

19.283

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA



TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO SOBRE LA REDUCCION
DE ANTRAQUINONA CON SULFURO SODICO.
APLICACION A LA INDUSTRIA PAPELERA**

JUAN ANTONIO REVENGA HERNANZ

MADRID, 1994

INDICE

I.- Introducción	1
II.- La antraquinona en la industria papelera	5
II.1.- Métodos alcalinos de obtención de pulpa: Proceso al sulfato o Kraft	6
II.1.1.- Mecanismos de deslignificación: reacciones y etapas	10
II.1.2.- Modificación de los procesos alcalinos.	13
II.2.- Utilización de aditivos en las cocciones alcalinas	17
II.2.1.- La antraquinona en las cocciones alcalinas	17
II.2.2.- Beneficios derivados del empleo de la antraquinona.	22
II.2.3.- Beneficios derivados del empleo del dianión del 9,10-dihidroxiantraceno. .	24
II.3.- Antraquinona y derivados	26
II.3.1.- Propiedades	26
II.3.2.- Reducción de antraquinona	28
II.3.2.1.- Antraquinoles: propiedades y métodos de obtención	29
II.3.2.2.- Otros productos de reducción	33
II.3.3.- Análisis de la antraquinona	34
III.- Parte Teórica	37
III.1.- Termodinámica	38
III.1.1.- Conceptos generales de las reacciones redox	38
III.1.2.- Constante de equilibrio termodinámico	40
III.1.3.- Sistema ácido sulfhídrico-agua	41
III.1.3.1.- Constantes de ionización del ácido sulfhídrico	43
III.1.3.2.- Producto iónico del agua	51
III.1.3.3.- Hidrólisis del sulfuro sódico en lejías blancas	52
III.1.4.- Comportamiento redox de compuestos de azufre	56
III.1.4.1.- Oxidación del sulfuro sódico en disoluciones acuosas	65
III.1.5.- Comportamiento redox de la antraquinona	66
III.1.5.1.- Reducción de medios no protonados	69
III.1.5.2.- Reducción en medios protonados	70
III.1.5.3.- Reducción en lejías de cocción	76

III.1.6.- Modelos de reducción de quinonas	78
III.1.6.1.- Modelo de Heyrovsky	78
III.1.7.- Técnicas de análisis polarográfico	82
III.2.- Reacciones heterogéneas solido-liquido no catalíticas	87
III.2.1.- Ecuación cinética para reacciones heterogéneas	87
III.2.2.- Modelo de núcleo decreciente	88
III.2.3.1.- La reacción química como etapa controlante	89
III.2.3.2.- Difusión del reactante a través de la película líquida	90
III.2.3.- Determinación de la etapa controlante de la velocidad	93
III.3.- Diseño y análisis de experimentos	97
IV.- Parte experimental	104
IV.1.- Estudio termodinámico de sistema AQ/HS ⁻	105
IV.1.1.- Determinación experimental del potencial redox para la antraquinona en medio acuoso alcalino	105
IV.1.1.1.- Descripción del procedimiento operativo	105
IV.1.1.2.- Estudio experimental de solubilidad	109
IV.1.1.3.- Resultados experimentales, diagrama E-pH	113
IV.1.1.4.- Análisis de resultados: Aplicación del modelo de Heyrovsky	114
IV.1.2.- Constante termodinámica de reducción del sistema AQ/HS ⁻	120
IV.1.2.1.- Estimación en función de pH	120
IV.1.2.2.- Estructura y planteamiento experimental	125
IV.1.2.3.- Temperatura mínima de reducción	126
IV.1.2.4.- Resultados	131
IV.1.2.5.- Análisis e interpretación de resultados	139
IV.1.2.6.- Correlación propuesta para su cálculo	148
IV.1.2.7.- Estudio de las superficies de respuesta	152
IV.2.- Reducción de antraquinona mediante lejías blancas del proceso al sulfato	160
IV.2.1.- Descripción del equipo experimental	160
IV.2.1.1.- Reactor a presión	160
IV.2.1.2.- Depósito auxiliar	161
IV.2.2.- Procedimiento operativo	163
IV.2.3.- Métodos, equipos y condiciones de análisis	164

IV.2.3.1.- Método propuesto para el análisis de la antraquinona reducida . . .	164
IV.2.3.2.- Análisis del sulfuro e hidróxido sódico	171
IV.2.3.3.- Materiales empleados	172
IV.2.4.- Ejemplo de reacción	173
IV.2.5.- Estructura y planteamiento experimental	176
IV.2.5.1.- Ensayos previos: Determinación de la velocidad de agitación	177
IV.2.5.2.- Diseño de experimentos	178
IV.2.6.- Resultados experimentales	179
IV.2.7.- Análisis estadístico de resultados.	182
IV.2.8.- Correlación propuesta para el cálculo de la conversión máxima alcanzada	188
IV.2.9.- Interpretación de resultados	193
IV.2.10.- Estudio de las superficies de respuesta.	196
IV.2.10.1.- Hidróxido sódico - Sulfuro sódico.	197
IV.2.10.2.- Hidróxido sódico - Temperatura.	198
IV.2.10.3.- Hidróxido sódico - Antraquinona.	201
IV.2.10.4.- Sulfuro sódico - Temperatura.	201
IV.2.10.5.- Sulfuro sódico - Antraquinona.	204
IV.2.10.6.- Temperatura - Antraquinona.	206
IV.3.- Estudio cinético del sistema AQ/HS ⁻	208
IV.3.1.- Procedimiento experimental	208
IV.3.2.- Ensayos previos	209
IV.3.2.1.- Selección de variables	209
IV.3.2.2.- Resultados Experimentales	210
IV.3.3.- Resultados experimentales: conversión de antraquinona-tiempo	218
IV.3.4.- Interpretación de resultados	219
IV.3.4.1.- Elección del modelo cinético	219
IV.3.4.2.- Determinación de la etapa controlante de la velocidad de reacción .	226
IV.3.4.3.- Determinación del orden de reacción	235
IV.3.4.4.- Verificación del modelo cinético seleccionado	237
IV.3.4.5.- Determinación de la constante de velocidad de reacción	241
V.- Conclusiones	245

VI.- Nomenclatura	250
VII.- Bibliografía	257
VIII.- Apéndices	269
VIII.1.- Apéndice A: Fórmulas para calcular la concentración de las lejías	270
VIII.2.- Apéndice B: Fórmulas estructurales de las especies quinónicas	273
VIII.3.- Apéndice C: Fórmulas para calcular los resultados de la valoración de las lejías blancas	275
VIII.4.- Apéndice D: Tablas de resultados experimentales del epígrafe IV.2	277
VIII.5.- Apéndice E: Tablas de resultados experimentales del epígrafe IV.3	280

I.-INTRODUCCION

El campo de aplicación más importante de la antraquinona y de su forma reducida en medio alcalino (sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno o antrahidroquinona) se encuentra circunscrito a los métodos alcalinos de cocción de materiales lignocelulósicos. Dentro de los distintos procesos alcalinos de fabricación de pastas celulósicas cabe destacar el interés del empleo de antraquinona en el método Kraft, ya que, además de mejorarse el rendimiento en pasta y el grado de deslignificación, permite rebajar la sulfidez de las lejías de cocción, disminuyendo así la emisión de contaminantes sin detrimento de la calidad de las pastas finales. Como muestra de la importancia relativa de su implantación en el sector, reseñar que su consumo mundial ha pasado de las 30.000 T en 1975, año en el que todavía no se utilizaba en la industria papelera, a más de un 1.200.000 T en 1993.

Conviene destacar, así mismo, que el aprovechamiento del antraceno como materia prima en la fabricación de antraquinona supone dar salida a un subproducto de la destilación del alquitrán de hulla, el cual se obtiene a su vez como corriente secundaria de la coquización del carbón. De este modo, además de aumentar el valor añadido de la fracción "aceite de antraceno", se limita el caudal y toxicidad del vertido correspondiente a este corte. En el caso español, la capacidad de tratamiento del alquitrán de hulla permitiría cubrir, a través del antraceno, el consumo potencial de antraquinona de nuestra industria papelera, cifrado en unas 2600 T/año.

Aun cuando el empleo de antraquinona en el sector papelero resulta rentable económicamente, al margen del proceso utilizado, la incorporación de estos aditivos supone un mayor coste, debido a las especificaciones de pureza exigidas, superiores al 99,5%, además de entrañar ciertas dificultades debidas a la insolubilidad de este tipo de compuestos en disolución acuosa. Es importante, pues el estudio de procedimientos industriales de solubilización de antraquinona que permitan reducir los costes inherentes a su empleo. Con ello, lo que se pretende es rentabilizar al máximo, tanto técnica como económicamente, los beneficios derivados de la adición de antraquinona, de forma que su empleo pueda generalizarse alcanzando incluso a las instalaciones de reducida capacidad de producción.

El procedimiento industrial propuesto para la solubilización de la antraquinona se basa en su reducción a la sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno, soluble en medio alcalino, mediante el empleo de las lejías blancas del propio proceso Kraft en el que se integraría la referida transformación. La reducción se llevaría a cabo antes de la digestión, con lo que el aditivo sería activo desde el momento de su introducción, lo que supone una ventaja añadida a la del empleo de la antraquinona en su forma tradicional, tal como se pone de manifiesto en el epígrafe

correspondiente.

Por otra parte, la revisión bibliográfica sobre los mecanismos propuestos para explicar la acción catalítica de la antraquinona durante la cocción alcalina de materiales lignocelulósicos para la fabricación de papel establece que la eficacia del aditivo se fundamenta precisamente en su transformación a la sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno.

A efectos de experimentación a escala de laboratorio como agente reductor se ha considerado el empleo de disoluciones alcalinas de sulfuro sódico, en concentraciones similares a las lejías blancas del método Kraft. La solubilización de la antraquinona se basa en su reducción selectiva, por parte del hidrógeno sulfuro sódico, producto de hidrólisis del sulfuro sódico presente en las lejías utilizadas, a su forma fenólica, soluble en este tipo de medios.

Hasta aquí, se ha desarrollado el marco general en el que se inscribe el presente trabajo, cuyo objetivo se centra en el estudio de la viabilidad técnica del procedimiento de solubilización de antraquinona de alta pureza, toda vez que su viabilidad económica no es en este caso un condicionante significativo. Dicho estudio se ha estructurado de acuerdo con los siguientes puntos:

- Análisis de la termodinámica de la reducción de antraquinona con disoluciones alcalinas de sulfuro sódico. Los resultados alcanzados han permitido abordar la determinación de las etapas y consiguientes potenciales redox de las especies quinónicas implicadas en el proceso, así como su constante de equilibrio.
- Seguidamente se comprueba a través de una nueva serie de experimentos si la reducción de antraquinona se da con una extensión aceptable, con las lejías y condiciones del proceso Kraft. El estudio permite, por otra parte, confirmar la bondad del análisis termodinámico de la reducción de antraquinona, llevada a cabo en el punto anterior. El apartado se completa con la cuantificación estadística de la influencia, o peso, que tiene cada variable sobre el proceso. En lo que se refiere al proceso de análisis de las lejías blancas, este trabajo supone una aportación adicional, habida cuenta de que sólo existen métodos para el análisis de las lejías negras.
- Por último, se aborda el estudio de la cinética de reducción de antraquinona. Los resultados experimentales se ajustaron al modelo de núcleo decreciente para partículas de geometría cilíndrica, sin formación de cenizas, con la reacción química superficial como

etapa controlante de la velocidad del proceso global. Posteriormente, se procede a verificar la validez del modelo aplicado.

El estudio termodinámico se encuentra justificado por la falta de información bibliográfica al respecto. Se ha tenido que acudir a sistemas análogos y a modelos quinónicos de carácter general. En lo que se refiere a medios acuosos, este trabajo supone una estimable aportación, habida cuenta de que el sistema AQ/AQ²⁻ sólo se encuentra caracterizado en medios orgánicos. Esto se explica debido a la baja solubilidad de la antraquinona en disoluciones acuosas. Así pues, se ha tenido que recurrir a la reducción electroquímica de la antraquinona en un amplio intervalo de pH, incluyendo, claro está, la parte alcalina, que resulta ser la más conflictiva.

La interpretación de resultados en esta etapa del trabajo ha permitido establecer las distintas etapas de reducción que tienen lugar, así como las secuencias de reacción correspondientes. Ello ha sido posible gracias a la validez de los modelos propuestos. En cuanto a la constante termodinámica de la reducción de antraquinona con disoluciones alcalinas de sulfuro sódico, se ha podido comprobar la importancia de la temperatura sobre el equilibrio. El estudio establece la conveniencia de operar por encima de una temperatura mínima para evitar las limitaciones termodinámicas, lo que favorece así mismo la cinética de la reducción.

Con respecto al estudio sobre la viabilidad técnica de la reducción de antraquinona bajo condiciones Kraft, los resultados obtenidos se ajustaron a una correlación, de aplicación en la industria papelera. El análisis estadístico de estos resultados permite establecer la viabilidad de la aplicación de la antraquinona en su forma reducida, ya que se alcanzan conversiones aceptables, superiores al 50 % sin modificar las condiciones papeleras; es decir, el procedimiento sí se podría integrar en el proceso de obtención de pastas celulósicas, como etapa previa a la digestión de los materiales lignocelulósicos. Las propias lejías blancas del proceso Kraft serían aptas para llevar a cabo la reducción de la antraquinona. La temperatura, no necesariamente igual a la de cocción, se establecería atendiendo al estudio de variables efectuado.

Por último, en el estudio cinético de la reducción de antraquinona se determina el que se rige la reducción o solubilización de la antraquinona. La velocidad de reacción, resultante de aplicar el modelo cinético ya reseñado, una vez verificada su validez.

II.- LA ANTRAQUINONA EN LA INDUSTRIA PAPELERA

II.1. - METODOS ALCALINOS PARA LA OBTENCION DE PULPA: PROCESO AL SULFATO O KRAFT

Existen tres grandes líneas de aprovechamiento químico a nivel industrial de la celulosa, basadas en su estructura fibrosa, su naturaleza química y su degradación hidrolítica (Vian 1987). Cualquiera que sea el tipo de aplicación, ésta lleva consigo la separación de la celulosa y de la lignina, constituyentes principales de la madera, mediante la solubilización de una u otra. La fabricación de pastas celulósicas destinadas a la industria papelera exige solubilizar la lignina en mayor o menor grado. En la actualidad, la separación de ambos componentes se realiza de diferentes formas, dando como resultado los diversos procedimientos de obtención de pastas. Los procesos alcalinos son los más enérgicos, logrando una buena separación de la celulosa. Por el contrario, en los mecánicos no se produce eliminación significativa de componentes lignínicos, por lo que se obtienen pastas de menor calidad. Además de estos métodos, existen otros de menor importancia, denominados de ataque diferencial, basados en las reacciones redox de sus lejías de cocción, entre los que destacan aquéllos que utilizan disoluciones de ácido nítrico o de cloro.

Proceso a la Sosa

El primer método químico desarrollado para la obtención de pasta celulósica, *Proceso a la Sosa*, consiste en la cocción de astillas de madera a altas temperaturas, 170°C, con una disolución de hidróxido sódico al 5-10% en peso, denominada *lejía o licor de cocción*. Finalizada la cocción se obtienen la pulpa y las llamadas *lejías negras* compuestas fundamentalmente por lignofenolatos sódicos en disolución, productos de degradación de la lignina, celulosa hidrolizada y sales sódicas de ácidos orgánicos. En 1865, once años después de patentarse el *Proceso a la Sosa*, se patenta también la incineración y subsiguiente recuperación del álcali mediante la evaporación y posterior combustión de las lejías negras. Los productos del horno, constituidos en su mayoría por carbonato sódico y carbón sin quemar, se disuelven en agua, adicionando carbonato sódico para compensar las pérdidas de reactivos. La disolución resultante se caustifica con una lechada de cal para regenerar el hidróxido sódico. En 1866 se instala la primera fábrica del *Proceso a la sosa* con un sistema de incineración de lejías negras para regenerar el hidróxido y producir vapor que se utilizará en distintas partes de la planta.

Proceso al Sulfato o Kraft

El *Proceso al Sulfato*, también denominado *Proceso Kraft*, surge como resultado de las investigaciones realizadas por C. Dahl, en 1884, orientadas hacia la búsqueda de un sustituto para el carbonato sódico, producto muy caro a finales del siglo XIX. La adición de sulfato sódico, más económico que el carbonato, además de reponer las pérdidas de reactivos, mejora considerablemente la velocidad de deslignificación, proporcionando una pasta mucho más resistente. Dichas mejoras se deben, en gran parte, al sulfuro sódico procedente de la reducción del sulfato en presencia de compuestos de carbono y a las altas temperaturas existentes en el horno. En 1885 se instaló la primera fábrica del *Proceso al Sulfato*.

En el proceso Kraft se pueden considerar las siguientes etapas:

1º Cocción de las astillas en los digestores durante 2-3 horas a una temperatura de 160-170°C, dependiendo del tipo de madera. Como agente deslignificante se utilizan disoluciones de sulfuro e hidróxido sódico, denominadas *lejías blancas*. En los procesos discontinuos, una vez cargadas las astillas y la lejía requerida, el digestor se calienta acorde a un perfil de temperaturas, durante 1-1,5 horas, mediante la circulación forzada de la lejía a través de un intercambiador de calor. Terminada la fase de calefacción, donde tiene lugar la impregnación de las astillas se procede a la cocción propiamente dicha, durante 1-2 horas, hasta completar el proceso de deslignificación. Durante la cocción se generan incondensables que se evacúan del sistema, junto con el aire, mediante una válvula de venteo situada en la parte superior del digestor.

En los digestores continuos, primero se procede a un precalentamiento de las astillas con vapor (115°-120°C, 1 hora) con el objeto de uniformizar y mejorar su impregnación con el líquido de cocción y eliminar el aire y otros gases. Al igual que en los procesos discontinuos, la mezcla se calienta mediante circulación forzada de las lejías a través de un intercambiador de calor o mediante la inyección de vapor.

2º La pasta procedente de los digestores se bombea a los filtros lavadores, donde se separa de las *lejías negras*, y se envía a las operaciones que procedan.

3º Separadas las lejías de la pulpa, se procede a su regeneración a través del siguiente proceso:

- Concentración de las lejías negras en evaporadores de múltiple efecto para producir las *lejías fuertes* con un contenido en sólidos del 50% en peso.
- Concentración de las *lejías fuertes* en evaporadores de contacto directo para producir las *lejías pesadas*, con una concentración final en sólidos del 60% en peso.
- Las *lejías pesadas* pasan al horno de recuperación donde tiene lugar la combustión de la lignina, así como de otros componentes orgánicos. Se añade sulfato sódico para reponer el reactivo consumido en los digestores. El sulfato sódico se reduce a sulfuro por acción del carbono presente en el horno.
- La masa fundida procedente del horno se conduce al tanque de disolución, donde se disuelve en agua para formar las denominadas *lejías verdes*, compuestas en su mayoría por sales de sodio, sulfuros, carbonatos y sulfatos.

4º Caustificación de las *lejías verdes* con lechada de cal para transformar el carbonato de sodio en hidróxido sódico. La figura II.1 representa el diagrama de bloques correspondiente a la zona de cocción del proceso al sulfato o Kraft.

La figura II.2 muestra el ciclo para las lejías del proceso al sulfato, desde las *lejías negras* hasta las *lejías blancas*, pasando por el tratamiento de las *lejías verdes*.

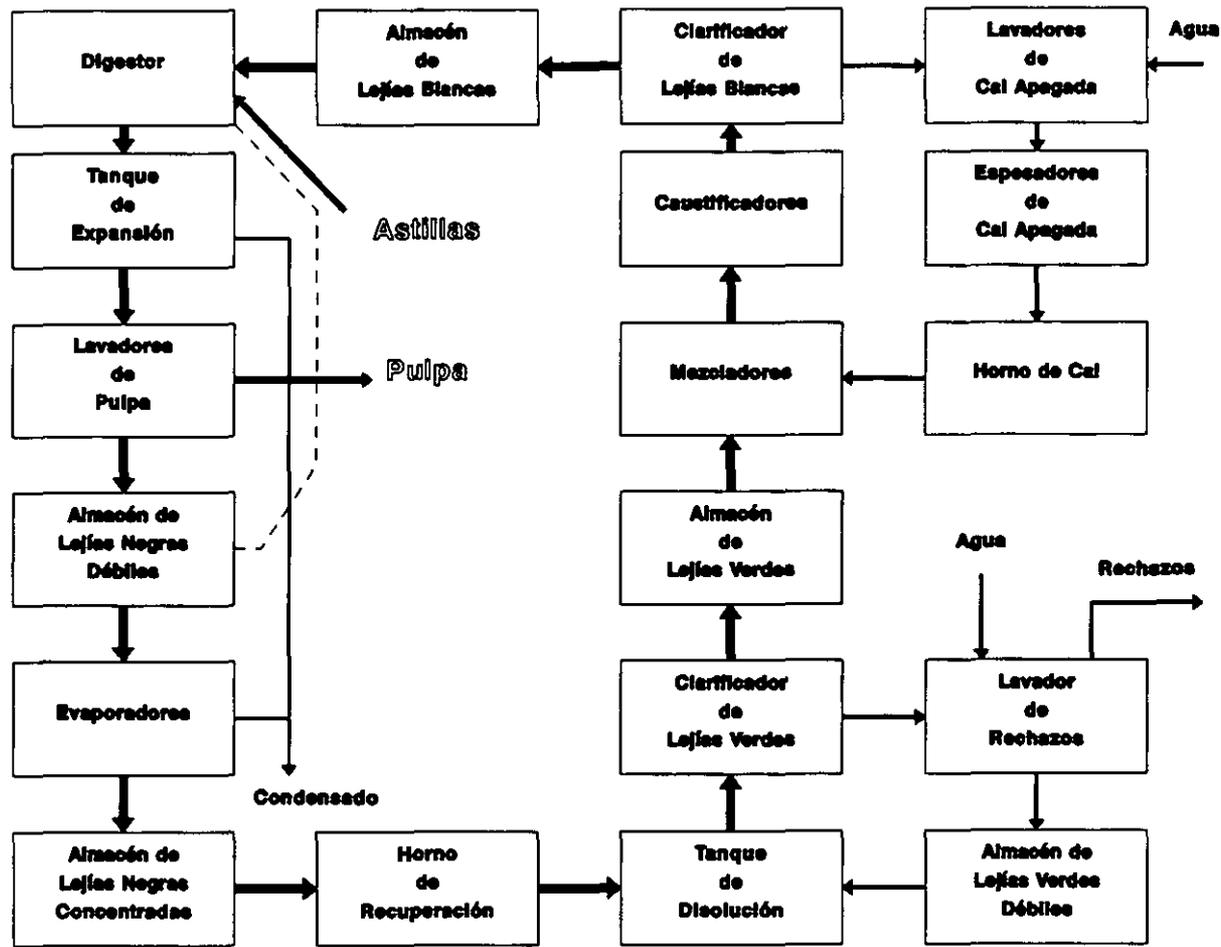


Figura II.1.- Diagrama de bloques del Proceso al Sulfato

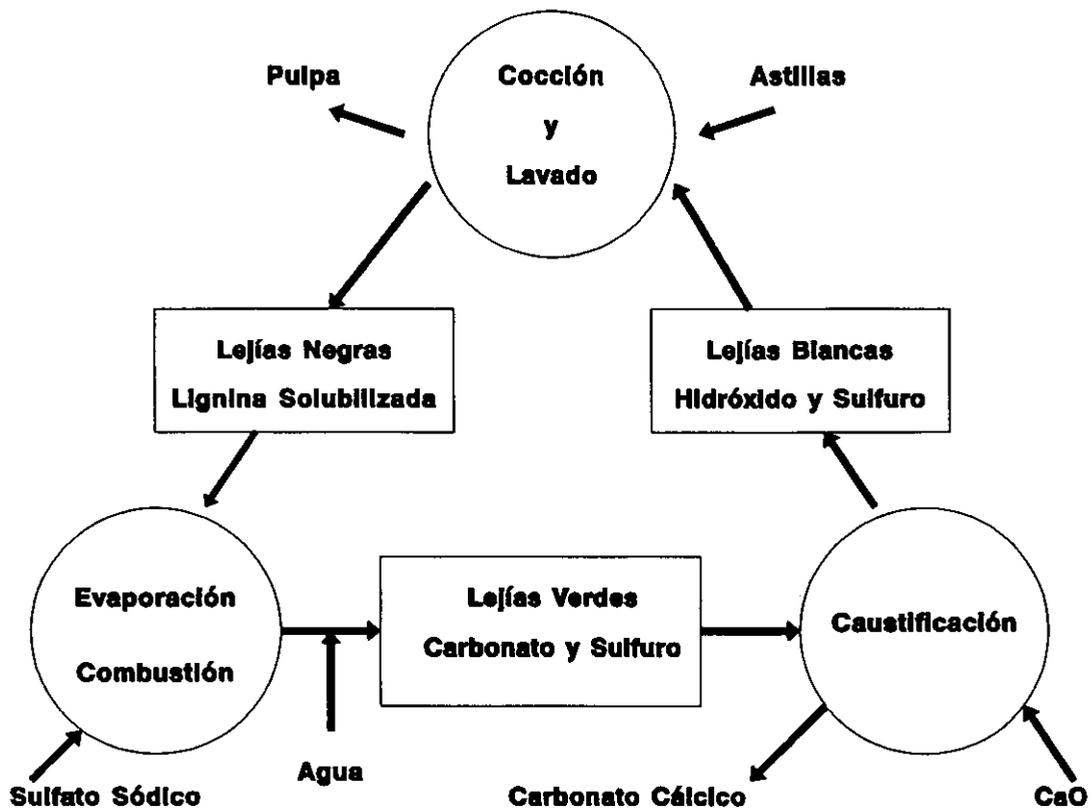


Figura II.2.- Ciclo de leñas en el Proceso al Sulfato o Kraft.

II.1.1.- Mecanismos de Deslignificación: Reacciones y Etapas

En este apartado se estudian los mecanismos a través de los cuales transcurren los procesos de deslignificación durante la cocción alcalina. Como se indicó anteriormente, el método al sulfato utiliza como agente deslignificante una leña constituida por hidróxido y sulfuro sódico. Sin embargo, el sulfuro sufre un proceso de hidrólisis, ver apartado III.1.3.3 de la presente memoria, según la siguiente reacción:



[II.1]

Distintos estudios señalan al hidróxido sódico como principal agente degradante de la lignina, siendo el sulfuro sódico, a través de su producto de hidrólisis, el reactivo encargado de solubilizar la lignina degradada previamente por el ion hidróxido. Así, los fragmentos de lignina reaccionan con el ion hidrosulfuro para formar tioligninas, los cuales se descomponen en su mayor parte en la última etapa del proceso, con formación de azufre elemental que, a su vez, en las condiciones de pH y temperatura existentes en el digestor, se desproporciona a hidrogenosulfuro y tiosulfato. A pesar de todo, la lignina Kraft en el efluente final todavía contiene de un 2 a un 3% de azufre (Enkvis et al., 1957; Teder y Tormund, 1973; Fleming et al., 1980).

La industria papelera ha definido un conjunto de términos que intentan establecer una diferencia entre los iones hidróxidos procedentes de la hidrólisis del sulfuro y aquellos derivados de la disociación de la sosa. Dicha terminología, muy difundida en la caracterización de las diferentes lejías del proceso Kraft, se recoge en la tabla II.1

Tabla II.1.- Términos empleados en la caracterización de lejías en la Industria Papelera.

Término	Definición	Unidades
Alcali Total (AT)	Suma todos los compuestos de sodio: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	g como $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{l}^{-1}$ *
Alcali Total Titulable (ATT)	Suma: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	g como $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{l}^{-1}$ *
Alcali Activo (AA)	Suma: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$	g como $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{l}^{-1}$ *
Alcali Efectivo (AE)	Suma: $\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$	g como $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{l}^{-1}$ *
Sulfidez (S)	Cociente: $\text{Na}_2\text{S}/\text{AA}$	% (base de Na_2O)
Hidromódulo (H)	litros de lejía/kg de madera seca	$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$

* g como Na_2O / 100 g de madera seca (%)

Las actuales fábricas de pastas celulósicas mantienen en las *leñas blancas* una sulfidez comprendida en el intervalo 20-30%, referido a madera seca (s.m.s.). El nivel mínimo o crítico no está del todo definido; la mayoría de las investigaciones realizadas sobre este aspecto coinciden en que valores de sulfidez inferiores al 15% producen descensos considerables en la velocidad de deslignificación. Con respecto a los valores de Alkali Activo, éstos oscilan entre un 12 y un 22% (sobre madera seca).

Los mecanismos de degradación durante la cocción de la madera son complejos y no del todo conocidos. Kleppe, en 1970, señala como posible proceso de deslignificación un ataque químico previo a la lignina y posterior disgregación en forma de fenolatos o iones carboxilatos solubles por los iones hidróxido e hidrosulfuro, respectivamente.

Debido a las condiciones extremas existentes en el digestor, los fragmentos de lignina pueden sufrir reacciones de condensación, bien entre ellos mismos, bien con la lignina no disuelta y, en menor medida, con los carbohidratos presentes en la madera. Todo esto implica mayor dificultad en la separación, pues la lignina condensada presenta mayor resistencia al ataque químico del hidróxido sódico. Por contra, el ion hidrosulfuro inhibe las reacciones de condensación, al bloquear los grupos activos que dan lugar a este tipo de reacciones, acelerando de este modo el proceso de deslignificación.

El proceso de deslignificación de la madera durante el método Kraft se puede dividir en tres etapas (Aurell y Hartler, 1963);

Etapa de Extracción. Tiene lugar por debajo de 140°C y está controlada por la difusión de la lejía en las astillas. Se caracteriza por una rápida y significativa eliminación de la lignina.

Etapa de Deslignificación Somera. Tiene lugar a partir de 140°C. La velocidad de deslignificación está controlada por la reacción química. El proceso se acelera al aumentar la temperatura hasta completar aproximadamente el 90% de la deslignificación.

Etapa de Deslignificación Residual. Es una fase lenta y está regulada por la carga de álcali y la temperatura.

La velocidad de deslignificación global, considerando las tres etapas anteriores, sigue una cinética de primer orden, (Kleppe, 1970):

$$-\frac{dL}{dt} = k_d L \quad [II.2]$$

donde L es el contenido de lignina en un tiempo t , y k_d la constante de la velocidad de deslignificación.

Paralelamente a las reacciones de deslignificación tienen lugar un conjunto de reacciones secundarias que afectan a las hemicelulosas y celulosas. El contenido de las primeras se reduce un 40% durante la *etapa de extracción*, mientras que la reducción de lignina y el de las segundas sólo alcanza al 20%. Esta pérdida se justifica por la rápida disolución de carbohidratos de bajo peso molecular y distintos procesos de degradación. La relativamente baja pérdida de celulosa, entre un 10-20%, se explica por la difícil accesibilidad de los iones hidróxido dentro de las regiones cristalinas de la celulosa. Así, al final de una cocción Kraft, resultan disueltas aproximadamente el 80% de la lignina, el 50% de las hemicelulosas y el 10% de la celulosa.

II.1.2.- Modificaciones de los Procesos Alcalinos

Entre las modificaciones introducidas en los últimos años en el *Proceso al Sulfato o Kraft* destacan las siguientes:

A.- Utilización de aditivos químicos para mejorar el rendimiento en pasta a través de la estabilización de los carbohidratos.

B.- Procesos de cocción Kraft modificados para producir una deslignificación más selectiva, que permita alcanzar niveles más bajos de lignina residual (Deslignificación Prolongada).

C.- Aplicación de pretratamientos a la materia prima fibrosa con el fin de modificar su composición y, de este modo, su comportamiento en la etapa de cocción alcalina.

D.- Utilización de aditivos orgánicos catalizadores de la deslignificación capaces de sustituir a los compuestos de azufre (aminas, antraquinonas, fenacina, etc.)

E.- Cocción rápida en fase vapor, con reducción del tiempo de cocción y mejora del aprovechamiento del álcali adicionado.

La aplicación a escala industrial de los aditivos mencionados en los apartados A y D se ha visto obstaculizada por problemas relacionados con la contaminación, recuperación de productos químicos, costes y dificultades tecnológicas en general. Salvo en los casos del polisulfuro y de las antraquinonas ninguno de los restantes aditivos han sido utilizados a escala industrial.

A) Utilización de Aditivos Químicos. Los grupos reductores de las aldosas terminales presentes en los polímeros son el origen de las pérdidas de hidratos de carbono. De este modo, se han propuesto diversos métodos orientados hacia la modificación de estos grupos, para así minimizar la degradación e incrementar el rendimiento en pasta. Tales propuestas se basan en:

a) Reducir el grupo terminal aldehídico a alcohol primario con borohidruro de sodio (Rydholm, 1965; Shelfer, 1977; Clayton y Fleming, 1981), hidracina (Fleming y Bolker, 1978; Clayton y Fleming, 1981), o hidroxilamina (Clayton y Jones, 1970; Clayton y Fleming, 1983).

b) Oxidar los grupos carboxílicos con polisulfuros (Barker, 1970; Kepple, 1975; 1983).

c) Bloquear del grupo reductor terminal mediante pretratamiento con ácido sulfhídrico gaseoso (Procter y Styan, 1974; Procter y Mohr, 1975; Bryce, 1980) o hidrosulfuro de amonio (Cho et al., 1986).

B) Deslignificación Prolongada. La cocción Kraft se caracteriza por una relativa baja selectividad durante el proceso de deslignificación. Por esta razón, la cocción se tiene que detener con altos contenidos de lignina para evitar la paralela degradación de los carbohidratos y las consiguientes pérdidas en rendimiento y calidad de la pasta. La lignina residual se elimina en una etapa posterior de blanqueo, principalmente con productos químicos derivados del cloro, que son

costosos y responsables en gran parte de la contaminación de las aguas en las fábricas de pastas.

La carga contaminante, generada durante el proceso de blanqueo, se puede reducir disminuyendo el contenido de lignina en las pastas mediante un tratamiento prolongado de deslignificación (*extended delignification*) durante el proceso de cocción bajo condiciones que garanticen la calidad de las mismas. Otra posibilidad es el empleo de agentes blanqueantes no convencionales, es decir, exentos de cloro molecular responsable a la postre de la presencia de compuestos organoclorados (cloroligninas) cuyo contenido en el efluente se mide a través de los índices TOX y AOX, halógenos orgánicos totales y adsorbibles respectivamente.

Ciertas investigaciones realizadas sobre mecanismos de deslignificación durante las cocciones Kraft (García y Colom, 1987) señalan que para obtener una alta selectividad se precisan los siguientes requisitos:

- Disminuir la concentración de iones hidróxidos, OH^- , especialmente en la etapa inicial de la cocción. Para ello se recomienda introducir el álcali en el digestor a una velocidad equivalente a la de su consumo.
- La concentración de ion hidrosulfuro, HS^- , debe ser la más alta posible en la fase inicial de deslignificación y, por el contrario, la menor posible en la etapa final.
- La concentración de lignina disuelta e iones Na^+ en la lejía de cocción debe ser baja en la fase final para evitar las reacciones de condensación.

Se han propuesto nuevos métodos de cocción que tienen en consideración alguno de los puntos anteriores: inyección del álcali en diferentes etapas (Hartler, 1984), finalización de la cocción en un digestor continuo con flujo en contracorriente (Baklund, 1984) o cocción Kraft prolongada, modificada por la adición de antraquinona o polisulfuro (McDonough y Van Drunen, 1980; Pekkala, 1982).

C) Pretratamiento Oxidativo. El tratamiento oxidativo de la madera, previo a la cocción alcalina, se ha estudiado a escala de laboratorio con diversos agentes oxidantes: ácido peracético, peróxido de hidrógeno, oxígeno, dióxido de nitrógeno y derivados quinónicos (Hagstrom y

Sjöstrom, 1983; Bihani y Samuelson, 1985; Gratzl, 1986).

El objetivo del pretratamiento es modificar la lignina mediante la introducción de nuevas funciones hidrofílicas en su estructura, que aumenten su solubilidad y favorezcan su eliminación, para así incrementar su reactividad en las reacciones degradativas y acelerar la deslignificación. Gratzl, en 1986, indica un aumento del 50% en la eficacia de deslignificación para una cocción Kraft modificada con un pretratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno, (pH 12, 50°C, 45 min., 1,4% de H₂O₂ y 3-4 M NaOH).

D) Cocción Rápida en Fase Vapor. Se puede considerar como un proceso en dos etapas: penetración e impregnación de las astillas por las lejías de cocción y deslignificación rápida en fase vapor. Las astillas una vez prevaporizadas, para eliminar el aire, se introducen en la torre de impregnación donde se adiciona toda la lejía blanca y se mantiene la temperatura a unos 150°C. Transcurrido el tiempo de impregnación, se elimina la lejía no absorbida y las astillas saturadas se pasan a un segundo reactor donde se verifica la deslignificación en fase vapor, (McDonald, 1969; Kepple, 1970; Shelfer, 1977). La penetración de la lejía en la madera durante la primera fase depende de su concentración, relación lejía/madera (hidromódulo), temperatura y tiempo. La combinación de estos cuatro factores determina la cantidad de álcali consumido o retenido por las astillas en esta etapa (Oku et al., 1969a, b). Por otro lado, la deslignificación en fase vapor está gobernada por la temperatura y el tiempo de cocción. Las condiciones para una cocción rápida de maderas frondosas son:

Prevaporizado, 3-6 min a una presión de 0,5-2 kg·cm⁻².

Impregnación, 20-40 min a 150-160°C.

Deslignificación fase vapor, a 170°C durante 20 min o bien a 160°C durante 40 min.

Los resultados muestran un incremento en la producción de pasta, mejor disposición para el refinado y propiedades mecánicas comparables a las pastas obtenidas mediante un proceso Kraft convencional.

II.2.- UTILIZACION DE ADITIVOS EN LAS COCCIONES ALCALINAS

La búsqueda de reactivos capaces de reemplazar al sulfuro sódico está motivada por el desarrollo de procesos alcalinos menos contaminantes y más eficaces, que proporcionen pastas de calidad al menos análogas a las obtenidas por un proceso Kraft convencional.

Hasta la fecha se han experimentado multitud de agentes reductores como aditivos en las cocciones alcalinas, como se pone de manifiesto en la bibliografía consultada al respecto: Clayton y Jones, 1970; Fleming y Bolker, 1978; Kubes et al., 1978; Julien y Sun, 1979; Clayton y Fleming, 1981; 1983; Donnini, 1983. Los resultados más satisfactorios corresponden al empleo de ditionito sódico, hidracina, hidroxilamina y otras aminas. Todos estos compuestos aumentan la selectividad, velocidad de deslignificación, además de proporcionar pastas con mejores propiedades físicas. Sin embargo, las dosis requeridas: 10-30% sobre madera en caso del ditionito sódico e hidracina y alrededor del 40% en el caso de las aminas, unido a sus elevados precios unitarios, imposibilitan su utilización a escala industrial.

Con respecto al papel desempeñado por el sulfuro sódico, en presencia de aditivos quinónicos, los resultados experimentales conducen a la hipótesis de un mecanismo redox como responsable de la aceleración del proceso de deslignificación. Esta suposición se basa en la buena correlación existente entre el porcentaje de lignina residual y el potencial redox de la lejía de cocción, (Fleming et al., 1978).

II.2.1.- La Antraquinona en las Cocciones Alcalinas

La utilización de catalizadores de naturaleza quinónica constituye uno de los aspectos más relevantes en lo que se refiere a la etapa de cocción de la madera por el método Kraft.

En 1977, Holton, pionero en el estudio de la eficacia de estos compuestos en cocciones a la sosa y al sulfato, indica que salvo las benzoquinonas, el resto de los compuestos mejoraban considerablemente el grado de deslignificación, siendo la antraquinona y sus derivados alquílicos los que mejores resultados presentaban. Los ensayos realizados con distintos aditivos muestran que el grado de deslignificación, representado por el índice Kappa, guarda una relación logarítmica

con su concentración. Posteriormente, numerosos investigadores han confirmado los resultados obtenidos por Holton (Farrinton et al., 1977; Ghosh et al., 1977; Holton y Chapman, 1977b; Basta y Samuelson, 1978, 1980; Fullerton, 1978; Blain, 1979; Lachenal et al., 1979a, b,c; Fossum et al., 1980; Goel et al., 1980; McDonough y Van Drunen, 1980; McLeod et al., 1980; Bhandari et al., 1983; Evstignnev y Shalimova, 1985; Garland et al., 1987; Haldar y Bhattacharya, 1987; Kamini y Guha, 1987; Dutta y Biermann, 1989; Malachowski et al., 1989; Wozniak et al., 1989). Sin embargo, no existe una concordancia aceptable en lo que se refiere a las propiedades de las pastas resultantes.

El empleo de antraquinona como aditivo-catalizador se ha extendido, tanto a cocciones de especies vegetales no arbóreas y sus materias residuales, bagazo (Sadawarte et al., 1982; Abou-State et al., 1984; El-Ashmawy et al. 1984), bambú (Shah et al., 1982) y paja de trigo, arroz y otros cereales (Bhandari et al., 1983; Abou-State et al., 1986), como a otros procesos, por ejemplo el del sulfito neutro (Kettunen et al., 1979; Ojanen et al., 1982; Fleming et al., 1984; Uprichard y Okayan, 1984) y el del sulfito alcalino (Ingruber et al., 1982; McDonough y Herro, 1985; McLeod, 1986). A partir de 1983 se dan a conocer distintos trabajos donde se propone la utilización combinada de la antraquinona junto con otros compuestos que potencien su acción catalítica, tales como las aminas (Abbot y Bolker, 1984; Sergeev y Chupka, 1985), fosfatos (Abe, 1983) y urea (Nimz y Casten, 1986).

La antraquinona, en las condiciones de cocción, se reduce a la sal disódica del dianión del 9,10 dihidroxiantraceno, Na_2AQ , que como se comenta más adelante, constituye la especie activa en la degradación lignínica. Dicha especie, en medio ácido, evolucionaría hacia su forma protonada (AQH_2), denominada 9,10 dihidroxiantraceno, antrahidroquinona, 9,10 antracenedial o antraquinol.

Con respecto al mecanismo de actuación de la antraquinona, señalar que ésta actúa como catalizador redox, promoviendo una transferencia de electrones desde los carbohidratos hacia la lignina. Dicho mecanismo, representado en la figura II.3, se apoya en los siguientes extremos:

- Los carbohidratos de la madera reducen a la antraquinona a sus especies aniónicas solubles: antrasemiquinona, AQ^- , y dianión de la antrahidroquinona, AQ^{2-} , (Fleming et al., 1978; Gourang et al., 1979; Landucci, 1980).

- La antraquinona oxida a los carbohidratos a ácidos aldónicos (Löwendahl y Samuelson, 1977; 1978; Fleming et al., 1978; Carlson y Samuelson, 1979).

- Las especies reducidas de la antraquinona, de fuerte carácter reductor, actúan sobre la lignina parcialmente degradada por la sosa (denominada lignina B), inactivando por reducción sus puntos activos sensibles a la condensación (radicales libres o derivados quinónicos intermedios) y facilitando su despolimerización en medio alcalino a alta temperatura.

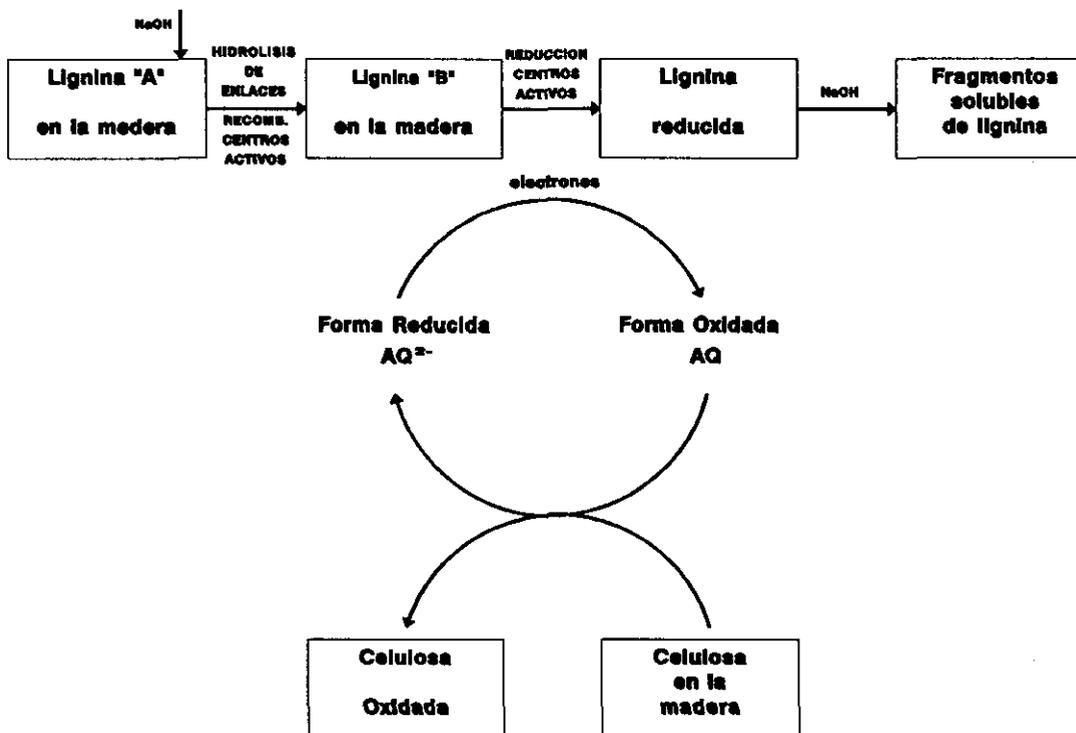


Figura II.3.- Mecanismo de actuación de la AQ por el que incrementa la velocidad de deslignificación en el proceso de cocción alcalino.

Los aumentos significativos en la velocidad de deslignificación y del rendimiento en pasta confirman que la antraquinona afecta tanto a las reacciones de deslignificación como a las que tienen lugar en las cadenas de polisacáridos, como cabría esperar a tenor del ciclo redox propuesto.

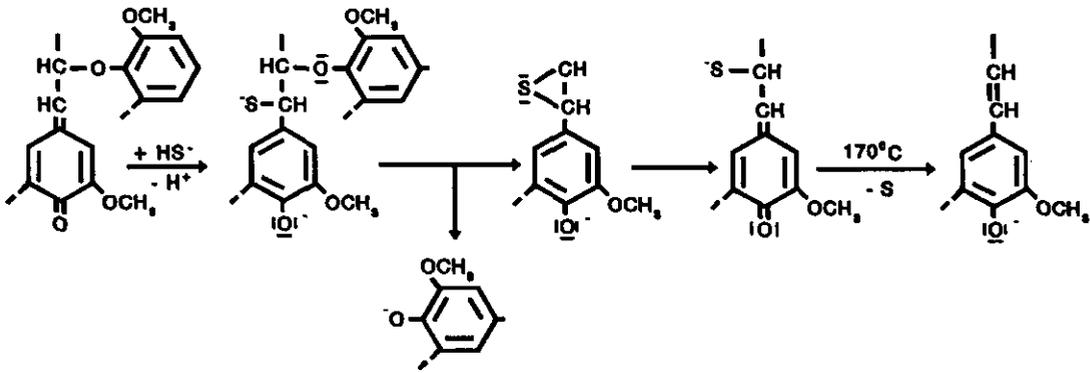


Figura II.4.- Reacciones de estructuras β -aril éter fenólicas durante la cocción Kraft.
(Gierer, 1970)

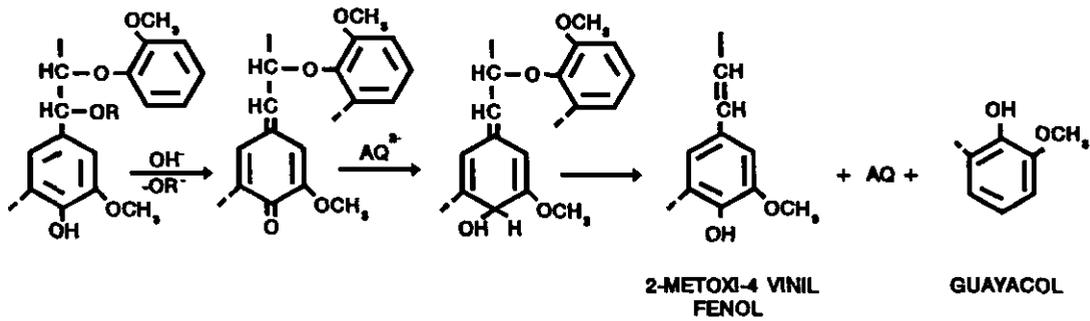


Figura II.5.- Rotura de un enlace guayacil éter promovido por el sistema redox AQ/AQ^{2-} ,
(Clayton y Fleming, 1981).

Las reacciones de la lignina con la forma reducida de la antraquinona no son del todo conocidas. Sin embargo, diversos autores confirman a su dianión como la forma activa en el proceso de deslignificación. Obst et al., en 1979, y Obst y Sanyer en 1980 atribuyen el aumento en la velocidad de deslignificación al incremento en la extensión y velocidad de hidrólisis de los enlaces β -aril éter en unidades de fenil-propano fenólicas de la lignina. El mecanismo es semejante al que tiene lugar con los iones sulfuro, pudiendo existir competencia entre ambos, lo que explicaría el aumento en la eficacia de la antraquinona en una cocción Kraft de bajo nivel de sulfidez (figuras II.4 y II.5).

La presencia de pequeñas cantidades de oxígeno durante las cocciones sosa-AQ, si bien inhibe la deslignificación simultáneamente mejora el rendimiento en pasta para un índice Kappa dado (Basta y Samuelson, 1979; Fullerton, 1979). Este hecho se explica por la inestabilidad del producto de reducción de la antraquinona frente al oxígeno, que evoluciona rápidamente hacia su forma oxidada, favoreciendo la oxidación de la celulosa y por lo tanto su estabilización (figura II.6), (Potti, 1982).

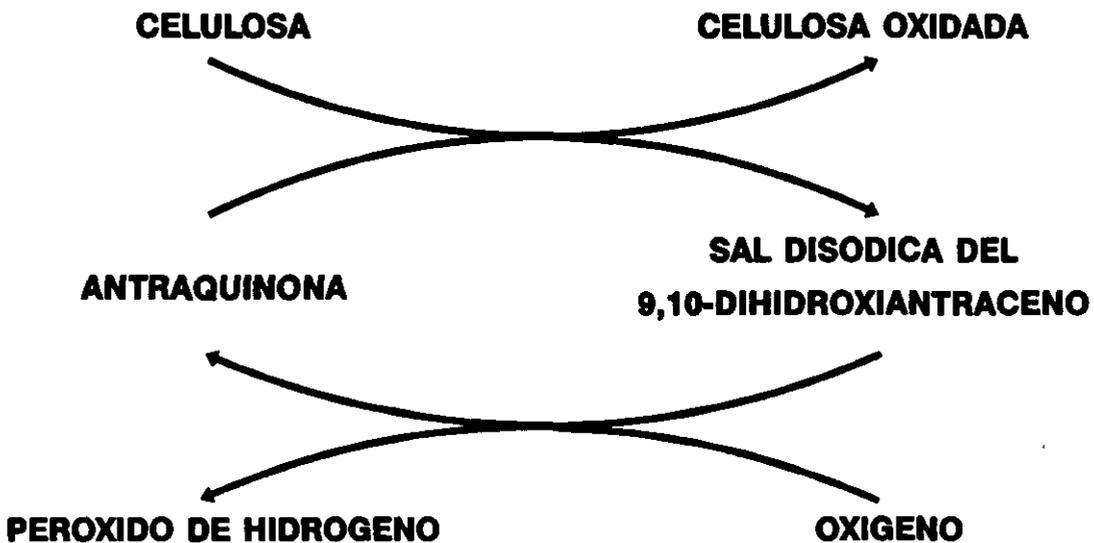


Figura II.6.- Ciclo redox del dianión del 9,10 dihidroxiantraceno en presencia de oxígeno.

Las ecuaciones empíricas recogidas en la tabla II.2 relacionan el grado de deslignificación con la dosis inicial de diferentes aditivos, en condiciones idénticas de cocción. Dichas ecuaciones sugieren que el sulfuro y la antraquinona facilitan la rotura de los mismos enlaces, si bien el mecanismo de actuación es diferente en cada caso, (Abbot y Bolker, 1984).

Tabla II.2.- Relaciones de deslignificación a la sosa con aditivos (Abbot y Bolker, 1984).

Proceso	Relación
Sosa-Antraquinona	$(I. \text{ Kappa})^{-1} \propto [\text{Antraquinona}]^{1/2}$
Sosa-Hidrosulfuro ^(a)	$(I. \text{ Kappa})^{-1} \propto [\text{Ion Hidrosulfuro}]$
Sosa-Amina ^(b)	$(I. \text{ Kappa})^{-1} \propto [\text{Amina}]$

(a) Relación válida entre 0 y 30% de sulfidez.

(b) Relación válida para aminas primarias hasta el punto de separación de fases.

El mecanismo de actuación de la antraquinona sobre la degradación de los polisacáridos se puede resumir en los siguientes puntos:

- Estabilización de polisacáridos en las primeras etapas de cocción, coincidiendo con la reducción de la antraquinona al dianión de la antrahidroquinona, (Samuelson, 1980; Cassidy et al, 1981).
- Oxidación de grupos finales reductores de la celulosa y hemicelulosa a grupos estables de ácido aldónico.
- Por último, la antraquinona impide la rotura de los enlaces glucosídicos, evitando la formación de nuevos centros reductores en los que puede tener lugar la reacción de acortamiento, (Arbin et al., 1980).

II.2.2.- Beneficios Derivados del Empleo de la Antraquinona

Los estudios realizados sobre cocciones Kraft-AQ señalan que el efecto producido por la antraquinona está inversamente relacionado con la sulfidez y que los beneficios derivados de su empleo son menores a medida que se incrementa el referido nivel de sulfidez (Holton y Chapman,

1977a y b; Blain 1979 y 1980). Esto permite realizar cocciones Kraft a niveles más bajos de sulfidez, con el consiguiente ahorro económico y mejora de la preservación mediambiental. En este caso, se alcanzan velocidades de cocción y rendimientos en pastas muy semejantes a los habituales de una cocción Kraft convencional. Así, para una sulfidez del 5%, la carga de antraquinona se reducirá entre un 60 y un 80%, y las propiedades mecánicas y grados de blancura de las pastas obtenidas serán muy parecidos a los de las pastas procedentes de cocciones Kraft convencionales.

Las ventajas que supone el empleo de antraquinona como catalizador en un proceso de cocción alcalina pueden centrarse en los siguientes extremos, entendiéndose que no siempre son compatibles entre sí:

- Aumento de la velocidad de deslignificación.
- Reducción considerable del tiempo de cocción.
- Reducción del consumo de álcali (5-10%).
- Aumento de los rendimientos en pasta, para un índice Kappa dado.
- Cocciones a niveles de sulfidez más bajos, reduciendo por tanto los niveles de contaminación atmosférica e hídrica y el consumo de reactivo.
- Menor consumo energético.
- Mejora de las propiedades mecánicas de la pastas.

La tabla II.3 muestra las dosis típicas de antraquinona junto con sus beneficios asociados. La carga óptima de aditivo, variable en cada caso, depende del tipo de proceso y madera y de la aplicación posterior de la pasta. Así, para maderas frondosas la dosis varía entre 0,025 y 0,05 % (s.m.s) mientras que para maderas coníferas la dosis se sitúa entre el 0,05 y el 0,15 % (s.m.s.).

Si se desea mayor detalle al respecto, se recomienda consultar los siguientes trabajos: Hanson y Michaels, 1978a; 1978b; Blain, 1979; Goel et al., 1979; Clayton y Fleming, 1983, donde se establecen toda una serie de comparaciones atendiendo a niveles de calidad y rendimientos en pasta, así como a diferentes condiciones de cocción.

Tabla II.3.- Niveles Típicos de aplicación de la AQ (Hanson y Michaels, 1978a; 1978b).

Calidad	Dosis AQ, % (s.m.s.)	Beneficios
<u>CONIFERAS</u>		
Alto Rendimiento		
Kraft	0,05	Reducción del 10-15% en la carga de álcali y factor H. Ganancia 2-3% de rendimiento en pasta.
Sosa	0,05	Permite al proceso competir con Kraft.
Blanqueable		
Kraft	0,10-0,15	Proporciona mismos beneficios que para Kraft de alto rendimiento.
Sosa	0,10-0,15	Proporciona mismos beneficios que para sosa de alto rendimiento.
<u>FRONDOSAS</u>		
Kraft	0,025-0,05	Reducción del 10% de carga de álcali y factor H. Ganancia 1-2% de rendimiento en pasta.
Sosa	0,025-0,05	Permite al proceso competir con Kraft. Reducción del 10% de carga de álcali y factor H. Ganancia 2,5-3,5% de rendimiento en pasta. Mejora calidad de la pasta en relación al procesos a la sosa.

II.2.3.- **Beneficios Derivados del Empleo del Dianión del 9,10-dihidroxiantraceno**

Las ventajas adicionales más importantes derivadas de utilizar directamente dicha sal disódica como catalizador en las cocciones alcalinas en lugar de la propia antraquinona son las siguientes:

- Mayor aumento de la velocidad de deslignificación.
- Mayor reducción del tiempo de digestión.
- Menor consumo de álcali.
- Mayor aumento del rendimiento en pasta para un índice Kappa y un tiempo de cocción dados.
- Mayor margen para rebajar la sulfidez.

- Menor consumo energético.
- Mejora más apreciable de las propiedades mecánicas de la pasta.

El empleo de la sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno respecto a la utilización de la antraquinona se encuentra supeditado al método Kraft, toda vez que su síntesis exige la presencia de un agente reductor, como es el caso de las lejías de este proceso.

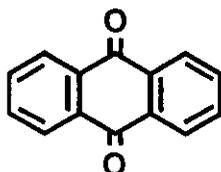
Por tanto, la economía de la producción de la especie reducida de la antraquinona pasaría por su integración en el propio proceso Kraft. El producto obtenido se alimentaría al digestor en disolución, con lo que se:

- favorecería su homogeneidad en el digestor,
- facilitaría su dosificación,
- mejoraría el contacto entre el aditivo y la madera, a diferencia de lo que ocurre con otros aditivos, como la propia antraquinona, que se introducen en forma sólida o en suspensión de sólidos en un líquido dispersante,
- eliminaría, prácticamente, el período de inducción necesario para que el aditivo se muestre eficaz, ya que presentaría actividad desde el momento mismo de su incorporación al digestor.

Por último, señalar que se ha comprobado que el empleo de la sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno proporciona una pasta de características mecánicas superiores a las obtenidas utilizando antraquinona (Potti, 1989).

II.3.- ANTRAQUINONA Y DERIVADOS

A partir del antraceno, según la posición de los grupos carbonilos en la molécula, pueden obtenerse seis monoquinonas, de las cuales cuatro son homonucleares y dos heteronucleares. De todas ellas, la más importante es la 9,10-antraquinona, de fórmula estructural:



El compuesto fue sintetizado por primera vez en 1835 por Laurent, que lo llamó "paranaftalosa". Pero no fue hasta 1868, año en el que Gaebe y Liebermann propusieron su empleo en la industria de los colorantes, cuando adquiere verdadera importancia como intermedio en la preparación de pigmentos sintéticos. La antraquinona y algunos derivados como la 2-etil-antraquinona y la 2-terbutilantraquinona se emplean también, desde 1940, en la fabricación de agua oxigenada.

II.3.1.- Propiedades

La antraquinona es un sólido de color amarillo pálido que cristaliza en agujas monoclinicas. Las principales propiedades físicas se recogen en la tabla II.4. Su espectro UV-Visible -utilizando metanol como disolvente- presenta tres bandas de absorción: 250, 270 y 325 nm, con una pronunciada estructura vibracional. Sublima fácilmente, sin descomposición, hecho que permite su purificación. A temperatura ambiente, es prácticamente insoluble en agua y muy poco soluble, en disolventes orgánicos tales como alcoholes alifáticos e hidrocarburos aromáticos. Por el contrario, se disuelve en ácido sulfúrico del 90%, aumentando su solubilidad por sulfonación con la concentración de ácido.

La antraquinona tiene una gran estabilidad térmica y sólo es atacada por los agentes oxidantes; en condiciones de oxidación extremas puede derivar hasta el ácido ftálico. Por oxidación a 200°C con ácido sulfúrico concentrado en presencia de ácido bórico o persulfatos se

obtienen polihidroxi-antraquinonas como alizarina, quinizarina y purpurina (Dimroth y Schultze, 1919). Con ácido nítrico concentrado fumante no se produce la oxidación, sino que tiene lugar la nitración.

Tabla II.4.- Propiedades físicas de la antraquinona

Peso molecular	208,20
Densidad a 20°C (g·cm ⁻³)	1,43
Punto de fusión (°C)	287
Punto de ebullición (°C)	377
Presión de vapor (kPa)	
286°C	10
300°C	20
340°C	48
Capacidad calorífica molar (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,26
Calor de fusión (kJ·mol ⁻¹)	32,57
Entalpía de formación (kJ·mol ⁻¹)	-179
Entalpía de combustión (kJ·mol ⁻¹)	6449

Existen numerosos métodos para la nitración que dan lugar a 1-nitroantraquinona con cantidades variables de compuestos dinitrados (Holdermann, 1906; Toth, 1972; Eilingsfeld y Bantel, 1973, Hartwig et al., 1973; Klauke, 1973).

La reducción se lleva a cabo fácilmente con los agentes reductores ordinarios o con hidrógeno en presencia de catalizadores. Los distintos productos de reducción se estudiarán más adelante con mayor amplitud.

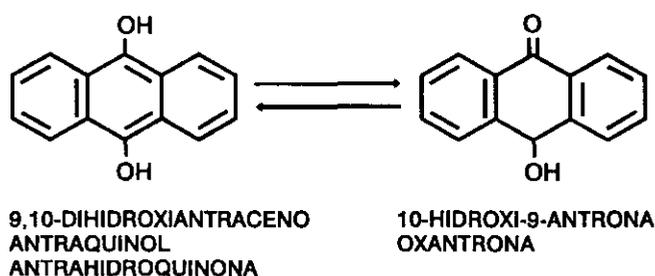
La reacción de la antraquinona con cloro y oleum conduce a distintos derivados clorados, dependiendo de la concentración de este último (Zak, 1973). En presencia de yodo como catalizador o calentando con pentacloruro de antimonio se obtiene 1,4,5,8-tetra-cloroantraquinona (Tatum y Thomson, 1930).

La sulfonación de antraquinona da como resultado la formación de ácidos sulfónicos de antraquinona, de importancia en la industria de los colorantes para la obtención de intermedios por la, relativamente fácil, sustitución del grupo ácido sulfónico. La disulfonación con catalizadores de mercurio produce una mezcla de ácidos 1,5 y 1,8-disulfónicos (Meyer, 1911). En ausencia de catalizador, los compuestos formados son los ácidos 2,6 y 2,7-disulfónicos.

II.3.2.- Reducción de Antraquinona

Al igual que otras quinonas, la antraquinona y sus derivados son fácilmente reducidos por agentes tales como el ácido yohídrico, cloruro estannoso, zinc en polvo en medio alcalino, etc., obteniéndose una amplia variedad de productos según las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción. Al estudiar la reducción de antraquinona y sus derivados debe tenerse en cuenta que la reducción parcial de los grupos quinónicos a menudo tiene gran influencia sobre la estabilidad de los grupos unidos al anillo.

En la reducción de antraquinona debe tenerse en consideración la marcada tendencia que presentan los productos de reacción a formar los correspondientes tautómeros cetoenólicos. Así, la antrahidroquinona en disolución se encuentra en equilibrio con la forma cetónica, oxantrona:



[II.3]

En medio alcohólico y en presencia de ácido clorhídrico, el equilibrio se encuentra desplazado a la izquierda, conteniendo la mezcla un 97% de antrahidroquinona y un 3% de oxantrona. A este tipo de tautomería, en la que un átomo de hidrógeno emigra a través del anillo central, se le denomina "tautomería transanular".

Estudios polarográficos y electroquímicos en acetonitrilo (ACN), dimetilformamida (DMF) y piridina (P) señalan que la reducción de antraquinona a antrahidroquinona tiene lugar por captura de dos electrones en una o dos etapas, dependiendo de las características del medio, tal como se expone en el apartado III.1.5 de la presente memoria (Gupta, 1952; Wawzonek et al., 1956).

II.3.2.1.- Antraquinoles: Propiedades y Métodos de Obtención

Otras especies a considerar en la reducción de antraquinona son los antraquinoles, forma enólica de las hidroxiantronas, que tienen gran importancia en la industria de los colorantes por su fácil solubilización en álcali diluido y posterior oxidación con aire o peróxido de hidrógeno hasta la correspondiente antraquinona. En consecuencia, los colorantes insolubles se aplican a la fibra en forma enólica, precipitándose seguidamente sobre el tejido por exposición al aire o tratamiento posterior con un agente oxidante.

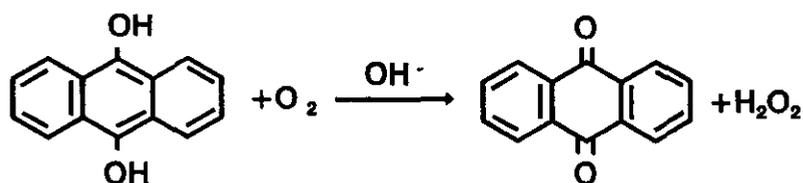
El 9,10-dihidroxiantraceno fue sintetizado por primera vez en 1871 por Graebe y Liebermann reduciendo antraquinona con zinc en polvo e hidróxido sódico. Su preparación es dificultosa por la facilidad con que se oxida en presencia de aire; por esta razón, Liebermann llevó a cabo la reacción con zinc en polvo en una solución de ácido acético glacial y acetato sódico. En estas condiciones se forma el derivado acetilado, 9,10-diacetoxiantraceno, que tiene mayor estabilidad y puede purificarse fácilmente.

Propiedades

El 9,10-dihidroxiantraceno es un sólido acicular de color amarillo pálido que funde a 180°C. En disolventes neutros, sus disoluciones tienen color amarillo y dan fluorescencia verde; en medio básico, la especie presente es el dianión, de color rojo intenso. Cuando la disolución alcalina se acidifica cuidadosamente en ausencia de aire, el 9,10-dihidroxiantraceno precipita.

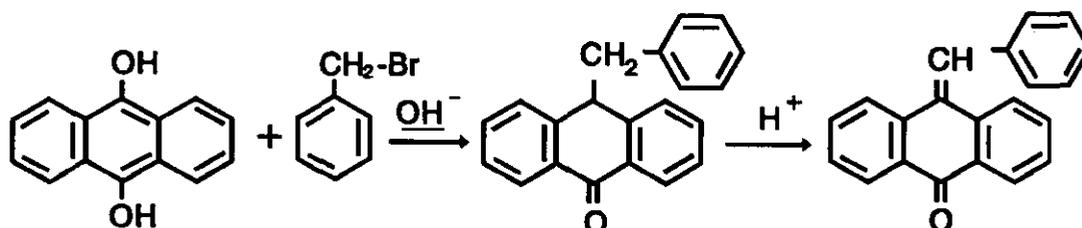
Por su inestabilidad da lugar a un elevado número de productos de reacción en distintas disoluciones. A continuación se exponen los de mayor importancia.

En medio alcalino reacciona rápidamente con oxígeno para dar antraquinona y peróxido de hidrógeno, por lo que constituye la base del proceso de fabricación del agua oxigenada (Manchot y Gall, 1925).



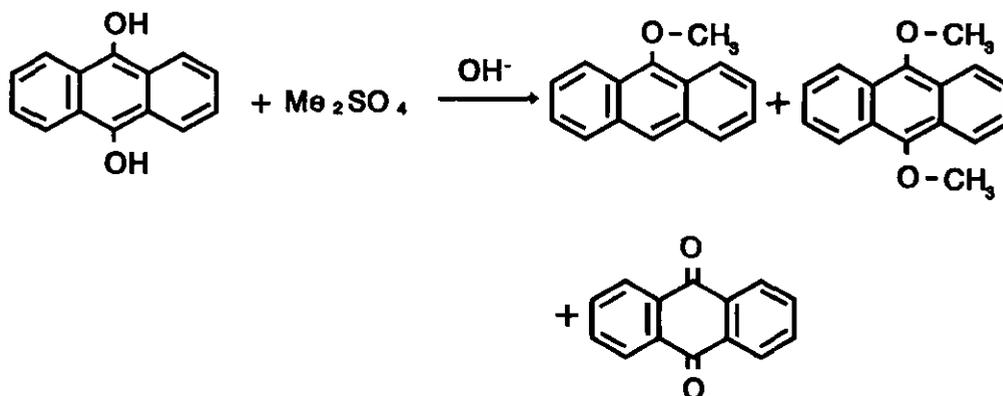
[III.4]

La reacción, en disolución alcalina, con bromuro de bencilo conduce a la bencilhidroxiantrona, que con ácido sulfúrico concentrado da lugar a la bencilidenantrona (Barnett, 1921).



[III.5]

Con sulfato o yoduro de metilo en medio acuoso alcalino se obtienen antrahidroquinona-monometil, dimetil-éter y antraquinona. Si se emplea sulfato de etilo se puede obtener una mezcla de antraquinona, antrahidroquinona-dietil-éter y 10-etil-10-hidroxi-9-antrona (Meyer, 1911; Julian, 1935). La antraquinona proviene de la descomposición de monometil-éter, compuesto muy inestable.

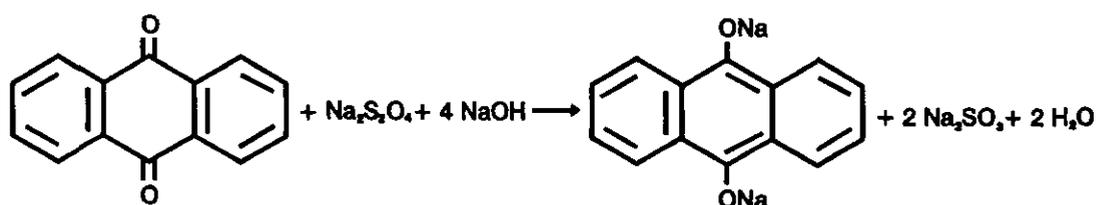


[III.6]

Métodos de Obtención

El 9,10-dihydroxiantraceno o su dianión se obtienen, generalmente, por reducción de la 9,10-antraquinona, pudiendo emplearse una gran variedad de agentes reductores.

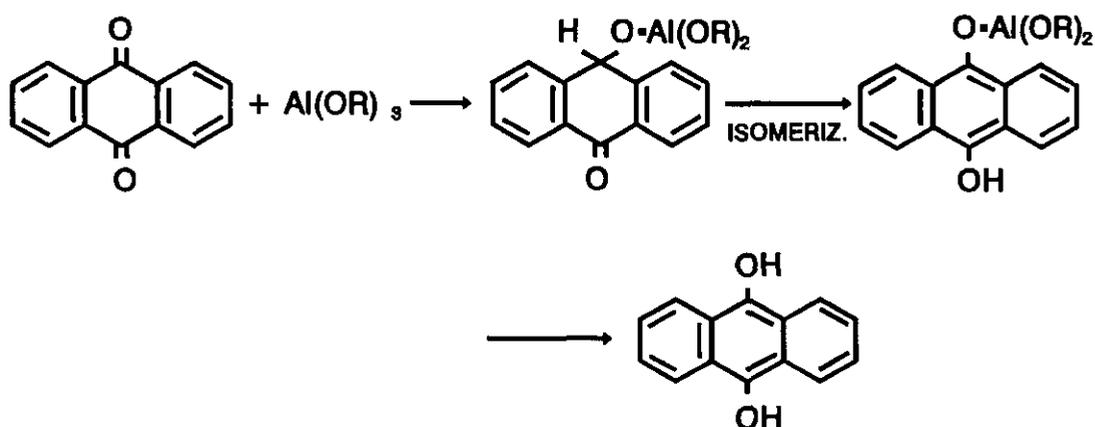
En la industrial textil, el procedimiento más utilizado es la reducción con ditionito sódico en medio alcalino, llegándose en este caso a la sal disódica del 9,10-dihydroxiantraceno.



[III.7]

La reducción también puede llevarse a cabo:

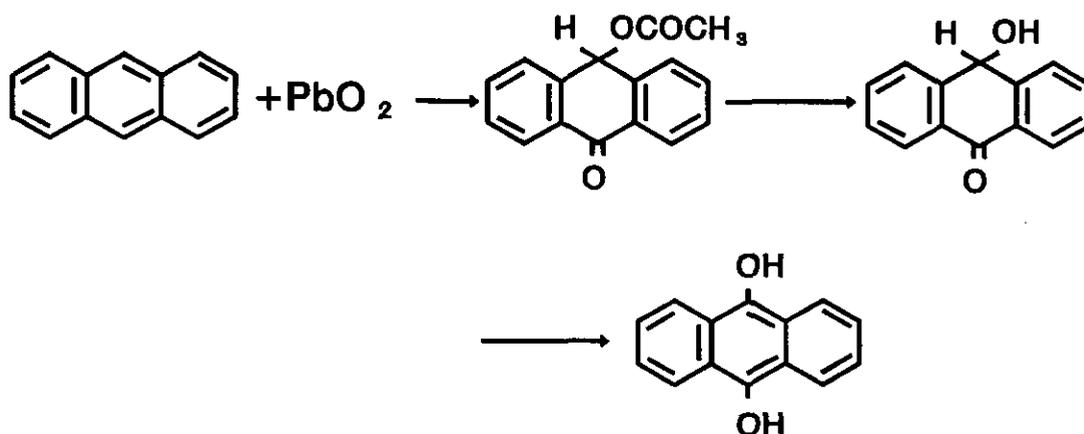
- 1) Por hidrogenación con catalizadores de platino (Manchot y Gall, 1925).
- 2) En diglima, con borohidruro sódico (Panson y Weill, 1957).
- 3) Por reacción con un alcóxido de aluminio (reducción de Meerwin-Pondorf), obteniéndose los correspondientes productos de reducción (Coffey y Boyd, 1955): 9,10-dihydroxiantraceno y 9,10-dihidro-9,10-dihydroxiantraceno, dependiendo del alcóxido empleado. Con n-butóxido o etóxido se forma exclusivamente el primero de los compuestos mencionados, según el esquema mostrado en la ecuación [II.8]:
- 4) Con zinc en medio alcalino y en caliente (Barnett, 1921).
- 5) En medio no acuoso (piridina o DMF) con metales (Fe, Cu, Zn) en presencia de sales de amonio cuaternario (Coffey, 1952).



[II.8]

Entre los procedimientos que no utilizan antraquinona como producto de partida se pueden citar los siguientes:

1) Oxidación de antraceno con PbO_2 en disolución de ácido acético glacial en caliente (Barnett, 1921), ecuación [II.9]. En estas condiciones el primer producto formado es acetoxiantrona, que se transforma en antrahidroquinona por hidrólisis, seguida de isomerización.



[II.9]

2) Cloración de antraceno a baja temperatura. En medio acuoso o acético diluido, la acción del cloro a temperaturas inferiores a 25°C es oxidante, dando lugar a antraquinona y antrahidroquinona (Barnet, 1921).

3) Reducción de nitroantrona. Se produce la pérdida de una molécula de amoníaco, obteniéndose antraquinol en medio alcalino o antrona si el medio es ácido (Barnet, 1921).

II.3.2.2.- Otros productos de Reducción

En la bibliografía se recogen algunos de los compuestos resultantes de la reducción de antraquinona, dependiendo del reductor y de las condiciones en que se ha llevado a cabo la reacción.

Criswell y Klanderman, en 1974, abordaron la reducción de antraquinona con borohidruro sódico en metanol, obteniendo 9,10-dihidro-9,10-dihidroxiantraceno que, tratado con ácido clorhídrico en caliente, conduce a la formación de antrona. La posterior reducción de ésta con borohidruro en 2-propanol da lugar al 9,10-dihidro-9-hidroxiantraceno, que se deshidrata espontáneamente a antraceno en las condiciones de reacción, con un rendimiento del 80%.

Bapat et al., en 1960, y Sanchorawala et al., en 1963, sintetizaron antraceno y mezclas de antraceno y 9,10-dihidroantraceno utilizando borohidruro sódico en diglima en presencia de trifluoruro de boro o tricloruro de aluminio.

Boylard y Manson, en 1951, llevaron a cabo la reducción de antraquinona en éter o tetrahidrofurano con exceso de hidruro de litio y aluminio, llegando al 9,10-dihidro-9,10-dihidroxiantraceno, al igual que Coffey y Boyd, en 1955, con isopropóxido de aluminio. Los mismos autores reducen a antraceno el 9,10-dihidro-9,10-dihidroxiantraceno y el 9,10-dihidroxiantraceno con isopropóxido de aluminio en 2-butanol y triciclohexil-óxido de aluminio en ciclohexanol, respectivamente. Asimismo, el 9,10-dihidro-9,10-dihidroxiantraceno es el producto de reducción de antraquinona en disolución acuosa de hidróxido sódico a ebullición, en presencia de Ni-Raney (Shah et al., 1948).

Otros procedimientos que llevan directamente a la formación de antraceno son los seguidos por Diehl y Gilman, en 1959, que estudiaron la reducción de antraquinona con difenilsilano a alta temperatura, alcanzando rendimientos del 45%. Chekhovskaya, en 1971, propuso como reductor magnesio en polvo en presencia de agua a 450-500°C, con rendimientos en antraceno del 78%.

La reducción electrolítica con cátodo de mercurio en DMF (dimetilformamida) y en presencia de fenol como dador de protones da lugar al 9,10-dihidroantraceno (Given y Peover, 1959a).

Cuando la reducción se lleva a cabo con ácido yodhídrico, el producto formado depende de la concentración de ácido, de la temperatura y del tiempo de reacción. Por este procedimiento se ha aislado antrahidroquinona, 9,10-dihidro-9,10-dihidroxiantraceno y antrona. La mezcla de ácido yodhídrico, fósforo y yodo produce antrahidroquinona (Renaud y Stephens, 1974). Si se utilizan estaño y ácido clorhídrico, el compuesto que se obtiene preferentemente es la antrona. La reducción moderada con zinc en polvo en medio alcalino conduce, en primer lugar, al dianión del 9,10-dihidroxiantraceno; la reducción posterior lleva al dihidro-dihidroxiantraceno que, por pérdida de una molécula de agua, forma antrona. Además del dihidro-dihidroxiantraceno, aparece antrapinacona, que pierde agua y pasa a diantrilo (Barnett, 1921).

De esta forma, se puede establecer una secuencia de reacción con etapas de reducción de los grupos carbonilos seguida de la eliminación intermitente de moléculas de agua. En el esquema de la figura II.7 aparecen los productos de reacción identificados junto a los correspondientes equilibrios cetoenólicos.

II.3.3.- Análisis de la antraquinona

Un estudio bibliográfico permite conocer las técnicas existentes para la determinación de la antraquinona presente en las muestras de lejías negras, pasta y/o papel.

a) Métodos volumétricos y gravimétricos.

Como el contenido de antraquinona presente en las muestras es muy bajo, los métodos volumétricos y gravimétricos han sido descartados por su lentitud, laboriosidad y falta de precisión.

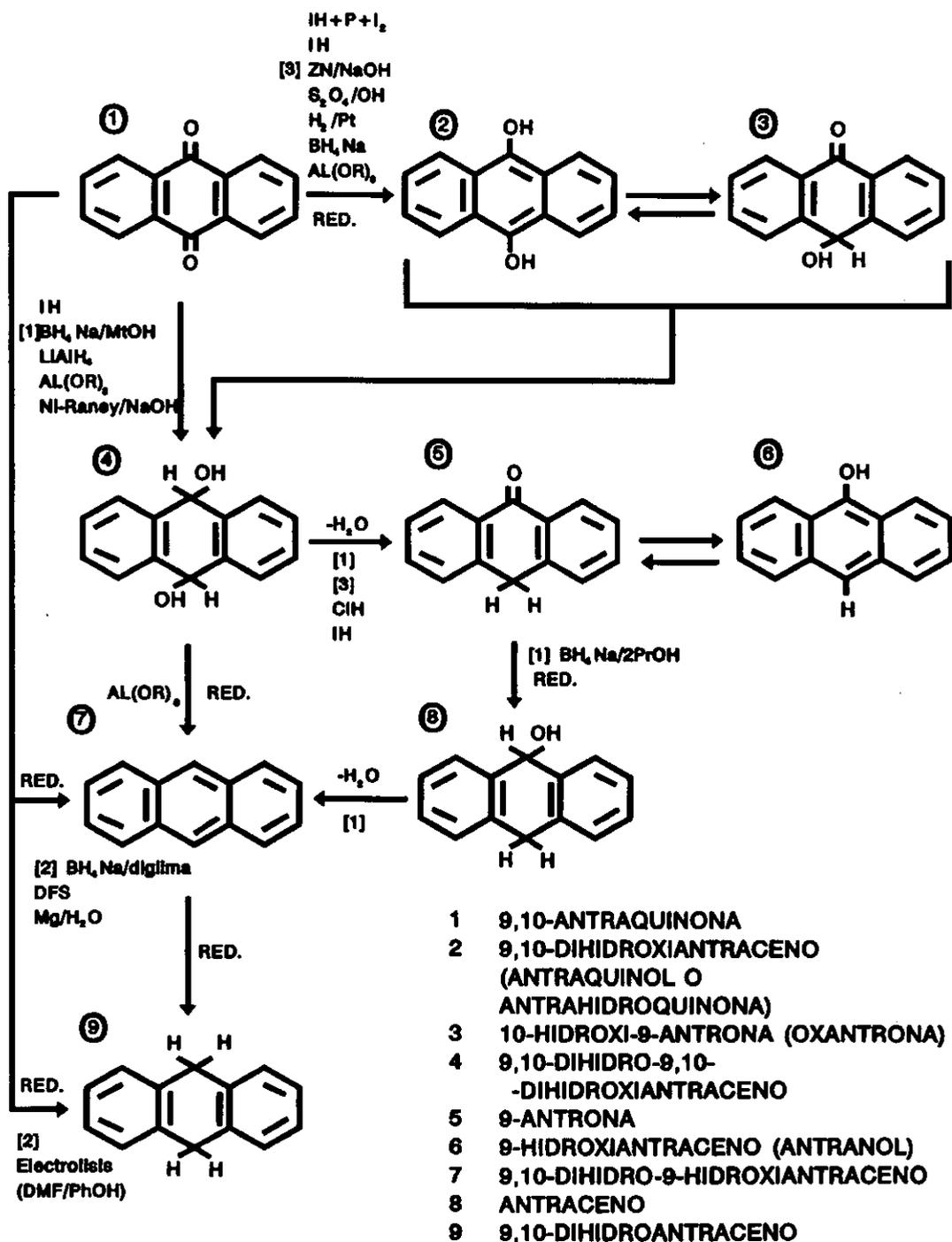


Figura II.7.- Esquema de reacciones para la reducción de antraquinona.

b) Cromatografía de gases (CG).

En 1979, Gourant et al. proponen la extracción de la antraquinona presente en las lejías con cloroformo. El residuo seco, de la concentración del extracto, se trata con anhídrico acético y piridina, analizándose la disolución resultante. Con respecto a la pasta proponen una extracción con etanol del 95% y posterior disolución del residuo seco en cloroformo. Currah, en 1979, también propone la extracción con cloroformo para muestras de pasta, papel y lejías negras, llegando a detectar concentraciones de hasta 0,01 ppm.

Harruf et al., en 1981, utilizan un detector de captura de electrones y tolueno como agente de extracción para muestras de pasta, obteniendo índices de recuperación para la antraquinona próximos al 100% y un límite mínimo de detección de 1 ng.

c) Cromatografía de líquidos.

En 1981, Mortimer et al., extraen la antraquinona de las muestras de lejías negras, pasta y papel con cloruro de metileno, con un rendimiento de recuperación de antraquinona en licores negros del 90%, y en papeles del 55%. El límite inferior de detección es del orden de ppm.

En 1985, Kiba et al., proponen una extracción de antraquinona con ciclohexano para las lejías negras; el residuo sólido procedente de la evaporación del extracto se disuelve en acetonitrilo. Con respecto a las muestras de papel, se propone el empleo de cloruro de metileno como agente de extracción, y disolver el residuo sólido con acetonitrilo, llegando a detectar 0,2 nmol/50 μ ml.

En 1983, Nelson et al., proponen un método de extracción mediante cartuchos Sep-Pak C₁₈ haciendo pasar la muestra a través de los mismos, seguido de agua destilada y aire, extrayendo seguidamente la antraquinona con metanol y aire. Mediante cromatográfica se pueden detectar concentraciones de antraquinona de 0,04 ppm.

En 1987, Schneiderman et al., utilizan CO₂ supercrítico para la extracción de antraquinona de muestras sólidas, recogiendo el extracto sobre gel de sílice. Lavando con una disolución de cloruro de metileno/acetona al 50%, evaporando a sequedad y disolviendo el residuo en acetonitrilo, se obtuvieron rendimientos de recuperación de antraquinona en torno al 95%.

III.- PARTE TEORICA

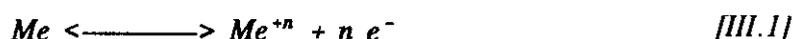
III.1.- TERMODINAMICA

III.1.1.- Conceptos Generales de las Reacciones Redox

La exposición se ha centrado, básicamente, en el significado de los potenciales de oxidación-reducción y su relación, a través de la ecuación de Nernst, con la constante termodinámica del equilibrio correspondiente.

Potencial de Electrodo y Ecuación de Nernst

Cuando se sumerge un electrodo metálico en una disolución de sus iones tienen lugar dos fenómenos de forma simultánea. Los átomos de la capa externa se disuelven, dejando electrones libres en el metal y difundiendo los iones positivos en la disolución. Por otra parte, los iones metálicos de la disolución toman electrones del metal y se depositan en forma de átomos. Estos dos fenómenos, en principio, tienen velocidades iniciales diferentes. Suponiendo que la velocidad de liberación de iones por el metal es mayor, se producirá una acumulación de cargas positivas en la interfase electrodo-disolución, formándose una doble capa eléctrica que origina una diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución. La diferencia de potencial establecida depende de la naturaleza del metal y de la concentración de sus iones en la disolución. Para un electrodo metálico reversible el potencial viene dado por el proceso:



El potencial de electrodo se puede expresar como:

$$E = E^{\circ} + \frac{R}{nF} T \ln [Me^{+n}] \quad [III.2]$$

donde $[Me^{+n}]$ representa la actividad de los iones metálicos en la disolución, R la constante de los gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), F el número de Faraday ($96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la temperatura absoluta (K),

n el número de electrones involucrados en el proceso y E° el *potencial normal o standard*, constante característica del metal y que corresponde al potencial del electrodo cuando está sumergido con una disolución de sus iones de actividad unidad. La ecuación [III.2] fue deducida por Nernst en 1888 y por ello es conocida por su nombre.

Sustituyendo el valor de las distintas constantes a 25°C, la ecuación de Nernst adquiere la siguiente expresión:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log [Me^{n+}] \quad [III.3]$$

Para sistemas redox con distintas especies en disolución, como el representado en la ecuación [III.4], el potencial dado por la ecuación de Nernst es el siguiente:



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad [III.5]$$

Para sistemas redox con distinto número de átomos de hidrógeno y oxígeno en la forma oxidada y reducida:



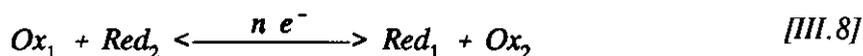
el potencial vendrá dado por la siguiente ecuación:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox] [H^+]^h}{[Red]} \quad [III.7]$$

En este caso, el potencial redox depende de la acidez del medio, por lo que estos sistemas presentan potenciales diferentes en función del pH del medio (*potenciales condicionales*).

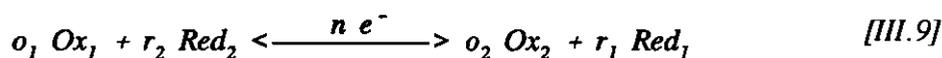
III.1.2.- Constante de Equilibrio Termodinámico

Cuando se ponen en contacto un oxidante y un reductor pertenecientes a diferentes sistemas redox tiene lugar la siguiente reacción;



El desplazamiento de la reacción depende de la diferencia de potenciales entre los sistemas; cuanto mayor sea ésta más acusado es el desplazamiento. En la práctica, una diferencia de 0,3 V entre los potenciales iniciales de los sistemas (para $n=1$) es suficiente para que la reacción sea cuantitativa desde el punto de vista termodinámico; es decir, un desplazamiento superior al 99,9%. Según transcurre la reacción, el potencial del sistema oxidante se reduce al disminuir la concentración de Ox_1 y aumentar la de Red_1 , mientras que el potencial del sistema reductor aumenta al hacerlo la concentración Ox_2 y disminuir Red_2 . Finalmente se alcanza un potencial de equilibrio en el cual se igualan los potenciales de ambos sistemas. Así, el potencial redox y la constante de equilibrio se pueden relacionar conforme a la termodinámica del sistema.

Para una reacción redox en su forma general



su constante de equilibrio vendría dada por:

$$K = \frac{[Ox_2]^{o_2} [Red_1]^{r_1}}{[Ox_1]^{o_1} [Red_2]^{r_2}} \quad [III.10]$$

Esta constante de equilibrio está relacionada, a su vez, con la variación de energía libre normal o standard de reacción, ΔG° .

$$-\Delta G^\circ = R T \ln K \quad [III.11]$$

Como la energía libre es igual al trabajo eléctrico que puede realizar una pila galvánica construida con las dos semipilas involucradas en la reacción, dicho trabajo eléctrico se puede representar por:

$$-\Delta G^\circ = n F (E^\circ_1 - E^\circ_2) \quad [III.12]$$

donde E°_1 y E°_2 son los potenciales normales o standard de los sistemas implicados. Combinando las ecuaciones [III.11-12] se obtiene la expresión que relaciona la constante de equilibrio con los potenciales normales.

$$\ln K = \frac{n F}{R T} (E^\circ_1 - E^\circ_2) \quad \log K = \frac{n}{0,059} (E^\circ_1 - E^\circ_2) \quad [III.13]$$

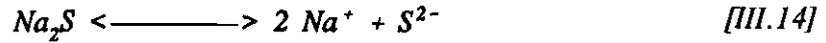
Conocidos los potenciales normales de las semireacciones pertenecientes a un sistema redox y el número de electrones involucrados en el proceso se puede determinar la constante del equilibrio o, lo que es lo mismo, el grado y sentido de desplazamiento del mismo.

III.1.3.- Sistema Acido Sulfhídrico-Agua

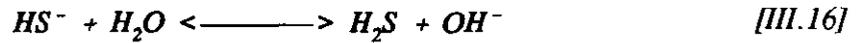
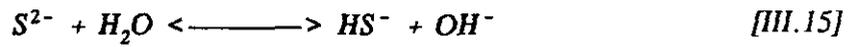
A continuación se recogen las investigaciones realizadas para identificar el agente reductor de la antraquinona en condiciones de temperatura y concentración de especies, análogas a las existentes en las lejías blancas del proceso Kraft.

El estudio comprende el análisis matemático del sistema ácido sulfhídrico-agua, así como el trazado de los diagramas logC-pOH. Para realizar dichos estudios se parte de una revisión bibliográfica sobre las constantes de hidrólisis, tanto del ácido sulfhídrico como del agua, con objeto de establecer las funciones matemáticas que permitan el cálculo de las constantes en función de la temperatura.

Al disolver sulfuro sódico en agua se produce en primer lugar la disociación completa de la sal:



y hidrólisis consecutiva de la base fuerte, S^{2-} , según las siguientes reacciones:



cuyas constantes de equilibrio son, respectivamente:

$$K_{b2} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} \quad [\text{III.17}]$$

$$K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} \quad [\text{III.18}]$$

donde K_{a1} y K_{a2} son la primera y segunda constante de disociación del ácido sulfhídrico, respectivamente, y K_w el producto iónico del agua.

Para determinar las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio es necesario plantear los correspondientes balances de materia:

$$C_o = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad [\text{III.19}]$$

y de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] \quad [\text{III.20}]$$

donde $[Na^+] = 2 C_o$, siendo C_o la concentración inicial de sulfuro sódico. Resolviendo el sistema formado por las ecuaciones [III.17-20] se obtienen las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio en función de la temperatura y la concentración inicial de sulfuro sódico:

$$[S^{2-}] = C_o \frac{K_{a1} K_{a2} [OH^-]^2}{K_{a1} K_{a2} [OH^-]^2 + K_{a1} K_w [OH^-] + K_w^2} \quad [III.21]$$

$$[HS^-] = C_o \frac{K_{a1} K_{a2} [OH^-]}{K_{a1} K_{a2} [OH^-]^2 + K_{a1} K_w [OH^-] + K_w^2} \quad [III.22]$$

$$[H_2S] = C_o \frac{K_w^2}{K_{a1} K_{a2} [OH^-]^2 + K_{a1} K_w [OH^-] + K_w^2} \quad [III.23]$$

Estas ecuaciones admiten diversas simplificaciones dependiendo del pH de la disolución. No obstante, el método gráfico permite la resolución de los equilibrios en sistemas polipróticos de una forma sencilla y práctica (Vicente, 1979; Burriel, 1985). Para ello se construye un diagrama logarítmico pC-pH o pC-pOH si lo que interesa es la región alcalina, sobre el que se representan las ecuaciones de las especies S^{2-} , HS^- y H_2S . Localizando en el diagrama el punto en el que se cumple el balance de cargas, con la concentración de Na^+ en función de las demás especies, se establece el valor de las concentraciones y el pOH de la disolución.

III.1.3.1.- Constantes de Ionización del Acido Sulfhídrico

Para determinar el grado de hidrólisis del sulfuro sódico en las lejías blancas del Proceso Kraft es necesario disponer de una relación matemática que permita calcular los pK_a 's del ácido sulfhídrico a elevadas temperaturas. Las ecuaciones [III.24-27] muestran las reacciones de ionización para el ácido sulfhídrico, así como sus respectivas constantes ácido-base



$$K_{a1} = \frac{[HS^-] [H^+]}{[H_2S]} \quad [III.25]$$



$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} \quad [III.27]$$

Sin embargo, los valores recogidos en la bibliografía para ambas constantes presentan una gran dispersión, originada principalmente por los amplios intervalos de temperatura, concentración de especies (NaOH, S^{2-} , HS^- y H_2S), y fuerza iónica en que se realizaron las medidas experimentales. Además, a ello se ha de sumar la gran variedad de técnicas de medida empleadas y la relativa facilidad con que las disoluciones alcalinas de sulfuro sódico se degradan a tiosulfato y polisulfuro en presencia de oxígeno. El conjunto de estos factores hacen prácticamente imposible encontrar datos bibliográficos concordantes.

Como consecuencia de lo expuesto con anterioridad, únicamente se considerarán, a efectos de cálculos en la presente memoria, aquellos valores de pK_{a1} y pK_{a2} obtenidos en condiciones análogas a las de las lejías blancas del proceso Kraft:

- Temperatura: entre 100° y 180°C.
- Concentración de NaOH: entre 0,7 y 2 M.
- Concentración de Na_2S : entre 0,1 y 0,3 M.

Primera Constante de Ionización del Acido Sulfhídrico (K_{a1})

Las técnicas instrumentales más empleados en la determinación de pK_{a1} se basan en:

- Medidas Espectrofotométricas.
- Medidas Termodinámicas. Estas se dividen a su vez en dos grupos:
 - Cálculo de la constante a partir de valores de energías libres de Gibbs a diferentes temperaturas.

- Cálculo de la constante a partir de medidas calorimétricas (capacidad calorífica) y volumétricas (densidad molal aparente) de disoluciones acuosas de HS^- .

Técnicas Termodinámicas basadas en medidas de energías de Gibbs. Murray y Cubicciotti, en 1983, calcularon valores de $\text{p}K_{a1}$ a temperaturas comprendidas entre 25° y 300°C (figura III.1) a partir de valores experimentales de energías libres de Gibbs para las especies H_2S , HS^- y H^+ en disolución acuosa.

Técnicas Termodinámicas basadas en medidas calorimétricas y volumétricas. Barbero et al., en 1982, propusieron las ecuaciones [III.29-30] para calcular $\text{p}K_{a1}$, válidas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 0° y 300°C .



$$K_{n1} = \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]} \quad \text{[III.28]}$$

$$\log K_{n1} = 19,840 + \frac{930,8}{T} - 2,8 \ln T \quad \text{[III.29]}$$

donde T viene dado en kelvin.

$$\log K_{a1} = \log K_{n1} + \log K_w \quad \text{[III.30]}$$

La constante K_{n1} es independiente de la fuerza iónica hasta valores de 0,1 m. Sin embargo, si se desea introducir su efecto se puede hacer a través del $\text{p}K_w$, pues se conocen los valores de dicha constante en un amplio rango de fuerzas iónicas (Olofsson y Hepler, 1975).

Técnicas Espectrofotométricas. Estas se basan en la absorción ultravioleta del anión hidrosulfuro, HS^- . Ellis y Golding, pioneros en utilizar esta técnica, proponen en 1959, un valor de $\text{p}K_{a1} = 7$ a 25°C . Posteriormente, en 1967, Ellis y Milestone, a partir de valores experimentales propios y de otros trabajos (Ellis y Golding, 1959; Wright y Maass, 1932; Loy y Himmelblau, 1961), proponen la ecuación [III.31] para calcular $\text{p}K_{a1}$ en el intervalo de temperaturas 0 - 200°C .

$$pK_{a1} = \frac{3760}{T} - 55,06 + 20 \log T \quad [III.31]$$

En 1971, Ellis y Giggenbach amplían el rango de temperaturas hasta 273°C, indicando un descenso en el valor de K_{a1} desde 7 a temperatura ambiente hasta 6,6 a 100°C para, posteriormente, aumentar hasta 7,8 a 270°C (figura III.1). Cinco años después, Tsonopoulos et al., a partir de medidas espectrofotométricas propias y datos procedentes de otros trabajos (Loy y Himmelblau, 1962; Wright y Maass, 1932; Ellis y Milestone, 1967) proponen la ecuación [III.32] para calcular pK_{a1} en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 150°C.

$$pK_{a1} = \frac{5643,83}{T} + 33,5471 \log T - 94,9363 \quad [III.32]$$

Métodos basados en medidas de solubilidad. Wright y Maass proponen, en 1932, la siguiente expresión, válida hasta 200°C:

$$\log \frac{K_{a1}}{K_m} = - 10^{-4} (t-t_m)^2 \quad [III.33]$$

donde $t_m = 93,5^\circ\text{C}$ y $K_m = 3,35 \cdot 10^{-7}$. Posteriormente, Herbert, en 1962, a partir de medidas de solubilidad del FeS a altas temperaturas, modifica la expresión propuesta por Wright y Maass para para el cálculo de K_{a1} hasta 200°C, quedando como sigue:

$$\log \frac{K_{a1}}{K_m} = - 1,5 \cdot 10^{-4} (t-t_m)^2 \quad [III.34]$$

donde $t_m = 75,9^\circ\text{C}$ y $K_m = 2,57 \cdot 10^{-7}$.

Por último, Clarke y Glew, en 1971, proponen la ecuación [III.35] para el cálculo de pK_{a1} , obtenida a partir de medidas de solubilidad de sulfuro de deuterio, SD_2 , en agua pesada.

$$\log K_{D_2S} = 54,5 - \frac{3760}{T} - 20 \log T \quad III.35]$$

A continuación se citan diferentes trabajos que tratan la medida y cálculo de la primera constante de ionización del ácido sulfhídrico, por métodos no convencionales: Auerbach, 1904; Eppercht, 1938; Yui, 1951; Ellis y Milestone, 1967; Dyachkova y Khodakovsky, 1968; Helgeson, 1969; Rao y Hepler, 1976.

De la figura III.1, donde se representan las ecuaciones propuestas para calcular pK_{a1} en función de la temperatura, se deducen los siguientes aspectos:

- **Temperaturas inferiores a 100°C.** Los valores de pK_{a1} propuestos por los diferentes investigadores coinciden en un intervalo comprendido entre el dado por Murray y Cubibbiciotti y el sugerido por Ellis y Giggenbach.

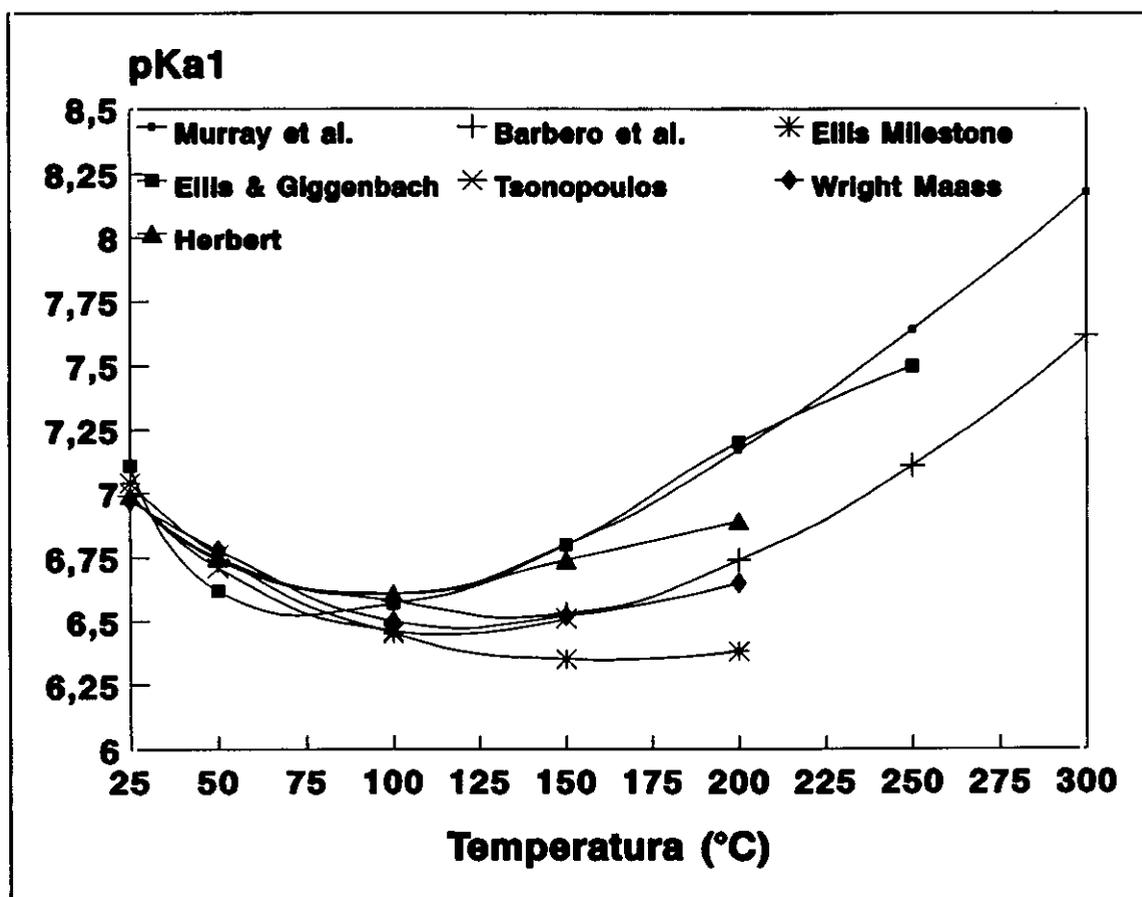


Figura III.1.- Variación de la primera constante de ionización con la temperatura para el ácido sulfhídrico.

- **Temperaturas comprendidas entre 100° y 150°C.** En este intervalo, las diferencias entre los valores propuestos por los distintos investigadores se hacen más evidentes. Distintos trabajos ponen de manifiesto la inconveniencia de algunos valores de pK_{a1} (Ellis y Milestone, 1967; Ellis y Giggenbach, 1971) debido a que la técnica empleada no permitía realizar la medida del pH *in situ*. Descartando estos últimos trabajos se pueden distinguir dos tendencias:

- Valores de pK_{a1} próximos a 6,75, (Herbert, 1962; Wright y Maass, 1932; y Barbero et al., 1982).
- Valores de pK_{a1} próximos a 7,25, (Ellis y Giggenbach, 1971, y Murray y Cubbicciotti, 1983).

- **Temperaturas superiores a 200°C.** El número de trabajos realizados a temperaturas superiores a 200°C es muy reducido, existiendo además discrepancias bastante acusadas. Al ser 180°C la temperatura máxima para las lejías no se ha tenido en consideración aquellas ecuaciones que proponían valores de pK_{a1} válidos por encima de esta temperatura.

Se ha seleccionado la expresión dada por Barbero et al., ecuación [III.29-30] por los siguientes motivos:

- Los datos experimentales proceden de medidas termodinámicas, las cuales son mucho más precisas que las espectrofotométricas.
- En el ajuste matemático de los datos experimentales los autores han considerado valores procedentes de otros trabajos de investigación.
- Por último, las condiciones experimentales donde se realizaron las medidas eran muy semejantes a las de las lejías blancas del Proceso Kraft.

Segunda Constante de Ionización para el Acido sulfhídrico (K_{a2})

El número de trabajos de investigación que tratan el cálculo y medida de pK_{a2} es

considerablemente inferior a los existentes para pK_{a1} . Al igual que en el caso anterior, los valores recogidos en la bibliografía para la segunda constante de ionización proceden de técnicas basadas en medidas termodinámicas y espectrofotométricas.

Técnicas basadas en medidas termodinámicas. Kury et al., en 1953, a partir de medidas experimentales de calores de formación y entropías a diferentes concentraciones de NaOH y H₂S. proponen un valor de $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$ a 25°C. En 1971, Stephens y Cobble a partir de medidas calorimétricas y razonamientos termodinámicos proponen la siguiente expresión para el cálculo de pK_{a2} hasta 250°C:

$$pK_{a2} = \frac{4500}{T} + 12,6 \log \frac{T}{295,15} - 1,29 \quad [III.36]$$

Desde 1982, distintos investigadores han propuesto valores de $pK_{a2} > 13,5$ a 20°C, utilizando técnicas basadas en medidas de capacidades caloríficas y volumétricas (Barbero et al, 1982) o de entalpías libres para diferentes sulfuros metálicos (Gonthier et al., en 1983). Dichos valores se encuentran de acuerdo con los obtenidos con anterioridad por otros autores mediante técnicas distintas: Tsonopoulos et al., 1976; Ellis y Giggenbach, 1971; Ellis y Milestone, 1967; y Giggenbach, 1971.

Técnicas Espectrofotométricas. Kubli, pionero en utilizar esta técnica, calcula en 1946 un valor de $pK_{a2} = 12,44$ a 20°C. Tres años más tarde, Konopik y Leberl corrigen dicho valor aumentándolo hasta $pK_{a2} = 13,1$ y, posteriormente, Ellis y Golding, en 1959, proponen un $pK_{a2} = 14$. Utilizando el mismo método, Ellis y Milestone, en 1967, indican una disminución en la constante pK_{a2} de 1,8 unidades de pK cuando se pasa de 22° a 90°C.

A partir de 1971, el estudio de la constante en función de la temperatura pasa a realizarse en dos fases; en ambos casos los valores de pK_{a2} son superiores al pK_w :

- La primera fase se lleva a cabo en disoluciones concentradas de sosa en el intervalo 10-75°C. El límite superior está determinado por la corrosión debida a la sosa a esas temperaturas. La constante aumenta desde $0,6 \cdot 10^{-17}$ (14°C) hasta $4 \cdot 10^{-17}$ (70°C), con un $\Delta H^\circ = +6,50 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para la reacción de ionización (Giggenbach, 1971). Estos datos

han sido confirmados por otros trabajos (Sillen, 1976; Meyer et al., 1983).

- La segunda fase se efectúa en disoluciones de sosa más diluidas pero a temperaturas superiores, hasta 120°C. En este caso, los resultados muestran un pK_{a2} superior en al menos 1,2 unidades al pK_w a la misma temperatura (Ellis y Giggenbach, 1971; Giggenbach, 1971).

Métodos basados en medidas de pH. A partir de medidas de pH Coulson y Lawrence sugieren la siguiente ecuación para calcular el pK_{a2} :

$$pK_{a2} = 1,74 pK_w \quad [III.37]$$

Licht y Mannasen, en 1987, a partir de medidas de pH en disoluciones concentradas de sosa proponen un valor de $pK_{a2} = 17,3 \pm 0,3$ a 25°C.

Métodos basados en medidas de solubilidad. Herbert, en 1962, indica una $\Delta H^\circ = 21,3$ kcal·mol⁻¹ para la segunda ionización del ácido sulfhídrico, valor obtenido a partir de medidas de solubilidad del FeS. Aplicando la ley de Van 't Hoff se obtiene siguiente ecuación para el intervalo comprendido entre 25° y 120°C:

$$\ln \frac{K_{a2(T_2)}}{1,3 \cdot 10^{-13}} = \frac{21300}{-1,986} \left[\frac{1}{298,16} - \frac{1}{T_2} \right] \quad [III.38]$$

Métodos basados en datos bibliográficos. Distintos trabajos han confirmado la relación existente entre la segunda constante de ionización y el producto iónico del agua, a temperaturas superiores a 75°C. Tal es el caso de Barnes et al., 1966 y Tsonopoulos et al., 1976, que sugieren la siguiente relación entre ambas:

$$K_{a2} = \frac{0,018}{K_w} \quad [III.39]$$

A continuación se citan algunos trabajos en los cuales se ha tratado, más o menos rigurosamente, el cálculo o medida de la segunda constante de ionización: Kuster y Heberlein, 1905; Knox, 1906; Wasastjerna, 1924; Aumeras, 1928; Martin, 1950; Latimer et al., 1953; Regnfors y Stockman, 1956; Maronny, 1959; Helgenson, 1964; Widmer y Schwarzenbach, 1964; Khodakovski et al., 1965; Dickson, 1966; CRC, 1968; Gustafsson y Teder, 1969; Helgeson, 1969; Teder y Tormund, 1973; LéMon y Teder, 1973; Rao y Hepler, 1976; Brewer, 1982; Crowe y Tromans, 1988; Tormund y Teder, 1989.

Para determinar el grado de hidrólisis del sulfuro sódico y la concentración de las diferentes especies iónicas presentes en las lejías blancas únicamente se han considerado aquellos trabajos que propugnan valores de pK_{a2} por encima del pK_w en cualquier rango de temperaturas. Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, las características de las disoluciones y las condiciones en que se realizaron las medidas experimentales, se ha optado por considerar como valores más fiables los propuestos por Giggenbach. Aplicando la ley Van't Hoff a dichos datos se obtiene:

$$\ln \frac{K_{a2(T_2)}}{4,0 \cdot 10^{-17}} = \frac{6500}{1,986} \left[\frac{1}{343,16} - \frac{1}{T_2} \right] \quad [III.40]$$

III.1.3.2.- Producto Iónico del Agua

En la bibliografía existen numerosos trabajos que calculan y miden K_w tanto a temperaturas moderadas (Lorenz y Böhl, 1909; Noyes et al., 1910; Gustafsson y Teder, 1969; Weast, 1971; Fisher y Barnes, 1972; Olofson y Hepler, 1975; Tsonopoulos et al, 1976), como a temperaturas muy elevadas, 1000°C, (Marshall y Franck, 1981). En el presente trabajo se utiliza la expresión propuesta por Tsonopoulos et al, 1976, ecuación [III.41], válida hasta 225°C.

$$pK_w = -\log K_w = \frac{5839,50}{T} + 22,4773 \log T - 61,2062 \quad [III.41]$$

La selección de los valores de Tsonopoulos et al. obedece a que su trabajo, además de centrarse en un intervalo de temperaturas apropiado al caso, tiene en cuenta las investigaciones

precedentes al respecto.

III.1.3.3.- Hidrólisis del Sulfuro Sódico en Lejías Blancas

La hidrólisis del ion sulfuro determina tanto la concentración final de OH^- , como la forma en que se encuentra presente el sulfuro sódico añadido inicialmente. A fin de estimar la extensión de la hidrólisis sufrida por el sulfuro en disolución acuosa y el efecto de la temperatura sobre la misma se han construido los diagramas $\log C$ - $p\text{OH}$, figuras III.2 y 3, correspondientes a una disolución con una concentración inicial de sulfuro sódico de $0,16 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 25 y 175°C , respectivamente. El primer paso para trazar los diagramas $\log C$ - $p\text{OH}$ consiste en calcular los valores de las constantes de ionización y del producto iónico del agua a la temperatura deseada mediante las ecuaciones [III.28-30,40] y [III.41]. Seguidamente se estiman las concentraciones de las diferentes especies en disolución utilizando las ecuaciones [III.21-23] y las constantes antes mencionadas.

En los diagramas pC - $p\text{OH}$ pueden leerse, en forma logarítmica, las concentraciones de H_2S , HS^- y S^{2-} que satisfacen el balance de cargas, con lo que se fija al mismo tiempo el pH de la disolución.

La tabla III.1 recoge las concentraciones de las diferentes especies resultantes de aplicar las ecuaciones [III.21-23] a una disolución $0,154 \text{ M}$ de sulfuro sódico a distintas temperaturas. El estudio de dicha tabla proporciona las siguientes interpretaciones:

- Hidrólisis cuantitativa del sulfuro hacia la formación del ion hidrosulfuro.
- La hidrólisis no se altera significativamente por la temperatura debido al carácter extremadamente básico del ion sulfuro, efecto predominante.
- La ausencia del ácido sulfhídrico se debe a los elevados valores de pH, determinados únicamente por los iones hidróxidos procedentes de la hidrólisis del sulfuro y, por tanto, de su concentración inicial.

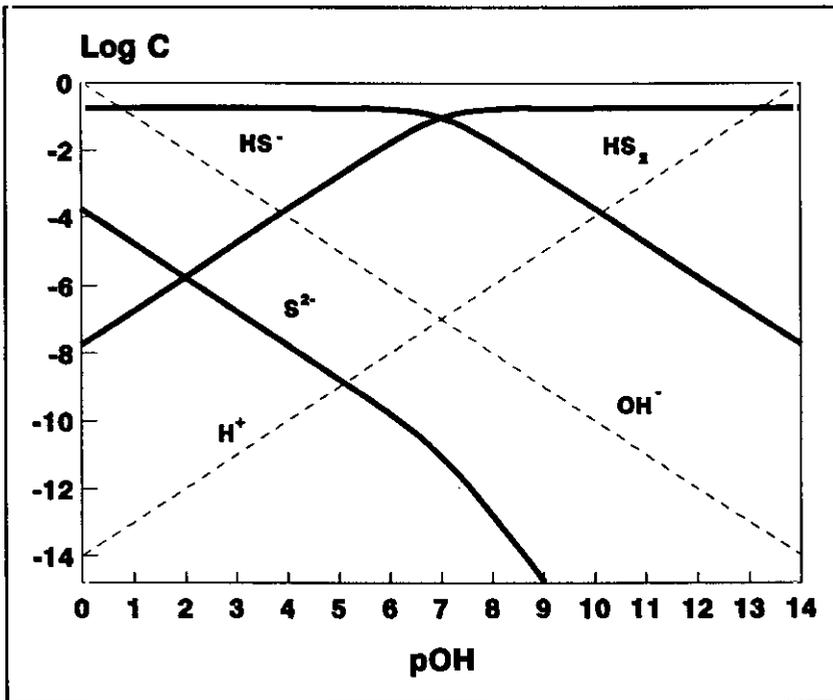


Figura III.2.- Diagrama $\log C$ v/s pOH para el sistema $S^{2-}/HS^{-}/H_2S$. Temperatura: $25^{\circ}C$.
 Concentración inicial de sulfuro: $0,154 M$.

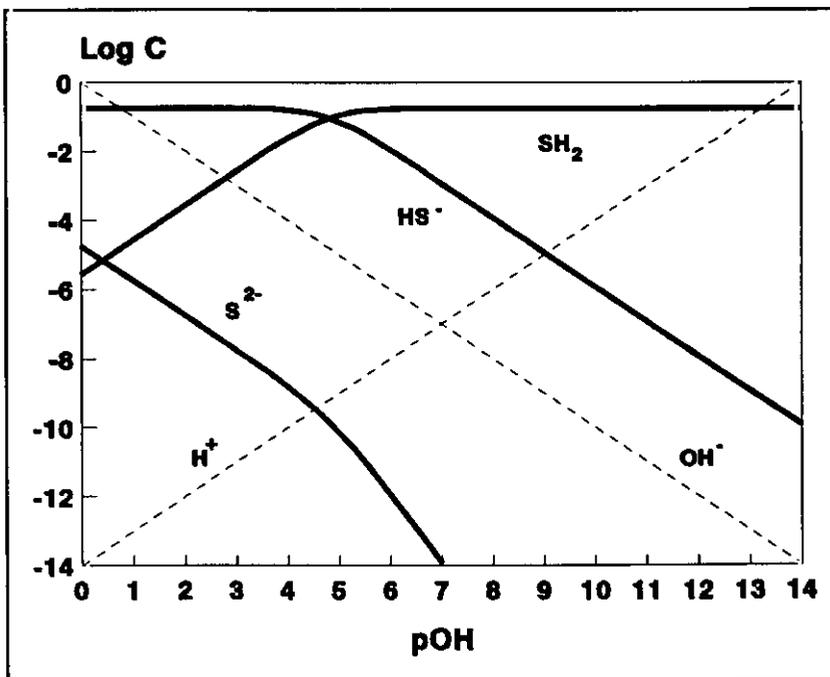


Figura III.3.- Diagrama $\log C$ v/s pOH para el sistema $S^{2-}/HS^{-}/H_2S$. Temperatura: $175^{\circ}C$.
 Concentración inicial de sulfuro: $0,154 M$.

Tabla III.1.- Concentración de especies iónicas en una disolución 0,154 M de sulfuro sódico a diferentes temperaturas

Temp. (°C)	[S ²⁻] 10 ⁶ (M)	[HS ⁻] (M)	[H ₂ S] 10 ⁶ (M)	[OH ⁻] (M)	Hidrólisis (%)	pH
25	0,227	0,154	97,34	0,154	99,98	13,19
100	3,698	0,154	1,757	0,154	99,99	11,44
175	2,363	0,154	0,149	0,154	99,98	10,61

La adición de hidróxido sódico a una disolución de sulfuro sódico desplazará la hidrólisis por efecto del ion común. Para estudiar dicho efecto de una forma rápida, se pueden emplear los diagramas pC-pOH, calculando el pOH de la disolución a partir de la concentración de hidróxido sódico inicial y despreciando la pequeña concentración de iones OH⁻ debido a la reacción de hidrólisis. En este punto de pOH se traza una vertical que corta a las líneas correspondientes a las distintas especies. La ordenada de los puntos de intersección resultantes son las concentraciones de H₂S, HS⁻ y S²⁻. La otra opción para estudiar el efecto de la adición de hidróxido sódico consiste en el cálculo riguroso de las concentraciones mediante la resolución analítica conjunta de las ecuaciones [III.21-23, 29-30, 40, 41].

En la tabla III.2 se recoge el estudio de la hidrólisis del ion sulfuro, realizado de acuerdo con las suposiciones y datos anteriormente expuestos. Dicho estudio se centra en las condiciones de cocción del método Kraft, cuyas concentraciones oscilan entre 0,20 y 0,13 M para el sulfuro sódico y entre 0,83 y 1,1 M para el hidróxido sódico (Apéndice A). A tenor de las concentraciones de especies iónicas resultantes en las distintas condiciones se puede afirmar que, al igual que en el caso anterior, la hidrólisis del sulfuro sódico es completa hacia la formación del ion hidrosulfuro en todas las disoluciones estudiadas. La hidrólisis tampoco resulta significativamente alterada por la variación de temperatura, concentración de hidróxido o de ambas variables, debido al ya comentado carácter extremadamente básico del ion sulfuro, (elevado valor de pK_{a2}).

De este modo, se puede concluir que en las condiciones de sulfidez y álcali activo propias de las lejías blancas, el único responsable del proceso de reducción de la antraquinona es el ion hidrosulfuro.

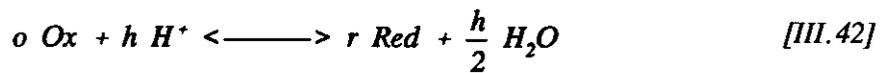
Tabla III.2.- Concentración de especies iónicas presentes en las leñas blancas de cocción de madera por el método al sulfato a diferentes temperaturas.

T (°C)	S (%)	AA (%)	C° _{Na2S} (M)	C° _{NaOH} (M)	[S ²⁻] 10 ⁵ (M)	[HS ⁻] (M)	[H ₂ S] 10 ⁷ (M)	[OH ⁻] (M)	pH	Hidrol. (%)
25	24	14	0,135	0,858	0,127	0,135	13,26	0,993	14,00	99,90
		16	0,154	0,980	0,166	0,154	13,26	1,135	14,05	99,89
		18	0,174	1,103	0,211	0,174	13,26	1,277	14,10	99,87
	26	14	0,146	0,835	0,136	0,146	14,53	0,982	13,99	99,90
		16	0,167	0,955	0,178	0,167	14,53	1,122	14,05	99,89
		18	0,188	1,074	0,226	0,188	14,53	1,263	14,10	99,88
	28	14	0,158	0,813	0,147	0,158	15,83	0,971	13,99	99,90
		16	0,180	0,929	0,190	0,180	15,83	1,110	14,04	99,89
		18	0,203	1,045	0,240	0,203	15,83	1,248	14,09	99,88
100	24	14	0,135	0,858	2,075	0,135	2,397	0,993	12,25	99,98
		16	0,154	0,980	2,711	0,154	2,397	1,135	12,30	99,98
		18	0,174	1,103	3,431	0,174	2,397	1,277	12,36	99,98
	26	14	0,146	0,835	2,223	0,146	2,626	0,982	12,24	99,98
		16	0,167	0,955	2,903	0,167	2,626	1,122	12,30	99,98
		18	0,188	1,074	3,675	0,188	2,626	1,263	12,35	99,98
	28	14	0,158	0,813	2,366	0,158	2,861	0,971	12,24	99,98
		16	0,180	0,929	3,091	0,180	2,861	1,110	12,29	99,98
		18	0,203	1,045	3,912	0,203	2,861	1,248	12,35	99,98
175	24	14	0,135	0,858	1,326	0,135	0,204	0,993	11,41	99,98
		16	0,154	0,980	1,732	0,154	0,204	1,135	11,47	99,98
		18	0,174	1,103	2,193	0,174	0,204	1,277	11,52	99,98
	26	14	0,146	0,835	1,421	0,146	0,223	0,982	11,41	99,98
		16	0,167	0,955	1,856	0,167	0,223	1,122	11,47	99,98
		18	0,188	1,074	2,348	0,188	0,223	1,263	11,52	99,98
	28	14	0,158	0,813	1,511	0,158	0,244	0,971	11,40	99,98
		16	0,180	0,929	1,975	0,158	0,244	1,110	11,46	99,98
		18	0,203	1,045	2,500	0,203	0,244	1,248	11,51	99,98

III.1.4.- Comportamiento Redox de los Compuestos de Azufre

El estudio del comportamiento del sistema redox del azufre y sus compuestos presenta una gran complejidad debido al elevado número de estados de oxidación intermedios entre el inferior, -2, correspondientes a los iones S^{2-} , HS^- o al ácido sulfhídrico, según el pH del medio, y el superior, +7, correspondiente al ion dipersulfato, $S_2O_8^{2-}$. Además, la mayoría de los compuestos con estados de oxidación intermedios son muy inestables, tanto en medio ácido como alcalino, y dan lugar a numerosas reacciones de dismutación que complican en gran medida el estudio de los equilibrios en presencia de agentes oxidantes o reductores.

Las reacciones redox en el sistema azufre-agua se pueden representar, de forma genérica, mediante el siguiente equilibrio:



A partir de la ecuación de Nernst, la definición de pH y suponiendo la actividad del agua unidad, se deduce la siguiente ecuación:

$$E_T = E_T^\circ + \frac{2,302 R T}{n F} [-h \text{ pH} + \log \frac{a_{\text{Ox}}^\circ}{a_{\text{Red}}^r}] \quad [\text{III.43}]$$

Esta ecuación representa los límites de las áreas de predominio de las diferentes especies presentes en el diagrama potencial-pH.

El potencial standard, E°_T , para una semirreacción a una temperatura dada viene dado por:

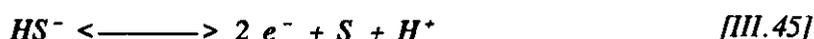
$$E_T^\circ = - \frac{\Delta G_T^\circ}{n F} \quad [\text{III.44}]$$

Para calcular E°_T a partir de la ecuación [III.44] se han utilizado los valores de ΔG°_T propuestos por Murray y Cubicciotti en 1983. Las rectas límites de las diferentes áreas de

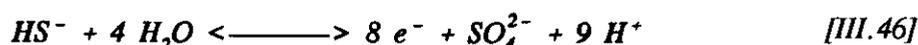
predominio para el diagrama E-pH a la temperatura deseada se han establecido a partir de la aplicación de la ecuación [III.43], sustituyendo en la misma el E_T° previamente determinado.

De acuerdo con las tablas de potenciales consultadas (Pourbaix, 1966), el HS^- se puede oxidar a cualquiera de la siguientes especies;

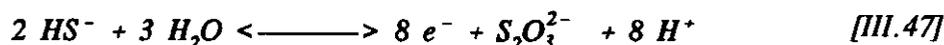
- Azufre elemental:



- Sulfato:



- Tiosulfato:



Para el trazado de los diagramas E-pH de los sistemas $H_2S/HS^-//S//HSO_4^-/SO_4^{2-}$ y $H_2S/HS^-//S//HS_2O_3^-/S_2O_3^{2-}//HSO_3^-/SO_3^{2-}$, en medio acuoso y a temperaturas comprendidas entre 25° y 200°C, se han utilizado los equilibrios recogidos en la tabla III.3. Las ecuaciones que relacionan E_T con el pH y la T, resultantes de aplicar las ecuaciones [III.45-47] a los equilibrios antes mencionados, se recogen en la tabla III.4.

Las figuras III.4 y 5, II.6 y 7, III.8 y 9 representan los diagramas E-pH para los sistemas HS^-/SO_4^{2-} y $HS^-/S_2O_3^{2-}/SO_3^{2-}$, ambos en medio acuoso, a 25, 100 y 150°C, respectivamente.

Tabla III.3.- Ecuaciones de las rectas límite de áreas de predominio para la oxidación del ion HS⁻, a azufre elemental, sulfato y tiosulfato a distintas temperaturas.

Eq.	Reacciones	
	Reacciones de estabilidad del agua	
(1)	$2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 (g)$	
(2)	$O_2 (g) + 4 H^+ \rightleftharpoons H_2O (l)$	
	Reacciones de equilibrio ácido-base	
(3)	$H_2S (aq) \rightleftharpoons HS^- + H^+$	
(4)	$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$	
(5)	$HS_2O_3^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + H^+$	
(6)	$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$	
(7)	$H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^{2-} + H^+$	
	Reacciones de reducción	
(8)	$SO_4^{2-} + 9 H^+ + 8 e^- \rightleftharpoons HS^- + 4 H_2O$	(6 → -2)
(9)	$S_2O_3^{2-} + 8 H^+ + 8 e^- \rightleftharpoons 2 HS^- + 3 H_2O$	(2 → -2)
(10)	$2 SO_3^{2-} + 6 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3 H_2O$	(4 → -2)
(11)	$2 HSO_3^- + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3 H_2O$	(4 → -2)
(12)	$S + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2S$	(0 → -2)
(13)	$S + H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons HS^-$	(0 → -2)
(14)	$S_2O_3^{2-} + 6 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 S + 3 H_2O$	(2 → 0)
(15)	$HS_2O_3^- + 5 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 S + 3 H_2O$	(2 → 0)
(16)	$H_2SO_3 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons S + 3 H_2O$	(4 → 0)
(17)	$SO_4^{2-} + 8 H^+ + 6 e^- \rightleftharpoons S + 4 H_2O$	(6 → 0)
(18)	$HSO_4^- + 7 H^+ + 6 e^- \rightleftharpoons S + 4 H_2O$	(6 → 0)
(19)	$2 H_2SO_3 + 3 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons HS_2O_3^- + 3 H_2O$	(4 → 2)
(20)	$2 H_2SO_3 + 2 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3 H_2O$	(4 → 2)

Sólo se han considerado las especies estables del azufre.

Tabla III.4.- Potenciales de reducción y constantes de equilibrio ácido-base para diversos tiocompuestos a distintas temperaturas.

Eq.	T (°C)	ΔG°_T (kcal/mol)	Ecuación [III.43]
(1)	25	0	$E_T = 0,0 - 0,059 \cdot \text{pH} - 0,030 \cdot \log ([\text{H}_2])$
	100	-2600	$E_T = 0,057 - 0,074 \cdot \text{pH} - 0,037 \cdot \log ([\text{H}_2])$
	120	-3130	$E_T = 0,068 - 0,078 \cdot \text{pH} - 0,039 \cdot \log ([\text{H}_2])$
	150	-3780	$E_T = 0,082 - 0,084 \cdot \text{pH} - 0,042 \cdot \log ([\text{H}_2])$
	200	-4470	$E_T = 0,097 - 0,094 \cdot \text{pH} - 0,047 \cdot \log ([\text{H}_2])$
(2)	25	-11338	$E_T = 1,229 - 0,059 \cdot \text{pH} + 0,015 \cdot \log ([\text{O}_2])$
	100	-11288	$E_T = 0,057 - 0,074 \cdot \text{pH} + 0,019 \cdot \log ([\text{O}_2])$
	120	-11243	$E_T = 0,068 - 0,079 \cdot \text{pH} + 0,020 \cdot \log ([\text{O}_2])$
	150	-11154	$E_T = 0,082 - 0,084 \cdot \text{pH} + 0,021 \cdot \log ([\text{O}_2])$
	200	-10931	$E_T = 0,097 - 0,094 \cdot \text{pH} + 0,023 \cdot \log ([\text{O}_2])$
(3)	25	9540	$\text{pH} = 7,00 + \log ([\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}])$
	100	11220	$\text{pH} = 6,58 + \log ([\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}])$
	120	11820	$\text{pH} = 6,57 + \log ([\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}])$
	150	12820	$\text{pH} = 6,62 + \log ([\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}])$
	200	14600	$\text{pH} = 6,74 + \log ([\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}])$
(4)	25	2720	$\text{pH} = 1,99 + \log ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-])$
	100	5450	$\text{pH} = 3,20 + \log ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-])$
	120	6310	$\text{pH} = 3,51 + \log ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-])$
	150	7630	$\text{pH} = 3,94 + \log ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-])$
	200	10680	$\text{pH} = 4,93 + \log ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-])$
(5)	25	2300	$\text{pH} = 1,69 + \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	100	3030	$\text{pH} = 1,78 + \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	120	3170	$\text{pH} = 1,76 + \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	150	3280	$\text{pH} = 1,69 + \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	200	3770	$\text{pH} = 1,74 + \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
(6)	25	9850	$\text{pH} = 7,22 + \log ([\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-])$
	100	13910	$\text{pH} = 8,15 + \log ([\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-])$
	120	15210	$\text{pH} = 8,45 + \log ([\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-])$
	150	17270	$\text{pH} = 8,92 + \log ([\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-])$
	200	21870	$\text{pH} = 10,1 + \log ([\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-])$
(7)	25	2400	$\text{pH} = 1,76 + \log ([\text{HSO}_3^-]/[\text{H}_2\text{SO}_3])$
	100	5290	$\text{pH} = 3,11 + \log ([\text{HSO}_3^-]/[\text{H}_2\text{SO}_3])$
	120	5940	$\text{pH} = 3,30 + \log ([\text{HSO}_3^-]/[\text{H}_2\text{SO}_3])$
	150	6770	$\text{pH} = 3,49 + \log ([\text{HSO}_3^-]/[\text{H}_2\text{SO}_3])$
	200	9270	$\text{pH} = 4,28 + \log ([\text{HSO}_3^-]/[\text{H}_2\text{SO}_3])$
(8)	25	-45900	$E_T = 0,249 - 0,067 \cdot \text{pH} + 0,0074 \cdot \log ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HS}^-])$
	100	-53280	$E_T = 0,289 - 0,083 \cdot \text{pH} + 0,0093 \cdot \log ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HS}^-])$
	120	-54640	$E_T = 0,296 - 0,088 \cdot \text{pH} + 0,0098 \cdot \log ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HS}^-])$
	150	-56200	$E_T = 0,305 - 0,094 \cdot \text{pH} + 0,0105 \cdot \log ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HS}^-])$
	200	-57640	$E_T = 0,312 - 0,106 \cdot \text{pH} + 0,0117 \cdot \log ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HS}^-])$

Tabla III.4. - Continuación.

Eq.	T (°C)	ΔG°_T (Cal/mol)	Ecuación [III.43]
(9)	25	-37100	$E_T = 0,201 - 0,059 \cdot \text{pH} + 0,0074 \cdot \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}^-]^2)$
	100	-43660	$E_T = 0,237 - 0,074 \cdot \text{pH} + 0,0093 \cdot \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}^-]^2)$
	120	-44650	$E_T = 0,242 - 0,078 \cdot \text{pH} + 0,0098 \cdot \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}^-]^2)$
	150	-45540	$E_T = 0,247 - 0,084 \cdot \text{pH} + 0,0105 \cdot \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}^-]^2)$
	200	-45500	$E_T = 0,247 - 0,094 \cdot \text{pH} + 0,0117 \cdot \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{HS}^-]^2)$
(10)	25	-64660	$E_T = 0,701 - 0,089 \cdot \text{pH} + 0,0148 \cdot \log ([\text{SO}_3^{2-}]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	100	-71860	$E_T = 0,779 - 0,111 \cdot \text{pH} + 0,0185 \cdot \log ([\text{SO}_3^{2-}]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	120	-73750	$E_T = 0,780 - 0,117 \cdot \text{pH} + 0,0195 \cdot \log ([\text{SO}_3^{2-}]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	150	-76570	$E_T = 0,830 - 0,126 \cdot \text{pH} + 0,0210 \cdot \log ([\text{SO}_3^{2-}]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	200	-81660	$E_T = 0,885 - 0,141 \cdot \text{pH} + 0,0235 \cdot \log ([\text{SO}_3^{2-}]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
(11)	25	-44960	$E_T = 0,487 - 0,059 \cdot \text{pH} + 0,0148 \cdot \log ([\text{HSO}_3^-]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	100	-44050	$E_T = 0,477 - 0,074 \cdot \text{pH} + 0,0185 \cdot \log ([\text{HSO}_3^-]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	120	-43340	$E_T = 0,470 - 0,078 \cdot \text{pH} + 0,0195 \cdot \log ([\text{HSO}_3^-]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	150	-42040	$E_T = 0,456 - 0,084 \cdot \text{pH} + 0,0210 \cdot \log ([\text{HSO}_3^-]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	200	-37920	$E_T = 0,411 - 0,094 \cdot \text{pH} + 0,0235 \cdot \log ([\text{HSO}_3^-]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
(12)	25	-6660	$E_T = 0,144 - 0,059 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \log ([\text{H}_2\text{S}])$
	100	-8800	$E_T = 0,191 - 0,074 \cdot \text{pH} - 0,0370 \cdot \log ([\text{H}_2\text{S}])$
	120	-9260	$E_T = 0,201 - 0,078 \cdot \text{pH} - 0,0390 \cdot \log ([\text{H}_2\text{S}])$
	150	-9750	$E_T = 0,211 - 0,084 \cdot \text{pH} - 0,0420 \cdot \log ([\text{H}_2\text{S}])$
	200	-10020	$E_T = 0,217 - 0,094 \cdot \text{pH} - 0,0470 \cdot \log ([\text{H}_2\text{S}])$
(13)	25	2280	$E_T = 0,062 - 0,029 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \log ([\text{HS}^-])$
	100	2440	$E_T = 0,052 - 0,037 \cdot \text{pH} - 0,0370 \cdot \log ([\text{HS}^-])$
	120	2570	$E_T = 0,056 - 0,039 \cdot \text{pH} - 0,0390 \cdot \log ([\text{HS}^-])$
	150	3070	$E_T = 0,067 - 0,042 \cdot \text{pH} - 0,0420 \cdot \log ([\text{HS}^-])$
	200	4580	$E_T = 0,099 - 0,047 \cdot \text{pH} - 0,0470 \cdot \log ([\text{HS}^-])$
(14)	25	-42860	$E_T = 0,465 - 0,089 \cdot \text{pH} + 0,0148 \cdot \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	100	-48550	$E_T = 0,525 - 0,111 \cdot \text{pH} + 0,0185 \cdot \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	120	-49780	$E_T = 0,539 - 0,117 \cdot \text{pH} + 0,0195 \cdot \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	150	-51680	$E_T = 0,560 - 0,126 \cdot \text{pH} + 0,0210 \cdot \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	200	-54660	$E_T = 0,592 - 0,141 \cdot \text{pH} + 0,0235 \cdot \log ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
(15)	25	-42830	$E_T = 0,464 - 0,074 \cdot \text{pH} + 0,0148 \cdot \log ([\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	100	-40720	$E_T = 0,441 - 0,093 \cdot \text{pH} + 0,0185 \cdot \log ([\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	120	-40350	$E_T = 0,437 - 0,097 \cdot \text{pH} + 0,0195 \cdot \log ([\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	150	-39990	$E_T = 0,433 - 0,105 \cdot \text{pH} + 0,0210 \cdot \log ([\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	200	-39890	$E_T = 0,432 - 0,117 \cdot \text{pH} + 0,0235 \cdot \log ([\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
(16)	25	-41370	$E_T = 0,448 - 0,059 \cdot \text{pH} + 0,0148 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2)$
	100	-36291	$E_T = 0,393 - 0,074 \cdot \text{pH} + 0,0185 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2)$
	120	-37590	$E_T = 0,407 - 0,078 \cdot \text{pH} + 0,0195 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2)$
	150	-38970	$E_T = 0,422 - 0,084 \cdot \text{pH} + 0,0210 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2)$
	200	-39800	$E_T = 0,431 - 0,094 \cdot \text{pH} + 0,0235 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2)$

Tabla III.4.- Continuación.

Eq.	T (°C)	ΔG°_T (Cal/mol)	Ecuación [III.43]
(17)	25	-45900	$E_T = 0,352 - 0,079 \cdot \text{pH} + 0,0099 \cdot \log ([\text{SO}_4^{2-}])$
	100	-53280	$E_T = 0,385 - 0,099 \cdot \text{pH} + 0,0123 \cdot \log ([\text{SO}_4^{2-}])$
	120	-54640	$E_T = 0,413 - 0,104 \cdot \text{pH} + 0,0130 \cdot \log ([\text{SO}_4^{2-}])$
	150	-56200	$E_T = 0,428 - 0,112 \cdot \text{pH} + 0,0140 \cdot \log ([\text{SO}_4^{2-}])$
	200	-57640	$E_T = 0,450 - 0,125 \cdot \text{pH} + 0,0157 \cdot \log ([\text{SO}_4^{2-}])$
(18)	25	-46060	$E_T = 0,332 - 0,069 \cdot \text{pH} + 0,0099 \cdot \log ([\text{HSO}_4^-])$
	100	-50270	$E_T = 0,363 - 0,086 \cdot \text{pH} + 0,0123 \cdot \log ([\text{HSO}_4^-])$
	120	-50900	$E_T = 0,368 - 0,091 \cdot \text{pH} + 0,0130 \cdot \log ([\text{HSO}_4^-])$
	150	-51650	$E_T = 0,373 - 0,098 \cdot \text{pH} + 0,0140 \cdot \log ([\text{HSO}_4^-])$
	200	-51540	$E_T = 0,372 - 0,109 \cdot \text{pH} + 0,0157 \cdot \log ([\text{HSO}_4^-])$
(19)	25	-40260	$E_T = 0,436 - 0,044 \cdot \text{pH} + 0,0148 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2/[\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	100	-33060	$E_T = 0,358 - 0,056 \cdot \text{pH} + 0,0185 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2/[\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	120	-30200	$E_T = 0,327 - 0,058 \cdot \text{pH} + 0,0195 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2/[\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	150	-27330	$E_T = 0,296 - 0,063 \cdot \text{pH} + 0,0210 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2/[\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
	200	-24560	$E_T = 0,266 - 0,070 \cdot \text{pH} + 0,0235 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2/[\text{HS}_2\text{O}_3^-])$
(20)	25	-37860	$E_T = 0,410 - 0,118 \cdot \text{pH} + 0,0148 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	100	-28630	$E_T = 0,310 - 0,148 \cdot \text{pH} + 0,0185 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	120	-24840	$E_T = 0,269 - 0,156 \cdot \text{pH} + 0,0195 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	150	-21050	$E_T = 0,228 - 0,168 \cdot \text{pH} + 0,0210 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$
	200	-12280	$E_T = 0,133 - 0,188 \cdot \text{pH} + 0,0235 \cdot \log ([\text{H}_2\text{SO}_3]^2/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$

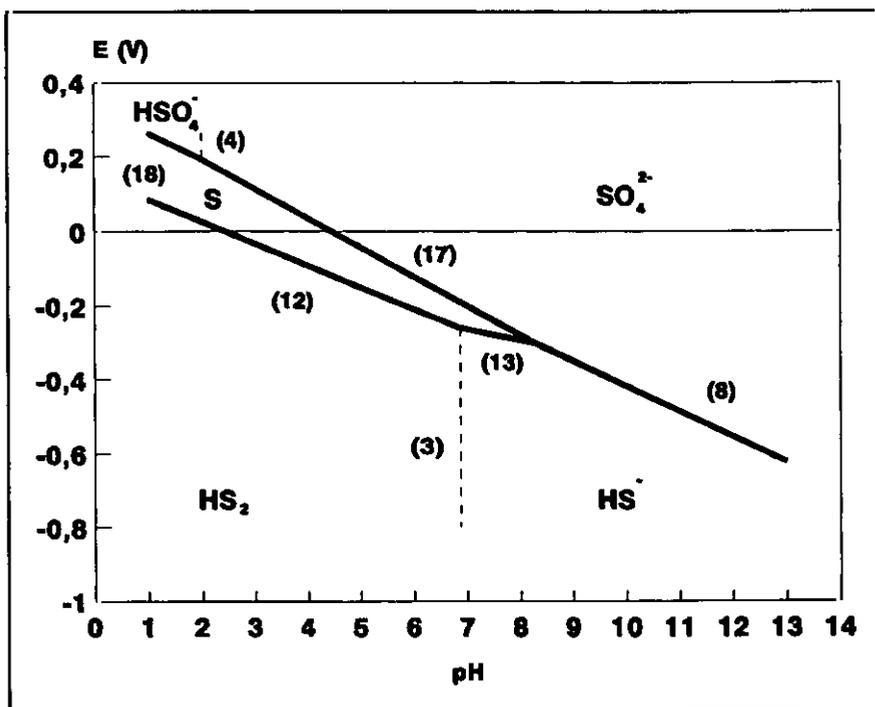


Figura III.4.- Diagrama E-pH para el sistema $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$. Temperatura: 25°C. Concentración de especies activas: 1 M. (Pourbaix, 1966; Bard, 1975).

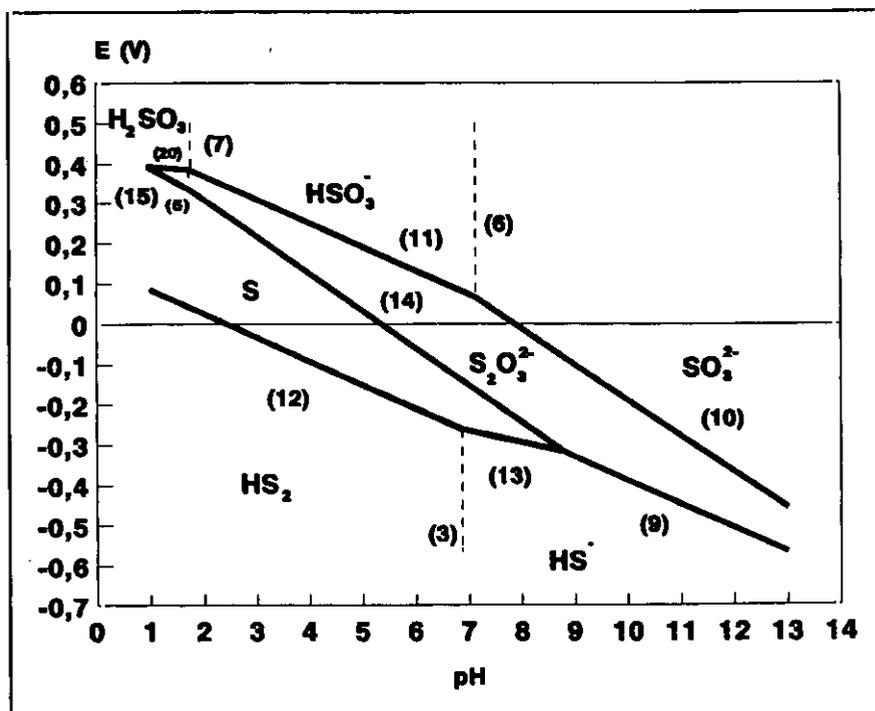


Figura III.5.- Diagrama E-pH para el sistema $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$. Temperatura: 25°C. Concentración de especies activas: 1 M. (Pourbaix, 1966; Bard, 1975).

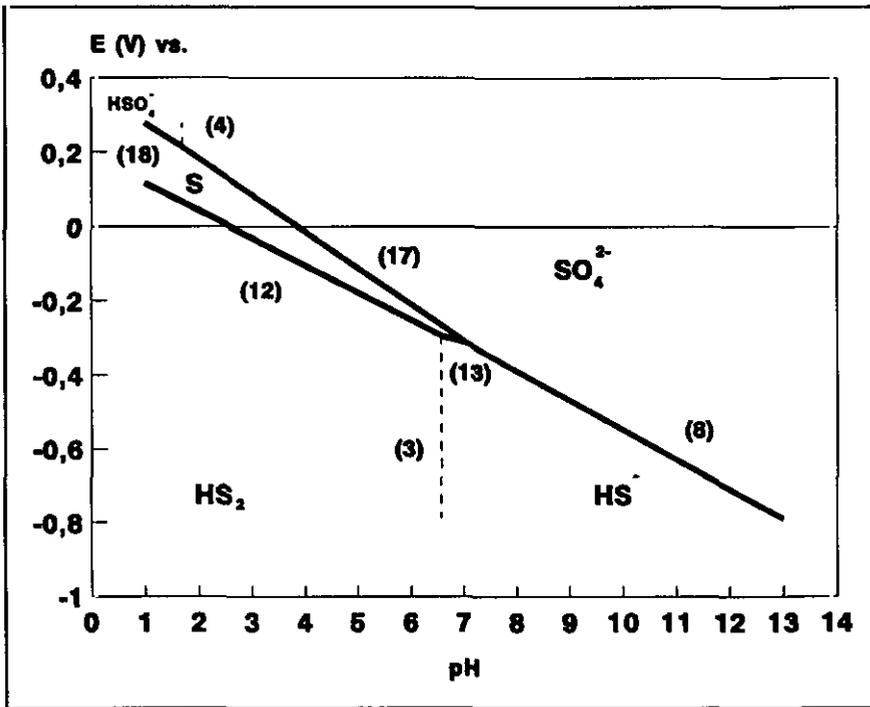


Figura III.6.- Diagrama E-pH para el sistema $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$. Temperatura: 100°C . Concentración de especies disueltas: 1 M.

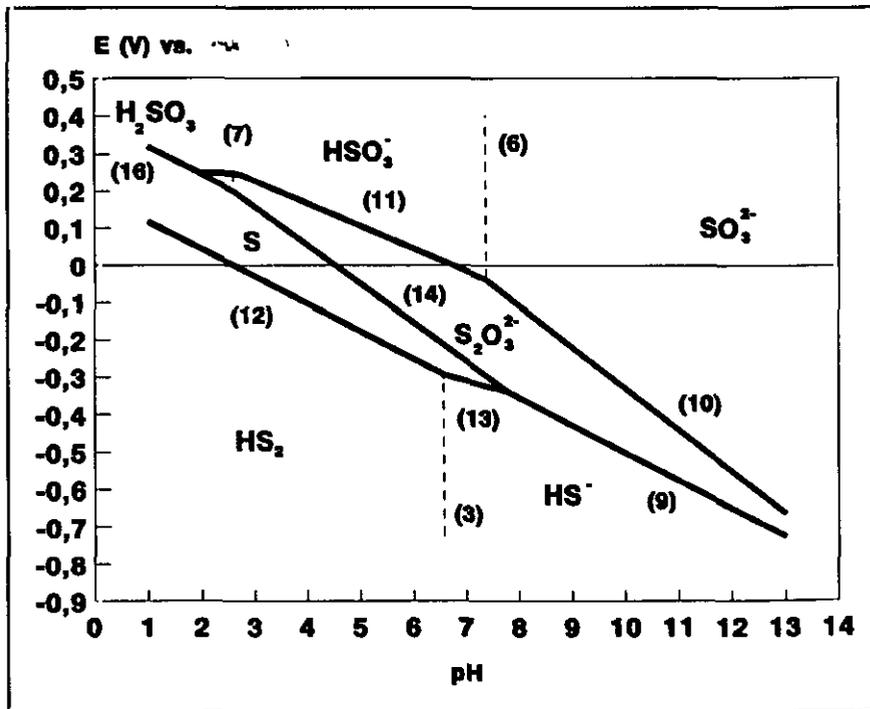


Figura III.7.- Diagrama de áreas de predominio el sistema $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$. Temperatura: 100°C . Concentración de especies disueltas, 1M.

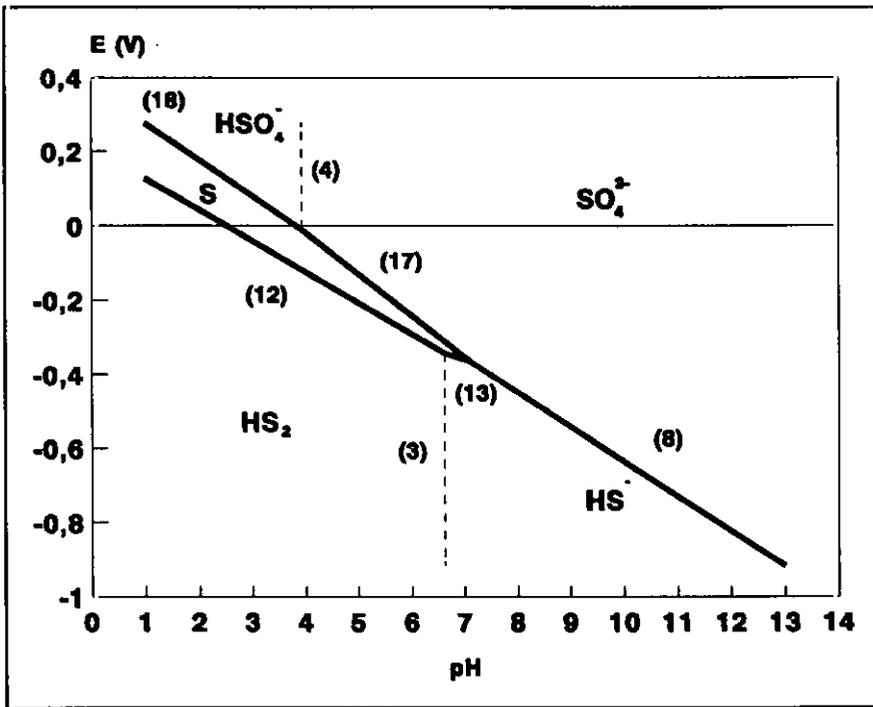


Figura III.8.- Diagrama E-pH para el sistema $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$. Temperatura: 150°C . Concentración de especies activas: 1 M.

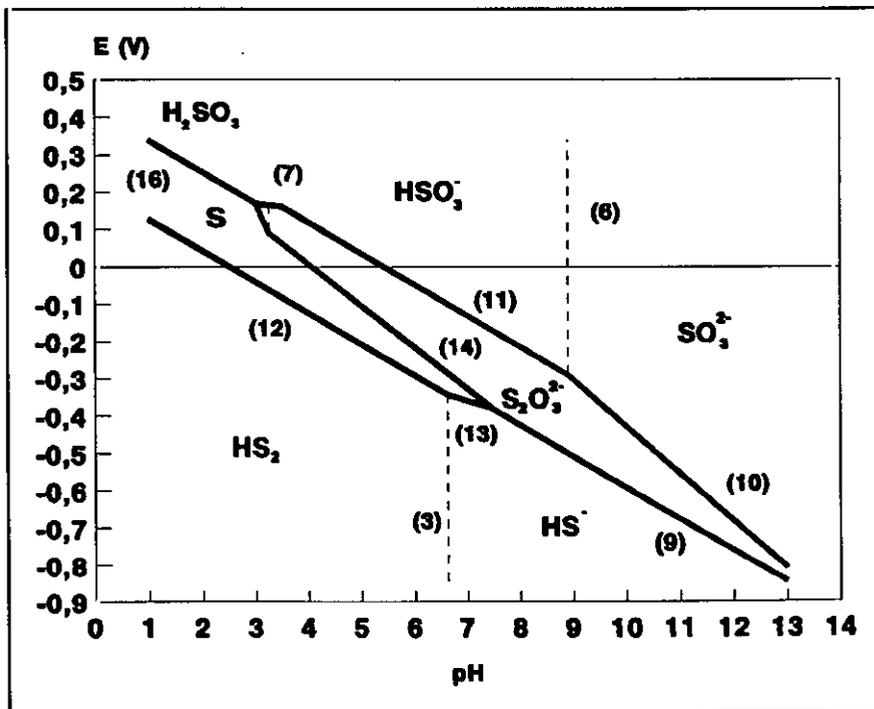


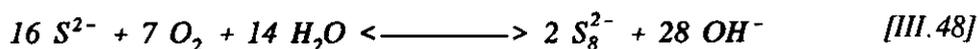
Figura III.9.- Diagrama E-pH para el sistema $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$. Temperatura: 150°C . Concentración de especies activas: 1 M.

III.1.4.1.- Oxidación de sulfuro sódico en disoluciones acuosas

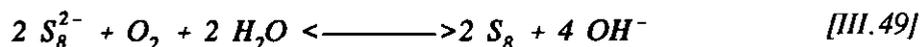
En la bibliografía puede encontrarse información relacionada con la cinética de la oxidación del sulfuro sódico en medio acuoso. La revisión de los trabajos existentes pone de manifiesto el grán número de variables que influyen sobre la velocidad de oxidación.

En 1953, Schoening et al., desarrollaron un procedimiento de oxidación de lejías negras Kraft con aire y absorción selectiva de sulfuro de hidrógeno y metilmercaptano de los gases no condensados procedentes del digestor. Posteriormente se han realizado multitud de estudios sobre este tipo de oxidación (Murray, 1959, 1968, 1971; Murray y Rayner, 1965; Morgan et al., 1970; Murray y Prakash, 1980). Paralelamente a los ensayos realizados con las lejías negras, se han llevado a cabo estudios sobre oxidación de lejías blancas (Landmark et al., 1965) y de disoluciones acuosas de sulfuro sódico (Chen y Morris, 1972; Chandrasekaran y Sharma, 1974; Lefers et al., 1976; Bhaskarwar y Kumar, 1984).

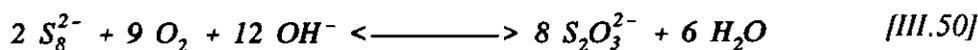
La gran variedad de productos de oxidación obtenidos según las condiciones de reacción: tiosulfato, azufre elemental, polisulfuros y sulfato, evidencia un mecanismo complicado por la aparición de reacciones secundarias. La oxidación de sulfuro a tiosulfato parece transcurrir en dos pasos (Murray, 1968), el primero de los cuales es la formación del ion polisulfuro, según la ecuación:



Los polisulfuros pueden reaccionar con oxígeno para dar azufre elemental:



o tiosulfato:

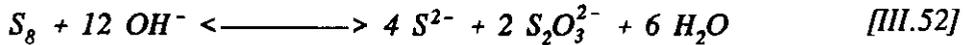


En determinadas condiciones el tiosulfato se oxida a sulfato según:



La reacción [III.48] es prácticamente instantánea, siendo la etapa controlante la velocidad de reacción entre el polisulfuro y el oxígeno molecular (Murray, 1969).

Ahora bien, si se forma azufre como producto, en medio alcalino se produce su dismutación en sulfuro y tiosulfato:



que tiene como consecuencia la oxidación incompleta del sulfuro. No obstante, si la reacción se lleva a cabo a temperaturas superiores a 70°C, puede evitarse la aparición de azufre elemental.

III.1.5.- Comportamiento Redox de la Antraquinona

A continuación se presenta un estudio bibliográfico, cuyo objetivo ha sido recopilar los diferentes trabajos de investigación existentes sobre la reducción electroquímica de quinonas, y con especial atención a los relativos a la antraquinona. Dicho estudio ha permitido esclarecer los siguientes aspectos:

- Mecanismos de reducción.
- Especies implicadas en los mecanismos antes citados.
- Efecto del disolvente, pH, electrolitos, etc.
- Modelos de simulación para los mecanismos de reducción.

Se puede adelantar, así mismo, que el estudio bibliográfico pone de manifiesto la necesidad de realizar una investigación experimental debido a la falta de concordancia entre los valores propuestos para el potencial standard de reducción de la antraquinona en medio acuoso. Dicho estudio experimental se centra en conocer, además de citado valor, las diferentes especies que

intervienen en el mecanismo de reducción.

En 1954 se establecen las bases del primer modelo sobre la reducción electroquímica de compuestos aromáticos (Hoijtink et al., 1954). Cuatro años después, Given y Schoen, basándose en este modelo, intentan explicar, de una manera teórica, los resultados procedentes de la reducción electroquímica para distintas quinonas. Sin embargo, no logran dar respuesta de una manera satisfactoria a algunos aspectos de la reducción de determinadas quinonas. En una etapa posterior, Jones y Spotswood (1962) exponen de manera clara y concisa todos los mecanismos de reducción electroquímica de quinonas que tienen lugar, así como las distintas especies involucradas en las reacciones, tanto en disolventes apróticos como protonados.

Según el trabajo de Jones y Spotswood, la primera etapa de reducción corresponde a la adición reversible de un electrón a la antraquinona (I) para formar el radical-anión (II), denominado antrasemiquinona. La existencia del mismo se ha comprobado mediante estudios de "Electron Spin Resonance", ESR, (Mattar y Fleming, 1981).



El radical aniónico (II) o antrasemiquinona puede difundirse hacia el seno de la disolución, donde reaccionará con un protón o sustancia donadora de protones para formar el radical (III), ecuación [III.54].



Este, en una etapa posterior, puede sufrir un proceso de dimerización o desproporciónación, según:



Si por el contrario la velocidad de protonación, ecuación [III.54], es mayor que la velocidad de difusión hacia la disolución, el radical (III) sufrirá una segunda reducción, al mismo potencial que la primera, para producir el anión (IV), ecuación [III.56].



Esta última etapa de reducción se explica analizando la reducción de compuestos policíclicos aromáticos en general. Así, la afinidad electrónica para radicales análogos a (III), $AQH\cdot$, es mayor que la de los radicales del tipo (II), $AQ\cdot^-$, y por lo tanto, estos últimos se reducen al mismo potencial que la primera etapa. Por ello, la reducción tiene lugar con dos electrones pero a un único potencial de semionda. De este modo, en la reducción polarográfica de antraquinona en presencia de anhídrido acético, donador de protones, se obtiene una única onda, con un potencial de reducción igual al valor observado cuando el estudio polarográfico se realiza en ausencia de donadores de protones (Given et al., 1958).

En ausencia de protones, el radical-aniónico (II) no sufrirá proceso de protonación alguno y, por tanto, sí podrá sufrir un nuevo proceso de reducción para formar la especie dianiónica (V) a potenciales más negativos, ecuación [III.57]. La presencia de una coloración roja alrededor de la gota de mercurio en los estudios polarográficos llevados a cabo en disoluciones de AQ en dimetilformamida (Wawzonek et al., 1956), junto con estudios culombimétricos con dos electrones por molécula de antraquinona (Given et al., 1958), ponen de manifiesto la existencia del dianión.



Por último, el dianión (V), AQ^{2-} , al difundirse desde la superficie del electrodo hacia la disolución, puede:

- a) protonarse, para formar el 9,10 dihidroxiantraceno (VI), ecuación [III.58].
- b) protonarse en la superficie del electrodo.



En este último caso, el potencial correspondiente a la segunda etapa de reducción será función de las velocidades relativas de difusión y protonación del dianión (V).

Hasta aquí se han expuesto de forma global los mecanismos de reducción electroquímica para la antraquinona, según el tipo de disolvente utilizado. A continuación, se da cuenta del estudio bibliográfico donde se recogen los resultados de los trabajos de investigación realizados en este sentido.

III.1.5.1.- Reducción en Medios no Protonados.

La reducción electroquímica de hidrocarburos policíclicos aromáticos en ausencia de protones ha sido extensamente tratada en múltiples trabajos (Laitinen y Wawzonek 1942; Hoijtink y Schooten 1952; Hoijtink et al., 1954; Bergman 1954, 1956). Por el contrario, la reducción polarográfica de quinonas en análogas condiciones ha recibido menos atención, si bien, los escasos datos de que se dispone indican una reducción semejante a la que tiene lugar para los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Así, diversos trabajos muestran una reducción electroquímica en dos etapas para las quinonas en disolventes no protonados (Wawzonek et al., 1956; Given et al., 1958; Given y Peover, 1959a). En cada una de ellas se produce la adición de un electrón a la molécula inicial, siendo la primera etapa un proceso reversible.

Los primeros estudios polarográficos sobre la reducción electroquímica de antraquinona fueron realizados por Edsberg et al., en 1953, sobre disoluciones de DMF, utilizando sales de litio como electrolito de soporte. Los resultados arrojan dos ondas de reducción, lo que denota que dicha reducción tiene lugar a través de la antrasemiquinona. Sin embargo, los datos experimentales no se ajustan a las predicciones teóricas para una reducción reversible con ganancia de un electrón, propuestas por Kolthoff y Lingane en 1946.

Otros autores también han confirmado la reducción en dos etapas, ecuaciones [III.53 y 58], mediante polarografía en disoluciones de DMF pero utilizando electrolitos tales como yoduro de tetraetil amonio (ITEA) y perclorato de tetraetil amonio (PTEA) (Given et al., 1958; Jones y Spotswood, 1962; Peover, 1962; Peover y Davies, 1963; Klopman y Doddapeneni, 1974). En todos ellos, la primera onda se atribuye a la adición de un electrón a la quinona para formar la semiquinona, en tanto que la segunda onda corresponde a la formación del dianión.

En otros disolventes también se alcanzan resultados análogos. Así, en disoluciones de cloroformo, con perclorato de piridina como electrolito, se obtiene una onda correspondiente a la reducción de la antraquinona a antrasemiquinona (Pournaghi-Azar y Golabi, 1988). En acetonitrilo con Bromuro de tetrabutilamonio (BTBA), al igual que con DMF, también se obtienen dos ondas (Wawzonek et al., 1956; Carsky et al., 1971; Kuder et al., 1974; Laser y Bard, 1976; Samuelson y Sharp, 1978).

A continuación se citan algunos trabajos complementarios relativos a la reducción de quinonas en medios no protonados en la línea ya apuntada: Anson y Epstein, 1968; Mann y Barnes, 1970; Mueller y Dilger, 1973; Koshy et al., 1980; Chambers, 1974; Loutfy et al., 1984; Aumüller y Hünig, 1986; Fry y Touster, 1986; Rüssel y Jaenicke, 1984, 1986a,b; Kwiatek y Kalinowski, 1987.

III.1.5.2.- Reducción en Medios Protonados

En las reacciones representadas por las ecuaciones [III.53] y [III.57] no figuran protones, sin embargo, el potencial correspondiente a la segunda etapa de reducción se desplaza hacia valores más positivos a medida que aumenta la concentración de agua o sustancias donadoras de protones. Así, para una concentración de protones dada, las ondas de las dos etapas de reducción coincidirán en donde tenía lugar la primera en ausencia de protones. La altura de esta única onda es aproximadamente igual a la suma de las alturas de las dos ondas obtenidas en ausencia de protones o sustancias capaces de donarlos. Este comportamiento se explica con detalle en el apartado correspondiente al estudio de la reducción de antraquinona en disoluciones acuosas con DMF en pequeña proporción.

Disolventes Orgánicos Protonados

Los estudios de reducción de quinonas a dos temperaturas (Gupta, 1952; Brisset, 1975), al igual que los estudios realizados en acetamida fundida (Phani y Narayan, 1982, 1985; Narayan y Phani, 1984), muestran la existencia de una única onda correspondiente a una reducción electroquímica de dos electrones en un sólo proceso próximo a la reversibilidad. En cloroformo,

en ausencia de ácido benzoico, se obtienen dos ondas, pero al forzar la concentración del ácido la primera onda aumenta en detrimento de la segunda (Pournaghi-Azar y Golabi, 1988).

Medios fuertemente ácidos

En medios fuertemente ácidos, un gran número de moléculas de tipo quinónico sufren reacciones de reducción diferentes a las que tienen lugar en DMF o agua (Beck y Heydecke, 1987). Así, la antraquinona en ácido sulfúrico fumante se reduce a antrahidroquinona (2) para, en una etapa posterior, reducirse de nuevo a antrona (5) (Lund, 1971; Comnimellis y Platter, 1987). También es necesario tener en cuenta las formas tautoméricas como el oxantol (4) y antranol (3), como se refleja en el esquema de la figura III.10.

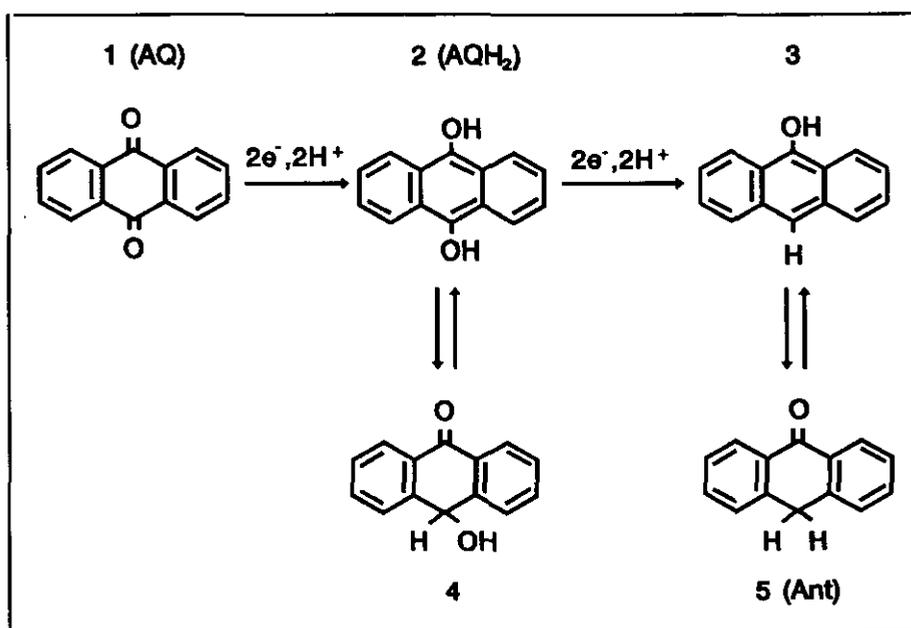


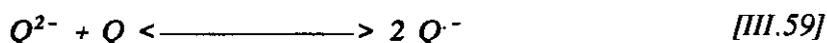
Figura III.10.- Reducción de antraquinona a antrona.

En el caso de medios fuertemente ácidos y anhidros, como ácido fluorhídrico, la reducción electroquímica transcurre en dos etapas sucesivas perfectamente diferenciadas (Masson et al., 1975).

Medios acuosos y alcohólicos

Los primeros estudios sobre la reducción electroquímica de quinonas en medio acuoso datan de 1924, si bien éstos consistían en simples valoraciones potenciométricas. Conant y Fieser, aplicando esta técnica, demuestran que los potenciales de reducción de o-quinonas son mayores que los correspondientes a las p-quinonas e intentan relacionar la presencia de sustituyentes con el potencial redox.

En 1938 Geake y Lemon, también mediante valoraciones potenciométricas, indican que la reducción de quinonas transcurre a través de las correspondientes semiquinonas y definen la *Constante de Formación de Semiquinona*, $K_{Q\cdot-}$, a partir de los potenciales de reducción obtenidos mediante la referida técnica.



$$K_{Q\cdot-} = \frac{[Q^{\cdot-}]^2}{[Q][Q^{2-}]} \quad [III.60]$$

Los primeros estudios polarográficos de quinonas en medios protonados datan de 1938 (Adkins y Cox) y 1940 (Baker y Adkins). En ellos, la reducción electroquímica de antraquinona se llevó a cabo en disoluciones acuosas alcalinas pero tamponadas. Posteriormente, (Wawzonek et al., en 1944), se pasó a estudiar la reducción de quinonas en medios tamponados pero sin tener en cuenta el pH. Por último, Furman y Stone en 1948, investigan la reducción de quinonas a pH tamponado y conocido. El estudio comprende 19 quinonas cuyos potenciales de reducción oscilan entre -0,6 y 0,7 V, medidos frente a un electrodo de referencia de calomelanos.

Se han medido, asimismo, potenciales de reducción y valores de $K_{Q\cdot-}$ para distintas quinonas en disoluciones acuosas en un intervalo de pH comprendido entre 7 y 13. Dicha constante aumenta con el pH y disminuye con la adición de etanol (Gill y Stonehill, 1952).

Los estudios realizados por Vetter en 1952 ponen de manifiesto una relación entre el pH y el mecanismo de reducción; para pH=5 el orden de adición es: H^+e^-, H^+e^- , mientras que para pH > 6 es: e^-H^+, e^-H^+ .

Durante la reducción electroquímica de hidroxiquinonas en disoluciones acuosas tamponadas a pH comprendidos entre 9 y 10 los polarogramas presentan un grupo de ondas secundarias debido a reducciones sucesivas. Una vez formada la hidroquinona, ésta puede sufrir un proceso de desproporción y los productos resultantes pueden dar lugar a posteriores etapas de reducción (Broadbent y Sommermann, 1967; 1968).

En 1977, Ksenzhek et al. estudian la reducción para distintas quinonas en función del pH mediante un electrodo modificado de grafito. Según sus resultados, en la reducción de la antraquinona intervienen cuatro especies con cuatro equilibrios redox y uno ácido-base (figura III.11).

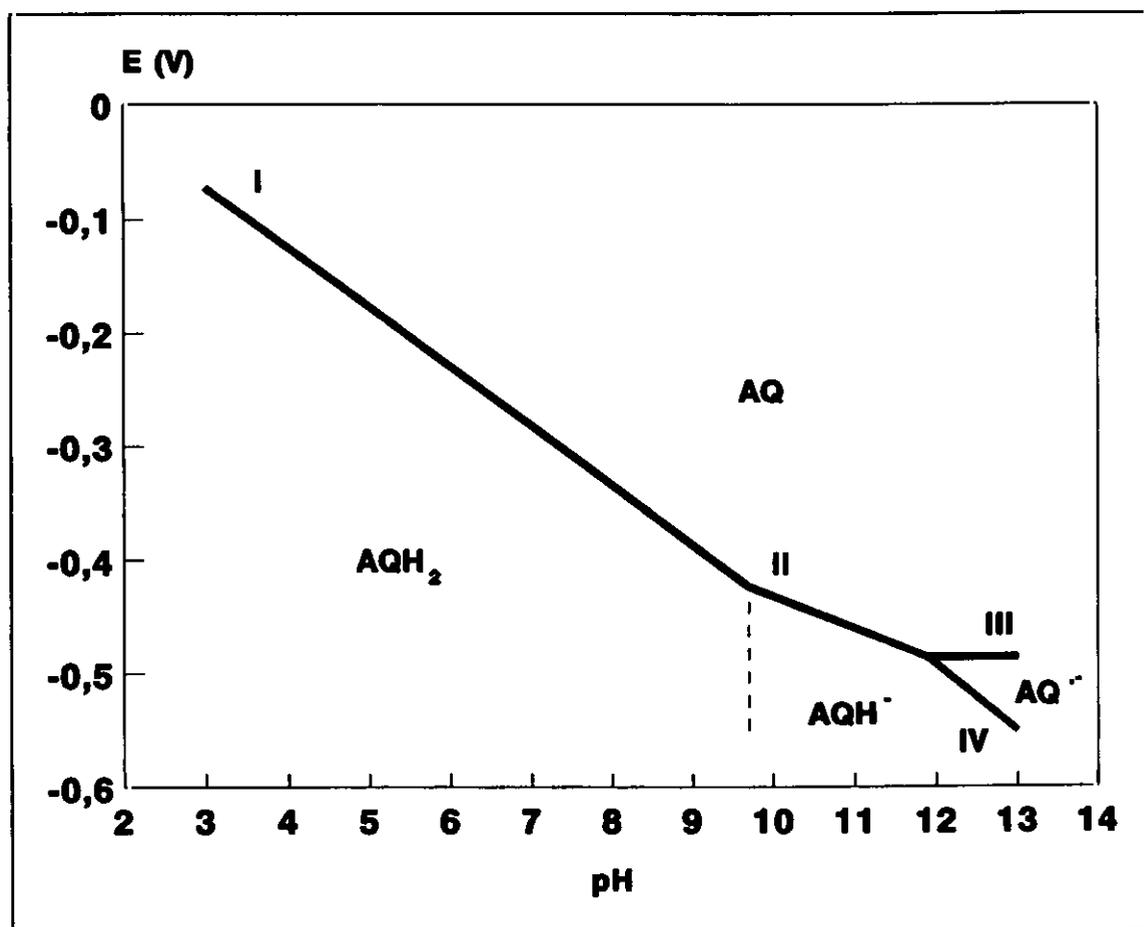


Figura III.11.- Diagrama E-pH para la antraquinona en medio acuoso, Ksenzhek et al., 1977.

A continuación, se procede a exponer el comportamiento de la antraquinona en función del intervalo de pH.

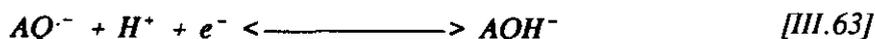
- Disoluciones con $\text{pH} < 9$. La reducción transcurre a través de la adición de dos protones y dos electrones para formar la antrahidroquinona. La línea I de la figura III.11 corresponde a dicho equilibrio



- Disoluciones ligeramente alcalinas, $9 < \text{pH} < 11,9$. La reacción conduce hacia la formación del monoanión de la antrahidroquinona, con la adición de dos electrones y un protón a la antraquinona, línea II.



- Disoluciones alcalinas, $\text{pH} > 11,9$. La reducción transcurre en dos etapas. En la primera se forma antrasemiquinona, representada por la línea III. En la segunda y última etapa, línea IV, la antrasemiquinona se reduce nuevamente, por adición de un protón y un electrón, para formar el anión AQH^- .



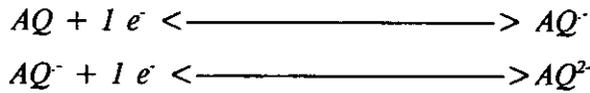
Disoluciones Alcohólicas y Alcohol-Agua

La voltametría de antraquinonas en disoluciones alcohólicas, con yoduro tetraetalamonio (ITEA) como electrolito soporte, muestra un proceso de reducción en una o dos etapas con una transferencia global de dos electrones en función del alcohol utilizado y la quinona estudiada (Wipf et al., 1986). La antraquinona, tanto en propanol como en etanol, presenta dos ondas de reducción, mientras que en metanol y agua la reducción transcurre a través de una única etapa con una transferencia global de dos electrones. En mezclas agua-etanol el proceso de reducción es de dos electrones y dos protones (Baley, 1983; Ang et al, 1987; Deanhardt et al., 1990; He et al., 1990).

Disoluciones Agua-Dimetilformamida

El estudio sobre la reducción de antraquinona en medio acuoso se encuentra condicionado por su práctica insolubilidad en agua. Para solventar este problema, distintos investigadores han recurrido a disoluciones constituidas por mezclas de agua-disolvente orgánico.

Wawzonek et al. indican que cuando se aumenta la concentración de agua se produce simultáneamente la alteración de la primera onda de reducción y el desplazamiento de la segunda onda hacia valores más positivos. Para porcentajes de agua superiores al 40% las dos ondas de reducción se solapan en una única onda, de altura aproximadamente igual a la suma de las alturas obtenidas en ausencia de agua. Este efecto se aprecia también con la adición de cualquier donador de protones, si bien se hace más acusado a medida que se incrementa su acidez. Wawzowek explica dicho desplazamiento mediante el siguiente razonamiento:



El potencial para la segunda semirreacción viene dado por:

$$E = E^{\circ} - \frac{R T}{n F} \ln \frac{[AQ^{2-}]}{[AQ^{\cdot-}]} \tag{III.64}$$

Teniendo en cuenta la constante de disociación global:

$$K_x = \frac{[AQ] [H^+]^2}{[AQH_2]} \tag{III.65}$$

Sustituyendo [III.64] en la ecuación [III.65] resulta:

$$E = E^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln K_x \frac{[AQH_2]}{[AQ^{\cdot-}]} + \frac{R T}{F} \ln [H^+]^2 \tag{III.66}$$

De este modo, al disminuir el pH aumenta el potencial hacia valores más positivos y, por tanto, se produce un desplazamiento de la segunda onda de reducción hacia valores de potencial más positivos.

Estudios posteriores (Hayano y Fujihira, 1971) han confirmado que la presencia de elevadas concentraciones de agua o pequeñas cantidades de ácido iodhídrico, fenol, o ácido benzoico incrementa la altura de la primera onda a expensas de la segunda al mismo tiempo y el desplazamiento de la segunda onda hacia potenciales más positivos. Umemoto (1967) atribuye el incremento del potencial a la reacción de desproporción, ecuación [III.55].

En mezclas de agua-etanol-DMF, (Hayano y Fujihira, 1971) y dioxano-agua (Klopman y Doddapaneni, 1974) se obtienen idénticos resultados a los alcanzados en piridina (Given et al., 1958; Klopman y Doddapaneni, 1974) y DMF-H₂O (Wawzonek et al., 1956).

III.1.5.3.- Reducción en Lejías de Cocción

Fleming et al., en 1979, son los primeros en abordar el estudio de la reducción electroquímica de antraquinona en condiciones análogas a las existentes durante la cocción de madera, (figura III.12).

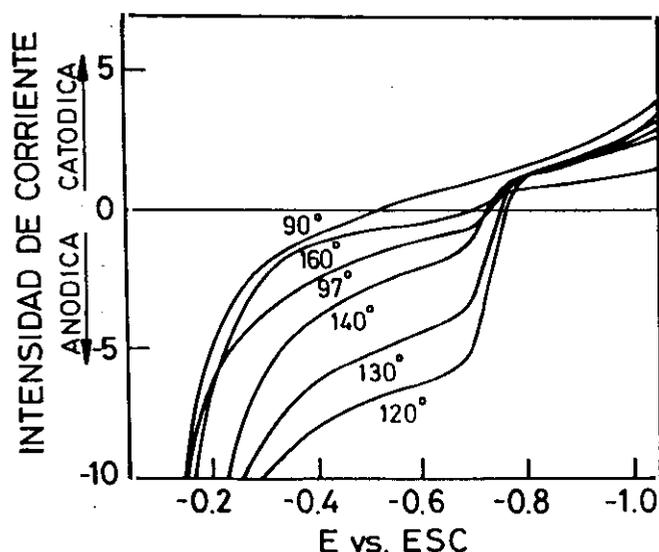


Figura III.12.- Polarogramas de las lejías de cocción, Fleming et al., 1979.

A partir de la misma se deduce lo siguiente:

- Los puntos de intersección de las curvas con el eje indican los potenciales redox del sistema para cada temperatura.
- La ausencia de onda catódica indica la ausencia de cantidades significativas de la forma oxidada en la disolución.
- Se aprecian grandes variaciones de intensidad con la temperatura, pero el potencial de reducción permanece prácticamente constante, en torno a -0,7 V.

Diversos estudios han intentado relacionar la eficacia de deslignificación con los potenciales de reducción standard (Lindenfors, 1980; Bersier y Werthemann, 1981), resultando que una sustancia es activa como catalizador en los procesos de cocción alcalinos cuando su potencial de reducción está comprendido entre -0,5 y -1,1 V.

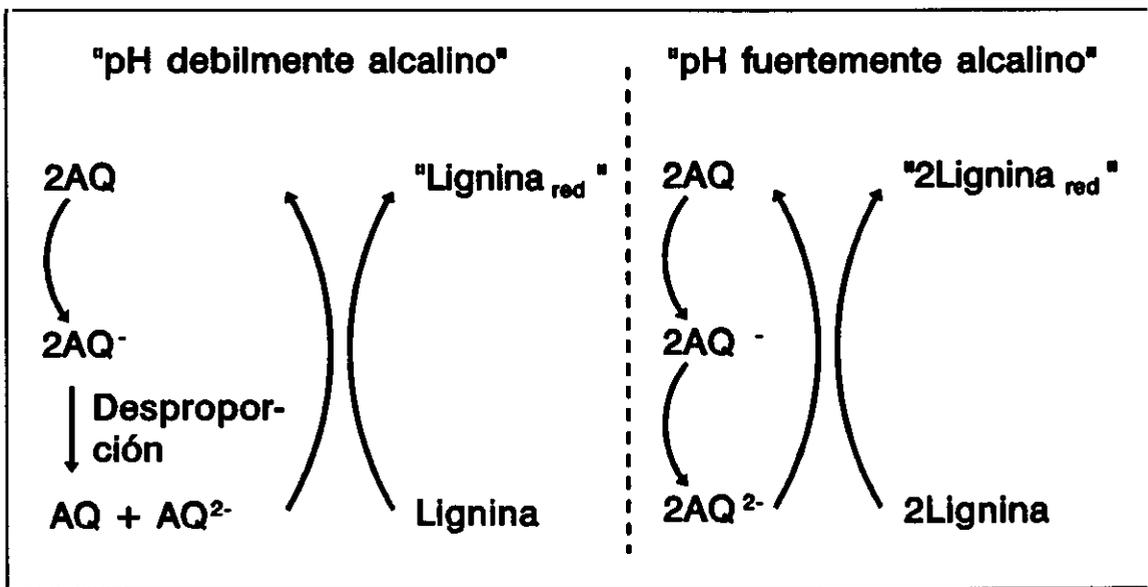


Figura III.13.- Formación del dianión AQ^{2-} a través de la desproporción o en dos etapas consecutivas de reducción (Lindenfors, 1980).

Lindenfors (1980) a partir de los trabajos realizados por Ksenzhek et al. (1977) propone dos mecanismos de reducción de la antraquinona en función del pH del medio. En medio

fuertemente alcalino la reducción transcurre en dos etapas consecutivas. Por el contrario, en medios no muy alcalinos la reducción transcurre a través de la desproporción de la antraquinona para formar el dianión y la especie oxidada de partida, según se muestra en la figura III.13.

III.1.6.- Modelos de Reducción de Quinonas

Antes de proceder con el estudio experimental sobre la reducción de antraquinona en medio acuoso se ha considerado conveniente llevar a cabo una revisión de los modelos empleados para explicar la reducción electroquímica de sustancias quinónicas. Si bien se han encontrado varios modelos al respecto (Leibovici, 1967; Gruver y Kuwana, 1972; Rüssel y Jaenicke, 1984, 1986a,b; Laviron 1986), una vez analizados en profundidad, se ha optado por el del Heyrovsky, que sin ser excesivamente complejo, a diferencia de otros, resulta idóneo para a través de su aplicación justificar los datos obtenidos. Por ello, seguidamente se pasa a exponer sus fundamentos.

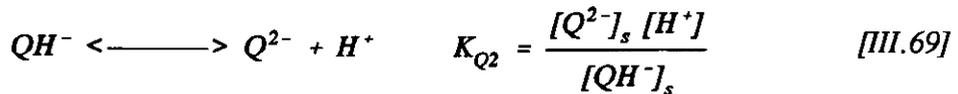
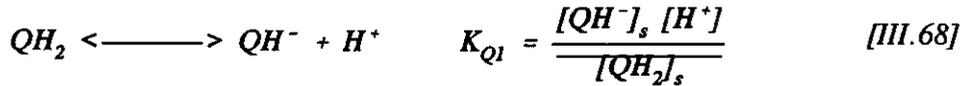
Se ha obviado la discusión relativa a esta selección, toda vez que sólo la explicación de los modelos citados supondría duplicar, al menos, la extensión de este capítulo. Si se desea información adicional en relación al modelo de Laviron, quizás el más complejo, se puede acudir al siguiente trabajo: Revenga, 1991, donde a partir de su exhaustivo estudio bibliográfico (Laviron 1980; 1981a,b,c; 1982a,b; 1983a,b,c; 1984a,b; 1986) se sintetizan sus características más relevantes

III.1.6.1.- Modelo de Heyrovsky

Supóngase una sustancia en su forma oxidada, Q , capaz de reducirse en un proceso por el cual gane dos electrones, cuya forma reducida es el dianión Q^{2-} de un ácido dibásico. El proceso de reducción para la forma oxidada Q es el siguiente:



seguido por la reacción del anión Q^{2-} con los protones presentes en la disolución. Así, el dianión Q^{2-} da lugar al anión QH^{-} y al ácido no disociado QH_2 .



donde K_{Q1} y K_{Q2} son las constantes de disociación para las formas reducidas QH_2 y QH^{-} , respectivamente. El subíndice s se refiere a las concentraciones en la superficie del electrodo. Como el medio se encuentra tamponado, se puede suponer que $[H^{+}]_s = [H^{+}]$.

La ecuación de Nernst para el sistema estudiado es:

$$E = E^{\circ} - \frac{R T}{2 F} \ln \frac{[Q^{2-}]_s}{[Q]_s} \quad [III.70]$$

Si se expresan las concentraciones $[Q]_s$ y $[Q^{2-}]_s$ en función de las constantes de disociación K_{Q1} y K_{Q2} , respectivamente, y se considera que la concentración total de la especie reducida viene dado por:

$$(C_{Red})_s = [QH_2]_s + [QH^{-}] + [Q^{2-}]_s \quad [IV.71]$$

se obtiene la siguiente expresión:

$$E = E^{\circ} + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{(C_{Red})_s}{(C_{Ox})_s} + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{[H^{+}]^2 + K_{Q2} [H^{+}] + K_{Q1} K_{Q2}}{K_{Q1} K_{Q2}} \quad [III.72]$$

supuesto que la concentración de la forma oxidada, $[Q]_s$, es igual a C_{Ox} .

Aplicando las ecuaciones de difusión de Ilkovic:

$$i = k (C_{Ox} - (C_{Ox})_s) \quad [III.73]$$

$$i = k' (C_{Red})_s \quad [III.74]$$

y suponiendo que los coeficientes de difusión son iguales ($k=k'$), se obtiene la siguiente ecuación:

$$E = E^\circ + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{i}{i_d - i} + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{[H^+]^2 + K_{Q2} [H^+] + K_{Q1} K_{Q2}}{K_{Q1} K_{Q2}} \quad [III.75]$$

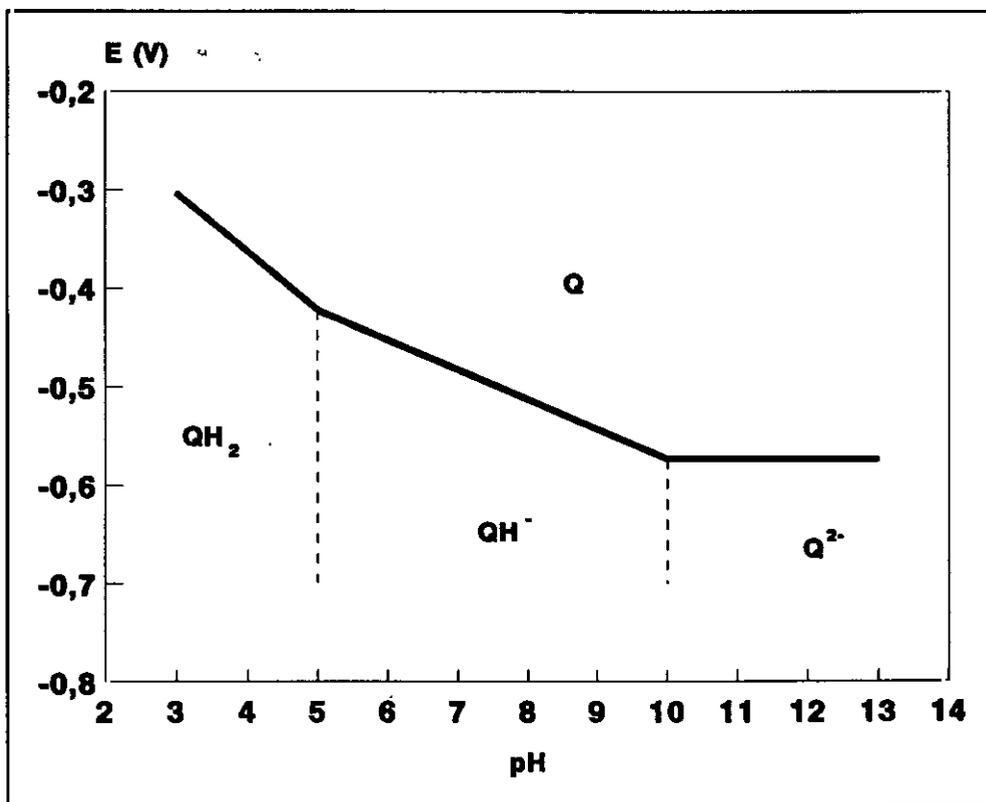


Figura III.14.- Diagrama E-pH para compuestos quinónicos según el modelo de Heyrovsky.

Para $i = i_d/2$ es decir potencial de semionda o standard, se tiene que:

$$E_{1/2} = (E^\circ)^* + \frac{R T}{2 F} \ln [H^+]^2 + K_{Q2} [H^+] + K_{Q1} K_{Q2} \quad [III.76]$$

$$(E^\circ)^* = E^\circ + \frac{R T}{2 F} \ln K_{Q1} K_{Q2} \quad [III.77]$$

donde $(E^\circ)^*$ es el potencial para $[H^+] = 1$.

Al representar la ecuación [III.76], figura III.14, se obtiene una curva que se puede asimilar a tres tramos lineales, limitados entre sí por los valores de las constantes de ionización pK_{Q1} y pK_{Q2} .

- Primer tramo: $[H^+]^2 \gg (K_{Q1} \cdot [H^+] + K_{Q1} \cdot K_{Q2})$; disoluciones ácidas. La primera parte de la curva puede expresarse mediante la siguiente relación.

$$E_{1/2} = (E^\circ)^* - 0,058 \text{ pH} \quad [III.78]$$

- Segundo tramo: $[H^+]^2 \ll K_{Q1} \cdot [H^+] \gg K_{Q1} \cdot K_{Q2}$.

$$E_{1/2} = (E^\circ)^* - 0,029 \text{ pH} - 0,029 \text{ p}K_{Q1} \quad [III.79]$$

- Tercer tramo: $K_{Q1} \cdot K_{Q2} \gg (K_{Q1} \cdot [H^+] + [H^+]^2)$; es decir, para altos valores de pH. El tramo de la curva puede representarse por:

$$E_{1/2} = (E^\circ)^* - 0,029 (pK_{Q1} + pK_{Q2}) \quad [III.80]$$

Los puntos de intersección entre los distintos tramos indican los valores de los pK_Q 's. Así, para el primer punto de intersección, donde $\text{pH} = \text{pH}_1$, la ecuación [III.78] se iguala a la ecuación [III.79], resultando:

$$(E^\circ)^* - 0,058 \text{ pH} = (E^\circ)^* - 0,029 \text{ pH} - 0,029 \text{ pK}_{Q1} \quad [III.81]$$

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_{Q1} \quad [III.82]$$

De manera similar, para el segundo punto de intersección, donde $\text{pH} = \text{pH}_2$, la ecuación [III.79] se iguala a la ecuación [III.80]:

$$(E^\circ)^* - 0,029 \text{ pK}_{Q1} - 0,029 \text{ pK}_{Q2} = (E^\circ)^* - 0,029 \text{ pH} - 0,029 \text{ pK}_{Q1} \quad [III.83]$$

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_{Q2} \quad [III.84]$$

Estas ecuaciones son válidas para la mayoría de los sistemas reversibles redox orgánicos, tales como los sistemas quinona-quinol. El modelo se encuentra completamente desarrollado en la obra del propio Heyrovsky de título "Principles of Polarography" .

III.1.7.- Técnicas de análisis polarográfico

La polarografía es un método electroquímico basado en el estudio de las curvas intensidad de corriente-potencial obtenidas a partir de la oxidación o reducción electrolítica, en condiciones tales, que el fenómeno de difusión de las sustancias reaccionantes hacia el electrodo sea la etapa controlante de la reacción electródica. Para que se den las condiciones antes señaladas es necesario utilizar un electrodo de gotas de mercurio (EGM), frente a un electrodo de referencia de gran superficie, como el de calomelanos saturado (ESC).

La polarografía se desarrolló a partir de los descubrimientos realizados por Heyrovsky en 1922 (Premio novel en 1958). El decenio de 1955 a 1965 estuvo señalado por la aparición de modificaciones importantes en el método original que contribuyeron a superar muchas de sus limitaciones. Pero hasta 1965 no aparecen los primeros aparatos comerciales de bajo coste, que incorporan muchas de estas mejoras. El resultado de todo ello ha sido un resurgimiento reciente del interés por las aplicaciones de los métodos polarográficos para el análisis cualitativo y cuantitativo de una gran cantidad de especies orgánicas e inorgánicas. Como primera aproximación

de sus posibilidades de aplicación se recomienda dirigirse al trabajo de Flato, 1972.

El funcionamiento de la polarografía es el siguiente: al aplicar una serie de tensiones con el potenciómetro, P, el EGM adquiere distintos potenciales, y si no existen sustancias capaces de reducirse u oxidarse a dichos potenciales no se registra paso alguno de corriente, en este caso se dice que el electrodo está polarizado (figura III.15, tramo OB de la curva). Al aumentar el potencial en sentido negativo (hacia la derecha de la figura III.15), se alcanza el potencial de reducción para un determinado ion o sustancia, apreciándose entonces en el amperímetro, A, un paso de corriente, es decir, se despolariza el microelectrodo de mercurio. Al continuar aumentando el potencial se obtiene el tramo BM correspondiente al paso de corriente debido a la reducción u oxidación de la sustancia objeto de estudio. En el tramo MN, el electrodo se polariza de nuevo (llamada polarización de concentración), por la reducción de las sustancias electroactivas según llegaran al electrodo; es decir, por mucho que se eleve el potencial, no aumenta el flujo de iones. En el punto N, se produce una nueva despolarización, debido a la reducción de una nueva sustancia o de la disolución utilizada como electrolito inerte.

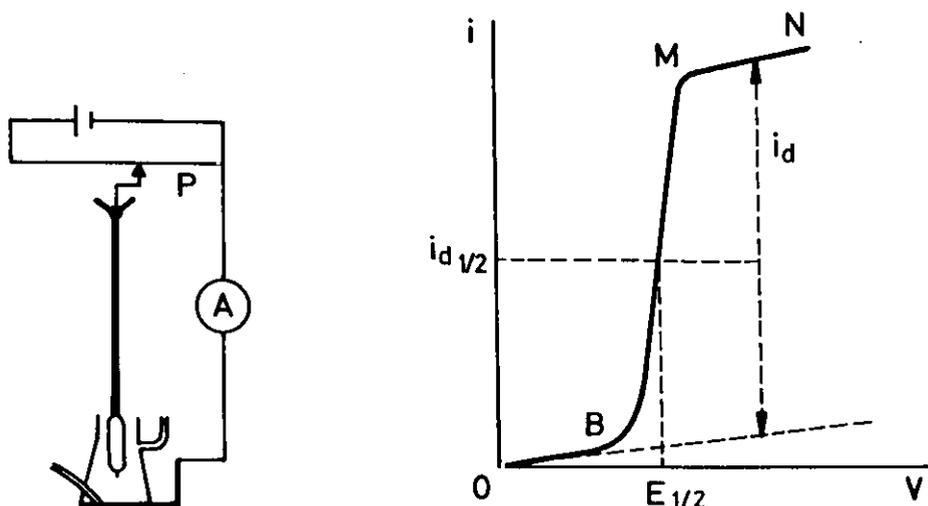


Figura III.15.- Circuito fundamental de la polarografía y representación esquemática de un polarograma, (Almagro, 1969).

La gráfica intensidad de corriente-potencial (i - E) resultante se llama *onda polarográfica* o *polarograma* y la ecuación general de dicha onda liga el potencial de cada punto con su intensidad de corriente, (Heyrovsky y Ilkovic, 1935).

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad [III.85]$$

donde: E es el potencial del EGM durante el desarrollo de la onda polarográfica, $E_{1/2}$ es el potencial de onda media, situado en el punto de inflexión de la onda polarográfica, propio de cada sustancia a unas condiciones dadas y se corresponde con el potencial standard para procesos reversibles, n es el número de electrones involucrados en la reacción, i_d la altura de onda o corriente de difusión e i la corriente para cualquier valor dado de E .

Las ondas polarográficas pueden ser ondas anódicas o catódicas según suceda una oxidación o reducción en la superficie del EGM. También se pueden clasificar atendiendo al tipo de proceso, de forma que en los procesos reversibles la ecuación general de la polarografía [III.85], se cumple rigurosamente, mientras que en los irreversibles el coeficiente de dicha ecuación, es distinto a $0,059/n$. En 1934 Ilkovic dedujo, mediante consideraciones teóricas, la relación entre la corriente de difusión media y la concentración de especie electroactiva en procesos reversibles:

$$i_d = 607 n D^{1/2} C m^{1/3} t_g^{1/6} \quad [III.86]$$

donde: i_d es la corriente de difusión en microamperios, n el número de electrones involucrados en el proceso, D el coeficiente de difusión del soluto en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, C la concentración de soluto en $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, m el flujo de mercurio en el electrodo de gotas en $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$, t el tiempo para formar una gota de mercurio en segundos y 607 es una combinación de constantes que incluyen la geometría de la gota y el número de Faraday.

La polarografía clásica adolece de ciertas limitaciones e inconvenientes que limitan considerablemente su sensibilidad, mostrándose efectiva a partir de concentraciones superiores a $5 \cdot 10^{-5}$ M. Para solventar este problema se desarrollaron los métodos de *Polarografía de Pulsos*. En estos, el aumento del potencial se obtiene mediante un pulso de algunas decenas de milivoltios (10-100 mV) casi en el momento de caída de la gota, aumentando la base del potencial con idéntica pendiente. Se toman dos mediciones de la corriente, una precisamente antes del pulso y

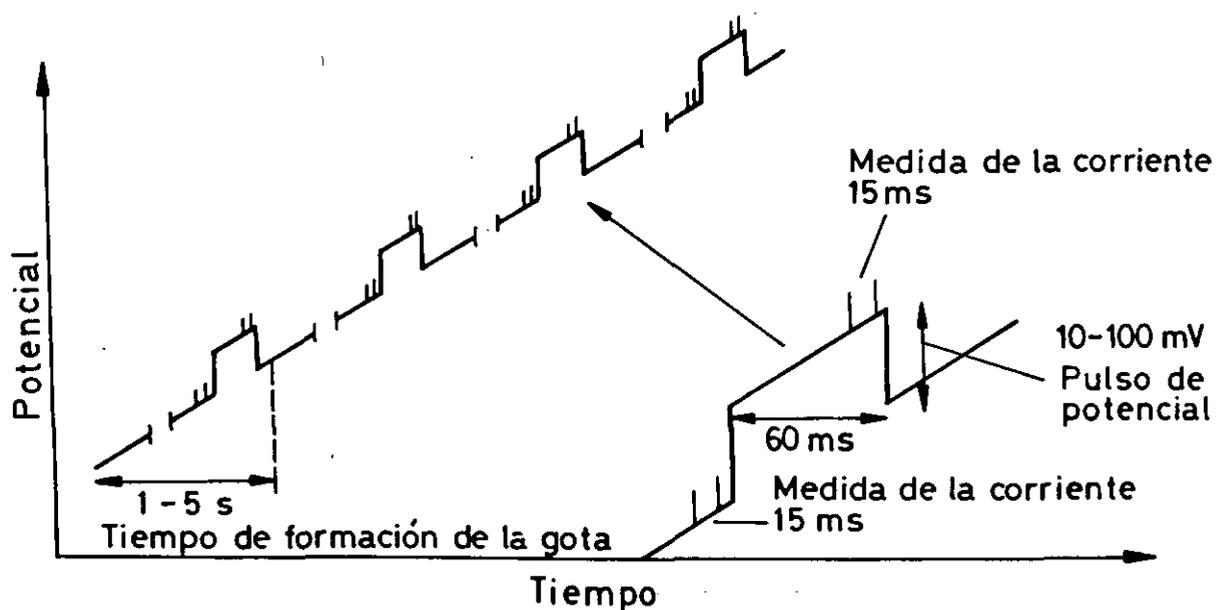


Figura III.16.- Perfil correspondiente al potencial aplicado a una célula polarográfica en la Polarografía de Pulsos Diferencial, (Riley y Watson, 1988).

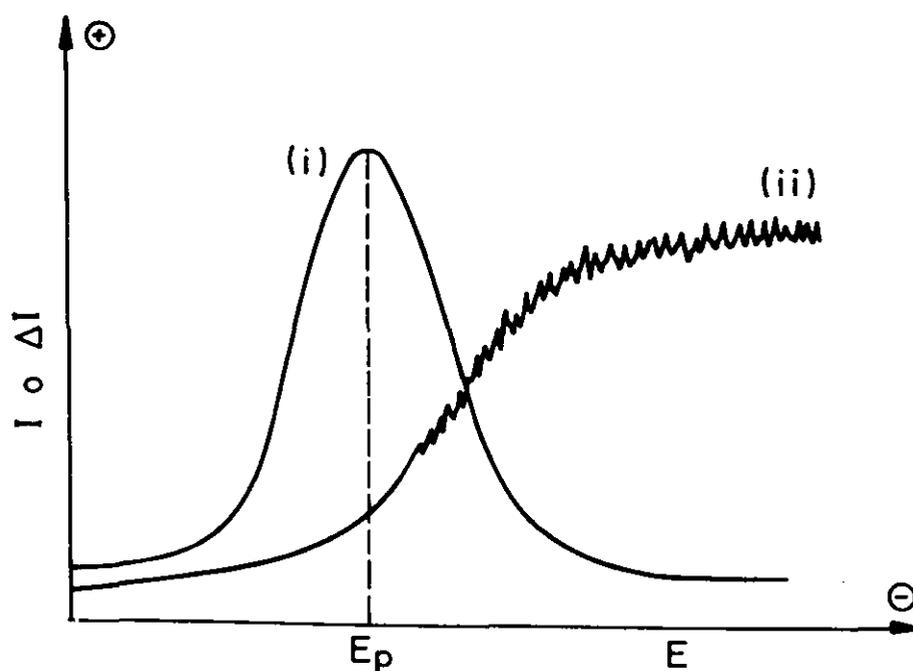


Figura III.17.- Señales obtenidas mediante Polarografía de Pulsos Diferencial y clásica, (Riley y Watson, 1988).

otra durante el mismo, tal como se indica en la figura *III.16*. La señal resultante es la diferencia entre estas dos corrientes y ésta es mayor cuanto más cerca se esté del potencial de semionda de la polarografía clásica, resultando un máximo en este punto. La curva obtenida se aproxima a la derivada de la onda polarográfica tradicional, de ahí su nombre, de modo que el máximo corresponde al punto de inflexión presente en un polarograma clásico. La figura *III.17* muestra los diferentes registros obtenidos con ambas técnicas.

Hasta aquí se han desarrollado, a grandes rasgos, las técnicas polarográficas. Para mayor detalle se recomienda al lector consultar la siguiente bibliografía: Nicholson y Shain, 1964; Nicholson, 1965; Heyrovsky y Kuta, 1966; Almagro 1969, 1971; Ewing, 1978; Bard y Faulkner, 1980; Costa, 1981; Sanchez 1981; Mabbott, 1983; Skoog y West, 1986; Vassos y Ewing, 1987; Crow, 1988; Riley y Watson, 1988.

III.2. - REACCIONES HETEROGENEAS SOLIDO-LIQUIDO NO CATALITICAS

III.2.1. - Ecuación Cinética para Reacciones Heterogéneas

La ecuación cinética para una reacción heterogénea ha de tener en cuenta más de un proceso, por lo que todos ellos se incorporan en una expresión cinética general, que engloba tanto etapas de transporte físico como de reacción química.

Siendo r_1, r_2, \dots, r_n las velocidades de cambio de los procesos individuales que afectan a la velocidad global, si los diferentes caminos paralelos son independientes entre sí, la velocidad global será simplemente la suma de todas las velocidades individuales, es decir:

$$r_{global} = \sum_{i=1}^n r_i \quad [III.87]$$

Si el cambio global requiere que se efectúen sucesivamente un determinado número de etapas, en el estado estacionario todas las etapas transcurrirán a la misma velocidad, es decir:

$$r_{global} = r_1 = r_2 = \dots = r_n \quad [III.88]$$

En ciertos sistemas heterogéneos, como en las reacciones no catalíticas sólido-fluido, puede suponerse que las resistencias a la reacción están en serie.

Al comparar o combinar distintas velocidades entre sí es necesario definir las con respecto a la misma base. Para combinar la etapa de transporte de materia con la de reacción química, se ha de considerar que la velocidad de transporte de materia se define como el flujo de materia normal a la unidad de superficie:

$$Q_{transporte} = \frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_A}{dt} \quad [III.89]$$

De modo análogo, la etapa de reacción química vendrá dada por:

$$Q_{reacción} = r_a'' = \frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_A}{dt} \quad [III.90]$$

Es decir, la velocidad de reacción se refiere a la unidad de superficie y no a la unidad de volumen como en las reacciones homogéneas.

III.2.2.- Modelo de Núcleo Decreciente

En este apartado se exponen las principales características del modelo de reacción de núcleo decreciente, que es el que se ha utilizado en el tratamiento de los datos cinéticos obtenidos. La selección del mismo se discute en el epígrafe IV.3.4.1, antes de su aplicación y verificación.

En el modelo en cuestión se considera que la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después, la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido. De este modo existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción. El material convertido puede permanecer rodeando al núcleo sin reaccionar (con formación de cenizas) o difundirse hacia el seno del fluido reactante (sin formación de cenizas).

Cuando no existe formación de ceniza, como en el caso de la reducción de la antraquinona con hidrógeno sulfuro sódico en disolución, la partícula reaccionante disminuye de tamaño durante la reacción desaparecer. Para una reacción de este tipo se consideran las tres etapas siguientes:

Etapa 1.- Difusión del reactante A a través de la película líquida que rodea a la partícula desde el seno del líquido hasta la superficie del sólido.

Etapa 2.- Reacción en la superficie entre el reactante A y el sólido.

Etapa 3.- Difusión de los productos de reacción a través de la película líquida desde la superficie del sólido hasta el seno del líquido.

Para el desarrollo de las ecuaciones representativas del modelo en cuestión según la etapa controlante de la velocidad del proceso global, además de plantearse el balance de flujo másico para los distintos casos, se ha considerado la aproximación al estado estacionario.

III.2.3.1.- La Reacción Química como Etapa Controlante

La figura III.18 representa los gradientes de concentración dentro de una partícula cuando la etapa controlante es la reacción química. Como el transcurso de la reacción es independiente de cualquier capa de ceniza, la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Por tanto, la velocidad de reacción, basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar, resulta:

$$-\frac{1}{4 \pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4 \pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_s C_{A1} \quad [III.91]$$

donde k_s es el coeficiente cinético para la reacción en la superficie. Si designamos ρ_B a la densidad molar del sólido B y V al volumen de una partícula, la cantidad de B presente en una partícula es:

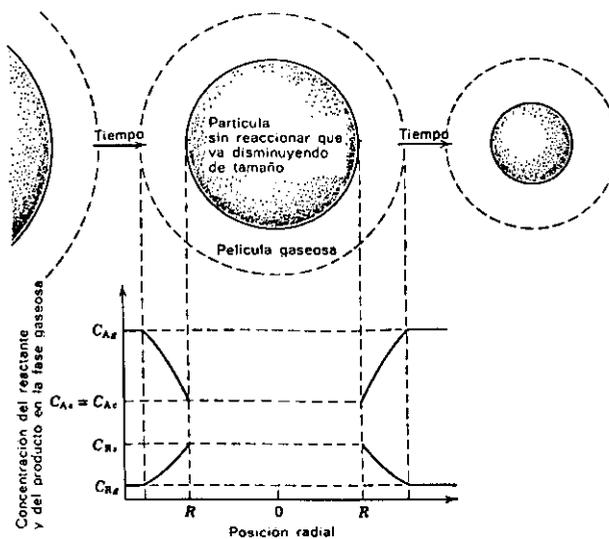


Figura III.18.- Representación de una partícula reactante cuando la reacción química es la resistencia controlante, en el caso de la reacción $A(l) + bB(s) \rightarrow \text{Productos}$ (Levenspiel, 1986).

$$N_B = \rho_B V = \frac{\text{moles } B}{\text{cm}^3 \text{ sólido}} * \text{cm}^3 \text{ sólido} \quad [III.92]$$

La disminución de volumen o radio del núcleo sin reaccionar correspondiente a la desaparición de dN_B moles de sólido B o de $b dN_A$ moles de fluido reactante viene dada por:

$$- dN_B = - b dN_A = - \rho_B dV = - \rho_B d(4/3 \pi r_c^3) = - 4 \pi \rho_B r_c^2 dr_c \quad [III.93]$$

Sustituyendo:

$$- \frac{1}{4 \pi r_c^2} \rho_B 4 \pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = - \rho_B \frac{dr_c}{dt} = b k_s C_{Al} \quad [III.94]$$

que por integración entre $t=0$ y $t=t$ y $r_c=R$ y $r_c=r_c$ conduce a la expresión del tiempo de conversión:

$$- \rho_B \int_R^{r_c} dr_c = b k_s C_{Al} \int_0^t dt \quad [III.95]$$

$$t = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Al}} (R - r_c) \quad [III.96]$$

El tiempo τ necesario para que tenga lugar la reacción completa se obtiene para $r_c=0$, es decir:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Al}} \quad [III.97]$$

La disminución del radio o el aumento de la conversión fraccional de la partícula en función de τ se calcula por combinación de las ecuaciones [III.96] y [III.97], es decir:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad [III.98]$$

III.2.3.2.- Difusión de Reactante a Través de la Película Líquida como Etapa Controlante

La resistencia de la película en la superficie de una partícula depende de numerosos factores, tales como la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, el tamaño de partícula y las propiedades del fluido. Estos factores han sido relacionados para varios métodos de contacto sólido-fluido, entre los que destacan los lechos de relleno, lechos fluidizados, y sólidos en caída libre. Por ejemplo, para sólidos en caída libre, Ranz y Marshall, en 1952, encontraron que:

$$\frac{k_i d_p y}{D} = 2 + 0,6 (Sc)^{1/3} (Re)^{1/2} = 2 + 0,6 \left(\frac{\mu}{\rho_m D}\right)^{1/3} \left(\frac{d_p v \rho_m}{\mu}\right)^{1/2} \quad [III.99]$$

Durante la reacción las partículas disminuyen de tamaño, por tanto k_i también variará. En general, k_i aumenta al hacerlo la velocidad del fluido y al disminuir el tamaño de las partículas.

$$k_i \sim \frac{1}{d_p} \text{ para } d_p \text{ y } v \text{ pequeños} \quad [III.100]$$

$$k_i \sim \frac{v^{1/2}}{d_p^{1/2}} \text{ para } d_p \text{ y } v \text{ grandes} \quad [III.101]$$

La ecuación [III.101] corresponde a partículas en régimen de Stokes.

Régimen de Stokes. Cuando una partícula de tamaño original R_0 se reduce con el tiempo hasta un tamaño R se puede escribir:

$$dN_B = \rho_B dV = 4 \pi \rho_B R^2 dR \quad [III.102]$$

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4 \pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = b k_i C_{A1} \quad [III.103]$$

Sustituyendo la ecuación [III.100] en la [III.101].

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B 4 \pi R^2}{4 \pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = b k_l C_{Al} \quad [III.104]$$

Como en el régimen de Stokes la ecuación [III.99] se reduce a:

$$k_l = \frac{2 D}{d_p y} = \frac{D}{R y} \quad [III.105]$$

haciendo operaciones e integrando, entre los límites ya reseñados resulta:

$$-\int_{r_0}^R R dR = \frac{b C_{Al} D}{\rho_B y} \int_0^t dt \quad [III.106]$$

$$t = \frac{\rho_B y R_0^2}{2 b C_{Al} D} [1 - (\frac{R}{R_0})^2] \quad [III.107]$$

El tiempo necesario para la desaparición completa de la partícula será:

$$\tau = \frac{\rho_B y R_0^2}{2 b C_{Al} D} \quad [III.112]$$

y combinando [III.108] con [III.109] resulta:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (\frac{R}{R_0})^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad [III.109]$$

Partículas de Forma Diferente. En la Tabla III.5 se recogen las ecuaciones conversión-tiempo análogas a las deducidas anteriormente para partículas de geometrías diferentes

Combinación de Resistencias. En las expresiones anteriores de conversión-tiempo se supone que solamente una resistencia controla el proceso de reacción global de la partícula. Sin embargo, la importancia relativa de la película líquida, de la capa de cenizas y de la reacción varían a medida que se efectúa la conversión. En consecuencia, puede resultar impropio

suponer que durante todo el proceso tan sólo una etapa es la controlante. Para considerar de forma directa la acción simultánea de estas resistencias que actúan en serie y que son lineales con respecto a la concentración, debe aceptarse que:

$$t_{total} = t_{película} + t_{ceniza} + t_{reacción} \quad [III.110]$$

Análogamente, para la conversión completa:

$$\tau_{total} = \tau_{película} + \tau_{ceniza} + \tau_{reacción} \quad [III.111]$$

Otra alternativa es combinar directamente las resistencias individuales:

$$-\frac{\bar{l}}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{b C_A}{\frac{l}{k_l} + \frac{R(R-r_c)}{r_c D} + \frac{R^2}{r_c^2 k_s}} \quad [III.112]$$

Como puede observarse la importancia relativa de las tres resistencias individuales varía a medida que aumenta la conversión o que disminuye r_c .

III.2.3.- Determinación de la Etapa Controlante de la Velocidad

La determinación de la cinética y de las etapas controlantes en una reacción sólido-fluido se efectúa estudiando la conversión de las partículas sólidas y observando cómo influye su tamaño y la temperatura sobre dicha conversión.

- *Temperatura.* La etapa química depende mucho más de la temperatura que las etapas físicas. Por consiguiente, los resultados experimentales a distintas temperaturas permitirán distinguir fácilmente si la etapa controlante es la de difusión a través de la película líquida, a través de la ceniza si es el caso, o si es la de reacción química.

- *Tiempo*. En las figuras III.19 y III.20 se representa la conversión progresiva de sólidos esféricos cuando la etapa controlante es la reacción química o la difusión a través de la película líquida o de la ceniza sólida. Los resultados de los ensayos cinéticos, a tenor de estas curvas de predicción, indicarán cuál es la etapa controlante; sin embargo, como la diferencia entre la difusión en la ceniza y la reacción química, como etapas controlantes, es pequeña, los resultados pueden estar enmascarados por la dispersión de los datos experimentales.

Empleando las ecuaciones dadas en la tabla III.5 se pueden construir las curvas conversión-tiempo, análogas a las de las figuras III.19 y III.20 para otras geometrías.

Tamaño de la partícula. Las ecuaciones de la tabla III.5 indican que el tiempo necesario para alcanzar la misma conversión fraccional, para partículas de tamaños diferentes pero constantes, viene dado por:

$t \rightarrow R^{1.5 \text{ a } 2.5}$	cuando la etapa controlante es la difusión en la película.
$t \rightarrow R^2$	cuando la etapa controlante es la difusión a través de las cenizas.
$t \rightarrow R$	cuando la etapa controlante es la de reacción química.

Por consiguiente, la realización de estudios cinéticos con diferentes tamaños de partículas permitirá distinguir cuales son las etapas controlantes en las reacciones solido-fluido.

TABLA III.5.- Expresiones de Conversión-tiempo, para distintas geometrías de tamaño constante y de tamaño decreciente.

	Controlada por la difusión en la película	Controlada por la difusión en las cenizas	Controlada por la reacción	
Partículas de tamaño constante	Placas planas $X_B = 1 - \frac{l}{L}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_g C_{A0}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2b\mathcal{D}_e C_{A0}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{A0}}$
	Cilindro $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2bk_g C_{A0}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4b\mathcal{D}_e C_{A0}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{A0}}$
	Esfera $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{A0}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b\mathcal{D}_e C_{A0}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{A0}}$
Esferas decrecientes	Partícula pequeña Régimen de Stokes	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ $\tau = \frac{\rho_B \gamma R_0^2}{2b\mathcal{D} C_{A0}}$	No aplicable	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_s C_{A0}}$
	Partícula grande ($u = \text{constante}$)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = (\text{const}) \frac{R_0^{3/2}}{C_{A0}}$	No aplicable	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_s C_{A0}}$

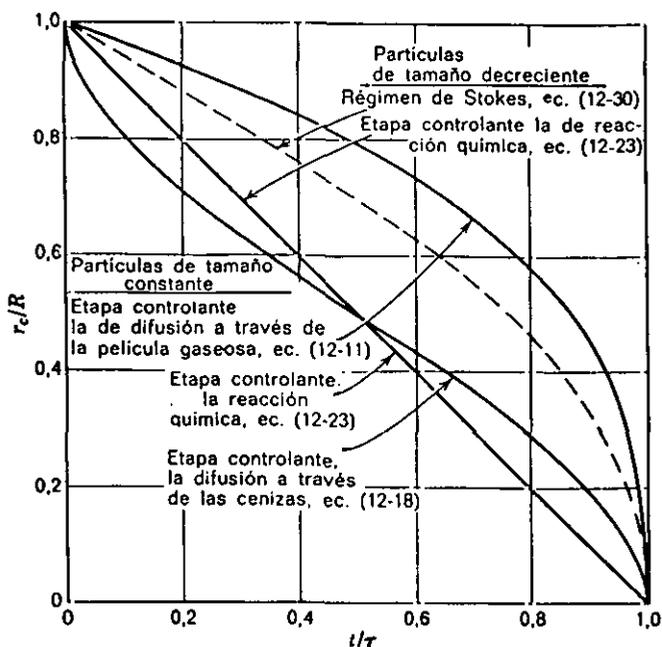


Figura III.19.- Transcurso de la reacción de una partícula esférica con el fluido que la rodea en función del tiempo necesario para la conversión completa (Levenspiel, 1986)

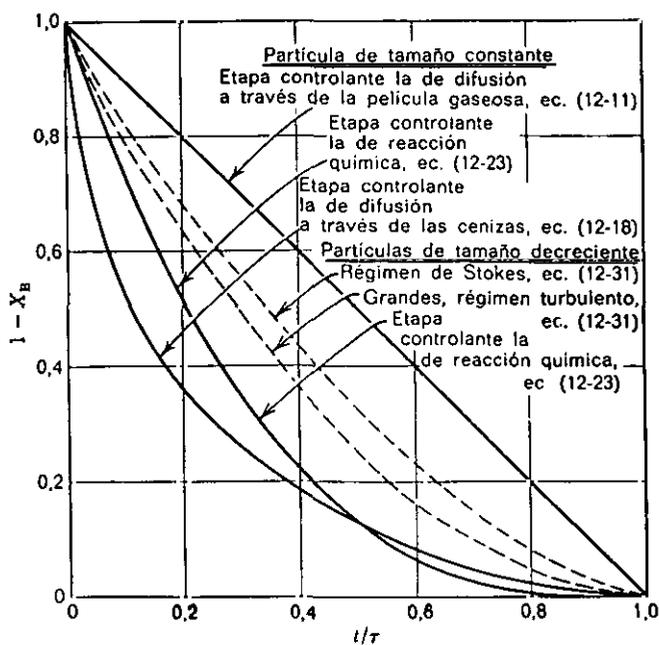


Figura III.20.- Transcurso de la reacción de una partícula esférica con el fluido que la rodea en función del tiempo necesario para la conversión completa (Levenspiel, 1986).

III.3.- DISEÑO Y ANÁLISIS DE EXPERIMENTOS

El método del Diseño y Análisis de Experimentos consiste en realizar una serie de ensayos donde se introducen cambios deliberados en las variables que afectan al proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida (variable de salida).

Para realizar un diseño de experimentos es necesario seleccionar un número fijo de *niveles* (valores) para cada uno de los *factores* (variables) y a continuación llevar a cabo experimentos con todas las combinaciones posibles. Así, con l_1 niveles para la primera variable, l_2 para la segunda, ..., y l_k para la k-ésima, el conjunto de todas las $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$ condiciones experimentales constituirá el diseño factorial.

Los diseños factoriales de tipo 2^K son los más utilizados, dado que permiten estudiar distintas variables a dos niveles (superior ó +1, inferior ó -1), además de presentar las siguientes ventajas:

- 1.- Requieren relativamente pocos experimentos elementales por cada factor, y a pesar de que no permiten explorar exhaustivamente una amplia región del espacio entre los niveles de un factor, pueden indicar tendencias y así determinar las pautas a seguir en futuros experimentos.
- 2.- Cuando se necesita una exploración más completa se pueden complementar de modo apropiado y sencillo para formar diseños compuestos.
- 3.- La interpretación de las observaciones originadas por estos diseños resulta rápida y sencilla.

El *efecto* de un factor o variable se define como el cambio producido en la *respuesta* (variable que se utiliza como resultado de los experimentos) al cambiar de nivel en el factor. Con frecuencia éste se conoce como *efecto principal* porque se refiere a las variables de interés. En algunos sistemas, la diferencia en la respuesta al cambiar de nivel para un factor determinado

depende de la situación en que se encuentren el resto. En este caso existe una *interacción* entre factores que viene representada por su correspondiente efecto.

El principal inconveniente que presentan los diseños factoriales a dos niveles, 2^K , es la suposición de linealidad en los efectos de los factores, ya que en determinados casos no es posible ajustar los resultados a un modelo lineal (presencia de curvatura). Existe un método basado en agregar *puntos centrales* al diseño 2^K , haciendo n réplicas en los puntos $x_i=0$ ($i=1, 2, \dots, K$), para calcular la curvatura y estimar el *error puro*. Una vez comprobada existencia de curvatura o no linealidad para los efectos se elaboran los *puntos estrellas*, que permiten establecer una forma de función de respuesta que tenga en consideración los efectos en su forma cuadrática, para así cumplimentar el modelo con curvatura.

En un diseño 2^4 la respuesta "acd" representa el valor de la respuesta obtenida cuando las condiciones A, C y D se encuentran en el nivel superior, y B en el inferior. De este modo, los resultados obtenidos a partir de las distintas combinaciones de condiciones experimentales se pueden escribir en un orden standard como el presentado en la tabla III.6. Dicho orden se obtiene introduciendo los factores de uno en uno y combinando de forma sucesiva cada nuevo factor con aquellos introducidos anteriormente, resultando la siguiente secuencia: (1), a, b, ab, c, ac, bc, abc, d, ad, bd, abd, cd, acd, bcd y abcd.

Este orden es imprescindible para estimar cualquier efecto, pues es necesario para calcular el *contraste* del mismo:

$$\text{Contraste}_{AB\dots K} = (a\pm 1) (b\pm 1) \dots (k\pm 1) \quad [III.113]$$

El desarrollo de la ecuación [III.113] se realiza mediante álgebra ordinaria y reemplazando en la siguiente expresión el "1" por (1). En cada paréntesis debe usarse: el signo negativo si se incluye el factor en el contraste que se desea calcular, y el positivo en caso contrario. Por ejemplo, para el contraste AB en un diseño 2^4 resulta:

$$\text{Contraste}_{AB} = (a-1)\cdot(b-1)\cdot(c+1)\cdot(d+1)$$

$$(1) - a - b + ab + c + ac - bc + abc + d - ad - bd + abd + cd - acd - bcd + abcd \quad [III.114]$$

TABLA III.6.- Constantes de contrastes o signos algebraicos para calcular los efectos en un diseño 2^K

Exp.	Resp.	A	B	AB	C	AC	BC	ABC	D	AD	BD	ABD	CD	ACD	BCD	ABCD
1	(1)	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+
2	a	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-
3	b	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-
4	ab	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
5	c	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-
6	ac	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+
7	bc	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
8	abc	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
9	d	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-
10	ad	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+
11	bd	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+
12	abd	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
13	cd	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+
14	acd	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-
15	bcd	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
16	abcd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Cuando existe un número elevado de factores, el cálculo del contraste resultaría muy tedioso. En este caso se recomienda utilizar una tabla de signos (tabla III.6). El procedimiento seguido para construir dicha tabla es el siguiente: en primer lugar se establecen los signos correspondientes a los efectos principales y a continuación se obtienen las columnas restantes multiplicando fila por fila las columnas apropiadas que le preceden. Por ejemplo, la columna AB estará formada por el producto de los signos correspondientes a las columnas A y B para cada una de las filas. La tabla de signos resultante presenta las siguientes propiedades:

- El número de signos positivos y negativos es igual en todas las columnas.
- La suma de los signos resultantes del producto entre cualquier par de columnas es cero.

A partir de la tabla III.6 se puede confirmar que el contraste reflejado en la columna AB de la tabla de signos es el mismo que el obtenido mediante el desarrollo algebraico de la ecuación [III.114] confirmando de este modo la utilidad de la tabla de signos cuando el número de factores es numeroso. Una vez determinados los contrastes, los efectos se estiman mediante la siguiente ecuación:

$$AB...K = \frac{1}{2^{K-1}} \text{Contraste}_{AB...K} \quad [III.115]$$

En los *diseños factoriales no replicados* no es posible estimar el error experimental, debido a que únicamente se realizan una vez todos los puntos del diseño. Para calcular este último se puede realizar una aproximación, consistente en suponer que las interacciones de orden superior son despreciables, ya que la mayoría de los sistemas únicamente están representados por algunos de los efectos principales e interacciones de bajo orden, mientras que las interacciones de orden superior son despreciables. Sin embargo, esta aproximación no se cumple en algunos casos por lo que es necesario recurrir a otros sistemas.

Daniel, en 1959, propuso representar las estimaciones de los efectos en papel probabilístico normal. Si los resultados del experimento (tabla III.6) son producto de una variación aleatoria, éstos se distribuirán normalmente alrededor de una media fija, lo que indicaría que los cambios de nivel en las variables no tienen efecto real alguno sobre la respuesta. Los efectos se deberán a procesos aleatorios y se encuentran distribuidos normalmente alrededor del cero, como se indica

la figura III.21a. (distribución normal). La probabilidad para que un efecto sea menor que X viene dada por el área rayada P. Si se representa P en función de X se obtiene una sigmoide correspondiente a la ley normal acumulada, (figura III.21b). Ajustando la escala del eje vertical como muestra la figura III.21c, se obtiene un gráfico en papel probabilístico normal, de manera que el gráfico de P frente a X resulta una línea recta.

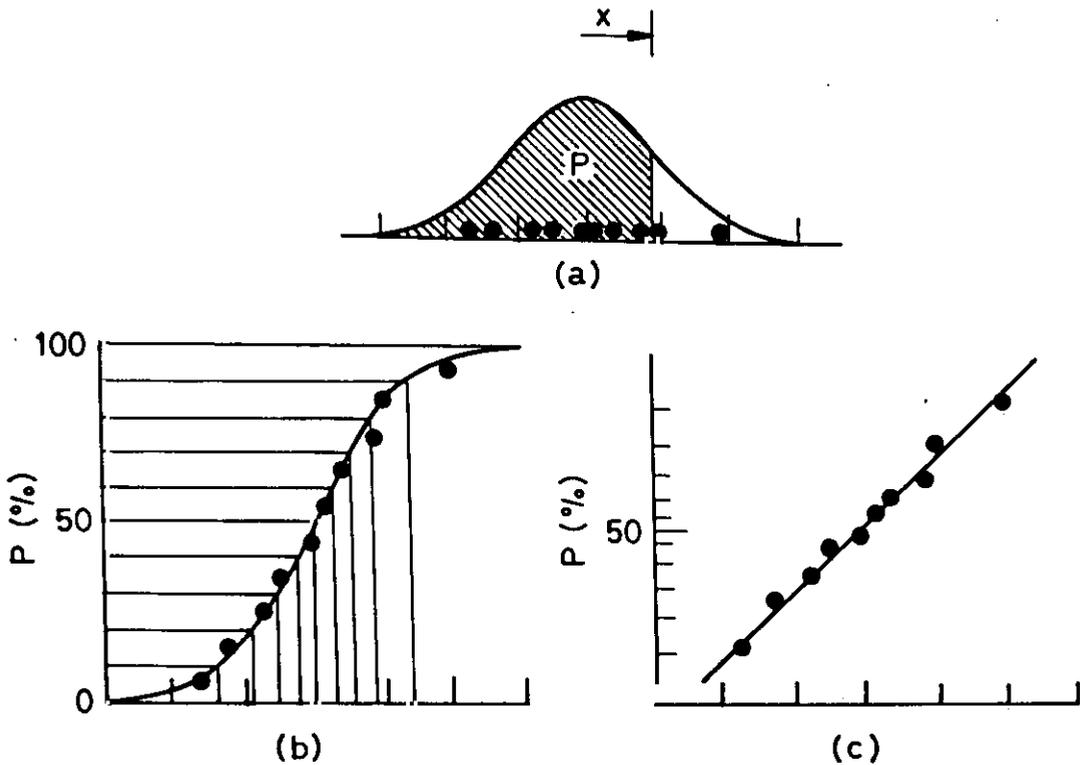


Figura III.21.- Gráficos probabilísticos normales.

a) Distribución normal. b) Papel cuadrículado ordinario. c) Papel probabilístico normal.

Para examinar la magnitud y la dirección de los efectos de los factores se emplea el análisis de varianza: se trata también de otra manera formal de determinar que efectos son distintos de cero. Esto se puede realizar determinando el error standard correspondiente a cada uno de ellos y comparar su magnitud con dicho valor. Aquellos que presenten un valor comprendido dentro del error standard se deben al azar y, por tanto, serán despreciables. El error standard para un efecto viene dado por la siguiente ecuación:

$$SE_{(Efecto)} = \sqrt{\frac{1}{2^{K-2}} MS_E} \quad [III.116]$$

Donde MS_E es el error cuadrático medio, representado por:

$$MS_E = \frac{SS_E}{n^2 \text{ puntos centrales}} \quad [III.117]$$

La suma de cuadrados del error, SS_E , se puede calcular por diferencia mediante la siguiente ecuación:

$$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_C - SS_D - SS_{AB} - \dots - SS_{ABCD} \quad [III.118]$$

La suma de los cuadrados para los distintos efectos se puede calcular una vez conocido el contraste:

$$SS_{AB...K} = \frac{1}{2^k} (\text{Contraste}_{AB...K})^2 \quad [III.119]$$

Para calcular SS_T de la ecuación [IV.40] se propone utilizar la siguiente ecuación:

$$MS_T = \frac{\sum_{i=1}^{n_{exp}} (y_i - \bar{y})^2}{n_{exp} - 1} \quad [III.120]$$

donde:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n_{exp}} \quad [III.121]$$

Por último, la medida de los cuadrados para cada efecto viene dada por la siguiente ecuación:

$$MS_{AB...K} = \frac{SS_{AB...K}}{(a-1)(b-1) \dots (k-1)} \quad [III.122]$$

El conjunto de resultados dados por las ecuaciones [III. 116-122] constituyen la denominada *Tabla de Análisis de Varianza*, (Tabla III. 7).

Tabla III. 7.- Tabla de análisis de varianza para un diseño 2⁴

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F ₀
A	SS _A	(a-1)	MS _A	MS _A /MS _E
B	SS _B	(b-1)	MS _B	MS _B /MS _E
C	SS _C	(c-1)	MS _C	MS _C /MS _E
D	SS _D	(d-1)	MS _D	MS _D /MS _E
AB	SS _{AB}	(a-1)(b-1)	MS _{AB}	MS _{AB} /MS _E
AC	SS _{AC}	(a-1)(c-1)	MS _{AC}	MS _{AC} /MS _E
AD	SS _{AD}	(a-1)(d-1)	MS _{AD}	MS _{AD} /MS _E
BC	SS _{BC}	(b-1)(c-1)	MS _{BC}	MS _{BC} /MS _E
BD	SS _{BD}	(b-1)(d-1)	MS _{BD}	MS _{BD} /MS _E
CD	SS _{CD}	(c-1)(d-1)	MS _{CD}	MS _{CD} /MS _E
ABC	SS _{ABC}	(a-1)(b-1)(c-1)	MS _{ABC}	MS _{ABC} /MS _E
ABD	SS _{ABD}	(a-1)(b-1)(d-1)	MS _{ABD}	MS _{ABD} /MS _E
ACD	SS _{ACD}	(a-1)(c-1)(d-1)	MS _{ACD}	MS _{ACD} /MS _E
BCD	SS _{BCD}	(b-1)(c-1)(d-1)	MS _{BCD}	MS _{BCD} /MS _E
ABCD	SS _{ABCD}	(a-1)(b-1)(c-1)(d-1)	MS _{ABCD}	MS _{ABCD} /MS _E
Error	SS _E	abc(n-1)	MS _E	---
Total	SS _T	abcdn-1	---	---

Para mayor detalle sobre el diseño de experimentos se recomienda consultar la siguiente bibliografía: Box et al., 1989; Montgomery, 1991.

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

IV.1.- ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA AO/HS

El presente apartado tiene por objeto determinar la temperatura mínima necesaria para que la reducción de la antraquinona sea termodinámicamente viable, así como la correspondiente distribución de productos. La estimación de la *Constante Condicional de Equilibrio de Reducción de antraquinona* se ha efectuado en función de la temperatura, el pH de las lejías blancas del proceso al sulfato y el producto de oxidación del hidrógeno sulfuro, agente reductor. Las investigaciones llevadas a cabo se pueden dividir en los siguientes apartados:

- Análisis del comportamiento electroquímico de la antraquinona en medio acuoso basado en la determinación de su potencial redox standard en función del pH.
- Estimación de la constante de reducción de la antraquinona en función de los posibles productos de oxidación del hidrógeno sulfuro sódico (sulfato, tiosulfato y azufre elemental), la temperatura y las características de las lejías blancas del método al sulfato (Hidromódulo, Sulfidez y Alkali Activo).
- Estudio estadístico de la influencia de las distintas variables del proceso de reducción sobre la constante de reducción de antraquinona.

IV.1.1.- Determinación Experimental del Potencial Redox de la Antraquinona en Medio Acuoso Alcalino

IV.1.1.1.- Descripción del Procedimiento Operativo

Para estudiar el comportamiento electroquímico de cualquier sustancia es necesario que la misma se encuentre disuelta en el medio objeto de análisis; así pues, la insolubilidad de la antraquinona en agua representa un serio inconveniente en este aspecto. Por otro lado, la bibliografía consultada al respecto señala su ligera solubilidad en determinados disolventes orgánicos tales como; benceno, tolueno, cloroformo, etc. (Hildebard et al., 1917; Seidell, 1941; Stephen & Stephen, 1964; Merck, 1987; Cepeda et al., 1989). En la tabla IV.1 se muestra un

resumen de los datos recopilados sobre la solubilidad de la antraquinona en diversos disolventes orgánicos. En el presente trabajo se pretende aprovechar la solubilidad de la quinona en algunos de estos disolventes para preparar disoluciones acuosas utilizando estos últimos como soporte del soluto.

El limitado porcentaje de fase orgánica y la pequeña concentración final de antraquinona en la disolución resultante determinan a la *Polarografía de Pulsos Diferencial* como técnica de análisis electroquímico más adecuada para estudiar su comportamiento redox en medio acuoso. Los equipos y condiciones polarográficas ensayadas han sido:

Polarógrafo: METROHM E-505.

Registrador: METROHM E-506.

Técnica: Polarografía de Pulsos Diferencial.

Electrodo de trabajo: Electrodo de Gotas de Mercurio.

Electrodo de referencia: Ag/AgCl/KCl saturado.

Electrodo secundario: Platino.

Establecida la técnica polarográfica a utilizar se fijan las condiciones de análisis. La altura del máximo polarográfico se puede modificar variando la sensibilidad del polarógrafo. Las medidas se realizaron a sensibilidades comprendidas entre 6 y $0,4 \cdot 10^{-9}$ A \cdot mm $^{-1}$, dependiendo en cada caso de la concentración de soluto y la amplitud de pico deseada.

Con respecto a la longitud del polarograma ésta se puede controlar con la velocidad de avance del papel registrador, en combinación con el gradiente del potencial. En todos los casos se seleccionó una velocidad para el papel tal, que con una resolución de barrido de 10 mV \cdot s $^{-1}$, ofreciese una escala de 0,08 V \cdot cm $^{-1}$ en el papel registrador. El origen de coordenadas de la escala corresponde al potencial donde comienza el registro, que en todos los casos se situó en -0,2 V.

En el epígrafe III.2.6.1 se señala el efecto del pH sobre el comportamiento electroquímico de las quinonas en medio acuoso y, por tanto, la necesidad de mantenerlo constante durante el estudio polarográfico. Con este fin se utilizó una disolución tampón Britton-Robinson, cuya composición es:

TABLA IV.1.- Solubilidad de la antraquinona en distintos disolventes orgánicos en función de la temperatura.

Disolvente	Temp. (K)	g soluto/100 g disolvente
Benceno	273	0,11
	303	0,35
	333	0,974
	353	1,775
Tolueno	298	0,3
Cloroformo	273	0,34
	303	0,78
	333	1,577
Eter	298	0,11
	403	3
	423	4
Etanol	291	0,005
	298	0,44
	Ebull.	2,25
Dioxano	303	0,38
	308	0,593
	312	0,844
	317	1,341
	322	2,003
DMF	303	0,207
	308	0,373
	312	0,541
	317	0,836
	322	1,365

Acido Fosfórico al 85 %	13,6 ml·l ⁻¹ de disolución.
Acido Acético Glacial	11,5 ml·l ⁻¹ de disolución.
Acido Bórico	12,4 g·l ⁻¹ de disolución.

Sin embargo, el tampón Britton-Robinson sólo ejerce su función hasta pH 13, por encima de dicho valor se utilizaron disoluciones de hidróxido sódico.

Además de las disoluciones acuosas de antraquinona, *muestras de trabajo*, se prepararon otras con el mismo pH y porcentaje de disolvente orgánico pero sin soluto, denominadas *blancos*, sobre las que también se procede a su registro polarográfico. Por tanto, aquellas ondas polarográficas ausentes en el blanco y presentes en las disoluciones de trabajo se deben a la antraquinona disuelta, mientras que las existentes en ambos casos corresponden a algún otro constituyente de la disolución.

El procedimiento seguido para realizar el estudio de solubilidad previo a la preparación de la disolución acuosa de antraquinona se recoge a continuación:

1º Preparación de disoluciones de 2 y 4 g·l⁻¹ de antraquinona con el disolvente orgánico objeto de estudio.

2º Preparación de la disolución tampón Britton-Robinson que se utilizará como fase acuosa.

3º Obtención de *muestras de trabajo*. A partir de las disoluciones elaboradas en los apartados anteriores, se prepararon unas disoluciones con concentraciones de soluto y de disolvente orgánico comprendidas entre 0,1-10·10⁻⁵ M y 5-10%, respectivamente.

4º Ajuste del pH con hidróxido sódico concentrado.

5º Filtración de aquellas disoluciones que presentaban sólidos en suspensión o precipitados.

6º Preparación de *blancos*.

7º Introducción de la *muestra de trabajo* en la célula polarográfica y eliminación del oxígeno disuelto mediante el burbujeo de helio, en el seno de la misma durante al menos 15 minutos.

8º El estudio polarográfico se inicia en $-0,2$ V para evitar registrar el máximo correspondiente a la reducción del oxígeno disuelto.

9º Seguidamente se fijan las condiciones óptimas de análisis, mediante registros a distintas sensibilidades, hasta obtener una onda polarográfica de máxima claridad.

10º Registro polarográfico de las disoluciones de trabajo y blancos ensayados y posterior confrontación de datos.

11º El final del registro polarográfico viene dado por el máximo correspondiente a la reducción del agua.

IV.1.1.2.- Estudio Experimental de Solubilidad

Antes de proceder con el estudio de solubilidad propiamente dicho, se establecieron un conjunto de condiciones a cumplir por los disolventes orgánicos utilizados como fase orgánica en la preparación de disoluciones acuosas de antraquinona. Estos requisitos permitieron realizar una selección previa, reduciéndose así en gran medida el número de disolventes a estudiar.

- **Disolvente utilizado como fase orgánica.** Debe satisfacer los siguientes términos:

- * Miscible con el agua.
- * Inerte respecto a la antraquinona, el agua o alguno de los componentes utilizados en la preparación de la disolución tampón.
- * Ausencia de interferencias polarográficas debidas a su uso.
- * Disolvente de la antraquinona a temperatura ambiente.

- **Porcentaje de disolvente orgánico.** Debe satisfacer los siguientes extremos:

- * Capacidad para facilitar la obtención de una disolución exenta de sólidos en suspensión o precipitado alguno.
- * Empleo en concentraciones mínimas para no alterar los resultados polarográficos.

- **Concentración de soluto.** Debe satisfacer los siguientes requisitos:

- * Ser detectable por el polarógrafo.
- * Ser soluble en su totalidad.

- **pH.** El presente estudio se centra en el intervalo comprendido entre 7 y 14.

- **Temperatura.** Todos los ensayos se realizaron a 25°C.

- **Estabilidad de la disolución.** Deber ser estable a los cambios de temperatura, luz, etc.

Según las condiciones antes descritas y los datos de solubilidad recogidos en la tabla *IV.1*, los disolventes más adecuados para la preparación de las disoluciones acuosas de antraquinona son:

- Alcohol etílico.
- Dioxano.
- Dimetilformamida, (DMF).

Seleccionados los disolventes en orden a las condiciones antes señaladas, se procede a estudiar su capacidad como soporte orgánico en la preparación de disoluciones acuosas de antraquinona. Para ello, en una primera etapa se recurre a un análisis visual de la muestra seguido de un estudio polarográfico para establecer, por comparación con los resultados polarográficos del blanco, el grado de solubilidad alcanzado.

Estudio con alcohol etílico: La tabla *IV.2* recoge los resultados del estudio de solubilidad utilizando alcohol etílico como soporte orgánico. Dicha tabla indica la precipitación de soluto

(pptdo), para cualquier concentración de la disolución inicial ($2-4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) o porcentaje de fase orgánica final (5-10%) en la muestra. En algunos casos se procede al registro polarográfico, previa filtración de las muestras, obteniéndose un polarograma análogo al del blanco, (-). Estos resultados señalan la imposibilidad de utilizar alcohol etílico en la preparación de disoluciones acuosas de antraquinona.

Tabla IV.2.- Resultados de los ensayos de solubilidad con alcohol etílico.

% Disolvente orgánico final	$C_{AQ} 10^5$ (M)	$2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Etanol-AQ	$4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Etanol-AQ
5	10	pptdo / -	pptdo
	5	pptdo	pptdo
	0,1	pptdo	pptdo / -
10	10	pptdo	pptdo
	5	pptdo	pptdo
	0,1	pptdo / -	pptdo / -

Estudio con dioxano: Este disolvente tiene un comportamiento análogo al alcohol etílico cuando se utiliza como soporte orgánico, pues también se produce la precipitación de la quinona. Al igual que en casos anteriores se obtienen resultados negativos cuando se estudian polarográficamente algunas muestras, tal como se recoge en la Tabla IV.3. Al añadir unos pocos mililitros de la disolución dioxano-AQ en la célula polarográfica y proceder a su registro

Tabla IV.3.- Resultados de los ensayos de solubilidad con dioxano.

% Disolvente orgánico final	$C_{AQ} 10^5$ (M)	$2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Dioxano-AQ	$4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Dioxano-AQ
5	10	pptdo / -	pptdo
	5	pptdo	pptdo
	0,1	pptdo	pptdo
10	10	pptdo / -	pptdo
	5	pptdo	pptdo
	0,1	pptdo	pptdo / -

electroquímico se obtiene una onda que corresponde a la antraquinona. Sin embargo transcurridos unos minutos, la disolución presenta una turbidez que impide realizar un segundo estudio. En resumen, las pruebas de solubilidad realizadas descartan al dioxano como soporte en la preparación de disoluciones acuosas de antraquinona.

Estudio con DMF: Como en casos anteriores, al utilizar disoluciones con $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ se produce la precipitación de antraquinona para cualquier porcentaje final de disolvente orgánico en la muestra de trabajo, (5 ó 10%). El estudio polarográfico de las muestras previamente filtradas resulta negativo, (-). Sin embargo, con disoluciones más diluidas ($2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) únicamente aparece turbidez cuando la concentración final de soluto es superior a $1\cdot 10^{-4} \text{ M}$, cuyo registro polarográfico, una vez filtrada, resulta negativo como en los casos anteriores. Por contra, aquellas muestras que no presentan precipitado alguno generan una onda polarográfica que no figura en las pruebas en blanco. Para comprobar si dicha onda corresponde a la antraquinona se añaden a la célula polarográfica unos mililitros de disolución DMF-AQ, ($2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$), y se procede a su registro. El incremento observado en la altura de la onda, sin que se aprecie desplazamiento alguno hacia otros potenciales, confirma la pertenencia del máximo a la quinona (identificación de la antraquinona)

Las muestras exentas de precipitado alguno o partículas en suspensión son estables; transcurridos dos o tres días adquieren una ligera coloración rojiza, producida por la presencia de especies reducidas de la antraquinona a causa de la exposición a la luz. Por ello, se recomienda analizar las muestras lo antes posible o, en caso contrario, evitar su exposición a la luz.

Tabla IV.4.- Resultados de los ensayos de solubilidad con DMF

% Disolvente orgánico final	$C_{AQ} 10^5$ (M)	$2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ DMF-AQ	$4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ DMF-AQ
5	10	pptdo / -	pptdo
	5	sin pptdo / +	pptdo
	0,1	sin pptdo / +	pptdo / -
10	10	sin pptdo / +	pptdo
	5	sin pptdo / +	pptdo
	0,1	sin pptdo / +	pptdo / -

Para asegurar la ausencia de turbidez, las muestras se prepararon con una concentración final de quinona comprendida entre $4,2 \cdot 10^{-5}$ y $0,6 \cdot 10^{-5}$ M.

Para analizar el efecto del pH se prepararon disoluciones acuosas de antraquinona y DMF según las concentraciones y porcentajes ya señalados en el intervalo de pH comprendido entre 7 y 13. En todos los casos estudiados no se produjo precipitación alguna, ni alteración que pudiera originar el rechazo de las muestras.

Con respecto al porcentaje de disolvente orgánico, los ensayos realizados a tal fin muestran una ligera variación del potencial con la cantidad del mismo, según se aprecia en la tabla IV.5. Sin embargo, el potencial redox permanece constante por debajo de un 7,5% (v/v) de fase orgánica final en la disolución.

Tabla IV.5.- Variación del potencial de reducción de la antraquinona en medio acuoso con el porcentaje de DMF utilizado en la preparación de disoluciones $0,6 \cdot 10^{-5}$ M

% DMF	5	7,5	10	15
E (V) vs. ESC	- 0,778	- 0,778	- 0,78	- 0,81

IV.1.1.3.- Resultados Experimentales, Diagrama E-pH

Una vez se tiene el registro polarográfico es necesario realizar una serie de operaciones para obtener el potencial de reducción a saber:

1º Medida de la distancia desde el origen del registro polarográfico hasta la onda polarográfica de reducción objeto de estudio.

2º Cálculo del producto del valor obtenido en el apartado anterior por un factor de escala que indique la distancia en voltios, el cual obviamente, se encuentra relacionado con la sensibilidad de operación.

3º Suma al valor obtenido en el apartado anterior el correspondiente al inicio del registro.

Así, para calcular el potencial de reducción de la antraquinona a $\text{pH}=7$ se ha de considerar que:

1º La distancia entre el origen del registro y el máximo objeto de estudio es 4,5 cm.

2º Para pasar este valor a voltios es necesario multiplicarlo por la escala seleccionada, $-2\text{V}/25$ cm, obteniéndose un valor de $-0,366$ V.

3º A este último valor se ha de sumarse el correspondiente al inicio del registro, $-0,2$ V, resultando un potencial de reducción de la antraquinona (medio acuoso, $\text{pH}=7$, 25°C) de $E=-0,566$ V.

La tabla IV.6 muestra la variación del potencial de reducción para la antraquinona en medio acuoso con el pH, confirmando la tendencia general que presentan las quinonas en estas condiciones. Dicha variación no es constante; se distinguen distintas zonas de potencial atendiendo al pH de operación.

IV.1.1.4.- Análisis de resultados: Aplicación del modelo de Heyrovsky

Una vez establecida la presencia de distintas zonas de dependencia del potencial con el pH, quedan por fijar el número y tipos de especies electroactivas que intervienen en el proceso de reducción, así como los productos finales del mismo. Para dar respuesta a estas cuestiones se ha aplicado el modelo de Heyrovsky (Heyrovsky y Kuta, 1966). Este se basa en un diagrama E-pH constituido por tres equilibrios redox, dos ácido-base y cuatro especies con actividad electroquímica, donde tanto los procesos de transferencia de protones como de electrones son reversibles. La curva E-pH para el modelo de Heyrovsky, dada por la ecuación [III. 75], se puede considerar constituida por tres líneas rectas, limitadas por los valores de pK_{ai} , cuyas pendientes vienen dadas por el término $2,303 \cdot \text{pRT}/\alpha nF$, donde p y n son el número de protones y electrones involucrados en el proceso, respectivamente, y α es el coeficiente que indica el grado de reversibilidad del proceso ($\alpha=1$ procesos reversibles, $\alpha \neq 1$ procesos irreversibles). Al sustituir los valores de las constantes universales a 25°C resulta $0,059 \cdot \text{p}/n\alpha$ V, lo que indica que las pendientes de las rectas antes señaladas son múltiplos enteros de 59 mV en los procesos

Tabla IV.6.- Variación del potencial redox para la antraquinona con el pH en medio acuoso. Técnica: PPD. Temperatura: 25°C. Concentración: $4,2-0,6 \cdot 10^5$ M. Fase Acuosa: tampón Britton-Robinson. Fase orgánica: DMF. Relación volumétrica fase acuosa-orgánica: 95/5.

pH	E (V) vs. ESC	S 10^9 (A·mm ⁻¹)	C _{AQ} 10^5 (M)
7	- 0,566	1	4,2
8	- 0,623	1	4,2
9	- 0,68	1	4,2
9,5	- 0,694	1	4,2
10	- 0,718	1	4,2
10,5	- 0,728	0,4	4,2
11	- 0,736	1	4,2
11,5	- 0,759	1	4,2
11,9	- 0,761	1	4,2
12,3	- 0,776	0,4	0,6
13	- 0,778	0,4	0,6
13,5	- 0,778	0,4	0,6

reversibles. De este modo, la validez del modelo Heyrovsky se puede confirmar determinando las pendientes correspondientes al ajuste de los datos experimentales a las distintas zonas de dependencia del potencial con el pH. Por otro lado, las intersecciones entre las diferentes partes lineales indicarán las constantes de disociación, pK_{a1} y pK_{a2} en este caso.

En la tabla IV.7 se exponen los resultados procedentes del ajuste de los datos a las distintas líneas y especies electroactivas que configuran el sistema propuesto por Heyrovsky.

Línea I (pH < 9). Los resultados del análisis matemático señalan que los datos experimentales se ajustan a una recta cuya pendiente es $-0,059$ V, lo que denota un proceso de reducción reversible donde intervienen igual número de protones y electrones. En el apartado III.1.5 se pone de manifiesto que la reducción de antraquinona transcurre a través de la adición de uno o dos electrones y de cero a dos protones en función de las características del medio y se

su pH, resultando con ello dos posibles productos:

- (1 e⁻, 1 H⁺). Radical aniónico de la antrasemiquinona, AQH⁻.
- (2 e⁻, 2 H⁺). Antrahidroquinona ó 9,10-dihidroxiantraceno, AQH₂.

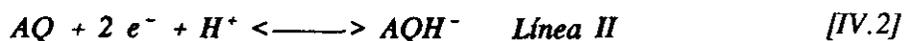
Con respecto al radical aniónico, AQH⁻, ciertos estudios experimentales (Wipf, et al., 1986) descartan su formación en medios acuosos, confirmando al 9,10-dihidroxiantraceno, AQH₂, como producto de reducción más probable:



$$\text{Ecuación teórica [III.78]: } E_{1/2} = (E^{\circ})^* - 0,058 \cdot pH$$

$$\text{Ecuación experimental: } E_{1/2} = - 0,167 - 0,059 \cdot pH$$

Línea II, (9 < pH < 12,05). Los resultados del análisis matemático indican que los puntos experimentales se ajustan a una recta de pendiente -0,029 V y, por tanto, el cociente *p/n* tiene un valor de 1/2. En estas condiciones el producto de reducción será el anión del 9,10-dihidroxiantraceno, AQH⁻, según la siguiente ecuación:



$$\text{Ecuación teórica, [III.79]: } E_{1/2} = (E^{\circ})^* - 0,029 \cdot pH - 0,029 \cdot pK_{AQ1}$$

$$\text{Ecuación experimental: } E_{1/2} = - 0,428 - 0,029 \cdot pH$$

Línea III, (pH > 12,05). Los datos experimentales señalan la independencia del potencial de reducción con el pH, es decir: los puntos se ajustan a una recta de pendiente cero. Considerando las líneas I, II y el modelo de Heyrovsky, el proceso electroquímico corresponde a una transferencia reversible de dos electrones a la antraquinona para formar el dianión del 9,10-dihidroxiantraceno, AQ²⁻, representado por la siguiente ecuación:



Ecuación teórica, [III.80]: $E_{1/2} = (E^\circ)^* - 0,029 \cdot (pK_{AQ1} + pK_{AQ2})$

Ecuación experimental: $E_{1/2} = - 0,778 \text{ V}$

Líneas IV y V. Corresponden a los equilibrios de protonación, cuyos pK_{AQ} 's se calculan igualando las ecuaciones de las líneas I, II y III.

- pK_{a1} resulta de igualar las ecuaciones experimentales de las líneas I y II:



- pK_{a2} resulta de igualar las ecuaciones experimentales de las líneas II y III:



La tabla IV.7 recoge los datos y parámetros electroquímicos más significativos procedentes de aplicar el modelo de Heyrovsky a los datos experimentales. Para cada tramo o proceso de reducción electroquímico se indican su coeficiente de regresión, la pendiente, el número de protones y electrones involucrados en el proceso y, por último, la ordenada en el origen, que se corresponde con el potencial standard de reducción. La figura IV.1 representa el diagrama E-pH de para los datos experimentales ajustados al modelo de Heyrovsky; se aprecian las tres rectas antes señaladas, así como las diferentes áreas de predominio para cada una de las especies que conforman el modelo.

Además de los comentarios expuestos en relación al estudio experimental de la reducción electroquímica de la antraquinona en función del pH de la disolución acuosa, cabe destacar, así mismo, los siguientes extremos:

- El potencial standard disminuye con el grado de protonación de la especie reducida:

Tabla IV.VII.- Resultados y parámetros electroquímicos procedentes de aplicar el modelo de Heyrovsky a los datos experimentales.

	r^2	pend.: (V) $0,059 \cdot p/n$	n° de H ⁺ p	n° de e ⁻ n	Ordenada en el origen E° (V)
Línea I	0,995	0,059	2	2	-0,167
Línea II	0,991	0,029	1	2	-0,428
Línea III	0,991	0	0	2	-0,778
Línea IV	-	1	1	-	-
Línea V	-	1	1	-	-

pK_{AQ1}	pK_{AQ2}
9	12,05

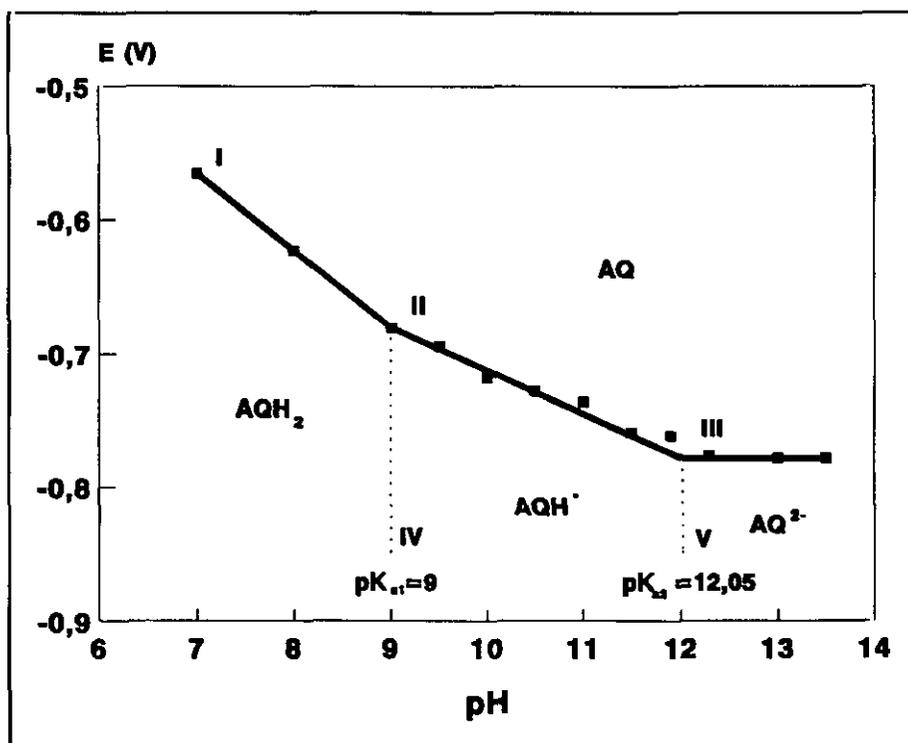


Figura IV.1.- Diagrama E-pH de la antraquinona en H₂O-5% DMF a 25°C.

Modelo de Heyrovsky: $pK_{AQ1}=9$, $pK_{AQ2}=12,05$. Línea I ($r^2=0,995$, $E^\circ_{AQ/AQH_2}=-0,167$ V, pendiente = -0,059 V), Línea II ($r^2=0,991$, $E^\circ_{AQ/AQH}=-0,428$ V, pendiente = -0,029 V), Línea III ($r^2=0,991$, $E^\circ_{AQ/AQ^{2-}}=-0,778$ V, pendiente = 0 V).

$$E^{\circ} \text{AQ/AQH}_2 = -0,167 \text{ V}$$

$$E^{\circ} \text{AQ/AQH}^{\cdot-} = -0,428 \text{ V}$$

$$E^{\circ} \text{AQ/AQ}^{2-} = -0,778 \text{ V}$$

- El diagrama E-pH indica la posibilidad de transformar una especie en otra en análogas condiciones reductoras, variando únicamente el pH del medio. Así, para obtener el dianión AQ^{2-} existen dos posibilidades:

- Reducción directa de la antraquinona a pH alcalinos.
 - Reducción de antraquinona a pH moderado con un agente reductor fuerte y posterior adición de álcali.
- El dianión AQ^{2-} es estable únicamente en medios extremadamente alcalinos y reductores ($\text{pH} > 12,05$, $E^{\circ} = -0,778 \text{ V}$), y se oxida con gran facilidad en presencia de aire. Por esta razón, la reducción debe realizarse en ausencia de oxígeno.
- El diagrama E-pH se puede considerar constituido por dos sectores:

- Superior, formado por la única especie oxidada.
- Inferior, constituido por las tres especies reducidas. El área de predominio de la antraquinona aumenta con el pH, indicando una mayor dificultad para su reducción. Por ejemplo, para $\text{pH} = 7$ es necesario un potencial menor de $-0,566 \text{ V}$ o bien un agente reductor con un potencial redox menor a dicho valor. Por el contrario, para $\text{pH} > 12$, el potencial desciende hasta $-0,778 \text{ V}$ y, por tanto, la reducción debe realizarse en condiciones reductoras más enérgicas que las utilizadas para pH 7. De este modo, las especies más protonadas, es decir, aquellas situadas a la izquierda del diagrama E-pH, son más fáciles de obtener y por ello más estables en disolución acuosa.

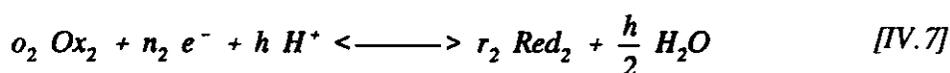
IV.1.2.- Constante Termodinámica de Reducción del Sistema AQ/HS⁻

En cualquier caso, si bien la experimentación llevada a cabo con anterioridad permite disponer de los datos termodinámicos correspondientes al par AQ/AQ²⁻, no sucede así con la termodinámica de la otra semirreacción, la correspondiente a la oxidación del agente reductor empleado (lejías blancas del proceso Kraft), por establecer.

Para ello se ha recurrido a un cálculo teórico, basado en las energías libres de Gibbs, expuesto en el epígrafe III.1.4. Una vez completados ambos estudios, el experimental y el teórico, se está en disposición de acometer la estimación de la constante termodinámica del sistema AQ/HS⁻

IV.1.2.1.- Estimación en Función de pH

Los dos sistemas redox implicados en la reducción de antraquinona son, de forma general los siguientes:



Aplicando la ecuación de Nernst a ambas semirreacciones se obtiene:

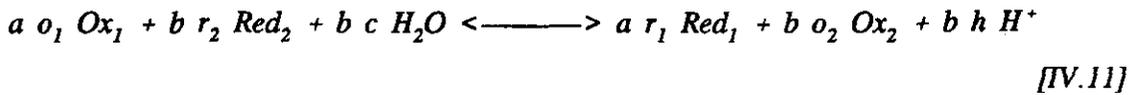
$$E_1 = E^\circ_1 - \frac{2,302 R T}{n_1 F} \log \frac{[\text{Red}_1]^{r_1}}{[\text{Ox}_1]^{o_1}} \quad [\text{IV.8}]$$

$$E_2 = E^\circ_2 - \frac{2,302 R T}{n_2 F} \log \frac{[\text{Red}_2]^{r_2}}{[\text{Ox}_2]^{o_2} [\text{H}^+]^h} \quad [\text{IV.9}]$$

Si a y b son los coeficientes por los que deben multiplicarse las ecuaciones [IV.7] y [IV.8] para que se cumpla la siguiente igualdad:

$$a n_1 = b n_2 = \text{Número total de electrones} \quad [IV.10]$$

La reacción redox, una vez ajustada, queda como sigue:



cuya constante de equilibrio termodinámico viene dada por:

$$K_{eq} = \frac{[Red_1]^{r_1 a} [Ox_2]^{o_2 b} [H^+]^{hb}}{[Ox_1]^{o_1 a} [Red_2]^{r_2 b}} \quad [IV.12]$$

Al multiplicar el último término de la ecuación [IV.8] por $a n_1 / b n_2 = 1$ resulta:

$$E_1 = E^{\circ}_1 - \frac{2,302 R T}{b n_2 F} \log \frac{[Red_1]^{r_1 a}}{[Ox_1]^{o_1 a}} \quad [IV.13]$$

De igual modo, al multiplicar el último término de la ecuación [IV.9] por b/b se obtiene:

$$E_2 = E^{\circ}_2 - \frac{2,302 R T}{n_2 b F} \log \frac{[Red_2]^{r_2 b}}{[Ox_2]^{o_2 b} [H^+]^{hb}} \quad [IV.14]$$

En el equilibrio se cumple que:

$$E_1 = E_2 \quad [IV.15]$$

de donde:

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{2,302 R T}{-b \cdot n_2 F} \log \frac{[Red_1]^{r^a} [Ox_2]^{p^b} [H^+]^{hb}}{[Ox_1]^{o^a} [Red_2]^{r^b}} \quad [IV.16]$$

donde el cociente incluido en el logaritmo es precisamente la constante de equilibrio dada en [IV.12].

Agrupando términos resulta:

$$\log K_{eq} = (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2) \frac{n_2 b F}{2,302 R T} \quad [IV.17]$$

Para calcular la constante condicional de equilibrio se parte de la ecuación [IV.16] desdoblado el término logarítmico según:

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{2,302 R T}{n_2 b F} \log [H^+]^{hb} + \frac{2,302 R T}{n_2 b F} \log \frac{[Red_1]^{r^a} [Ox_2]^{p^b}}{[Ox_1]^{o^a} [Red_2]^{r^b}} \quad [IV.18]$$

Como la constante condicional de la reacción [IV.11] expresada según se indica:

$$K'_{eq} = \frac{[Red_1]^{r^a} [Ox_2]^{p^b}}{[Ox_1]^{o^a} [Red_2]^{r^b}} \quad [IV.19]$$

se encuentra incluida en el segundo logaritmo de la expresión anterior, dicha ecuación pasa a ser:

$$(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2) = \frac{2,302 R T h}{n_2 F} \log [H^+] + \frac{2,302 R T}{n_2 b F} \log K'_{eq} \quad [IV.20]$$

Teniendo en cuenta que $pH = -\log [H^+]$, resulta:

$$\log K'_{eq} = \frac{n_2 b F (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}{2,302 R T} + b h pH \quad [IV.21]$$

La concentración de iones hidróxidos en las leñas blancas viene dada por la concentración inicial de hidróxido sódico y por la concentración de iones hidróxidos procedentes de la primera etapa de hidrólisis del sulfuro sódico.

$$[OH^-] = C_{Total\ OH^-} = C^{\circ}_{NaOH} + C^{\circ}_{Na_2S} \quad [IV.22]$$

Habida cuenta de que $pH = pK_w + \log [OH^-]$, sustituyendo [IV.22] en [IV.20] se obtiene:

$$\log K'_{eq} = \frac{n_2 b F (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}{2,302 R T} + b h [pK_w + \log (C^{\circ}_{NaOH} + C^{\circ}_{Na_2S})] \quad [IV.23]$$

A partir de la definición de sulfidez (S), álcali activo (AA) e hidromódulo (H) se deducen las siguientes expresiones para calcular las concentraciones de hidróxido y sulfuro sódico en unidades molares. La referida deducción se encuentra detallada en el Apéndice A.

$$C^{\circ}_{NaOH} = \frac{2\ AA\ (100-S)}{619,8\ H} \quad [IV.24]$$

$$C^{\circ}_{Na_2S} = \frac{AA\ S}{619,8\ H} \quad [IV.25]$$

Sustituyendo las ecuaciones [IV.24] y [IV.25] en [IV.22], se llega a la expresión de la concentración total de iones hidróxido en función de los parámetros papeleros ya señalados.

$$C_{Total\ OH^-} = \frac{2\ AA\ (100-S)}{619,8\ H} + \frac{AA\ S}{619,8\ H} = \frac{AA\ (200-S)}{618,9\ H} \quad [IV.26]$$

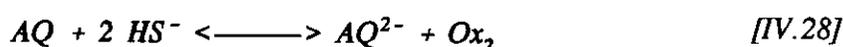
que introducida en la ecuación [IV.23] da lugar a la siguiente expresión:

$$\log K'_{eq} = \frac{n_2 b F (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}{2,302 R T} + b h [pK_w + \log \frac{AA\ (200-S)}{619,8\ H}] \quad [IV.27]$$

donde E°_1 es el potencial standard de reducción particularizado para el sistema AQ/AQ²⁻ en medio

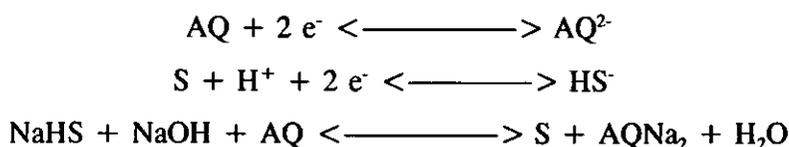
acuoso, que se puede considerar constante con la temperatura (Fleming, 1979), E°_2 es el potencial standard particularizado para el sistema HS⁻/Ox en medio acuoso a la temperatura T, n_2 el número de electrones involucrados en la semirreacción HS⁻/Ox, h el coeficiente estequiométrico del protón en la semirreacción correspondiente a oxidación del hidrógeno sulfuro, T la temperatura en Kelvin y R la constante de los gases perfectos en el S.I.U.: 8,314 J·mol·K⁻¹

La reducción de antraquinona viene dada por la siguiente ecuación:



Aplicando las ecuaciones [IV.27-28] a los sistemas S/HS⁻, SO₄²⁻/HS⁻, S₂O₃²⁻/HS⁻ se obtienen las expresiones de sus respectivas constantes termodinámicas condicionales de la reducción de antraquinona.

- Oxidación a azufre elemental:

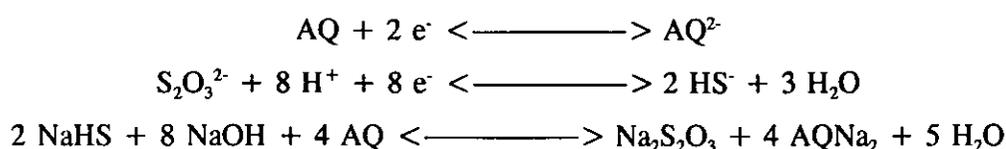


$$E^\circ_1 = -0,778 \text{ V}, a=1, n_1=2$$

$$E^\circ_2 = -4,66 \cdot 10^{-2} - 5,35 \cdot 10^{-4} \cdot (T-273), b=1, n_2=2, h=1,$$

$$\log K_{eq} = \frac{-8850,3 + 5,402T}{T} + [pK_w + \log \left[\frac{AA * (200-S)}{619,8 * H} \right]] \quad [IV.29]$$

- Oxidación a tiosulfato:

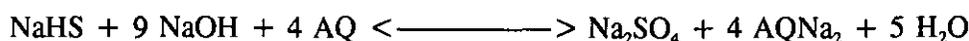
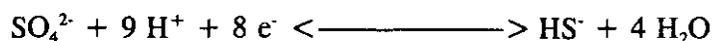
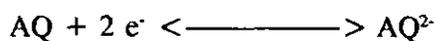


$$E^{\circ}_1 = -0,778 \text{ V}, a=4, n_1=2$$

$$E^{\circ}_2 = 0.217-2,69 \cdot 10^{-4} \cdot (T-273), b=1, n_2=8, h=8$$

$$\log K_{eq} = \frac{-25575,3 + 10,85T}{T} + 8 [pK_w + \log \left[\frac{AA * (200-S)}{619,8 * H} \right]] \quad [IV.30]$$

- Oxidación a sulfato:



$$E^{\circ}_1 = -0,778 \text{ V}, a=4, n_1=2$$

$$E^{\circ}_2 = 0,248-1,33 \cdot 10^{-4} \cdot (T-273), b=1, n_2=8, h=9$$

$$\log K_{eq} = \frac{-19913,9 + 5,364T}{T} + 9 [pK_w + \log \left[\frac{AA * (200-S)}{619,8 * H} \right]] \quad [IV.31]$$

IV.1.2.2.- Estructura y planteamiento experimental

A continuación, se pasa a estudiar la influencia de cada una de las variables del proceso de reducción de la antraquinona mediante lejías blancas del método Kraft sobre su constante termodinámica. Para ello, se ha recurrido al Diseño y Análisis de Experimentos. La técnica empleada permite, además de cubrir el objetivo primordial, ya indicado, establecer una correlación entre la constante termodinámica de la reducción considerada y las variables ensayadas, de mayor facilidad de aplicación que la expresión deducida a partir de la ecuación de Nernst.

En el epígrafe III.3 se dan unas nociones de la técnica interpretativa utilizada, así como del significado de los términos empleados.

La tabla IV.8 recoge la matriz del diseño factorial 2^4 utilizado en el presente estudio junto con los niveles codificados de las cuatro variables analizadas: hidromódulo, álcali activo, sulfidez y temperatura; obsérvese también la presencia de los puntos centrales (Exp. 17-20). Para la temperatura se asigna como nivel inferior la denominada *temperatura mínima de reducción* (epígrafe IV.1.2.3). Con respecto al nivel superior de esta última y del resto de los niveles para las demás variables se asignan los valores típicos de una cocción al sulfato o Kraft, como se muestra a continuación:

- Temperatura: 160°C
- Hidromódulo: 3 - 4 l·kg⁻¹
- Sulfidez: 20% - 30%
- Alcali Activo: 12% - 20%

IV.1.2.3.- Temperatura mínima de reducción

Para una concentración de hidróxido sódico previamente establecida (mediante los parámetros: hidromódulo, sulfidez y álcali activos) y un producto de oxidación dado, la reacción de la antraquinona con el hidrógeno sulfuro no tendrá lugar hasta sobrepasar la denominada *temperatura mínima de reducción*, T_{\min} . Es decir, existe una temperatura a partir de la cual $\log K'_{\text{eq}}$ adquiere valores superiores a cero, lo que indica la posibilidad termodinámica de obtener la especie dianiónica de la antrahidroquinona, utilizando las lejías blancas del proceso Kraft como agente reductor de la antraquinona.

La estimación de T_{\min} se puede realizar con ayuda de gráficos análogos al recogido en la figura IV.5, donde se representa la variación de la constante condicional de reducción de antraquinona con la temperatura para los tres posibles productos de oxidación. Desde el punto de vista termodinámico, la reducción de antraquinona utilizando hidrógeno sulfuro sódico como reductor, no es posible a temperatura ambiente, como lo indican los valores de $\log K'_{\text{eq}}$ correspondientes a la figura IV.2, (-11,85, -21,18 y -10,22 para el sulfato, tiosulfato y azufre elemental, respectivamente). Sin embargo al aumentar la temperatura se produce un incremento en el valor de la constante (figura IV.2), pero con diferentes resultados según el producto de oxidación considerado. En el caso del sulfato y tiosulfato, la reducción tendrá lugar a partir de

Tabla IV.8.- Matriz de diseño factorial 2⁴ utilizada para estudiar el efecto del hidromódulo, álcali activo, sulfidez y temperatura sobre la constante condicional de reducción de la antraquinona con lejías blancas del proceso al sulfato.

Exp.	Hidromódulo	Sulfidez	Alcali Activo	Temp.
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+
17-20	0	0	0	0

89,7 y 132,8°C, respectivamente. Por el contrario, cuando el producto final es azufre elemental, el aumento en la constante es insuficiente y resulta imposible, desde el punto de vista termodinámico, la obtención del dianión de la antrahidroquinona en condiciones de cocción Kraft.

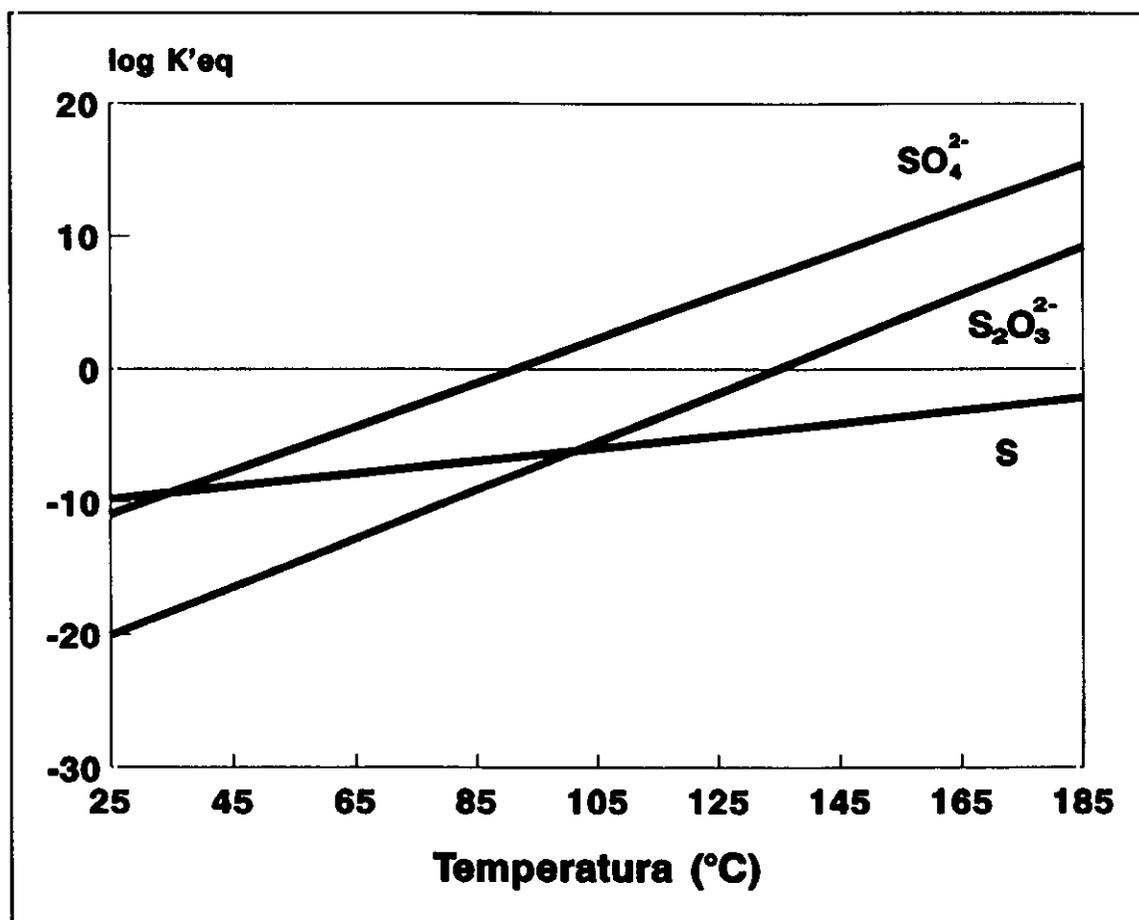


Figura IV.2.- Variación de la constante de reducción de la antraquinona con la temperatura en lejías blancas (Sulfidez 25%, Alkali Activo 16% e Hidromódulo 3,5) para los posibles productos de oxidación del hidrógeno sulfuro.

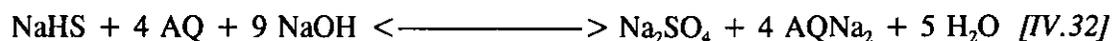
La T_{\min} depende de la concentración de especies activas, es decir, de las características de las lejías blancas utilizadas. La tabla IV.9 recoge algunos valores de T_{\min} para distintos tipos de lejías. En las condiciones más desfavorables (álcali activo bajo e hidromódulo y sulfidez altos, como más adelante se verá) y considerando al sulfato como producto final de oxidación, la T_{\min} se eleva a 100,2°C. Cuando se aumenta la concentración de hidróxido sódico en las lejías la T_{\min} disminuye hasta los 80,3°C. El mismo fenómeno ocurre cuando el producto de oxidación es el tiosulfato: la T_{\min} aumenta hasta 140°C en el primer caso y desciende hasta 125,8°C en las

condiciones más favorables, confirmándose así la dependencia de la T_{\min} con la concentración de especies activas en el medio.

Tabla IV.9.- Temperatura mínima de reducción de antraquinona con sulfato y tiosulfato como productos de oxidación de HS⁻.

H (l·kg ⁻¹)	AA (%)	S (%)	[OH ⁻] (M)	T _{min} SO ₄ ²⁻ (°C)	T _{min} S ₂ O ₃ ²⁻ (°C)
3	12	20	1,16	92	135,2
4	12	20	0,87	98,8	140,9
3	20	20	1,93	80,3	124,7
4	20	20	1,45	86,9	130,5
3	12	30	1,09	93,4	136,2
4	12	30	0,82	100,2	142,1
3	20	30	1,82	81,6	125,8
4	20	30	1,37	88,2	131,6
3,5	16	25	1,29	89,7	132,8

Un análisis conjunto de la figura IV.2 y de la tabla IV.9 pone de manifiesto una diferencia de aproximadamente diez unidades entre los valores de $\log K'_{\text{eq}}$ para el sulfato y tiosulfato lo que supone que la formación del primero está mucho más favorecida en las condiciones presentes en las lejías blancas del proceso al sulfato. Es decir, la reducción de antraquinona transcurre mayoritariamente a través de la oxidación del hidrógeno sulfuro a sulfato según la siguiente reacción:



Como consecuencia de todo lo expuesto, se ha optado por fijar el nivel inferior de la temperatura en 110°C para asegurar un valor del $\log K'_{\text{eq}}$ superior a cero, lo suficientemente elevado para que el equilibrio esté completamente desplazado hacia la formación del dianión.

Tabla IV.10.- Diseño factorial completo 2^4 , con cuatro puntos centrales, utilizado para estudiar los efectos principales y las interacciones de las variables sobre la constante condicional de reducción de la antraquinona en función del producto de oxidación del hidrógeno sulfuro. La respuesta, $\log K'_{eq}$, procede de sustituir los niveles de operación recogidos en la presente tabla en las ecuaciones [IV.30-31].

Exp.	H (l·kg ⁻¹)	AA (%)	S (%)	T (°C)	SO ₄ ²⁻ [IV.31]	S ₂ O ₃ ²⁻ [IV.30]
1	3	12	20	110	2,97	-4,36
2	4	12	20	110	1,84	-5,35
3	3	20	20	110	4,97	-2,58
4	4	20	20	110	3,84	-3,58
5	3	12	30	110	2,75	-4,55
6	4	12	30	110	1,62	-5,55
7	3	20	30	110	4,74	-2,78
8	4	20	30	110	3,62	-3,78
9	3	12	20	160	10,83	4,13
10	4	12	20	160	9,7	3,13
11	3	20	20	160	12,82	5,91
12	4	20	20	160	11,7	4,91
13	3	12	30	160	10,6	3,94
14	4	12	30	160	9,48	2,94
15	3	20	30	160	12,6	5,71
16	4	20	30	160	11,48	4,71
17	3,5	16	25	135	7,39	0,36
18	3,5	16	25	135	7,39	0,36
19	3,5	16	25	135	7,39	0,36
20	3,5	16	25	135	7,39	0,36

Una vez establecidos los niveles inferior y superior, de todas las variables objeto de estudio, se designan como respuesta los valores de $\log K'_{eq}$ estimados mediante las ecuaciones [IV.30] y [IV.31]. La tabla IV.10 recoge el diseño planteado, con el sulfato y tiosulfato como productos de oxidación, cuyo análisis estadístico permite cuantificar el efecto de las diferentes variables sobre la constante condicional de reducción de la antraquinona con las lejías blancas del proceso al sulfato.

IV.1.2.4.- Resultados

Para realizar el estudio estadístico sobre la influencia del hidromódulo, álcali activo, sulfidez y temperatura sobre la constante condicional de reducción de la antraquinona se ha utilizado como herramienta de cálculo un software informático comercial (Statgraphics V. 5.0), tanto para el planteamiento del propio diseño, como para el tratamiento estadístico de los resultados y su posterior representación gráfica. A tenor de la discusión efectuada en el epígrafe IV.1.2.3, en el presente estudio únicamente se han considerado al sulfato y tiosulfato como productos de oxidación posibles del sulfuro.

La tabla IV.11 recoge los efectos estimados para los factores principales y sus interacciones utilizando las ecuaciones [III.113] y [III.117], el orden standard (Tabla III.6) y las respuestas para los dos posibles productos de oxidación del hidrógeno sulfuro en la reducción de antraquinona (Tabla IV.10).

La tabla IV.12 recoge los efectos estimados utilizados en el trazado de la gráfica de probabilidad normal para los distintos productos de oxidación del sulfato. Los efectos situados a lo largo de la línea, son aquellos que se distribuyen normalmente (epígrafe III.3), lo que denota que su valor se debe a un proceso aleatorio con media cero y varianza σ^2 y, por tanto, despreciables: no tienen efecto real alguno sobre la respuesta. Por contra, aquellos con medias distintas de cero no se situarán en la línea, con lo que la variación de la respuesta (Tabla IV.11) si se debe al cambio de nivel de las variables o factores y no a un proceso aleatorio.

Tabla IV.11.- Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto con su error, sobre los posibles productos de oxidación del hidrógeno sulfuro en la reducción de antraquinona.

Efecto	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
Media	7,26 ± 0,03	0,21 ± 0,03
A=H	-1,12 ± 0,07	-0,99 ± 0,08
B=AA	1,99 ± 0,07	-1,77 ± 0,08
C=S	-0,22 ± 0,07	-0,19 ± 0,08
D=T	7,85 ± 0,07	8,49 ± 0,08
AB	-1,75·10 ⁻⁴ ± 0,07	0 ± 0,08
AC	-1,75·10 ⁻⁴ ± 0,07	-2,5·10 ⁻⁴ ± 0,08
AD	1,25·10 ⁻⁴ ± 0,07	0 ± 0,08
BC	-7,5·10 ⁻⁵ ± 0,07	0 ± 0,08
BD	2,5·10 ⁻⁵ ± 0,07	-1·10 ⁻⁴ ± 0,08
CD	2,5·10 ⁻⁵ ± 0,07	-5·10 ⁻⁵ ± 0,08
ABC	-5·10 ⁻⁵ ± 0,07	0 ± 0,08
ABD	-1,5·10 ⁻⁴ ± 0,07	0 ± 0,08
ACD	-2·10 ⁻⁴ ± 0,07	2,5·10 ⁻⁴ ± 0,08
BCD	-5·10 ⁻⁵ ± 0,07	0 ± 0,08
ABCD	-7,5·10 ⁻⁵ ± 0,07	0 ± 0,08

Tabla IV.12.- Efectos ordenados y sus puntos de probabilidad.

Nº de orden, i	Efectos estimados		tipo efecto		P = 100·(i-0,5)/15
	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	
1	-1,124	-0,999	A	A	3,3
2	-0,223	-0,198	C	C	10
3	-2·10 ⁻⁴	-2,5·10 ⁻⁴	ACD	AC	16,7
4	-1,7·10 ⁻⁴	-1·10 ⁻⁴	AB	BD	23,3
5	-1,7·10 ⁻⁴	-5·10 ⁻⁵	AC	CD	30
6	-1,5·10 ⁻⁴	0	ABD	AB	36,7
7	-7,5·10 ⁻⁵	0	BC	AD	43,3
8	-7,5·10 ⁻⁵	0	ABCD	BC	50,0
9	-5·10 ⁻⁵	0	ABC	ABC	56,7
10	-5·10 ⁻⁵	0	BCD	ABD	63,3
11	2,5·10 ⁻⁵	0	BD	BCD	70,0
12	2,5·10 ⁻⁵	0	CD	ABCD	76,7
13	1,2·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴	AD	ACD	83,3
14	1,996	1,774	B	B	90,0
15	7,858	8,498	D	D	96,7

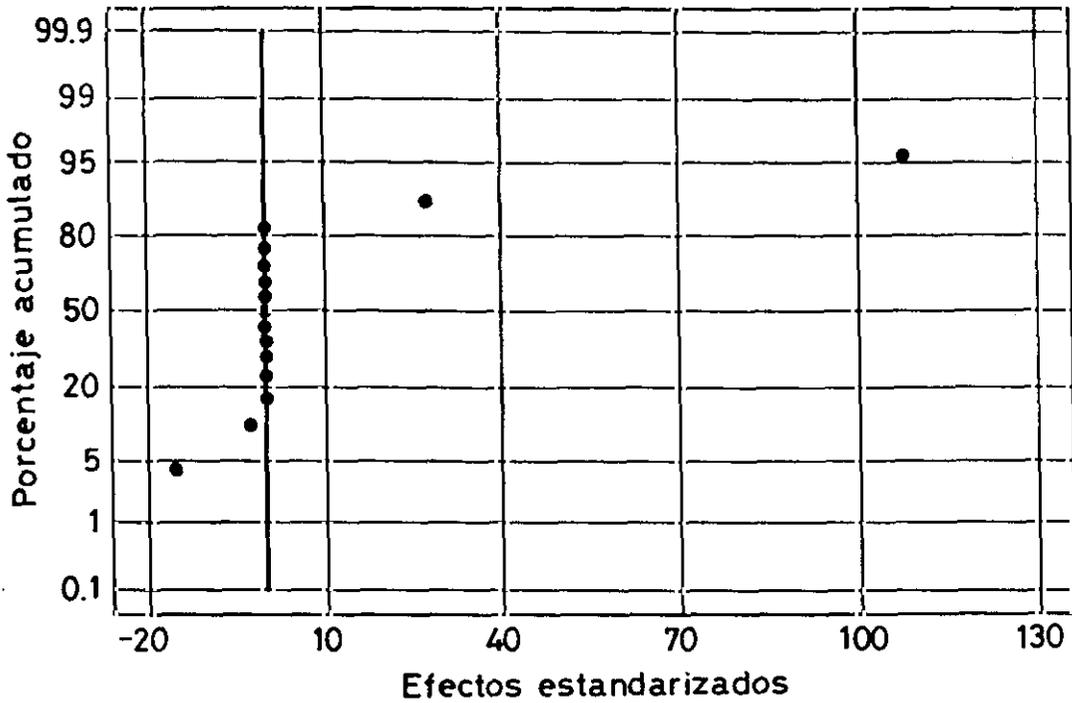


Figura IV.3.- Gráfica de probabilidad normal para los efectos del diseño 2^k (Tabla IV.XIII) con sulfato como producto de oxidación.

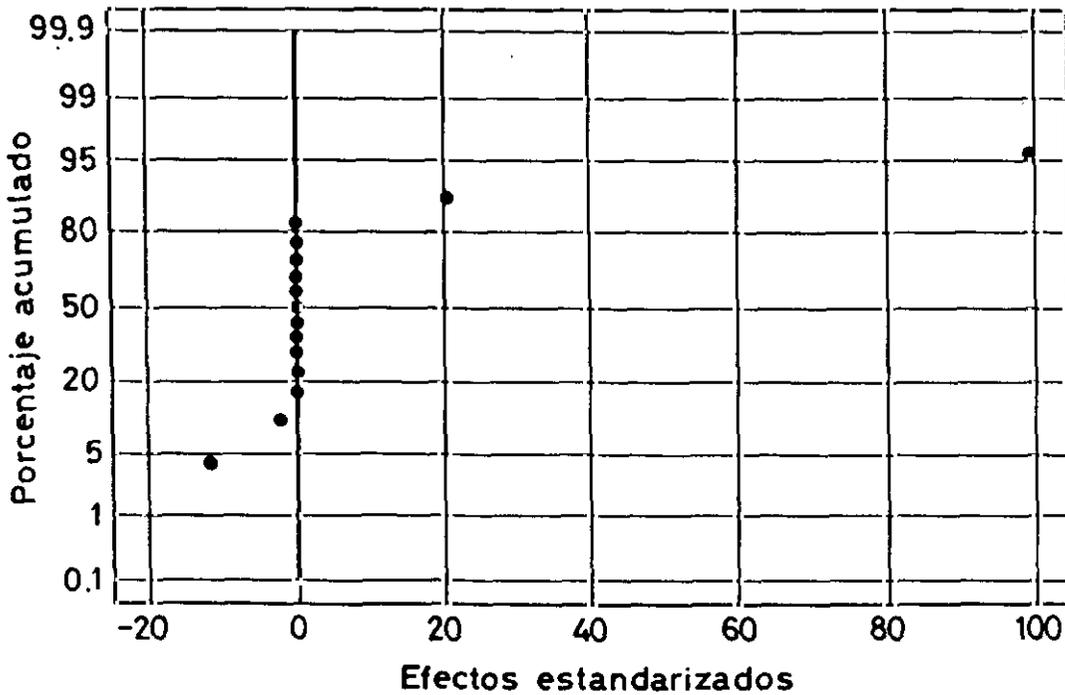


Figura IV.4.- Gráfica de probabilidad normal para los efectos del diseño 2^k (Tabla IV.XIII) con tiosulfato como producto de oxidación.

Las figuras IV.3 y IV.4 representan la gráfica de probabilidad normal para los efectos estimados de la tabla IV.11 cuando los productos de oxidación son el sulfato y tiosulfato, respectivamente. Estas gráficas revelan como efectos más importantes los denominados principales (A, B, C y D) y la inexistencia de interacciones significativas.

Para comprobar la magnitud y la dirección de los efectos de los factores se ha empleado el análisis de varianza descrito en el epígrafe III.3. Así, aplicando los datos a las ecuaciones [III.116-122] a los dos posibles productos de oxidación del sulfuro se obtienen los siguientes errores standard para los efectos:

$$SE_{Efecto} \pm 0,073 \text{ Sulfato}$$

$$SE_{Efecto} \pm 0,085 \text{ Tiosulfato}$$

La tabla IV.11, que recoge los efectos estimados junto con sus correspondientes errores, confirma que los efectos principales estimados (A, B, C, y D) son los únicos a tener en cuenta, debido a que sus valores son superiores al error. Con respecto a los efectos de las interacciones, sus valores estimados están dentro del intervalo dado por el error standard y, por tanto, no se deben considerar. Por otro lado, el análisis de varianza realizado para los dos posibles productos de oxidación del hidrógeno sulfuro (tablas IV.13 y IV.14) señala análogo resultado.

El último análisis estadístico consiste en comprobar la veracidad de la hipótesis nula, es decir si los resultados recogidos en la tabla IV.10 se deben a un proceso aleatorio y no a la modificación de niveles de los factores o condiciones experimentales. Si efectivamente se tratase de un proceso aleatorio, ello implicaría que los efectos se distribuirían normalmente con media cero y una desviación σ^2 . El proceso consiste en comparar el cuadrado medio o error standard de cada efecto, SE_{efecto} , con el cuadrado medio del error o desviación standard, SE_{Error} ó σ^2 :

$$\frac{\text{Cuadrado medio efecto}}{\text{Cuadrado medio del Error}} = \frac{SE_{Efecto}}{SE_{Error}} = \frac{SE_{Efecto}}{\sigma^2} \quad [IV.33]$$

Dado que la relación SE_{Efecto}/SE_{Error} sigue una distribución F con uno y cuatro grados de libertad (Figura IV.5), el área bajo esta curva a la derecha de la relación observada, (Tablas IV.13 y IV.14) representará el nivel de significación para estos resultados. La tabla IV.15 recoge los

Tabla IV.13.- Tabla de análisis de varianza con el sulfato como producto de oxidación.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F ₀	Significación (%)
A:H	5,056	1	5,056	236,90	0,01
B:AA	15,946	1	15,946	747,14	<0,01
C:S	0,199	1	0,199	9,35	3,77
D:T	247,049	1	247,049	11757.02	<0,01
AB	0	1	0	0	99,82
AC	0	1	0	0	99,82
AD	0	1	0	0	99,87
BC	0	1	0	0	99,92
BD	0	1	0	0	99,97
CD	0	1	0	0	99,97
ABC	0	1	0	0	99,95
ABD	0	1	0	0	99,85
ACD	0	1	0	0	99,8
BCD	0	1	0	0	99,95
ABCD	0	1	0	0	99,92
Error	0,085	4	0,021	---	---
Total	268,336	19	---	---	---

Tabla IV.X14.- Tabla de análisis de varianza con el tiosulfato como producto de oxidación.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F ₀	Significación (%)
A:H	3,996	1	3,996	136,85	0,03
B:AA	12,601	1	12,601	431,54	<0,01
C:S	0,157	1	0,157	5,40	8,08
D:T	288,877	1	288,877	9893,04	<0,01
AB	0	1	0	0	100
AC	0	1	0	0	99,78
AD	0	1	0	0	100
BC	0	1	0	0	100
BD	0	1	0	0	99,91
CD	0	1	0	0	99,96
ABC	0	1	0	0	100
ABD	0	1	0	0	100
ACD	0	1	0	0	99,78
BCD	0	1	0	0	100
ABCD	0	1	0	0	100
Error	0,118	4	0,029	---	---
Total	305,749	19	---	---	---

niveles de significación para los efectos estudiados.

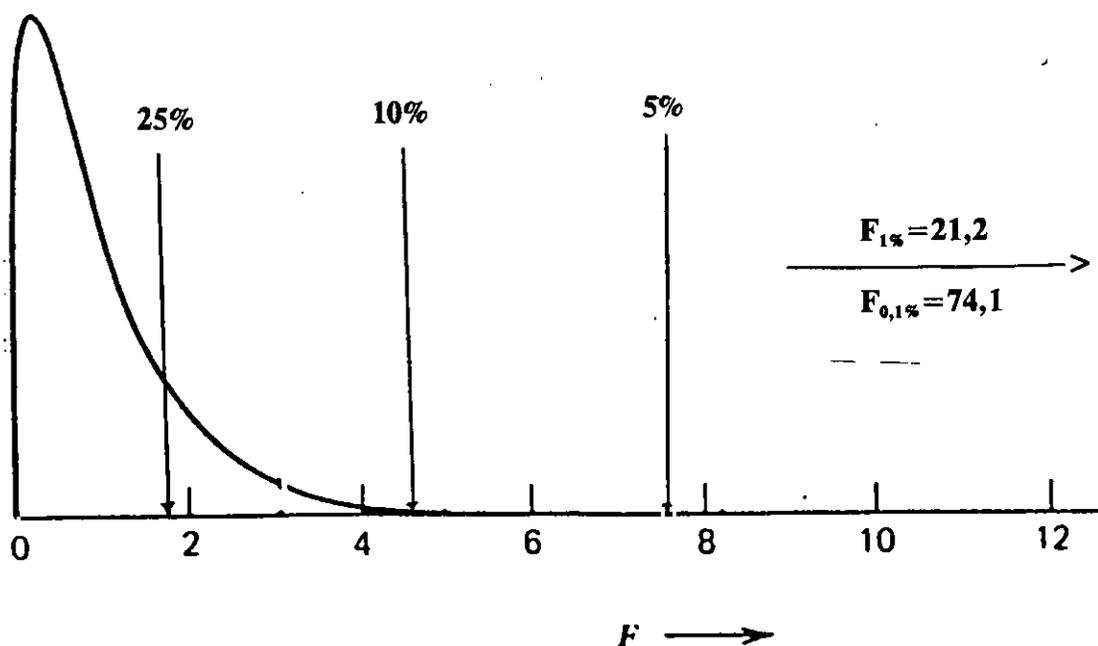


Figura IV.5.- Valor observado de la relación SE_{Efecto}/SE_{Error} en relación con una distribución F de 1 y 4 grados de libertad

Tabla IV.15.- Niveles de significación para los efectos

Producto	Principales	Interacciones
Sulfato	3,7-0,001%	> 99%
Tiosulfato	8-0,001%	> 99%

Consultando las tablas de porcentaje de la distribución F (Box, 1989) se obtienen los puntos correspondientes al 25%, 10%, 5%, 1% y 0,1% de significación para una distribución F con uno y cuatro grados de libertad:

$$F_{25\%,1,4} = 1,81$$

$$F_{10\%,1,4} = 4,54$$

$$F_{5\%,1,4} = 7,71$$

$$F_{1\%,1,4} = 21,2$$

$$F_{0,1\%,1,4} = 74,14$$

Al comparar los datos de la tabla *IV.15* con los recogidos arriba se aprecia que las interacciones tienen un nivel de significación muy próximo al 100%, lo que revela que efectivamente tienen media cero y, por tanto, son despreciables, es decir: se confirma la hipótesis nula para todas las interacciones. Con respecto a los efectos de los factores principales, su significación es muy pequeña, no tienen media cero y su valor es, pues, consecuencia de una variación de los niveles de los factores o condiciones experimentales y no al azar. Los efectos no significativos (todas las interacciones) se utilizan para calcular un nuevo valor de σ^2 . La tabla *IV.16* recoge los efectos considerados con sus errores una vez eliminados aquellos que no tienen una significación apreciable.

Tabla IV.16.- Efectos principales estimados para los distintos productos de oxidación del sulfuro una vez eliminados aquellos con media cero

	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
Media	7,26 ± 0,01	0,21 ± 0,01
A=H	-1,12 ± 0,03	-0,99 ± 0,04
B=AA	1,99 ± 0,03	1,77 ± 0,04
C=S	-0,22 ± 0,03	-0,19 ± 0,04
D=T	7,85 ± 0,03	8,49 ± 0,011

IV.1.2.5.- Análisis e Interpretación de Resultados

A continuación, se pasa a estudiar el efecto de la temperatura sobre la constante termodinámica de la reducción de antraquinona y su relación con la T_{\min} para seguidamente, analizar el sentido y magnitud de la influencia de las restantes variables sobre la concentración total de hidróxido sódico de las lejías blancas (pH), aspecto condicionante del valor que pueda adoptar $\log K'_{\text{eq}}$. A partir de la tabla *IV.16* y de las figuras *IV.6-7* y *IV.8-9*, que representan respectivamente los efectos principales sobre $\log K'_{\text{eq}}$ para los dos productos de oxidación del sulfuro estudiados se puede afirmar que:

- El sentido de los efectos principales de las variables son iguales al margen del producto de oxidación final del hidrógeno sulfuro.

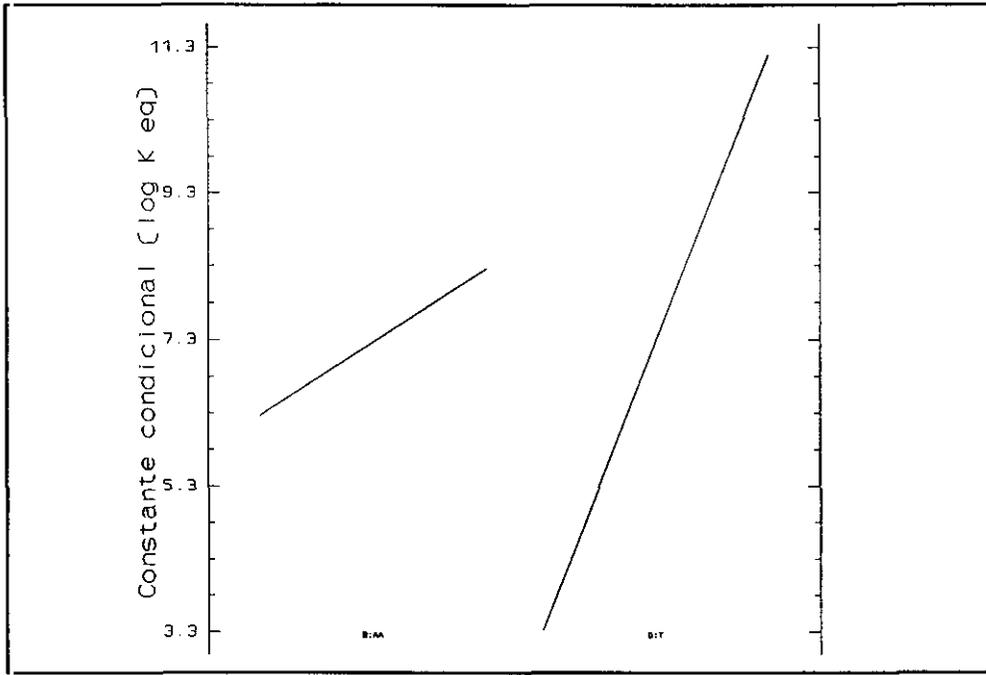


Figura IV.6.- Efectos del álcali activo y la temperatura para el diseño 2⁴ de la tabla IV.X con sulfato como producto de oxidación.

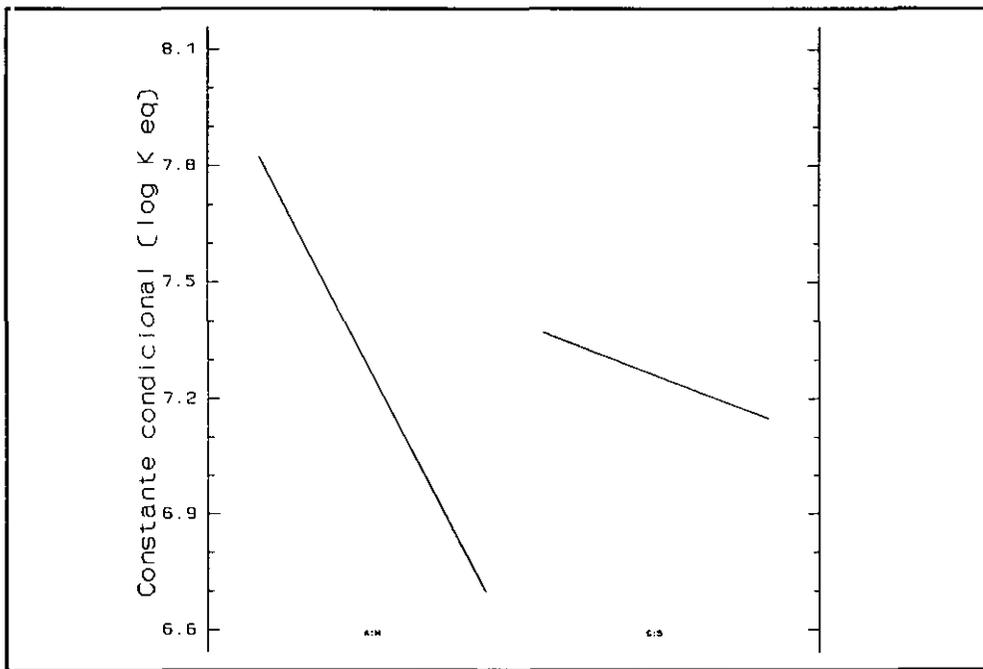


Figura IV.7.- Efectos del hidromódulo y la sulfidez para el diseño 2⁴ de la tabla IV.X con sulfato como producto de oxidación.

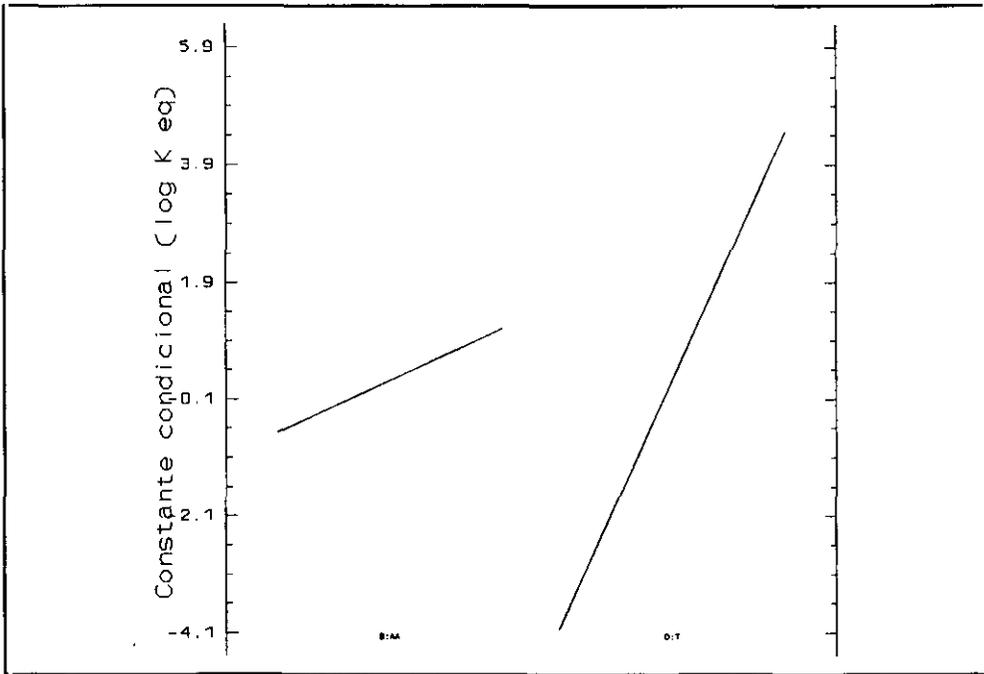


Figura IV.8.- Efectos del álcali activo y la temperatura para el diseño 2^a de la tabla IV.X con tiosulfato como producto de oxidación.

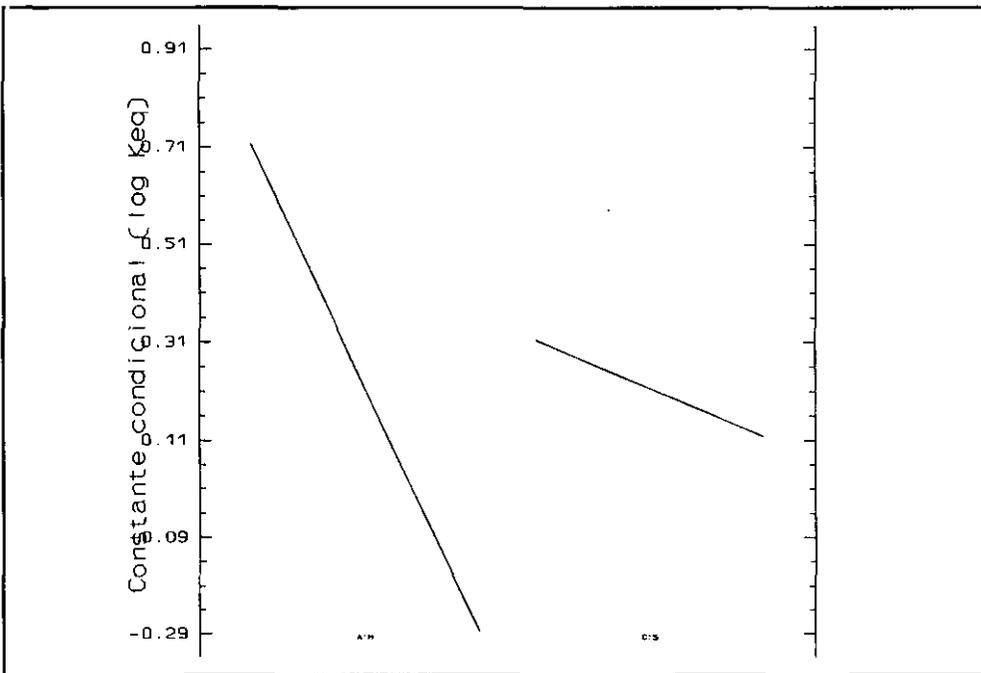


Figura IV.9.- Efectos del hidromódulo y la sulfidez para el diseño 2^a de la tabla IV.X con tiosulfato como producto de oxidación.

- Los efectos de la temperatura y del álcali activo son positivos, pues aumentan el valor del $\log K'_{eq}$ al pasar del nivel inferior al superior, siendo el de la temperatura el más acusado.

- Con respecto al hidromódulo y a la sulfidez, sus respectivos efectos son negativos: ambos disminuyen el valor de $\log K'_{eq}$ al pasar del nivel inferior al superior, siendo el hidromódulo el más significativo.

Temperatura: Su efecto, el mayor de todos, es positivo y no existe evidencia de ninguna interacción en la que intervenga, cualquiera que sea el producto de oxidación. Según la tabla

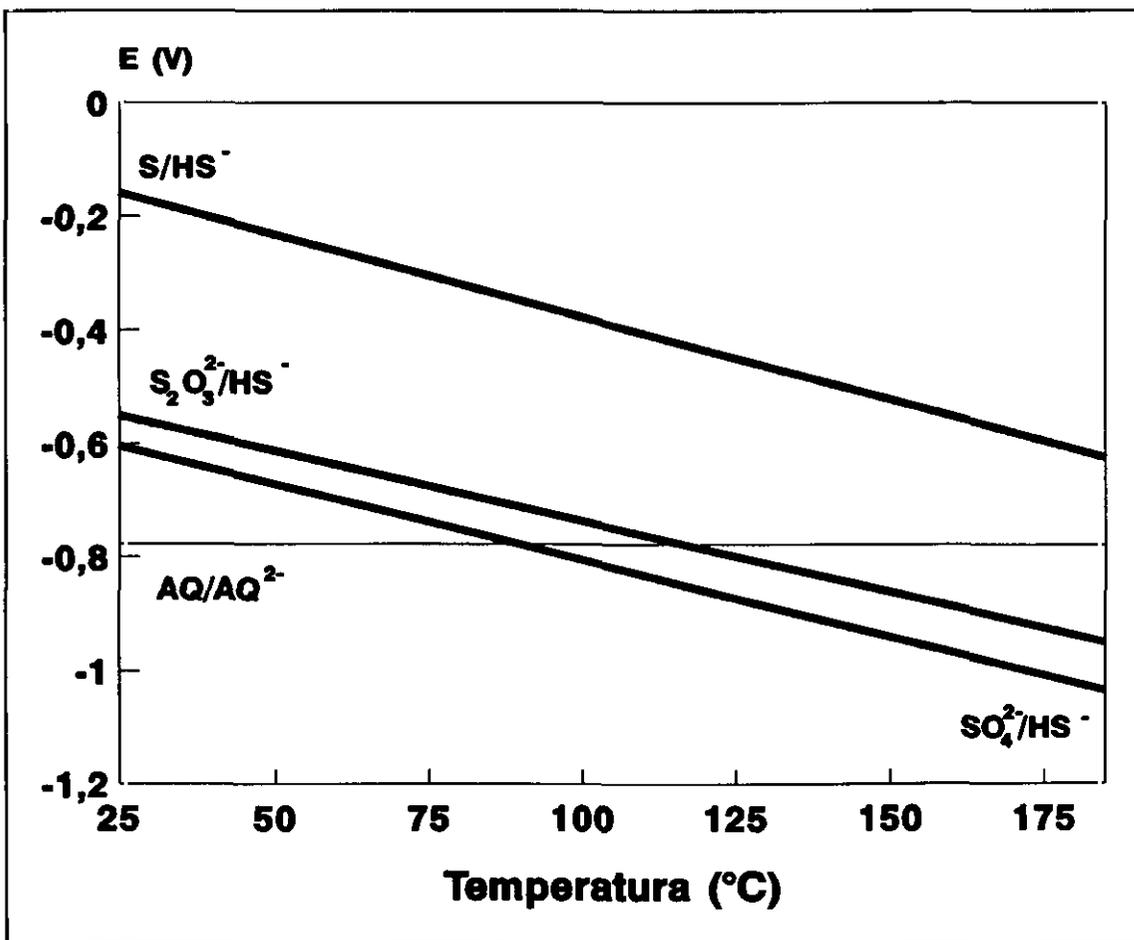


Figura IV.10.- Variación del potencial redox con la temperatura para distintos sistemas Ox/HS⁻ a pH=13.

IV.16 o las figuras IV.6 y IV.8, $\log K'_{eq}$ aumenta (7,85 y 8,49 unidades, respectivamente, para el sulfato y tiosulfato como productos de oxidación) con la temperatura con independencia de los niveles que adquieran el resto de las variables. Este incremento se debe a la mayor capacidad reductora del sulfuro, ya que su potencial redox disminuye con la temperatura (figura IV.10).

Como se puede apreciar en la figura IV.10 la línea perteneciente al equilibrio AQ/AQ²⁻ se sitúa por debajo de las correspondientes a los sistemas SO₄²⁻/HS⁻, S₂O₃²⁻/HS⁻ y S/HS⁻ o, lo que es lo mismo, en el dominio de sus formas reducidas. Esta situación señala la imposibilidad termodinámica de oxidar el hidrógeno sulfuro con antraquinona a pH = 13 en tanto no se sobrepase la T_{mín}, (epígrafe IV.1.2.3). Por contra, cuando la temperatura del sistema supera dicha T_{mín} (85 °C para el sulfato y 135 °C para el tiosulfato) se invierte la disposición de las líneas; al permanecer fijo el potencial de la antraquinona (E°₁), la diferencia (E°₁-E°₂) se hace más positiva, y con lo que el valor del $\log K'_{eq}$, conforme a la ecuación [IV.27] aumenta

En resumen, la temperatura favorece la capacidad reductora del sulfuro, modificando la disposición relativa de las líneas de equilibrio de los pares AQ/AQ²⁻ y Ox/HS⁻ posibilitando de este modo la formación de sulfato o tiosulfato.

Sulfidez, Alkali Activo e Hidromódulo: Estas variables determinan la concentración de especies activas (hidróxido e hidrógeno sulfuro sódico) en las lejías blancas y el pH de las mismas. Al depender la constante condicional de reducción de la antraquinona del pH, ecuación [IV.21], cualquier acción encaminada a incrementar su valor afectará de manera positiva al $\log K'_{eq}$. Al igual que ocurría con la temperatura, el potencial redox del sistema Ox/HS⁻ disminuye con el pH (figura IV.11) haciendo que la diferencia (E°₁-E°₂) tenga valores positivos y, por tanto, aumenten, de acuerdo, con la ecuación [IV.21], las posibilidades termodinámicas de reducción de la antraquinona por el hidrógeno sulfuro de las lejías blancas. Estos resultados apuntan hacia la existencia de un valor de pH mínimo, dependiente del producto de oxidación y la temperatura, a partir del cual la recta del sistema AQ/AQ²⁻ se sitúa en el dominio de las formas oxidadas del azufre, permitiéndose así que la reducción de la antraquinona tenga lugar.

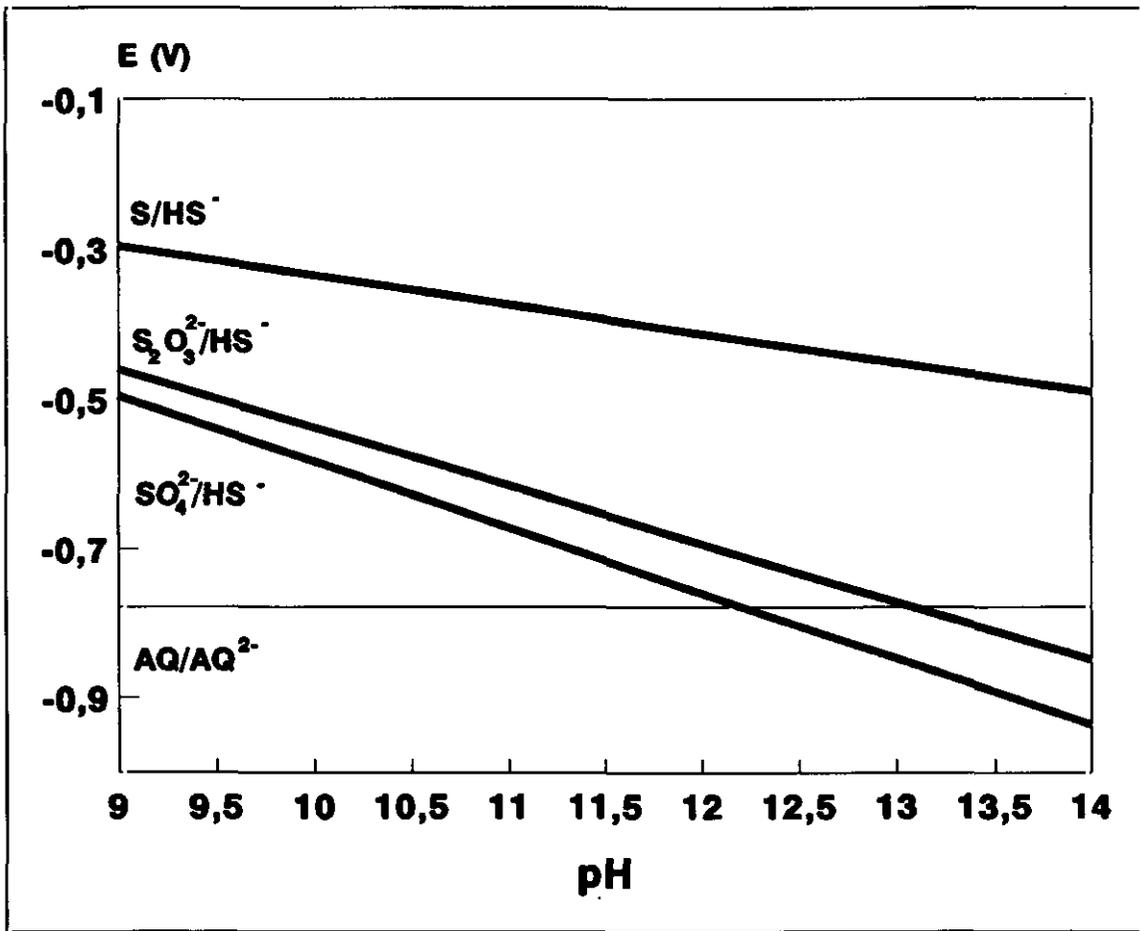


Figura IV.11. - Diagrama E-pH para el sistema Ox/SH a 135°C.

A continuación, con ayuda de las figuras IV.12-14, se estudian las condiciones de sulfidez, álcali activo e hidromódulo conducentes hacia la obtención de la máxima concentración posible de iones hidróxido. Dicho de otra manera, se buscan las condiciones de operación más favorables desde el punto de vista de la termodinámica de la reducción de la antraquinona.

En las figuras IV.12 y IV.13 se compara el efecto del álcali activo en relación al hidromódulo y a la sulfidez. En ambos casos, las gráficas señalan un incremento similar en la concentración total de iones hidróxido (sobre 0,63 unidades molares) conforme se aumenta el nivel de álcali activo, independientemente del valor de las otras dos variables. Por contra, cuando el hidromódulo (4 l·kg⁻¹) y la sulfidez (30%) se llevan a sus máximos niveles la concentración total de hidróxido sódico disminuye en 0,33 y 0,05 unidades molares. Estos datos muestran la posibilidad de aumentar moderadamente el álcali activo y, con ello, la concentración total de hidróxido, para compensar posibles aumentos significativos de la sulfidez o del hidromódulo, y

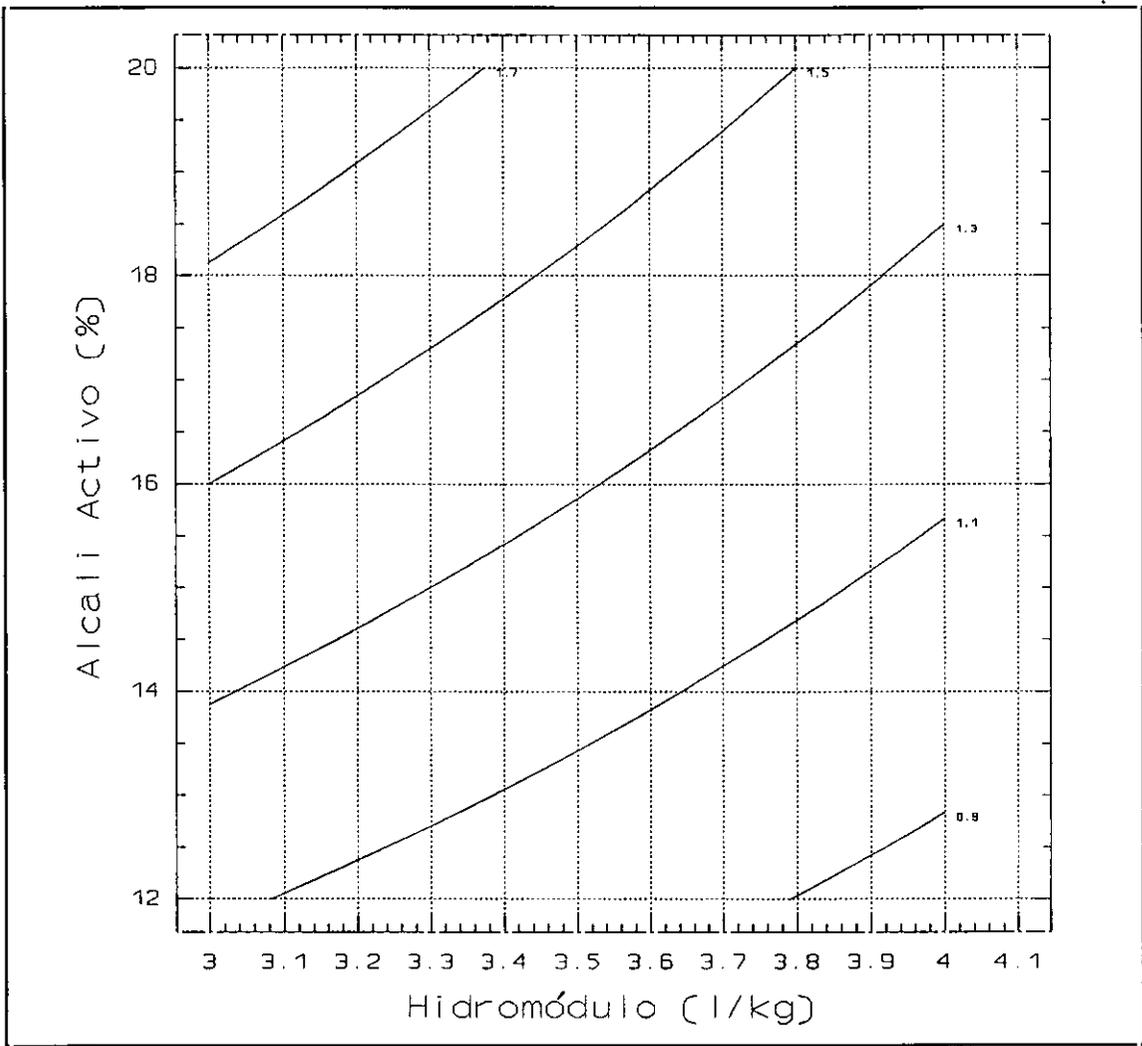


Figura IV.12.- Variación de la concentración total del hidróxido sódico presente en las lejías blancas en función del hidromódulo y del álcali activo para una sulfidez del 25%.

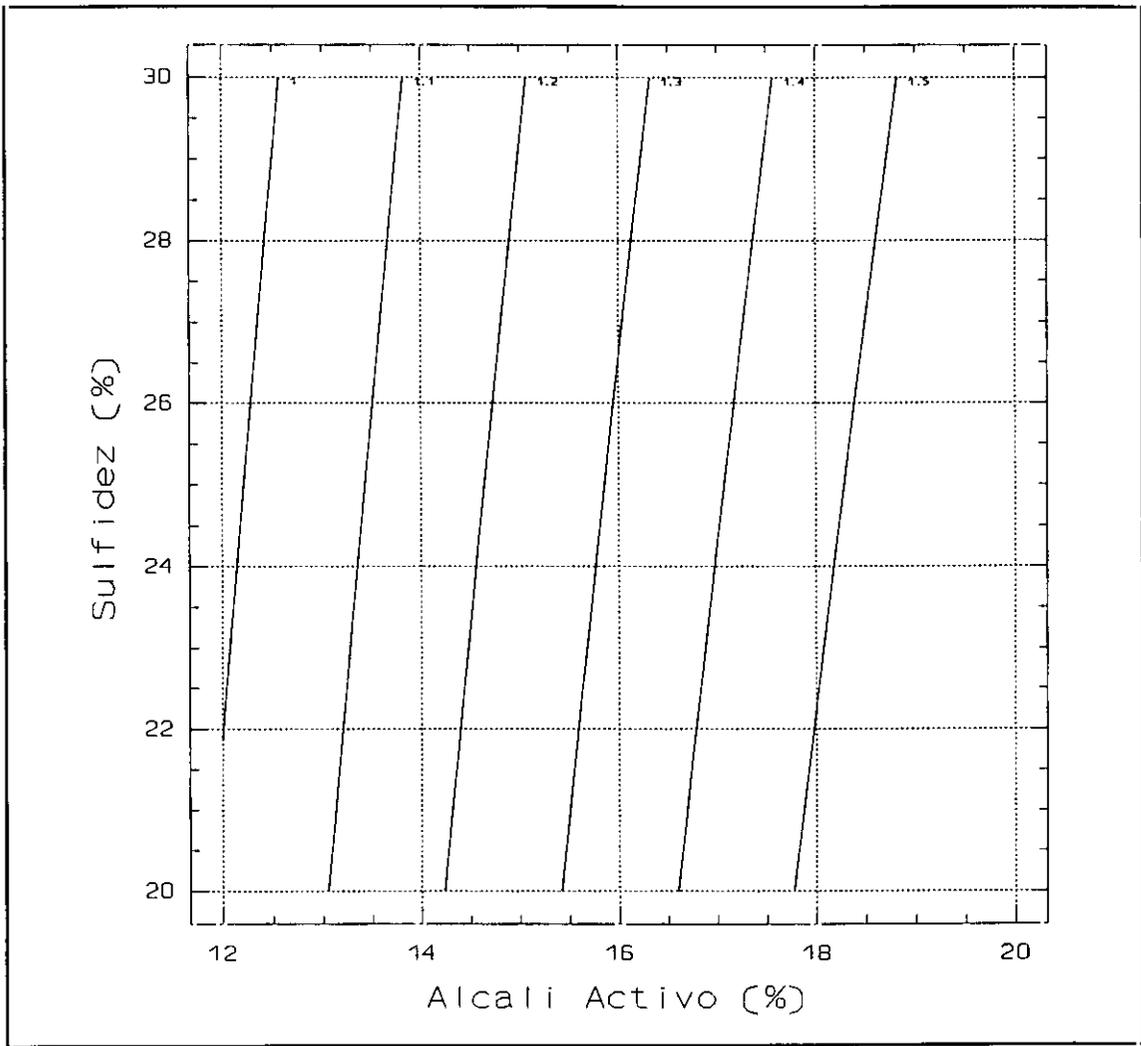


Figura IV.13.- Variación de la concentración total del hidróxido sódico presente en las lejías blancas en función del álcali activo y la sulfidez para un hidromódulo de 3,5.

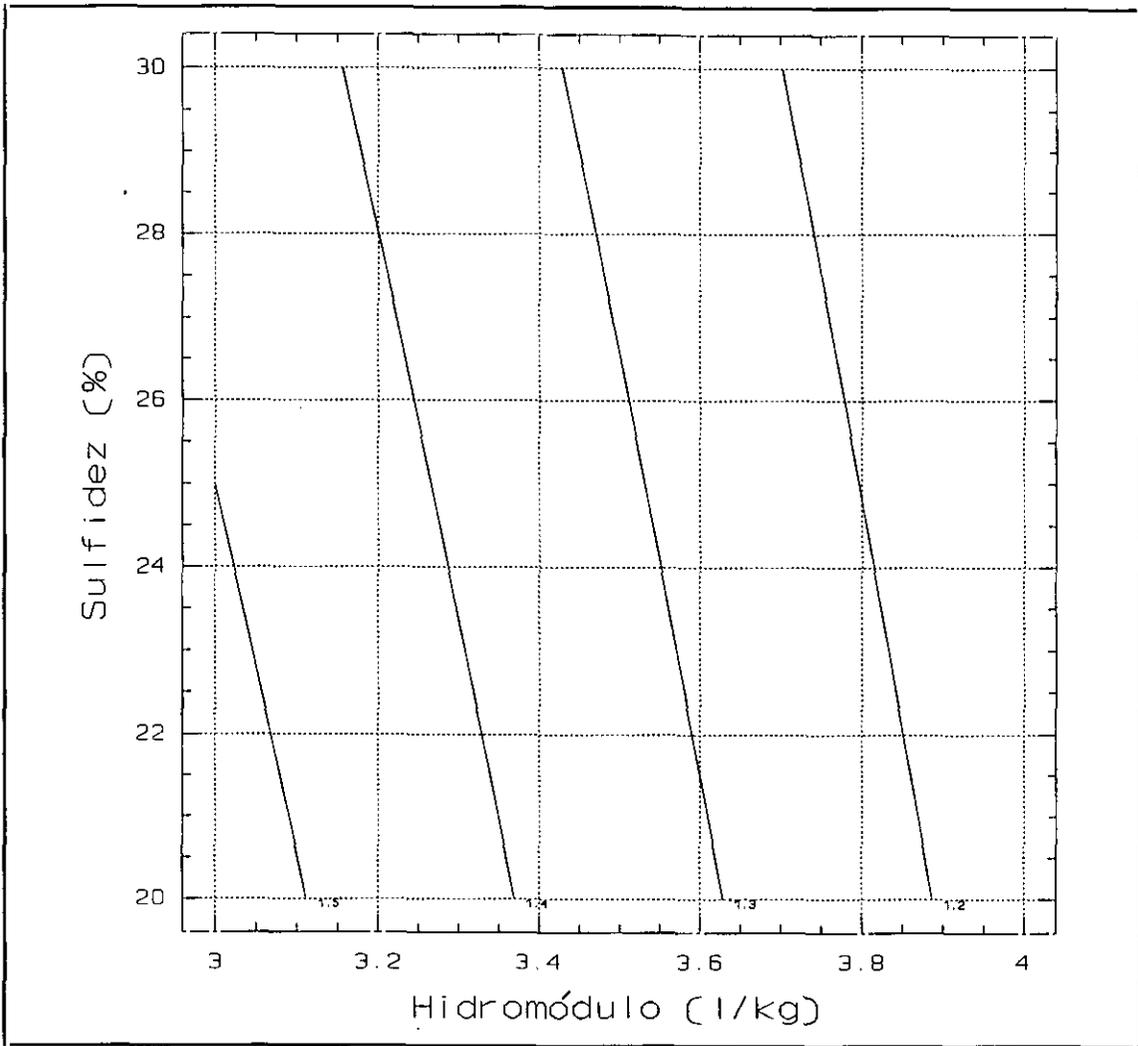


Figura IV.14.- Variación de la concentración total del hidróxido sódico presente en las lechías blancas en función del hidromódulo y la sulfidez para un álcali activo del 16%.

favorecer así la formación del dianión de la antrahidroquinona.

El aumento del valor del hidromódulo implica un mayor volumen de lejía y por tanto un efecto de dilución que se traduce en un descenso en la concentración total de hidróxido sódico, menor pH, y por ende de la constante termodinámica de reducción de la antraquinona (figuras IV.7 y IV.9).

Con respecto a la sulfidez su efecto también, como ya se ha visto, es negativo, como el del hidromódulo, reduciendo el valor de la concentración total de hidróxido sódico al pasar a su nivel superior (30%). En este caso el descenso es menos acusado en comparación con el producido por el del hidromódulo (Tabla IV.16 o figuras IV.7, IV.9 y IV.14). Esto es debido a que un aumento de la sulfidez implica, de acuerdo con su definición, una mayor concentración de sulfuro sódico en detrimento del hidróxido sódico inicial. Si bien la hidrólisis del primero genera hidróxido, ésta no es suficiente para compensar la pérdida consignada, generando con ello un descenso neto en el pH y en el consiguiente valor del $\log K'_{eq}$. Por esta razón, es necesario alcanzar una solución de compromiso que tenga en consideración los efectos antagónicos antes mencionados.

IV.1.2.6.- Correlación Propuesta para su Cálculo

Una vez determinados la magnitud y sentido de los efectos más importantes sobre la constante condicional de reducción de la antraquinona se procede al ajuste de los datos experimentales a un modelo lineal múltiple como el representado por la siguiente ecuación:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + e \quad [IV.34]$$

donde y (variable dependiente o respuesta) se calcula a partir de las expresiones deducidas por aplicación de la ley de Nernst.

El proceso de ajuste se conoce con el nombre de *regresión lineal múltiple* y los parámetros β_i son los *coeficientes de regresión*, estimándose estos últimos por el método de mínimos

cuadrados. Las variables x_1, x_2, x_3, x_4 representan, respectivamente, al hidromódulo, álcali activo, sulfidez, temperatura y toman valores dentro de los siguientes intervalos:

- Hidromódulo de 3 a 4 l·kg⁻¹.
- Sulfidez de 20% a 30%.
- Alcali activo de 12% a 18%.
- Temperatura de 110°C a 160°C.

Los coeficientes de regresión resultantes para los distintos productos de oxidación del sulfuro se recogen en la tabla IV.17.

Tabla IV.17.- Coeficientes de regresión para la ecuación [IV.34].

	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
β_0	-13,45	-22,28
β_1	-1,12	-0,99
β_2	0,24	0,22
β_3	-0,02	-0,02
β_4	0,15	0,16
r^2	0,999	0,994

Las pruebas de diagnóstico se utilizan para conocer la bondad del modelo con respecto a los datos experimentales. En la figura IV.15 se representan los valores de $\log K'_{eq}$ y calculados mediante la ecuación [IV.34], frente a los valores estimados a partir de las ecuaciones [IV.30-31]. La línea recta diagonal corresponde al error cero, es decir los valores experimentales son iguales a los calculados mediante la ecuación propuesta. El buen ajuste de los puntos a dicha recta confirma los coeficientes recogidos en la tabla IV.17 y la validez del modelo lineal múltiple utilizado para calcular $\log K'_{eq}$.

Otra prueba de diagnóstico es el análisis de la varianza para la respuesta ($\log K'_{eq}$ procedente de la ecuación [IV.34], cuyos datos se recogen en las tablas IV.18 y IV.19 para el sulfato y tiosulfato). En este caso, la hipótesis nula consiste en suponer que los valores dados por

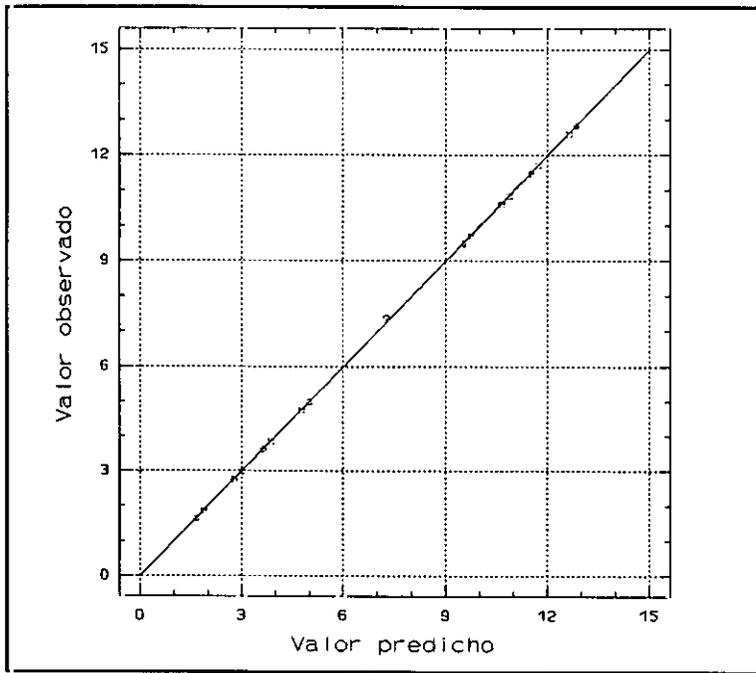


Figura IV.15.- Valor predicho de $\log K'_{eq}$ con la ecuación [IV.31] frente al experimental u obtenido con la ecuación [IV.34] con sulfato como producto de oxidación.

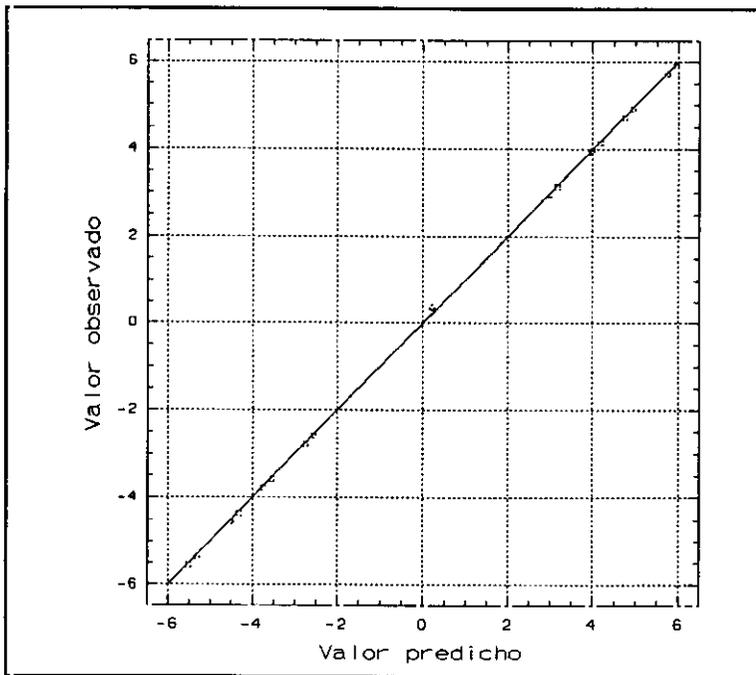


Figura IV.16.- Valor predicho de $\log K'_{eq}$ con la ecuación [IV.30] frente al experimental u obtenido con la ecuación [IV.34] con tiosulfato como producto de oxidación

la ecuación [IV.34] se distribuyen normalmente alrededor de un valor medio con una dispersión dada, de modo que los errores también lo harán de igual forma pero con media cero. Es decir, la varianza en los valores de $\log K'_{eq}$ se debe a los errores experimentales y no al hecho de variar las condiciones de experimentación.

Tabla IV.18.- Análisis de la varianza para la ecuación [IV.34] con sulfato como producto de oxidación.

	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	Significación (%)
Modelo	268,252	4	67,062	11782,8	<0,01
Error	0,085	15	0,005	---	---
Total	268,337	19	---	---	---

Tabla IV.19.- Análisis de la varianza para la ecuación [IV.34] con tiosulfato como producto de oxidación.

	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	Significación (%)
Modelo	305,632	4	76,408	9812,61	<0,01
Error	0,116	15	0,007	---	---
Total	305,749	19	---	---	---

El valor de la distribución F para distintos niveles de significación con 4 y 15 grados de libertad se muestran a continuación:

$$F_{25\%,4,15} = 1,51$$

$$F_{10\%,4,15} = 2,36$$

$$F_{5\%,4,15} = 3,06$$

$$F_{1\%,4,15} = 4,89$$

$$F_{0,1\%,4,15} = 8,25$$

Los valores de F y sus correspondientes niveles de significación (Tablas *IV.18* y *IV.19*) señalan la imposibilidad de cumplir la hipótesis nula, confirmando que la variación de la respuesta se debe al cambio en los niveles y no al azar. Estos resultados denotan que el modelo lineal múltiple representa de manera significativa la variación de la constante condicional de equilibrio de la reducción de antraquinona en función del hidromódulo, sulfidez, álcali activo y temperatura.

IV.1.2.7.- Estudio de las Superficies de Respuesta

A continuación se estudian los efectos de los distintos factores sobre la constante termodinámica de reducción de la antraquinona, trazando para ello las figuras *IV.17-22* donde se representan la variación del $\log K'_{eq}$ en función de la temperatura, sulfidez, hidromódulo y álcali activo, con el sulfato como producto de oxidación del sulfuro.

La figura *IV.17* pone de manifiesto los efectos positivos de la temperatura y del álcali activo sobre $\log K'_{eq}$, pues en ambos casos, sobre todo con la temperatura, aumenta su valor. Así, los máximos valores se obtienen a temperaturas elevadas y valores altos de álcali activo ($\log K'_{eq} \approx 12$).

La figura *IV.18* representa los efectos de la sulfidez y la temperatura sobre la constante termodinámica de reducción de la antraquinona. Como se puede apreciar, la sulfidez muestra un efecto prácticamente nulo en comparación con el debido a la temperatura. Por tanto para alcanzar un valor dado del $\log K'_{eq}$, se puede optar por aumentar considerablemente la sulfidez para mejorar la concentración de agente reductor, siempre que paralelamente se incremente la temperatura. En suma, la gráfica refleja que las condiciones más favorables para la reducción de antraquinona se dan, desde el punto de vista termodinámico, para altas temperaturas, siempre que se supere el nivel mínimo de sulfidez.

En la figura *IV.19* se muestran los efectos del hidromódulo y de la temperatura sobre el valor de $\log K'_{eq}$. Un incremento de hidromódulo hasta su valor máximo ($4 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$) disminuye el valor del $\log K'_{eq}$ en aproximadamente una unidad, independientemente de la temperatura considerada. En estas condiciones, si se desea mantener constante el valor del $\log K'_{eq}$, bastaría

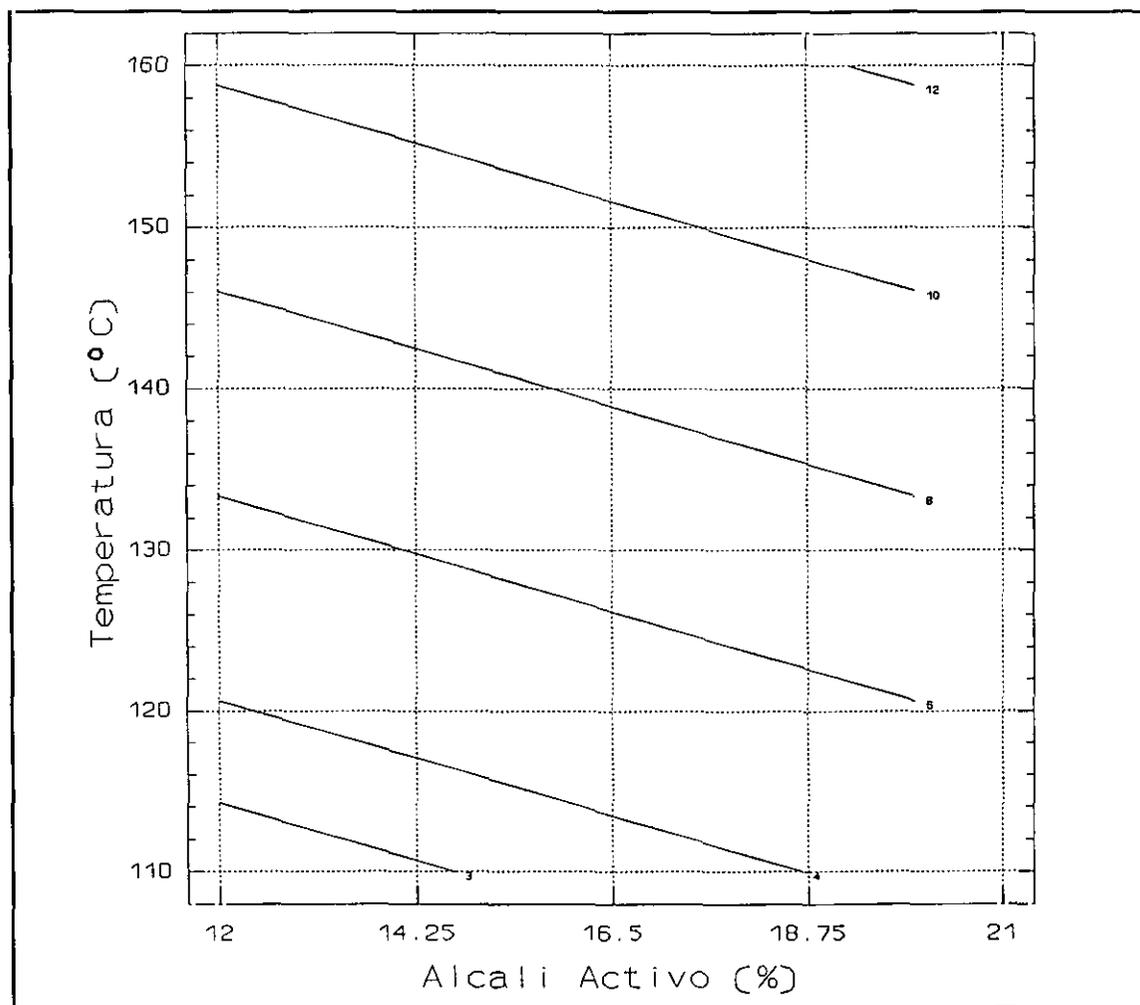


Figura IV.17.- Variación de $\log K'_{eq}$ con la temperatura y el álcali activo para una sulfidez del 25% y un hidromódulo de $3,5 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ con el sulfato como producto de oxidación del hidrógeno sulfuro.

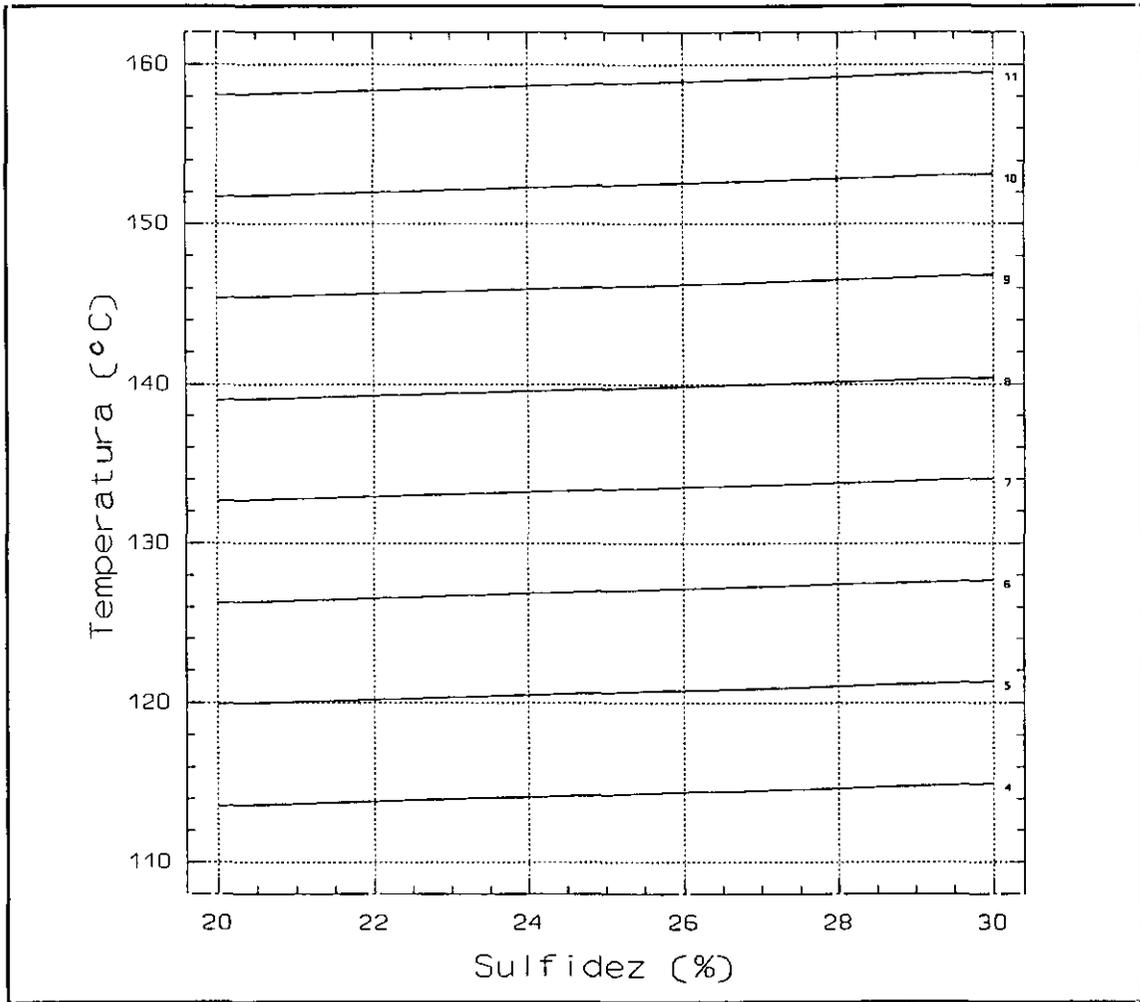


Figura IV.18.- Variación de $\log K'_{eq}$ con la temperatura y la sulfidez para un álcali activo del 16% y un hidromódulo de $3,5 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ con el sulfato como producto de oxidación del hidrógeno sulfuro.

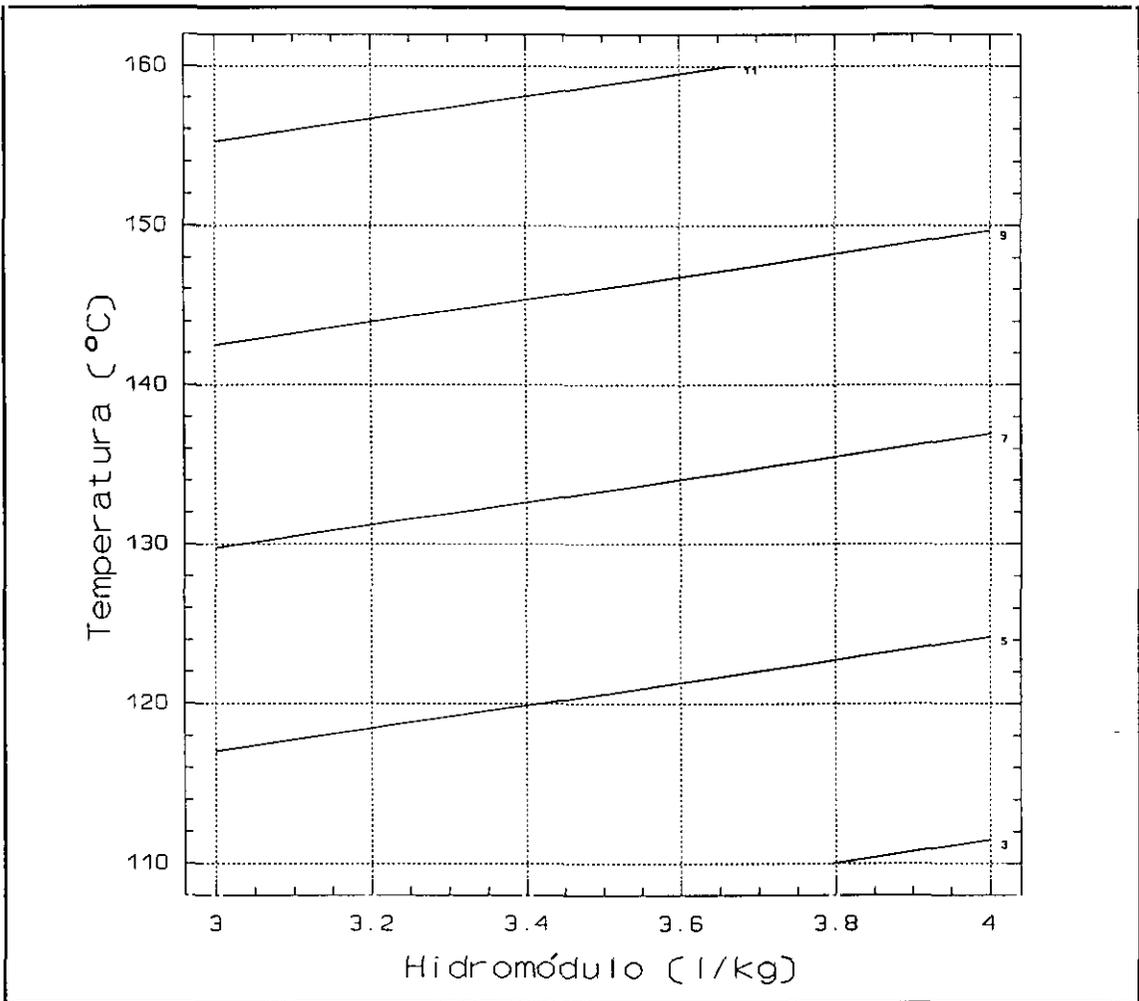


Figura IV.19.- Variación de $\log K'_{eq}$ con la temperatura y el hidromódulo para una sulfidez del 25% y un álcali activo del 16% con el sulfato como producto de oxidación del hidrógeno sulfuro.

con elevar la temperatura en aproximadamente unos 7°C. Los resultados muestran, pues, la posibilidad de reducir el efecto negativo de un hidromódulo alto mediante un pequeño incremento de la temperatura de operación.

En la figura *IV.20* se recogen los efectos de la sulfidez y del álcali activo sobre el valor del $\log K'_{eq}$. Al aumentar la sulfidez desde un 20% hasta un 30%, para cualquier valor de álcali activo comprendido entre el 12 y el 20%, se aprecia un pequeño descenso de 0,2 unidades en el $\log K'_{eq}$. En el segundo caso, el incremento del álcali activo, como ya se puso de manifiesto, afecta favorablemente a la termodinámica de la reducción, aumentando el $\log K'_{eq}$ hasta 3,1 unidades, independientemente de la sulfidez. Los resultados indican pues la posibilidad de contrarrestar un incremento de la sulfidez (necesario para que exista el sulfuro imprescindible para que transcurra la reducción de antraquinona) mediante incrementos relativamente pequeños de álcali activo (2-3 unidades).

En la figura *IV.21* se recogen los efectos del hidromódulo y del álcali activo sobre el valor del $\log K'_{eq}$. Su análisis confirma el sentido positivo del efecto del álcali activo sobre el $\log K'_{eq}$ y la necesidad de trabajar a bajos valores de hidromódulo: el valor de $\log K'_{eq}$ aumenta dos unidades al pasar el álcali activo desde un 12% a un 20%, mientras que disminuye en una unidad al modificar el hidromódulo de 3 de 4 l·kg⁻¹.

En la figura *IV.22* se comparan los efectos del hidromódulo y la sulfidez sobre el valor de $\log K'_{eq}$. Ambos efectos disminuyen el valor de $\log K'_{eq}$, si bien el descenso es más acusado en el caso del primero: al aumentar el hidromódulo el valor de $\log K'_{eq}$ disminuye en 2,8 unidades frente a 0,4 unidades cuando se aumenta la sulfidez.

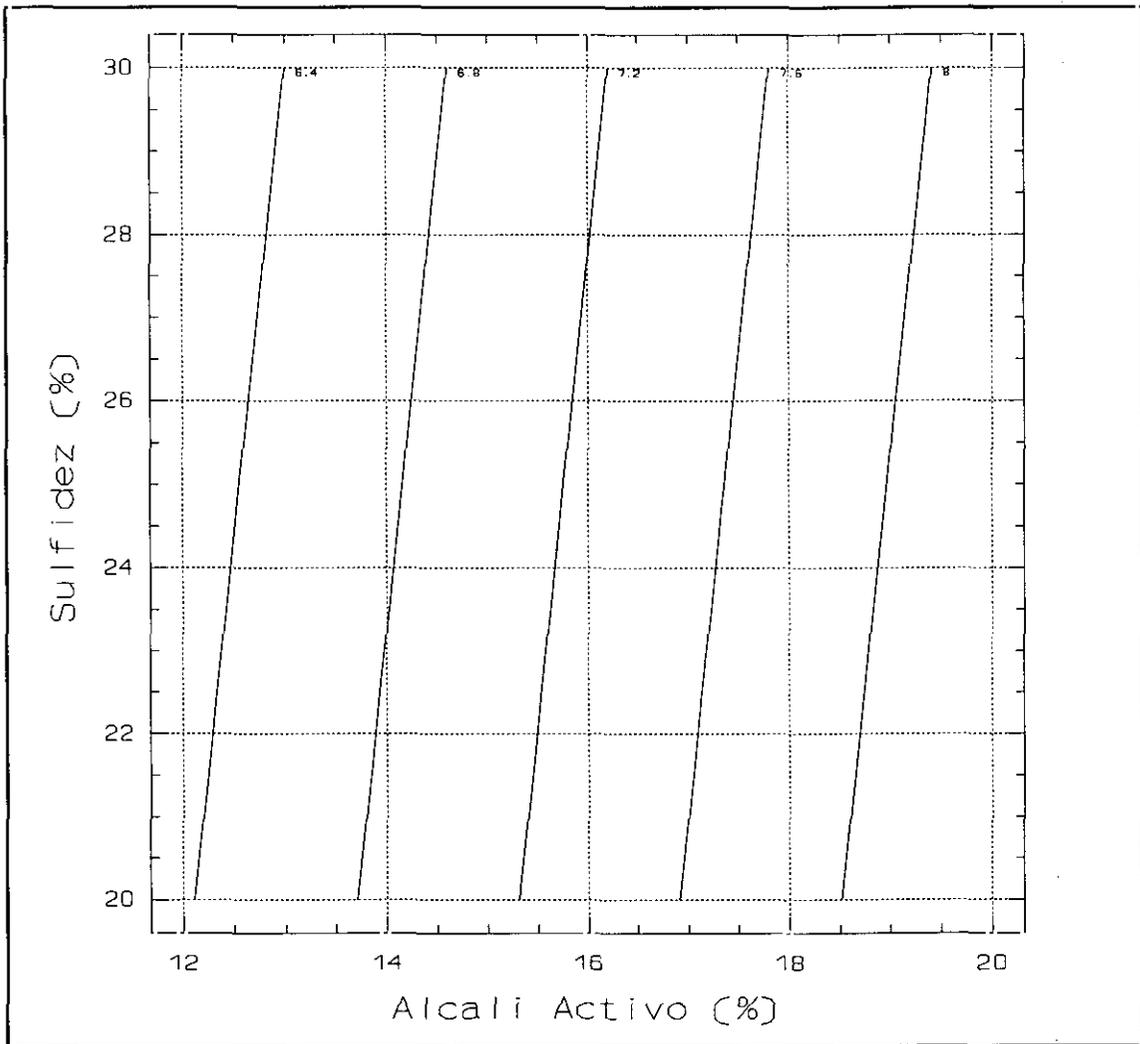


Figura IV.20.- Variación de $\log K'_{eq}$ con la sulfidez y el álcali activo para una temperatura de 135°C y un hidromódulo de $3,5 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ con el sulfato como producto de oxidación del hidrógeno sulfuro.

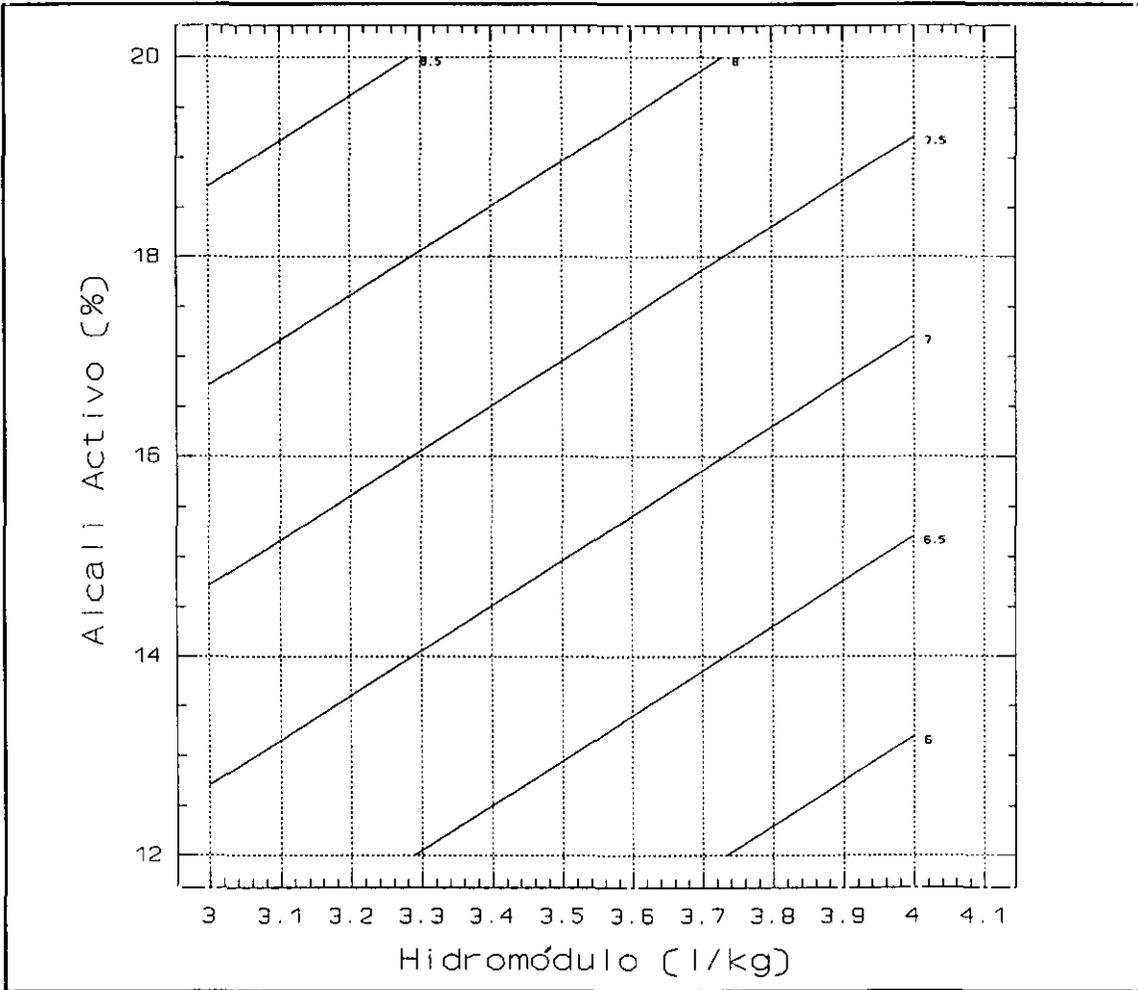


Figura IV.21.- Variación de $\log K'_{eq}$ con el álcali activo y el hidromódulo para una temperatura de 135°C y una sulfidez del 25% con el sulfato como producto de oxidación del hidrógeno sulfuro.

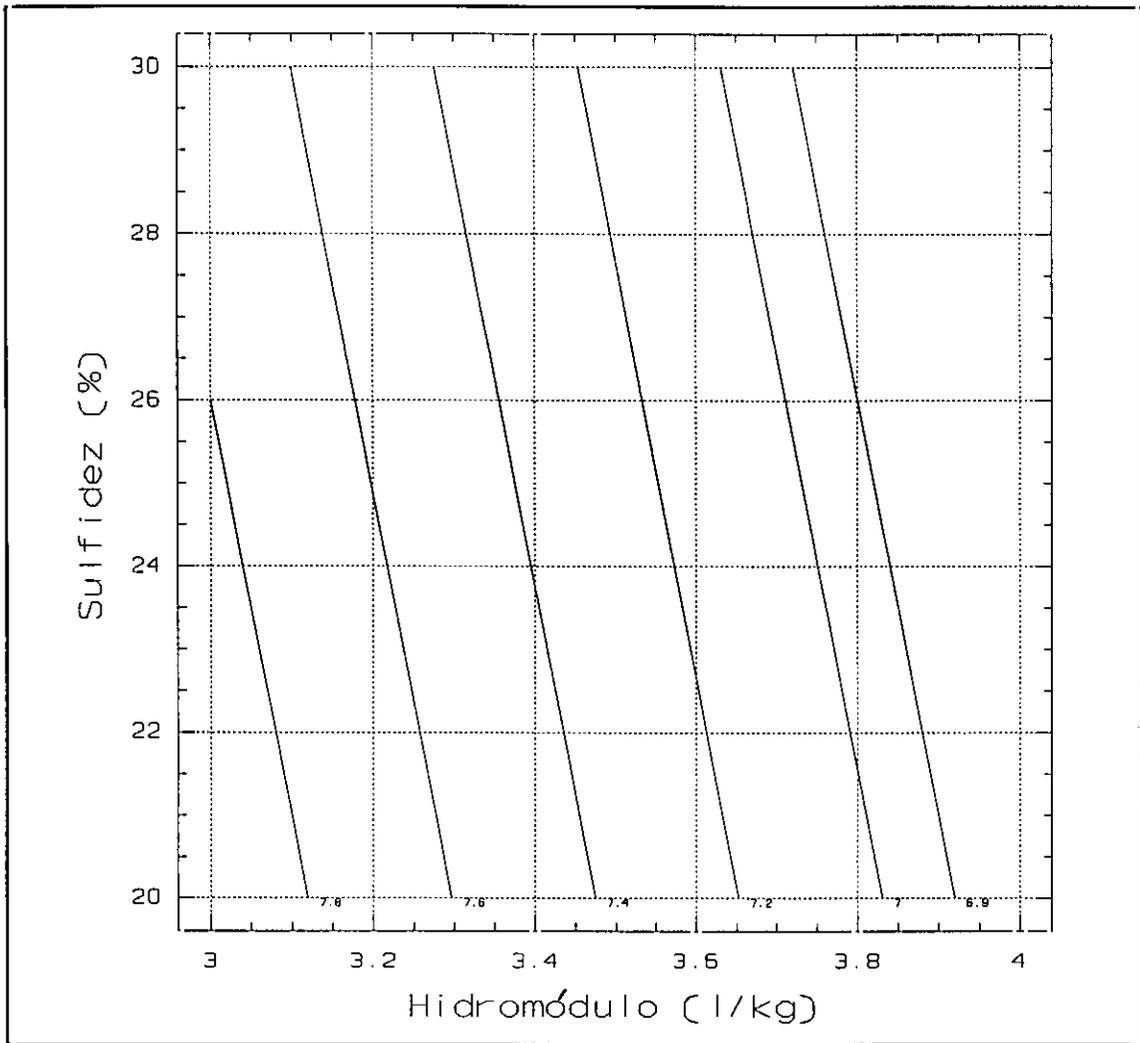


Figura IV.22.- Variación de $\log K'_{eq}$ con la sulfidez y el hidromódulo para un álcali activo del 16% y una temperatura de 135°C con el sulfato como producto de oxidación del hidrógeno sulfuro.

IV.2.- REDUCCION DE ANTRAQUINONA MEDIANTE LEJIAS BLANCAS DEL PROCESO AL SULFATO

Los estudios realizados hasta el momento señalan la viabilidad termodinámica, de la reducción de la antraquinona utilizando como agente reductor el hidrógeno sulfuro sódico presente en las lejías blancas del método Kraft. El siguiente objetivo de la investigación consiste en establecer el grado de conversión alcanzado en la transformación de la quinona a su correspondiente dianión en condiciones análogas a las existentes en los digestores de las fábricas Kraft. Aunque el estudio de la influencia de las variables sobre el proceso de reducción de antraquinona se ha referido a la concentración de producto obtenido, su equivalencia en términos de conversión de antraquinona permite establecer la viabilidad técnica de la reacción estudiada.

Por otra parte, el análisis de la influencia de las variables ensayadas sobre la reducción de antraquinona permitirá comprobar la validez de las expresiones deducidas para su constante termodinámica de equilibrio, objetivo del punto anterior.

El estudio de la reacción se ha llevado a cabo a través de la variación de la concentración de las especies activas (sulfuro e hidróxido sódico, expresados como sulfidez, álcali activo e hidromódulo), de la concentración inicial de antraquinona y de la temperatura. Se incluye, asimismo, el procedimiento experimental seguido, la metodología analítica utilizada y los reactivos empleados durante el conjunto de la experimentación.

IV.2.1.- Instalación Experimental

En este epígrafe se describe la instalación experimental, tomando como referencia el diagrama de flujo de la figura *IV.23*.

IV.2.1.1.- Reactor a Presión.

La reducción de antraquinona se ha llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable 316 (Autoclave Engineers, modelo Zipperclave), que permite trabajar hasta una presión de 150 bar,

R1.- REACTOR

R2.- DEPOSITO AUXILIAR

V.- CONTROL DE VELOCIDAD

P.- CONTROL DE PRESION

C.- CONTROL DE TEMPERATURA

Q.- CAMBIADOR DE CALOR

D.- VALVULA

A.- VALVULA ANTIRETORNO

E.- ELECTROVALVULA

F.- FILTRO

M.- MOTOR

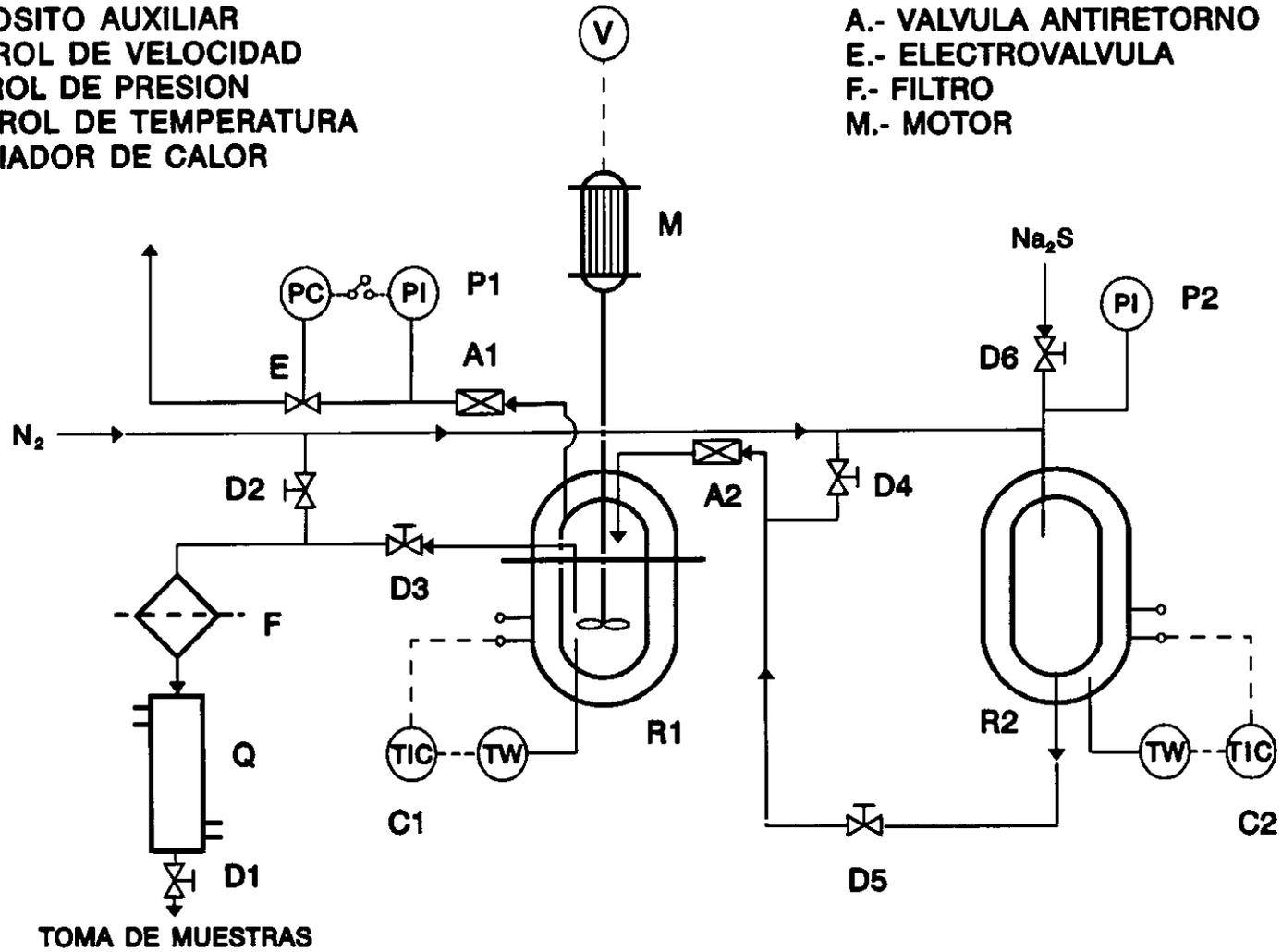


Figura IV.23.- Instalación experimental.

de 1 l de capacidad, dotado de un sistema de agitación tipo turbina, alineado con el eje del motor eléctrico de 1/3 CV. El grado de agitación se regula mediante el correspondiente variador de velocidad, Autoclave Engineers modelo MSC-1, que incorpora el consiguiente tacómetro. Además el equipo está provisto de un sistema de calefacción constituido por dos resistencias eléctricas, ajustadas a la pared externa de reactor, con una potencia de 600 W cada una de ellas.

En la tapa del reactor se encuentran situadas cinco bocas que cumplen las siguientes funciones:

- **Medida de la temperatura de reacción.** Se lleva a cabo mediante un termopar del tipo K, cromel-alumen, el cual se aloja en una vaina de acero inoxidable. Este envía la señal a un controlador PID (Jumo modelo 97570) dotado de indicador, que es el encargado de regular la temperatura de reacción.
- **Alimentación de reactante.** A través de esta segunda boca se alimenta, por sobrepresión, la disolución de sulfuro sódico procedente del depósito auxiliar.
- **Entrada de gases.** Por esta boca se introduce el nitrógeno procedente de una bala, con el fin de purgar el aire del sistema y, así, crear una atmósfera inerte (necesaria para evitar la oxidación tanto de reactivos como de productos) a la presión de operación.
- **Salida de gases.** En esta línea se intercala una válvula solenoide conectada a un manómetro, donde se fija la presión de descarga (presión de consigna). El sistema permite controlar la presión del reactor durante las fases de calefacción y alimentación por sobrepresión del resto de reactivos procedentes del depósito auxiliar, una vez se alcanza la temperatura deseada. Superadas ambas fases, el sistema pasa a actuar como un presostato de seguridad.
- **Sistema de toma de muestra.** Se compone de una válvula de aguja, situada en línea, que regula esta salida, un filtro de acero sinterizado, y un intercambiador de calor de tubos concéntricos refrigerado por agua de la red. Este sistema permite crear una diferencia de presión, entre el interior del reactor y el exterior, que posibilita la extracción, filtración y refrigeración de la muestra.

IV.2.1.2.- Depósito Auxiliar.

Se trata de un depósito cilíndrico de 1 l de capacidad, en acero inoxidable 316, dotado de una camisa externa de calefacción eléctrica de 1000 W, regulada por un controlador PID (Jumo modelo D-95640) que recibe la señal de un termopar (de características similares al del reactor) situado, esta vez, sobre la superficie externa del depósito.

Este equipo se utiliza para calentar la disolución de sulfuro sódico hasta una temperatura preestablecida. En el interior del equipo reina una ligera sobrepresión respecto a la del reactor, que permite la alimentación de la disolución, actuando sobre la válvula de paso existente entre ambos recipientes.

IV.2.2.- Procedimiento Operativo.

Una vez fijados los niveles de operación de las variables experimentales, se preparan 300 ml de una disolución de sulfuro sódico (de la que se toma una parte alícuota para su análisis) que se introduce en el depósito auxiliar. A continuación, se crea una atmósfera inerte en el interior de este recipiente, mediante el arrastre del aire presente con una corriente de nitrógeno. De este modo se evita la oxidación del sulfuro y, en su momento, la del dianión del 9,10-dihidroxiantraceno. Por último, se calienta hasta la temperatura de operación.

El siguiente paso consiste en la alimentación al reactor de la antraquinona y la disolución de hidróxido sódico, de la que previamente se toma una parte alícuota para analizar. Al igual que en el caso anterior, la suspensión resultante se calienta hasta la temperatura de operación, teniendo la precaución de inertizar (para evitar la oxidación de los reactivos y productos de la reacción) y presurizar el reactor con nitrógeno, hasta el nivel de operación deseado. La presión de trabajo debe ser suficiente para evitar, en todo momento, que tengan lugar vaporizaciones. En las tablas del vapor de agua se puede observar que para la temperatura máxima de operación, 160°C, la presión de vapor de equilibrio es de 6 kg·cm⁻². En el presente trabajo, para evitar el mencionado efecto, se optó por una presión de operación de 8 kg·cm⁻², .

Dada la peculiaridad de la disposición del termopar correspondiente a la indicación de temperatura del depósito auxiliar, situado entre la pared externa del mismo y la camisa de calefacción, se han de tener en cuenta los efectos inerciales debidos al material del depósito. Así, para mantener la presión en un valor determinado, se ha de establecer, previamente, su relación con la temperatura mediante el consiguiente calibrado. Por contra, la presión en el reactor se mantiene constante por medio de la válvula solenoide ya señalada. Esto tiene por objetivo lograr una diferencia de presiones entre la existente en el reactor, que es la de operación, y la del depósito auxiliar, algo superior.

Una vez alcanzada la temperatura de operación en ambos sistemas, se abre la válvula que une los equipos y la disolución de sulfuro pasa al reactor por sobrepresión, lo que constituye el origen de tiempos de reacción. Seguidamente, se toman muestras a intervalos regulares de tiempo. En todos los ensayos, transcurridos 20 minutos se estabiliza el valor de la conversión alcanzada, lo que indica que la reacción ha tenido lugar en su máxima extensión para las condiciones establecidas.

VI.2.3.- Métodos Equipos y Condiciones de Análisis.

IV.2.3.1.- Método Propuesto para el Análisis de la Antraquinona Reducida.

Todas las técnicas de análisis descritas en el epígrafe III.1.7, se centran en la extracción y posterior determinación de la antraquinona presente en las lejías negras, pasta y/o papel. Sin embargo, no se formula técnica o procedimiento alguno para el análisis y determinación cuantitativa de antraquinona en las lejías blancas.

El producto de reacción, la sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno ($AQNa_2$), se oxida con facilidad, en presencia de aire, a antraquinona (epígrafe II.2.1). Esta oxidación supone un gran inconveniente para realizar un estudio cuantitativo, pues no permite diferenciar entre la antraquinona que no sufre reducción alguna y la procedente de la posterior reoxidación de su forma reducida. Aprovechando que la antraquinona es extremadamente insoluble en agua, y mediante una filtración adecuada se puede separar la antraquinona reducida o soluble ($AQNa_2$), quedando la primera, insoluble, retenida en el filtro. Posteriormente, el filtrado (constituido por

AQNa₂, NaOH y NaHS) se oxida con peróxido de hidrógeno; la antraquinona resultante se extrae mediante un disolvente para, en una etapa final, analizarse por HPLC. En la figura IV.24 se recoge un esquema de los pasos seguidos en la preparación de la muestra objeto de análisis por HPLC.

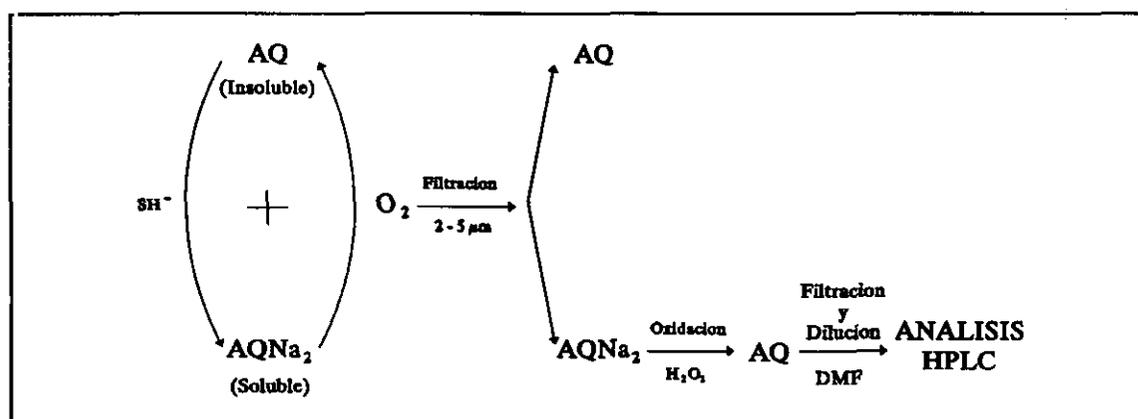


Figura IV.24.- Ciclo AQ/AQH₂ en el análisis de muestras

El procedimiento comienza con la extracción de la muestra, seguidamente se filtra en caliente mediante un filtro de acero sinterizado, con un tamaño de poro nominal de 2 a 5 μm; de esta manera se tiene la seguridad de que la composición del filtrado es representativa del producto de reacción. Dicho filtrado se enfría posteriormente mediante un intercambiador de calor de tubos concéntricos refrigerado por agua, en línea con el filtro anterior, y se recoge en una probeta para medir el volumen de muestra (sobre 10 ml). La refrigeración de la muestra, si bien puede dar lugar al desplazamiento del equilibrio hacia la formación de antraquinona, como previamente ya se ha filtrado, el sólido que pudiera obtenerse se valora como antrahidroquinona equivalente. La refrigeración es en cualquier caso necesaria para evitar la evaporación súbita (flash) de la muestra.

La muestra, una vez fría, se oxida con 10 ml de peróxido de hidrógeno al 10% en peso. De esta manera:

- La especie AQ²⁻ se reoxida a antraquinona de una manera rápida y cuantitativa, precipitando como tal.
- El hidrogenosulfuro pasa a sulfato, evitándose de este modo reacciones secundarias.

La antraquinona precipitada se separa por filtración a vacío a través de un filtro de nitrocelulosa, con un diámetro de poro nominal de $0.1 \mu\text{m}$. Seguidamente se disuelve el conjunto filtro-antraquinona en 50 ml de DMF. El análisis de la fase acuosa o filtrado, no indica cantidad alguna de antraquinona, lo que asegura una alta eficacia de separación. La fase orgánica, DMF con antraquinona en disolución, queda así apta para su análisis por HPLC.

Aunque el método se ha desarrollado con vistas a su aplicación en las lejías blancas en su entrada al digestor, no se descarta su utilidad, más o menos modificado, en el análisis de las lejías negras o de las blancas en otro punto de la instalación, tal como se muestra en su esquema global recogido en la figura IV.25.

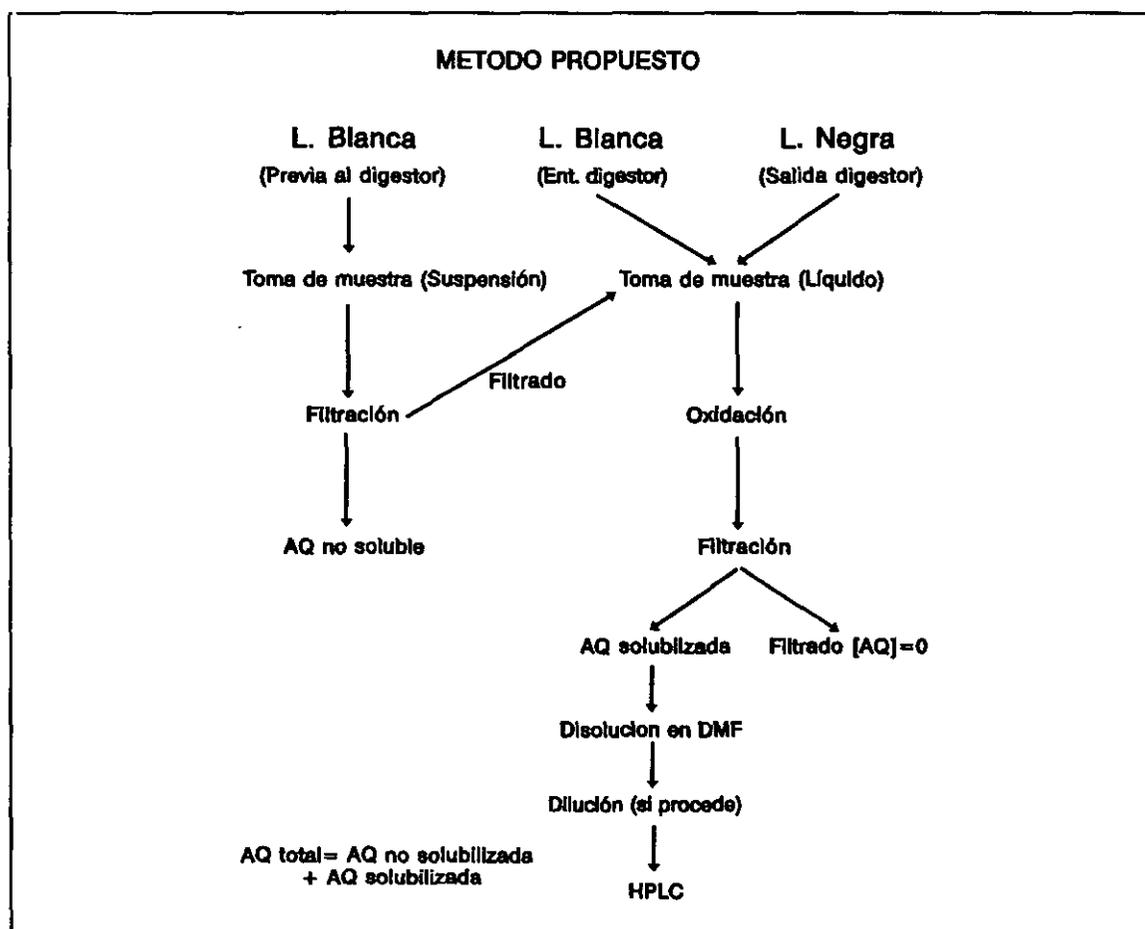


Figura IV.25.- Esquema del método de análisis de la antraquinona presente en las lejías del método Kraft-antraquinona.

Equipo y condiciones de análisis.

En la presente investigación se ha utilizado un HPLC PERKIN-ELMER, series 2, que consta de los siguientes elementos:

Módulo de bombas. Compuesto por dos bombas alternantes, provisto de control de flujo móvil y con posibilidad de trabajar en régimen isocrático o en gradiente de concentración.

Horno LC-100. Permite seleccionar el nivel de temperaturas y mantener la columna en condiciones isoterma durante el transcurso del análisis.

Sistema de introducción de muestra. La incorporación de la muestra a la fase móvil se realiza por inyección con microjeringa a través de un inyector de alta presión RHEODYNE, modelo 7105.

Sistema de detección. Está compuesto por un espectrofotómetro UV-Visible de flujo continuo y un módulo de autocontrol, modelo LC-75, que mide la absorbancia de los compuestos presentes en la muestra y que permite la detección de espectros de absorción en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 200 y 800 nm.

Sistema de integración y registro. La integración de las áreas del pico cromatográfico y la determinación de las concentraciones de los componentes separados de la muestra se llevó a cabo mediante un integrador VARIAN modelo 4290.

Condiciones de análisis:

- . Tipo de separación: Cromatografía de reparto en fase reversa.
- . Columna: SPHERISORB de fase enlazada de octadecilsililo de 10 μm de tamaño de partícula. Dimensiones: 25 x 0,46 cm.
- . Fase móvil: Metanol-Agua.
- . Concentración de eluyente: 82 % metanol/metanol+agua.
- . Caudal de la fase móvil: 1,5 ml/min.
- . Temperatura: 40°C.

. Longitud de onda del detector: 254 nm.

Identificación de los compuestos y selección de la longitud de onda.

Según la bibliografía, la reducción de antraquinona con Zn en medio fuertemente alcalino conduce, exclusivamente, a la formación de sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno. El compuesto se sintetizó calentando a ebullición una suspensión de antraquinona y polvo de zinc en hidróxido sódico de concentración 2 M. El producto se introdujo en cubetas selladas para evitar su oxidación por contacto con el aire, obteniéndose el espectrograma de la figura IV.25 a) comprendido en el intervalo de longitudes de onda entre 190 y 900 nm.

De forma similar se procedió con el producto de la reducción de antraquinona con la disolución de sulfuro e hidróxido sódico, para el que se obtuvo el espectro de la figura IV.25 b), en el mismo intervalo de longitud de onda. Ambos espectros se determinaron en un espectrofotómetro UV-visible de la casa Varian, modelo Cary 1. Comparando ambas figuras puede observarse la buena identidad existente entre ambos espectros que presentan los máximos de absorción para las mismas longitudes de onda.

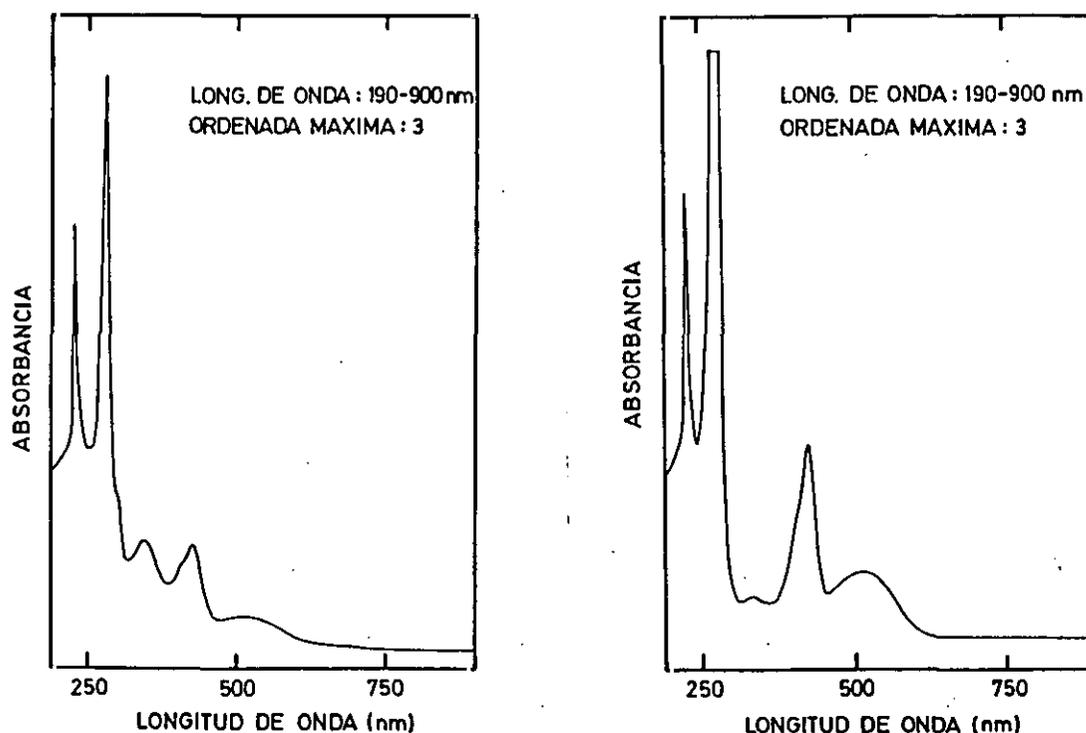


Figura IV.25.- Representación del espectro UV-visible de las muestras:

a) 9,10- Dihidroxiantraceno. b) Producto de reducción de antraquinona con sulfuro sódico.

Asimismo, el producto de reacción del segundo caso se oxidó con aire y se analizó por HPLC. Se resolvieron dos picos cuyos tiempos de retención de 1,7 y 4,2 minutos corresponden con los tiempos característicos del disolvente utilizado, N,N-dimetilformamida, y de la antraquinona, respectivamente.

Comparando las figuras IV.25 a) y b) se deduce que en la reducción de antraquinona con sulfuro sódico en medio alcalino se obtiene, como único producto de la reacción, la sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno, confirmando de este modo los resultados obtenidos en el estudio termodinámico (epígrafe IV.1).

Selección de disolventes

El disolvente a utilizar en la extracción de la antraquinona de la muestra se seleccionó atendiendo a los siguientes criterios:

- Transparente a la radiación UV, o en su defecto, que produzca una señal cromatográfica que no interfiera con la de la antraquinona.

- Gran capacidad de disolución de la antraquinona. Para reducir la cantidad de disolvente necesario en cada extracción y posibilitar también la determinación de concentraciones de antraquinona mínimas.

Conforme a los requisitos antes señalados, se seleccionaron los siguientes disolventes:

- a) N,N-Dimetilformamida (DMF).
- b) Cloroformo.
- c) Tetracloruro de carbono.
- d) Benceno.

Salvo la DMF, como el resto de disolventes estudiados no son miscibles con el agua, el procedimiento de recuperación de la antraquinona presente en la muestra a analizar se basaría en un proceso de extracción líquido-líquido.

En el caso del benceno y tetracloruro de carbono son necesarias numerosas extracciones para recuperar la antraquinona y los resultados no son del todo satisfactorios. El cloroformo presenta, en algunos casos, una emulsión H₂O/CHCl₃ que impide la completa recuperación de la antraquinona, si bien el número de extracciones se reduce considerablemente.

Con respecto a la DMF, al ser miscible con el agua, no es necesario procedimiento de extracción alguno; es suficiente con filtrar la muestra y solubilizar la antraquinona retenida junto con el filtro, para evitar pérdidas de sólido durante su manipulación experimental. Además, la DMF, si bien no es transparente a la longitud de onda de detección, 254 nm, no presenta interferencias con el resto de componentes, eluyéndose, pues, en un tiempo diferente la antraquinona, el disolvente y la nitrocelulosa procedente de la digestión del filtro.

Calibrado.

La recta de calibrado del análisis por HPLC se obtiene representando los diferentes valores de las áreas de los picos frente a sus correspondientes valores de concentración conocida (Tabla IV.20). Es decir, se ha utilizado el método de calibración de *patrón externo*.

TABLA IV.20.- Recta de calibrado. Patrón externo.

AQ (g·l ⁻¹)	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
Area	1714588	361264	182061	32441	16853	5261

Como se puede observar, los resultados, en el intervalo de concentraciones ensayado, se ajustan a una recta de ordenada en el origen igual a cero, tal como cabía esperar.

$$C_{AQ \text{ en DMF}} (\text{g l}^{-1}) = 2,9 \cdot 10^{-7} * \text{Area} \quad r^2 = 0,9998 \quad [\text{IV.35}]$$

Las tablas IV.20 a) y b) recogen los resultados obtenidos en los análisis de disoluciones de DMF y lejías blancas con diferentes concentraciones de antraquinona. Los resultados ponen de manifiesto la viabilidad del método analítico propuesto para la determinación de la antraquinona.

*TABLA IV.21.- Análisis de la antraquinona presente en
a) Disoluciones de DMF*

AQ añadida en DMF ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	AQ medida en DMF ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
0,001	0,001
0,005	0,005
0,01	0,01
0,02	0,021
0,05	0,055
0,1	0,125
0,2	0,264

b) Lejías blancas

AQ añadida en lejía ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	AQ recuperada (%)
0,1	96
0,2	99
0,3	99
0,4	97
0,5	89

IV.2.3.2.- Análisis de Sulfuro e Hidróxido Sódico.

El análisis de los reactivos de las lejías blancas se ha realizado mediante una valoración ácido-base, utilizando fenolftaleína como indicador.

El procedimiento utilizado ha sido el siguiente:

1.- Se toman 10 ml de la disolución a analizar y se diluyen hasta 100 ml con agua destilada.

2.- Se añaden 25 ml de BaCl_2 (al 25%) y el indicador, valorando con ácido clorhídrico 0,5 N la disolución resultante, hasta que se produzca el viraje, que tiene lugar a un pH de 9,3, anotando el volumen de ácido empleado (V_A). La adición de cloruro de bario tiene por objeto retener el carbonato presente, de forma que no interfiera en la valoración del hidróxido y sulfuro sódico.

3.- Se añaden 5 ml de disolución de formaldehído al 25% (estabilizada en metanol) y, sin rellenar la bureta, se valora nuevamente hasta el segundo viraje, que también se produce a un pH de 9,3, anotando nuevamente el volumen de ácido consumido (V_B). La adición de formaldehído origina la formación de un complejo con el sulfuro, dejando libre el hidróxido sódico equivalente, de manera que el segundo punto de viraje corresponde al álcali activo.

Mediante un sencillo cálculo se pueden relacionar los volúmenes de ácido clorhídrico consumidos con las respectivas concentraciones de hidróxido y sulfuro sódico en las lejías. Seguidamente, se muestran las expresiones resultantes, desarrolladas en el Apéndice F.

$$C_{\text{NaOH}} (\text{mol l}^{-1}) = (2V_A - V_B) \cdot N \cdot 3,1 \cdot 2 \cdot \frac{1}{62} \quad [\text{IV.36}]$$

$$C_{\text{Na}_2\text{S}} (\text{mol l}^{-1}) = 2(V_B - V_A) \cdot N \cdot 3,1 \cdot \frac{1}{62} \quad [\text{IV.37}]$$

IV.2.3.3.- Materiales Empleados.

En la Tabla IV.22 se detallan los diferentes reactivos empleados en los experimentos de reducción de antraquinona y en el análisis de las muestras obtenidas, así como su calidad y grado de pureza y marca.

TABLA IV.22.- Reactivos empleados en la experimentación.

COMPUESTO	MARCA	CALIDAD	PUREZA MINIMA
Hidróxido sódico	Panreac	Para análisis	97 %
Sulfuro sódico	Panreac	Puro	95 %
Agua oxigenada	Panreac	Purísimo	33 % p/v
Antraquinona	Bayer	Purísimo	99,5 %
Formaldehído	Panreac	Q. Puro	35-40 % p/v
Acido clorhídrico	Panreac	Q. Puro	35 %
Cloruro de bario	Panreac	Purísimo	99 %
Fenolftaleína	Probus	Q. Puro	---
Dimetilformamida	Panreac	Purísimo	99 %
Metanol	Panreac	Para HPLC	99,8 %

IV.2.4.- Ejemplo de Reacción

De los experimentos realizados en el presente trabajo de investigación (epígrafe IV.2.5.2), se toma como ejemplo el número 19. Se trata del tercer punto central del diseño factorial, cuyas condiciones de experimentación son los siguientes:

- $C_{\text{NaOH}} = 1,2 \text{ M.}$
- $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,2 \text{ M.}$
- Temperatura = 150°C.
- $C_{\text{AQ}} = 0,23 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}.$
- $\omega = 1200 \text{ r.p.m.}$

Los datos que se recogen en la tabla IV.23 corresponden a los tiempos de reacción, volúmenes de muestra recogidos y áreas cromatográficas del experimento en cuestión.

Tabla IV.23.- Datos del experimento n° 19.

t_R (min)	V_M (ml)	Area (ua)
0	0	0
0,83	9,4	22777
5	11	73841
10	13	128088
15	13	149861
20	14	161264

Conocidas las áreas y utilizando la recta de calibrado (ecuación [IV.35], se calculan las concentraciones de antraquinona en DMF. Teniendo en cuenta los volúmenes de muestra y disolvente utilizado:

$$C_{AQ} (g t^{-1}) = C_{AQ \text{ en DMF}} (g t^{-1}) \cdot \frac{V_{DMF}}{V_M} \quad [IV.38]$$

Por último, teniendo en cuenta la relación entre los pesos moleculares:

$$C_{AQ^{2-}} (g t^{-1}) = C_{AQ} (g t^{-1}) \frac{M_{AQ^{2-}}}{M_{AQ}} \quad [IV.39]$$

Aplicando las ecuaciones [IV.38-39] a los datos de la tabla IV.XXIII, se obtienen los valores de concentración del dianión de la antrahidroquinona en la muestra, así como las conversiones, recogidos en la tabla IV.24.

Según se aprecia en la tabla IV.24 y en la figura IV.26, se produce un incremento de la concentración del dianión de la antrahidroquinona con el tiempo, hasta alcanzar un valor estable, lo que sucede transcurridos unos 15 minutos aproximadamente. A partir de un cierto momento, la concentración del dianión del 9,10-dihydroxiantraceno permanece constante, tomándose este valor como resultado del experimento.

Tabla IV.24.- Antraquinona solubilizada a un determinado tiempo.

t (min)	AQ ²⁻ (g·l ⁻¹)	X _{AQ} (%)
0	0	0
0,83	0,035	15,3
5	0,095	41,6
10	0,138	60,3
15	0,163	71
20	0,169	73,7

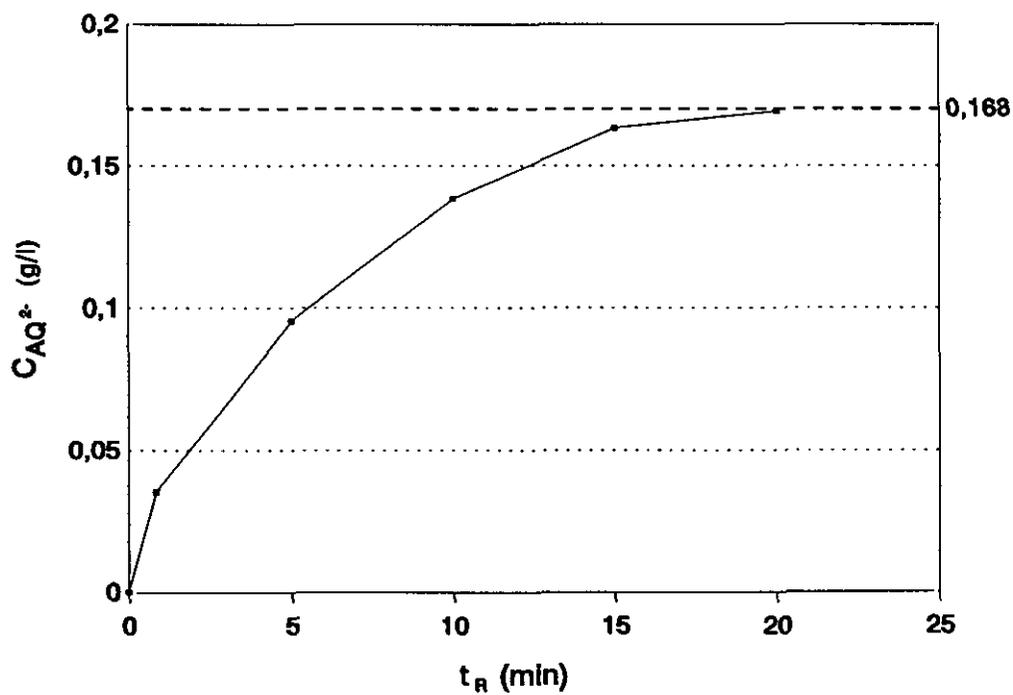


Figura IV.26.- Variación de la concentración de AQ₂ en las leñas blancas con el tiempo (Experimento n° 19).

IV.2.5.- Estructura y Planteamiento Experimental

Las leñas blancas de cocción utilizadas en el proceso al sulfato-antraquinona están constituidas por:

- Hidróxido sódico.
- Hidrogenosulfuro sódico.
- Antraquinona.

El álcali activo, la sulfidez y el hidromódulo son formas de indicar la concentración de especies activas en las leñas del proceso al sulfato. La tabla IV.25 recoge los valores más utilizados para estos parámetros en los procesos de cocción al sulfato. Además de estas existen otras variables importantes que intervienen en el proceso, cuales son:

- *Temperatura de cocción (T)*. Esta variable fija la presión de trabajo durante la digestión en un determinado valor, posibilitando la presencia de líquido en el interior del reactor en todo momento. El intervalo de operación está entre 140 y 160°C.
- *Concentración de antraquinona (C_{AQ})*: Es la existente en las leñas de cocción, medida en gramos/litro. Por termino medio se utiliza una proporción de un 0,5 % en peso sobre madera seca que, para un hidromódulo de $3,5 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, corresponde a una concentración de $0,23 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Tabla IV.25.- Parámetros característicos y condiciones de operación en los procesos alcalinos al sulfato o Kraft.

	S (%)	AA (%)	H ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)	C_{AQ} ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	T (°C)
MAXIMO	30	20	4	0,33	160
CENTRAL	25	16	3,5	0,23	150
MINIMO	20	12	3	0,13	140

IV.2.5.1.- Ensayos Previos: Determinación de la Velocidad de Agitación.

Para establecer la velocidad de agitación más adecuada se han llevado a cabo una serie de experimentos variándose únicamente la referida velocidad de agitación y la temperatura. Las condiciones para el resto de las variables fueron:

- $C_{\text{NaOH}} = 1,1 \text{ M.}$
- $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,2 \text{ M.}$
- $C_{\text{AQ}} = 0,13 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}.$

Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla IV.26. Como se puede apreciar, la velocidad de agitación afecta a la conversión de antraquinona. Así, para todas las temperaturas estudiadas existe un máximo que se sitúa sobre las 1200 r.p.m.

Tabla IV.26.- Concentración de antraquinona reducida resultante de los experimentos realizados a distintas velocidades de agitación y temperaturas.

	T = 120°C	T = 140°C	T = 160°C
ω (r.p.m.)	Conversión* (%)	Conversión* (%)	Conversión* (%)
900	---	---	61
1100	63	66	68
1200	65	69	73
1300	58	61	65
1400	---	---	60

* Corresponde a la conversión máxima alcanzada. En todos los casos el tiempo de reacción necesario fue inferior a 20 min.

Por encima de 1200 r.p.m., la conversión desciende bruscamente debido probablemente a la formación de espumas en tal cantidad que retienen en su seno grandes cantidades de antraquinona, impidiendo que ésta se ponga en contacto con la lejía reductora. Es decir, se dan una serie de limitaciones técnicas, propias del diseño del reactor utilizado. Dichas limitaciones

impiden confirmar experimentalmente la etapa controlante del proceso a esa velocidad de agitación, de ahí que para ello se haya de acudir a la aplicación y verificación de un modelo cinético apropiado al caso, cuestión que se aborda más adelante (epígrafe IV.3.2.2).

Por otro lado, para valores inferiores a 900 r.p.m., el efecto de la difusión en la película que rodea a la partícula, tanto de productos como de reactantes, juega un papel determinante, pasando a ejercer el control de la velocidad del proceso global.

IV.2.5.2.- Diseño de Experimentos.

Diseño utilizado. A partir de las definiciones de Sulfidez, Alkali activo e Hidromódulo se pueden obtener las concentraciones, en unidades de moles por litro, de los distintos agentes activos presentes en las lejías blancas (la deducción de las respectivas formulas se encuentra desarrollada en el Apéndice A):

$$C_{Na_2S} \text{ (mol l}^{-1}\text{)} = \frac{S \text{ AA}}{620 \text{ H}} \quad [IV.40]$$

$$C_{NaOH} \text{ (mol l}^{-1}\text{)} = \frac{2 (100-S) \text{ AA}}{62 \text{ H } 10} \quad [IV.41]$$

Aplicando las ecuaciones [IV.40] y [IV.41] y los datos de las condiciones de operación existentes en una fabrica de pasta por el método al sulfato (Tabla IV.26), se pueden obtener los niveles máximos y mínimos de las variables utilizadas en la presente investigación, (Tabla IV.27). Al tratarse de cuatro variables, el diseño factorial completo es de $2^4=16$ experimentos. A estos se han de añadir los cuatro puntos centrales, resultando un total de 20 experimentos, que se recogen en la Tabla IV.28.

Tabla IV.27.- Niveles de los factores utilizados en el diseño 2⁴ para el estudio de la reducción de antraquinona por las lejías blancas.

	C _{NaOH} (M)	C _{Na2S} (M)	T (°C)	C _{AQ} (g·l ⁻¹)
MAXIMO	1,7	0,3	160	0,33
CENTRAL	1,2	0,2	150	0,23
MINIMO	0,7	0,1	140	0,13

IV.2.6.- Resultados experimentales

Los resultados que se producen durante la experimentación están recogidos con detalle en la Tabla IV.29 y en el apéndice D. Esta relaciona las condiciones del experimento con la máxima concentración del dianión de la antrahidroquinona o, si se quiere, con la máxima conversión de antraquinona alcanzada.

Aunque la variable de interés es la conversión de antraquinona, se ha preferido fijar como variable dependiente del estudio, la concentración final del dianión de la antrahidroquinona, relacionada a su vez con aquella. Esta decisión se ha tomado debido a que al estar relacionada la conversión de antraquinona con una de las variables independientes (concentración inicial de antraquinona), los efectos de las variables y sus interacciones, resultantes del análisis estadístico, se ven afectados por dicha relación. El análisis de los resultados se plantea a través de una ecuación que permita calcular la concentración del dianión del 9,10-dihidroxiantraceno en función de las variables que intervienen en el proceso (concentración de sulfuro e hidróxido sódico, temperatura y concentración inicial de antraquinona). A continuación se estudia el peso específico de cada una de ellas sobre el proceso de solubilización de la antraquinona y su consiguiente interpretación.

Al igual que en estudios precedentes, como herramienta se ha utilizado un software informático (Statgraphics V.5.0), tanto en la realización del propio diseño, como en el tratamiento y representación de los resultados obtenidos.

Tabla IV.28.- Diseño factorial completo para las cuatro variables que influyen en la solubilización de la antraquinona.

Número de exp.	C_{NaOH} (M)	$C_{\text{Na}_2\text{S}}$ (M)	T (°C)	C_{AQ} (g·l ⁻¹)
1	0,7	0,1	140	0,13
2	1,7	0,1	140	0,13
3	0,7	0,3	140	0,13
4	1,7	0,3	140	0,13
5	0,7	0,1	160	0,13
6	1,7	0,1	160	0,13
7	0,7	0,3	160	0,13
8	1,7	0,3	160	0,13
9	0,7	0,1	140	0,33
10	1,7	0,1	140	0,33
11	0,7	0,3	140	0,33
12	1,7	0,3	140	0,33
13	0,7	0,1	160	0,33
14	1,7	0,1	160	0,33
15	0,7	0,3	160	0,33
16	1,7	0,3	160	0,33
17	1,2	0,2	150	0,23
18	1,2	0,2	150	0,23
19	1,2	0,2	150	0,23
20	1,2	0,2	150	0,23

Tabla IV.29.- Resultado del diseño de experimentos la experimentos, objeto del presente trabajo de investigación.

Número de exp.	C_{NaOH} (M)	$C_{\text{Na}_2\text{S}}$ (M)	T (°C)	C_{AQ} (g·l ⁻¹)	$C_{\text{AQ}^{2-}}$ (g·l ⁻¹)	X_{AQ} (%)
1	0,7	0,1	140	0,13	0,065	50,5
2	1,7	0,1	140	0,13	0,085	65,4
3	0,7	0,3	140	0,13	0,092	71,3
4	1,7	0,3	140	0,13	0,106	81,6
5	0,7	0,1	160	0,13	0,085	65,7
6	1,7	0,1	160	0,13	0,095	73,3
7	0,7	0,3	160	0,13	0,103	79,6
8	1,7	0,3	160	0,13	0,109	83,9
9	0,7	0,1	140	0,33	0,179	54,2
10	1,7	0,1	140	0,33	0,195	59,2
11	0,7	0,3	140	0,33	0,265	80,3
12	1,7	0,3	140	0,33	0,281	85,2
13	0,7	0,1	160	0,33	0,182	55,3
14	1,7	0,1	160	0,33	0,247	74,9
15	0,7	0,3	160	0,33	0,259	78,6
16	1,7	0,3	160	0,33	0,263	79,9
17	1,2	0,2	150	0,23	0,163	70,9
18	1,2	0,2	150	0,23	0,155	67,4
19	1,2	0,2	150	0,23	0,168	73
20	1,2	0,2	150	0,23	0,161	70

IV.2.7.- Análisis Estadístico de Resultados

En primer lugar se realiza el cálculo de la curvatura para determinar si los efectos estimados se pueden ajustar a un modelo lineal, pues en caso contrario es necesario la elaboración de un diseño que tenga en consideración los puntos estrella. Para dicho estudio se definen los siguientes términos:

- Media de las respuestas obtenidas en los n_c puntos centrales, y_c
- Media de las respuestas obtenidas en los n_f puntos factoriales restantes, y_f

Si la diferencia $y_f - y_c$ es pequeña, los puntos centrales se sitúan en un plano que pasa por todos los puntos factoriales (o cerca de él) y, por tanto, no existe curvatura. Esta se determina a partir de su correspondiente suma de cuadrados:

$$SS_{Curvatura} = \frac{n_f n_c (y_f - y_c)^2}{n_f + n_c} \quad [IV.42]$$

Esta cantidad se compara con el cuadrado medio del error para probar la curvatura. Si los puntos factoriales del diseño no están replicados, como es el caso, se pueden utilizar los n_c puntos centrales para estimar el error cuadrático medio, con $n_c - 1$ grados de libertad.

$$MS_E = \frac{SS_E}{n_c - 1} \quad [IV.43]$$

donde SS_E viene dado por la siguiente ecuación:

$$SS_E = \frac{\text{Puntos centrales} \sum_{i=1}^{n_c} (y_i - y_c)^2}{n_f + n_c} \quad [IV.44]$$

Los resultados obtenidos para determinar la curvatura se recogen en el análisis de varianza de la Tabla IV.30.

Tabla IV.30.- Estimación del efecto de la curvatura y determinación de la linealidad de los efectos. Tabla de análisis de varianza.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	Significación (%)
Curvatura	$9,9 \times 10^{-6}$	1	$9,9 \times 10^{-6}$	0,34	60,58
Error Puro	$86,8 \times 10^{-6}$	3	$86,8 \times 10^{-6}$	---	---

Así, para una significación del 5 % con uno y tres grados de libertad, el valor de la distribución F es de 10,3, muy superior al obtenido experimentalmente (0,34). Esto indica que la curvatura en los efectos es debida al azar y, por lo tanto, se puede concluir que el modelo lineal ajustará perfectamente los datos experimentales.

A continuación se estiman los efectos sin considerar la curvatura, según se ha relatado en apartados anteriores, cuyos resultados se recogen en la tabla IV.31. En este caso, el intervalo de confianza para los efectos viene dado por las siguientes ecuaciones:

$$SE_{Efecto} = \sqrt{\frac{1}{n_c} \frac{1}{2^{K-2}} MS_E} \quad [IV.45]$$

$$Intervalo\ de\ confianza = \pm 2 SE_{efecto} \quad [IV.46]$$

La tabla IV.31 permite identificar aquellos efectos y/o interacciones que tienen más influencia sobre los resultados y, de manera análoga, los que no se deben considerar, pues su valor se confunde con el ruido (error experimental).

El valor estimado para un elevado porcentaje de efectos se sitúa muy próximo a los límites del intervalo de confianza. Para determinar que efectos (tanto principales como interacciones) es necesario despreciar, se recurre al análisis de varianza (Tabla IV.32).

Tabla IV.31.- Estimación de los efectos en el diseño 2⁴.

Efecto	Valor estimado
Media	0,163 ± 0,001
A:NaOH	0,019 ± 0,003
B:Na ₂ S	0,043 ± 0,003
C:Temp	0,009 ± 0,003
D:AQ	0,141 ± 0,003
AB	-0,009 ± 0,003
AC	0,002 ± 0,003
AD	0,007 ± 0,003
BC	-0,012 ± 0,003
BD	0,023 ± 0,003
CD	-0,001 ± 0,003
ABC	-0,007 ± 0,003
ABD	-0,006 ± 0,003
ACD	-0,007 ± 0,003
BCD	-0,008 ± 0,003
ABCD	-0,008 ± 0,003

Según la tabla IV.32, son significativos todos los efectos principales de la temperatura, así como los debidos a las concentraciones de sulfuro e hidróxido sódico y antraquinona inicial, debido a que la función F toma en todos los casos un valor superior a 10,13, correspondiente a un nivel de significación del 5%, con uno y tres grados de libertad. De igual modo existen interacciones significativas, que son aquellas que cumplen la condición:

$$F_{0,05, 1, 3} = 10,3 < F_{\text{Interacción}}$$

$$\text{AB: } F = 10,93$$

$$\text{BC: } F = 19,30$$

$$\text{BD: } F = 74,21$$

Tabla IV.32.- Análisis de la varianza.

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	Significación (%)
A:NaOH	0,0014	1	0,0014	48,44	0,61
B:Na ₂ S	0,0074	1	0,0074	257,11	0,05
C:Temp	0,0003	1	0,0003	12,45	3,87
D:AQ	0,0798	1	0,0798	2760,36	<0,001
AB	0,0003	1	0,0003	10,93	4,55
AC	0,00002	1	0,00002	0,79	44,87
AD	0,0002	1	0,0002	6,14	8,94
BC	0,0005	1	0,0005	19,30	21,9
BD	0,0021	1	0,0021	74,21	0,33
CD	0,00001	1	0,00001	0,32	61,86
ABC	0,0002	1	0,0002	7,40	7,26
ABD	0,0002	1	0,0002	5,56	9,97
ACD	0,0002	1	0,0002	6,19	8,87
BCD	0,0002	1	0,0002	8,23	6,41
ABCD	0,0002	1	0,0002	8,23	6,41
Error	0,00008	3	0,00002	---	---
Total	0,0933	19	---	---	---

La tabla de análisis de la varianza indica que los valores estimados para los efectos A, B, C, D, AB, BC, y BD resultan de un cambio en la respuesta producida al modificar las condiciones experimentales (cambiar de nivel en los factores) y no a un proceso al azar. Por ejemplo, para el efecto de la concentración de sulfuro sódico se obtiene $F=257$ con un nivel de significación o probabilidad del 0,05%. Esto indica que en el cambio originado en la cantidad de especie dianiónica obtenida, tiene un 99,95% de probabilidades que sea como consecuencia de modificar el nivel en dicho factor y un 0,05% al azar o error experimental.

Para aclarar este concepto se puede recurrir al gráfico de probabilidad normal (figura IV.27). Si se supone que los valores estimados de los efectos principales e interacciones se producen únicamente como resultado de la variaciones aleatorias (normales) alrededor de una media fija, es decir al azar, y que los cambios de nivel de las variables no tienen ningún efecto real sobre la concentración de antraquinona reducida, entonces los 15 efectos (efectos principales e interacciones), que representan quince contrastes entre pares de medias que contienen ocho observaciones cada una, serían aproximadamente normales y estarían distribuidos alrededor del cero. Al representar en escala probabilística normal producirán, pues, una línea recta como es el caso. Por contra, aquellos efectos producto de una variación en la respuesta como consecuencia de una modificación en los niveles de los factores no se ajustarán a la línea.

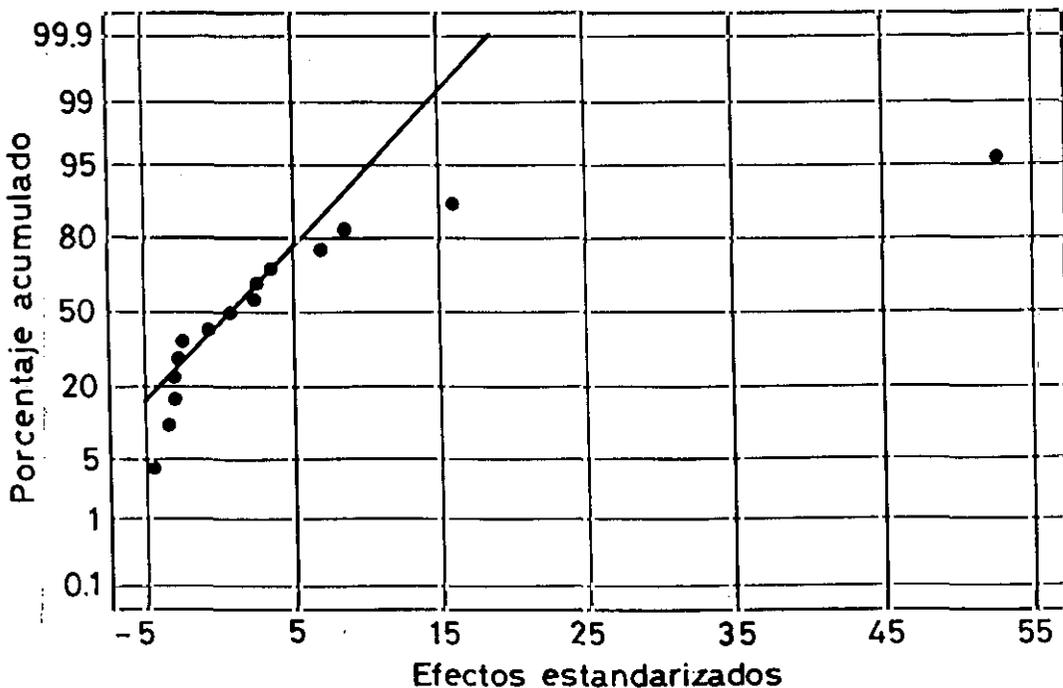


Figura IV.27.- Gráfico normalizado de los efectos.

Por último, en el gráfico de Pareto (figura IV.28) se representan los efectos ordenados de mayor a menor (en valor absoluto) frente a su valor normalizado. En dicho gráfico aparece una línea que representa qué interacciones son debidas al ruido o error experimental. Como se puede observar, todas las interacciones de tres y de cuatro variables son despreciables, así como las AB, AC y AD.

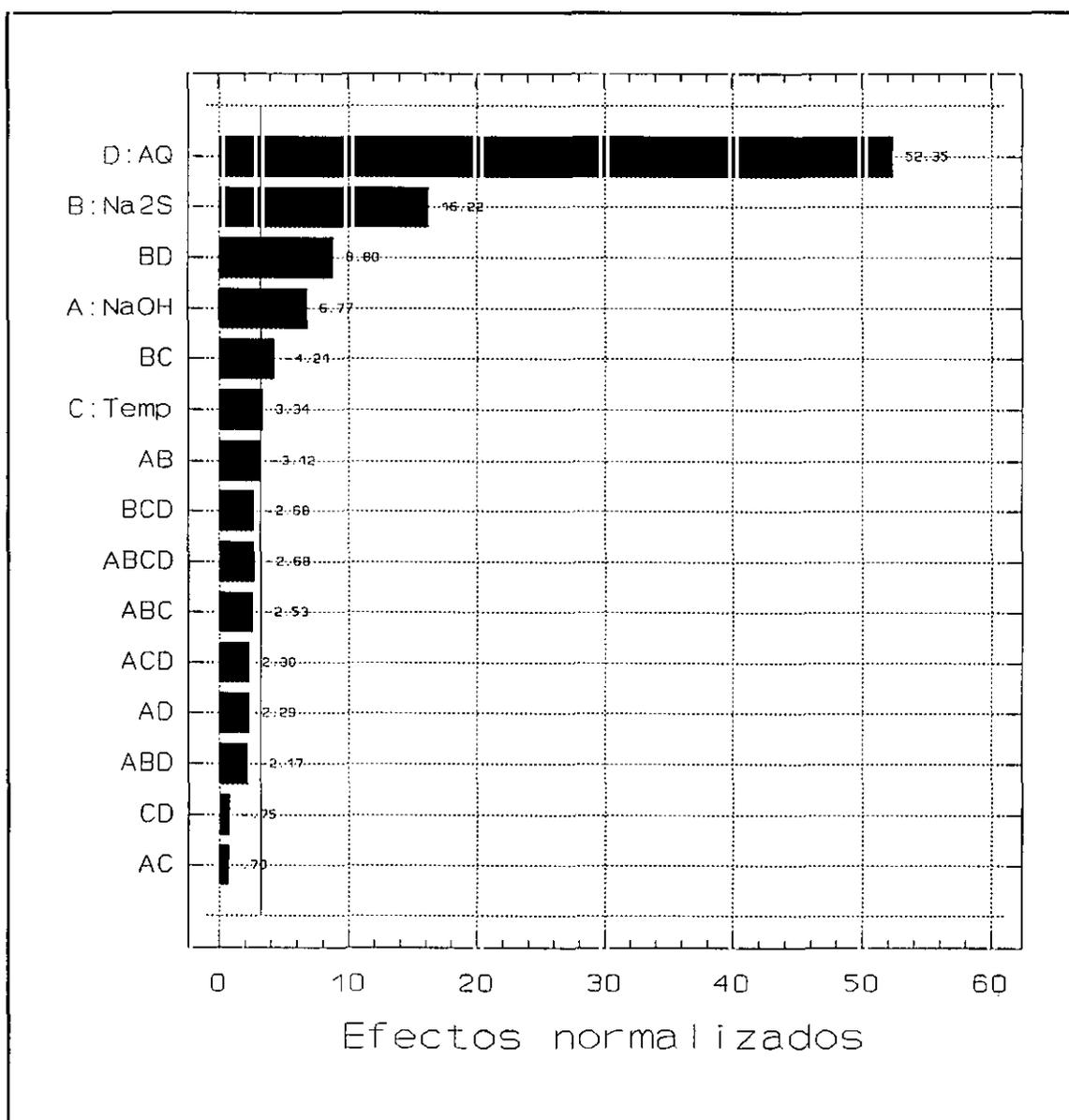


Figura IV.28.- Diagrama de Pareto para los efectos estudiados

IV.2.8.- Correlación Propuesta para el Cálculo de la Máxima Conversión de Antraquinona Alcanzada

El análisis de varianza ha puesto de manifiesto la dependencia del rendimiento de la reducción de la antraquinona por las lejías blancas respecto a los cuatro factores principales y a algunas interacciones de segundo orden (A:NaOH, B:Na₂S, C:Temperatura, D:C_{AQ}, y las interacciones AB, BC y BD). Por esta razón, los datos experimentales se ajustan a un modelo lineal múltiple, obteniéndose la ecuación [IV.47] que representa el proceso de reducción analizado.

$$\begin{aligned}
 C_{AQ^{2-}} \text{ (g l}^{-1}\text{)} = & - 0,281 + (0,0036 C_{NaOH}) + (0,941 C_{Na_2S}) + (0,002 Temp) \\
 & + (0,457 C_{AQ}) - (0,089 C_{NaOH} C_{Na_2S}) - (0,006 C_{Na_2S}) \\
 & + (1,158 C_{Na_2S} C_{AQ})
 \end{aligned}
 \tag{IV.47}$$

que expresada en función de la conversión de antraquinona resulta:

$$\begin{aligned}
 X_{AQ} \text{ (\%)} = & 47,5 + (115,8 C_{Na_2S}) + [-28,1 + (0,941 C_{NaOH}) + (94,1 C_{Na_2S}) \\
 & + (2 Temp) + (8,9 C_{NaOH} C_{Na_2S}) + (6 C_{Na_2S})] (1/C_{AQ})
 \end{aligned}
 \tag{IV.48}$$

donde las variables toman los siguientes valores:

- C_{NaOH} de 0,7 a 1,7 M.
- C_{Na₂S} de 0,1 a 0,3 M.
- Temperatura de 140 a 160°C.
- C_{AQ} de 0,13 a 0,33 g.l⁻¹.

La bondad del modelo se estudia mediante la figura IV.29. Esta representa los valores experimentales de concentración del dianión de la antraquinona frente a los valores calculados. En este gráfico aparece, además, una línea recta diagonal que representa el error cero, es decir, valores experimentales iguales a los calculados mediante la ecuación [IV.47]. Como la mayoría de los puntos se ajustan razonablemente a la recta, se puede afirmar que la ecuación [IV.47] representa el proceso de solubilización de la antraquinona.

El siguiente paso a realizar en las pruebas de diagnóstico es el denominado estudio de residuos. Estos se calculan como la diferencia entre el valor experimental y el calculado con la ecuación [IV.47] (Tabla IV.33).

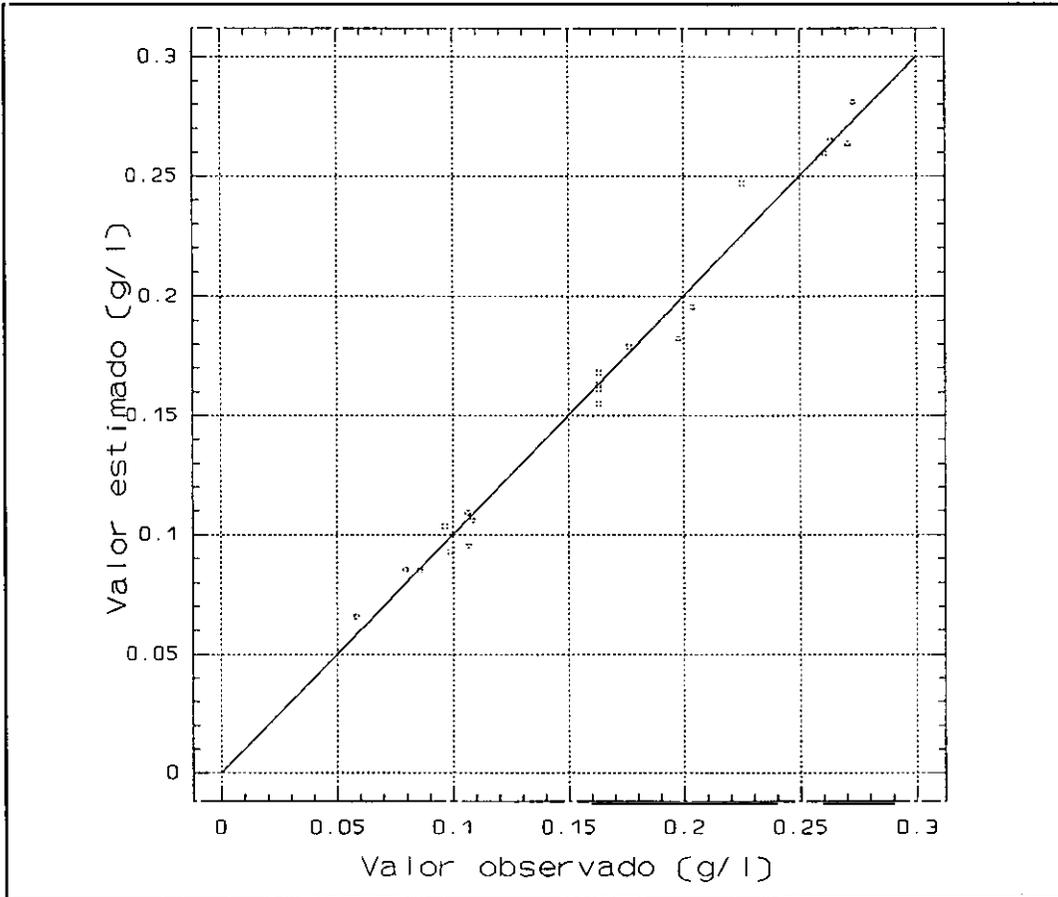


Figura IV.29.- Representación de los resultados experimentales frente a los datos predichos por la correlación.

Al igual que para los efectos, los gráficos normales de residuos proporcionan un método de diagnóstico para cualquier modelo considerado. La figura IV.30 representa los residuos sobre una escala probabilística normal, los cuales se encuentran cerca de la línea diagonal, confirmándose así que los efectos A, B, C, D, AB, BC y BD son los únicos significativos.

La Figura IV.31 muestra otros análisis complementarios de residuos. Si el modelo matemático es correcto, los residuos no deben estar relacionados con los valores de ninguna variable, es decir, no deben estar relacionados con el nivel de la propia respuesta. Este punto se

Tabla IV.33.- Cálculo de los residuos (valor observado menos calculado).

Experimento Número	C_{AQ^2} Observada ($g \cdot l^{-1}$)	C_{AQ^2} Calculada ($g \cdot l^{-1}$)	Residuo ($\times 10^3$) ($g \cdot l^{-1}$)
1	0,065	0,056	8,9
2	0,085	0,084	0,6
3	0,092	0,094	-2,2
4	0,106	0,104	1,3
5	0,085	0,077	7,5
6	0,095	0,105	-10,1
7	0,103	0,092	11,4
8	0,109	0,101	7,2
9	0,179	0,174	4,1
11	0,195	0,202	-7
11	0,265	0,259	5,6
12	0,281	0,269	11,9
13	0,182	0,196	-13,7
14	0,247	0,223	23,4
15	0,259	0,256	2,9
16	0,263	0,266	-2,7
17	0,163	0,16	2,5
18	0,155	0,16	-5,4
19	0,168	0,16	7,5
20	0,161	0,16	0,5

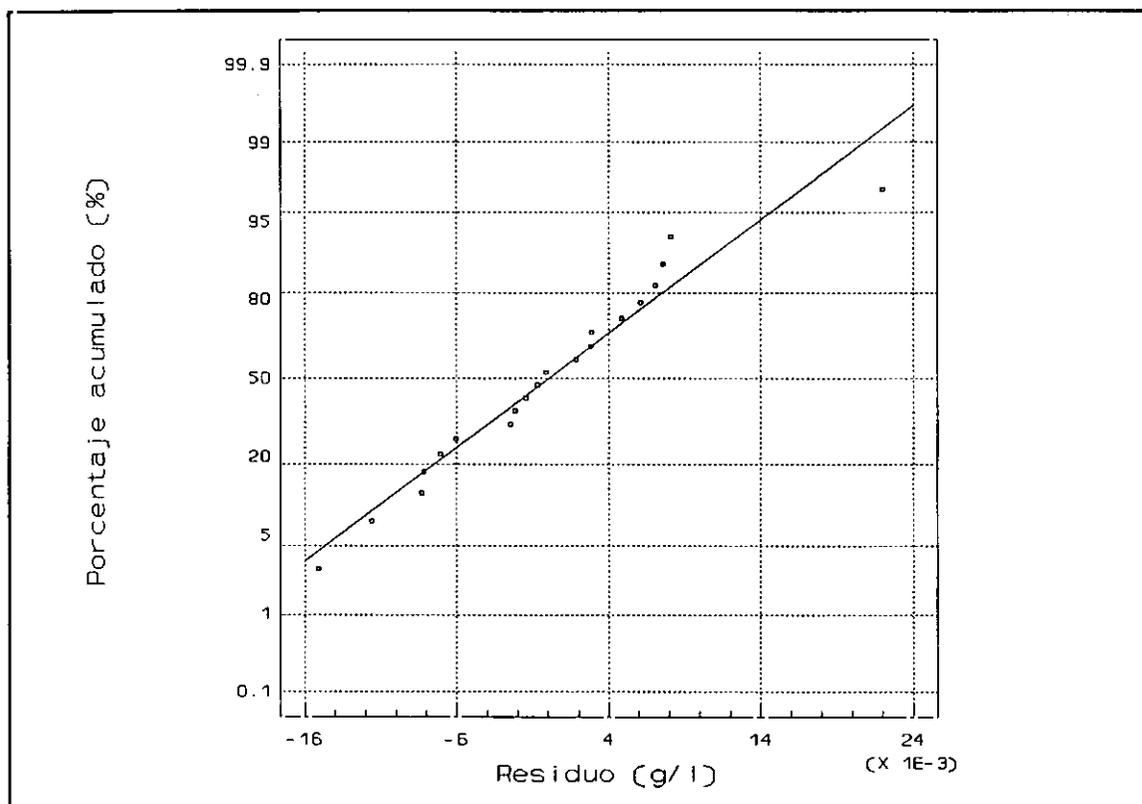


Figura IV.30.- Representación de los residuos frente a la probabilidad normal.

Algunas veces la pureza de los reactivos químicos varía con el tiempo. Otra posibilidad es que la destreza del investigador aumente a medida que progresa la experimentación. Las tendencias de este tipo se ponen de manifiesto realizando un gráfico de residuos en función del número de orden del experimento. Según se aprecia en la figura IV.31 *b* no hay base para sospechar un efecto de este tipo para los datos tratados en este trabajo.

La última prueba de diagnóstico es el estudio del análisis de la varianza para la respuesta dada por la ecuación [IV.47]. Los datos se recogen en la Tabla IV.34.

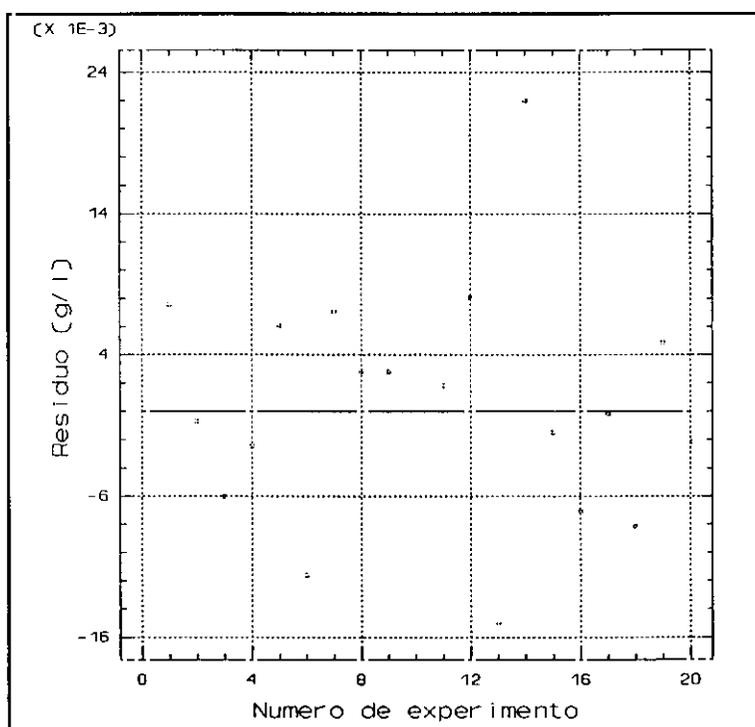
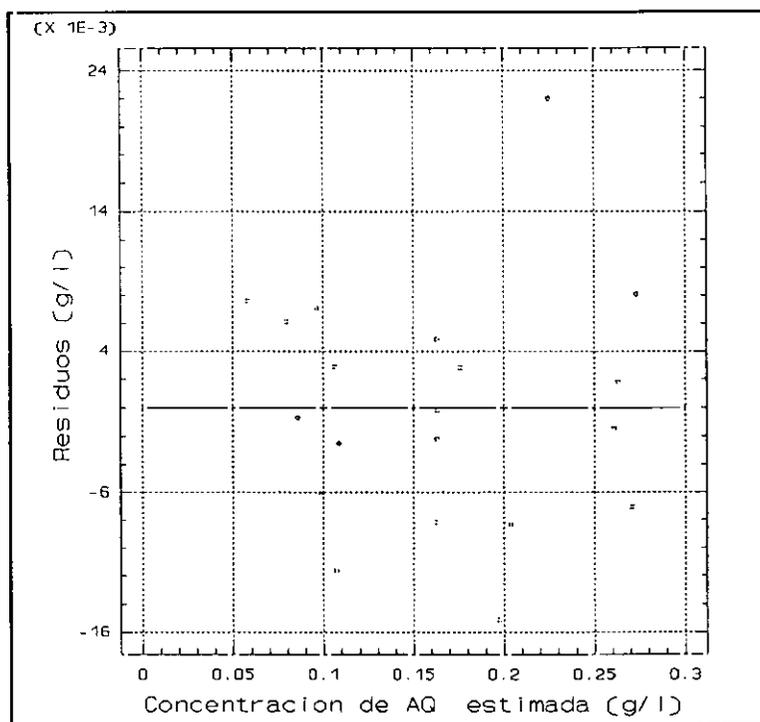


Figura IV.31.- Análisis de residuos.

- a) Representación de los valores calculados frente a los residuos.
- b) Representación del número de orden del experimento frente a los residuos.

Tabla IV.34.- Análisis de la varianza para la ecuación [IV.47].

	Cuadrado Medio	Grados de libertad	F	Significación (%)
Modelo	0,0131	7	118,147	<0,001
Error	0,0001	12	---	---

El valor de la distribución F para un valor de probabilidad de un 5%, con 7 y 12 grados de libertad, es de 2,91. Como se puede observar, este valor de F es mucho menor que el del modelo, lo que confirma que la variación producida en la respuesta calculada mediante la ecuación [IV.47] se debe exclusivamente a la modificación de los niveles de los distintos factores y no al azar. Se puede afirmar pues que dicha ecuación es representativa del fenómeno objeto de estudio.

IV.2.9.- Interpretación de Resultados

Una vez que se tiene la correlación, se estudia el peso específico de cada uno de los efectos principales sobre la respuesta.

La Figura IV.32 representa la variación de la respuesta en función de los niveles de operación de las distintas variables estudiadas. En las rectas se representa a la izquierda el nivel inferior y a la derecha el superior de cada variable. Cuanto mayor es la pendiente de la recta que une los niveles, más acusado es el efecto de la variable sobre el proceso. De este modo, se pueden clasificar los efectos por orden de importancia:

- 1º.- Concentración de antraquinona inicial (D:AQ).
- 2º.- Concentración de sulfuro sódico (B:Na₂S).
- 3º.- Concentración de hidróxido sódico (A:NaOH).
- 4º.- Temperatura (C:Temp).

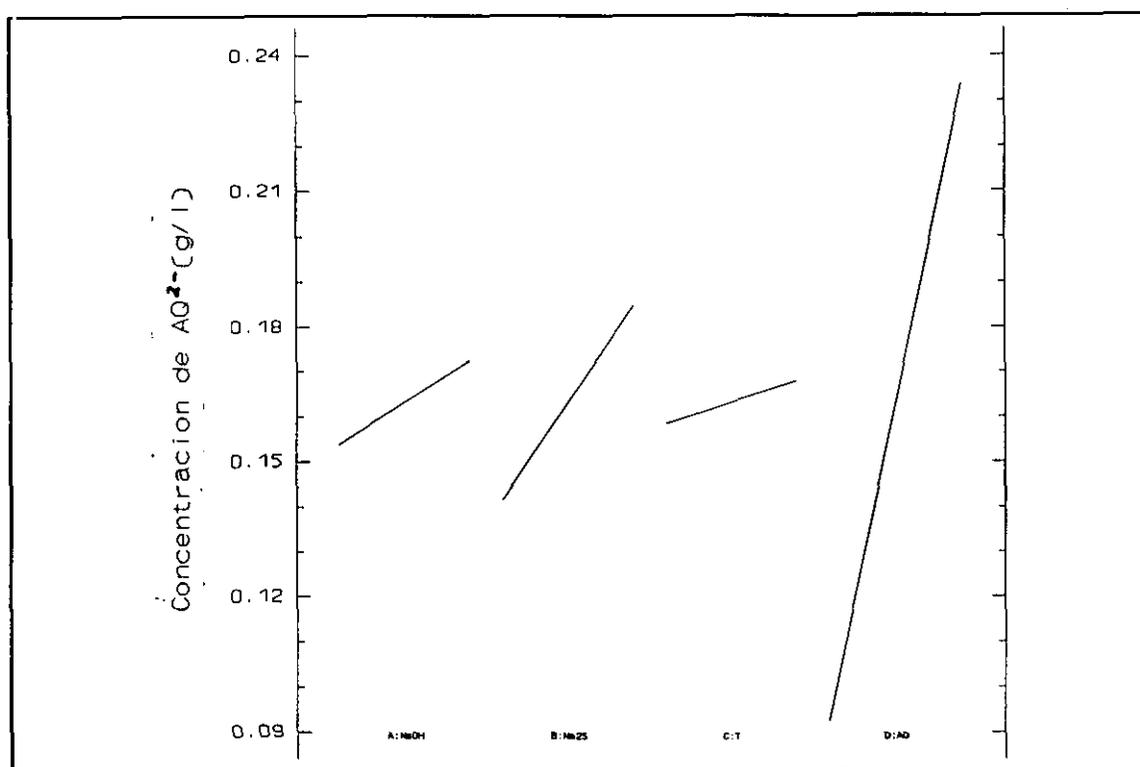


Figura IV.32.- Influencia de los efectos principales en los experimentos.

Todos los efectos son positivos, es decir, al pasar del nivel inferior al superior de cualquier variable, se produce un aumento de la respuesta, distinto en todos los casos. El más significativo corresponde a la concentración inicial de antraquinona. Un aumento de $0,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ en dicha variable supone un incremento de $0,14 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ en el valor de la respuesta, mientras que un aumento de 20°C en la temperatura supone un incremento de la concentración de antraquinona reducida de tan sólo $0,01 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Según la ecuación [IV.47] todos los factores se encuentran interaccionados y, por tanto, es más propio hablar de los efectos de los dos factores que interaccionan que de alguno de ellos en particular. En la figura IV.33 se representan los efectos estimados para las interacciones. En ésta cada interacción viene representada por dos líneas. Para dibujar cada una de éstas, se mantiene constante la segunda de las variables de la interacción en uno de los niveles, haciendo variar la primera; así, en la representación de la interacción AB, NaOH-Na₂S, se mantiene constante para la línea superior el valor de B ($C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,3 \text{ M}$) y, por tanto, de izquierda a derecha de esta línea se representará los niveles inferior y superior de la otra variable A (C_{NaOH} de $0,7$ a $1,7 \text{ M}$).

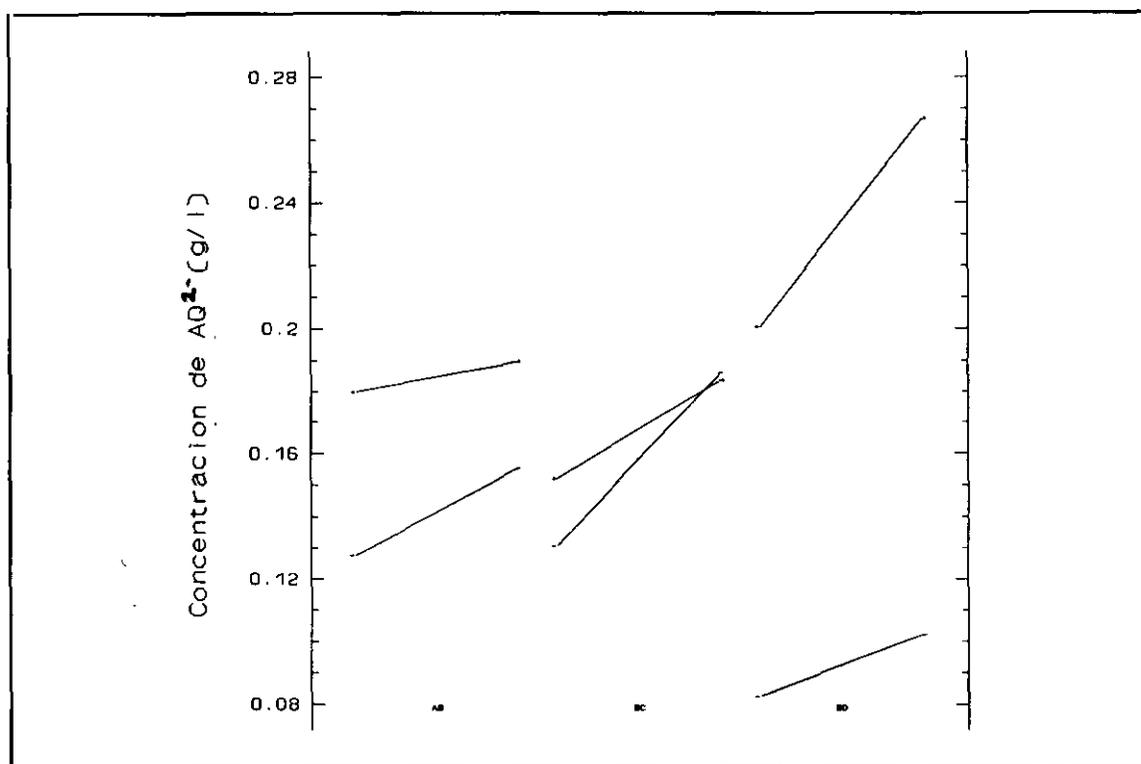


Figura IV.33.- Representación de las interacciones principales.

Según la figura IV.33 la interacción más importante es la BD, ya que para una concentración dada de sulfuro sódico, al incrementar la cantidad de antraquinona presente en el sistema, mayor es la cantidad de antraquinona reducida que se obtiene. En cuanto a la interacción AB, el caso es muy parecido al anterior, cuanto mayor es la concentración de reactivo mejor se reduce la antraquinona.

La interacción menos importante, pero más ilustrativa, es la BC (figura IV.34), pues representa un efecto cruzado. Para facilitar su análisis se ha cambiado el orden de las variables (es decir, se ha representado la interacción como CB). De esta manera, se puede apreciar que para el nivel máximo de sulfuro (0,3 M), al aumentar la temperatura de 140 a 160°C, disminuye la concentración del producto de reacción (de 0,186 a 0,182 g·l⁻¹). El comportamiento se explica debido a que a altas concentraciones de sulfuro sódico, éste se descompone con el aumento de la temperatura.

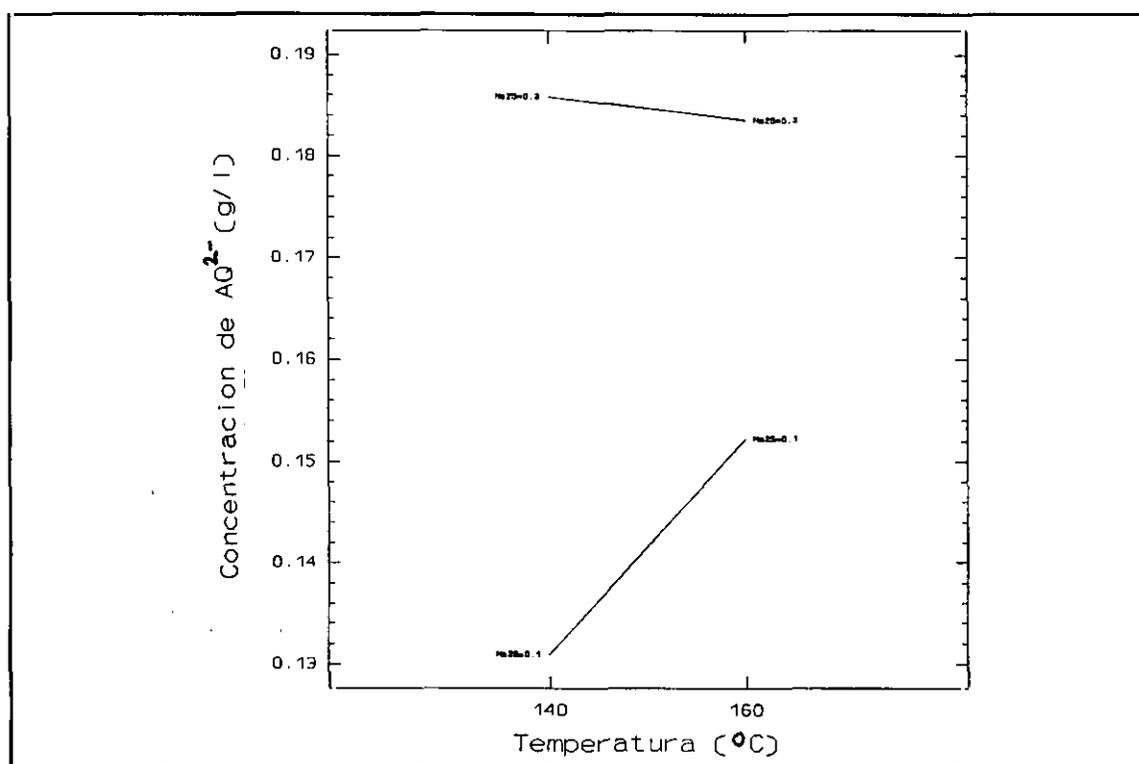


Figura IV.34.- Representación de la interacción BC (Na_2S -Temp).

IV.2.10.- Estudio de las Superficies de Respuesta.

La metodología de superficie de respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar, analizar y optimar una respuesta que se ve afectada por distintas variables.

Las superficies de respuesta se generan fijando dos de las cuatro variables y modificando el resto. Como criterio general se fijan las variables en sus valores centrales, a saber:

- $C_{\text{NaOH}} = 1,2 \text{ M}$.
- $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,2 \text{ M}$.
- Temperatura = 150°C .
- $C_{\text{AQ}} = 0,23 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Para facilitar la interpretación de los resultados se ha acudido a representaciones de contornos

IV.2.10.1.- Hidróxido Sódico - Sulfuro Sódico.

En las figuras *IV.35* y *IV.36* se representan, respectivamente, la superficie de respuesta y los contornos de la correlación experimental (ecuación [IV.47]), fijando en sus valores centrales la temperatura y la concentración inicial de antraquinona, y variando la concentración de hidróxido y sulfuro sódico.

Los resultados revelan la imposibilidad de alcanzar la conversión completa de la antraquinona a su correspondiente dianión, aunque desde el punto de vista termodinámico la reacción se encuentre muy favorecida. La máxima conversión alcanzada, próxima al 75%, se obtiene cuando las concentraciones de sulfuro e hidróxido sódico son muy elevadas. Esto pone de manifiesto, la necesidad de llevar a cabo la reducción de la quinona en presencia de un gran exceso de agentes reductores.

Como se puede apreciar en la tabla *IV.31*, un incremento en la concentración de agente reductor favorece en mayor medida el proceso de reducción de la quinona en relación a un aumento en la concentración de hidróxido sódico. Así, para una concentración de sulfuro de 0,1 M y variando la de sosa entre sus dos niveles, se puede observar que la concentración del dianión de la antrahidroquinona aumenta tan sólo de 0,13 a 0,15 g·l⁻¹. Si se fija la concentración de sosa en 0,7 M y se lleva la del sulfuro a su nivel máximo, el aumento en la concentración de antraquinona reducida es significativo, llegando a 0,18 g·l⁻¹. El incremento en la conversión es del 8,6% en el primer caso y del 21,7% en el segundo.

Un incremento conjunto de los niveles de operación de ambas variables tienen un efecto positivo sobre el proceso; es decir, se observa que la concentración del dianión del 9,10-dihidroxiantraceno aumenta.

La limitación existente en cuanto a la máxima conversión que se alcanza se debe a que el consumo de hidróxido sódico durante la reacción es tal que su concentración desciende hasta un nivel por debajo del pH mínimo necesario para que la reacción sea termodinámicamente viable

(epígrafe IV.1.2.5). A este consumo directo de reactivo se ha de añadir el debido a otras reacciones en las que está implicado el sulfuro.

Con respecto al sulfuro, en el epígrafe III.1.4.1 se puso de manifiesto su oxidación hacia una gran variedad de productos, según las condiciones de reacción: tiosulfato, azufre elemental, polisulfuros y sulfatos. Algunas de estas reacciones se ha demostrado que son catalizadas por compuestos de naturaleza quinónica (Ueno et al., 1979). Este fenómeno explicaría la limitación de la conversión de antraquinona, ya que el consumo del sulfuro en reacciones secundarias que se verían favorecidas por la propia quinona, las condiciones de temperatura y pH de la lejía.

Los resultados indican que el sistema evoluciona desde de unas condiciones iniciales muy favorables desde el punto de vista termodinámico hasta otras menos favorables, producidas por el consumo de reactivos. Así, todas las acciones encaminadas, bien a evitar reacciones secundarias, bien a aumentar la concentración de agentes activos en las lejías, afectarán de manera favorable a la concentración final de sal disódica de antrahidroquinona obtenida. De la discusión expuesta y de los resultados representados en las figuras IV.35 y IV.36 se deduce el interés de trabajar con máximas concentraciones de ambos reactivos (lejía más reductora), ya que se obtendrán mayores conversiones de antraquinona.

IV.2.10.2.- Hidróxido Sódico - Temperatura.

La figura IV.37 muestra la representación de contornos para la concentración de sosa y la temperatura. De la observación de las pendientes (que en todos los casos son mayores que la unidad, en valor absoluto) se deduce que el efecto de la concentración de hidróxido sódico es más acusado que el de la temperatura, confirmándose así los valores estimados en la tabla IV.XXXI.

Las distintas líneas de nivel que se recogen en la figura IV.37 tienen la misma pendiente y se encuentran proporcionalmente espaciadas; esto indica que al ir aumentando cualquiera de las dos variables, se produce un efecto proporcional sobre la respuesta, siendo éste algo mayor cuando se modifica el nivel de la sosa. En principio, y teniendo en consideración únicamente los condicionantes termodinámicos, es decir, el valor de la constante condicional de reducción, se podría pensar que la temperatura debería tener un efecto mayor sobre la conversión de la

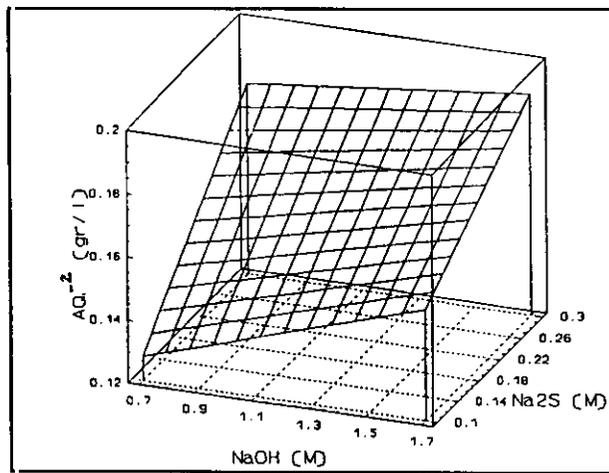


Figura IV.35.- Producción del dianión de la antrahidroquinona en función de la concentración de hidróxido y sulfuro sódico, para una temperatura de $150^{\circ}C$ y una concentración de antraquinona inicial de $0,23 g \cdot l^{-1}$.

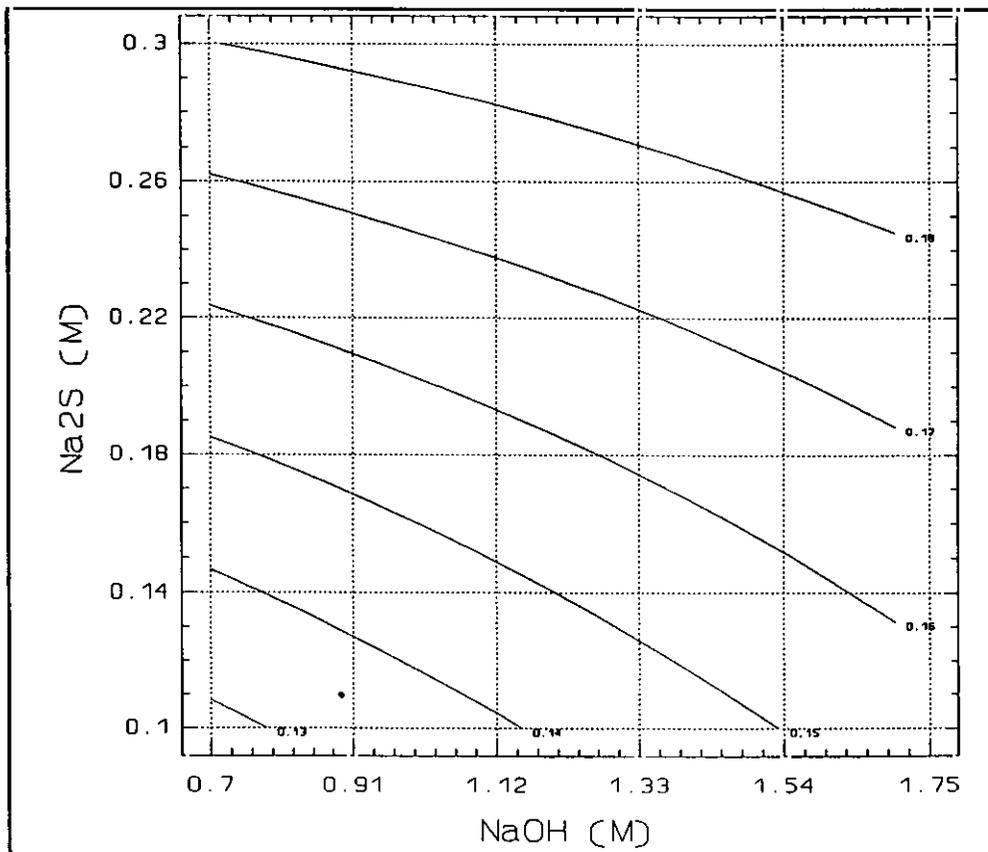


Figura IV.36.- Representación de contornos para la concentración de AQ^{2-} en función de las concentraciones de $NaOH$ y Na_2S . Temperatura = $150^{\circ}C$ y $C_{AQ} = 0,23 g \cdot l^{-1}$.

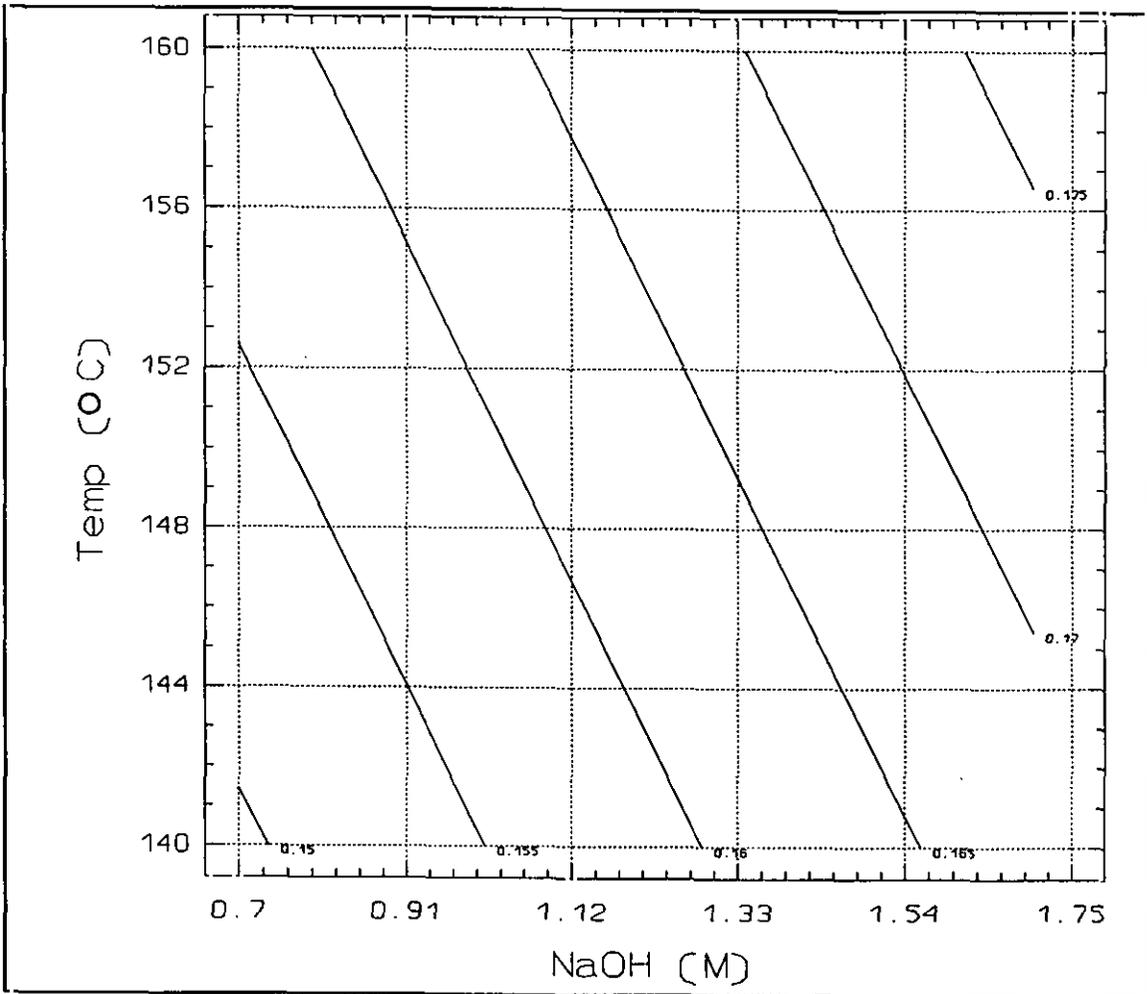


Figura IV.37.- Representación de contornos para la concentración de AQ^2 en función de la concentración de NaOH y la temperatura. $C_{Na2S}=0,2 M$ y $C_{AQ}=0,23 g \cdot l^{-1}$.

antraquinona que el reflejado por los resultados experimentales. Esto confirma la mas que probable participación de reacciones secundarias favorecidas por la temperatura y la necesidad de trabajar, en este caso, con concentraciones de hidróxido sódico muy por encima de la estequiométrica. Así, para una concentración de hidróxido sódico de 0,7 M, al aumentar la temperatura de 140 a 160°C se incrementa la concentración de antraquinona reducida de 0,15 a 0,165 g·l⁻¹. Se puede conseguir un mejora algo mayor de la conversión máxima alcanzada aumentando el valor de la concentración de sosa hasta su nivel superior dejando fija la temperatura en 140°C. Por tanto, un aumento de la temperatura para incrementar la conversión de antraquinona no está justificado; se pueden obtener los mismos resultados, o mejores, aumentando la concentración de hidróxido sódico medida más económica.

IV.2.10.3.- Hidróxido Sódico - Antraquinona.

En la figura IV.38 se puede observar que la pendiente de las curvas de nivel, espaciadas proporcionalmente, es mucho menor de la unidad, en valor absoluto, confirmándose pues el efecto positivo de ambos factores.

La gráfica pone de manifiesto un efecto mas favorable para la concentración inicial de antraquinona que el debido al hidróxido sódico. En este caso, si se fija la concentración de antraquinona inicial (en 0,21 g·l⁻¹) y se aumenta la concentración de sosa de 0,7 a 1,7 M, se produce un incremento en la concentración de antraquinona reducida: de 0,135 a 0,16 g·l⁻¹, es decir, la conversión aumenta en un 19% (del 56 al 75%).

Si se aumenta la concentración inicial de antraquinona desde 0,13 g·l⁻¹ hasta 0,33 g·l⁻¹, para una concentración fija de hidróxido (0,7 M), su conversión pasa de 65 a 68%. Estos resultados indican que la reacción se verá favorecida a pH elevados.

IV.2.10.4.- Sulfuro sódico - Temperatura.

La Figura IV.39 representa el efecto de la concentración de sulfuro sódico y la temperatura sobre la respuesta. Se observa un cambio gradual de pendiente de las líneas conforme se aumenta

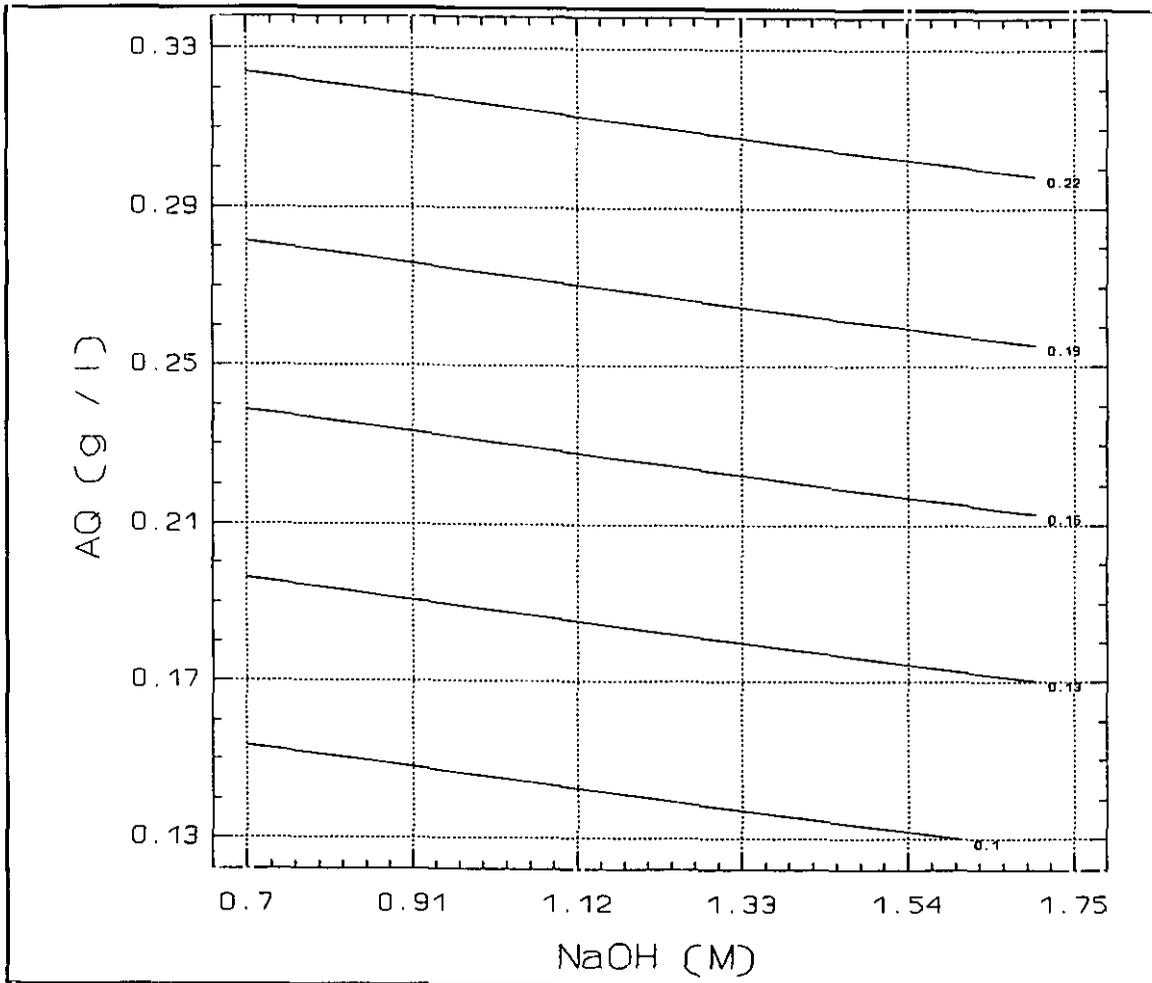


Figura IV.38.- Representación de contornos para la concentración de AQ^2 en función de las concentraciones de NaOH y AQ inicial. $C_{Na2S} = 0,2 M$ y Temperatura = $150^{\circ}C$.

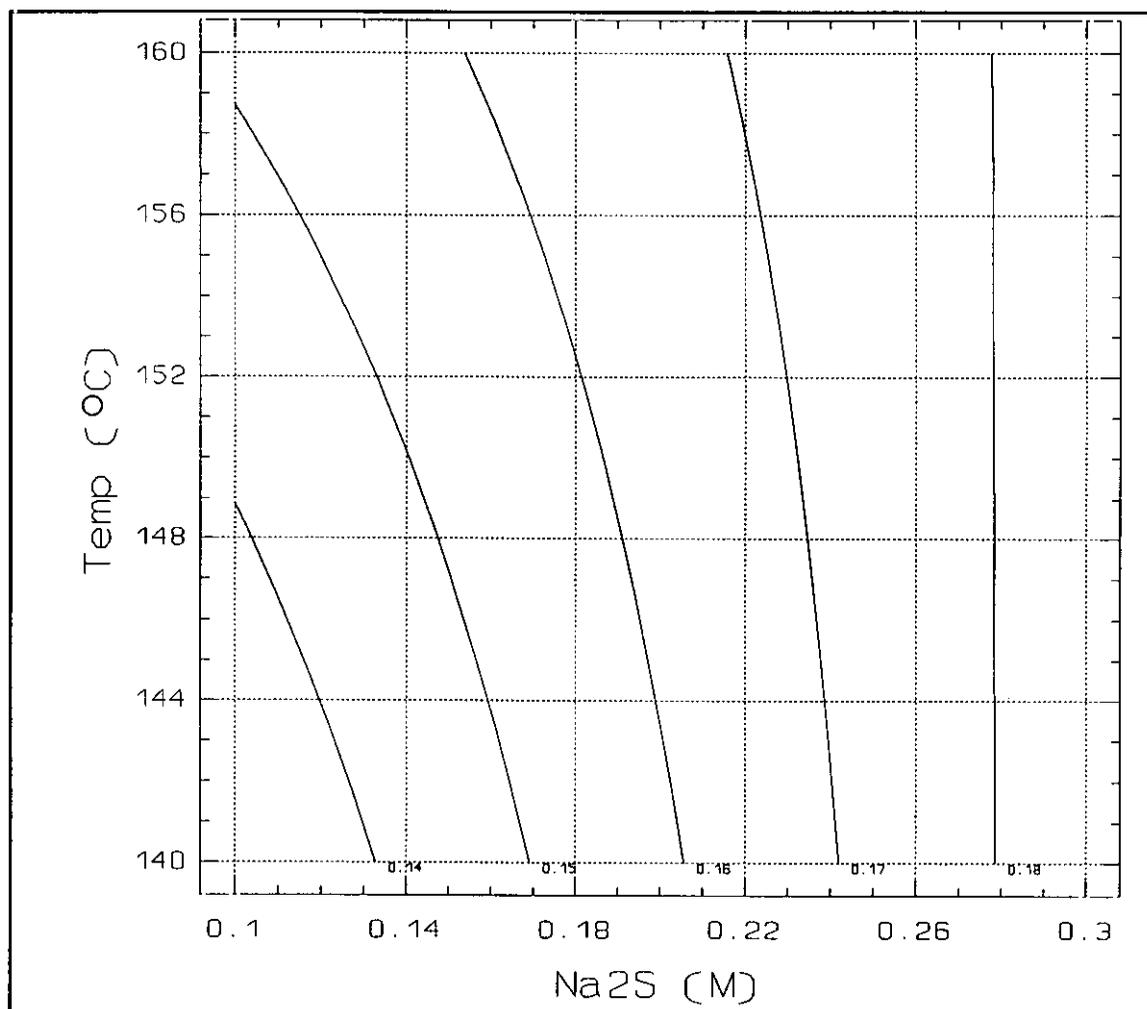


Figura IV.39.- Representación de contornos para la concentración AQ^2 en función de la concentración de Na_2S y la temperatura. $NaOH = 1,2 M$ y $AQ = 0,23 g \cdot l^{-1}$.

la concentración de sulfuro sódico, hasta alcanzar su práctica verticalidad. Un aumento de la temperatura no afecta, pues, a la conversión de antraquinona en condiciones de concentración de sulfuro muy elevadas.

El análisis individual de estas variables establece que para una temperatura dada (160°C), si se aumenta la concentración de sulfuro sódico desde su nivel inferior al superior se produce un incremento en la concentración de antraquinona reducida: de 0,15 a 0,18 g·l⁻¹. Por el contrario, si se fija el nivel de sulfuro, el efecto del aumento de la temperatura sobre la conversión es gradualmente menor.

Estos resultados en su conjunto ponen de relieve la necesidad de trabajar con concentraciones de sulfuro sódico muy por encima de las señaladas por la estequiometría de la reacción, así como que la presencia de reacciones secundarias favorecidas a altas temperaturas (> 155°C) aconsejan operar con temperaturas moderadas para evitar la oxidación del sulfuro, todo ello encaminado a favorecer la conversión de antraquinona.

IV.2.10.5.- Sulfuro Sódico - Antraquinona.

En la figura *IV.40* se representa la concentración final alcanzada de dianión de la antrahidroquinona reducida en función de la concentración inicial de aditivo y sulfuro sódico. Se observa que manteniendo un nivel inicial de quinona constante (0,25 g·l⁻¹), un aumento de la concentración de sulfuro (de 0,1 a 0,3 M) supone una mejor respuesta, que pasa de 0,158 a 0,183 g·l⁻¹.

Estos resultados señalan que para conseguir conversiones de antraquinona elevadas se debe trabajar con moderadas concentraciones antraquinona e incrementar la cantidad de agente reductor en un nivel proporcional hasta alcanzar la conversión deseada.

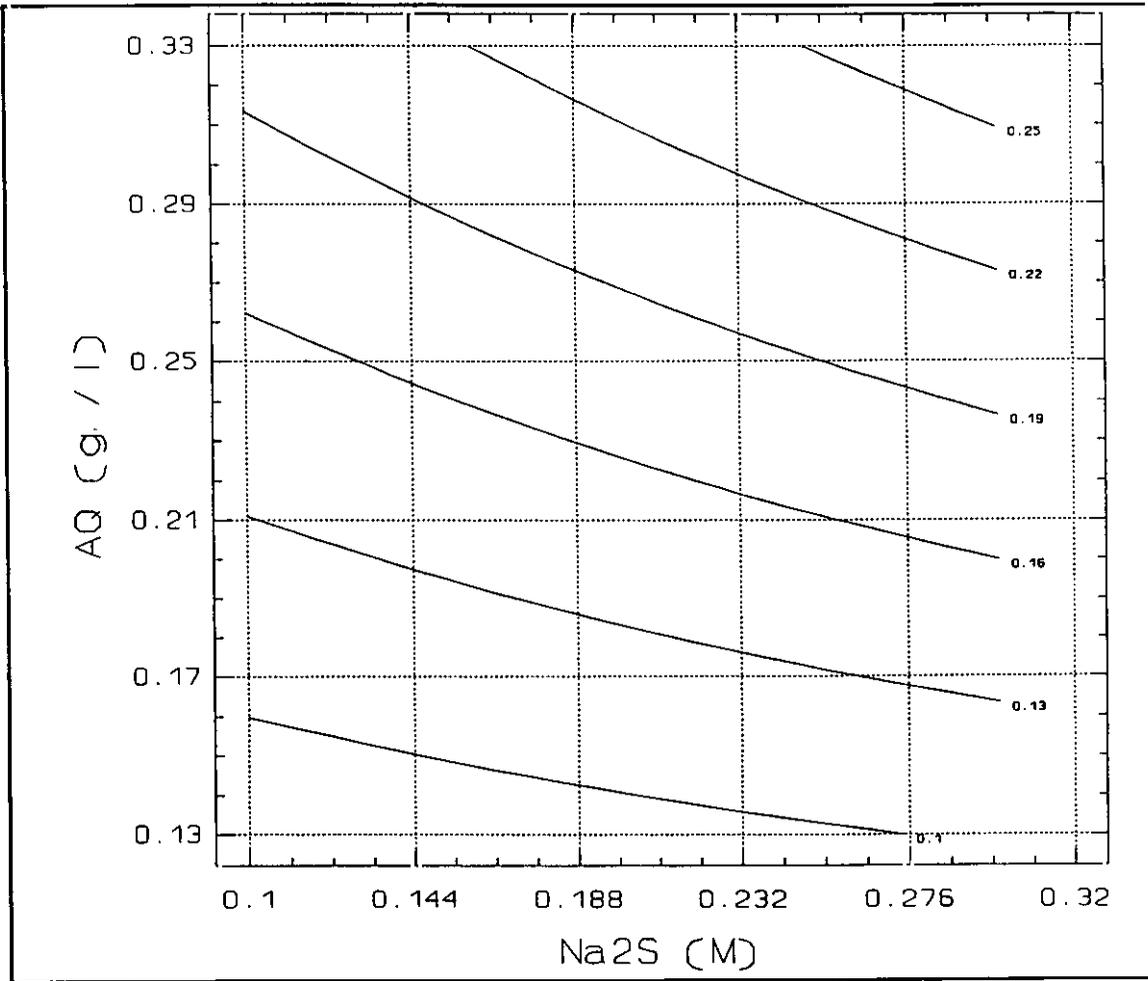


Figura IV.40.- Representación de contornos para la concentración de AQ^2 en función de las concentraciones de Na_2S y AQ . $C_{NaOH}=1,2 M$ y Temperatura= $150^{\circ}C$.

IV.2.10.6.- Temperatura - antraquinona.

En este caso se comparan los efectos relativos de la concentración inicial de antraquinona y temperatura. En la figura *IV.41* se puede apreciar que la pendiente de las curvas de nivel es muy pequeña y que todas están espaciadas por igual. Esto denota que la influencia de la temperatura sobre el proceso es mínima comparada con la debida a la concentración de antraquinona inicial. Si se fija la concentración inicial de antraquinona en $0,22 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ y se hace variar la temperatura de 140 a 160°C , se produce un aumento en la concentración de antraquinona reducida próximo al 10% . El aumento de la temperatura no se corresponde pues con incrementos significativos de la respuesta.

A partir del trabajo experimental efectuado se puede establecer que los valores de conversión de antraquinona alcanzados sobre el 60% en condiciones intermedias y del 80% cuando se opera bajo condiciones extremas, junto con el tiempo de conversión máxima, siempre inferior a los 20 minutos, ponen de manifiesto que tal como ya se había apuntado en el estudio termodinámico de la reacción (epígrafe IV.1), que ésta se da en condiciones papeleras con una cierta extensión y en tiempos relativamente cortos.

Así pues, se confirma la viabilidad técnica de la reducción de antraquinona con las lejías de cocción del propio proceso Kraft, posibilidad que permitirá llevar a cabo la referida reducción con anterioridad a la incorporación del aditivo al digestor. La reducción se efectuaría con las lejías del mismo proceso Kraft, es decir, se integraría dentro del procedimiento de fabricación de pastas celulósicas. Las ventajas que supondría esta innovación, derivadas del empleo de la antraquinona en su forma reducida, soluble en medio alcalino, se recogen con detalle en el epígrafe II.2.3.

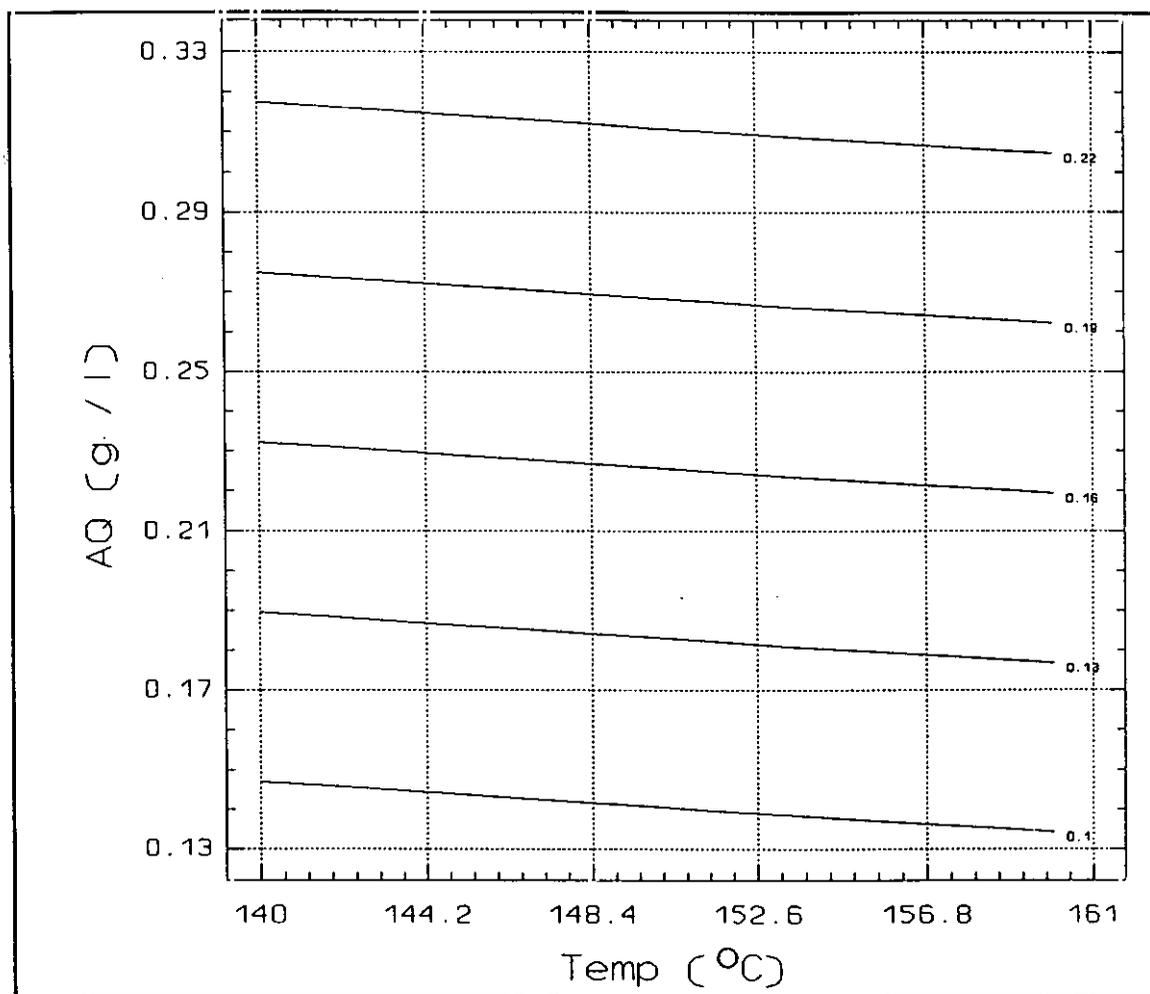


Figura IV.41.- Representación de contornos para la concentración de AQ^2 en función de la temperatura y la concentración de AQ. $C_{NaOH}=1,2 M$ y $C_{Na_2S}=0,2 M$.

IV.3.- ESTUDIO CINETICO

Una vez estudiados los condicionantes termodinámicos que afectan al equilibrio AQ/SH se procede a analizar los aspectos cinéticos de la reacción. El esquema de trabajo seguido se puede resumir en los siguientes puntos:

- Selección de las variables que afectan a la cinética del proceso y determinación experimental de su influencia sobre el rendimiento de la reacción.
- Estudio de la cinética de reducción de antraquinona mediante el análisis de datos experimentales de conversión de antraquinona-tiempo.
- Aplicación de un modelo cinético y comprobación de su validez. Determinación de los parámetros cinéticos más significativos de la reacción.

IV.3.1.- Procedimiento Experimental

Toda la experimentación necesaria para realizar el estudio cinético se ha llevado a cabo en la instalación descrita en el epígrafe IV.2.1.

Tanto los experimentos previos, como los relativos a la cinética del proceso de reducción de antraquinona con sulfuro sódico, se han llevado a cabo según se detalla en el epígrafe IV.2.2.

La técnica analítica empleada para la determinación cuantitativa de la antraquinona equivalente a la sal disódica del 9,10-dihydroxiantraceno ha sido la cromatografía líquida de alta eficacia. El acondicionamiento de las muestras de reacción y las condiciones de análisis se encuentran descritos en el epígrafe IV.2.3.1 de la presente memoria.

Como se indicó anteriormente, la oxidación del ion sulfuro da lugar a un elevado número de productos, dependiendo del agente oxidante utilizado y de las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción. Por otro lado, la determinación cuantitativa de alguno de los compuestos de azufre en disolución, en presencia de otros con distinto estado de oxidación, ofrece dificultades

considerables. Por ello, se ha optado por seguir el transcurso de la reacción a través del análisis cromatográfico del producto de reducción de la antraquinona que, por otra parte, es el compuesto en el que se centra el mayor interés de la investigación.

En la tabla IV.22 se recogen los productos utilizados tanto en los estudios previos como cinéticos, así como su calidad y grado de pureza.

IV.3.2.- Ensayos previos

Aunque la viabilidad de la reducción selectiva de la antraquinona a la sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno utilizando como agente reductor disoluciones de sulfuro e hidróxido sódico ya ha sido comprobada experimentalmente en el epígrafe IV.2, en esta ocasión, para facilitar el estudio cinético de la reacción, se han modificado algunas condiciones de operación, de tal forma que en la mayoría de los casos se alcanzan conversiones de antraquinona próximas al 100%.

IV.3.2.1.- Selección de Variables

En la experimentación previa se ha elegido como variable dependiente la conversión de antraquinona, expresada como:

$$X_{AQ} (\%) = \frac{\text{Moles de AQNa}_2}{\text{Moles de AQ iniciales}} \quad [IV.49]$$

La selección de las variables, que influyen sobre la conversión de antraquinona se ha efectuado atendiendo a la bibliografía existente sobre reacciones heterogéneas sólido-líquidas no catalíticas, (epígrafe III.2) y la experiencia adquirida al respecto (epígrafes IV.1 y IV.2). Las variables consideradas han sido las siguientes:

- Concentración de antraquinona
- Concentración de hidrógeno sulfuro sódico
- Concentración de hidróxido sódico

- Temperatura
- Velocidad de agitación
- Radio de partícula medio inicial.

IV.3.2.2.- Resultados Experimentales

Una vez establecidas las distintas variables que afectan a la conversión de antraquinona, se procede a realizar un estudio preliminar que permita fijar los intervalos de operación más adecuados para realizar el estudio cinético. Los valores de conversión recogidos en la tabla *IV.35* corresponden al valor alcanzado transcurrida una hora de la puesta en contacto de las disoluciones.

1.- Concentración de especies activas

Concentración de sulfuro sódico: Para estudiar la influencia del sulfuro sódico se han realizado distintos experimentos a cuatro concentraciones comprendidas entre 0,1 y 0,5 mol·l⁻¹. En la figura *IV.42* se recoge la variación del rendimiento de reacción respecto a la concentración inicial de quinona y de agente reductor presente en las lejías. El estudio de dicha gráfica permite establecer que la conversión de antraquinon aumenta con la relación $C_{\text{Na}_2\text{S}}/C_{\text{AQ}}$, es decir: bajos valores de concentración de quinona y altos de concentración de sulfuro sódico. En estas condiciones, se obtienen rendimientos muy próximos al 100%.

A tenor de los resultados obtenidos, se destaca asimismo la imposibilidad de alcanzar conversiones superiores al 90% utilizando disoluciones reductoras de sulfuro sódico cuya concentración sea igual o inferior a 0,3 M.

Concentración de hidróxido sódico: En la figura *IV.43* se representa la conversión de antraquinona en función de la concentración inicial de quinona y de hidróxido sódico. De acuerdo con los resultados ya comentados, la concentración del sulfuro se estableció en 0,4 M, mientras que la temperatura y el radio medio se fijaron en 140° C y $47,7 \cdot 10^{-4}$ cm, respectivamente.

Tabla 35.- Ensayos previos.

Exp. Previo	T (°C)	$R_p \cdot 10^4$ (cm)	C_{Na_2S} (M)	C_{NaOH} (M)	$C_{AQ} \cdot 10^4$ (M)	X_{AQ} (%)
PV1	140	47,7	0,1	0,7	2,5	65,1
PV2	140	47,7	0,1	0,7	4	58,4
PV3	140	47,7	0,1	0,7	6,25	44,7
PV4	140	47,7	0,1	0,7	15,8	53,4
PV5	140	47,7	0,3	0,7	2,5	88,2
PV6	140	47,7	0,3	0,7	4	84,6
PV7	140	47,7	0,3	0,7	6,25	75,7
PV8	140	47,7	0,3	0,7	15,8	79,7
PV9	140	47,7	0,4	0,7	1,5	100
PV10	140	47,7	0,4	0,7	2,5	98,1
PV11	140	47,7	0,4	0,7	4	90,4
PV12	140	47,7	0,4	0,7	6,25	82,4
PV13	140	47,7	0,5	0,7	1,5	100
PV14	140	47,7	0,5	0,7	2,5	100
PV15	140	47,7	0,5	0,7	4	95,4
PV16	140	47,7	0,5	0,7	6,25	90,1
PV17	140	47,7	0,4	1,1	1,5	100
PV18	140	47,7	0,4	1,1	2,5	100
PV19	140	47,7	0,4	1,1	4	97,4
PV20	140	47,7	0,4	1,3	1,5	100
PV21	140	47,7	0,4	1,3	2,5	100
PV22	140	47,7	0,4	1,3	4	98,7
PV23	120	47,7	0,4	0,7	2,5	93,1
PV24	160	47,7	0,4	0,7	2,5	100
PV25	120	47,7	0,4	1,1	2,5	98,5
PV26	160	47,7	0,4	1,1	2,5	100
PV27	120	47,7	0,4	1,3	2,5	100
PV28	160	47,7	0,4	1,3	2,5	100
PV29	120	42,72	0,3	1,1	2,5	84,2

Tabla 35.- Continuación.

Exp. Previo	T (°C)	$R_p \cdot 10^4$ (cm)	C_{Na_2S} (M)	C_{NaOH} (M)	$C_{AQ} \cdot 10^{-4}$ (M)	X_{AQ} (%)
PV30	120	52,5	0,3	1,1	2,5	83,7
PV31	120	74,5	0,3	1,1	2,5	82,4
PV32	120	52,5	0,4	1,1	2,5	97,3
PV33	120	74,5	0,4	1,1	2,5	98,5
PV34	120	42,72	0,5	1,1	2,5	100
PV35	120	52,5	0,5	1,1	2,5	100
PV36	120	74,5	0,5	1,1	2,5	100

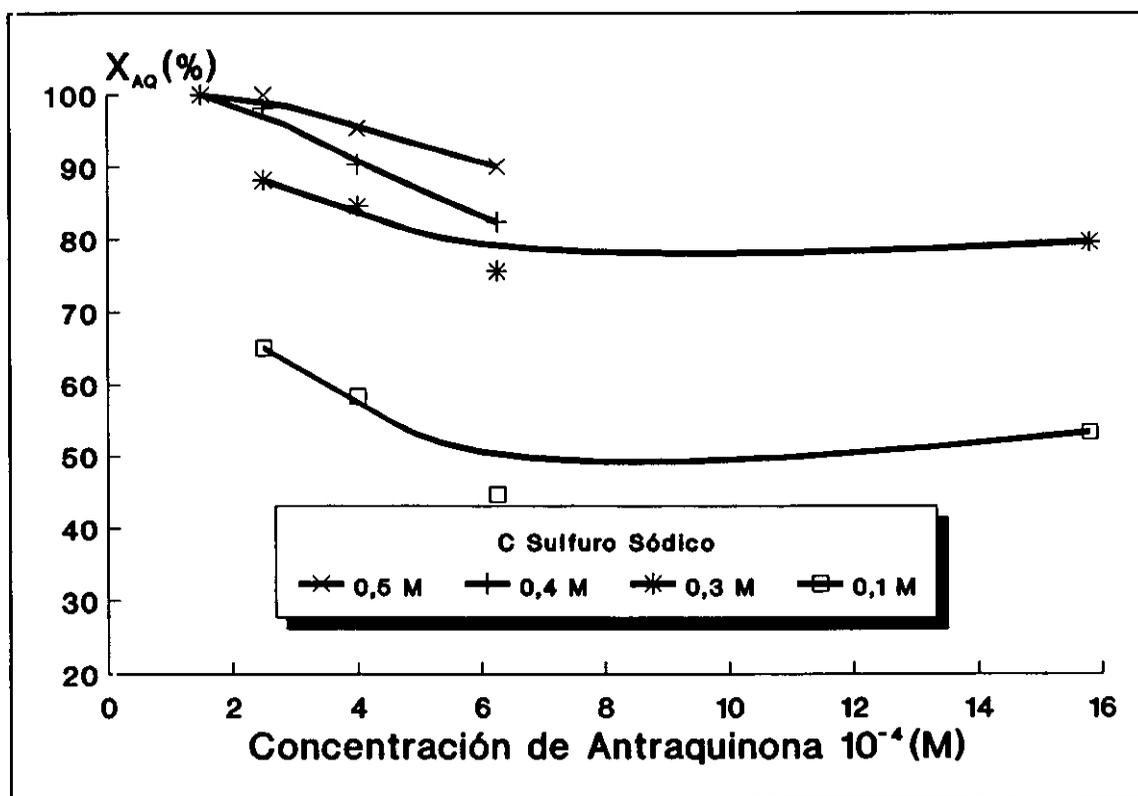


Figura IV.42.- Reducción de antraquinona con sulfuro sódico. Influencia de la concentración inicial de antraquinona y sulfuro sódico sobre la conversión de antraquinona de reacción. Temperatura: 140°C. Radio medio de partícula: $47,7 \cdot 10^4$ cm, Concentración de hidróxido sódico: 0,7 M

Del análisis de la figura IV.43 se desprende que la conversión de antraquinona aumenta conforme disminuye la concentración inicial de antraquinona, siendo este efecto tanto más acusado cuanto mayor pH tenga el medio de reacción. Si se desea alcanzar conversiones de antraquinona elevadas, se ha de operar con valores de $C_{NaOH} \geq 1 \text{ M}$ y $C_{AQ} \leq 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Estos resultados confirman la tendencia señalada con anterioridad en relación a los diagramas E-pH y a la constante de equilibrio estimada ($\log K'_{eq}$), epígrafes IV.1.2.3 y IV.1.2.5, donde se puso de manifiesto el aumento de la conversión de antraquinona con el pH.

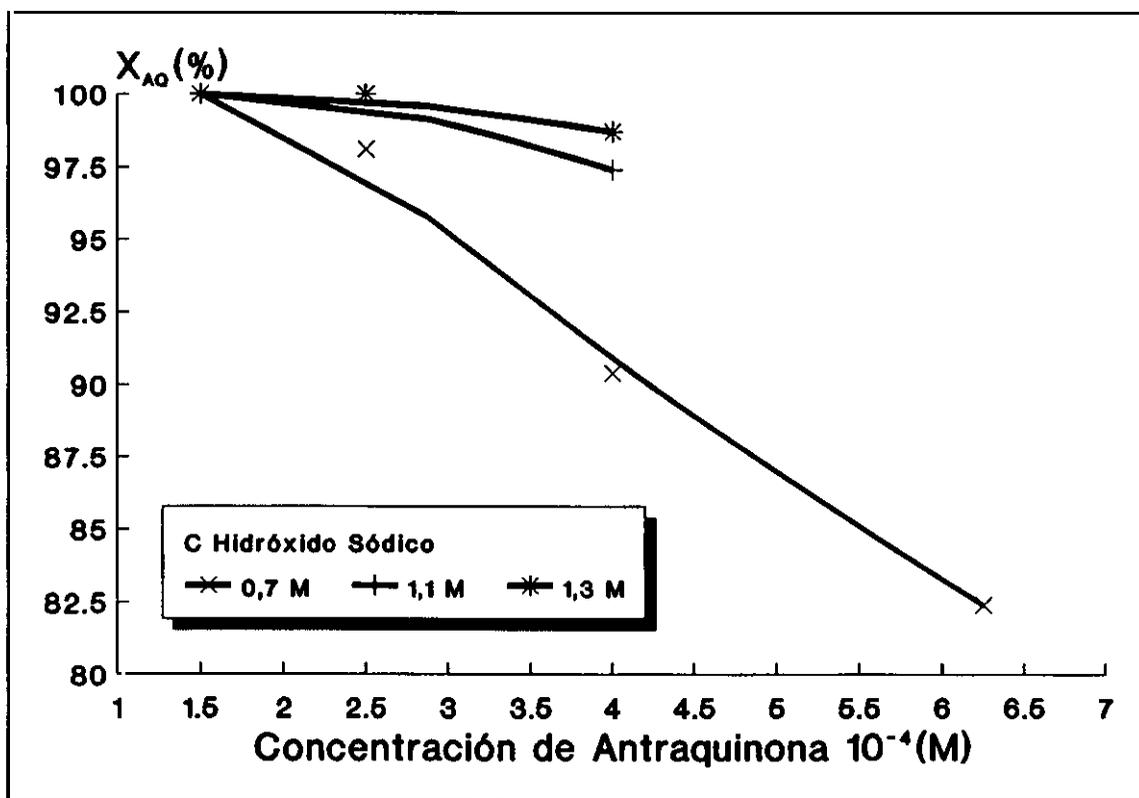


Figura IV.43.- Reducción de antraquinona con sulfuro sódico. Influencia de la concentración inicial de antraquinona y de hidróxido sódico sobre la conversión de antraquinona.

Temperatura: 140°C . Radio medio de partícula: $47,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, Concentración de sulfuro sódico: $0,4 \text{ M}$

Concentración inicial de antraquinona: Del análisis conjunto de las figuras IV.42 y IV.43 se deduce que sólo se obtienen conversiones próximas al 100% cuando las concentraciones iniciales de quinona son pequeñas, próximas a $2,5 \cdot 10^{-4}$ M, si bien dicho valor está condicionado, a su vez, por las concentraciones de hidróxido y sulfuro sódico de la lejía reductora utilizada.

En resumen las condiciones más adecuadas para llevar a cabo el estudio cinético, desde el punto de vista de la concentración de especies activas, es decir, aquellas que conducen a conversiones de antraquinona elevada ($X_{AQ} > 95\%$) son las siguientes:

$$C_{AQ} \leq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_{NaOH} \geq 1,1 \text{ M}$$

$$C_{Na_2S} \geq 0,4 \text{ M}$$

2.- Influencia de la temperatura

La temperatura tiene gran peso, no sólo sobre la velocidad de reacción, sino también sobre otras propiedades del sistema tales como la viscosidad y densidad del medio y la difusividad de los reactantes y productos, aspectos, todos ellos, condicionantes del comportamiento del sistema de reacción. Para seleccionar el intervalo de temperaturas se han llevado a cabo una serie de experimentos entre 120-160°C. El límite superior viene fijado por el comienzo de la descomposición del sulfuro sódico en medio alcalino, tal y como se señaló en los estudios anteriores (epígrafe IV.2.10.4), con la consiguiente disminución del poder reductor de las lejías blancas.

Por debajo de 120°C, la reacción se encuentra muy condicionada, tanto cinética como termodinámicamente. Un par de ensayos a 95 y 100°C, para distintas concentraciones iniciales de especies activas, permitieron comprobar que en esas condiciones las conversiones de antraquinona no superan a penas el 5%.

Los niveles de operación de las restantes variables se establecieron en 0,4 M para la concentración inicial de sulfuro sódico y entre 0,7 y 1,7 M para la concentración de hidróxido sódico.

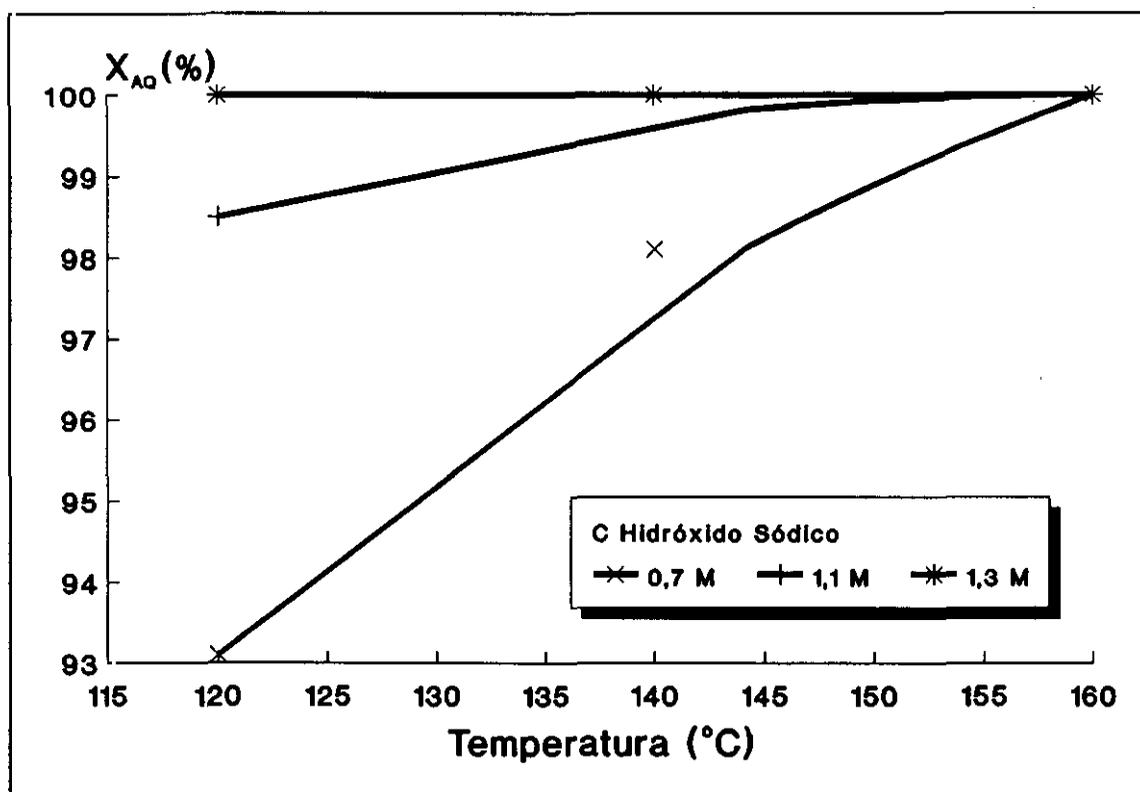


Figura IV.44.- Reducción de antraquinona con sulfuro sódico. Influencia de la temperatura y de la concentración inicial de hidróxido sódico sobre la conversión de antraquinona. Radio medio de partícula: $47,7 \cdot 10^{-4}$ cm, Concentración de sulfuro sódico: $0,4$ M, Concentración inicial de antraquinona: $2,5 \cdot 10^{-4}$ M

Como se puede apreciar en la figura IV.44, donde se representa la conversión obtenida frente a la temperatura, dicha conversión aumenta con la temperatura, tanto más acusadamente cuanto mayor es la concentración inicial de hidróxido sódico. De hecho, en disoluciones sumamente alcalinas se obtienen conversiones cercanas al 100%, independientemente de la temperatura de operación.

3.- Influencia del radio medio inicial de partícula

En la figura IV.45 se recoge la influencia del tamaño de partícula sobre la conversión de antraquinona. Su análisis denota que la conversión es independiente del radio medio inicial de partícula en todo el intervalo estudiado.

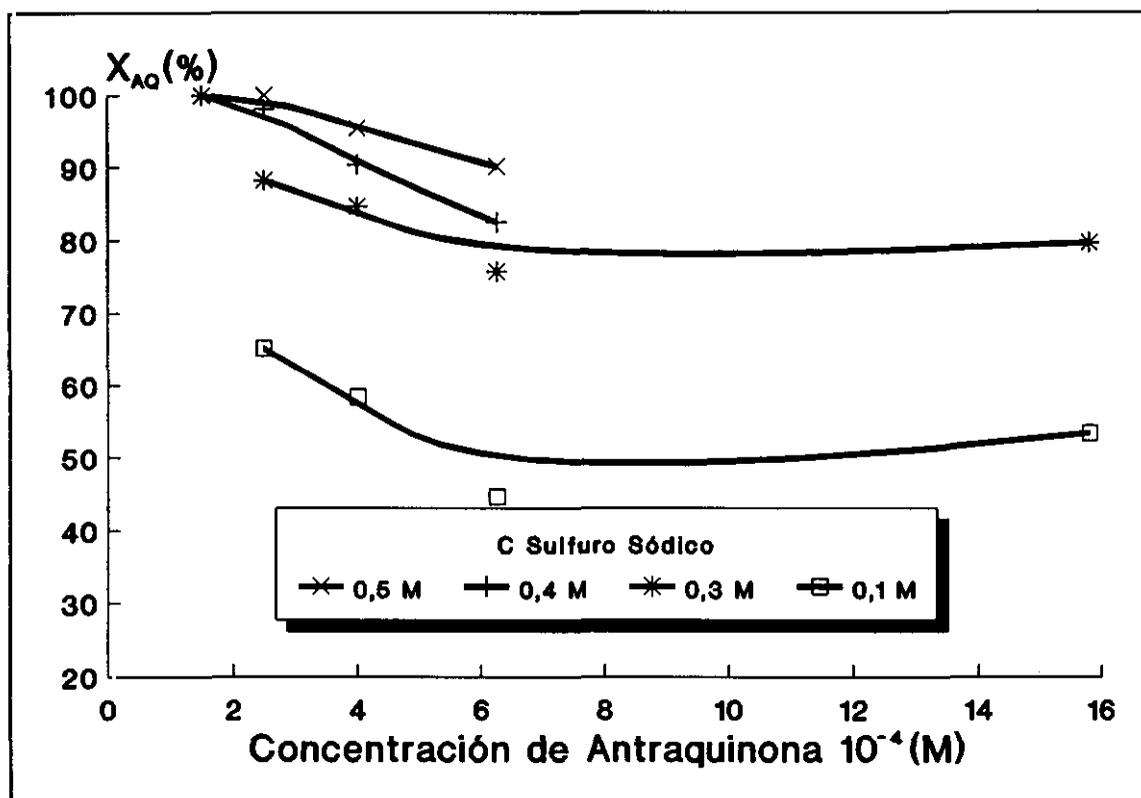


Figura IV.45.- Reducción de antraquinona con sulfuro sódico. Influencia del radio de partícula de antraquinona y de la concentración inicial de sulfuro sódico sobre la conversión de antraquinona. Concentración de hidróxido sódico: 0,4 M, Concentración inicial de antraquinona: $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. Temperatura: 120°C

Los resultados señalan la posibilidad de realizar el estudio cinético de la reacción en un amplio intervalo de tamaño de partícula, ya que conversiones próximas al 100% se pueden alcanzar bajo muy diversas condiciones de operación.

4.- Efecto de la velocidad de agitación

En la figura IV.46 se analiza la variación de la conversión de la reacción con la velocidad de agitación. Se ha fijado el límite inferior de temperaturas, 120°C , toda vez que las etapas difusionales se encuentran menos favorecidas por esta variable que la etapa de reacción química.

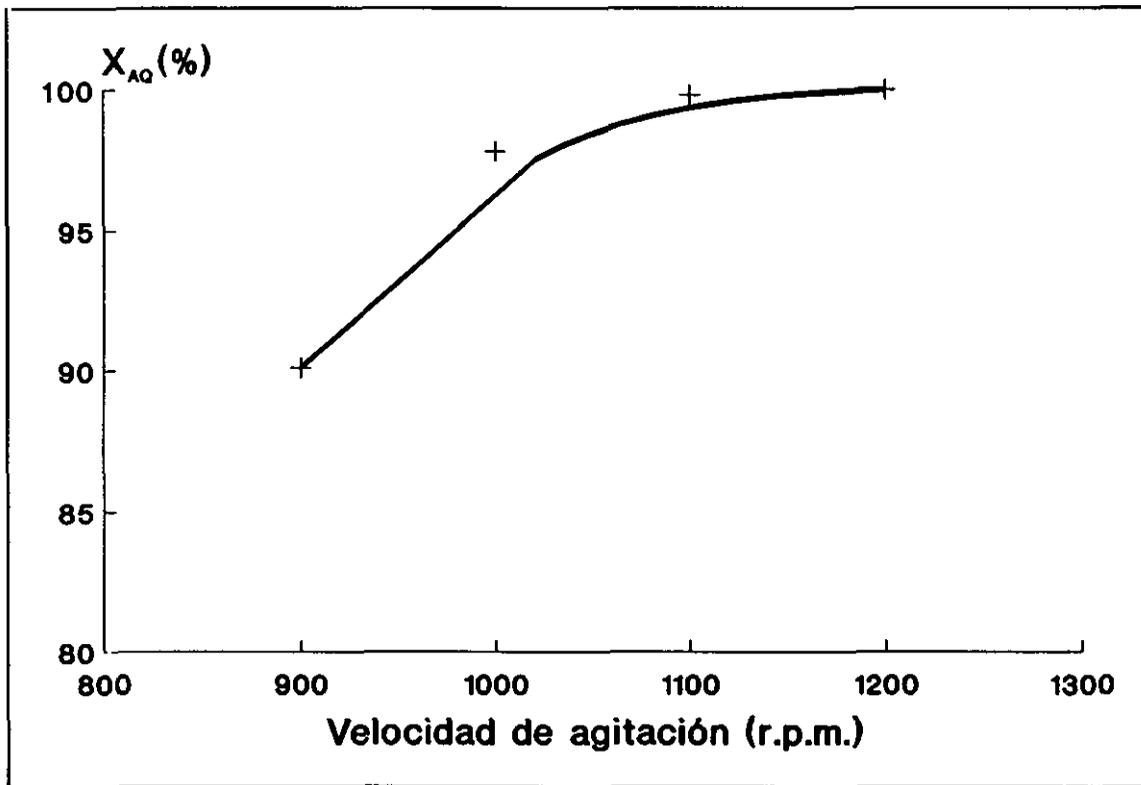


Figura IV.46.- Reducción de antraquinona con sulfuro sódico. Influencia de la velocidad de agitación sobre la conversión de antraquinona. Concentración de sulfuro sódico: 0,4 M, Concentración inicial de antraquinona: $2,5 \cdot 10^{-4}$ M Temperatura: 120°C

Los resultados determinan tres zonas perfectamente diferenciadas:

- Velocidad de agitación inferior a 1000 r.p.m. Los fenómenos difusionales tanto de reactantes como de productos, gobiernan la velocidad del proceso global de reducción.
- Velocidades de agitación entre 1000 y 1100 r.p.m. En esta zona, los fenómenos difusionales que tienen lugar en la película que rodea a la partícula comparten el control de la velocidad del proceso global junto con la etapa de reacción química.
- Velocidad de agitación superior a 1100 r.p.m. La reducción está controlada por la reacción química en la superficie de la partícula y no por fenómenos difusionales en torno a ella.

Los resultados muestran la conveniencia de trabajar con velocidades de agitación por encima de 1100 r.p.m. Se evita así cualquier posible control de la difusión de reactantes sobre la velocidad del proceso global.

Aunque por encima de 120°C y 1100 r.p.m. el control de la velocidad del proceso global por parte de la etapa de reacción química se encuentra asegurado cabe la posibilidad de un cambio de etapa controlante al modificarse otras condiciones experimentales. Así pues, dicho aspecto se ha de estudiar en cada caso, a fin de tener la seguridad de trabajar en condiciones donde la reacción química sea la etapa controlante de la velocidad de reacción.

5.- Intervalos de niveles de operación

A partir de los resultados derivados de los ensayos previos y de su correspondiente interpretación se han establecido los siguientes intervalos de niveles de condiciones de operación.

- Concentración de antraquinona: $1,5 \cdot 10^{-7}$ - $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol·cm⁻³.
- Concentración de hidróxido sódico: 1,1 - $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol·cm⁻³.
- Concentración de sulfuro sódico: $4 \cdot 10^{-4}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ mol·cm⁻³.
- Temperatura: 120 - 160°C.
- Radio medio inicial de partícula: $22 \cdot 10^{-4}$ - $74,5 \cdot 10^{-4}$ cm
- Velocidad de agitación: 1200 r.p.m.

IV.3.3.- Resultados Experimentales Conversión de Antraquinona-Tiempo

La tabla IV.36 recoge las distintas variables analizadas, así como los valores que toman en cada experimento. La última columna hace referencia a la tabla en la que se encuentran recogidos los resultados experimentales obtenidos.

La reproducibilidad de los datos cinéticos se ha comprobado mediante la replicación de varios experimentos, encontrándose en todos los casos una concordancia elevada entre los valores de conversión obtenidos.

IV.3.4.- Interpretación de Resultados

IV.3.4.1.- Elección del Modelo Cinético

Los estudios previos sobre la solubilidad de la antraquinona en medio acuoso mostraron que ésta puede considerarse prácticamente insoluble en dicho medio. Por otro lado, también se puso de manifiesto que, la antraquinona es muy poco soluble en disoluciones alcalinas de sulfuro sódico a temperatura ambiente, de modo que puede descartarse que la reacción química sea homogénea, en el seno de la fase líquida.

El proceso de reducción alcalina de antraquinona con sulfuro sódico puede considerarse como un sistema heterogéneo sólido-líquido no catalítico sin formación de capa de ceniza, ya que los productos de la reacción se disuelven a medida que se forman.

Las características físicas del sólido -compuesto de estructura cristalina- permiten desestimar, en principio, aquellos modelos que son aplicables a sólidos de naturaleza porosa o que, siendo inicialmente no porosos, transforman su estructura en el transcurso de la reacción. Estos hechos determinan la elección del modelo isoterma de núcleo decreciente para partículas bien de geometría esférica, cilíndrica o placa sin formación de capa de ceniza.

De acuerdo con las consideraciones expuestas, en el modelo cinético representativo del proceso habrá que tener en cuenta las siguientes etapas:

- 1) Difusión de reactantes a través de la película líquida hacia la superficie de la partícula de antraquinona.
- 2) Reacción química superficial
- 3) Difusión de los productos de reacción a través de la película hacia el seno de la fase líquida.

Tabla IV.36.- Reducción de antraquinona con sulfuro sódico. Variables estudiadas.

Variable estudiada	EXP	$C_{AQ} 10^7$ (mol·cm ⁻³)	$C_{NaOH} 10^3$ (mol·cm ⁻³)	$C_{Na_2S} 10^4$ (mol·cm ⁻³)	$R_0 10^4$ (cm)	T (°C)	TABLA n° IV.	
Concentración de antraquinona	C-1	1,5	1,1	5	26,5	130	37.a	
	C-2	2						
	C-3	2,5						
	C-4	1,5	1,3	7	52,5	150	37.b	
	C-5	2						
	C-6	2,5						
Concentración de hidróxido sódico	C-1	1,5	1,1	5	26,5	130	38.a	
	C-7		1,2					
	C-8		1,3					
	C-9	1,5	1,1	7	52,5	150	38.b	
	C-10		1,2					
	C-6		1,3					
Concentración de sulfuro sódico	C-11	1,5	1,1	4	26,5	130	39.a	
	C-1			5				
	C-12			6				
	C-13			7				
	C-14	8	1,5	1,1	7	52,5	150	39.b
	C-15	4						
	C-16	5						
	C-17	6						
	C-18	7						
C-19	8							
Radio medio de partícula	C-20	1,5	1,1	5	22	130	40.a	
	C-1				26,5			
	C-21				47,7			
	C-22				52,5			
	C-23	74,5	1,5	1,1	7	52,5	150	40.b
	C-24	22						
	C-25	26,5						
	C-26	47,7						
	C-18	52,5						
C-27	74,5							
Temperatura	C-28	1,5	1,1	5	26,5	120	41.a	
	C-1					130		
	C-29					140		
	C-30					150		
	C-31	160	1,5	1,1	7	52,5	150	41.b
	C-32	120						
	C-33	130						
	C-34	140						
	C-18	150						
C-35	160							

Tabla IV.37.- Resultados experimentales. Efecto de la concentración de antraquinona sobre

$$X_{AQ}$$

a) $T: 130^{\circ}\text{C}$, $C_{Na_2S}: 5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

EXP	C-1	C-2	C-3
$C_{AQ} 10^7 \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$	1,5	2	2,5
$t_R \text{ (min)}$	X_{AQ}		
0	0	0	0
1	0,074	0,034	0,056
5	0,201	0,264	0,198
10	0,516	0,507	0,497
15	0,679	0,695	0,703
20	0,836	0,825	0,881
25	0,904	0,927	0,923
30	0,987	0,978	0,961
35	0,999	0,999	0,999

b) $T: 150^{\circ}\text{C}$, $C_{Na_2S}: 7 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 52,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, $C_{NaOH}: 1,3 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

EXP	C-4	C-5	C-6
$C_{AQ} 10^7 \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$	1,5	2	2,5
$t_R \text{ (min)}$	X_{AQ}		
0	0	0	0
1	0,097	0,114	0,114
5	0,441	0,504	0,397
10	0,809	0,724	0,809
15	0,971	0,967	0,951

Tabla IV.38.- Resultados experimentales. Efecto de la concentración de hidróxido sódico sobre

$$X_{AQ}$$

a) $T: 130^{\circ}C$, $C_{Na_2S}: 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

EXP	C-1	C-7	C-8
$C_{NaOH} 10^3 \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$	1,1	1,2	1,3
$t_R \text{ (min)}$	X_{AQ}		
0	0	0	0
1	0,074	0,068	0,067
5	0,201	0,304	0,329
10	0,516	0,49	0,514
15	0,679	0,678	0,574
20	0,836	0,807	0,794
25	0,904	0,904	0,941
30	0,987	0,984	0,984
35	0,999	0,999	1

b) $T: 150^{\circ}C$, $C_{Na_2S}: 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 52,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $C_{AQ}: 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

EXP	C-9	C-10	C-6
$C_{NaOH} 10^3 \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$	1,1	1,2	1,3
$t_R \text{ (min)}$	X_{AQ}		
0	0	0	0
1	0,147	0,114	0,114
5	0,497	0,439	0,397
10	0,761	0,769	0,809
15	0,964	0,981	0,951

Tabla IV.39.- Resultados experimentales. Efecto de la concentración de sulfuro sódico sobre

$$X_{AQ}$$

a) $T: 130^{\circ}C$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

EXP	C-11	C-1	C-12	C-13	C-14
$C_{Na_2S} 10^4 \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$	4	5	6	7	8
$t_R \text{ (min)}$	X_{AQ}				
0	0	0	0	0	0
1	0,045	0,074	0,011	0,078	0,047
5	0,287	0,201	0,155	0,467	0,415
10	0,358	0,516	0,341	0,694	0,726
15	0,569	0,679	0,546	0,803	0,895
20	0,678	0,836	0,655	0,973	0,995
25	0,865	0,904	0,815	0,999	---
30	0,905	0,987	0,970	---	---
35	0,977	0,999	---	---	---
40	0,998	---	---	---	---

b) $T: 150^{\circ}C$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 52,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

EXP	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19
$C_{Na_2S} 10^4 \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$	4	5	6	7	8
$t_R \text{ (min)}$	X_{AQ}				
0	0	0	0	0	0
1	0,051	0,075	0,097	0,094	0,118
5	0,248	0,305	0,437	0,479	0,535
10	0,487	0,669	0,659	0,785	0,814
15	0,739	0,789	0,928	0,957	0,989
20	0,867	0,967	0,991	---	---
25	0,947	0,995	---	---	---
30	0,997	---	---	---	---

Tabla IV.40.- Resultados experimentales. Efecto del radio medio inicial de partícula sobre X_{AQ} .a) $T: 130^{\circ}\text{C}$, $C_{Na_2S}: 5 \cdot 10^4 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$.

EXP	C-20	C-1	C-21	C-22	C-23
$R_0 \cdot 10^4 \text{ (cm)}$	22	26,5	47,7	52,5	74,5
$t_R \text{ (min)}$	X_{AQ}				
0	0	0	0	0	0
1	0,048	0,074	0,064	0,015	0,02
5	0,358	0,201	0,124	0,187	0,068
10	0,494	0,516	0,359	0,245	0,193
15	0,798	0,679	0,437	0,347	0,304
20	0,923	0,836	0,519	0,524	0,348
25	0,975	0,904	0,668	0,567	0,487
30	0,998	0,987	0,726	0,657	0,524
35	---	0,999	0,825	0,725	0,585
40	---	---	0,837	0,985	0,613
45	---	---	0,932	0,844	0,714
50	---	---	0,978	0,957	0,779
55	---	---	0,985	---	0,795
60	---	---	0,997	0,991	0,815
70	---	---	---	0,999	---

b) $T: 150^{\circ}\text{C}$, $C_{Na_2S}: 7 \cdot 10^4 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$.

EXP	C-24	C-25	C-26	C-18	C-27
$R_0 \cdot 10^4 \text{ (cm)}$	22	26,5	47,7	52,5	74,5
$t_R \text{ (min)}$	X_{AQ}				
0	0	0	0	0	0
1	0,329	0,298	0,187	0,094	0,073
4*-5	0,751*	0,578*	0,458	0,479	0,247
8*-10	0,999*	0,985*	0,815	0,785	0,602
15	---	---	0,994	0,957	0,835
20	---	---	---	---	0,954
25	---	---	---	---	0,999

Tabla IV.41.- Resultados experimentales. Efecto de la temperatura sobre X_{AQ} .a) C_{Na_2S} : $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, R_o : $26,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, C_{AQ} : $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, C_{NaOH} : $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

EXP	C-28	C-1	C-29	C-30	C-31
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	120	130	140	150	160
t_R (min)	X_{AQ}				
0	0	0	0	0	0
1	0,028	0,074	0,057	0,065	0,178
4*-5	0,162	0,201	0,397	0,310*	0,587*
8*-10	0,328	0,516	0,758	0,557*	0,99*
12*-15	0,405	0,679	0,904	0,862*	---
20	0,578	0,836	0,994	---	---
25	0,657	0,904	---	---	---
30	0,757	0,987	---	---	---
35	0,856	0,999	---	---	---
40	0,901	---	---	---	---
45	0,956	---	---	---	---
50	0,984	---	---	---	---
55	0,999	---	---	---	---

b) C_{Na_2S} : $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, R_o : $52,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, C_{AQ} : $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, C_{NaOH} : $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

EXP	C-32	C-33	C-34	C-18	C-35
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	120	130	140	150	160
t_R (min)	X_{AQ}				
0	0	0	0	0	0
1	0,023	0,04	0,087	0,094	0,168
5	0,167	0,184	0,329	0,479	0,654
10	0,257	0,314	0,547	0,785	0,988
15	0,304	0,419	0,789	0,957	---
20	0,497	0,638	0,849	---	---
25	0,508	0,768	0,986	---	---
30	0,574	0,825	0,999	---	---
35	0,718	0,935	---	---	---
40	0,727	0,968	---	---	---
45	---	0,981	---	---	---
50	0,865	0,999	---	---	---
60	0,934	---	---	---	---
70	0,967	---	---	---	---
80	0,998	---	---	---	---

Cuando se aplica el modelo de núcleo decreciente, la concentración del reactante líquido ha de mantenerse constante con el tiempo. Esta condición se cumplirá cuando se trabaje con relaciones iniciales de los reactivos (SH/AQ), lo suficientemente elevadas para que, al final de la reacción química, la concentración de sulfuro sódico pueda considerarse, sin gran error, igual a la inicial. Para comprobar si las relaciones iniciales de SH/AQ son lo suficientemente elevadas se han realizado los experimentos recogidos en las tablas *IV.37 a)* y *b)*. Los resultados indican que, en el intervalo considerado, X_{AQ} es independiente de la concentración de quinona, eligiéndose, no obstante, su valor mínimo ensayado, $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. De esta forma se asegura un exceso de sulfuro sódico, suficiente para considerar constante su concentración a lo largo de cada experimento.

IV.3.4.2.- Determinación de la Etapa Controlante de la Velocidad de Reacción

Dentro del modelo isoterma de núcleo decreciente, se ha analizado el posible control de cada una de las etapas por separado: difusión en la película líquida y reacción química en la superficie del sólido.

Aunque los ensayos previos han permitido establecer unas condiciones experimentales donde la conversión de antraquinona en principio no varía con la velocidad de agitación se ha procedido a estudiar, tanto la etapa de reacción química superficial, como la de difusión de reactivos, mediante la aplicación a los resultados experimentales obtenidos las ecuaciones correspondientes del modelo cinético. Dicho paso confirma que la difusión externa no tiene influencia sobre la velocidad de reacción del proceso. La tabla *IV.XLII* recoge las distintas ecuaciones que relacionan la conversión de antraquinona con el tiempo para sistemas con diferentes etapas controlantes y geometrías de partícula, cuyas respectivas ecuaciones se dedujeron en el apartado III.2 de la Memoria.

Para determinar si los resultados experimentales se ajustan a alguna de las ecuaciones recogidas en la tabla *IV.42*, que relacionan la conversión de antraquinona con el tiempo, se calculan los valores de las funciones $f(X_{AQ})_1$, $f(X_{AQ})_2$, $f(X_{AQ})_3$, $f(X_{AQ})_4$ y $f(X_{AQ})_5$, y se representan frente al tiempo de reacción.

Tabla IV.42.- Expresiones conversi3n-tiempo, para varias formas de part3culas y etapas controlantes obtenidas aplicando el modelo de part3cula de tama1o decreciente

	Placa	Cilindro	Esfera
Reacci3n Qu3mica	$f(X_{A0})_1 = t_R/\tau_R = X_{A0}$	$f(X_{A0})_2 = t_R/\tau_R = \frac{1 - (1 - X_{A0})^{1/2}}{1/2}$	$f(X_{A0})_3 = t_R/\tau_R = \frac{1 - (1 - X_{A0})^{1/3}}{1/3}$
Difusi3n	---	$f(X_{A0})_4 = t_R/\tau_R = X_{A0}$	$f(X_{A0})_5 = t_R/\tau_R = \frac{1 - (1 - X_{A0})^{2/3}}{2/3}$

Los puntos experimentales se ajustan en mayor o menor medida a una ecuaci3n lineal del tipo $y=mx$ donde m es la pendiente de la recta, que representa el tiempo necesario para alcanzar la conversi3n completa, τ_R . En la tabla IV.43 se recogen los par3metros procedentes del ajuste matem3tico de los resultados experimentales a las ecuaciones antes mencionadas.

Un estudio entre los coeficientes de correlaci3n obtenidos en cada sistema pone de manifiesto que los datos se ajustan preferentemente al modelo de n3cleo decreciente con la reacci3n qu3mica en la superficie del s3lido como etapa controlante de la velocidad del proceso global. Dentro de esta opci3n, los mejores ajustes corresponden a part3culas con geometr3a cil3ndrica.

En consecuencia, se puede afirmar que, para los intervalos de las variables estudiados, la reducci3n de antraquinona con disoluciones alcalinas de sulfuro s3dico se ajusta al modelo de n3cleo decreciente para part3culas de geometr3a cil3ndrica, sin formaci3n de cenizas, con la reacci3n qu3mica superficial como etapa controlante de la velocidad del proceso global.

Tabla IV.43.- Parámetros de la ecuación $t/\tau_R = f(X_{A0})$

Exp	Función $f(X_{A0})_1$		Función $f(X_{A0})_2$		Función $f(X_{A0})_3$	
	τ_R (min)	r^2	τ_R (min)	r^2	τ_R (min)	r^2
C-1	29	0,9	34,7	0,996	40	0,968
C-2	28,9	0,893	34,7	0,999	40,2	0,973
C-3	28,9	0,887	34,8	0,988	40,5	0,966
C-4	14,3	0,893	18,1	0,998	23,8	0,994
C-5	14,2	0,949	18,9	0,989	23,7	0,975
C-6	14,3	0,963	18,9	0,993	24,1	0,989
C-7	29,1	0,893	35	0,998	40,5	0,965
C-8	29,3	0,899	34,9	0,989	40,2	0,958
C-9	14,2	0,941	18,6	0,996	23,5	0,988
C-10	14,2	0,97	18	0,994	14,2	0,972
C-11	33,9	0,921	42,1	0,993	50,8	0,971
C-12	22,6	0,941	29,9	0,994	38	0,994
C-13	20,8	0,853	24,6	0,988	27,9	0,968
C-14	17,5	0,93	21,6	0,998	26	0,983
C-15	25,8	0,934	32	0,997	38,6	0,979
C-16	21,3	0,917	26	0,991	31,2	0,979
C-17	25,8	0,934	21,7	0,993	26,3	0,891
C-18	14,2	0,952	18,7	0,999	23,7	0,996
C-19	14,3	0,963	19,9	0,993	24	0,989
C-20	22,3	0,94	28,8	0,99	36,1	0,986
C-21	49,7	0,892	61,9	0,993	75,3	0,978
C-22	51,3	0,942	68,1	0,988	85,7	0,958
C-23	64,8	0,961	99,5	0,991	135,4	0,988
C-24	7	0,828	8,10	0,991	9	0,986
C-25	7,7	0,927	9,4	0,978	7,7	0,934
C-26	13,7	0,943	16,7	0,993	19,9	0,968
C-27	21,5	0,934	25,8	0,995	30,8	0,961
C-28	46,1	0,918	57,5	0,998	69,5	0,972
C-29	17,5	0,929	21,6	0,998	26	0,981
C-30	14,3	0,962	13,9	0,993	24	0,986
C-31	7,2	0,897	8,2	0,995	7,2	0,894
C-32	64,4	0,866	82,2	0,993	100,6	0,983
C-33	39	0,945	50,2	0,991	62,6	0,978
C-34	25,1	0,889	29,7	0,992	33,8	0,958
C-35	9,4	0,958	11,4	0,998	13,6	0,981

Tabla IV.43.- Continuación.

Exp	<i>f(X_{AO})₄</i>		<i>f(X_{AO})₅</i>	
	τ_R (min)	r^2	τ_R (min)	r^2
C-1	29	0,9	31,9	0,979
C-2	28,9	0,893	31,8	0,977
C-3	28,9	0,887	31,8	0,964
C-4	14,3	0,893	16,4	0,977
C-5	14,3	0,949	16,5	0,988
C-6	14,3	0,993	16,5	0,988
C-7	29,1	0,893	32,1	0,981
C-8	29,3	0,899	32,1	0,976
C-9	14,2	0,941	16,3	0,988
C-10	14,2	0,972	16	0,999
C-11	33,9	0,921	37,9	0,985
C-12	22,6	0,941	26,1	0,984
C-13	20,8	0,853	22,8	0,959
C-14	17,5	0,93	19,5	0,987
C-15	25,8	0,934	28,8	0,988
C-16	21,3	0,917	23,6	0,978
C-17	25,8	0,934	19,6	0,984
C-18	14,2	0,952	16,4	0,991
C-19	14,3	0,963	16,5	0,988
C-20	22,3	0,94	25,4	0,982
C-21	49,7	0,892	55,6	0,976
C-22	51,3	0,942	59,6	0,987
C-23	64,8	0,961	81,9	0,986
C-24	7	0,828	7,6	0,963
C-25	7,7	0,927	8,5	0,98
C-26	13,7	0,943	15,2	0,985
C-27	21,3	0,934	23,6	0,987
C-28	46,1	0,918	51,7	0,988
C-29	17,5	0,929	19,5	0,987
C-30	14,3	0,92	16,5	0,988
C-31	7,2	0,897	7,2	0,894
C-32	64,4	0,866	73,2	0,969
C-33	39	0,945	44,3	0,985
C-34	25,1	0,892	27,4	0,975
C-35	9,4	0,958	10,3	0,992

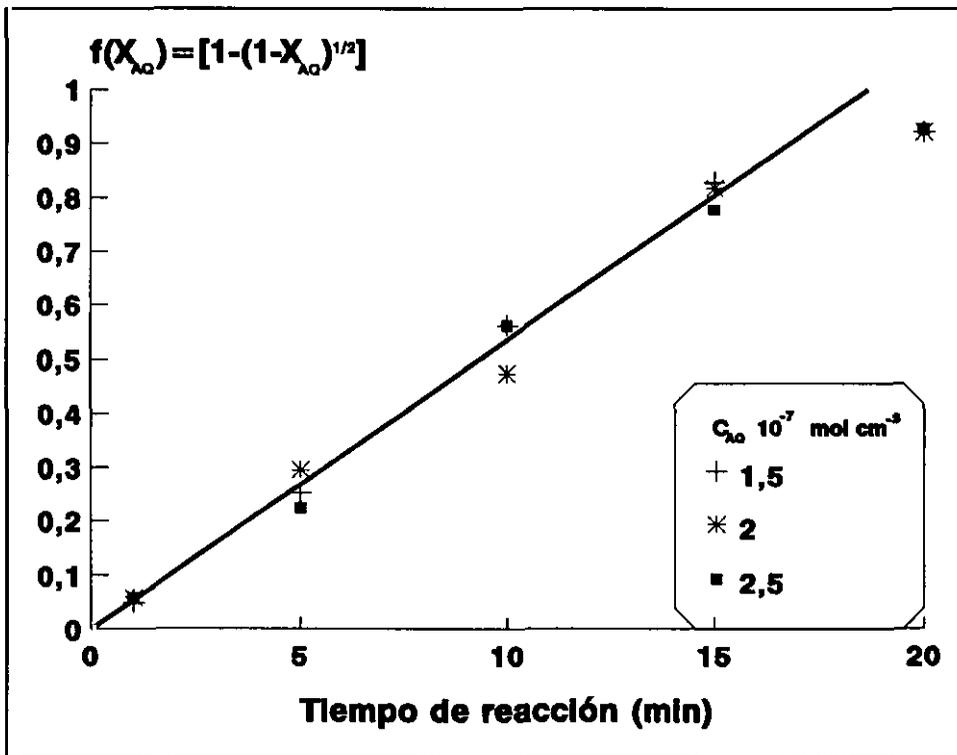
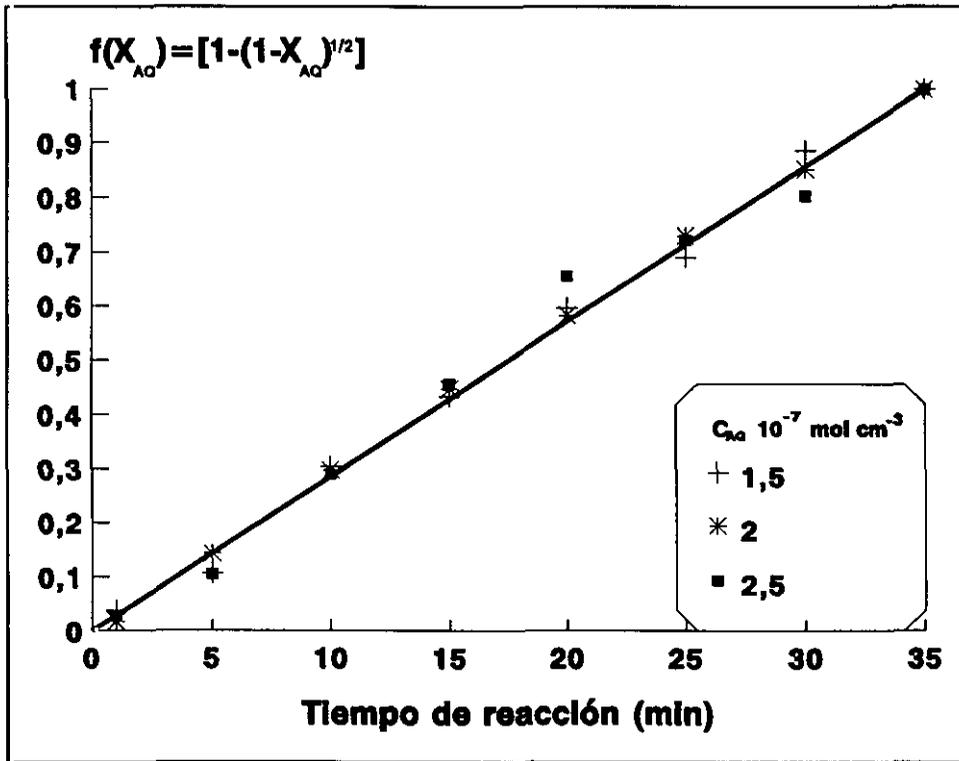


Figura IV.47.- Influencia de la concentración de antraquinona sobre X_{AQ}

a) $T: 130^{\circ}\text{C}$, $C_{Na_2S}: 5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

b) $T: 150^{\circ}\text{C}$, $C_{Na_2S}: 7 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 52,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, $C_{NaOH}: 1,3 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

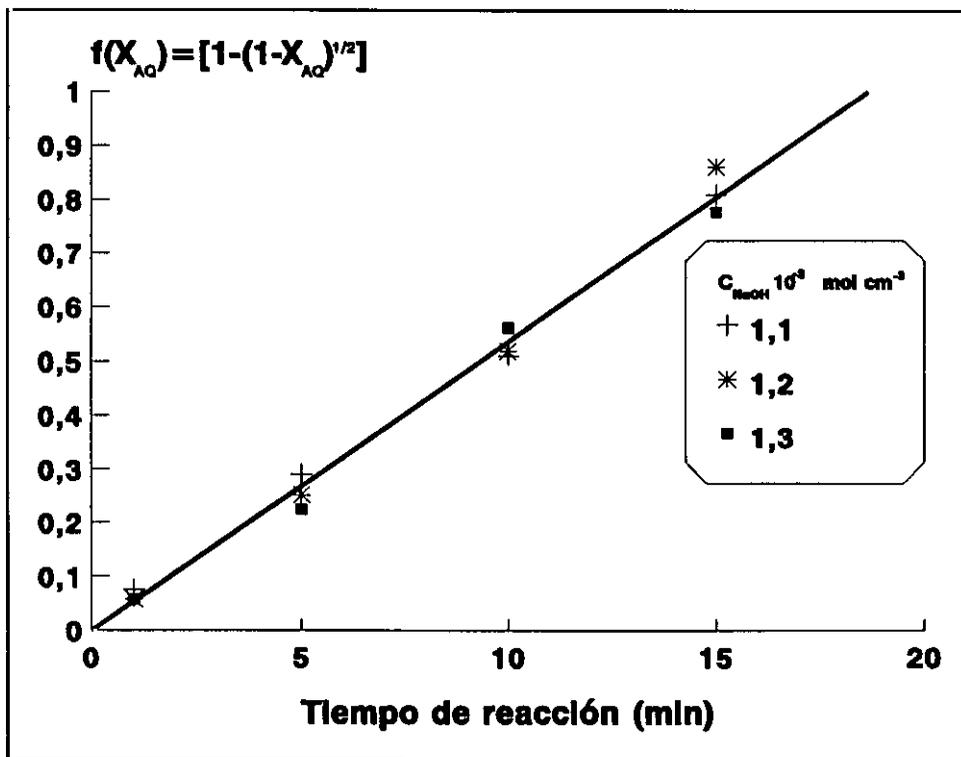
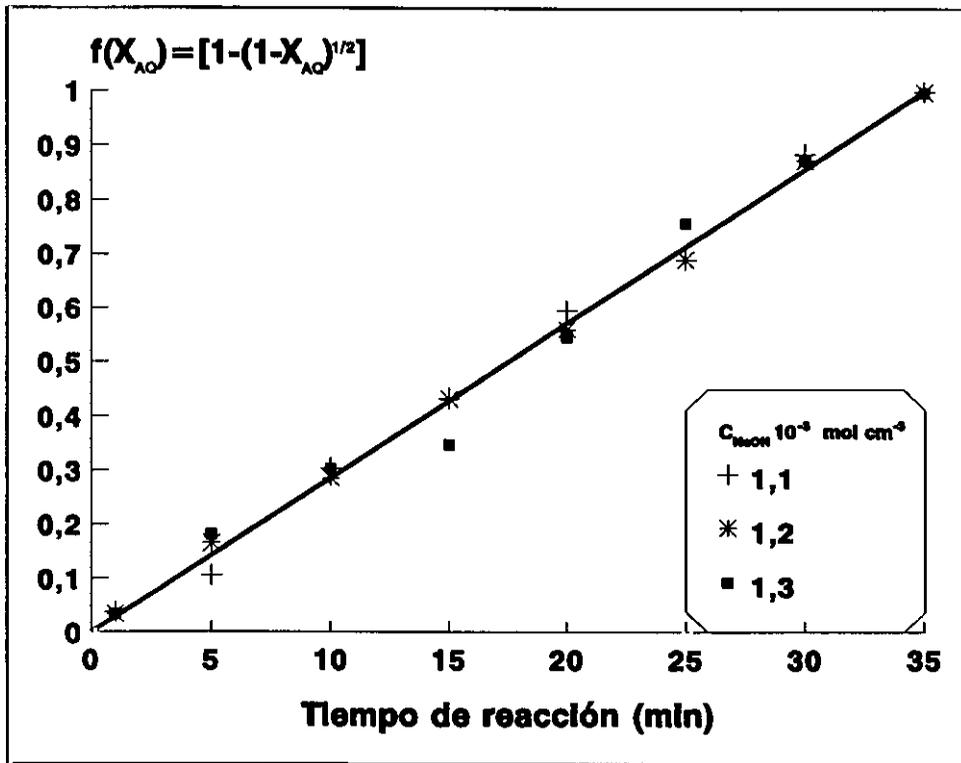


Figura IV.48.- Influencia de la concentración de hidróxido sódico sobre X_{AQ}
 a) $T: 130^\circ\text{C}$, $C_{Na_2S}: 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
 b) $T: 150^\circ\text{C}$, $C_{Na_2S}: 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 52,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $C_{AQ}: 2,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

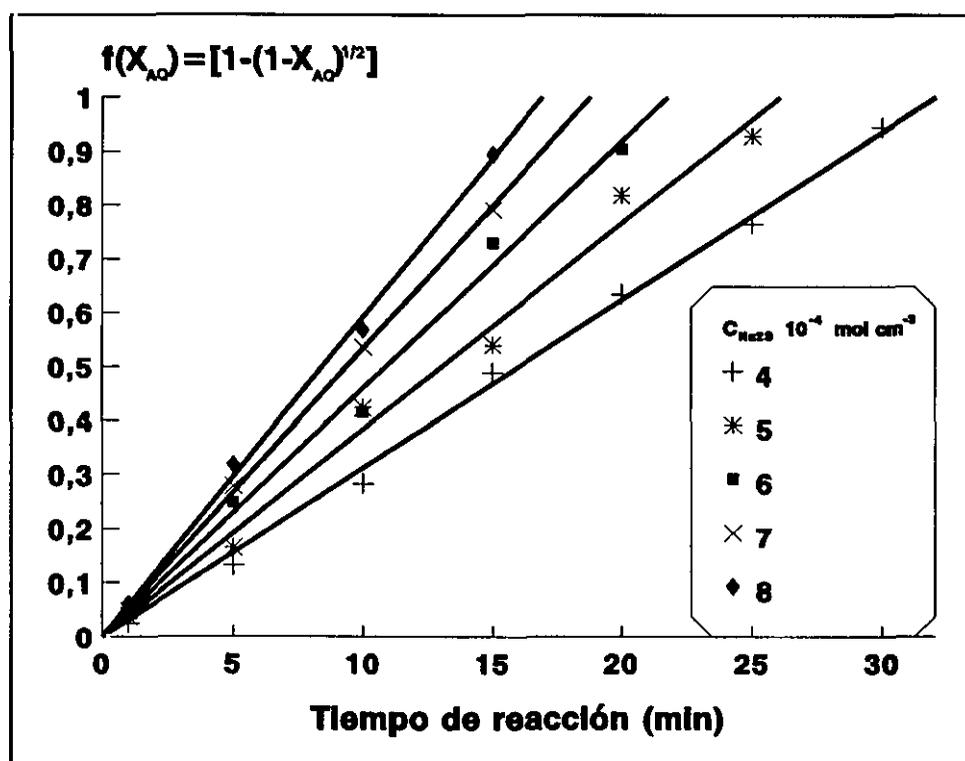
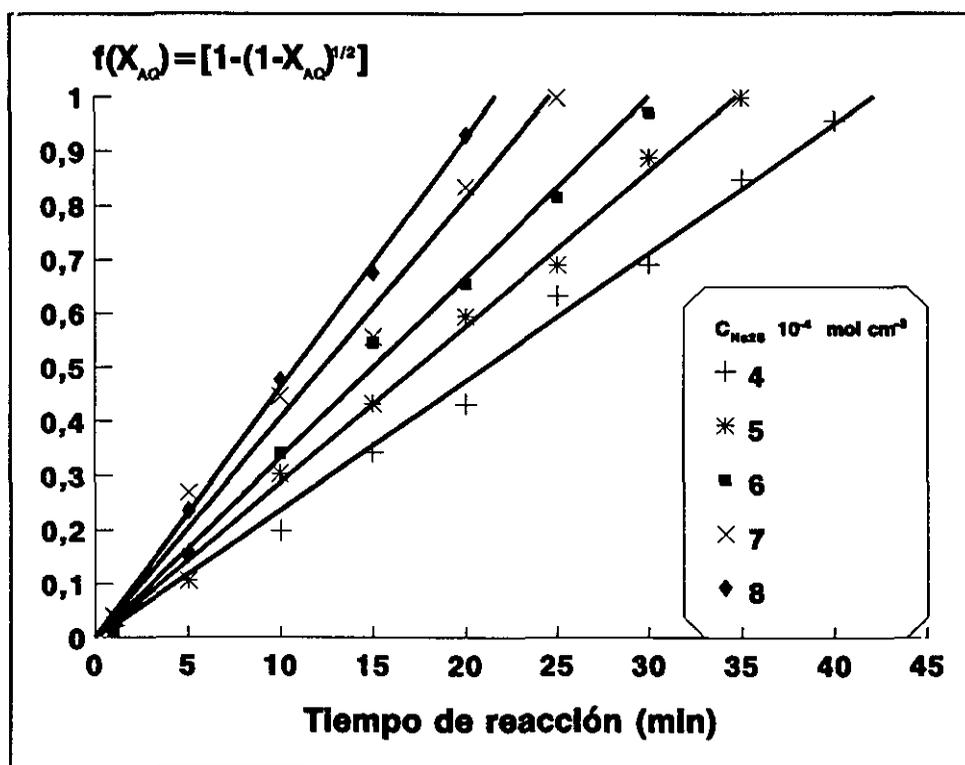


Figura IV.49.- Influencia de la concentración de sulfuro sódico sobre X_{AQ}

a) $T: 130^\circ\text{C}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

b) $T: 150^\circ\text{C}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 52,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

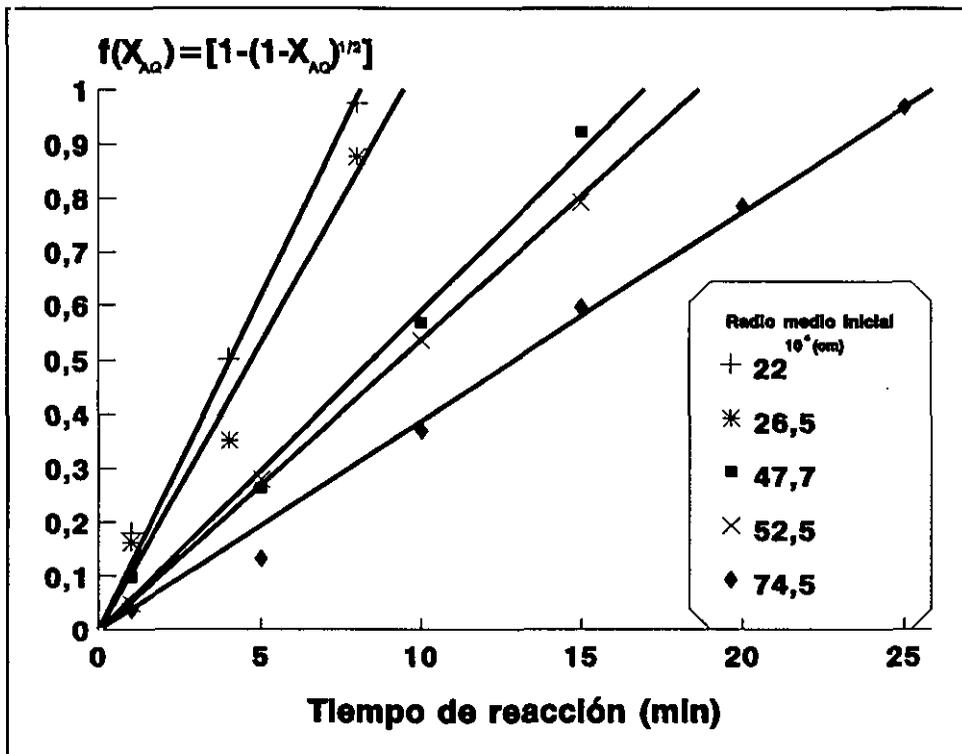
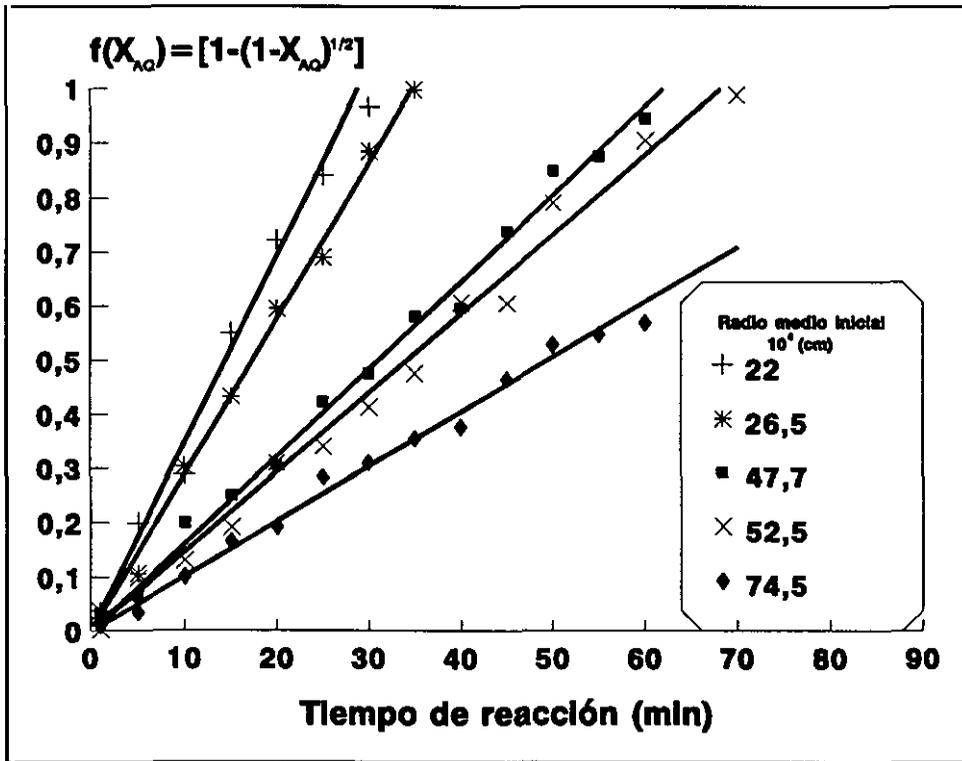


Figura IV.50.- Influencia del radio medio inicial de partícula sobre X_{AQ}

a) $T: 130^{\circ}\text{C}$, $C_{Na_2S}: 5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

b) $T: 150^{\circ}\text{C}$, $C_{Na_2S}: 7 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

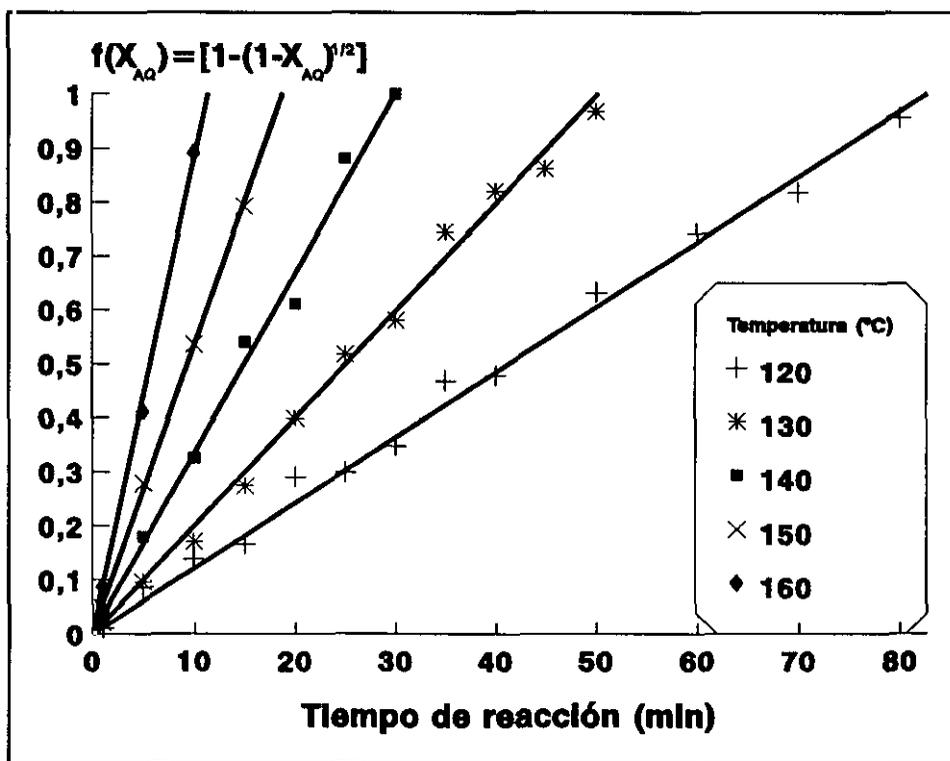
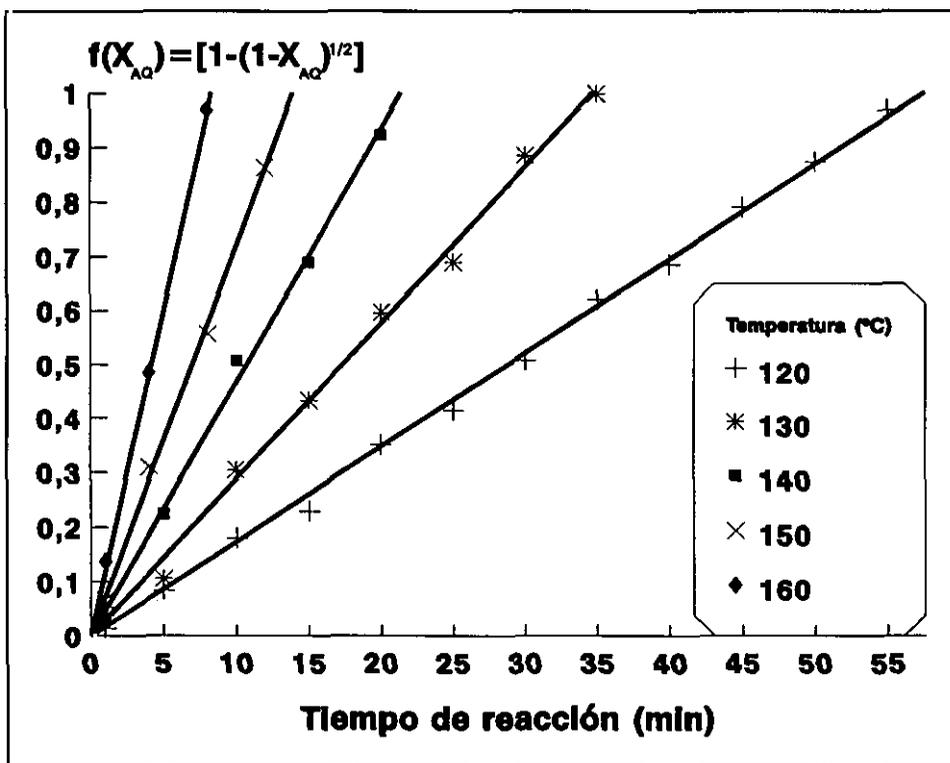


Figura IV.51.- Influencia de la temperatura sobre X_{AQ}

a) $C_{Na_2S}: 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

b) $C_{Na_2S}: 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 52,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{NaOH}: 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

En las figuras *IV.47, 48, 49, 50, 51* se ha representado la función de la conversión de antraquinona con el tiempo para diferentes condiciones de experimentales. Además, incluyen las rectas resultantes del ajuste matemático de los puntos experimentales al modelo de núcleo decreciente sin formación de cenizas con la reacción química como etapa controlante, para partículas con geometría cilíndrica.

IV.3.4.3.- Determinación del orden de reacción

El orden de reacción respecto al sulfuro sódico se puede calcular a partir de la ecuación *[IV.50]*, (deducida en el epígrafe II.2) que relaciona el tiempo necesario para conversión completa, para partículas de geometría cilíndrica, con la concentración de reactante líquido.

$$\tau_R = \frac{\rho_{AQ} R_o}{b k_s C_{Na_2S}^{n_o}} \quad [IV.50]$$

Así, tomando logaritmos en ambos miembros de la ecuación se obtiene:

$$\log \tau_R = \log \frac{\rho_{AQ} R_o}{b k_s} + n_o \log \frac{1}{C_{AQ}} \quad [IV.51]$$

Representando el logaritmo del tiempo de conversión completa, expresados en minutos, frente al logaritmo del inverso de la concentración de sulfuro sódico, en unidades molares, se obtiene una recta cuya pendiente es el orden de reacción. En la figura *IV.52* se representan las rectas dadas por la ecuación *[IV.51]*, para las series de experimentos 1 y 2 de experimentos, mientras que en la tabla *IV.43* se encuentran recogidos sus parámetros correspondientes. Puede observarse que en ambos casos, se obtiene un valor de la pendiente muy próximo a la unidad, lo que indica que la reacción es de primer orden respecto a la concentración de sulfuro sódico.

Tabla IV.43.- Parámetros de la ecuación [IV.51] para determinar el orden de reacción.

Serie	Pendiente, n_o	Ordenada en el origen	r^2
1	0,97	-1,65	0,993
2	0,93	-1,65	0,999

En consecuencia, la ecuación [IV.51] que relaciona el tiempo de conversión completa con las variables cinéticas se transforma en:

$$\tau_R = \frac{\rho_{AQ} R_o}{b k_s C_{Na_2S}} \quad [IV.52]$$

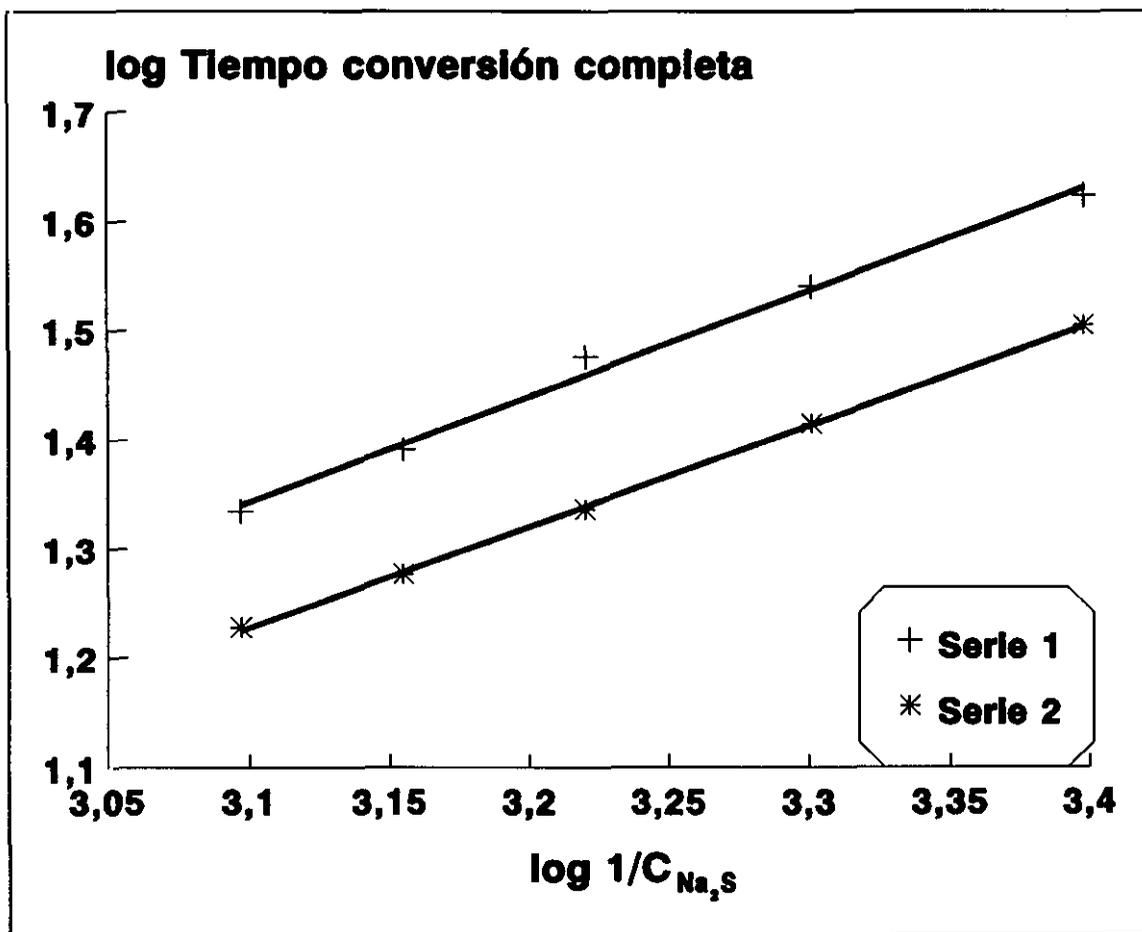


Figura IV.52.- Determinación del orden de reacción.

Serie 1. T: 130°C, R_o : $26,5 \cdot 10^{-4}$ cm, C_{NaOH} : $1,1 \cdot 10^3$ mol·cm³, C_{AQ} : $1,5 \cdot 10^7$ mol·cm³

Serie 2. T: 150°C, R_o : $52,5 \cdot 10^{-4}$ cm, C_{NaOH} : $1,1 \cdot 10^3$ mol·cm³, C_{AQ} : $1,5 \cdot 10^7$ mol·cm³

IV.3.4.4.- Verificación del Modelo Cinético Seleccionado

Una vez aplicado el modelo de reacción seleccionado, se comprueba si el comportamiento real del sistema concuerda con el predicho por el modelo. Para verificar su validez se estudia la influencia de las variables consideradas sobre el tiempo de conversión completa y, por último, se estima la constante cinética en función de la temperatura.

Según la ecuación [IV.52] existe una dependencia entre el tiempo necesario para alcanzar la conversión completa de la antraquinona y las variables temperatura, concentración de sulfuro sódico y radio medio inicial de la partícula sólida. Para confirmar los resultados obtenidos anteriormente, se han representado en las figuras IV.53 y IV.54 la concentración de antraquinona y de hidróxido sódico frente a sus respectivos tiempos de conversión completa, observándose en ambos casos que éstos son independientes de dichas variables en el intervalo estudiado.

Influencia de la concentración de sulfuro sódico

El modelo de núcleo sin reaccionar, con la reacción química como etapa controlante y para orden de reacción uno, predice la relación entre la concentración de sulfuro sódico y el tiempo de conversión completa que establece la ecuación [IV.52]

En la figura IV.55 se representan los valores de τ_R relativos a los experimentos realizados con diferentes concentraciones de sulfuro sódico frente al inverso de dicha concentración, para dos series diferentes, en las que se han obtenido en cada caso una línea recta que pasa por el origen, confirmando la validez del modelo en el intervalo de concentraciones de sulfuro sódico estudiado.

Influencia del radio medio inicial de partícula

La ecuación [IV.52] indica que el tiempo necesario para alcanzar la conversión completa de antraquinona es directamente proporcional al radio inicial de la partícula sólida. En la figura IV.60 se representa τ_R frente al radio de partícula de antraquinona para las dos series ensayadas.

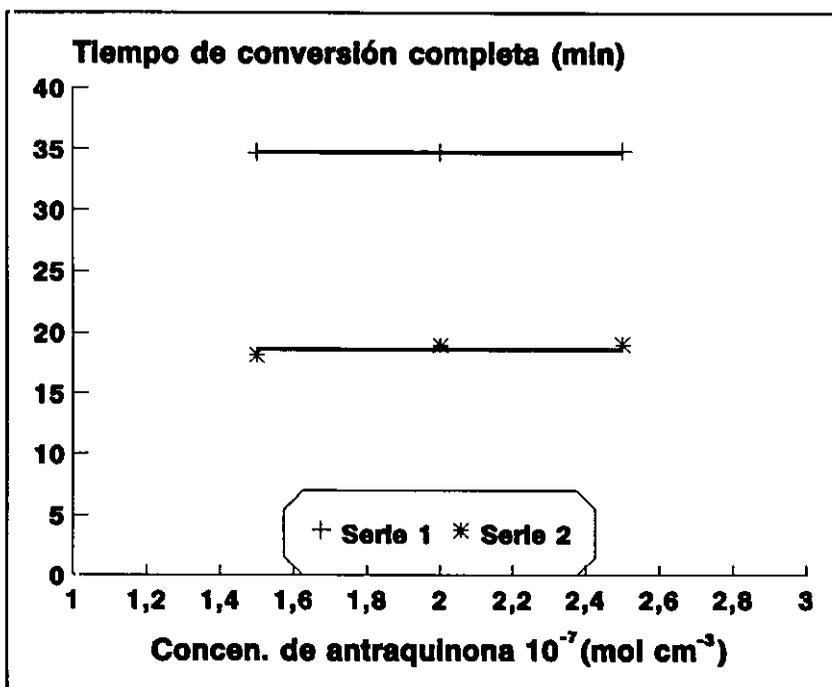


Figura IV.53.- Influencia de la concentración de antraquinona sobre τ_R

Serie 1. $T: 130^\circ\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{S}}: 5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, $C_{\text{NaOH}}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Serie 2. $T: 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{S}}: 7 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 52,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, $C_{\text{NaOH}}: 1,3 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

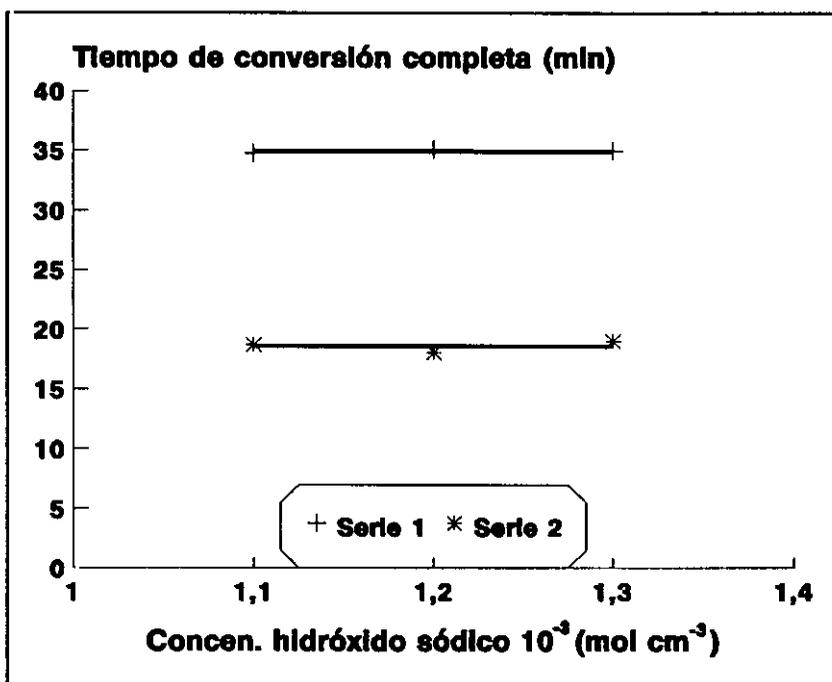


Figura IV.54.- Influencia de la concentración de hidróxido sódico sobre τ_R

Serie 1. $T: 130^\circ\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{S}}: 5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, $C_{\text{AQ}}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Serie 2. $T: 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{S}}: 7 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 52,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$, $C_{\text{AQ}}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

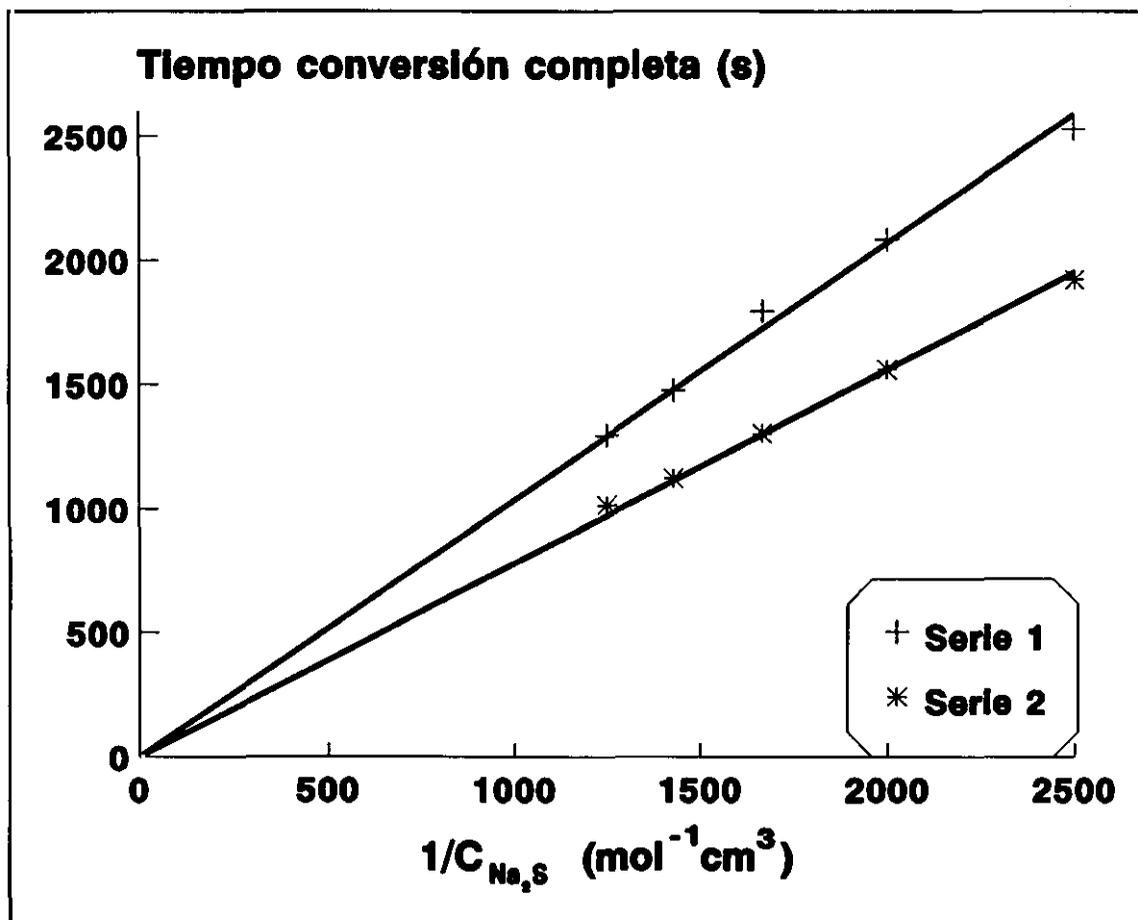


Figura IV.55.- Influencia de la concentración de sulfuro sódico sobre τ_R .

Serie 1. $T: 130^\circ\text{C}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$.

Serie 2. $T: 150^\circ\text{C}$, $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R_o: 52,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$.

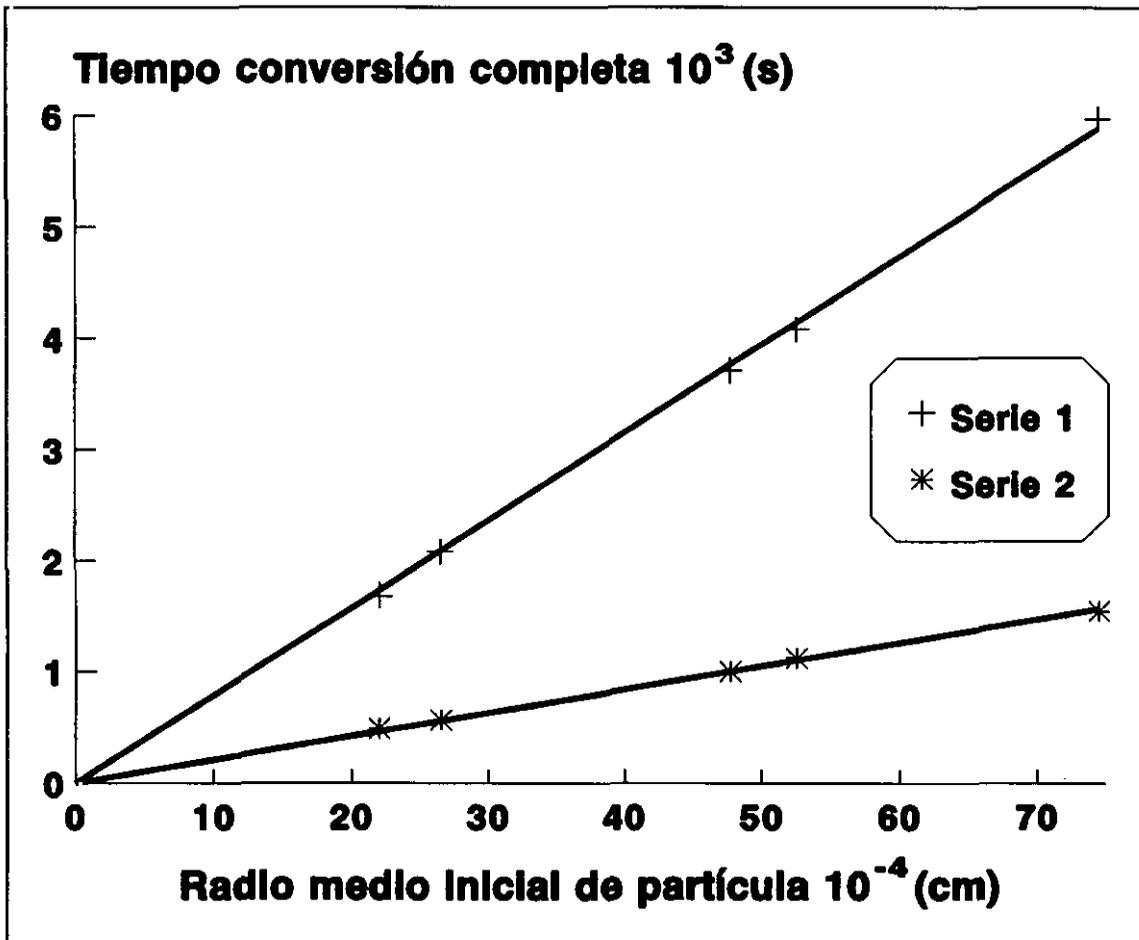


Figura IV.56.- Influencia del radio medio inicial de partícula sobre τ_R .

Serie 1. T: 130°C , C_{NaOH} : $1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, C_{AQ} : $1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{\text{Na}_2\text{S}}$: $5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Serie 2. T: 150°C , C_{NaOH} : $1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, C_{AQ} : $1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{\text{Na}_2\text{S}}$: $7 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

En ella puede observarse que los resultados experimentales se ajustan a sendas rectas, tantas como series ensayadas que pasan por el origen de coordenadas, lo que denota que el modelo se cumple desde el punto de vista de la geometría de las partículas.

IV.3.4.5. - Determinación de la constante de velocidad de reacción

El cálculo de la constante de velocidad de reacción, k_s , se realiza, para cada experimento, sustituyendo en la ecuación [IV.52] los valores de las variables fijadas con anterioridad y el tiempo de conversión completa obtenido del ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético. El coeficiente estequiométrico es $b=4$ y la densidad molar del sólido, al comienzo de la reacción, vale $\rho_{AQ} = 6,907 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. En la tabla IV.XLIV se han recogido los valores de la constante cinética de cada experimento, así como los valores de las distintas variables necesarios para su cálculo. Para definir la relación existente entre la constante de velocidad y la temperatura se ha representado en la figura IV.57 $\ln k_s$ frente al inverso de la temperatura absoluta. Se obtiene una recta cuya pendiente y ordenada en el origen se corresponden a con el $\ln k_0$ y $-E_a/R$, parámetros de la ecuación de Arrhenius, tabla IV.XLV.

Tomando el valor medio para la energía de activación y el factor de frecuencia o coeficiente cinético, k_0 , resulta:

$$\ln k_s = 3900 \exp - \frac{68819}{RT} \quad [IV.52]$$

El valor de la constante cinética varía entre $2,62 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ a 120°C y $18,93 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ a 160°C . La energía de activación determinada es de $68,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A partir de los resultados experimentales obtenidos, se puede apreciar que la reducción de antraquinona con sulfuro sódico en medio alcalino se da con una extensión considerable y en tiempos relativamente cortos. Además, se confirma la validez de la aplicación del modelo de núcleo decreciente para ciertos sistemas sólido-líquido, en condiciones de operación de aproximación al estado estacionario.

Tabla IV.44.- Constante cinética de reducción de la antraquinona.

Variable estudiada	EXP	$C_{AQ} 10^7$ (mol·cm ⁻³)	$C_{NaOH} 10^3$ (mol·cm ⁻³)	$C_{Na2S} 10^4$ (mol·cm ⁻³)	$R_0 10^4$ (cm)	T (°C)	$k_r 10^6$ (cm·s ⁻¹)
Concentración de antraquinona	C-1	1,5					4,39
	C-2	2	1,1	5	26,5	130	4,39
	C-3	2,5					4,37
	C-4	1,5					11,9
	C-5	2	1,3	7	52,5	150	11,4
	C-6	2,5					11,3
Concentración de hidróxido sódico	C-1		1,1				4,39
	C-7	1,5	1,2	5	26,5	130	4,35
	C-8		1,3				4,36
	C-9		1,1				11,56
	C-10	1,5	1,2	7	52,5	150	9,3
	C-6		1,3				11,37
Concentración de sulfuro sódico	C-11			4			4,52
	C-1			5			4,39
	C-12	1,5	1,1	6	26,5	130	4,24
	C-13			7			4,42
	C-14			8			4,4
	C-15			4			11,8
	C-16			5			11,6
	C-17	1,5	1,1	6	52,5	150	11,58
	C-18			7			11,5
C-19			8			11,18	
Radio medio de partícula	C-20				22		4,38
	C-1				26,5		4,39
	C-21	1,5	1,1	5	47,7	130	4,42
	C-22				52,5		4,43
	C-23				74,5		4,3
	C-24				22		11,17
	C-25				26,5		11,8
	C-26	1,5	1,1	7	47,7	150	12,89
	C-18				52,5		11,5
C-27				74,5		11,85	
Temperatura	C-28					120	2,61
	C-1					130	4,39
	C-29	1,5	1,1	5	26,5	140	7,11
	C-30					150	10,93
	C-31					160	18,51
	C-32					120	2,62
	C-33					130	4,29
	C-34	1,5	1,1	7	52,5	140	7,26
	C-18					150	11,5
C-35					160	18,93	

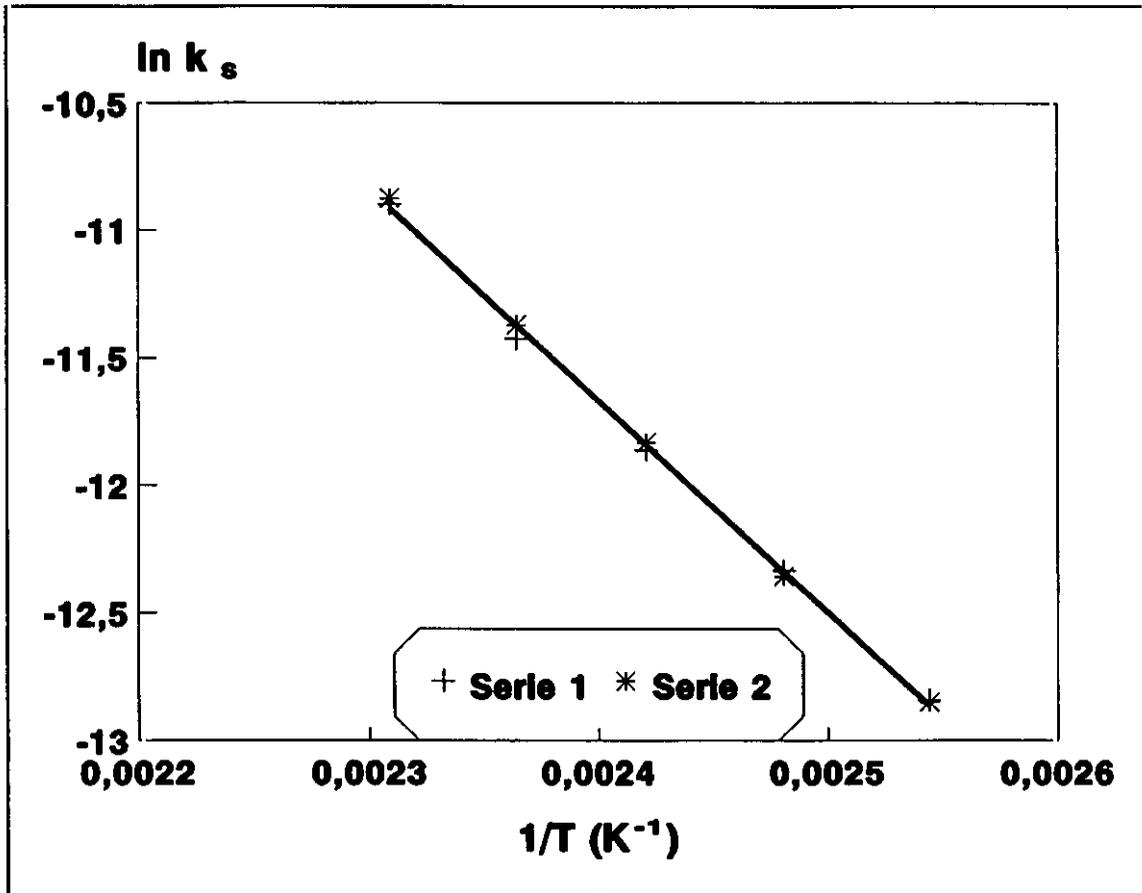


Figura IV.57.- Variación de la constante de velocidad de reacción con la temperatura

Serie 1: $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{Na_2S}: 5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$

Serie 2: $C_{NaOH}: 1,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{AQ}: 1,5 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_{Na_2S}: 7 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_o: 26,5 \cdot 10^4 \text{ cm}$

IV.45.- Parámetros de la ecuación de Arrhenius.

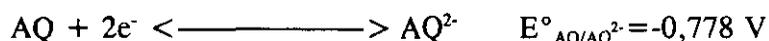
	r^2	Pend. $-E_a/R$	E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	o.o. $\ln k_o$	k_o ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
Serie 1	0,998	-8160	67,77	7,91	2725
Serie 2	0,999	-8410	69,85	8,53	5074

Bischoff (1963) y Wen (1968) plantean algunas limitaciones en la aplicación de la referida aproximación para este tipo de sistemas. Así, proponen que C_{Na2S}/ρ_{AQ} debe tomar un valor inferior a 0,001. En el presente trabajo esta relación se encuentra comprendida entre 0,06 y 0,12. A pesar de ello, se aprecia una buena concordancia entre los tiempos de conversión completa experimentales y los predichos por el modelo, lo que confirma la validez de la suposición efectuada en lo que se refiere a la aproximación al estado estacionario, en línea con el trabajo de Lindman y Simonsson (1979) relativos a la aplicación del modelo de núcleo decreciente a sistemas sólido-líquido.

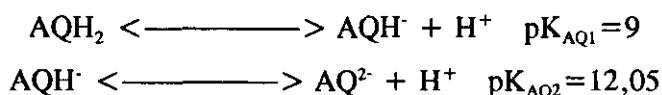
V.- CONCLUSIONES

A partir del trabajo experimental efectuado se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1.- La reducción de la antraquinona transcurre con una transferencia global de dos electrones, dependiendo su producto final del pH del medio de reacción. Las especies involucradas en la reducción son la antraquinona, la antrahidroquinona y las dos especies aniónicas de esta última. En medios fuertemente alcalinos y reductores como las lejías blancas del proceso al sulfato, el producto de reducción es la especie dianiónica, según el siguiente equilibrio redox.



El estudio electroquímico ha permitido, por otra parte, establecer las dos constantes de ionización de la antrahidroquinona, a saber:



3.- A partir del potencial redox de la antraquinona en medios fuertemente alcalinos, determinado experimentalmente, y del estudio electroquímico de la oxidación del hidrógeno sulfuro sódico, se han deducido las expresiones correspondientes a las constantes condicionales del equilibrio redox AQ/SH⁻, en función del posible producto de oxidación de hidrógeno sulfuro:

- Sulfato

$$\log K_{eq} = \frac{-19913,9 + 5,364T}{T} + 9 [pK_w + \text{Log} \left[\frac{A * (200-S)}{619,8 * H} \right]]$$

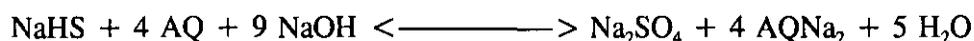
- Tiosulfato

$$\log K_{eq} = \frac{-25575,3 + 10,85T}{T} + 8 [pK_w + \text{Log} \left[\frac{A * (200-S)}{619,8 * H} \right]]$$

- Azufre elemental

$$\log K'_{eq} = \frac{-8850,3 + 5,402T}{T} + [pK_w + \text{Log} \left[\frac{A * (200 - S)}{619,8 * H} \right]]$$

A la vista de los valores estimados para la constante condicional, en las condiciones existentes en las lejías blancas del proceso al sulfato, el equilibrio se encuentra muy desplazado hacia la formación del dianión de la antrahidroquinona con sulfato como producto de oxidación más probable, según el siguiente equilibrio:



En estas condiciones, señalar también la posibilidad de formación de tiosulfato, si bien ésta tendrá lugar de manera poco significativa en relación a la de sulfato, ($\log K'_{eq} \approx 10-13$ para sulfato y 3-6 para el tiosulfato).

3.- El estudio termodinámico confirma, en suma, la posibilidad de obtener antraquinona en disolución, antes de introducirla en el digestor, mediante su reducción con las lejías blancas de cocción, sin dispersante, a partir de 90°C en adelante.

4.- Los valores de conversión de antraquinona alcanzados en su reducción con las lejías blancas del proceso al sulfato, superiores al 50 % en todos los casos y al 80 % cuando se opera en determinadas condiciones, junto con el tiempo de conversión máximo determinado, siempre inferior a los 20 minutos, ponen de manifiesto las posibilidades de aplicación industrial de la antraquinona reducida en el referido proceso de obtención de pastas celulósicas alcalinas en las condiciones de operación ensayadas.

El análisis de experimentos permite deducir la siguiente correlación para el cálculo de la conversión a antraquinona en función de las variables que afectan al proceso de reducción:

$$X_{AQ} (\%) = 47,5 + (115,8 C_{Na_2S}) + [-28,1 + (0,941 C_{NaOH}) + (94,1 C_{Na_2}) + (2 Temp) + (8,9 C_{NaOH} C_{Na_2S}) + (6 C_{Na_2S})] (1/C_{AQ})$$

La ecuación es susceptible de aplicación en los intervalos ensayados, que son los de operación del método Kraft.

5.- Las concentraciones de reactantes presentes en las lejías blancas son insuficientes para alcanzar la conversión completa. Esta limitación obedece a la presencia de reacciones secundarias, que propician un consumo de hidróxido sódico muy elevado, de tal modo que el se sitúa por debajo del mínimo necesario para que tenga lugar la reducción. Con respecto al otro reactante, el sulfuro sódico, también está involucrado en las reacciones secundarias. Así pues, si se aumenta la temperatura de operación, debe tenerse en consideración que el incremento marginal de la conversión de antraquinona debido a este aumento no es necesariamente proporcional, es decir, se ha de tener en cuenta también que paralelamente se favorecerán el resto de las reacciones.

El estudio de la influencia de las distintas variables sobre el proceso señala que las conversiones máximas de antraquinona se obtienen cuando se trabaja con elevados niveles de concentración de sulfuro sódico, sosa y antraquinona inicial. Por tanto, si se desea alcanzar una elevada conversión de antraquinona caben dos posibilidades: aumentar la temperatura u operar con mayores concentraciones de reactantes.

Del estudio de las interacciones existentes entre los efectos de las variables sobre el proceso de reducción de antraquinona con las lejías blancas del método al sulfato, se desprende que la reacción se verá favorecida por:

- Altas concentraciones de hidróxido y sulfuro sódico.
- Altas concentraciones de sulfuro sódico y baja temperatura, ya que al aumentar en exceso esta última se descompone el agente reductor.
- Altas concentraciones iniciales de antraquinona y sulfuro sódico.

6.- La reducción de antraquinona con sulfuro sódico en medio alcalino es un proceso heterogéneo sólido-líquido no catalítico que conduce exclusivamente a la sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno.

Los resultados experimentales se ajustan al modelo cinético isoterma de núcleo decreciente para partículas de geometría cilíndrica, sin formación de cenizas, con la reacción química como etapa controlante de la velocidad del proceso global.

La constante de velocidad del proceso de reducción de antraquinona con disoluciones alcalinas de sulfuro sódico varía con la temperatura según la ecuación:

$$k_s = 3900 \exp - \frac{68819}{R \cdot T}$$

siendo su energía de activación de 68,82 kJ·mol⁻¹.

VI.- NOMENCLATURA

VI.- NOMENCLATURA

a, b	Coefficientes estequiométricos de los reactantes A, B...
A, B	Reactantes A, B,..
AA	Alcali activo, $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ como Na_2O o % sobre medera seca.
ACN	Acetonitrilo.
AE	Alcali efectivo, $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ como Na_2O o % sobre madera seca.
AQ	9,10-Antraquinona, 9,10-antracenodiona, antraquinona.
AQ^\cdot	Radical aniónico de antraquinona.
AQ^{2-}	Dianión del 9,10-dihidroxiantraceno, dianión de la antrahidroquinona.
AQH^\cdot	Radical protonado de la antraquinona, antrasemiquinona.
AQH^-	Anión de la antrahidroquinona.
AQH_2	Antrahidroquinona, 9,10-dihidroxiantraceno, antraquinol, 9,10-antracenodiol.
AQNa_2	Sal disódica del 9,10-dihidroxiantraceno
AT	Alcali total, $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ como Na_2O o % sobre madera seca.
ATT	Alcali total tituable, $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ como Na_2O o % sobre madera seca.
BTBA	Bromuro de tetrabutyl amonio.
C	concentración de soluto, $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.
C_{Al}	Concentración de la especie A en la fase líquida, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
C_{AQ}	Concentración de antraquinona, $\text{gr}\cdot\text{l}^{-1}$.
$C_{\text{AQ}^{2-}}$	Concentración del dianión de la antrahidroquinona, $\text{gr}\cdot\text{l}^{-1}$.
C_{H^+}	Concentración de protones en disolución, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
C_{NaOH}	Concentración de hidróxido sódico en las lejías blancas debida al hidróxido sódico inicial, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$C_{\text{Na}_2\text{S}}$	Concentración de hidróxido sódico en las lejías blancas procedente de la primera etapa de hidrosilis del sulfuro sódico inicial, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
C_0	Concentración inicial de sulfuro sódico, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
C_{Ox}	Concentración total de especies oxidadas en disolución, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
C_{Red}	Concentración total de especies reducidas en la superficie del electrodo, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
$C_{\text{Total OH}}$	Concentración total de hidróxido sódico en las lejías blancas.
d_p	Diámetro de partícula, cm.
D	Coefficiente de difusión molecular, cm^2/seg .
DMF	N,N-Dimetilformamida.

e^-	Electrón.
E	Potencial del EGM durante el desarrollo de la onda polarográfica, voltios.
E_T	Potencial de reacción a la temperatura T , voltios
E°	Potencial normal o standard, voltios.
E°_i	Potencial normal o standard para la semireacción i a 25°C , voltios.
E°_{Ti}	Potencial normal o standard para la semireacción i a la temperatura T , voltios.
$E_{1/2}$	Potencial de semionda, voltios.
$E_{\text{AQ/AQ}^{2-}}$	Potencial redox para el sistema AQ/AQ^{2-} , voltios
$E_{\text{Ox/SH}^-}$	Potencial redox para el sistema Ox/SH^- , voltios
EGM	Electrodo de gotas de mercurio.
ESC	Electrodo saturado de calomelanos.
F	Número de Faraday, ($96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).
h	Coefficiente estequiométrico del proton en la semireacción Ox/SH^-
H	Hidromódulo, $l\cdot\text{kg}^{-1}$ de madera seca
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
H^+	Protón
$[\text{H}^+]$	Concentración de protones, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
i	Intensidad de corriente, amperios.
i_d	Intensidad de corriente de difusión o altura de onda, microamperios.
I	Constante de difusión, microamperios
ITEA	Yoduro de tetraetil amonio.
k	Constante de Ilkovic.
k_d	Constante cinética de la velocidad de deslignificación, s^{-1} .
k_l	Coefficiente de transporte de materia en la fase líquida, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
k_o	Coefficiente cinético o factor de frecuencia de la reducción de AQ con HS^- , $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
k_s	Constante cinética de la velocidad de reacción basado en unidad de superficie, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
K	Constante de equilibrio termodinámica.
K_{a1}	Primera constante de disociación del ácido sulfhídrico.
K_{a2}	Segunda constante de disociación del ácido sulfhídrico.
K_{b1}	Primera constante de hidrólisis del sulfuro sódico.
K_{b2}	Segunda constante de hidrólisis del sulfuro sódico.
K_{n1}	Primera constante de neutralización del ácido sulfhídrico.
K_{n2}	Segunda constante de neutralización del ácido sulfhídrico.

K_x	Constante de disociación global para el 9-10-dihidroxiantraceno.
K_{eq}	Constante de equilibrio para un proceso redox.
K'_{eq}	Constante condicional de equilibrio para una reacción redox.
K_{AQ1}	Primera constante de disociación de la antrahidroquinona.
K_{AQ2}	Segunda constante de disociación de la antrahidroquinona.
$K_{Q\cdot}$	Constante de formación de la semiquinona.
K_{Q1}	Primera constante de disociación de las hidroquinonas en general.
K_{Q2}	Segunda constante de disociación de las hidroquinonas en general.
K_w	Producto iónico del agua.
l	Niveles para un factor en un diseño de experimentos.
L	Contenido de lignina en la pasta celulósica a un tiempo t , $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
m	Flujo de mercurio en el electrodo de gotas de mercurio, $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$.
m_{Ox}	Transferencia de masa oxidada de la disolución a la superficie del electrodo, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
m_{Red}	Transferencia de masa reducida de la disolución a la superficie del electrodo, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
M_{AQ}	Peso molecular de la antraquinona.
$M_{AQ^{2-}}$	Peso molecular del dianión de la antrahidroquinona.
$[Me^{+n}]$	Actividad de los iones metálicos en disolución, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
MS_E	Error cuadrático medio.
n	Número de electrones involucrados en un proceso redox.
n_{exp}	Número de experimentos de un diseño factorial.
n_c	Número de puntos centrales de un diseño de experimentos.
n_i	Número de electrones involucrados en la semirreacción i .
n_f	Número de puntos factoriales de un diseño de experimentos.
n_o	Orden de reacción.
$MS_{AB\dots K}$	Media de los cuadrados para el efecto $AB\dots K$.
N	Normalidad de ácido utilizado en el análisis de las lejías blancas.
N_i	Número de moles del componente i .
Ox	Especie oxidada.
p	Número de protones involucrados en el proceso o reacción.
pH	$-\log [H^+]$
pK_i	$-\log K_i$.
$pptdo$	Precipitado
P	Piridina.

PPD	Polarografía de pulsos diferencial
PTEA	Perclorato de tetraetil amonio.
Q	Flujo de materia, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.
r''_A	Velocidad de reacción basada en la unidad de superficie, moles de A formados/ $\text{cm}^2\cdot\text{seg}$.
r_c	Radio del núcleo sin reaccionar, cm.
r_i	Velocidad de cambio para los procesos individuales.
R	Constante de la ley de los gases ideales, $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
R_o	Radio medio inicial de la partícula, cm
Re	$v/\rho\mu$, número adimensional de Reynolds.
Red	Especie reducida.
Red ²⁻	Dianión de la especie reducida.
s.m.s.	Sobre madera seca.
S	Superficie, cm^2 .
S	Sulfidez, % sobre madera seca
Sc	$v/\rho D$, número adimensional de Schmidt.
SE_{Efecto}	Error estandard de los efectos.
SIU	Sistema Internacional de Unidades
$SS_{AB\dots K}$	Suma de cuadrados del efecto, AB...K.
SS_E	Suma de cuadrados del error o cuadrado medio del error.
SS_T	Suma de cuadrados total
$SS_{\text{curvatura}}$	Suma de cuadrados para la curvatura.
t	Tiempo, s.
t_g	Tiempo de goteo de un EGM, s.
t_R	Tiempo de reacción, min.
T	Temperatura, K ó °C
T_{min}	Temperatura mínima de reducción de la antraquinona con HS ⁻ , °C.
v	Velocidad, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
v_m	Velocidad de transferencia de masa, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$
V	Volumen, cm^3 .
V_A	Volúmen de ácido consumido en la valoración de lejías blancas, ml.
V_B	Volúmen de ácido consumido en la valoración de lejías blancas, ml.
V_{DMF}	Volumen de DMF utilizado en la preparación de muestras, ml.
V_M	Volumen de muestra, ml.

X_{AQ}	Conversión de antraquinona a la sal disódica del dianión de la antrahidroquinona.
\bar{y}	Valor medio de las respuestas obtenidas en un diseño de experimentos.
y_i	Respuesta del experimento i de un diseño de experimentos.
y_c	Valor medio de las respuestas obtenidas en los puntos centrales de un diseño de experimentos.
y_f	Valor medio de las respuestas obtenidas en los puntos factoriales de un diseño de experimentos.
607	combinación de constantes que incluyen la geometría de la gota y el número de Faraday.

SIMBOLOS GRIEGOS

α	Coefficiente de reversibilidad para semirreacciones redox.
ΔG°	Variación de energía libre de Gibbs normal o standard de reacción, $J \cdot mol^{-1}$.
ΔG°_T	Variación de energía libre de Gibbs normal o standard de reacción a la temperatura T , $J \cdot mol^{-1}$.
μ	Viscosidad, $g \cdot cm^{-1} \cdot seg^{-1}$.
ρ	Densidad molar, $mol \cdot cm^{-3}$.
ρ_m	Densidad másica, $g \cdot cm^{-3}$.
σ	Desviación estandar
τ_R	Tiempo de conversión completa, s.
ω	Velocidad de agitación, r.p.m.

SUBINDICES

c	Núcleo sin reaccionar.
e	Condiciones de equilibrio.
i	Especie o semireacción i .
l	Referido a la fase líquida.
o	Entrada, referencia o inicial.
s	Superficie o basado en la superficie.
t	Temperatura.

-
- 1 Referido al sistema AQ/AQ²⁻
 - 2 Referido al sistema Ox/SH

SUPERINDICE

- ° Standard.
- K Número de factores de un diseño de experimentos

VARIOS

$$K_{a1} \cdot K_{b1} = K_w$$

$$K_{b1} = 1/K_{n1}$$

VII. - **BIBLIOGRAFIA**

- Abbot J., y Bolker H., *Svensk Papper.*, (12), 1984, R69-.
- Abe S., (Japan Kokai Tokyo), *Pat. japonesa*, 83-203192, 1983.
- Abou-State M., Abd El-Mageid F., y El-Masry A., *Zellst. Pap.*, **33**(3), 1984, 8-.
- Abou-State M., Mostafa N., y El-Masry A., *Chem. Ind.*, **17**, 1986, 585-.
- Adkins H., y Cox F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, 1151-.
- Almagro V., "*Teoría y Práctica de Electroanálisis*", Ed.: Alhambra. Madrid, 1969.
- Almagro V., "*Polarografía*", Ed.: Alhambra. Madrid, 1971.
- Ang K., Gunasingham H., y Tay B., *J. Singapore Nat. Acad. Sci.*, **16**, 1987, 80-.
- Anson F., y Epstein B., *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1968, 1155-.
- Arbin F., Schroeder L., Thompson N., y Malcolm E., *Tappi*, **63**(4), 1980, 152-.
- Auerbach G., *Z. Physikal., Chem.*, **49**, 1904, 477-.
- Aumeras M., *C. R. Hebd. Seances. Acad. Sci.*, **186**, 1928, 1724-.
- Aumüller A., y Hünig S., *Liebigs Ann. Chem.*, 1986, 165-.
- Aurell H., y Hartler N., *Tappi*, **46**, 1963, 209-.
- Baker R., y Adkins H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, 3305-.
- Baklund E., *Tappi J.*, (11), 1984, 62-.
- Bailey S., *Chem. Australia*, **50**, 1983, 202-.
- Bapat D., Subba R., Unni M., y Venkataraman K., *Tetrahed. Lett.*, (5), 1960, 15-.
- Barbero J., McCurdy K., y Tremaine P., *Can. J. Chem.*, **60**, 1982, 1872-.
- Bard A., "*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*". Vol. IV. Ed.: Marcel Dekker, Inc. New York, 1975.
- Bard A., y Faulker R., "*Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*", Ed.: John Wiley & Sons. New York, 1980.
- Barker R., y Ma L., *Tappi*, **53**(5), 1970, 1087-.
- Barnes H., Helgeson H., y Ellis A., "Ionization Constants in Aqueous Solutions", Section 18 of "Handbook of Physical Constants", rev. ed. Geological Society of America, Memoir 97, 1966.
- Barnett E., "*Anthracene and Anthraquinone*", Ed.: Bailliere, Tindall & Cox. Londres, 1921.
- Basta J., y Samuelson O., *Svensk Papper.*, **81**(9), 1978, 285-.
- Basta J., y Samuelson O., *Svensk Papper.*, **82**(1), 1979, 9-.
- Basta J., y Samuelson O., *Svensk Papper.*, **83**(10), 1980, 281-.
- Beck F., y Heydecke G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 1987, 37-.

- Bergman I., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1954, 829-.
- Bergman I., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1956, 690-.
- Bersier P., y Werthemann D., "*Direct Voltametric Measurements to Study Quinoid Additives under Sosa Pulping Conditions*", Inter. Symp. Wood Pulping Chem. Spci., Stockholm Suecia, Ekman Davs., 1981, (2), 52-.
- Bhandari K., Srivastava A., y Sharma Y., *Indian For.*, **109**(7), 1983, 482-.
- Bhandari K., Srivastava A., Singh S. y Sharma Y., *Indian. For.*, **108**(6), 1982, 445-.
- Bhaskarwar A., y Kumar R., *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1984, 1393-.
- Bihani B. y Samuelson O., *ABIPC: 8841*, **55**(8), 1985.
- Bischoff K., *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 1963, 711-.
- Blain T., *Tappi*, **62**(6), 1979, 53-.
- Blain T., *Tappi*, **63**(5), 1980, 125-.
- Boyland E. y Manson D., *J. Chem. Soc.*, 1951, 2468-.
- Box G., Hunter W., y Hunter J., "*Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos*" Ed.: Reverte S.A. Barcelona, 1989.
- Brewer L., ACS Symp. Ser., 1982, N°188, 1-.
- Brisset J., *J. Electroanal. Chem. & Inter. Electrochem.*, **60**, 1975, 217-.
- Broadbent A., y Sommermann E., *J. Chem. Soc. (B) Phys. Org.*, 1967, 376-.
- Broadbent A., y Sommermann E., *J. Chem. Soc. (B) Phys. Org.*, 1968, 519-.
- Bronstad J., Schroeder K., y Friestad H., *J. Chromatogr.*, **206**, 1981, 392-.
- Bryce R., "*Alkaline Pulping. Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology*", 3ª edición, vol. 1. Ed.: Casey J.P., John Wiley & Sons, 1980.
- Burriel F., Lucena F., Arribas S., y Hernández J., "*Química Analítica Cuantitativa*". Ed.: Paraninfo. Madrid, 1985.
- Cassidy R., Falk L., Dence C., *Svensk. Papper.*, **84**(12), 1981, 94-.
- Carlson U. y Samuelson O., *Svensk Papper.*, (2), 1979, 48-.
- Carsky P., Hobza P., y Zahradnik R., *Collec. Czechoslov. Chem. Commun*, **36**(3), 1971, 1291-.
- Cepeda E., Gomez B., y Diaz M., *J. Chem. Eng. Data*, **34**(3), 1989, 273-.
- Chambers J., "*The Chemistry of Quinonoid Compounds*", Part 2 Cap. 14. Ed: Wiley London, 1974
- Chandrasekaran K., y Sharma M., *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1974, 2130-.
- Chekhovskaya L., *Ukrain. Khimi. Zhur.*, **37**(7), 1971, 686-.

- Chen K., y Morris J., *Environm. Sci. Technol.*, **6**, 1972, 529-.
- Cho H., Chiang V., y Sarkanen K., *Paperi ja Puu*, (2), 1986, 94-.
- Clarke E., y Glew D., *Can. J. Chem.*, **49**, 1971, 691-.
- Clayton D. y Fleming B., *Paperi ja Puu*, Special number 4a, 1981, 275-.
- Clayton D. y Fleming B., "Organic Chemical Accelerators for Alkaline Pulping. The role of Fundamental Research in Papermaking". Vol.1 171-. Ed.: Mechanical Engineering Publications Limited. Londres, 1983.
- Clayton D., y Jones H., *Svensk. Papper.*, (23), 1970, 753-.
- Coffey S., *Pat. británica*, 2333451, 1952.
- Coffey S. y Boyd V., *J. Chem. Soc.*, 1955, 2468-.
- Comninellis C. y Platter E., *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 1985, 771-.
- Conant J. y Fieser L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**(8), 1858-.
- Costa J., "Fundamentos de Electrónica", Ed.: Alhambra. Madrid, 1981.
- CRC "Handbook of Chemistry and Physics CRC", Edición nº49, 1969.
- Criswell T. Klanderman B., *J. Org. Chem.*, **39**(6), 1974, 770-.
- Crow D., "Principles and Applications of Electrochemistry", Ed.: Chapman & Hall. London 1988.
- Crowe D. y Tromans D., *Corrosion-NACE*, **44**(3), 1988, 142-.
- Currah J., *Tappi*, **62**(8), 1979, 76-.
- Daniel C., *Technometrics*, **1**, 1959, 177-.
- Deanhardt M., Mushrush G., Stalick W., y Watkins J., *Fuel Sci. & Tech. Int.*, **8**(2), 1990, 135-.
- Dickson F., *Bull. Volcanol.*, **24**, 1966, 605-.
- Diehl J., y Gilman H., *Chem. Ind.*, 1959, 1095-.
- Dimroth O., y Schultze E., *Ann. Chim.*, **411**, 1919, 339-.
- Donnini G., *Pulp and Paper Can.*, (11), 1983, TR 134.
- Dutta T., y Biermann C., *Tappi J.*, (2), 1989, 175-.
- Dyachkova J., y Khodakovsky I., *Geokhimiya*, **11**, 1968, 1358-.
- Edsberg R., Eichlin D., y Garis J., *Anal. Chem.*, **25**, 1953, 798-.
- Eilingsfeld H., y Bantel K., *Pat. alemana*, 2219216, 1973.
- El-Ashmaway A., El-Saied H., y Ibrahim A., *Holzforschung*, **38**(5), 1984, 289-.
- Ellis A., y Giggensbach W., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 1971, 247-.
- Ellis A., y Golding R., *J. Chem Soc.*, **111**, 1959, 127-.
- Ellis A., y Milestone N., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 1967, 615-.

- Enkvis T., Alfredsson B., y Martelin J., *Svensk Papper.*, **60**, 1957, 59-.
- Epprecht G., *Helv. Chim. Acta*, **21**, 1938, 205-.
- Evstigneev E., y Shalimova T., *Khmi. Drev.* (1), 1985, 55-.
- Ewing G., "*Métodos Instrumentales de Análisis Químicos*", Cap. 15, Ed.: Mc Graw-Hill, 1978.
- Farrington A., Nelson P., y Vanderhoek N., *Appita*, **31**(2), 1977, 119-.
- Fisher J., y Barnes H., *J. Phys. Chem.*, **76**, 1972, 90-.
- Flato J., *Anal. Chem.*, **44**, 1972, 75A-.
- Fleming B., y Bolker H., *Svensk Papper.*, (1), 1978, 13-.
- Fleming B., Kubes G., MacLeod J., y Bolker H., *Tappi*, **61**(6), 1978, 43-.
- Fleming B., Kubes G., MacLeod J., y Bolker H., *Tappi*, **62**(7), 1979, 55-.
- Fleming B., Bolker H., Kuber G., McLeod J., y Wertheman D., *Tappi*, **63**(11), 1980, 73-.
- Fleming B., y Barbe M., Miles K., y Page D., y Deth R., *J. Pulp Pap. Sci.*, **10**(5), 1984, 113-.
- Fossum G., Håggglund S., y Lindqvist B., *Svensk Papper.*, **83**(15), 1980, 430-.
- Fry A., y Touster J., *J. Org. Chem.*, **51**(20), 1986, 3905-.
- Fullerton T., *Appita*, **32**(2), 1978, 17-.
- Fullerton T., *Tappi*, **62**(8), 1979, 55-.
- Furman N., y Stone K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, 3055-.
- García H. y Colom J., "*El proceso al Sulfato*". Vol. 1, Publicaciones de la U.P.C. Tarrasa, 1987.
- Garland C., James F., Nelson P., y Wallis A., *Appita*, **40**(2), 1987, 116-.
- Geake A., y Lemon J., *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1938, 1409-.
- Ghos K., Venkatesh V., Chin W., y Gratzl J., *Tappi*, **60**(11), 1977, 127-.
- Gierer J., *Svensk Papper.*, **73**(18), 1970, 571-.
- Giggenbach W., *Inorg. Chem.*, **10**(7), 1971, 631-.
- Gilarranz M., "*Estudio sobre la influencia del potencial de reducción de aditivos quinónicos en los procesos alcalinos de obtención de pastas celulósicas*" Dpto. Ingeniería Química. Fac. C.C. Químinas. Universidad Complutense de Madrid, Diciembre, 1992.
- Gill R., y Stonehill H., *J. Chem. Soc.*, 1952, 1845-.
- Given P., y Peover M., *Nature*, **184**(14), 1959a, 1064-.
- Given P., y Peover M., *Proc. 2nd Int. Polarogr. Congr. Cambridge*, August 1959, Vol, 948-.
- Given P., Peover M., y Schoen J., *J. Chem. Soc.*, 1958, 2674-.
- Given P. y Schoen J., *J. Chem. Soc.*, 1958, 2680-.

- Goel K., Ayroud A., Branch B., "Anthraquinone in Kraft Pulping". Tappi Pulping Conference Proceedings, 1979, 213-.
- Goel K., Ayroud A., y Branch B., *Tappi*, **63**(8), 1980, 83-.
- Gonthier Y., Marchand D., y Renaud M., *Svensk Papper.*, 1983, R113-114.
- Gourang I., Cassidy R., y Dence C., *Tappi*, **62**(7), 1979, 43-.
- Gratzl J., "Oxidative Treatment with Hydrogen Peroxide prior to Alkaline Pulping", XXII Eucepa Conference, Florencia, 1986, 28: 1.
- Gruver G., y Kuwana T., *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 1972, 85-.
- Gupta A., *J. Chem. Soc.*, 1952, 3479-.
- Gustafsson L. y Teder A., *Svensk Papper.*, **72**(24) 1965, 795-.
- Hagstrom C., y Sjöstrom E., *ABIPC: 6181*, **54**(6), 1983.
- Haldar R. y Bhattacharya P., *Tappi J.*, (6), 1987, 129-.
- Hanson J., y Michaels, *Pulp and Paper*, (5), 1978a, 86-.
- Hanson J., y Michaels, *Pulp and Paper Inter.*, (8), 1978b, 49-.
- Harruf L., y Vázquez, M., *Tappi*, **64**(8), 1981, 109-.
- Hartler N., *Svensk Papper.*, (15), 1978, 483-.
- Hartwig G., Ackermann O., y Eiliingfeld H., *Pat. EEUU*, 3766222, 1973.
- Hayano S., y Fujihira M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**(8), 1971, 2051-.
- He P., Crooks R., y Faulkner L., *J. Phys Chem.*, **94**(3), 1990, 1135-.
- Helgeson H., *Amer. J. Sci.*, **267**, 1969, 804-.
- Herbert A., *J. Chem. Eng. Data*, **7**(2), 1962, 295-.
- Heyrovsky J. *Chem. Listy*, (16), 1922, 256-.
- Heyrovsky J., y Ilkovic D., "Collec. Czechos. Chem. Com.", **7**, 1935, 198-.
- Heyrovsky J., y Kuta J., "Principles of Polarography", Ed.: Academic Press. New York, 1966.
- Hildebrand J., Ellepson E., y Beebe C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **39**(2), 1917, 2301-.
- Hoijtink G., y Schooten J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **71**, 1952, 1089-.
- Hoijtink G., Schooten J., Boer E., y Aalbersberg W., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **73**, 1954, 355
- Holdermann K., *Berchete*, **39**, 1906, 1256-.
- Holton H., *Pulp and Paper Can.*, **78**(10), 1977, T 218-.
- Holton H., y Chapman F., *Tappi*, **60**(11), 1977a, 121-.
- Holton H., y Chapman F., "Kraft Pulping with Anthraquinone". Tappi Conference Papers, 1977b: Alkaline Pulping; Secondary Fibers, 311.

- Ilkovic D., "Collec. Czechos. Chem. Com.", **6**, 1934, 498-.
- Ingruber O., Stradal M., y Histed J., *Pulp Pap. Can.*, **83**(12), 1982, 79-.
- Jones R., y Spotswood T., *Australian J. Chem.*, **15**, 1962, 492-.
- Julian P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1935, 2508-.
- Julien L., y Sun B., *Tappi*, **62**(8), 1979, 63-.
- Kamini K., y Guhs S., *J. Timb. Dev. Asso.*, **33**(3), 1987, 38-.
- Kepple P., *Tappi*, **53**(1), 1970, 35-.
- Kepple P., *Tappi*, **58**(8), 1975, 172-.
- Kepple P., "Progress in Polysulfide Pulping and Oxygen-Alkali delignification at M. Peterson & Sons, Moss, Norway". III Congreso Latinoamericano de Celulosa y Papel. Sao Paulo, 1983.
- Kettunen J., Virkola N., Yrjälä I., *Pap. Puu*, **61**(11), 1979, 685-.
- Khodakovski I., Zhogina V., y Ryzhenko B., *Geokhimiya*, (7), 1965, 827-.
- Klba N., Takamatsu M., y Furusawa M., *J. Chromatogr.*, **328**, 1985, 309-.
- Klauke E., *Pat. alemana*, 2219216, 1973.
- Klopmann G., y Doddapanemi N., *J. Phys. Chem.*, **78**, 1974, 1822-.
- Knox V., *Z. Electrochem.*, **12**, 1906, 477-.
- Kolthoff I., y Lingane J., "Polarography", Ed.: Interscience Publishers, Inc.. New York, 1946.
- Konopik N. y Leberl O., *Monatsh. Chem.*, **80**, 1949, 781-.
- Koshy V., Swayambunathan M., y Periasamy N., *J. Electrochem.*, **127**, 1980, 2761-.
- Ksenzhek C., Petrova S., Oleinik S., Kolodyazhnyi M., y Moskovskii V., *Elektrokhim.*, **13**(2), 182-.
- Kubes G., Fleming B., MacLeod J., y Bolker H., *Tappi*, **61**(8), 1978, 46-.
- Kubli H., *Helv. Chem. Acta*, **29**, 1946, 1962-.
- Kuder J., Wychick D., Miler R., y Walker M., *J. Phy. Chem.*, **78**(17), 1974, 1714-.
- Kury J., Zielen A., y Latimer W., *J. Electrochem.*, **100**(10), 1953, 468-.
- Kuster J., y Heberlein F., *Z. Anorg. Chem.*, **43**, 1905, 53-.
- Kwiatek B., y Kalinowski K., *Monat. Chem.*, **118**, 1987, 733-.
- Lachenal D., Bourne C., De Choudens C., y Monzie P., *Tappi*, **62**, 1979a, 53-.
- Lachenal D., De Choudens C., y Monzie P., *Atip*, **33**(5), 1979b, 213-.
- Lachenal D., De Choudens C., y Monzie P., *Atip*, **33**(6), 1979c, 260-.
- Laitinen H., y Wawzonek S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1942, 1765-, 2365-.

- Landmark P., Kleppe P., y Johnsen K., *Tappi*, **48**, 1965, 56A-.
- Landuci L., *Tappi*, **63**(7), 1980, 95-.
- Laser D., y Bard A., *J. Phy. Chem.*, **80**(5), 1976, 459-.
- Latimer W., Kury J., Zielen A., *U.S. Atomic Energy Comm. Rpet.*, UCRL-2108 (12, Feb. 1953).
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **109**, 1980, 57-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **124**, 1981a, 1-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **124**, 1981b, 9-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **130**, 1981c, 23-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **134**, 1982, 205-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **137**, 1982b, 1-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **146**, 1983a, 1-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **146**, 1983b, 15-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **157**, 1983c, 7-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **164**, 1984a, 213-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **169**, 1984b, 23-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **169**, 1984c, 29-.
- Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **208**, 1986, 357-.
- Lefers J., Koetsier W., Van Swaaij W., *Chem. Eng. J.*, **15**, 1978, 111-.
- Leibovici C., *Tetra. Let.*, **41**, 1967, 4073-.
- LéMon S. y Teder A., *Svensk Papper.*, **76**, 1973, 407-.
- Levenspiel O., *"Ingeniería de las Reacciones Químicas"*. Ed.: Reverté. Barcelona, 1986.
- Licht S. y Manassen J., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1987, 918-.
- Lindenfors S., *Svensk Papper.*, (6), 1980, 165-.
- Lindman N., y Simonsson D., *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 1979, 31-.
- Lorenz R., y Böhi A., *Z. Phys. Chem.*, **66**, 1909, 733-.
- Loutfy R., Hsiao C., Ong B., y Keoshkerian B., *Can. J. Chem.*, **62**, 1984, 1877-.
- Loy H. y Himmelblau D., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1961, 264-.
- Löwendahl L., y Samuelson O., *Svensk Papper.*, **80**(17), 1977, 549-.
- Löwendahl L., y Samuelson O., *Tappi*, **61**(2), 1978, 19-.
- Lund H., *"The Chemistry of the Hydroxylgroup"*, p. 274, Ed.: Patai, Interscience Publishers Inc. New York, 1971.
- Mabbott G., *J. Chem. Educ.*, **60**(9), 1983, 697-.

- Malachowski P., Poniatowski S., y Walkinshaw J., *Tappi J.*, (6), 1989, 207-.
- Manchot W. y Gall H., *Berliche* **58**, 1925, 2788-.
- Mann C., y Barnes K., "*Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*", Cap. 6. Ed.: Marcel Dekker, Inc. New York, 1970.
- Maronny G., *Electrochim. Acta*, **1**, 1959, 58-.
- Marshall W., y Franck E., *J. Phys. Chem.*, **10**(2), 1981, 295-.
- Martin G., *Tappi*, **33**, 1950, 84-.
- Masson J., Devynck J., y trémillon B., *J. Electroanal. Chem.*, **64**, 1975, 175-.
- Mattar S., Fleming B., *Tappi*, **64**(4), 1981, 136-.
- McDonald R., "*Pulp and Paper Manufacture*", Vol. 1, Ed.: McGraw-Hill. New York, 1969.
- McDonough T. y Van Drunen V., *Tappi*, **63**(11), 1980, 83-.
- McDonough T., y Herro J., *J. Pulp Pap. Sci.*, **11**(6), 1985, 167-.
- McLeod J., Fleming B., Kubes G., y Bolker H., *Tappi*, **63**(1), 1980, 57-.
- McLeod J., *Tappi*, **69**(8), 1986, 106-.
- Merk Inc., "*Merk Index*", 3ª Edición.
- Meyer K., *Annalen der Chemie*, **379**, 1911, 47-.
- Meyer B., Ward K., Koshlap K., y Peter L., *Inorg. Chem.*, **22**(16), 1983, 2345-.
- Montgomery D., "*Diseño y análisis de experimentos*", Ed.: Iberoamericana, S.A. Mexico, 1991.
- Morgan J., Sheraton D., y Murray F., *Pulp Paper Mag. Can.*, **71**(6), 1970, 48-.
- Mortimer R., y Fleming B., *Tappi*, **64**(11), 1981, 114-.
- Mueller E., y Dilger W., *Chem. Ber.*, **106**, 1973, 1643-.
- Murray F., *Tappi*, **42**(9), 1959, 761-.
- Murray F., *Pat. canadiense* 806071, 1969.
- Murray F., *Pulp Paper Mag. Can.*, **69**(1), 1968, 82-.
- Murray F., *Pulp Paper Mag. Can.*, **72**(3), 1971, 57-.
- Murray F., y Prakash C., *Pulp Paper Can.*, **81**(9), 1980, 41-.
- Murray F., y Rayner H., *Tappi*, **48**, 1965, 588-.
- Murray R. y Cubicciotti D., *J. Electrochem. Soc.*, **103**(4), 1983, 866-.
- Narayan R. y Phani K., *Trans. SAEST*, **19**, 1984, 177-.
- Nelson K., y Cietek D., *J. Chromatogr.*, **281**, 1983, 237-.
- Nicholson R., y Shain I., *Anal., Chem.*, **36**(4), 1964, 706-.
- Nicholson R., *Anal., Chem.*, **37**(11), 1965, 1351-.

- Nimz H., y Caten R., *Pat. alemana*, 3445132, 1986.
- Noyes A., Kato Y., y Sosman R., *Z. Phys. Chem.*, **73**, 1910, 1-.
- Obst J., Landucci L., y Sanyer N., *Tappi*, **62**(1), 1979, 55-.
- Obst J., Sanyer N., *Tappi*, **63**(7), 1980, 111-.
- Ojanen E., Tulppala J., y Virkola N., *Pap. Puu*, **64**(8), 1982, 453-.
- Oku K., Matsuura H., y Sotobayashi H., *Tappi*, **52**(10), 1969a, 1888-.
- Oku K., Matsuura H., y Sotobayashi H., *Tappi*, **52**(10), 1969b, 1901-.
- Olofsson G. y Hepler L., *J. Solution Chem.*, **4**, 1975, 127-.
- Panson G. y Weill C., *J. Org. Chem.*, **22**, 1957, 120-.
- Pekkala O., *Paperi ja Puu*, (11), 1982, 735-.
- Peover M., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4540-.
- Peover M., y Davies J., *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 1963, 46-.
- Phani K., y Narayan R., *J. Electroanal. Chem.*, **134**, 1982, 291-.
- Phani K., y Narayan R., *J. Electroanal. Chem.*, **187**, 1985, 187-.
- Potti J., *Inv. Tec. Papel*, **73**(7), 1982, 551-.
- Potti J.,
- Pourbaix M., "*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*", Ed. Pergamon Press, Oxford, 1966-.
- Pournaghi-Azar, M., y Golabi S., *Talanta*, **35**(12), 1988, 959-.
- Procter A. y Styan G., *Tappi*, **57**(10), 1974, 123-.
- Procter A. y Mohr K., *Pulp Paper Can.*, **76**(10), 1975, 103-.
- Rao S. y Hepler L., *Hydrometallurgy*, **2**, 1976, 293-.
- Ranz W., y Marshall W., *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 1952, 1334-.
- Regnfors L. y Stockman L., *Svensk Papper.*, **59**, 1956, 509-.
- Renaud R. y Stephens J. *Can. J. Chem.*, **52**(8), 1974, 1229-.
- Riley T., y Watson A., "*Polarography and other Voltammetric Methods*", Ed.: John Wiley & Sons, 1988.
- Rodd B., "*Chemistry of Carbon Compounds*". Vol. 3, 1381. Ed: Elsevier Pub. Co. Londres, 1956
- Rüssel C., Jaenicke W., *J. Electroanal. Chem.*, **180**, 1984, 205-.
- Rüssel C., Jaenicke W., *J. Electroanal. Chem.*, **199**, 1986a, 139-.
- Rüssel C., Jaenicke W., *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 1986b, 249-.
- Rydholm S., "*Pulping Processes*", Ed.: Interscience. New York, 1965.

- Sadawarte N., Dharwadkar A., y Veeramani H., *Cellul. Chem. Technol.*, **16**(5), 1982, 561-.
- Samuelson R., y Sharp M., *Electrochim. Acta*, **23**, 1978, 315-.
- Samuelson O., *Pulp. Pap. Can.*, **81**(8), 1980, 668-.
- Sanchez P., "*Química Electroanalítica*", Ed.: Alhambra, Madrid, 1981.
- Sanchorawala C., Subba R., Unni M., Venkataraman K., *Ind. J. Chem.*, **1**, 1963, 19-.
- Schneiderman M., Sharma A., Loche D., *J. Chromatogr.*, **409**, 1987, 343-.
- Schoening M., Shemilt L., y Wright R., *Tappi*, **36**, 1953, 176-.
- Seidel D., "*Solubilities of Organic Compounds*", Vol. 2, 3ª Edición, Ed.: D. Van Nostrand Company, Inc., 1941.
- Sergeev A., y Chupka E., *Patente URSS*, SU-1189915, 1985
- Shah K., Tilak B., Venkataraman K., *Indian Acad. Sci.*, **28**, 1948, 142-.
- Shah S., Abhyankar S., Rao T., Nagarkar A., y Sadawarte N., *IPPITA*, **19**(1), 1982, 6-.
- Shelfer J., "*Chemical Pulping Survey*". Tappy Conference Paper: Alkaline pulping. Secondary Fibers, 1977.
- Sillen L., "*Stability Constant*", Spec. Publ.-Chem. Soc., London 1976, N°17.
- Skoog D., y West D., "*Análisis Instrumental*", Cap. 21, Voltimetría y Polarografía. 2ª Edición. Ed.: Interamericana, 1986.
- Stephens H. y Cobble J., *Inor. Chem.*, **10**(3), 1971, 619-.
- Stephen H., y Stephen T., "*Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*", Vol. 1, Binary System; Part I y II. Vol. 2, Ternary Systems; Part I y II. Ed.: Stephen & Stephen, 1964.
- Tatum W. y Thomson R., *Pat. británica*, 364141, 1930.
- Teder A. y Tormund D., *Svensk Pappers.*, **76**(16), 1973, 607-.
- Tnosopoulos C., Coulson D. y Inman L., *J. Chem. Eng. Data*, **22**(2), 1976, 190-.
- Tormund D. y Teder A., *Tappi Journal*, (5), 1989, 205-.
- Toth I., *Pat. alemanas*, 2227340 y 2162538, 1972.
- Ueno Y., Williams A., y Murray F., *Water Air Soil Poll.*, **11**, 1979, 2-.
- Umamoto K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**(5), 1967, 1058-.
- Uprichard J., y Okayam T., *Appita*, **37**(7), 1984, 560-.
- Vassos B., y Ewing G., "*Electroquímica Analítica*", Ed.: Limusa, México, 1987.
- Vetter F., *Z. Elektrochem.*, **56**, 1952, 797-.
- Vian A., "*Introducción a la Química Industrial*", Ed.: Alhambra Universidad. Madrid, 1987.

- Vicente S., *"Química de las Disoluciones: Diagramas y Cálculos Gráficos"*. Ed.: Alhambra. Madrid, 1979.
- Wasastjerna J., *Commentat. Phys. Math.*, **40**, 1-. Chem. Abstr., 1924, Vol. 18, pag 1076-.
- Wawzonek S., Berkey R., Blaha E., y Runner M., *J. Electrochem. Soc.*, **103**(8), 1956, 456-.
- Wawzonek S., Laitien H., y Kwiatkowski S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1944, 827-.
- Weast R., *"Handbook of Chemistry and Physics"*. Chemical Rubber Co., Cleveland, 1971.
- Wen C., *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 1986, 543-.
- Widmer M. y Schwarzenbach G., *Helv. Chem. Acta*, **47**, 1964, 266-.
- Wipf D., Wehmeyer K., y Wightman R., *J. Org. Chem.*, **51**(25), 1986, 4760-.
- Wozniak J., Dimmel D., y Malcom E., *J. Wood Chem. Tech.*, **9**(4), 1989, 535-.
- Wright R. y Maass O., *Can J. Res.*, **6**, 1933, 588-.
- Yui H., *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **35**, 1951, 35-.
- Zak J., *Pat. checoslovaca*, 147711, 1973.

VIII.- APÉNDICES

VIII.1.- APENDICE A: FORMULAS PARA CALCULAR LA CONCENTRACION DE LAS LEJÍAS

Los parámetros más utilizados en la caracterización de lejías blancas se recogen a continuación:

- *Alcali activo* (AA): Se define como la suma de gramos de hidróxido sódico y de sulfuro sódico, expresados como Na_2O , por 100 g de madera seca o litro de lejía. En el primer caso el álcali activo viene dado en porcentajes (%) y en el segundo en g.l^{-1}

$$\text{Alcali Activo (AA)} = \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} \quad [\text{VIII.1.1}]$$

- *Sulfidez* (S): Es la relación entre los gramos del sulfuro sódico y el álcali activo.

$$\text{Sulfidez (S)} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{AA}} \times 100 = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}} \times 100 \quad [\text{VIII.1.2}]$$

- *Hidromódulo* (H). Se define como los litros de lejía por cada kg de madera seca.

$$H = \frac{\text{Litros de lejía blanca}}{\text{kg de madera seca}} \quad [\text{VIII.1.3}]$$

A partir de la definición de sulfidez, ecuación [VIII.1.2], se expresa la concentración de sulfuro sódico del siguiente modo:

$$\text{Na}_2\text{S} = \frac{S \text{ AA}}{100} \quad [\text{VIII.1.4}]$$

Donde la concentración de sulfuro tiene unidades de g de Na_2O equivalente por cada 100 g de madera seca. Dividiendo por el hidromódulo, expresado en g de madera seca por litro de lejía, se obtiene la ecuación [VIII.1.5]

$$Na_2S = \frac{S AA}{10 H} \quad [VIII.1.5]$$

En este caso, la concentración de sulfuro sódico viene dada en g de Na₂O equivalente por litro de lejía. La relación de átomos de sodio que hay entre el óxido y el sulfuro sódico es uno a uno, de tal manera que dividiendo por el peso molecular del óxido se tiene la concentración de sulfuro expresada en moles por litro (ecuación [VIII.1.6]).

$$C_{Na_2S} (mol\ l^{-1}) = \frac{S AA}{620 H} \quad [VIII.1.6]$$

A partir de la ecuación [VIII.1.1] y [VIII.1.4], se obtiene la ecuación [VIII.1.7].

$$NaOH = \frac{AA (100-S)}{100} \quad [VIII.1.7]$$

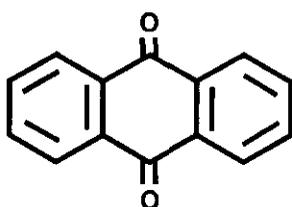
Donde la concentración de sosa se expresa como g de Na₂S equivalentes por cada 100 g de madera seca. Dividiendo la ecuación [VIII.1.7] por el hidromódulo, expresado como litros de lejía por gramos de madera seca, y teniendo en cuenta que la relación que hay entre el óxido de sodio y el hidróxido sódico es 1 a 2, se obtiene la concentración de sosa expresada en moles por litro, tal como se recoge en la ecuación [VIII.1.8].

$$C_{NaOH} (mol\ l^{-1}) = \frac{2 AA(100-S)}{620 H} \quad [VIII.1.8]$$

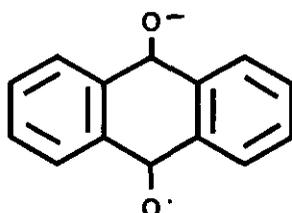
VIII.2.- APENDICE B: FORMULAS ESTRUCTURALES DE LAS ESPECIES QUINONICAS

En este punto se procede a representar las fórmulas estructurales y denominaciones de aquellas especies quinónicas utilizadas a lo largo de la presente investigación.

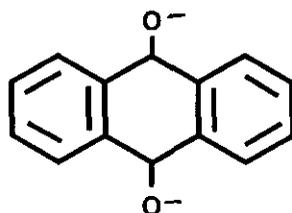
AQ: Antraquinona. 9,10-Antracenediona, 9,10-Antraquinona.



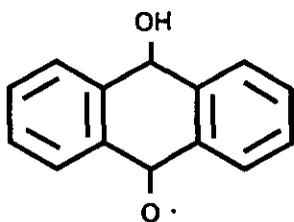
AQ⁻: Radical aniónico de antraquinona. Anión de antrasemiquinona.



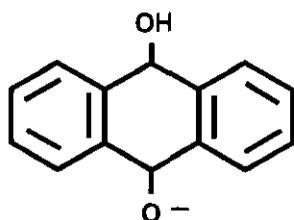
AQ²⁻: Dianión de antrahidroquinona., dianión del 9,10-dihidroxiantraceno.



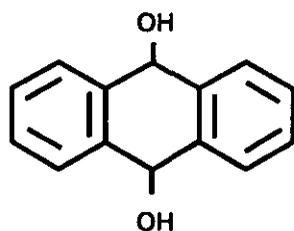
AQH: Radical protonado de la antraquinona, Antrasemiquinona.



AQH: Anión de antrahidroquinona.



AQH₂: Antrahidroquinona. 9,10-Dihidroxiantraceno. Antraquinol. 9,10 Antracenediol.



VIII.3.- APENDICE C: FORMULAS PARA CALCULAR LOS RESULTADOS DE LA VALORACION DE LAS LEJIAS

Para determinar el sulfuro e hidróxido sódico presente en las lejías blancas se utiliza una valoración ácido-base con ácido clorhídrico y fenolftaleína como indicador, según se relata en el apartado IV.2.3.2 de este trabajo de investigación. Como resultado de la valoración se tienen dos volúmenes de ácido clorhídrico de normalidad N , que son:

$$V_A \text{ (ml de HCl)} = \text{NaOH} + 1/2 \text{ Na}_2\text{S} \quad [\text{VIII.3.1}]$$

$$V_B \text{ (ml de HCl)} = \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} \quad [\text{VIII.3.2}]$$

Con estos dos volúmenes se calculan las cantidades equivalentes que hay de sosa y sulfuro sódico, en ml de ácido clorhídrico.

$$\text{NaOH (ml)} = 2 V_A - V_B \quad [\text{VIII.3.3}]$$

$$\text{Na}_2\text{S (ml)} = 2 (V_B - V_A) \quad [\text{VIII.3.4}]$$

Toda valoración ácido-base obedece a la ecuación:

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2 \quad [\text{VIII.3.5}]$$

Que en el caso del hidróxido sódico, cada término se identifica con:

$$V_1 = \text{Volumen de ácido clorhídrico} = (2V_A - V_B)$$

$$N_1 = \text{Normalidad del ácido clorhídrico.}$$

$$V_2 = \text{Volumen de muestra}$$

$$N_2 = \text{Normalidad de la sosa, expresada como Na}_2\text{O.}$$

Para expresar N_2 como gramos de Na_2O equivalente por litro, se multiplica por el peso equivalente (el peso molecular del óxido de sodio partido por dos, ya que la relación de átomos de sodio entre el primero y la sosa es de 2 a 1):

$$C_{NaOH} \text{ (g de } Na_2O \text{ l}^{-1}\text{)} = \frac{(2V_A - V_B) N (62/2)}{10} = (2V_A - V_B) N 3,1 \quad [VIII.3.6]$$

Y análogamente para el sulfuro sódico, se obtiene:

$$C_{Na_2S} \text{ (gr de } Na_2O \text{ l}^{-1}\text{)} = 2 (V_B - V_A) N 3,1 (1/2) \quad [VIII.3.7]$$

VIII.4.- **APENDICE D: TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL EPIGRAFE IV.2**

A continuación se expone la totalidad de los resultados de conversión de antraquinona-tiempo del epígrafe IV.2.6. El número de orden de los experimentos corresponde con el de la Tabla IV.29.

Tabla VIII.4.1.- Resultados conversión-tiempo.

EXP. N° 1		EXP. N° 2		EXP. N° 3		EXP. N° 4	
t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,8	27,5	0,5	10,6	0,5	19,5	0,7	29,5
5	44,7	5	30,2	5	45,7	5	39,9
10	49,4	10	51,9	10	53,2	10,2	69,1
15	49,0	15	64,6	15	65,4	15	80,3
20	50,5	20	65,4	20	71,3	20	81,6

Tabla VIII.4.1.- Continuación

EXP. N° 5		EXP. N° 6		EXP. N° 7		EXP. N° 8	
t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	58,3	0,7	36,2	0,7	50,1	0,8	71,6
5	59,6	5	48,8	5,2	62,9	5	73,9
10	64,2	10	52,1	10	63,6	10	76,5
15	65,3	15	70,4	15	67,6	15	75,8
20	65,8	20	73,4	20,2	79,6	20,2	76,4

Tabla VIII.4.1.- Continuación

EXP. N° 9		EXP. N° 10		EXP. N° 11		EXP. N° 12	
t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,7	18,8	0,7	10	0,7	13,9	0,7	6,4
5	23,7	5	28,3	5	51,6	5	30,4
10	35,7	10	38,9	10	63,6	10	71,5
15	48,2	15	41,6	15	76,4	15	80,9
20	54,2	20	50,1	20	80,3	20	85,2

Tabla VIII.4.1.- Continuación

EXP. N° 13		EXP. N° 14		EXP. N° 15		EXP. N° 16	
t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,7	24,1	0,7	29,4	0,5	18,7	0,7	19,8
5	46,8	5	55,6	5	59,1	5	49,8
10	52,9	10	56,9	10	64,4	10	73,1
15	53	15	74,9	15,2	74	15	79,9
20	55,2	20	74,9	20	78,6	20	79,9

Tabla VIII.4.1.- Continuación

EXP. N° 17		EXP. N° 18		EXP. N° 19		EXP. N° 20	
t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)	t_R (min)	X_{AQ} (%)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	34,1	0,5	32,2	0,5	25,3	0,5	37,3
5	56,2	5	50,1	5	43,6	5	52,6
10	65,2	10	60,4	10	70,2	10	60,4
15	65,5	15	65,6	15	70,6	15	69,2
20	70,9	20	67,4	20	73	20	70

VIII.5.- APENDICE E: TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL EPIGRAFE IV.3

TABLA VIII.5.1.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AQ} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{N₂OH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-1	130	26,5	5	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,074	0,037	0,025	0,049
5	0,201	0,106	0,072	0,138
10	0,516	0,304	0,214	0,382
15	0,679	0,433	0,315	0,531
20	0,836	0,595	0,452	0,7
25	0,904	0,69	0,542	0,79
30	0,987	0,885	0,764	0,944
35	0,999	0,998	0,988	0,999

Etapas Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
Geometría	f(X _{AQ}) ₁ PLACA	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	29	34,7	40	29	31,9
r ²	0,9	0,996	0,968	0,9	0,979

TABLA VIII.5.2.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AQ} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{N₂OH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-2	130	26,5	5	2	1,1

t _g (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,034	0,017	0,011	0,022
5	0,264	0,142	0,097	0,184
10	0,507	0,297	0,210	0,375
15	0,695	0,447	0,326	0,546
20	0,825	0,581	0,44	0,687
25	0,927	0,729	0,582	0,825
30	0,978	0,851	0,719	0,921
35	0,999	0,998	0,988	0,999

Etapas Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
Geometría	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	28,9	34,7	40,2	28,9	31,8
r ²	0,893	0,999	0,973	0,893	0,977

TABLA VIII.5.3.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{Ag} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-3	130	26,5	5	2,5	1,1

t _g (min)	X _{Ag} f(X _{Ag}) ₁ f(X _{Ag}) ₄	f(X _{Ag}) ₂	f(X _{Ag}) ₃	f(X _{Ag}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,056	0,028	0,019	0,037
5	0,198	0,104	0,07	0,136
10	0,497	0,29	0,204	0,367
15	0,703	0,455	0,332	0,554
20	0,881	0,655	0,508	0,758
25	0,923	0,722	0,574	0,819
30	0,961	0,802	0,66	0,844
35	0,999	0,998	0,988	0,999

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{Ag}) ₁ Placa	f(X _{Ag}) ₂ Cilindro	f(X _{Ag}) ₃ Esfera	f(X _{Ag}) ₄ Cilindro	f(X _{Ag}) ₅ Esfera
Geometría					
τ _R (min)	28,9	34,8	40,5	28,9	31,8
r ²	0,887	0,988	0,966	0,887	0,964

TABLA VIII.5.4.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{Ag} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-4	150	52,5	7	1,5	1,3

t _g (min)	X _{Ag} f(X _{Ag}) ₁ f(X _{Ag}) ₄	f(X _{Ag}) ₂	f(X _{Ag}) ₃	f(X _{Ag}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,097	0,049	0,033	0,065
5	0,441	0,252	0,176	0,321
10	0,809	0,562	0,424	0,668
15	0,971	0,829	0,692	0,905

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{Ag}) ₁ Placa	f(X _{Ag}) ₂ Cilindro	f(X _{Ag}) ₃ Esfera	f(X _{Ag}) ₄ Cilindro	f(X _{Ag}) ₅ Esfera
Geometría					
τ _R (min)	28,9	18,1	23,8	28,9	31,8
r ²	0,893	0,998	0,994	0,893	0,977

TABLA VIII.5.5.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{N₂H₄} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-5	150	52,5	7	2	1,3

t _g (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,114	0,058	0,039	0,077
5	0,504	0,295	0,208	0,373
10	0,724	0,474	0,348	0,576
15	0,967	0,818	0,679	0,897

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	14,3	18,9	23,7	14,3	16,5
r ²	0,949	0,989	0,975	0,949	0,988

TABLA VIII.5.6.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{N₂H₄} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-6	150	52,5	7	2,5	1,1

t _g (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,114	0,058	0,039	0,077
5	0,397	0,223	0,155	0,286
10	0,809	0,562	0,424	0,668
15	0,951	0,778	0,634	0,866

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	14,3	18,9	24	14,3	16,5
r ²	0,963	0,993	0,989	0,993	0,988

TABLA VIII.5.7.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N₂O₅} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AP} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{N₂O₄} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-7	130	26,5	5	1,5	1,2

t _R (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,068	0,034	0,023	0,045
5	0,304	0,165	0,113	0,214
10	0,49	0,285	0,201	0,361
15	0,678	0,432	0,314	0,53
20	0,807	0,506	0,422	0,666
25	0,904	0,690	0,542	0,79
30	0,984	0,873	0,748	0,936
35	0,999	0,998	0,988	0,999

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
Geometría	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	29,1	35	29,1	40,5	32,1
r ²	0,893	0,998	0,893	0,965	0,981

TABLA VIII.5.8.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N₂O₅} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AP} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{N₂O₄} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-8	130	26,5	5	1,5	1,3

t _R (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,067	0,034	0,023	0,045
5	0,329	0,181	0,125	0,234
10	0,514	0,303	0,214	0,382
15	0,574	0,347	0,248	0,434
20	0,796	0,546	0,409	0,651
25	0,941	0,757	0,611	0,848
30	0,984	0,874	0,748	0,937
35	1	0,999	0,989	1

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
Geometría	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	29,3	34,9	40,2	29,3	32,1
r ²	0,899	0,989	0,958	0,899	0,976

TABLA VIII.5.9.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N₂O₅} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AP} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-9	150	52,5	7	2,5	1,1

t _R (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,147	0,076	0,051	0,1
5	0,497	0,29	0,204	0,367
10	0,761	0,511	0,379	0,614
15	0,964	0,81	0,669	0,89

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
Geometría					
τ _R (min)	14,20	18,67	23,53	14,20	16,36
r ²	0,941	0,996	0,988	0,941	0,988

TABLA VIII.5.10.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N₂O₅} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AP} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-10	150	52,5	7	2,5	1,3

t _R (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,114	0,058	0,039	0,039
5	0,439	0,251	0,175	0,175
10	0,769	0,519	0,386	0,386
15	0,981	0,862	0,733	0,733
20	0,994	0,927	0,825	0,825

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
Geometría					
τ _R (min)	14,2	18	22,2	14,2	16
r ²	0,972	0,994	0,972	0,972	0,999

TABLA VIII.5.11.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-11	130	36,5	4	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,045	0,022	0,015	0,03
5	0,287	0,155	0,106	0,201
10	0,358	0,198	0,137	0,255
15	0,569	0,343	0,244	0,429
20	0,678	0,432	0,314	0,530
25	0,865	0,632	0,487	0,736
30	0,905	0,691	0,543	0,791
35	0,977	0,848	0,715	0,919
40	0,998	0,955	0,874	0,984

Etapas Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
Geometría	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	33,9	42,1	50,8	33,9	37,9
r ²	0,921	0,993	0,971	0,921	0,985

TABLA VIII.5.12.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-12	130	26,5	6	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,023	0,011	0,007	0,015
5	0,287	0,155	0,106	0,201
10	0,567	0,341	0,243	0,427
15	0,794	0,546	0,409	0,651
20	0,881	0,655	0,508	0,758
25	0,966	0,815	0,676	0,895
30	0,999	0,97	0,903	0,99

Etapas Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
Geometría	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	22,6	29,9	38	22,6	26,1
r ²	0,941	0,994	0,994	0,941	0,984

TABLA VIII.5.13.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-13	130	26,5	7	1,5	1,1

t _g (min)	$\frac{X_{AQ}}{f(X_{AQ})_1 f(X_{AQ})_4}$	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,078	0,04	0,026	0,053
5	0,467	0,269	0,189	0,342
10	0,694	0,446	0,326	0,545
15	0,803	0,556	0,418	0,661
20	0,973	0,835	0,7	0,91
25	0,999	0,998	0,988	0,999

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
Geometría					
τ _R (min)	20,8	24,6	27,9	20,8	22,8
r ²	0,853	0,988	0,968	0,853	0,959

TABLA VIII.5.14.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-14	130	26,5	8	1,5	1,1

t _g (min)	$\frac{X_{AQ}}{f(X_{AQ})_1 f(X_{AQ})_4}$	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,047	0,023	0,015	0,031
5	0,415	0,235	0,163	0,3
10	0,726	0,476	0,35	0,578
15	0,895	0,675	0,528	0,777
20	0,995	0,925	0,829	0,97

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
Geometría					
τ _R (min)	17,5	21,6	26	17,5	19,5
r ²	0,93	0,998	0,983	0,93	0,987

TABLA VIII.5.15.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NaOH} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AP} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-15	150	52,5	4	1,5	1,1

t _R (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,051	0,025	0,017	0,034
5	0,248	0,132	0,09	0,173
10	0,487	0,283	0,199	0,359
15	0,739	0,489	0,36	0,591
20	0,867	0,635	0,489	0,739
25	0,947	0,766	0,62	0,855
30	0,997	0,945	0,855	0,979

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	25,8	32	38,6	25,8	28,8
r ²	0,934	0,997	0,979	0,934	0,988

TABLA VIII.5.16.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NaOH} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AP} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-16	150	52,5	5	1,5	1,1

t _R (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,075	0,038	0,025	0,05
5	0,305	0,166	0,114	0,215
10	0,669	0,424	0,308	0,521
15	0,789	0,54	0,404	0,645
20	0,967	0,818	0,679	0,897
25	0,995	0,929	0,829	0,97

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	21,3	26	31,2	21,3	23,6
r ²	0,917	0,991	0,979	0,917	0,978

TABLA VIII.5.17.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NH2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NH₄OH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-17	150	52,5	6	1,5	1,1

t _B (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,097	0,049	0,033	0,065
5	0,437	0,249	0,174	0,318
10	0,659	0,416	0,301	0,511
15	0,928	0,731	0,583	0,826
20	0,991	0,905	0,791	0,956

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	25,8	21,7	26,3	25,8	19,6
r ²	0,934	0,993	0,891	0,934	0,984

TABLA VIII.5.18.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NH2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NH₄OH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-18	150	52,5	7	1,5	1,1

t _B (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,094	0,048	0,032	0,063
5	0,479	0,278	0,195	0,352
10	0,785	0,536	0,4	0,641
15	0,957	0,792	0,649	0,877

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	14,2	18,7	23,7	14,2	16,4
r ²	0,952	0,999	0,952	0,996	0,991

TABLA VIII.5.19.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NH₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NH₄OH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-19	150	52,5	8	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,118	0,061	0,041	0,08
5	0,535	0,318	0,225	0,399
10	0,814	0,568	0,429	0,674
15	0,989	0,895	0,777	0,95

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	14,3	18,9	24	18,9	16,5
r ²	0,963	0,993	0,989	0,993	0,982

TABLA VIII.5.20.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NH₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NH₄OH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-20	130	22	5	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,048	0,024	0,016	0,032
5	0,358	0,198	0,137	0,255
10	0,494	0,288	0,203	0,365
15	0,798	0,55	0,413	0,655
20	0,923	0,722	0,574	0,819
25	0,975	0,841	0,707	0,914
30	0,998	0,966	0,895	0,989

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	22,3	28,8	36,1	22,3	25,4
r ²	0,94	0,99	0,986	0,94	0,982

TABLA VIII.5.21.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AP} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{Na2S} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-21	130	47,7	5	1,5	1,1

t _R (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,064	0,032	0,021	0,043
5	0,124	0,064	0,043	0,084
10	0,359	0,199	0,137	0,256
15	0,437	0,249	0,174	0,318
20	0,519	0,306	0,216	0,386
25	0,668	0,423	0,307	0,52
30	0,726	0,476	0,35	0,578
35	0,825	0,581	0,44	0,687
40	0,837	0,596	0,453	0,701
45	0,932	0,739	0,591	0,833
50	0,978	0,851	0,719	0,921
55	0,985	0,877	0,753	0,939
60	0,997	0,945	0,855	0,979

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	49,7	61,9	75,3	49,7	55,6
r ²	0,892	0,993	0,979	0,892	0,976

TABLA VIII.5.22.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AP} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ⁵ (mol·cm ⁻³)
C-22	130	74,5	5	1,5	1,1

t _R (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,015	0,007	0,005	0,01
5	0,187	0,098	0,066	0,128
10	0,245	0,131	0,089	0,17
15	0,347	0,191	0,132	0,247
20	0,524	0,31	0,219	0,39
25	0,567	0,341	0,243	0,427
30	0,657	0,414	0,3	0,51
35	0,725	0,475	0,349	0,577
40	0,985	0,606	0,462	0,711
45	0,844	0,605	0,461	0,71
50	0,957	0,792	0,649	0,877
60	0,991	0,905	0,791	0,956
70	0,999	0,988	0,948	0,997

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	51,3	68,1	85,7	51,3	59,6
r ²	0,942	0,988	0,958	0,942	0,987

TABLA VIII.5.23.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AP} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-23	130	74,5	5	1,5	1,1

t _g (min)	$\frac{X_{AQ}}{f(X_{AQ})_1}$ $f(X_{AQ})_4$	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,02	0,01	0,06	0,013
5	0,068	0,034	0,023	0,045
10	0,193	0,101	0,068	0,133
15	0,304	0,165	0,113	0,214
20	0,348	0,192	0,132	0,248
25	0,487	0,283	0,199	0,359
30	0,524	0,31	0,219	0,39
35	0,585	0,355	0,254	0,443
40	0,613	0,377	0,271	0,468
45	0,714	0,465	0,341	0,565
50	0,779	0,529	0,395	0,634
55	0,795	0,547	0,41	0,652
60	0,815	0,569	0,43	0,675

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	64,8	99,5	135,4	64,8	81,9
r ²	0,961	0,991	0,988	0,964	0,986

TABLA VIII.5.24.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NH₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AQ} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NH₄OH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-24	150	22	7	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,329	0,18	0,124	0,233
4	0,751	0,501	0,37	0,604
8	0,999	0,975	0,916	0,992

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
Geometría					
τ _R (min)	7	8,1	9	7	7,6
r ²	0,828	0,991	0,986	0,828	0,963

TABLA VIII.5.25.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NH₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AQ} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NH₄OH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-25	150	26,5	7	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,298	0,162	0,111	0,21
4	0,578	0,35	0,249	0,437
8	0,985	0,877	0,753	0,939

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
Geometría					
τ _R (min)	7,7	9,4	7,7	7,7	8,5
r ²	0,927	0,978	0,934	0,934	0,98

TABLA VIII.5.26.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NH₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NH₂OH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-26	150	47,7	7	1,5	1,1

t _R (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,187	0,098	0,066	0,128
5	0,458	0,263	0,184	0,335
10	0,815	0,569	0,43	0,675
15	0,994	0,922	0,818	0,966

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
Geometría					
τ _R (min)	13,7	16,7	19,9	13,7	15,21
r ²	0,943	0,993	0,968	0,943	0,985

TABLA VIII.5.27.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NH₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NH₂OH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-27	150	74,5	7	1,5	1,1

t _R (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,073	0,037	0,024	0,049
5	0,247	0,132	0,09	0,172
10	0,602	0,369	0,264	0,458
15	0,835	0,593	0,451	0,699
20	0,954	0,785	0,641	0,871
25	0,999	0,968	0,9	0,99

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
Geometría					
τ _R (min)	21,5	25,8	30,8	21,5	23,6
r ²	0,934	0,995	0,961	0,938	0,987

TABLA VIII.5.28.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NH2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-28	120	26,5	5	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,028	0,014	0,009	0,018
5	0,162	0,084	0,057	0,111
10	0,328	0,18	0,124	0,232
15	0,405	0,228	0,158	0,292
20	0,578	0,35	0,249	0,437
25	0,657	0,414	0,3	0,51
30	0,757	0,507	0,376	0,611
35	0,856	0,62	0,475	0,725
40	0,901	0,685	0,537	0,785
45	0,956	0,79	0,646	0,875
50	0,984	0,873	0,748	0,936
55	0,999	0,968	0,9	0,99

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera		
Geometría	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	46,1	57,5	69,5	46,1	51,7
r ²	0,921	0,998	0,973	0,921	0,989

TABLA VIII.5.29.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{NH2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-29	140	26,5	5	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,057	0,028	0,019	0,038
5	0,397	0,223	0,155	0,286
10	0,758	0,508	0,376	0,611
15	0,904	0,69	0,542	0,79
20	0,994	0,922	0,818	0,966

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera		
Geometría	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	17,5	21,6	26	17,5	19,5
r ²	0,93	0,998	0,983	0,93	0,987

TABLA VIII.5.30.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AQ} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-30	150	26,5	7	2,5	1,1

t _g (min)	$\frac{X_{AQ}}{f(X_{AQ})_1 f(X_{AQ})_4}$	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,127	0,065	0,044	0,086
4	0,524	0,31	0,219	0,39
8	0,804	0,557	0,419	0,662
12	0,981	0,862	0,733	0,928

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
Geometría	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	14,3	18,9	24	18,9	16,5
r ²	0,962	0,992	0,986	0,993	0,988

TABLA VIII.5.31.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AQ} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-31	160	26,5	5	1,5	1,1

t _g (min)	$\frac{X_{AQ}}{f(X_{AQ})_1 f(X_{AQ})_4}$	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,256	0,137	0,093	0,178
4	0,735	0,485	0,357	0,587
8	0,999	0,968	0,9	0,99

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
Geometría	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	7,2	8,2	7,2	9,2	7,7
r ²	0,897	0,995	0,897	0,985	0,984

TABLA VIII.5.32.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AQ} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-32	120	52,5	7	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,023	0,011	0,007	0,015
5	0,167	0,087	0,059	0,114
10	0,257	0,138	0,094	0,179
15	0,304	0,166	0,114	0,215
20	0,497	0,29	0,204	0,367
25	0,508	0,298	0,21	0,376
30	0,574	0,347	0,247	0,433
35	0,718	0,468	0,344	0,569
40	0,727	0,478	0,351	0,58
50	0,865	0,632	0,487	0,736
60	0,934	0,743	0,595	0,836
70	0,967	0,818	0,679	0,897
80	0,998	0,956	0,876	0,984

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	64,4	82,2	100,6	64,4	73,2
r ²	0,866	0,993	0,983	0,866	0,969

TABLA VIII.5.33.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-33	130	52,5	7	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,04	0,02	0,013	0,026
5	0,184	0,096	0,065	0,126
10	0,314	0,171	0,118	0,222
15	0,419	0,237	0,165	0,303
20	0,638	0,398	0,287	0,492
25	0,768	0,518	0,385	0,622
30	0,825	0,581	0,44	0,687
35	0,935	0,745	0,597	0,838
40	0,968	0,821	0,682	0,899
45	0,981	0,862	0,733	0,928
50	0,999	0,968	0,9	0,99

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	39	50,2	62,6	39	44,3
r ²	0,945	0,991	0,978	0,945	0,985

TABLA VIII.5.34.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{N₂S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{AO} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-34	140	52,5	7	1,5	1,1

t _g (min)	X _{AO} f(X _{AO}) ₁ f(X _{AO}) ₄	f(X _{AO}) ₂	f(X _{AO}) ₃	f(X _{AO}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,087	0,044	0,029	0,058
5	0,329	0,18	0,124	0,233
10	0,547	0,326	0,231	0,41
15	0,789	0,540	0,404	0,645
20	0,849	0,611	0,467	0,716
25	0,986	0,881	0,758	0,941
30	0,999	0,999	0,992	0,999

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AO}) ₁ Placa	f(X _{AO}) ₂ Cilindro	f(X _{AO}) ₃ Esfera	f(X _{AO}) ₄ Cilindro	f(X _{AO}) ₅ Esfera
τ _R (min)	25,1	29,7	33,8	25,1	27,4
r ²	0,889	0,992	0,958	0,892	0,975

TABLA VIII.5.35.- Resultados experimentales

Experimento	T (°C)	R° 10 ⁴ (cm)	C _{Na2S} 10 ⁴ (mol·cm ⁻³)	C _{Ag} 10 ⁷ (mol·cm ⁻³)	C _{NaOH} 10 ³ (mol·cm ⁻³)
C-35	160	52,5	7	1,5	1,1

t _R (min)	X _{AQ} f(X _{AQ}) ₁ f(X _{AQ}) ₄	f(X _{AQ}) ₂	f(X _{AQ}) ₃	f(X _{AQ}) ₅
0	0	0	0	0
1	0,168	0,087	0,059	0,115
5	0,654	0,411	0,297	0,507
10	0,988	0,89	0,771	0,947

Etapa Controlante	Reacción Química			Difusión	Película
	f(X _{AQ}) ₁ Placa	f(X _{AQ}) ₂ Cilindro	f(X _{AQ}) ₃ Esfera	f(X _{AQ}) ₄ Cilindro	f(X _{AQ}) ₅ Esfera
τ _R (min)	9,4	11,4	13,6	9,4	10,3
r ²	0,958	0,998	0,981	0,96	0,992