcular dicho valor para obtener una primera estimación. Además, es posible determinar el coeficiente  $m$ , que indica la magnitud del cambio del coeficiente de transferencia de masa en función de cada tasa de calentamiento y atmósfera.

En descomposición térmica y oxidación se definieron intervalos de pérdida de masa para determinar el coeficiente de transferencia de masa, obteniéndose  $h_{m1}$ ,  $h_{m2}$  y  $h_{m3}$  presentados en las tablas 4-XXI a 4-XXIV. Para el desarrollo del modelo planteado se consideró  $L=10$  mm y constante, ver Figura 4.35, dado que la masa de sulfuro era 12.5 mg, en un lecho de 47,5 mg de alúmina, para el cálculo de la superficie  $S$  se utilizó el diámetro interno del crisol de 6,0 mm. Para el cálculo del coeficiente  $h_{m1}$  y  $h_{m2}$ , para ambas atmósferas, se utilizó el peso molecular de  $As_2S_5$ ; para el cálculo de  $h_{m3}$  se utilizó el peso molecular de  $As_2S_3$  y una temperatura de  $T_i = 250$  °C en escala absoluta.

Los resultados obtenidos para descomposición térmica del sulfuro de arsénico (V) se muestran en la Tabla 4-XXI.

**Tabla 4-XXI:** Resumen Transferencia de masa para descomposición térmica.

<b>Factor (pérdida de masa)</b>	<b>5 °C/min</b>	<b>10 °C/min</b>	<b>15 °C/min</b>	<b>20 °C/min</b>
$h_{m1}$ (0-4%) $\text{cm}^2/\text{seg}$	$6.12 \times 10^{-3}$	$3.25 \times 10^{-3}$	$2.13 \times 10^{-3}$	$1.54 \times 10^{-3}$
$m_1$ (0-4%)	10.01	9.25	12.11	10.74
$h_{m3}$ (24-96%) $\text{cm}^2/\text{seg}$	$2.07 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.22 \times 10^{-4}$	$1.71 \times 10^{-4}$
$m_3$ (24-96%)	15.01	14.80	14.55	13.08

De manera análoga para la oxidación los coeficientes obtenidos son presentados en la Tabla 4-XXII, para  $T_i = 250^\circ\text{C}$ .

**Tabla 4-XXII:** Resumen Transferencia de masa para oxidación.

<b>Factor (pérdida de masa)</b>	<b>5 °C/min</b>	<b>10 °C/min</b>	<b>15 °C/min</b>	<b>20 °C/min</b>
$h_{m1}$ (0-4-%) $\text{cm}^2/\text{seg}$	$7.67 \times 10^{-3}$	$3.79 \times 10^{-3}$	$2.65 \times 10^{-3}$	$1.71 \times 10^{-3}$
$m_1$ (0-4-%)	12.53	13.07	10.72	11.49
$h_{m2}$ (5-23%) $\text{cm}^2/\text{seg}$	$4.76 \times 10^{-3}$	$2.45 \times 10^{-3}$	$2.70 \times 10^{-3}$	$2.21 \times 10^{-3}$
$m_2$ (5-23%)	5.78	7.52	6.02	5.94
$h_{m3}$ (24-94%) $\text{cm}^2/\text{seg}$	$9.37 \times 10^{-4}$	$5.95 \times 10^{-3}$	$3.87 \times 10^{-3}$	$1.38 \times 10^{-3}$
$m_3$ (24-94%)	15.22	5.60	5.89	8.25

Para el control por reacción química, solo es posible comparar la energía de activación, la cual debe ser similar para las cuatro curvas estudiadas. Además, se puede obtener el valor del factor de frecuencia A, y obtener el valor de la constante cinética para cada segmento estudiado. Los resultados se muestran en las tablas 4-XXIII y 4-XXIV.

**Tabla 4-XXIII:** Resumen control químico para descomposición térmica.

Factor (pérdida de masa)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
Ea <sub>1</sub> (4-17%) kJ/mol	-36.39	-27.76	-31.05	-27.38
K <sub>1</sub> (4-17%) 1/seg	4.28x10 <sup>-3</sup>	5.90 x10 <sup>-2</sup>	1.25 x10 <sup>-3</sup>	5.39 x10 <sup>-2</sup>
A <sub>1</sub> (4-17%)	1847.34	332.42	508.26	272.90
Ea <sub>2</sub> (24-96%) kJ/mol	25.21	25.43	26.10	22.41
K <sub>2</sub> (24-96%) 1/seg	3.05x10 <sup>-3</sup>	2.90x10 <sup>-3</sup>	2.49x10 <sup>-3</sup>	5.81x10 <sup>-3</sup>
A <sub>2</sub> (24-96%)	0.019	0.022	0.021	0.051

**Tabla 4-XXIV:** Resumen control químico para oxidación.

Factor (pérdida de masa)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
Ea <sub>1</sub> (4-23%) kJ/mol	-22.00	-21.97	-20.79	-20.23
K <sub>1</sub> (4-23%) 1/seg	6.38x10 <sup>-3</sup>	4.28x10 <sup>-3</sup>	4.28x10 <sup>-3</sup>	4.28x10 <sup>-3</sup>
A <sub>1</sub> (4-23%)	21.68	18.59	16.08	12.55

#### 4.4.6 Correlación mecanismo de control

Para la descomposición térmica se tiene una primera descomposición entre 204 y 453 °C, volatilización en paralelo de azufre remanente de la síntesis en la muestra, junto con la transformación de As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> en As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> liberando azufre elemental. Lo cual está controlado inicialmente por transferencia de masa, para el azufre; seguido por control de reacción química para la formación de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, cuya reacción es de carácter exotérmica de acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 4-XXIII.

La segunda descomposición ocurre entre 453 y 576 °C, conformación de una fase fundida de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y As<sub>3</sub>S<sub>4</sub> metaestable, este último formado a partir de la descomposición de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (l) liberando azufre, siendo controladas por transferencia de masa y control por reacción química.

Para la oxidación, en cambio, de acuerdo con los resultados obtenidos, se dividió en tres etapas, la primera de reacciones en paralelo, entre los 213 y 330 °C, que correspondería a la volatilización de  $S_{2(g)}$  para su posterior oxidación y la descomposición de  $As_2S_5$  a  $As_2S_3$ , cuyo control es mixto transferencia de masa/químico. De igual manera la descomposición del sulfuro es de carácter exotérmico, de acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 4-XXIV. Posteriormente toda la reacción es controlada por transferencia de masa, hasta completar la reacción planteada como mecanismo de reacción.



## CAPITULO V. CONCLUSIONES

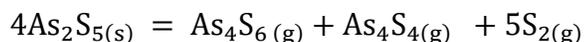
Se determinó la energía de activación aparente mediante los métodos de Kissinger y Ozawa para diferentes composiciones de atmósfera gaseosa (% de oxígeno) y se obtuvo la constante de velocidad cinética, junto con sus parámetros. Las energías de activación aparente obtenidas mediante estos métodos fueron presentadas en la Tabla XIX, la cual se presenta nuevamente a continuación.

Tabla XIX: Resumen energía de Activación.

% O <sub>2</sub>	Kissinger	Ozawa
	[kJ/mol]	[kJ/mol]
<b>0</b>	108.63	108.78
<b>2.1</b>	83.05	83.43
<b>5.3</b>	92.01	92.98
<b>10.2</b>	84.10	84.52
<b>20.4</b>	68.09	68.77

Se verificó el desplazamiento de las reacciones a temperaturas más altas, a medida que aumenta la tasa de calentamiento. Además, se identificó una tendencia de las curvas de fracción convertida a agruparse de acuerdo con la tasa de calentamiento, independientes de la concentración de oxígeno, lo cual hace concluir que el comportamiento de las partículas de As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> es similar a diferentes concentraciones de oxígeno, lo que posteriormente se verificó mediante SEM-EDS y gráficas de constante de velocidad aparente en función de la concentración de oxígeno y tasas de calentamiento, concluyendo que la variable que mayor peso tiene para la descomposición u oxidación de sulfuro de arsénico (V) es la temperatura.

Se apreció claramente la tendencia de los sulfuros a descomponerse a una fase estable, liberando azufre, al aumentar la temperatura. Para el caso particular de As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, este se descompone a As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (s, l) hasta su conversión completa a la fase gas como As<sub>2</sub>S<sub>3(g)</sub> -As<sub>4</sub>S<sub>6(g)</sub>-, con la formación de una fase metaestable de As<sub>3</sub>S<sub>4(l)</sub> bajo una atmósfera inerte, de donde la reacción más probable sería:



Hay que destacar que esta fase metaestable no ha sido reportada en la literatura como parte de los mecanismos de descomposición u oxidación de ningún sulfuros de arsénico.

Para el caso de atmósferas oxidantes, el análisis mediante SEM-EDS no detectó fases oxidadas de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_5$ , lo cual es debido a la rápida volatilización  $\text{As}_2\text{S}_3$  a la fase gas, ya sea como óxido de manera directa, o mediante su volatilización como sulfuro y su posterior oxidación a  $\text{As}_2\text{O}_3$  - $\text{As}_4\text{O}_6$ - en el seno del gas. Para la oxidación, se determinó que el sulfuro de arsénico sigue el mismo mecanismo de descomposición térmica, sin la formación de una fase metaestable, y como producto final  $\text{As}_4\text{O}_6$  y  $\text{SO}_2$  en la fase gaseosa, obteniéndose el siguiente mecanismo:



Además, se determinó que ambos mecanismos de reacción propuestos son controlados por transferencia de masa y control químico. Para la descomposición térmica se tienen un control inicial por transferencia de masa para la volatilización de azufre, pasando a uno por control químico durante la conversión de  $\text{As}_2\text{S}_5$  a  $\text{As}_2\text{S}_3$  entre los 204 y 453 °C, en el rango comprendido entre los 453 y 576 °C se tiene un control mixto, donde ocurre la completa volatilización de la muestra estudiada. Para la oxidación, en cambio, de acuerdo con los resultados obtenidos, se tiene para la conversión de  $\text{As}_2\text{S}_5$  a  $\text{As}_2\text{S}_3$  entre 213 y 330 °C, un control mixto transferencia de masa/químico; posteriormente toda la reacción es controlada por transferencia de masa, hasta completar la reacción planteada como mecanismo de reacción.

## REFERENCIAS

1. A. Landsberg, J. E. Mauser and J. L. Henry. Behavior of arsenic in a static bed during roasting of copper smelter feed. U.S.B.M. Report of Investigations 4-8493, pp. 1-18. U.S. Dept of the Interior (1980).
2. A.C. Secco, G.A. Riveros and A.A. Luraschi, "Thermal decomposition of enargite and phase relations in the system copper-arsenic-sulfur", Copper 87, Pyrometallurgy of Copper, (C. Diaz, C. Landolt, and A. Luraschi, Eds.), Santiago, Chile: Universidad de Chile, vol. 4, (1988), pp. 225–238.
3. A.S. Pashmkin, A.D. Molodyk, V.I. Belousov, S.S. Stelrchenko and V.A. Fedorov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 10 (1974) 1600. [*Inorg~Mater.* 10 (1974) 1379].
4. Allen, P. W., & Sutton, L. E. (1950). Tables of interatomic distances and molecular configurations obtained by electron diffraction in the gas phase. *Acta Crystallographica*, 3(1), 46–72. doi:10.1107/s0365110x50000100
5. Aracena Caipa, Álvaro Gonzalo (2012). Mecanismo y cinética de oxidación de enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) y estibina ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) a altas temperaturas. Tesis doctoral, Universidad de Concepción. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
6. Aracena, A., Ruiz, M. C., and Padilla, R. (2010), "Oxidación de enargita en atmósferas de nitrógeno-oxígeno a temperaturas altas." IBEROMET XI, X CONAMET/SAM, 2 al 5 de noviembre de 2010, Viña del Mar, Chile.
7. Augis, J. A., & Bennett, J. E. (1978). Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of the Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis*, 13(2), 283–292. doi:10.1007/bf01912301.

8. B.A. Strathdee and L.M. Pidgeon, "Thermal Decomposition and Vapor-Pressure Measurements on Arsenopyrite and an Arsenic Ore" ,*Trans. Can. Inst. Min. Metall.*, 64, 506–510 (1961).
9. Baláz, P., & Balassaová, M. (1994). Thermal decomposition of mechanically activated arsenopyrite. *Journal of Thermal Analysis*, 41(5), 1101–1107. doi:10.1007/bf02547199
10. Barnes, P. (1980). *Comprehensive chemical kinetics*, Vol. 22. Reactions in the solid state: Edited by C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, 1980.
11. Behrens, R. G., & Rosenblatt, G. M. (1972). Vapor pressure and thermodynamics of octahedral arsenic trioxide (arsenolite). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 4(2), 175–190. doi:10.1016/0021-9614(72)90055-9
12. Berg, L. G., & Shlyapkina, E. N. (1975). Characteristic features of sulphide mineral DTA. *Journal of Thermal Analysis*, 8(3), 417–426. doi:10.1007/bf01910120
13. Berkes, J. S., Ing, S. W., & Hillegas, W. J. (1971). Photodecomposition of Amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$  and  $\text{As}_2\text{S}_3$ . *Journal of Applied Physics*, 42(12), 4908–4916. doi:10.1063/1.1659873.
14. BOERSMA, S. L. (1955). A Theory of Differential Thermal Analysis and New Methods of Measurement and Interpretation. *Journal of the American Ceramic Society*, 38(8), 281–284. doi:10.1111/j.1151-2916.1955.tb14945.x
15. Borchardt, H. J., & Daniels, F. (1957). The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, 79(1), 41–46. doi:10.1021/ja01558a009.
16. Boyabat, N., Özer, A. K., Bayrakçeken, S., & Gülaboğlu, M. Ş. (2004). Thermal decomposition of pyrite in the nitrogen atmosphere. *Fuel Processing Technology*, 85(2-3), 179–188. doi:10.1016/s0378-3820(03)00196-6.

17. Boyanov, Boyan. (2002). DTA and TGA study of MeSo<sub>4</sub> (Me = Fe, Co, Ni) dissociation in the presence of coke. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B : Metallurgy*. 38. DOI:10.2298/JMMB0202103B.
18. Brown, M. E. (1988). *Introduction to Thermal Analysis*. doi:10.1007/978-94-009-1219-9
19. C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin. J. Sangster, P. Spencer and M-A. Van Ende, *FactSage Thermochemical Software and Databases - 2010 - 2016*, Calphad, vol. 54, pp 35-53, 2016 [www.factsage.com](http://www.factsage.com)
20. Carberry, J.J. (1980), *Ingeniería de las Reacciones Químicas y Catalíticas*, Géminis, Bs. As.
21. Carroll, B., & Manche, E. P. (1972). Kinetic analysis of chemical reactions for non-isothermal procedures. *Thermochimica Acta*, 3(6), 449–459. doi:10.1016/0040-6031(72)85004-4.
22. Castro, K.; Balladares, E.; Jerez, O.; Pérez-Tello, M.; Aracena, Á. (2022), Behavior of As/As<sub>x</sub>S<sub>y</sub> in Neutral and Oxidizing Atmospheres at High Temperatures - An Overview. *Metals* 2022, 12, 457. <https://doi.org/10.3390/met12030457>
23. CERAMIC ABSTRACTS. (1954). *Journal of the American Ceramic Society*, 37(4), 61–82. doi:10.1111/j.1151-2916.1954.tb14015.x
24. Chakraborti, N., & Lynch, D. C. (1983). Thermodynamics of roasting arsenopyrite. *Metallurgical Transactions B*, 14(2), 239–251. doi:10.1007/bf02661020
25. Clark, L. A. (1960). The Fe-As-S system--Phase relations and applications. *Economic Geology*, 55(7), 1345–1381. doi:10.2113/gsecongeo.55.7.1345
26. Clement Duval. Translated from the French by Ralph E. Oesper. Elsevier, New York, ed. 2, 1963.

27. Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *The Analyst*, 88(1053), 906. doi:10.1039/an9638800906
28. Coombs, P. G., & Munir, Z. A. (1989). The mechanism of oxidation of ferrous sulfide (FeS) powders in the range of 648 to 923 K. *Metallurgical Transactions B*, 20(5), 661–670. doi:10.1007/bf02655922
29. D.C. Lynch: *Metall. Trans. B*, 1982, vol. 13B, pp. 285-88.
30. Dabbs, D. M., & Lynch, D. C. (1983). Reevaluation of the activity of arsenic in molten copper. *Metallurgical Transactions B*, 14(3), 502–504. doi:10.1007/bf02654373.
31. Den Broeck, K. V., Helsen, L., Vandecasteele, C., & den Bulck, E. V. (1997). Determination and Characterisation of Copper, Chromium and Arsenic in Chromated Copper Arsenate (CCA) Treated Wood and Its Pyrolysis Residues by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *The Analyst*, 122(7), 695–700. doi:10.1039/a701702b
32. Devia, M., Wilkomirsky, I., & Parra, R. (2012). Roasting kinetics of high-arsenic copper concentrates: a review. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 29(2), 121–128. doi:10.1007/bf03402403.
33. Dkvist, G., and Holmstrom, A., 1983, "Roasting of complex concentrates with high arsenic content," *Advances in Sulfide Smelting*, H.Y. Sohn and D.B. George, eds., AIME Meeting, Vol. 2, pp. 451-472, San Francisco.
34. Doyle, C. D. (1961). Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(15), 285–292. doi:10.1002/app.1961.070051506
35. Dunn, J. G. (1997). The oxidation of sulphide minerals. *Thermochimica Acta*, 300(1-2), 127–139. doi:10.1016/s0040-6031(96)03132-2
36. Duque-Tobón, S., & Carrero-Mantilla, J. I. (2008). Una implementación abierta y generalizada del método predictivo de Soave-Redlich-Kwong para el cálculo de la constante de la ley de Henry.

37. Edward Martinez (1961); The effect of particle size on the thermal properties of serpentine minerals. *American Mineralogist* ; 46 (7-8): 901–912
38. Elder, J. P. (1985) *J. Thermal Anal.*, 30, 657; (1984) *Analytical Calorimetry*, Vol. 5, (eds. P. S. Gill and J. F. Johnson) Plenum, New York, p. 255.
39. F. W. Wilburn, J. R. Hesford, and J. R. Flower. *Anal. Chem.*, 1968, 40.
40. F.M. Faure, M.J. Mitchell and R.W. Bartlett, *High Temp. SCL* 5 (1973) 128.
41. Fan Yuanhua. (1997). Tesis magister. Cinética y Mecanismos de Vaporización de Sulfuros de Arsénicos desde concentrados de cobre. Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
42. Filippou, D., St-Germain, P., & Grammatikopoulos, T. (2007). RECOVERY OF METAL VALUES FROM COPPER—ARSENIC MINERALS AND OTHER RELATED RESOURCES. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 28(4), 247–298. doi:10.1080/08827500601013009
43. Flynn, J. H. and Wall, L. A. (1966) *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 70A, 487.
44. Freeman, E. S., & Carroll, B. (1958). The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics: The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate. *The Journal of Physical Chemistry*, 62(4), 394–397. doi:10.1021/j150562a003.
45. Gokcen, N. A. (1989). The As (Arsenic) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10(1), 11–22. doi:10.1007/bf02882166
46. Haines, P. J. (1995). *Thermal Methods of Analysis*. doi:10.1007/978-94-011-1324-3
47. Hammam, M., & Santiago, J. J. (1986). Evidence for As<sub>4</sub>S<sub>6</sub> molecule as a structural model for amorphous arsenic sulfide from mass spectrometric analysis. *Solid State Communications*, 59(11), 725–727. doi:10.1016/0038-1098(86)90705-2

48. Handbook of Chemistry and Physics, Robert C. Weast, Ed., CRC Press, 1974, p. D45– D62
49. Handbook of Thermal Analysis (1999, 0471983632, T. Hatakeyama, Liu Zhenhai)
50. Helsen, L., & Van den Bulck, E. (2005). Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. *Environmental Pollution*, 134(2), 301–314. doi:10.1016/j.envpol.2004.07.025
51. Helsen, L., Van den Bulck, E., Van Bael, M. K., Vanhoyland, G., & Mullens, J. (2004). Thermal behaviour of arsenic oxides ( $\text{As}_2\text{O}_5$  and  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) and the influence of reducing agents (glucose and activated carbon). *Thermochimica Acta*, 414(2), 145–153. doi:10.1016/j.tca.2003.12.016
52. Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S., & Hansen, J. P. (2006). Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32(3), 295–314. doi:10.1016/j.pecs.2005.11.004.
53. I. Mihajlović, N. Štrbac, Ž. Živković, I. Ilić. Kinetics and mechanism of  $\text{As}_2\text{S}_2$  oxidation. *Journal of the Serbian chemical society*, 70 (6) (2005), pp. 869-877.
54. Ichihara, S., in *Society of Calorimetry and Thermal Analysis of Japan (Ed.), Thermal Analysis Fundamentals and Applications*, 3rd edn. Tokyo, Realize, 1994, p.40.
55. Iliyas, A., Hawboldt, K., & Khan, F. (2010). Advanced kinetics for calorimetric techniques and thermal stability screening of sulfide minerals. *Thermochimica Acta*, 501(1-2), 35–45. doi:10.1016/j.tca.2009.12.020.
56. Izquierdo Torres, J. F (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. Barcelona: Universidad Barcelona
57. J. Martínez. (2007). Influencia de variables experimentales seleccionadas en la descomposición térmica de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

58. J. Vinals, A. Roca, O. Benevente, M.C. Hernandez, O. Herreros, In: Palfy, P., Vircikova, E. (Eds.), Proceedings of the V International Conference Metallurgy, Refractories and Environment. May 13–16, Kosice, Stara Lesna, Slovakia, 2002, p.481.
59. Janai, M., Rudman, P. S., & Mandelbaum, A. (1978). Mass spectrometric analysis of arsenic trisulfide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 27(1), 67–73. doi:10.1016/0022-3093(78)90037-6
60. Johnson, G. K., Papatheodorou, G. N., & Johnson, C. E. (1980). The enthalpies of formation and high-temperature thermodynamic functions of As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> and As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 12(6), 545–557. doi:10.1016/0021-9614(80)90184-6.
61. Jonker, W. P. A. (1909). Untersuchungen über das System: Schwefel und Arsen. *Zeitschrift Für Anorganische Chemie*, 62(1), 89–107. doi:10.1002/zaac.19090620112
62. K. C. Mills: *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, Butterworth, London, 1974.
63. K.H. Lau: SRI International, Menlo Park, CA, unpublished research, 1982.
64. Kanari, Ndue & Menad, Nour-Eddine & Ostrosi, Etleva & Shallari, Seit & Diot, Frédéric & Allain, Eric & Yvon, Jacques. (2018). Thermal Behavior of Hydrated Iron Sulfate in Various Atmospheres. *Metals*. 8. Doi:10.3390/met8121084.
65. Khalafalla, S. E., Evans, J. W., Koo, C.-H., Sohn, H. Y., Turkdogan, E. T., Cutler, I. B., & Pitt, C. H. (1979). Pyrometallurgical Processes. *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, 245–428. doi:10.1007/978-1-4684-9117-3\_5
66. Kinetics and mechanism of arsenic sulfides oxidation December 2008. *Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy* 45(1) DOI: 10.2298/JMMB0901059S

67. Kissinger, H. E. (1956). Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217. doi:10.6028/jres.057.026.
68. Kissinger, H. E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702–1706. doi:10.1021/ac60131a045
69. Kravchenko, E. A., Timofeeva, N. V., & Vinogradova, G. Z. (1980). Crystal modifications of arsenic and antimony sulphides appearing at high pressure and temperature. *Journal of Molecular Structure*, 58, 253–262. doi:10.1016/0022-2860(80)85027-7
70. Langer, A. M. and Kerr, P. F., DuPont Thermogram 3, No. 1, pp. 1 (1966).
71. Lattanzi, P., Da Pelo, S., Musu, E., Atzei, D., Elsener, B., Fantauzzi, M., & Rossi, A. (2008). Enargite oxidation: A review. *Earth-Science Reviews*, 86(1-4), 62–88. doi:10.1016/j.earscirev.2007.07.006
72. Levenspiel, O. (2004). *ingeniería de las reacciones químicas* (3a. ed.). México: Limusa Wiley.
73. Lu, C.-S., & Donohue, J. (1944). An Electron Diffraction Investigation of Sulfur Nitride, Arsenic Disulfide (Realgar), Arsenic Trisulfide (Orpiment) and Sulfur. *Journal of the American Chemical Society*, 66(5), 818–827. doi:10.1021/ja01233a049
74. Lynch, D. C. (1980). Activity of arsenic in copper. *Metallurgical Transactions B*, 11(4), 623–629. doi:10.1007/bf02670142
75. Mária Földvári. (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. ISBN 978-963-671-288-4.
76. María M. Romero-Ramírez (2004). Expresiones analíticas de los modelos cinéticos para la reducción a temperatura programada en la ecuación generalizada de Kissinger. Recuperado de: <http://revista.ismm.edu.cu/index.php/revistamg/article/view/147>

77. Masset, Patrick & Poinso, JY & C Poignet, J. (2006). TG/DTA/MS study of the thermal decomposition of  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry - J THERM ANAL CALORIM.* 83. 457-462. Doi:10.1007/s10973-005-7267-6.
78. Mihajlovic, I., Strbac, N., Zivkovic, Z., Kovacevic, R., & Stehernik, M. (2007). A potential method for arsenic removal from copper concentrates. *Minerals Engineering*, 20(1), 26–33. doi:10.1016/j.mineng.2006.04.006
79. Mikhail, S. A., & Webster, A. H. (2003). Thermal Analysis in Metallurgy. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, 657–775. doi:10.1016/s1573-4374(03)80017-1.
80. Munir, Z. A., Street, G. B., & Winters, H. F. (1971). Mass-Spectrometric and Vapor Pressure Studies on the Sublimation of Realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ). *The Journal of Chemical Physics*, 55(9), 4520–4527. doi:10.1063/1.1676784.
81. Nakazaw, S., Yazawa, A. & Jorgensen, F.R.A. *Metall and Materi Trans B* (1999) 30: 393. <https://doi.org/10.1007/s11663-999-0071-0>
82. NETZSCH-Gerätebau GmbH. (2008). Operating Instructions Simultaneous TG-DTA/DSC Apparatus STA 449 F3 Jupiter®.
83. Outotec. (2004). Outotec's HSC Chemistry Software (8.2.0) [Windows].
84. Ozawa, T. (1965). A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11), 1881–1886. doi:10.1246/bcsj.38.1881.
85. Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 2(3), 301–324. doi:10.1007/bf01911411.
86. Padilla, R., Aracena, A. & Ruiz, M.C. *Metall and Materi Trans B* (2012) 43: 1119. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9675-x>

87. Padilla, R., Fan, Y., & Wilkomirsky, I. (2001). Decomposition of Enargite in Nitrogen Atmosphere. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40(3), 335–342. doi:10.1179/cmqr.2001.40.3.335
88. Pankratz, L. B., Mrazek, R. V. (Robert V.). (1982). *Thermodynamic properties of elements and oxides*. [Washington, D.C.]: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines.
89. PILOYAN, G. O., RYABCHIKOV, I. D., & NOVIKOVA, O. S. (1966). Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by Differential Thermal Analysis. *Nature*, 212(5067), 1229–1229. doi:10.1038/2121229a0.
90. R. C. Mackenzie, editor. *Differential Thermal Analysis*. Vol. 1. London and New York (Academic Press), 1970.
91. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, and D. D. Wagman: *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements*, pp. 39–46, ASM, Metals Park, OH, 1973.
92. Ruiz, M. C., Bello, R., & Padilla, R. (2013). Removal of Arsenic from Enargite Rich Copper Concentrates. *Materials Processing Fundamentals*, 249–256. doi:10.1002/9781118662199.ch28
93. S. Speil, L.H. Berkelhamer, J. Pask and B. Davies, *Differential thermal analysis of clays and aluminous minerals*, US Bureau of Mines, Techn. Paper 664 (1945).
94. Sabatier Germain. La mesure des chaleurs de transformation à l'aide de l'analyse thermique différentielle. Première partie. In: *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, volume 77, 4-6, 1954. Soixante-quinzième anniversaire de la société française de minéralogie 1878-1853. pp. 953-968.
95. Sabatier Germain. La mesure des chaleurs de transformation à l'aide de l'analyse thermique différentielle. Deuxième partie. In: *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, volume 77, 4-6, 1954.

Soixante-quinzième anniversaire de la société française de minéralogie 1878-1853. pp. 1077-1083.

96. Safarzadeh, M. S., & Miller, J. D. (2016). The pyrometallurgy of enargite: A literature update. *International Journal of Mineral Processing*, 157, 103–110. doi:10.1016/j.minpro.2016.09.008.
97. Sandelin, K, and Backman, R. Equilibrium distribution of arsenic, chromium, and copper when burning impregnated wood. Finland: N. p., 2000. Web
98. Sharp, J. H., & Wentworth, S. A. (1969). Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Analytical Chemistry*, 41(14), 2060–2062. doi:10.1021/ac50159a046.
99. Shpotyuk, O. I. (1987). Temperature stability of gamma-ray-induced effects in glassy arsenic trisulfide. *Journal of Applied Spectroscopy*, 46(1), 102–105. doi:10.1007/bf00660295
100. Sichen, D., & Seetharaman, S. (2006). Modelling of gas-solid and solid-solid reaction kinetics.
101. Simons, E. L., & Newkirk, A. E. (1964). New studies on calcium oxalate monohydrate. A guide to the interpretation of thermogravimetric measurements. *Talanta*, 11(3), 549–571. doi:10.1016/0039-9140(64)80066-7
102. Smirnov, V.I., Tihonov, A.I., 1966. Roasting of copper ores and concentrates. Metallurgy, Moscow.
103. Taylor, P. R., & Putra, T. A. R. (2014). Pyrometallurgical Processing Technologies for Treating High Arsenic Copper Concentrates. Celebrating the Megascale, 197–211. doi:10.1007/978-3-319-48234-7\_17.
104. Thermal Analysis, 1974. Wesley William Wendlandt.
105. Vershinin, A. D., & Selivanov, E. N. (2000). Thermal expansion of arsenopyrite in helium and air. *Inorganic Materials*, 36(6), 551–555. doi:10.1007/bf02757951.

106. Vicky L. Ketta and Duncan M. Price. (2016). Principles of Thermal Analysis and Calorimetry: 2nd Edition. The Royal Society of Chemistry 2016.
107. Wasson, S. J., Linak, W. P., Gullett, B. K., King, C. J., Touati, A., Huggins, F. E. Huffman, G. P. (2005). Emissions of Chromium, Copper, Arsenic, and PCDDs/Fs from Open Burning of CCA-Treated Wood. *Environmental Science & Technology*, 39(22), 8865–8876. doi:10.1021/es050891g
108. Weisenberg, I. J., Bakshi, P. S., & Vervaert, A. E. (1979). Arsenic Distribution and Control in Copper Smelters. *JOM*, 31(10), 38–44. doi:10.1007/bf03354510
109. Welham, N. . (2001). Mechanochemical processing of enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ). *Hydrometallurgy*, 62(3), 165–173. doi:10.1016/s0304-386x(01)00195-5
110. Wiedemann, H. G., & Bayer, G. (1972). Thermal decomposition processes and their nucleation characteristics. *Fresenius' Zeitschrift For Analytische Chemie*, 276(1), 21–31. doi:10.1007/bf00423549.
111. Wilkomirsky I, Parra R, Parada F, Balladares E (2013). Physico-chemistry and kinetics mechanisms of partial roasting of high-arsenic copper concentrates. In: *Proceeding of copper 2013, Chile*, pp 539–552.
112. Wilkomirsky I, Parra R, Parada F, Balladares E and E. Seguel (2019). Roasting of high arsenic copper concentrates: Kinetics and mechanism of calcine formation.
113. Winkel, L, Wochele, J, Schuler, A, Ludwig, Chr, & Sturzenegger. (2004). *M. TGA-ICP Studies on the Decomposition of Copper Sulfides*. Switzerland.
114. Winkel, L., Wochele, J., Ludwig, C., Alxneit, I., & Sturzenegger, M. (2008). Decomposition of copper concentrates at high-temperatures: An efficient method to remove volatile impurities. *Minerals Engineering*, 21(10), 731–742. doi:10.1016/j.mineng.2008.02.003

115. Yaozhong, L., & Smith, R. W. (2004). Arsenic removal from high arsenic bearing gold sulphide concentrate. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 113(3), 189–191. doi:10.1179/037195504225006560
116. YOSHIMURA, Z. (1962). The Fundamental Investigation of Dearsenising Roasting of Copper Concentrates and its Industrial Practices. *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 78(888), 447–453. doi:10.2473/shigentosozai1953.78.888\_447
117. Živković, Ž. D., Milosavljević, N., & Šesták, J. (1990). Kinetics and mechanism of pyrite oxidation. *Thermochimica Acta*, 157(2), 215–219. doi:10.1016/0040-6031(90)80022-q.
118. Zsakó, J. (1968) *J. Phys. Chem.*, 72, 2406.



## ANEXOS

Tabla A-I:  $-\log p(x)$  para diferentes temperaturas y valores de  $x$ . [34]

Table of  $-\log p(x)$  and  $-\log q(x)$  and Their First Differences

$x$	$-\log p(x)$	$-\Delta$	$-\log q(x)$	$-\Delta$	$x$	$-\log p(x)$	$-\Delta$	$-\log q(x)$	$-\Delta$
10	6.417	—	1.074	—					
11	6.928	0.511	1.109	0.035	31	16.472	0.462	1.518	0.014
12	7.433	0.505	1.142	0.033	32	16.933	0.461	1.531	0.013
13	7.933	0.500	1.173	0.031	33	17.394	0.461	1.543	0.012
14	8.427	0.494	1.201	0.028	34	17.853	0.459	1.556	0.013
15	8.918	0.491	1.228	0.027	35	18.312	0.459	1.568	0.012
16	9.406	0.488	1.253	0.025	36	18.770	0.458	1.579	0.011
17	9.890	0.484	1.277	0.024	37	19.228	0.458	1.590	0.011
18	10.372	0.482	1.299	0.022	38	19.684	0.456	1.602	0.012
19	10.851	0.479	1.320	0.021	39	20.141	0.456	1.612	0.010
20	11.328	0.477	1.341	0.021	40	20.597	0.456	1.623	0.011
21	11.803	0.475	1.360	0.019	41	21.052	0.455	1.633	0.010
22	12.276	0.473	1.379	0.019	42	21.507	0.455	1.643	0.010
23	12.747	0.471	1.397	0.018	43	21.961	0.454	1.653	0.010
24	13.217	0.470	1.414	0.017	44	22.415	0.454	1.662	0.009
25	13.686	0.469	1.430	0.016	45	22.868	0.453	1.672	0.010
26	14.153	0.467	1.446	0.016	46	23.321	0.453	1.681	0.009
27	14.619	0.466	1.461	0.015	47	23.774	0.453	1.690	0.009
28	15.084	0.465	1.476	0.015	48	24.226	0.452	1.699	0.009
29	15.547	0.463	1.491	0.015	49	24.678	0.452	1.707	0.008
30	16.010	0.463	1.504	0.013	50	25.129	0.451	1.716	0.009

En la tabla A-I el delta hace referencia a la primera diferencia de  $\log p(x)$  para ser usada en interpolación, mientras que  $-\log q(x)$  hacen referencia a otro análisis, el cual no será discutido en este estudio.

Tabla A-II:  $-\log p(x)$  para diferentes temperaturas y energías de activación. [118]

Temp, °C	$E_a$ , kcal/mol													
	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36
100	8.175	9.498	10.798	12.083	13.348	14.610	15.862	17.108	18.349	19.584	20.811	22.038	23.262	24.784
100	8.002	9.294	10.559	11.812	13.052	14.283	15.505	16.716	17.926	19.132	20.333	21.530	22.719	23.910
112	7.833	9.099	10.338	11.561	12.770	13.999	15.163	16.347	17.527	18.701	19.871	21.043	22.206	23.366
130	7.678	8.908	10.121	11.318	12.503	13.672	14.838	15.996	17.149	18.294	19.438	20.579	21.716	22.845
140	7.523	8.731	9.917	11.090	12.243	13.391	14.530	15.658	16.785	17.908	19.023	20.136	21.248	22.351
150	7.383	8.565	9.725	10.865	11.997	13.118	14.232	15.341	16.440	17.536	18.628	19.716	20.802	21.885
160	7.241	8.402	9.537	10.659	11.765	12.860	13.952	15.033	16.112	17.182	18.252	19.315	20.376	21.434
170	7.110	8.244	9.357	10.458	11.542	12.615	13.681	14.740	15.792	16.845	17.890	18.930	19.947	21.002
180	6.984	8.096	9.186	10.261	11.328	12.380	13.423	14.461	15.491	16.518	17.545	18.564	19.579	20.592
190	6.862	7.953	9.025	10.078	11.118	12.153	13.175	14.190	15.204	16.209	17.214	18.211	19.205	20.200
200	6.744	7.818	8.864	9.900	10.923	11.935	12.940	13.934	14.926	15.913	16.896	17.876	18.848	19.821
210	6.632	7.683	8.717	9.730	10.731	11.727	12.709	13.691	14.661	15.626	16.592	17.550	18.504	19.461
220	6.524	7.558	8.569	9.566	10.549	11.523	12.493	13.451	14.405	15.353	16.296	17.237	18.179	19.100
230	6.417	7.438	8.432	9.411	10.377	11.333	12.281	13.222	14.158	15.089	16.015	16.938	17.862	18.779
240	...	7.317	8.294	9.259	10.208	11.147	12.077	13.001	13.919	14.838	15.746	16.652	17.555	18.454
250	...	7.206	8.165	9.113	10.044	10.965	11.883	12.789	13.695	14.591	15.487	16.375	17.260	18.147
260	...	7.095	8.042	8.972	9.885	10.794	11.693	12.587	13.475	14.358	15.232	16.107	16.979	17.848
270	...	6.989	7.918	8.834	9.735	10.631	11.513	12.388	13.264	14.130	14.991	15.853	16.707	17.559
280	...	6.887	7.803	8.702	9.590	10.468	11.337	12.200	13.057	13.910	14.754	15.603	16.444	17.283
290	...	6.790	7.688	8.574	9.450	10.314	11.166	12.016	12.860	13.700	14.535	15.362	16.190	17.017
300	...	6.693	7.583	8.452	9.313	10.160	11.004	11.841	12.667	13.494	14.316	15.130	15.945	16.758
310	...	6.601	7.473	8.333	9.181	10.015	10.846	11.670	12.483	13.297	14.106	14.907	15.709	16.504
320	...	6.509	7.372	8.220	9.055	9.875	10.693	11.504	12.304	13.104	13.901	14.693	15.478	16.264
330	...	6.422	7.271	8.106	8.928	9.740	10.544	11.342	12.134	12.921	13.705	14.484	15.255	16.028
340	...	...	7.175	7.997	8.810	9.609	10.401	11.185	11.963	12.742	13.512	14.279	15.042	15.802
350	...	...	7.085	7.893	8.692	9.483	10.261	11.037	11.803	12.568	13.325	14.083	14.833	15.584
360	...	...	6.996	7.793	8.579	9.357	10.126	10.889	11.646	12.398	13.147	13.891	14.633	15.371
370	...	...	6.908	7.693	8.471	9.235	9.996	10.746	11.494	12.233	12.973	13.705	14.437	15.163
380	...	...	6.821	7.598	8.363	9.118	9.866	10.661	11.347	12.077	12.803	13.527	14.246	14.963
390	...	...	6.739	7.503	8.259	9.006	9.745	10.477	11.199	11.921	12.639	13.353	14.064	14.768
400	...	...	6.657	7.413	8.160	8.893	9.624	10.348	11.061	11.774	12.479	13.184	13.882	14.582
410	...	...	6.581	7.327	8.061	8.790	9.508	10.218	10.927	11.627	12.323	13.020	13.709	14.395
420	...	...	6.504	7.241	7.968	8.682	9.395	10.097	10.793	11.485	12.171	12.860	13.541	14.218
430	...	...	6.427	7.155	7.873	8.584	9.284	9.977	10.664	11.347	12.025	12.705	13.376	14.046

Tabla A-III: Continuación  $-\log p(x)$  para diferentes temperaturas y energías de activación. [118]

$E_a$ , kcal/mol															
38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	62	64	66	
25.702	26.919	28.129	29.342	30.552	31.761	32.968	34.175	35.375	36.579	37.782	38.984	40.184	41.382	42.581	
25.097	26.284	27.464	28.646	29.826	31.004	32.164	33.353	34.528	35.701	36.869	38.040	39.211	40.380	41.548	
24.524	25.679	26.834	27.986	29.135	30.283	31.430	32.574	33.724	34.867	36.008	37.150	38.290	39.429	40.568	
23.978	25.107	26.235	27.356	28.480	29.602	30.722	31.837	32.954	34.073	35.183	36.298	37.413	38.524	39.635	
23.457	24.560	25.661	26.757	27.855	28.951	30.041	31.124	32.226	33.313	34.403	35.491	36.579	37.663	38.747	
22.963	24.041	25.115	26.190	27.257	28.327	29.396	30.462	31.528	32.592	33.657	34.719	35.781	36.841	37.904	
22.487	23.543	24.592	25.643	26.690	27.738	28.780	29.822	30.865	31.904	32.945	33.983	35.023	36.057	37.094	
22.038	23.067	24.095	25.120	26.145	27.161	28.192	29.211	30.229	31.246	32.267	33.282	34.296	35.309	36.322	
21.602	22.610	23.620	24.624	25.625	26.627	27.627	28.626	29.625	30.619	31.613	32.606	33.599	34.592	35.583	
21.189	22.174	23.162	24.145	25.129	26.109	27.086	28.066	29.041	30.014	30.991	31.962	32.941	33.907	34.877	
20.793	21.761	22.723	23.688	24.651	25.612	26.573	27.527	28.484	29.440	30.395	31.345	32.298	33.250	34.201	
20.410	21.361	22.306	23.249	24.194	25.134	26.073	27.014	27.950	28.888	29.822	30.753	31.689	32.619	33.552	
20.044	20.975	21.902	22.827	23.751	24.678	25.598	26.519	27.437	28.354	29.270	30.189	31.103	32.015	32.927	
19.693	20.606	21.516	22.424	23.330	24.235	25.138	26.041	26.942	27.846	28.744	29.642	30.538	31.434	32.328	
19.556	20.250	21.143	22.034	22.922	23.815	24.701	25.585	26.469	27.351	28.237	29.117	29.996	30.875	31.753	
19.026	19.907	20.784	21.661	22.533	23.407	24.276	25.143	26.013	26.879	27.747	28.610	29.476	30.337	31.199	
18.715	19.579	20.437	21.298	22.156	23.013	23.869	24.723	25.571	26.424	27.275	28.125	28.973	29.819	30.665	
18.413	19.260	20.104	20.952	21.793	22.632	23.475	24.312	25.147	25.986	26.820	27.657	28.489	29.320	30.151	
18.128	18.953	19.784	20.615	21.443	22.270	23.095	23.919	24.741	25.562	26.383	27.203	28.022	28.794	29.656	
17.839	18.655	19.474	20.291	21.107	21.916	22.728	23.538	24.348	25.152	25.959	26.766	27.572	28.374	29.177	
17.564	18.371	19.178	19.976	20.779	21.580	22.374	23.172	23.964	24.759	25.553	26.343	27.135	27.926	28.714	
17.302	18.096	18.885	19.675	20.465	21.248	22.034	22.814	23.597	24.380	25.156	25.936	26.717	27.492	28.268	
17.048	17.825	18.605	19.383	20.159	20.929	21.702	22.474	23.244	24.009	24.777	25.544	26.307	27.073	27.837	
16.799	17.568	18.334	19.100	19.862	20.624	21.384	22.143	22.900	23.652	24.407	25.161	25.914	26.668	27.419	
16.564	17.320	18.073	18.825	19.575	20.323	21.075	21.820	22.564	23.307	24.050	24.795	25.535	26.275	27.014	
16.329	17.076	17.821	18.559	19.301	20.035	20.774	21.507	22.242	22.972	23.706	24.434	25.165	25.894	26.623	
16.107	16.841	17.573	18.303	19.031	19.757	20.483	21.207	21.929	22.651	23.371	24.090	24.809	25.525	26.243	
15.890	16.615	17.334	18.055	18.770	19.488	20.200	20.915	21.625	22.338	23.045	23.756	24.461	25.169	25.875	
15.677	16.393	17.104	17.812	18.517	19.223	19.926	20.629	21.330	22.034	22.732	23.430	24.126	24.823	25.518	
15.473	16.176	16.878	17.578	18.271	18.967	19.661	20.355	21.047	21.734	22.424	23.115	23.801	24.487	25.172	
15.274	15.968	16.656	17.348	18.037	18.720	19.416	20.085	20.770	21.448	22.131	22.805	23.484	24.160	24.836	
15.084	15.765	16.449	17.127	17.803	18.481	19.155	19.825	20.501	21.170	21.838	22.510	23.176	23.842	24.511	
14.893	15.570	16.241	16.910	17.578	18.247	18.912	19.575	20.237	20.897	21.561	22.220	22.877	23.534	24.196	
14.712	15.376	16.038	16.702	17.362	18.018	18.674	19.328	19.980	20.638	21.289	21.938	22.587	23.235	23.882	

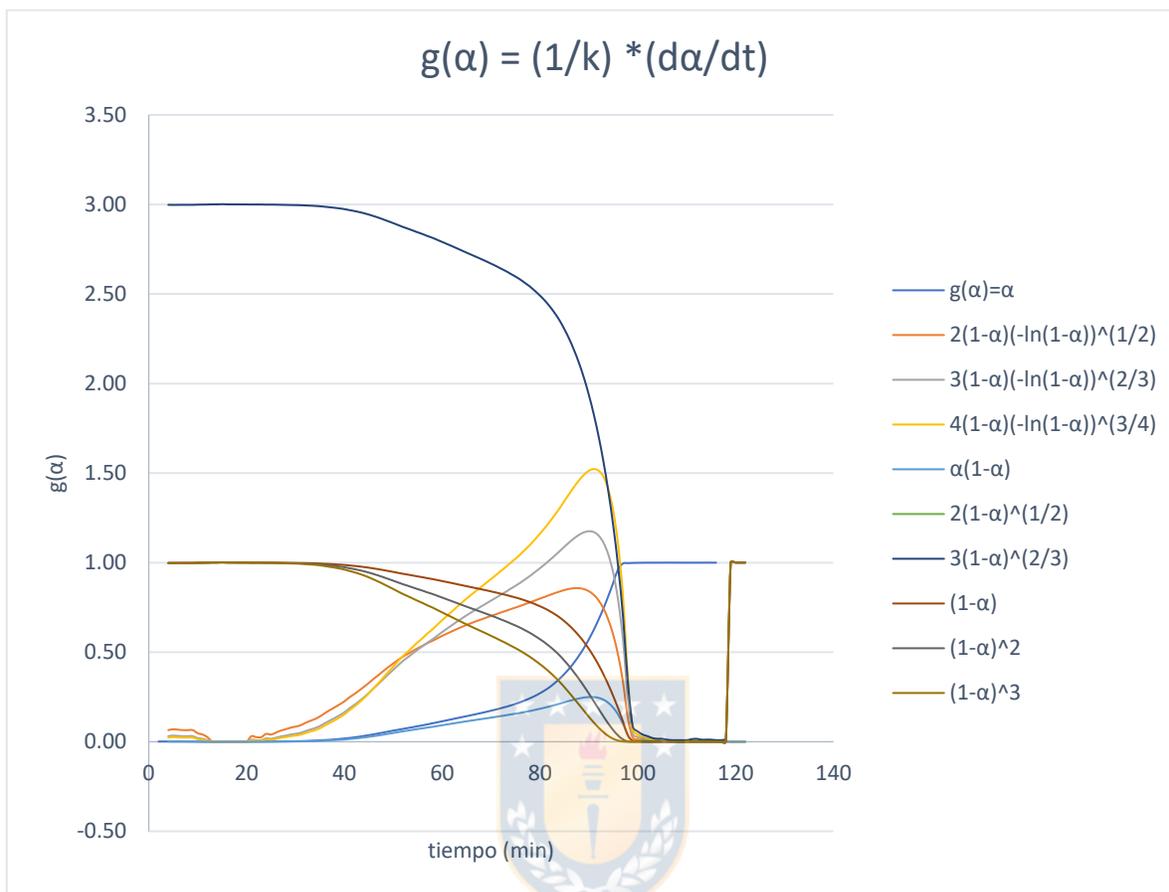
### Pérdida de masa

Se determinó la pérdida de masa asociada a la conversión de  $As_2S_5$  a otras especies sulfuradas. Para el cálculo de pérdida de masa se utilizó el peso molecular de cada especie obtenidos desde el Software HSC [83], los datos y las pérdidas de peso calculadas se resumen en la Tabla 4-I.

Tabla A-IV: Perdidas de peso para los sulfuros de arsénicos.

Especie	Peso molecular [g/mol]	Base calculo (mol)	Diferencia De masa
$As_2S_5$	310.17	1	0%
$As_2S_3$	246.04	1	-20.7%
$As_3S_4$	353.02	1	+13.8%
$AsS$	106.99	1	-65.5%
$As_2S_2$	213.97	1	-31.0%
$As_4S_4$	427.95	1	38.0%

Función para  $g(\alpha)$  para el método de Ozawa:



**Figura A-1:** Función  $g(\alpha)$  para el método de Ozawa, para descomposición térmica y oxidación de  $As_2S_5$ .

Tabla A-V: Datos TG 0% oxígeno.

TEMPERATURA	5 °C/MIN	10 °C/MIN	15 °C/MIN	20 °C/MIN
25	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
50	-0.065%	-0.001%	0.301%	0.075%
75	-0.153%	-0.004%	0.311%	0.061%
100	-0.120%	0.056%	0.364%	0.074%
125	-0.104%	0.085%	0.418%	0.127%
150	-0.024%	0.149%	0.488%	0.174%
175	0.172%	0.227%	0.589%	0.243%
200	0.739%	0.447%	0.744%	0.341%
225	1.804%	1.001%	1.077%	0.584%
250	3.734%	2.087%	1.726%	1.046%
275	6.285%	3.847%	2.988%	1.937%
300	8.739%	6.140%	4.951%	3.350%
325	11.487%	8.476%	7.229%	5.299%
350	14.347%	10.935%	9.679%	7.471%
375	17.429%	13.528%	12.235%	9.888%
400	21.292%	16.214%	14.838%	12.547%
425	27.411%	19.703%	17.836%	15.573%
450	38.522%	25.065%	22.155%	19.527%
475	58.433%	33.893%	28.844%	25.250%
500	90.816%	49.210%	39.849%	34.044%
525	99.838%	74.307%	58.156%	48.038%
550	99.895%	99.192%	86.719%	70.787%
575	99.870%	99.512%	99.205%	98.225%
600	99.887%	99.696%	99.453%	99.776%
625	99.911%	99.803%	99.654%	99.845%
650	99.951%	99.887%	99.848%	99.861%
675	100.000%	99.901%	99.949%	99.962%
700	99.935%	100.000%	100.000%	100.000%

Tabla A-VI: Datos DTA 0% oxígeno.

TEMPERATURA	5 °C/MIN	10 °C/MIN	20 °C/MIN	15°C/MIN
25	0.052	-0.004	-	0.033
50	0.156	-0.151	-0.005	-0.081
75	0.214	-0.254	-0.052	-0.146
100	0.234	-0.329	-0.084	-0.195
125	0.231	-0.374	-0.110	-0.239
150	0.240	-0.370	-0.117	-0.267
175	0.256	-0.327	-0.120	-0.292
200	0.270	-0.269	-0.131	-0.327
225	0.289	-0.192	-0.137	-0.368
250	0.303	-0.118	-0.115	-0.375
275	0.319	-0.051	-0.072	-0.349
300	0.332	0.009	-0.020	-0.278
325	0.343	0.069	0.032	-0.187
350	0.336	0.112	0.065	-0.098
375	0.319	0.111	0.055	-0.055
400	0.324	0.117	0.037	-0.037
425	0.322	0.135	0.036	-0.007
450	0.310	0.136	0.036	0.023
475	0.342	0.125	0.030	0.035
500	0.402	0.098	0.018	0.017
525	0.533	0.053	0.001	-0.017
550	0.405	0.238	-0.016	-0.044
575	0.343	0.367	0.270	-0.041
600	0.323	0.361	0.331	0.179
625	0.318	0.356	0.246	0.151
650	0.324	0.407	0.167	0.042
675	0.342	0.460	0.139	0.014
700	0.364	0.494	0.153	0.012

Tabla A-VII: Datos TG 2.1% oxígeno.

TEMPERATURA	5.0 °C/MIN	7.5 °C/MIN	10.0 °C/MIN	12.5 °C/MIN	15.0 °C/MIN	17.5 °C/MIN	20.0 °C/MIN
25	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
50	-0.491%	-0.588%	-0.727%	0.158%	0.335%	0.023%	0.339%
75	-0.831%	-0.941%	-1.042%	0.144%	0.386%	-0.023%	0.373%
100	-1.020%	-1.226%	-1.291%	0.152%	0.431%	-0.008%	0.325%
125	-1.147%	-1.390%	-1.400%	0.145%	0.522%	-0.001%	0.367%
150	-1.218%	-1.571%	-1.502%	0.167%	0.638%	0.045%	0.367%
175	-1.131%	-1.677%	-1.532%	0.220%	0.756%	0.105%	0.416%
200	-0.642%	-1.544%	-1.437%	0.357%	0.914%	0.224%	0.485%
225	0.492%	-0.972%	-0.948%	0.737%	1.269%	0.456%	0.645%
250	2.381%	0.294%	0.075%	1.474%	1.940%	0.927%	1.047%
275	4.774%	2.254%	1.836%	2.938%	3.225%	1.887%	1.810%
300	6.799%	4.311%	4.125%	5.167%	5.245%	3.542%	3.077%
325	9.083%	6.349%	6.412%	7.483%	7.649%	5.704%	4.847%
350	11.685%	8.626%	8.775%	9.816%	10.084%	8.050%	6.955%
375	14.917%	11.327%	11.418%	12.326%	12.678%	10.512%	9.084%
400	20.182%	14.887%	14.537%	15.292%	15.586%	13.085%	11.423%
425	29.442%	20.321%	18.739%	19.155%	19.331%	16.270%	14.280%
450	46.676%	30.424%	24.969%	24.501%	24.238%	20.302%	17.801%
475	75.740%	48.683%	35.581%	32.855%	31.644%	26.416%	22.976%
500	99.344%	75.956%	53.453%	46.934%	43.718%	36.269%	31.114%
525	99.439%	99.999%	80.394%	69.517%	63.157%	52.189%	44.196%
550	99.573%	99.933%	98.853%	99.454%	91.282%	77.457%	65.270%
575	99.636%	99.844%	99.080%	99.992%	99.796%	99.819%	93.498%
600	99.667%	99.664%	99.255%	99.939%	99.887%	99.984%	99.889%
625	99.762%	99.541%	99.416%	99.878%	99.902%	99.939%	99.993%
650	99.842%	99.442%	99.598%	99.810%	99.955%	99.894%	99.972%
675	99.913%	99.345%	99.825%	99.764%	99.977%	99.841%	99.972%
700	99.984%	99.247%	100.051%	99.717%	100.000%	99.789%	99.972%

Tabla A-VIII: Datos DTA 2.1% oxígeno.

TEMPERATURA	5.0 °C/MIN	7.5 °C/MIN	10.0 °C/MIN	12.5 °C/MIN	15.0 °C/MIN	17.5 °C/MIN	20.0 °C/MIN
25	-0.041	0.009	-0.078	0.004	0.025	-0.003	-
50	-0.093	-0.016	-0.478	-0.061	-0.258	0.028	-0.198
75	-0.116	-0.041	-0.753	-0.099	-0.452	0.065	-0.376
100	-0.125	-0.055	-0.960	-0.127	-0.604	0.107	-0.521
125	-0.112	-0.062	-1.106	-0.156	-0.741	0.130	-0.660
150	-0.075	-0.042	-1.155	-0.160	-0.827	0.157	-0.764
175	-0.056	-0.016	-1.121	-0.150	-0.870	0.176	-0.844
200	-0.050	0.005	-1.040	-0.135	-0.879	0.178	-0.904
225	-0.031	0.027	-0.931	-0.103	-0.850	0.177	-0.932
250	0.069	0.064	-0.834	-0.041	-0.766	0.205	-0.890
275	0.129	0.150	-0.696	0.038	-0.651	0.258	-0.793
300	0.176	0.210	-0.577	0.201	-0.450	0.338	-0.632
325	0.253	0.276	-0.469	0.326	-0.235	0.439	-0.442
350	0.317	0.341	-0.366	0.429	-0.077	0.559	-0.230
375	0.376	0.390	-0.285	0.498	0.023	0.648	-0.048
400	0.435	0.433	-0.215	0.544	0.090	0.700	0.086
425	0.542	0.466	-0.152	0.579	0.147	0.731	0.186
450	0.608	0.463	-0.103	0.599	0.188	0.743	0.249
475	0.590	0.401	-0.137	0.547	0.170	0.699	0.251
500	0.284	0.342	-0.188	0.447	0.085	0.616	0.215
525	0.143	0.429	-0.221	0.364	0.036	0.574	0.208
550	0.147	0.215	-0.079	0.374	-0.014	0.488	0.177
575	0.127	0.175	-0.299	0.322	0.131	0.634	0.208
600	0.115	0.155	-0.323	0.188	0.136	0.361	0.394
625	0.110	0.163	-0.294	0.148	-0.206	0.135	-0.030
650	0.110	0.166	-0.272	0.141	-0.197	0.055	-0.189
675	0.105	0.171	-0.260	0.139	-0.170	0.023	-0.217
700	0.102	0.171	-0.250	0.137	-0.140	0.007	-0.198

Tabla A-IX: Datos TG 5.3% oxígeno.

TEMPERATURA	5.0 °C/MIN	7.5 °C/MIN	10.0 °C/MIN	12.5 °C/MIN	15.0 °C/MIN	17.5 °C/MIN	20.0 °C/MIN
25	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
50	0.000%	0.000%	0.117%	0.208%	0.462%	-1.019%	0.422%
75	0.000%	0.000%	0.038%	0.166%	0.508%	-1.296%	0.400%
100	0.000%	0.000%	-0.020%	0.171%	0.531%	-1.453%	0.417%
125	0.000%	0.000%	-0.031%	0.199%	0.606%	-1.511%	0.475%
150	0.000%	0.000%	-0.066%	0.199%	0.651%	-1.603%	0.490%
175	0.168%	0.000%	-0.022%	0.267%	0.704%	-1.554%	0.536%
200	0.783%	0.000%	0.169%	0.386%	0.849%	-1.477%	0.606%
225	1.992%	0.088%	0.775%	0.768%	1.149%	-1.200%	0.842%
250	4.016%	0.843%	1.935%	1.599%	1.789%	-0.638%	1.278%
275	6.615%	2.415%	3.888%	3.248%	3.000%	0.535%	2.152%
300	8.879%	4.113%	5.992%	5.540%	4.861%	2.444%	3.639%
325	11.275%	5.943%	8.074%	7.743%	6.984%	4.698%	5.578%
350	14.004%	8.117%	10.359%	10.029%	9.163%	7.218%	7.770%
375	17.523%	10.957%	13.186%	12.609%	11.540%	9.902%	10.118%
400	24.147%	15.413%	17.062%	15.907%	14.314%	13.120%	12.905%
425	33.850%	22.880%	23.198%	20.754%	18.268%	17.338%	16.533%
450	49.947%	35.420%	33.802%	28.272%	23.726%	22.981%	21.136%
475	76.991%	57.119%	52.711%	42.251%	33.246%	32.647%	27.907%
500	98.110%	89.097%	79.869%	63.880%	48.884%	48.492%	38.705%
525	98.439%	99.975%	99.974%	92.097%	71.118%	70.918%	55.503%
550	98.727%	99.879%	99.983%	99.983%	97.815%	97.897%	80.744%
575	98.974%	99.816%	99.948%	99.958%	99.977%	99.007%	99.902%
600	99.182%	99.672%	99.905%	99.881%	99.992%	99.197%	99.991%
625	99.390%	99.593%	99.887%	99.813%	99.977%	99.395%	99.991%
650	99.597%	99.536%	99.870%	99.711%	99.992%	99.568%	99.976%
675	99.811%	99.496%	99.844%	99.652%	99.985%	99.801%	99.991%
700	99.811%	99.496%	99.844%	99.652%	99.985%	99.801%	99.991%

Tabla A-X: Datos DTA 5.3% oxígeno.

TEMPERATURA	5.0 °C/MIN	7.5 °C/MIN	10.0 °C/MIN	12.5 °C/MIN	15.0 °C/MIN	17.5 °C/MIN	20.0 °C/MIN
25	-0.011	-0.043	0.001	0.000	-	-	-
50	-0.006	-0.101	-0.312	-0.213	-0.529	-0.052	-0.361
75	-0.021	-0.138	-0.515	-0.350	-0.962	-0.119	-0.671
100	-0.037	-0.155	-0.662	-0.452	-1.305	-0.183	-0.936
125	-0.045	-0.169	-0.760	-0.532	-1.591	-0.240	-1.185
150	-0.023	-0.144	-0.784	-0.561	-1.775	-0.274	-1.376
175	-0.012	-0.105	-0.746	-0.546	-1.868	-0.295	-1.522
200	-0.013	-0.072	-0.672	-0.500	-1.861	-0.298	-1.616
225	-0.001	-0.039	-0.574	-0.418	-1.753	-0.273	-1.642
250	0.124	0.074	-0.445	0.260	-1.540	-0.186	-1.566
275	0.198	0.176	-0.285	-0.011	-1.263	-0.048	-1.402
300	0.251	0.242	-0.189	0.186	-0.959	0.132	-1.134
325	0.350	0.330	-0.097	0.334	-0.693	0.327	-0.817
350	0.443	0.433	0.011	0.473	-0.463	0.515	-0.501
375	0.510	0.536	0.122	0.599	-0.290	0.656	-0.237
400	0.596	0.607	0.225	0.724	-0.131	0.786	-0.027
425	0.794	0.718	0.327	0.831	0.015	0.901	0.151
450	0.991	0.892	0.474	0.970	0.169	0.996	0.301
475	1.107	0.995	0.587	1.085	0.313	1.088	0.434
500	0.475	1.026	0.642	1.155	0.404	1.151	0.536
525	0.294	0.275	0.411	1.160	0.422	1.128	0.524
550	0.306	0.116	0.016	0.581	0.358	1.044	0.316
575	0.289	0.091	-0.014	0.227	-0.122	0.480	0.334
600	0.293	0.071	-0.034	0.154	-0.405	0.125	-0.290
625	0.295	0.065	-0.033	0.128	-0.452	0.006	-0.529
650	0.293	0.058	-0.031	0.118	-0.439	-0.033	-0.583
675	0.280	0.050	-0.026	0.110	-0.412	-0.052	-0.571
700	0.286	0.054	-0.028	0.114	-0.426	-0.042	-0.577

Tabla A-XI: Datos TG 10.2% oxígeno.

TEMPERATURA	5.0 °C/MIN	7.5 °C/MIN	10.0 °C/MIN	12.5 °C/MIN	15.0 °C/MIN	17.5 °C/MIN	20.0 °C/MIN
25	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
50	0.160%	-0.478%	0.158%	0.154%	-0.139%	0.108%	-0.099%
75	-0.058%	-0.762%	0.127%	0.271%	-0.175%	0.138%	-0.127%
100	-0.157%	-0.962%	0.112%	0.370%	-0.151%	0.211%	-0.100%
125	-0.273%	-1.031%	0.104%	0.528%	-0.030%	0.325%	-0.028%
150	-0.280%	-1.124%	0.104%	0.686%	0.046%	0.357%	0.030%
175	-0.223%	-1.099%	0.149%	0.910%	0.189%	0.463%	0.106%
200	0.201%	-0.814%	0.321%	1.233%	0.394%	0.617%	0.261%
225	1.158%	-0.061%	0.864%	1.771%	0.779%	0.882%	0.550%
250	2.900%	1.456%	1.924%	2.741%	1.527%	1.432%	1.057%
275	5.074%	3.698%	3.758%	4.489%	2.942%	2.450%	2.079%
300	6.948%	5.776%	5.881%	6.624%	5.104%	4.138%	3.763%
325	9.322%	8.166%	7.970%	8.673%	7.446%	6.418%	5.807%
350	12.479%	11.094%	10.433%	10.876%	9.812%	8.821%	7.981%
375	17.679%	15.123%	13.503%	13.586%	12.791%	11.642%	10.457%
400	29.384%	24.771%	18.837%	17.825%	16.346%	15.142%	13.619%
425	43.841%	37.055%	26.855%	24.425%	22.396%	19.633%	18.240%
450	64.503%	54.431%	37.848%	33.355%	30.144%	25.926%	24.421%
475	94.715%	80.282%	54.607%	47.251%	42.228%	35.817%	33.922%
500	99.971%	99.949%	81.932%	69.466%	61.574%	51.829%	48.988%
525	99.978%	99.973%	99.985%	97.359%	88.645%	74.450%	70.444%
550	99.978%	99.948%	99.970%	98.929%	99.402%	99.095%	95.790%
575	99.943%	99.895%	99.940%	99.153%	99.515%	100.000%	99.690%
600	99.921%	99.803%	99.934%	99.310%	99.629%	99.998%	99.725%
625	99.907%	99.745%	99.903%	99.511%	99.712%	99.966%	99.803%
650	99.907%	99.699%	99.918%	99.662%	99.818%	99.957%	99.859%
675	99.900%	99.700%	99.903%	99.835%	99.893%	99.990%	99.937%
700	99.921%	99.658%	99.940%	99.993%	100.000%	99.998%	100.000%

Tabla A-XII: Datos DTA 10.2% oxígeno.

TEMPERATURA	5.0 °C/MIN	7.5 °C/MIN	10.0 °C/MIN	12.5 °C/MIN	15.0 °C/MIN	17.5 °C/MIN	20.0 °C/MIN
25	0.018	0.003	-	0.015	0.042	0.030	0.027
50	0.210	-0.064	-0.283	-0.002	-0.095	-0.052	-0.039
75	0.230	-0.102	-0.484	-0.025	-0.204	-0.105	-0.084
100	0.223	-0.128	-0.635	-0.038	-0.298	-0.148	-0.115
125	0.210	-0.135	-0.737	-0.054	-0.376	-0.194	-0.160
150	0.220	-0.108	-0.772	-0.051	-0.418	-0.228	-0.181
175	0.228	-0.073	-0.750	-0.036	-0.433	-0.251	-0.188
200	0.229	-0.040	-0.692	-0.017	-0.417	-0.269	-0.182
225	0.239	-0.007	-0.608	0.037	-0.352	-0.262	-0.150
250	0.407	0.162	-0.393	0.204	-0.215	-0.196	-0.042
275	0.491	0.277	-0.211	0.386	-0.013	-0.071	0.120
300	0.576	0.380	-0.078	0.541	0.227	0.142	0.344
325	0.704	0.496	0.070	0.683	0.434	0.385	0.569
350	0.832	0.643	0.229	0.818	0.628	0.616	0.781
375	0.882	0.731	0.375	0.964	0.828	0.838	0.965
400	1.015	0.802	0.450	1.048	0.973	1.065	1.150
425	1.314	1.091	0.685	1.222	1.073	1.180	1.265
450	1.646	1.437	1.040	1.546	1.345	1.318	1.458
475	1.924	1.746	1.374	1.871	1.658	1.547	1.746
500	0.426	0.677	1.676	2.142	1.940	1.809	2.029
525	0.428	0.160	0.584	2.365	2.145	2.040	2.234
550	0.446	0.149	-0.042	0.617	1.117	2.250	2.341
575	0.453	0.150	-0.050	0.315	0.333	0.842	0.962
600	0.453	0.149	-0.023	0.271	0.228	0.223	0.273
625	0.452	0.147	0.003	0.260	0.232	0.060	0.124
650	0.444	0.139	0.017	0.252	0.251	0.017	0.092
675	0.428	0.125	0.019	0.245	0.275	0.010	0.091
700	0.410	0.115	0.019	0.233	0.298	0.015	0.099

Tabla A-XIII: Datos TG 20.4% oxígeno.

TEMPERATURA	5.0 °C/MIN	7.5 °C/MIN	10.0 °C/MIN	12.5 °C/MIN	15.0 °C/MIN	17.5 °C/MIN	20.0 °C/MIN
25	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
50	-0.023%	-0.829%	0.165%	-0.213%	0.122%	-0.499%	-0.086%
75	-0.135%	-1.307%	0.097%	-0.286%	0.180%	-0.666%	-0.061%
100	-0.156%	-1.616%	0.103%	-0.286%	0.284%	-0.770%	-0.012%
125	-0.182%	-1.875%	0.096%	-0.225%	0.385%	-0.811%	0.070%
150	-0.134%	-2.111%	0.096%	-0.170%	0.494%	-0.803%	0.137%
175	0.038%	-2.322%	0.140%	-0.083%	0.655%	-0.746%	0.241%
200	0.592%	-2.283%	0.317%	0.127%	0.867%	-0.650%	0.389%
225	1.755%	-1.722%	0.817%	0.555%	1.259%	-0.376%	0.663%
250	4.011%	-0.205%	1.993%	1.458%	2.067%	0.225%	1.184%
275	6.469%	2.091%	4.005%	3.142%	3.627%	1.493%	2.147%
300	9.428%	4.403%	6.077%	5.321%	5.836%	3.582%	3.760%
325	13.364%	7.365%	8.616%	7.659%	8.212%	6.006%	5.895%
350	18.447%	11.186%	11.845%	10.501%	11.021%	8.681%	8.236%
375	27.789%	16.975%	16.122%	14.079%	14.576%	12.086%	10.949%
400	46.043%	31.291%	26.423%	21.291%	20.254%	17.386%	15.044%
425	76.596%	53.474%	40.739%	33.309%	31.862%	28.426%	23.613%
450	98.947%	80.062%	58.444%	48.234%	44.666%	40.871%	33.098%
475	99.219%	99.975%	80.834%	65.236%	59.801%	55.921%	45.243%
500	99.680%	99.894%	99.934%	87.543%	80.120%	76.130%	61.995%
525	99.992%	99.765%	100.000%	99.063%	99.468%	99.260%	87.084%
550	99.953%	99.667%	99.970%	99.215%	99.541%	99.404%	99.941%
575	99.945%	99.529%	99.926%	99.369%	99.534%	99.516%	99.978%
600	99.875%	99.367%	99.919%	99.491%	99.577%	99.565%	99.978%
625	99.820%	99.273%	99.897%	99.633%	99.636%	99.669%	99.955%
650	99.813%	99.171%	99.934%	99.749%	99.767%	99.757%	99.941%
675	99.774%	99.147%	99.934%	99.905%	99.869%	99.878%	99.985%
700	99.766%	99.034%	99.963%	100.000%	100.000%	99.998%	99.993%

Tabla A-XIV: Datos DTA 20.4% oxígeno.

TEMPERATURA	5.0 °C/MIN	7.5 °C/MIN	10.0 °C/MIN	12.5 °C/MIN	15.0 °C/MIN	17.5 °C/MIN	20.0 °C/MIN
25	0.052	0.017	-	0.027	0.055	0.029	0.015
50	0.208	0.024	-0.054	0.093	-0.061	-0.014	-0.060
75	0.276	0.032	-0.137	0.145	-0.149	-0.053	-0.095
100	0.299	0.039	-0.197	0.195	-0.219	-0.083	-0.118
125	0.292	0.049	-0.233	0.231	-0.279	-0.119	-0.141
150	0.298	0.072	-0.235	0.267	-0.310	-0.130	-0.147
175	0.312	0.093	-0.211	0.296	-0.324	-0.137	-0.151
200	0.325	0.112	-0.177	0.304	-0.310	-0.132	-0.160
225	0.344	0.139	-0.118	0.378	-0.232	-0.090	-0.145
250	0.632	0.414	0.158	0.553	-0.066	0.041	-0.057
275	0.737	0.613	0.424	0.807	0.211	0.283	0.122
300	0.898	0.722	0.594	1.056	0.550	0.646	0.445
325	1.110	0.942	0.818	1.255	0.793	0.978	0.828
350	1.316	1.196	1.095	1.526	1.056	1.241	1.131
375	1.382	1.321	1.310	1.757	1.305	1.516	1.399
400	1.571	1.443	1.347	1.815	1.409	1.653	1.521
425	1.809	1.759	1.682	2.055	1.545	1.799	1.685
450	1.042	2.146	2.122	2.463	1.955	2.188	2.100
475	0.440	1.119	2.569	2.902	2.407	2.634	2.570
500	0.438	0.244	1.640	3.267	2.820	3.006	2.955
525	0.441	0.226	0.313	1.482	2.477	3.174	3.452
550	0.449	0.241	0.244	0.473	0.413	0.781	2.523
575	0.456	0.253	0.254	0.343	0.081	0.212	0.699
600	0.465	0.259	0.263	0.318	0.032	0.074	0.249
625	0.468	0.257	0.270	0.305	0.033	0.017	0.137
650	0.461	0.251	0.264	0.295	0.043	-0.030	0.108
675	0.448	0.249	0.248	0.285	0.051	-0.082	0.103
700	0.434	0.247	0.222	0.275	0.061	-0.140	0.104