

10561
4
Lej.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

DIAGRAMAS DE EXISTENCIA-PREDOMINIO APLICADOS A LA
PRECIPITACIÓN DE CATIONES METALICOS FOSFATADOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

MAESTRÍA EN FISICOQUÍMICA
(MÉTODOS Y METROLOGÍA)

PRESENTA:

JUAN CARLOS RUEDA JACKSON.

ASESOR: Dr. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

265390



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

A mi madre por el apoyo incondicional que siempre me ha brindado.

A los sinodales que realizaron la revisión a conciencia, además de su interés por enriquecer el presente trabajo con sus comentarios acertados.

A Alberto Rojas por compartir sus conocimientos y por el apoyo en mi desarrollo profesional.

A mi hermano

A Rosario Moya H.

A Rodolfo Gómez Balderas.

A Bernardo Rocha M.

Prólogo

Comúnmente en la representación de reacciones químicas se involucran elementos químicos, compuestos químicos que pueden estar expresados en sus formas iónicas (si se encuentran en solución acuosa u otro disolvente), ya sea como electrolitos fuertes o débiles etc. Cuando se lleva a cabo un proceso de reacción ésta puede ser escrita por los componentes iniciales (reactivos) y el balance con los componentes finales (productos) aplicando el principio de conservación de masa y energía en su caso. Por ejemplo, si el interés en el proceso se inclina hacia un rendimiento alto de productos la reacción se puede optimizar manipulando las variables del proceso, que pueden ser aumento de concentración o cantidad de algunos de los reactivos, aplicación de calor, agitación, etc. Si después de manipular algunas variables se encuentra que lejos de optimizar el proceso se disminuye la producción, en principio existen muchas posibilidades; sin embargo, una de ellas puede ser que el proceso no necesariamente pueda describirse con una reacción general, lo que implica que esta reacción es la suma total de varias reacciones que puedan ocurrir mayoritaria o minoritariamente según las condiciones del proceso. Si bien el proceso puede ser descrito con esta reacción general o global puede ser que la optimización ocupe más tiempo, debido a que no sería tan fácil determinar las variables que pueden controlar el proceso.

Un ejemplo que puede describir lo anterior es la producción de tripolifosfato de sodio, en forma general, a partir de fundir una mezcla de dos moles de Na_2HPO_4 por cada mol de NaH_2PO_4 ; si la mezcla se hace a partir de reactivos en solución basta con mezclar las masas anteriormente descritas. Pero si se

parte de ácido fosfórico, éste se debe neutralizar hasta un $\text{pH}=7$, la razón es que en este valor de pH se cumple dicha condición. Es bien sabido que el ácido fosfórico es un ácido triprótico (los pK_a 's del ácido fosfórico son 2.05, 7.31 y 12.92). Cuando se hace la valoración del ácido fosfórico con hidróxido de sodio, y se sigue potenciométricamente, en la gráfica $\text{pH} = f$ (volumen de NaOH agregado) se pueden apreciar dos cambios pronunciados de pH en pequeños incrementos de volumen y es en estas zonas donde se pueden determinar los puntos de equivalencia; también se ven dos intervalos relativamente grandes donde el pH cambia poco y en cada uno de estos intervalos se puede determinar el pK_a de la ionización correspondiente. La ecuación del tipo Henderson-Hasselbalch aplicada a la primera disociación del H_3PO_4 (ecuación 1) relaciona el pH con el pK_a del par ácido-base conjugado y el logaritmo del cociente de las actividades o, en este caso aproximado de las concentraciones molares.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \right) \quad (1)$$

De esta ecuación se puede deducir que si las concentraciones del par conjugado son iguales, el pH de la solución es el pK_a del par ácido-base representativo. Si la concentración del ácido fuera dos veces la concentración de la base el pH de la solución sería el valor del pK_a más el logaritmo de 0.5. Si esto se aplica a la segunda ionización del ácido fosfórico el pH de la solución es aproximadamente 7. Por lo tanto, dado el ejemplo, es importante saber la reacción principal que ocurre y que no necesariamente es la reacción global de todo el proceso.

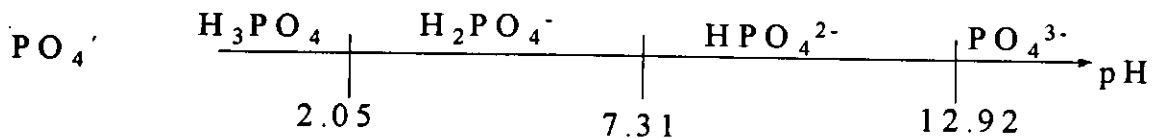
El proceso de valoración de ácido fosfórico con hidróxido de sodio se puede describir con una reacción global de relación molar 1:3. Pero también se puede describir como un proceso de tres etapas o reacciones que se pueden llamar representativas, lo que implica definir las especies del fosfato en cada etapa y que en este caso es 1:1 la relación molar. Si se aplica la ley de Hess, de tal manera que se sumen algebraicamente las reacciones químicas se obtiene la reacción global, pero el desglose por etapas contribuye a determinar el pH en que la relación 1:2 del fosfato-ácido y fosfato-diácido se puede lograr.

Si se precisa el número de componentes, del ejemplo anterior, se puede ver que el sistema es de tres componentes, tomando en cuenta que en la solución participaron principalmente fosfato, protón y agua (PO_4^{3-} , H^+ y H_2O).

Cuando dos o más variables pueden cambiar la forma de uno o más componentes del sistema (como ocurre con el ácido fosfórico con la adición de hidróxido de sodio), en otras especies que contengan tales componentes. El método de estudio para sistemas de dos componentes se puede estudiar aplicando la metodología de Gaston Charlot que en forma resumida se puede decir que se elige la reacción principal (mas no global) considerando la estabilidad de las especies químicas que pueden contribuir positiva o negativamente en el proceso de reacción. Cuando el sistema se complica un poco mas se puede aplicar una metodología desarrollada por Anders Ringbom (entre otros) en donde se utilizan reacciones con constantes condicionales, lo que se puede lograr cuando una condición se mantiene sin cambio alguno (amortiguamiento) a través del proceso de reacción. Pero cuando el es multicomponente y multirreaccionante se puede estudiar aplicando el “método

de especies y equilibrios generalizados para el estudio de sistemas químicos en equilibrio químico bajo condiciones de amortiguamiento” desarrollado por Rojas []. El método describe la teoría y algoritmos para la construcción de los diagramas de zonas de predominio.

Retomando el ejemplo del ácido fosfórico, si se hace una comparación de las concentraciones de cada par ácido-base en donde las concentraciones son diferentes, es natural que el ácido o su base conjugada tenga una concentración mayor (relativamente) a todas las especies involucradas de fosfato, y puede traducirse tomando en cuenta la figura siguiente:



Véase que hay cuatro especies de fosfatos, cada una en un intervalo de pH, y delimitadas con un valor de frontera que en este caso corresponde al pKa de cada par ácido-base conjugados. Si se hace la aproximación que en cada intervalo de pH sólo predomina la especie involucrada, entonces se puede decir que ésta especie es la representativa, mas no implica que las demás no existan.

Ahora bien, nótese que las cuatro especies tienen en común al ion fosfato con lo que se puede definir una especie que las involucre en una sola (PO_4') llamada especie generalizada que aproximadamente corresponde a la especie predominante según el intervalo de pH que se considere.

Si bien se puede argumentar que el proceso se globaliza al presentar especies generalizadas, se puede demostrar que utilizando el método se indican todos los procesos posibles de reacción en gráficas multidimensionales en donde se puede ver el efecto sobre las especies que pueden predominar según sean las condiciones.

Aunque comúnmente a nivel técnico, se habla de la reacción química asociada a un proceso, esta reacción normalmente describe la estequiometría del mismo, pero no da información relevante acerca de las especies más importantes que realmente están involucradas y tampoco establece los cambios en los equilibrios representativos, que están en función de las condiciones del proceso; sin embargo, es posible hablar de una reacción química generalizada, en donde las especies generalizadas participan en el proceso, bajo condiciones de amortiguamiento, que sí permite describir el proceso porque involucra todas las especies, o en forma aproximada, las especies predominantes que contribuyen más a las propiedades del sistema.

Un enfoque como el que presenta este prólogo puede aportar información mucho más relevante para la comprensión del proceso en cuestión y su optimización.

CONTENIDO

Introducción	1
Objetivos	4
Consideraciones generales	5
Estudio del sistema Fe(II)-PO ₄ '-H ₂ O	7
Experimentación	20
Resultados y análisis	21
Estudio del sistema Fe(III)-PO ₄ '-H ₂ O	25
Experimentación	30
Resultados y análisis	31
Estudio del sistema Mg (III)-PO ₄ '-H ₂ O	35
Construcción de diagramas de especies polinucleares	35
Experimentación	46
Resultados y análisis	47
Estudio del sistema Al(II)-PO ₄ '-H ₂ O	49
Experimentación	54
Resultados y análisis	55
Conclusiones	60
Sistemas químicos propuestos y estudiados experimentalmente	60
Limitaciones y alcances y del “método de especies y equilibrios generalizados”	62
Propuestas de desarrollo de la aplicación factible del método	64
Referencias	66
Anexo 1 (funciones de los diagramas)	68

Introducción

Existen muestras sólidas que contienen metales que se explotan para fines comerciales, como la roca fosfórica que contiene fosfatos metálicos y que se utiliza para producir (entre otros componentes) el ácido fosfórico. El método se le conoce como proceso húmedo de fabricación de ácido fosfórico [Casillas, 1991]. En general, consiste en tratar la roca fosfórica con ácido sulfúrico, lo que precipita al sulfato de calcio y se produce ácido fosfórico. Sin embargo, para producir ácido fosfórico destinado a otras aplicaciones que no sean la de los fertilizantes, es necesario purificarlo a partir de una extensión del proceso húmedo porque en la lixiviación se disuelven también iones tales como Fe, V, Ca, Mg, Al.

La purificación puede variar entre la eliminación de las materias que le dan color, como el hierro y el vanadio o la preparación de un ácido fosfórico de grado alimenticio.

Existen varios procesos de purificación, algunos de ellos son: (1) concentración del ácido por evaporación, lo cual aumenta la concentración de los componentes y permite la precipitación de impurezas tales como fosfatos de hierro, de aluminio, de calcio que conllevan a una pérdida de fosfato, (2) purificación por neutralización con carbonato de sodio o hidróxido de sodio (esta técnica puede utilizarse como adicional a la primera). A medida que aumenta el pH van precipitando el hierro, el aluminio, el calcio y magnesio entre otros iones metálicos. Nótese que en este caso ya no se tiene ácido fosfórico sino fosfatos en solución.

Existen muchas diferencias entre los procedimientos de diversos fabricantes que emplean el proceso húmedo para la producción de fosfatos; los detalles de los procedimientos dependen en grado considerable de la roca fosfórica, del ácido fosfórico impuro y de la pureza requerida en los productos resultantes, como por ejemplo, en la producción de ortofosfatos de sodio, ortofosfatos de calcio, polifosfatos de sodio o fosfatos metálicos.

Dada la característica del problema que existe para lograr productos de cierta calidad que está en función de la materia prima, en el presente trabajo se realiza un estudio teórico y experimental con el fin de tratar de interpretar el proceso de neutralización del H_3PO_4 con hidróxido de sodio en donde se parte de ácido fosfórico de alta pureza y se le agregan cantidades conocidas de hierro (II), hierro (III), aluminio (III) y magnesio (II) (por separado), con la consecuente precipitación de los cationes metálicos y producción de ortofosfatos de sodio en solución acuosa.

El estudio teórico comprende la construcción de diagramas de zonas de predominio (DZP), de fases condensadas (DFC) y de existencia-predominio (DEP) aplicados a sistemas cuaternarios del tipo H_3PO_4 - MX_x - H_2O - $NaOH$.

En los DZP se representa gráficamente el conjunto especies solubles y equilibrios químicos de complejación y acidez en el plano pPO_4'/pH , para cada uno de los metales en estudio. Similarmente, en los DFC se hace la representación del conjunto de especies condensadas y equilibrios de interconversión de fase en el plano pPO_4'/pH , para cada uno los metales, suponiendo que la solución está sobresaturada y sólo existe precipitación en

función de la variación del $p\text{PO}_4'$ y/o del pH. Finalmente los DEP muestran gráficamente las condiciones de saturación en el plano pM''/pH a una concentración constante de fosfatos, en donde pM'' es el inverso aditivo del logaritmo de la concentración del metal M. En los DEP se representan los equilibrios de solubilidad, las especies solubles, las especies condensadas, las fronteras de predominio y de interconversión de fase en función del pH. También muestra la trayectoria de saturación condicional ya que la concentración de fosfatos es casi constante y que dicha trayectoria depende directamente del pH.

Por otra parte, en la experimentación se pretende determinar la concentración de saturación en función del pH de cada metal en solución. Por lo que se pretende obtener el diagrama de existencia-predominio experimental y concluir acerca de la aplicación de los diagramas (DZP, DFC y DEP) en la predicción de las condiciones de precipitación de fosfatos metálicos del tipo $M_i(\text{PO}_4)_j H_k \bullet n\text{H}_2\text{O}$.

OBJETIVO GENERAL

ESTUDIAR LA APLICACIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE EXISTENCIA-PREDOMINIO PARA PREDECIR LAS CONDICIONES DE PRECIPITACIÓN DE FOSFATOS DEL TIPO $M_i(PO_4)_j \cdot H_k \cdot nH_2O$ EN EL PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN CON HIDRÓXIDO DE SODIO.

OBJETIVOS PARTICULARES

DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE SATURACIÓN EN FUNCIÓN DEL pH PARA LOS CATIONES Fe(II), Fe(III), Mg(II) Y Al(III) EN FORMA INDEPENDIENTE PARA SISTEMAS AMORTIGUADOS EN FOSFATOS.

CONSIDERACIONES GENERALES

Comúnmente, el ácido fosfórico comercial tiene una concentración porcentual entre el 37% y el 41% [Kirk, 1985]. También contiene impurezas de cationes metálicos como hierro, vanadio, calcio, aluminio, magnesio, cromo, cobre, níquel, plomo, zinc y uranio entre otros. Los primeros cinco cationes son los más solubles en el ácido lo que implica concentraciones relativamente altas con respecto a los cationes restantes, su orden de concentración no sobrepasa las 15000 partes por millón, es claro que dicho orden depende de la procedencia geográfica de la roca fosfórica y del tratamiento para la producción del ácido fosfórico que puede ser por acidulación con ácido nítrico, ácido clorhídrico o por ataque con bisulfito de amonio de la roca fosfórica.

Dado el interés de la posible aplicación de los diagramas de existencia predominio en el proceso industrial para predecir las condiciones de precipitación de fosfatos, es necesario definir una concentración del ácido fosfórico comercial para poder realizar los DZP, los DFC y los DEP en condiciones equiparables a las de producción industrial. En el presente trabajo se utiliza una concentración 6.31M de ácido fosfórico y que es la misma de fosfatos debido a su relación molar. Los DZP y los DFC se presentan en el plano $p\text{PO}_4'/\text{pH}$, y que como es de esperarse que la concentración de fosfatos permanezca casi constante debido a la alta concentración relativa con respecto a los cationes metálicos mayoritarios, se toma como un sistema amortiguado en fosfatos con el fin de definir o proponer los equilibrios representativos a una concentración de fosfatos constante. Como consecuencia de la representación es necesario transformar la concentración molar de fosfatos a $p\text{PO}_4'$, que

significa obtener el inverso aditivo del logaritmo de la concentración molar de fosfatos. Es preciso recordar que el apóstrofe significa que implícitamente incluye las cuatro especies de fosfato.

El desarrollo teórico y experimental del presente trabajo es por cada catión metálico. Los cationes estudiados son hierro (II), hierro (III), magnesio (II) y aluminio (III).

Estudio del sistema Fe(II)-PO₄'-H₂O a pPO₄'=-0.8.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la neutralización del ácido fosfórico comercial implica reacciones de precipitación, de complejación y ácido-base. Un panorama global de los equilibrios químicos y especies que pueden intervenir en dicho proceso de neutralización lo da el DEP, pero para llegar a el DEP correspondiente a cada metal es necesario construir los DZP y DFC. Este conjunto de diagramas forman parte del “método de especies y equilibrios generalizados” [Rojas, 1993a] que se utiliza en el estudio de sistemas químicos bajo condiciones de amortiguamiento y en este trabajo se propone que la concentración de fosfatos en el sistema de neutralización permanece constante, por lo que se considera como un sistema amortiguado [Ringbom, 1979].

A continuación se presenta la construcción metodológica de cada uno los diagramas anteriormente mencionados.

En la tabla 1 se muestra el conjunto de constantes de equilibrio de los sistemas fosfatos-protón, Fe (II)-hidróxidos y Fe (II)-fosfatos y que indican el tipo de equilibrios ácido-base, de hidrólisis, de complejación y de precipitación involucrados en este sistema. También se presentan los valores logarítmicos de las constantes de formación y la referencia correspondiente a partir de la cual se tomaron dichos valores.

Tabla 1. Constantes de equilibrio por sistema de reacción de las especies de Fe(II).

Sistema	Equilibrio	log β	Ref.
Fosfatos-protón	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	12.92	7
	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	20.23	7
	$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	22.28	7
Fe(II)-hidróxidos	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	-9.50	3
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{ac}) + 2\text{H}^+$	-20.60	3
	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-31.00	3
	$\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-46.00	3
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$	14.70	3
Fe(II)-fosfatos	$\text{Fe}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{FeHPO}_4(\text{ac})$	3.60	4
	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \Leftrightarrow \text{FeH}_2\text{PO}_4^+$	2.70	4
	$3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \Leftrightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$	36.00	4
	$\text{Fe}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{FeHPO}_4(\text{s})$	7.00	8

En el diagrama de zonas de predominio (DZP) sólo se consideran las especies solubles [Trejo, 1993], por lo tanto, de los datos de la tabla 1 se puede hacer la construcción de los diagramas de zonas de predominio lineales (DZPL) de las especies de Fe', PO_4 ' y FePO_4 ' en función del pH (figura 1)[Rojas, 1988] en estos DZPL se muestran las fronteras de predominio de la especie predominante. El DZPL de Fe' contiene solamente las especies libres e hidroxiladas de hierro (II), es evidente que para formar alguno de los complejos de hierro-fosfato solubles es necesaria la presencia de fosfatos en la solución, véase en el DZPL correspondiente a fosfato (FePO_4 ') que pueden predominar

dos especies en función del pH, pero implícitamente dependen de la concentración de fosfatos. La forma de ver este efecto del cambio de la concentración de fosfatos y la de protones se hace por medio del diagrama bidimensional en donde se grafica en el plano $p\text{PO}_4'/\text{pH}$.

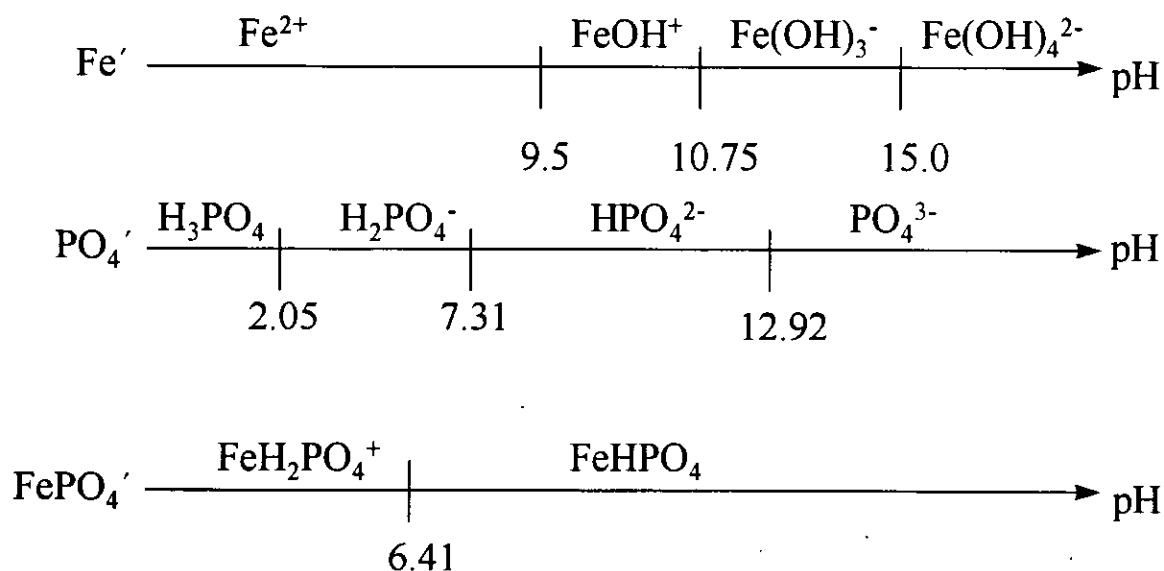


Figura 1. Diagramas de zonas de predominio lineales (DZPL) de las especies generalizadas de Fe (II), fosfatos y Fe-fosfatos.

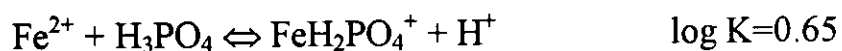
De la figura 1 se puede definir el equilibrio generalizado siguiente,



en donde este equilibrio incluye implícitamente las especies representativas mostradas en el DZPL y su correspondiente logaritmo de la constante de equilibrio condicional ($\log K'$), que depende directamente del pH. La trayectoria $\log K' = f(\text{pH})$ se puede obtener por aproximación de rectas, aunque se puede ocupar el método de coeficientes de complejación [Rojas 1995]. La

metodología por aproximación de rectas consiste en definir equilibrios representativos en intervalos de pH que se definen a partir de las fronteras de predominio (figura 1).

El primer equilibrio representativo se presenta $\text{pH} \leq 2.05$, en donde las especies predominantes definen el siguiente equilibrio representativo,



el $\log K=0.65$, corresponde al valor termodinámico del equilibrio químico propuesto y es obtenido aplicando la Ley de Hess [Castellan, 1976]. En este equilibrio representativo puede verse que si se mantienen constante la concentración de Fe^{2+} , la presión y la temperatura, entonces la concentración del H_3PO_4 puede influir para que la reacción sea desplazada o no hacia los productos de acuerdo con el principio de Le Chatelier, esto mismo ocurre para cuando se controla la concentración de H^+ . Una descripción de este efecto es que si se mantiene la concentración de H^+ constante necesariamente se habla de amortiguamiento en pH, y por lo tanto se define una constante condicional [Ringbom, 1979]. La constante de equilibrio condicional se determina de la forma siguiente,

$$K = \frac{[\text{FeH}_2\text{PO}_4^+][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (1)$$

$$K' = \frac{K}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{FeH}_2\text{PO}_4^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (2)$$

en donde la ecuación (1) es la ley de acción de masas del equilibrio representativo a $\text{pH} \leq 2.05$ y la ecuación (2) muestra la constante de equilibrio condicional (K') en función del pH. Si se propone un valor de $\text{pH}=0$, el valor de $K' = 10^{0.65}$ y si toma su valor límite de $\text{pH}=2.05$ el valor de $K' = 10^{2.70}$. Sin embargo, hasta este momento este tratamiento no muestra la influencia de la concentración de fosfatos en el sistema de estudio. Si se toma en cuenta en la frontera de predominio que las concentraciones del par donador-receptor conjugado son iguales y que en este caso es el par Fe^{2+} - $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$, la ecuación (2) puede representarse como se expresa en la ecuación (3),

$$K' = \frac{K}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{[\text{PO}_4']}\quad \text{si } [\text{Fe}^{2+}] = [\text{FeH}_2\text{PO}_4^+] \quad (3)$$

en donde $[\text{PO}_4'] \equiv [\text{H}_3\text{PO}_4]$, véase que la $[\text{PO}_4']$ es el inverso de K' , por lo tanto si la concentración de fosfatos está en función de la constante condicional y la constante condicional está en función del pH, por lo tanto, la concentración de fosfatos también es función del pH. Si a la ecuación (3) se le aplica el logaritmo se obtiene la ecuación (4),

$$\log K' = \log K - \text{pH} = \text{pPO}_4' \quad (4)$$

y por lo tanto se puede graficar la trayectoria en el plano pPO_4'/pH . Este tratamiento se hace para los siguientes intervalos de pH con la finalidad de obtener la trayectoria completa de la constante de equilibrio condicional. Ya que se tiene la trayectoria de predominio ($\log K'$) se asignan las zonas de predominio para cada una de las especies predominantes, por encima de la

trayectoria predominan las especies de hierro libres de fosfato y por debajo de la trayectoria las especies de hierro fosfatadas. El diagrama que se obtiene se muestra en la figura 2 y sus funciones se muestran en el anexo 1 (inciso a). En dicha figura se señalan las especies de hierro (II) que pueden predominar en función del pH y del pPO_4' . Por la parte superior de la trayectoria se representan las especies libres de fosfato que predominan, las cuales están delimitadas por las líneas paralelas al eje de pPO_4' , y además son las fronteras de predominio de cada especie. Similarmente, para las especies de hierro (II) complejadas con fosfato existe una frontera de predominio en función del pH.

La frontera de predominio entre las especies hierro(II) libres de fosfato y las complejadas con fosfato está en función del pH y sus concentraciones son iguales.

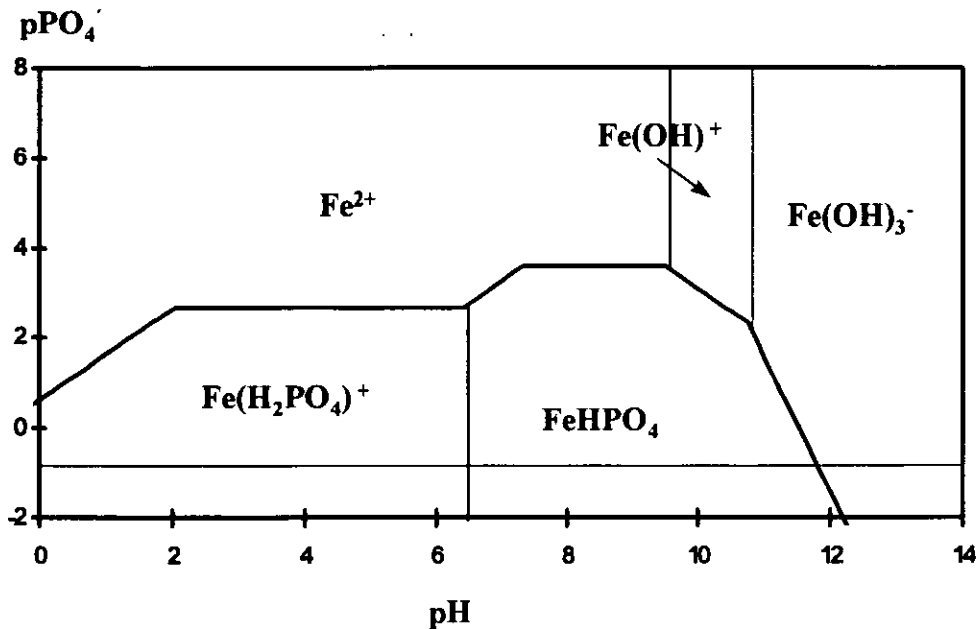


Figura 2. Diagrama de zonas de predominio de las especies de Fe(II) en función de pH y pPO_4' .

Como la concentración de fosfatos en H_3PO_4 comercial es aproximadamente igual a 6.31 M ($\text{pPO}_4' = -0.8$), entonces sí se traza una línea constante a un valor de $\text{pPO}_4' = -0.8$ sobre la figura 2, las especies de hierro (II) que pueden predominar en función del pH son Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$, $\text{Fe}(\text{HPO}_4)$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ aunque ésta última especie no aparece en el diagrama mostrado ya que su zona de predominio es a valores de pH mayores o iguales a 15. Las fronteras de predominio, en función del pH, para cada una de estas especies se determinan en la intersección con las funciones de la trayectoria de $\text{pPO}_4' = f(\text{pH})$ (Anexo 1a para las especies de hierro (II)). El DZPL a un $\text{pPO}_4' = -0.8$ es el mostrado en la figura 3 y se ocupará en la construcción del DEP de las especies de hierro.

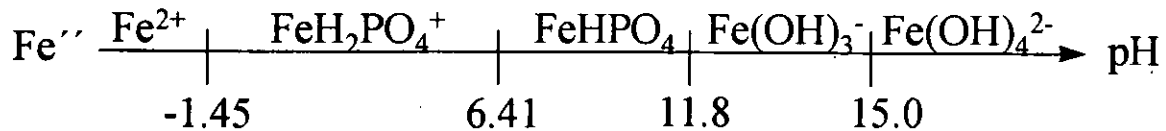


Figura 3. DZPL de las especies de hierro (II) (Fe'') bicondicional en función del pH a $\text{pPO}_4' = -0.8$ como condiciones de amortiguamiento.

En forma similar como se construye el DZP para especies solubles se construye el DFC para especies insolubles (tabla 1). Los DZPL en función de pH se presentan en la figura 4. Estos diagramas están acomodados en forma ascendente en la relación PO_4'/Fe' y es esta la secuencia que se debe tomar cuando se tienen complejos de diferente estequiometría y se definen equilibrios generalizados sucesivos [Rojas, 1993]. Nótese que hay un cuarto DZPL que se toma como auxiliar que es el de pPO_4' ya que para balancear los equilibrios generalizados se necesita de la presencia de fosfatos. La metodología de construcción es similar a la obtención del DZP sólo que en este caso los

equilibrios son de interconversión de fase y no de complejación. También se sigue el tratamiento matemático para la obtención de la trayectoria del log K' de interconversión de fase en función del pH y su representación en el plano pPO₄'/pH.

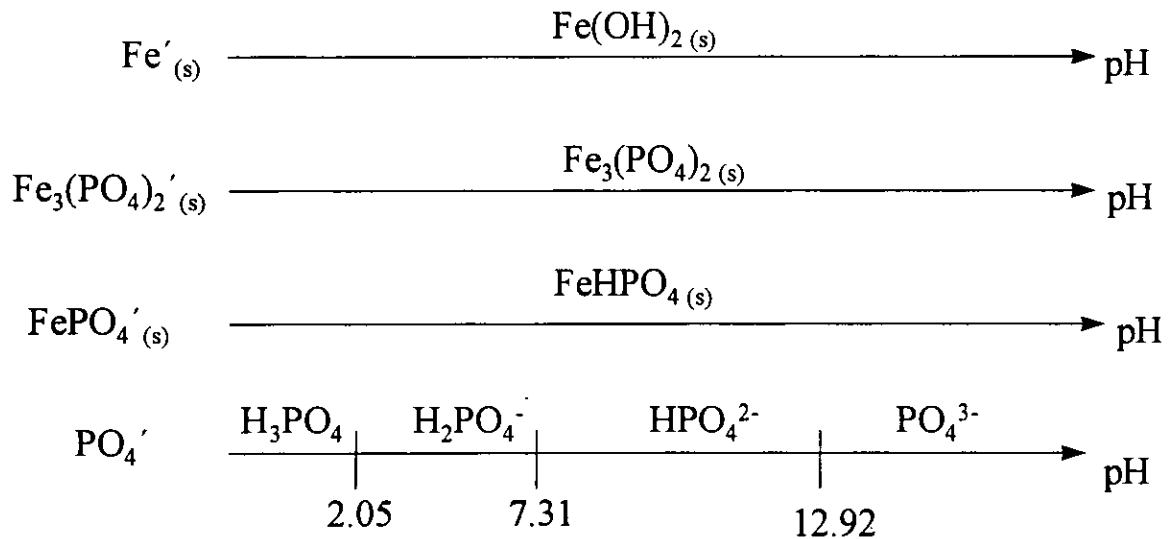


Figura 4. DZPL de las especies insolubles de hierro (II), hierro-fosfato en relación de PO₄'/Fe' 2/3 y 1/1. También se muestra el DZPL de las especies de fosfato.

El hidróxido de hierro (II) es la única especie hidroxilada reportada en la bibliografía que se ha consultado. El Fe(OH)₂(s) es un precipitado blanco gelatinoso en condiciones de precipitación anaerobia y en condiciones ordinarias, por tener lugar a una oxidación parcial, el precipitado tiene un color verde. El cambio del color del precipitado al exponerlo al aire se puede observar al filtrar y el producto final de la oxidación es Fe(OH)₃(s). Por otra parte, el Fe₃(PO₄)₂(s) • 8H₂O es un polvo azul grisáceo.

En la figura 5, se muestra el diagrama de fases condensadas del sistema Fe(II)- PO_4^{3-} - H_2O . En este diagrama coexisten las especies insolubles que tienen una frontera entre ellas denominada de interconversión de fase, la cual no implica que la cantidad de precipitado es la misma en esta frontera. Las funciones del $\text{pPO}_4^{3-} = f(\text{pH})$ se presentan en el anexo 1 (inciso b, correspondientes a hierro (II)).

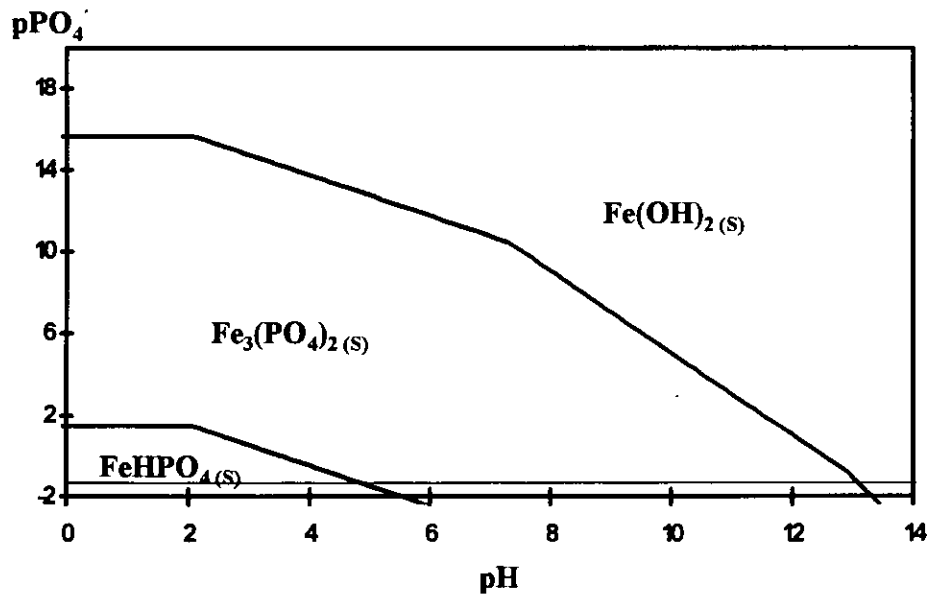


Figura 5. Diagrama de fases condensadas de Fe(II) en función del pH y pPO_4^{3-} .

Dadas las condiciones del sistema, las tres especies de hierro (II) insolubles pueden coexistir con la disolución (en diferentes intervalos de pH). Las fronteras de predominio y el diagrama de fases condensadas lineal (DFCL) se muestra en la figura 6 para la especie $\text{Fe}^{2+}(\text{s})$.

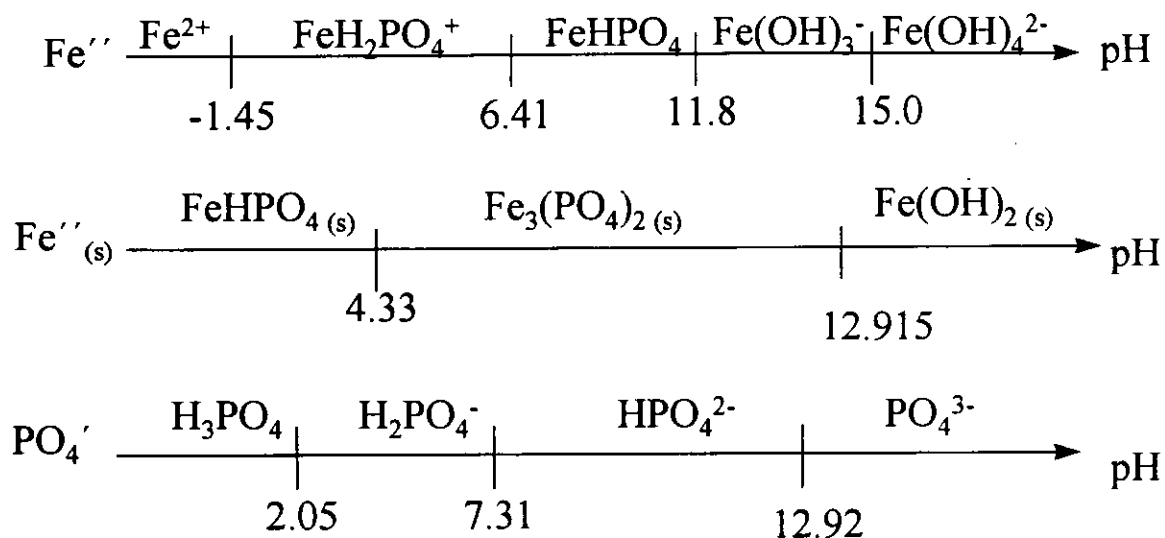
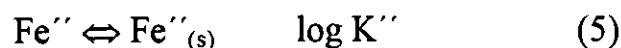


Figura 6. DZPL y DFC para las especies solubles e insolubles de hierro (II) a $p\text{PO}_4' = -0.8$. Se incluye el DZPL de fosfatos como auxiliar en el equilibrio generalizados de precipitación.

En la figura 6 se muestran las especies generalizadas a segundo orden o amortiguamiento de las especies de hierro solubles. El equilibrio generalizado de precipitación es el que se muestra en la ecuación 5,



en donde el valor del $\log K''$ (constante bicondicional de precipitación) que depende del pH y del $p\text{PO}_4' = -0.8$. El diagrama que se construye a partir de estos datos es el DEP de las especies de hierro y se grafican en el plano $p\text{Fe}'' = f(\text{pH})$.

En el DEP (figura 7) se presentan las especies de hierro (II) insolubles y solubles que demarcan la existencia de un precipitado y/o el predominio de un complejo soluble. La frontera entre las especies solubles e insolubles es el valor del pKs'' ($-\log$ de Ks bicondicional) que es función del pH. En este diagrama el

valor del $pK_s'' = pFe''$ (-log de la concentración molar de hierro (II) bicondicional).

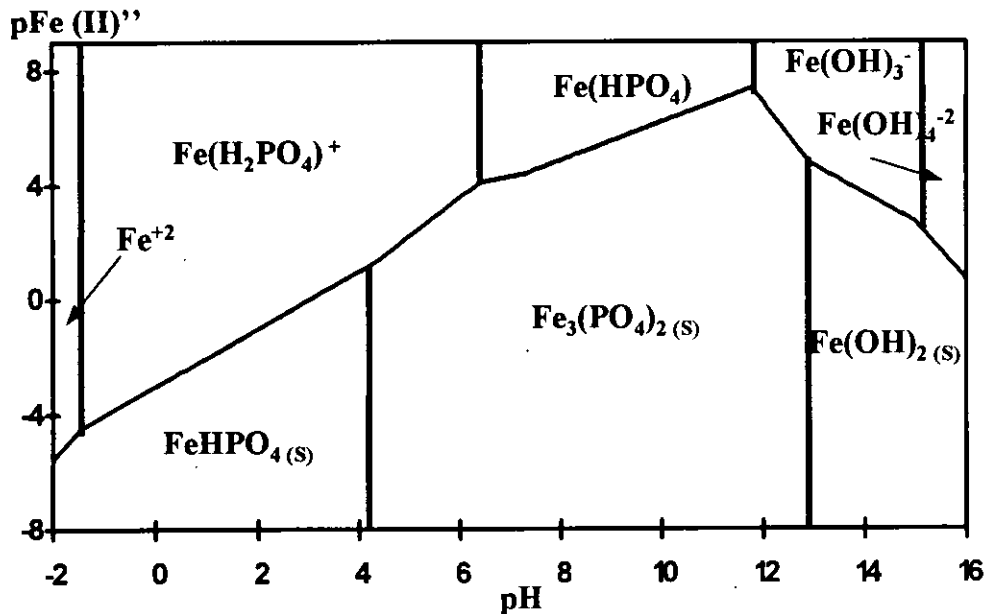


Figura 7. DEP de las especies solubles e insolubles de Fe(II) a un $pPO_4' = -0.8$.

Como se ha visto, la secuencia para determinar el valor del pK_s'' de las especies de hierro insolubles es necesario hacer un diagrama de zonas de predominio en donde se utilizan sólo las especies solubles conocidas de Fe libre de fosfatos, formando complejos hidroxilados, especies complejadas de Fe con fosfato, así como la relación existente entre el fosfato y sus especies protonadas.

Sabiendo la solubilidad de un sistema que se encuentre en un equilibrio dinámico, en este caso el $Fe(II)-PO_4'-H_2O$ a $pPO_4' = -0.8$, y teniendo en cuenta que este sistema tiene un determinado valor de pH o un cierto intervalo en

donde el pH varía, se puede determinar el equilibrio representativo y las especies predominantes.

Como la concentración analítica de hierro es inicialmente 0.1 M y por lo tanto el $pFe''=1.0$, los equilibrios de precipitación que sucedan a nivel experimental son los que se muestran en la tabla 2 que se pueden determinar a partir del DEP de las especies de hierro (figura 7).

Tabla 2. Conjunto de equilibrios representativos del DEP de la figura 7 esperados en la experimentación.

Equilibrio	intervalo de pH	log K'
$FeH_2PO_4^+ \Leftrightarrow FeHPO_4(s) + 4H^+$	$4.0 \leq pH \leq 4.33$	$-3.01+pH$
$3FeH_2PO_4^+ \Leftrightarrow Fe_3(PO_4)_2(s) + H_2PO_4^- + 4H^+$	$4.33 \leq pH \leq 6.41$	$(-13.36+4pH)/3$
$3FeHPO_4 \Leftrightarrow Fe_3(PO_4)_2(s) + H_2PO_4^- + H^+$	$6.41 \leq pH \leq 7.31$	$(5.87+pH)/3$
$3FeH_2PO_4^+ \Leftrightarrow Fe_3(PO_4)_2(s) + HPO_4^{2-} + 2H^+$	$7.31 \leq pH \leq 11.8$	$(-1.44+2pH)/3$
$3Fe(OH)_3^- + 2H_2PO_4^{2-} + 7H^+ \Leftrightarrow Fe_3(PO_4)_2(s) + 9H_2O$	$11.8 \leq pH \leq 12.915$	$(104.76-7pH)/3$
$3Fe(OH)_3^- + 2H^+ \Leftrightarrow Fe(OH)_2(s) + H_2O$	$12.915 \leq pH \leq 14$	$17.7-pH$

Aunque el DEP proporciona información con la función $pFe'' = f(pH)$, se puede convertir el pFe'' , que es inverso aditivo del logaritmo de la concentración molar del Fe'' , a concentración en partes por millón (ppm) y se obtiene por lo tanto una trayectoria solubilidad que puede resultar conveniente para futuras conclusiones (figura 8). En dicha figura se grafica de 0-200 ppm de hierro (II) y un intervalo de pH de 4-9. Véase que en el valor de $pH \approx 4.5$ la concentración es de 200 ppm, mientras que al valor de pH cercano a 6 la concentración es

cercana a 0, haciéndose asintótica la trayectoria a partir de dicho valor de pH hasta un pH=9 por lo menos y aunque la trayectoria completa indica la redisolución del hierro a valores de pH más básicos como se indica en el DEP mostrado en la figura 7.

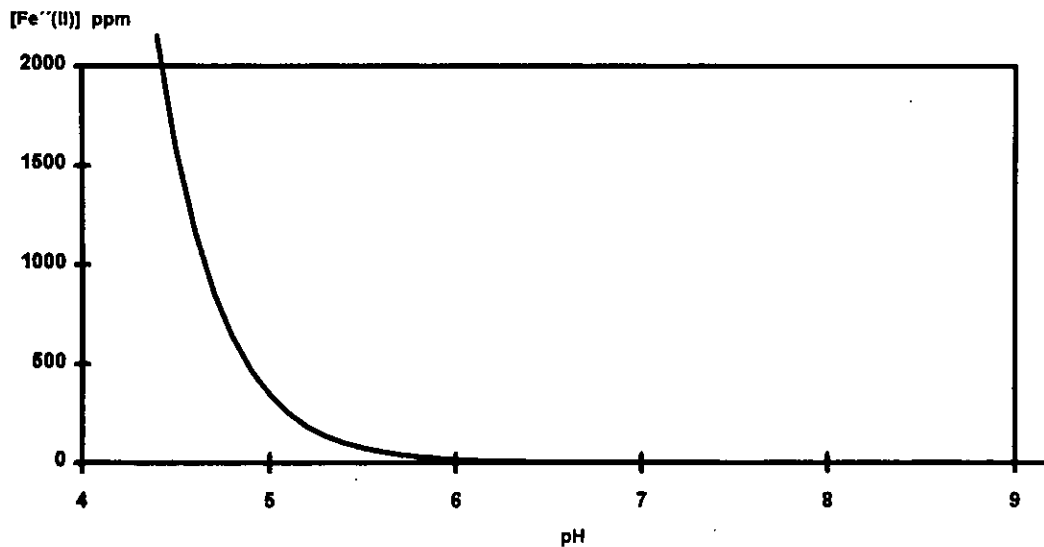


Figura 8. La línea continua representa la trayectoria de solubilidad de Fe (II) calculada en función de pH.

Experimentación

Se preparó una mezcla de ácido fosfórico (85% y densidad 1.71 Kg/L, Fischer) con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Baker) para obtener una solución acuosa 0.1 M de Fe (II) y 6.31 M de H_3PO_4 . Se tomaron alícuotas de 50 mL de la solución de ácido fosfórico y hierro. A cada alícuota se le agregó la cantidad suficiente de hidróxido de sodio sólido para tener soluciones a diferentes valores de pH. Los precipitados obtenidos por el cambio de pH se separaron por filtración al vacío a temperatura ambiente en una o dos etapas de filtración dependiendo del tipo de precipitado. Al filtrado obtenido se le determinó su concentración por espectrofotometría de absorción atómica.

Resultados y análisis

Los resultados obtenidos que se presentan en la tabla 3 contienen el pH, concentración de hierro (II) en fase acuosa en ppm, concentración molar y las observaciones particulares en cada pH de precipitación. En los valores de pH de 1.81 y 2.14 se obtuvo un precipitado gris que corresponde por apariencia física al $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(s) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Al valor de $\text{pH}=4.34$ se obtuvo un precipitado en apariencia gris, pero el filtrado mostraba la suspensión de otro precipitado más fino en cantidad pequeña, por lo que se procedió a una segunda filtración, el precipitado fue de color verde que hace suponer la presencia de $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ por la oxidación del $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$ con el aire atmosférico. El hecho de la coprecipitación puede ser posible porque se encuentre cercana la frontera de interconversión de fase. Véase que para valores de pH de 4.90 y 4.96 se tiene la misma situación anterior. A valores de pH de 5.00, 5.37, 5.49 y 5.60 el precipitado obtenido hasta antes de la primera filtración fue $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ y el filtrado obtenido mostró en pequeña cantidad el precipitado $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(s) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. En los valores de pH de 5.77, 6.00 y 8.18 se detectó la presencia del $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ y a $\text{pH}=11.3$ no se cuantificó la concentración de hierro debido a que el precipitado se hidrató rápidamente formando una mezcla eutéctica. La mezcla eutéctica es la solidificación de una solución que contiene dos o más componentes a una temperatura en la cual no se forma otro compuesto, prácticamente se forma a partir de una especie insoluble que tenga la propiedad de hidratarse conforme se disminuye la temperatura en la que se formó dicha especie insoluble. Como la solubilidad y el grado de hidratación dependen de la temperatura [Laitinen y Harris, 1982] (entre otros efectos como la fuerza

iónica) entonces el sistema de dos o más componentes se ven afectados en su solubilidad y precipitan formando cristales hidratados.

Por otra parte, algunos precipitados presentaron hidratación, lo cual puede afectar en la solubilidad aparente del hierro según el grado de hidratación de tal forma que aumente la concentración del metal. Este efecto de hidratación se puede ver para los casos de valores de pH de 4.90, 4.96 y 5.60.

Tabla 3. Resultados experimentales de la precipitación de hierro (II) en función del pH a $p\text{PO}_4 = -0.8$

pH	[Fe(II)] (ppm)	pFe(II)	Observaciones
1.81	2730	1.31	precipitado (pp) gris.
2.14	2230	1.40	pp gris.
4.34	1116	1.70	pp verde y gris
4.90	500	2.05	pp gris y verde. Hidratación del sólido.
4.96	840	1.82	pp, gris y verde. Hidratación del sólido.
5.00	966	1.76	pp verde.
5.37	640	1.94	pp verde y gris.
5.49	449	2.09	pp verde y gris.
5.60	650	1.93	pp, gris y verde. Hidratación del sólido.
5.77	380	2.17	pp verde.
6.00	242	2.36	pp verde.
8.18	23	3.38	pp verde.
11.3	-	-	pp verde se hidrata rápidamente.

En la figura 9 se muestra una parte de la trayectoria del DEP (figura 8) de las especies de hierro a $p\text{PO}_4' = -0.8$ y los puntos corresponden a los resultados experimentales mostrados en la tabla 3. Véase que la solubilidad del hierro (II) es mayor a la esperada teóricamente. Este aumento de solubilidad, a partir de valores pH mayores y cercanos a 5, se puede atribuir a la fuerza iónica (μ), ya que el pK_s'' no varía más allá de un orden de magnitud tomando en cuenta que el hierro en solución se encuentra en el estado de oxidación intermedio (Fe [II]).

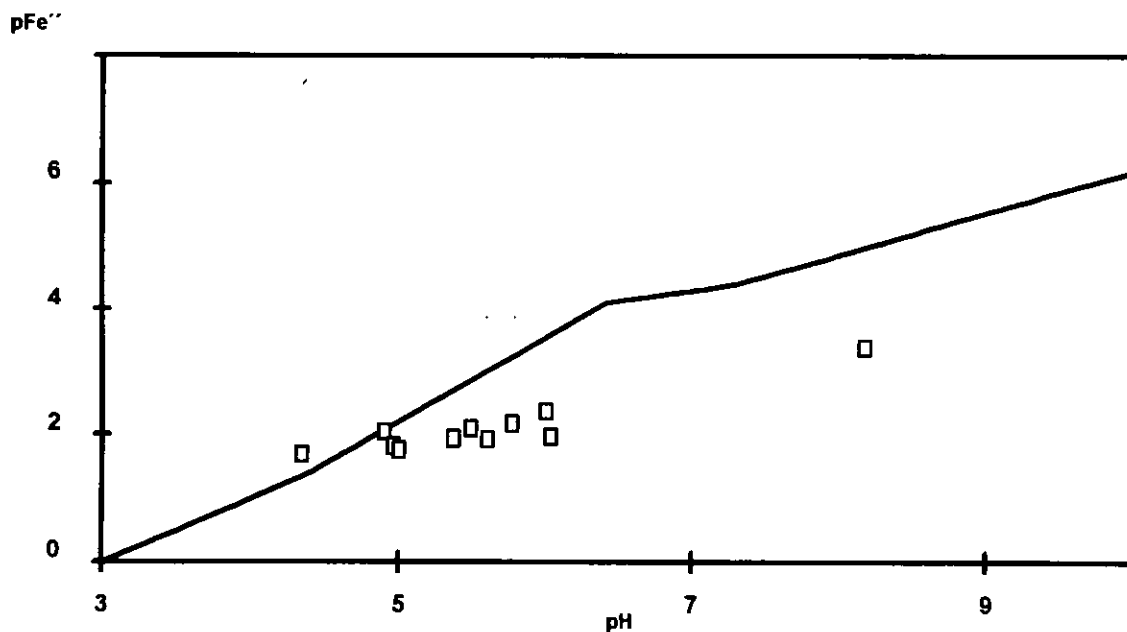


Figura 9. La línea continua es la trayectoria del diagrama de existencia-predominio en el plano $p\text{Fe}''/\text{pH}$. Los puntos son los resultados experimentales de la precipitación de Fe (II) con NaOH a $p\text{PO}_4' = -0.8$.

En la figura 10, se muestran los resultados experimentales de la concentración del hierro en ppm en función del pH (Tabla 3), se puede ver que la tendencia es parecida a la determinada teóricamente correspondiente a la línea continua

aunque está desplazada hacia valores mayores de pH, la gráfica se presenta en el intervalo de 4-9 unidades de pH y de 0-2000 ppm de hierro. Nótese que aunque la trayectoria pueda ser parecida a lo esperado ésta no indica cuales son las especies predominantes y por lo tanto no se puede proponer el tipo de equilibrio de reacción ocurrida en un determinado valor de pH. Sin embargo, resulta útil como primera aproximación para saber acerca de la solubilidad.

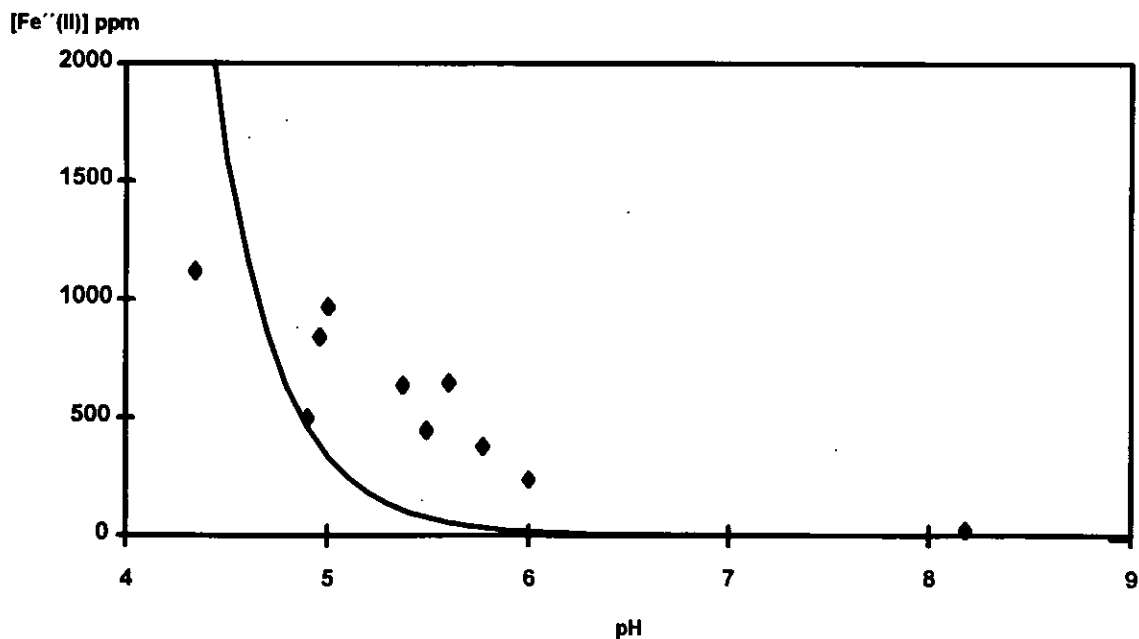


Figura 10. Trayectoria de solubilidad del hierro en un función del pH. La línea continua corresponde al cálculo esperado de solubilidad. Los puntos corresponden a los resultados experimentales.

Estudio del sistema Fe(III)-PO₄'-H₂O a pPO₄'=0.8.

Para la construcción de los diagramas correspondientes al sistema Fe(III)-PO₄'-H₂O a pPO₄'=-0.8 se sigue la metodología utilizada para el caso de hierro (II). En la tabla 4 se muestran las constantes utilizadas para la construcción de los DZP, DFC y DEP. Las funciones para cada diagrama se encuentran en el anexo 1 para las especies de hierro (III).

Tabla 4. Constantes de equilibrio de las especies de Fe(III).

Sistema	Equilibrio	log β	Ref.
Fosfatos-protón	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	12.92	7
	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	20.23	7
	$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	22.28	7
Fe(III)-hidróxidos	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-3.00	3
	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6.60	3
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	37.90	3
Fe(III)-fosfatos	$\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{FeHPO}_4^+$	3.47	4
	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \Leftrightarrow \text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$	8.30	4
	$\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \Leftrightarrow \text{FePO}_4(\text{s})$	21.90	8

El DZP mostrado en la figura 11 presenta cinco especies solubles representativas. Por encima de la trayectoria predominan las especies libres de fosfatos como son Fe³⁺ a pH≤3.0, Fe(OH)²⁺ en 3.0≤pH≤3.3 y Fe(OH)₂⁺ a

pH \geq 3.3, por debajo de la trayectoria el hierro (III) se encuentra complejoado con fosfato siendo Fe(H₂PO₄)²⁺ a pH \leq 2.4 y Fe(HPO₄)⁺ a pH \geq 2.4.

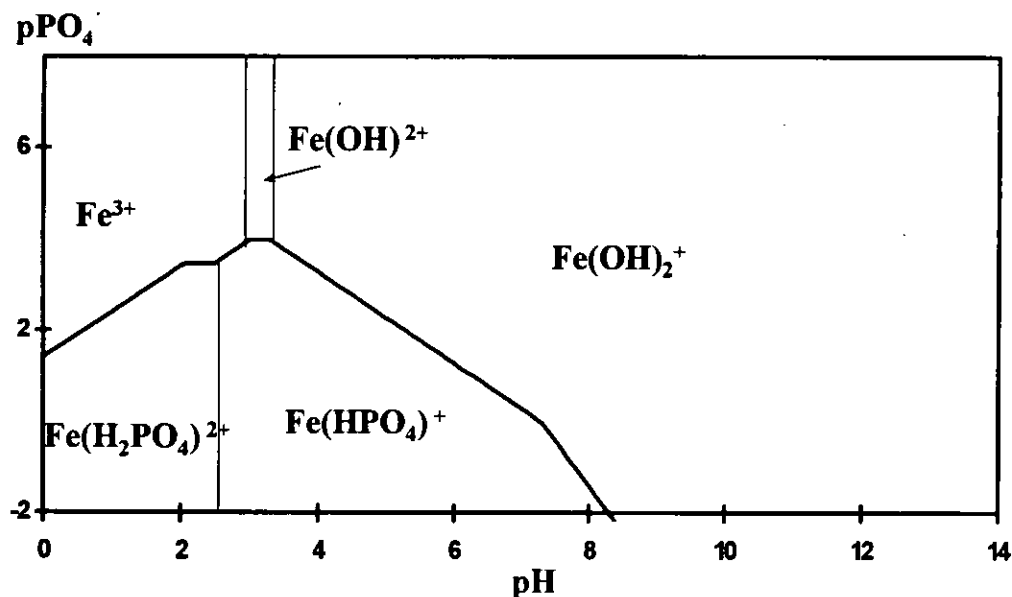


Figura 11. DZP de Fe(III) en función de pH y pPO₄'.

En la figura 12 se muestra el DFC que contiene dos especies insolubles de Fe(III). Como puede verse el Fe(OH)_{3(s)} se presenta a valores de pH básicos si el pPO₄'=-0.8, siendo el FePO_{4(s)} el que está presente en valores de pH ácidos e incluso neutro.

El FePO_{4(s)} • 4H₂O es un polvo blanco amarillento. El Fe(OH)_{3(s)} puede tener una apariencia de coloración roja-parda que es la forma estable del óxido de hierro (III) aunque comúnmente es llamado hidróxido de hierro. En la sección anterior correspondiente a hierro (II) se mencionó que el Fe(OH)_{3(s)} formado a partir de la oxidación parcial del Fe(OH)_{2(s)}, siendo el hidróxido férrico una forma metaestable por lo que presenta una coloración verde.

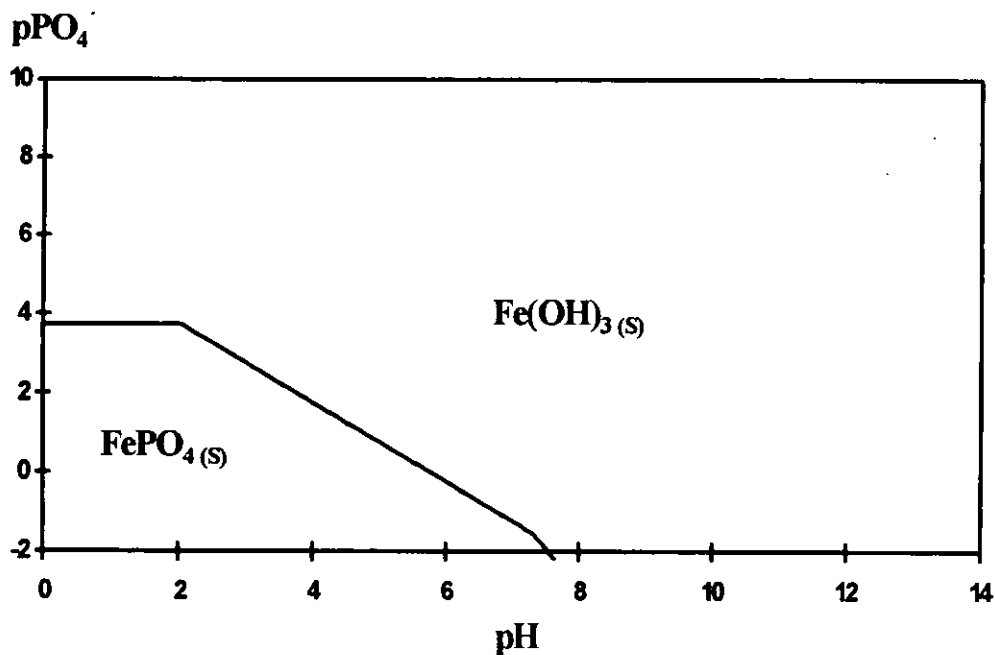


Figura 12. DFC de las especies Fe(III) en función de pH y $p\text{PO}_4'$.

La figura 13 muestra el DEP para el sistema Fe(III)- PO_4' - H_2O a $p\text{PO}_4' = -0.8$. En las condiciones descritas, el diagrama indica que si se encuentra el hierro (III) soluble pueden predominar tres tipos de especies solubles. Ahora bien, se pueden presentar dos tipos de precipitados que pueden coexistir con la solución dependiendo del pH. Cuando el pH es menor que 6.4 el precipitado es $\text{FePO}_{4(s)}$ y cuando el pH es mayor a 6.4 se tiene al $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. La frontera de $\text{pH} = 6.4$ indica sólo el pH de interconversión de fase.

Del DEP (figura 13) se pueden determinar los equilibrios de solubilidad esperados en función del pH. En la tabla 4, se muestran cuatro equilibrios de solubilidad, el intervalo de pH, y la función que determina el $\log K''$.

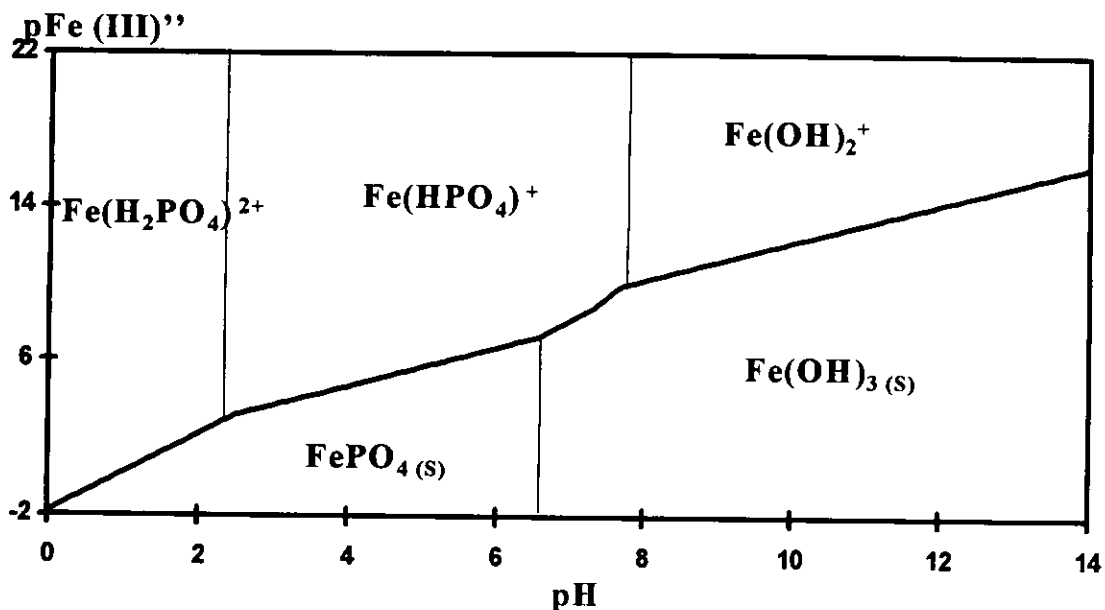


Figura 13. DEP de las especies de Fe(III) en función de pH a $p\text{PO}_4' = -0.8$.

Tabla 4. Conjunto de equilibrios representativos del DEP de la figura 13 esperados en la experimentación.

Equilibrio	intervalo de pH	log K''
$\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+} \leftrightarrow \text{FePO}_{4(s)} + 2\text{H}^+$	$1.5 \leq \text{pH} \leq 2.48$	$-1.8 + 2\text{pH}$
$\text{FeHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{FePO}_{4(s)} + \text{H}^+$	$2.48 \leq \text{pH} \leq 6.57$	$0.68 + \text{pH}$
$3\text{H}_2\text{O} + \text{FeHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_{3(s)} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}^+$	$6.41 \leq \text{pH} \leq 7.31$	$-5.89 + 2\text{pH}$
$3\text{H}_2\text{O} + \text{FeHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_{3(s)} + \text{HPO}_4^- + 3\text{H}^+$	$7.31 \leq \text{pH} \leq 7.7$	$-13.2 + 3\text{pH}$
$2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe(OH)}_2^+ \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_{3(s)} + \text{H}^+$	$7.7 \leq \text{pH}$	$2.2 + \text{pH}$

En la figura 14 se muestra la trayectoria de concentración en ppm de Fe(III) en función del pH. Véase que el Fe(III) es muy insoluble a valores de pH mayores a 2 ya que el orden de concentración en solución es 200 ppm o menos en función del aumento del pH.

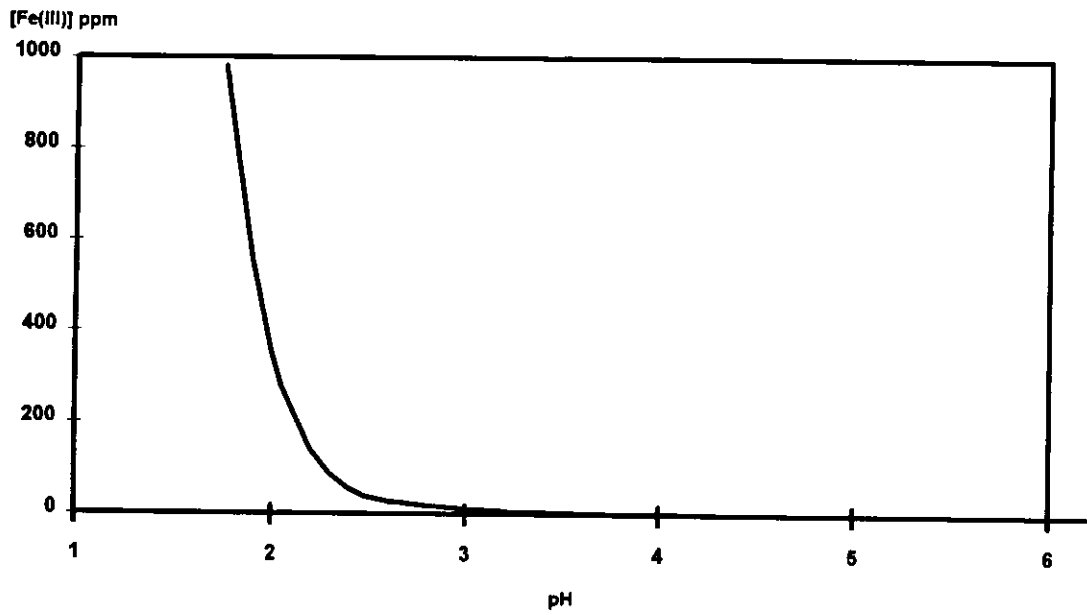


Figura 14. Trayectoria de solubilidad calculada del Fe [III] en función del pH.

Experimentación

Se preparó una mezcla de ácido fosfórico (85% y densidad 1.71 Kg/L, Fischer) con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker) para obtener una solución acuosa 0.1 M de Fe (III) y 6.31 M de H_3PO_4 . Se tomaron alícuotas de 50 mL de la solución de ácido fosfórico y hierro. A cada alícuota se le agregó la cantidad suficiente de hidróxido de sodio sólido para tener soluciones a diferentes valores de pH. Los precipitados obtenidos por el cambio de pH se separaron por filtración al vacío a temperatura ambiente. Al filtrado se le determinó su concentración por espectrofotometría de absorción atómica.

Resultados y análisis

En la tabla 5 se presentan los resultados experimentales de pH, concentración de hierro (III) en ppm, el logaritmo negativo de la concentración molar y las observaciones correspondientes. Se formaron tres diferentes precipitados en función del pH. En los valores de pH 2.15 y 2.48 se formó un precipitado blanco gelatinoso que corresponde al $\text{FePO}_{4(s)} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; otro de color crema que se formó en valores de pH entre 2.68-7 aproximadamente y corresponde por su característica física al $\text{FePO}_{4(s)} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A un pH de 5.47 ocurrió una coprecipitación ya que se obtuvieron dos precipitados uno crema y otro con características similares al de fosfato ácido de sodio heptahidratado ya que el coprecipitado fue blanco y cristalino y soluble en abundancia de agua. Por otra parte, se observó que hubo formación de mezclas eutécticas de dos diferentes sólidos de hierro (III) con fosfatos de sodio según el pH de precipitación. Las mezclas eutécticas fueron redisueltas por calentamiento y también se hicieron pruebas de solubilidad agregando suficiente agua de tal manera que se observó que el precipitado crema o rojo no se disolvía tan rápidamente como el de los fosfatos de sodio. A valores de pH de 7 y 12.4 se formó el precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ con la propiedad de hidratación conforme la temperatura tendió a la temperatura ambiental, ya que la reacción de neutralización es exotérmica, lo que provocó la formación de mezclas eutécticas. Del experimento en el intervalo de pH entre 10.2-12.2 la separación fue imposible debido a que el $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ formado contribuyó a la aparición de una mezcla eutéctica y como se aplicó calor y adición de hidróxido de sodio el precipitado se volvió a redisolver.

Tabla 5. Resultados experimentales de la precipitación de hierro (III) en un medio fosfórico de concentración 6.31 M.

pH	[Fe(III)] (ppm)	pFe(III) (M)	Observaciones
2.15	5843	1.29	pp blanco.
2.48	1499	1.57	pp blanco.
2.48	1483	1.57	pp blanco.
2.68	915	1.79	pp crema.
4.25	137	2.61	pp crema.
4.67	244	2.36	pp crema
4.73	188	2.47	pp crema
4.97	348	2.21	pp crema
5.00	103	2.73	pp crema
5.01	74	2.88	pp crema
5.18	79	2.85	pp crema
5.21	100	2.75	pp crema
5.34	75	2.87	pp crema
5.47	125	2.65	pp crema y pp de fosfato de sodio
10.2- 12.2	-	-	La solución se coloreó de rojo, precipitó y se redisolvió, dado que la neutralización fue exotérmica
7.00	-	-	Hubo pp de Fe y la sal de fosfato de sodio. Formándose una mezcla eutéctica.
12.4	-	-	pp de color rojo que se hidrata rápidamente formando una mezcla eutéctica.

En la figura 15, se muestra la trayectoria del $pFe(III)''$ en función del pH y los puntos experimentales (tabla 4). Si se considera que los precipitados obtenidos dependen de la hidratación y esta de la temperatura por lo que es posible afirmar que la solubilidad puede verse afectada. Si en el sistema hay hidratación del precipitado, esto ocasiona que la solución relativamente sobresaturada al momento de la precipitación siga sobresaturándose más conforme aumenta la hidratación del precipitado y que por consecuencia exista la precipitación del fosfato de sodio lo cual produce la mezcla eutéctica.

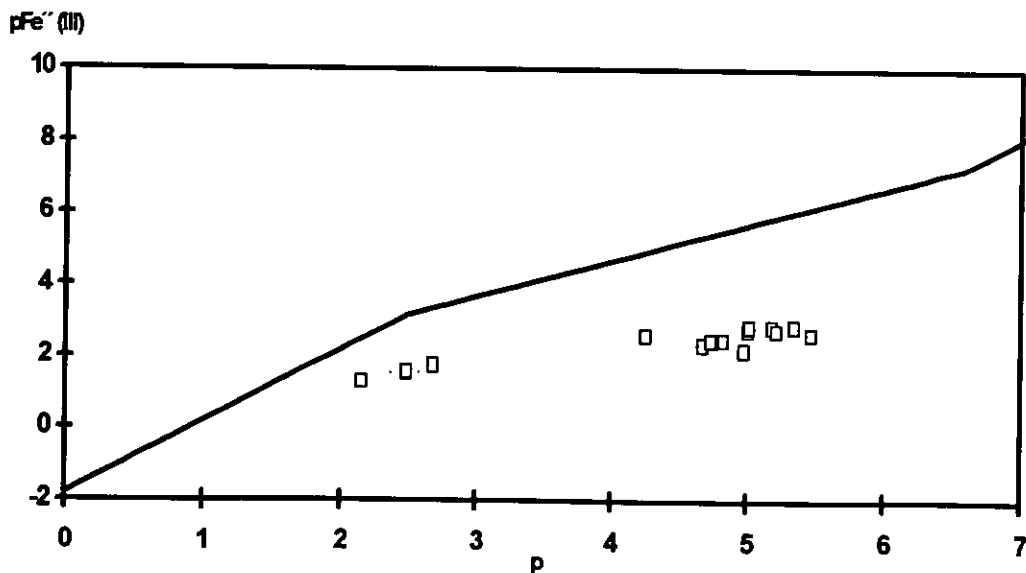


Figura 15. La línea continua representa la trayectoria del $pFe(III)''$ calculado en función del pH. Los puntos son resultados experimentales presentados de la tabla 5.

En la figura 15 puede verse también que la solubilidad es mayor que la esperada, esto puede explicarse tomando en cuenta el efecto de la fuerza iónica que varía en cada uno de los experimentos y va en aumento con el pH. Véase que no es un corrimiento proporcional en la solubilidad ya que a valores de pH entre 4.6 y 5.6 la distancia a la línea calculada es mayor que en los valores de pH entre 2 y 3. Realmente el efecto de fuerza iónica podría ser aplicable para

los valores de pH entre 2 y 3 ya que las constantes utilizadas para el cálculo teórico son de datos experimentales a fuerza iónica menores de 0.1 y en los sistemas estudiados la fuerza iónica es mucho mayor que 0.1. Aún así, la capacidad de predicción del DEP no está alejada de los resultados obtenidos experimentalmente. Si bien no son totalmente iguales los resultados, se puede reestructurar la proposición, a partir de la comparación entre lo obtenido en la experimentación y lo propuesto teóricamente. Esto es, que para el intervalo de pH entre 2 y 3 se puede recalcular la constante de equilibrio tomando en cuenta el efecto de la fuerza iónica según la ecuación extendida de Debye-Hückel y, en el caso de los valores de pH entre 4.6 y 5.6, hacer cálculos más refinados para los coeficientes de actividad a fuerzas iónicas elevadas utilizándose ecuaciones semiempíricas tales como la de Davies o teorías de interacción modernas, como la de Pitzer.

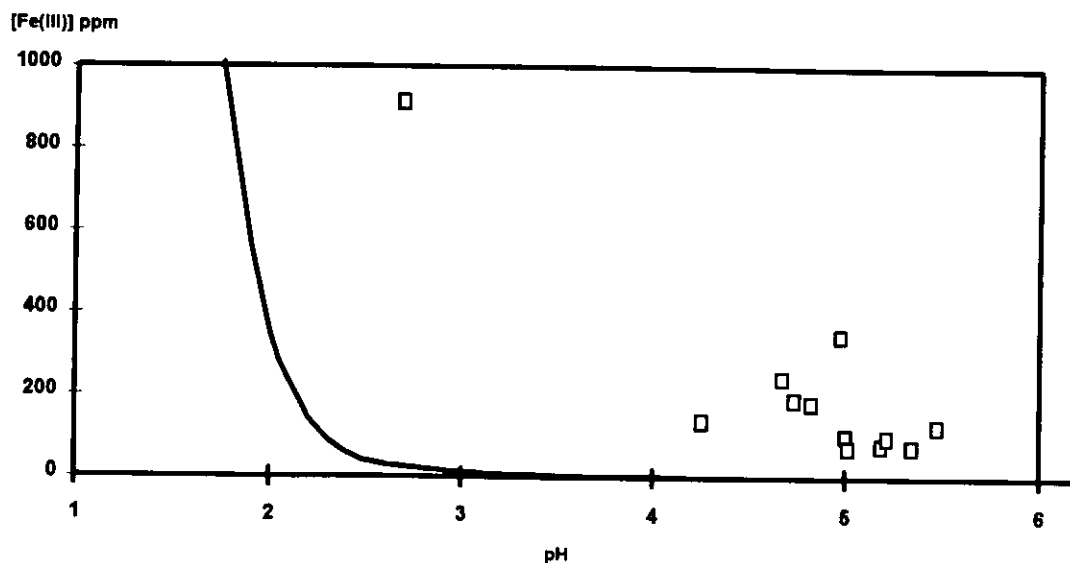


Figura 16. La línea continua representa la trayectoria de solubilidad de Fe (III) calculada en función de pH. Los puntos son los resultados experimentales de Fe (III) en función del pH tomados de la tabla 5.

Estudio del sistema $\text{Mg(II)-PO}_4\text{'-H}_2\text{O}$ a $\text{pPO}_4\text{'}=-0.8$

Construcción de diagramas de especies polinucleares.

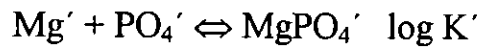
La construcción de diagramas de zonas de predominio que involucran especies polinucleares debe llevar una metodología secuencial. Un ejemplo de la aplicación de esta metodología es para las especies de magnesio.

Cuando se construye el diagrama de zonas de predominio lineal (DZPL) de las especies del magnesio en función del pH, da por resultado la definición de la especie generalizada a primer orden del magnesio (Mg'). Se construye el DZPL de las especies del fosfato en función del pH. Se construye el DZPL en donde se representan las especies $\text{MgPO}_4\text{'}$ que dependen del pH.

Dado que el magnesio puede complejarse con el fosfato con una estequiometría 1:2 se construye un segundo DZPL. Por lo que resulta la definición de la especie generalizada $\text{Mg(PO}_4\text{)}_2\text{'}$.

En la construcción de los DZPL se hace la definición de las especies generalizadas de Mg' y $\text{PO}_4\text{'}$ y las especies que se pueden formar como son $\text{MgPO}_4\text{'}$ y $\text{Mg(PO}_4\text{)}_2\text{'}$. Es evidente que la formación de los complejos magnesio-fosfato dependen directamente de la concentración del fosfato y el pH (si se hace permanecer constante la concentración de magnesio). Esto lleva a la construcción de un diagrama de zonas de predominio (DZP) en donde se muestran las zonas en las que una especie predomina sobre las demás. Ya que

se tienen los DZPL de las especies de magnesio y fosfato se procede a definir el equilibrio generalizado



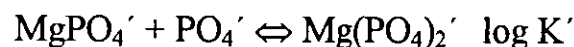
El diagrama se puede hacer aplicando el método de coeficientes de complejación, aunque en este caso se hace por aproximación de rectas, desarrollado por Rojas. Este método considera la definición de equilibrios y especies representativas que dependen del pH.

Si se aplica la ley de acción de masas al equilibrio generalizado y se despeja la concentración de $[\text{PO}_4']$ (ecuación del tipo Henderson-Hasselbalch) y se aplica el operador logaritmo negativo (-log) a toda la ecuación, se obtiene:

$$\text{pPO}_4' = \log K' + \log \left(\frac{[\text{Mg}']}{[\text{MgPO}_4']} \right).$$

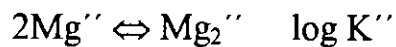
Como el $\log K'$ es función del pH entonces pPO_4' es función del pH. Dada esta función es posible representar gráficamente las especies representativas que pueden predominar según la condición de pH y pPO_4' .

Como se tiene un segundo complejo, se procede a determinar el equilibrio sucesivo de formación representándose de la forma:



La trayectoria obtenida se grafica en la que contiene el primer equilibrio y se colocan las especies correspondientes.

Hasta este momento, se han hecho los DZP suponiendo una concentración constante de magnesio. Dado que existe la posible formación del complejo dimérico de magnesio es notable que éste depende de la concentración de magnesio y de fosfato. La representación de este DZP es bidimensional a un valor de $p\text{PO}_4' = -0.8$. La anterior condición lleva a la definición de especies generalizadas a segundo orden y el equilibrio generalizado de polinucleación directa a segundo orden.



Las especies generalizadas a segundo orden de Mg'' se representan en un DZPL en función del pH a $p\text{PO}_4' = -0.8$. La especie dimérica Mg_2'' es $\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ y en este caso es implícitamente independiente del $p\text{PO}_4'$ y predomina en toda la zona de pH.

Como el balance de reacción se hace con fosfato se debe incluir el DZPL de las especies de fosfato como auxiliar en la determinación de intervalos de pH en que predominan las especies metálicas.

Si se aplica la ley de acción de masas al equilibrio de polinucleación directa generalizado y se define que la concentración total de magnesio es la suma de las concentraciones de todas las especies monoméricas más la concentración de la especie dimérica multiplicada por su coeficiente de polinucleación. Como el $p\text{PO}_4'$ es constante es posible llegar a la ecuación $p\text{Mg}'' = f(\text{pH})$.

Se grafica la trayectoria en el plano $pMg'' = f(pH)$ y se colocan las especies en sus zonas de predominio correspondiente.

Cuando se hace el estudio de especies en solución basta solamente con el DZP de las especies solubles. Cuando se tiene un sistema que presenta dos fases, es necesario incluir la formación de complejos sólidos de magnesio.

Se hace necesario un estudio en donde se representa la trayectoria de interconversión de fase. A este diagrama se le llama diagrama de fases condensadas (DFC) y en este se incluyen todas aquellas especies insolubles de magnesio que son estables y que dependen, en este caso, del pH y del pPO_4' . En la construcción de este DFC sí se pueden incluir las especies polinucleares en donde se representa la especie generalizada insoluble libre de fosfatos y dada la presencia de fosfatos se forma un complejo generalizado insoluble con la relación molar $PO_4':Mg$ mínima. Subsecuentemente se determinan las especies generalizadas insolubles sucesivas en relación molar.

Ya que se tienen el DZP y el DFC de las especies solubles e insolubles se procede a hacer un diagrama en donde se muestre la zona en la que las especies insolubles predominen y la zona donde existan las especies insolubles. A este diagrama se le llama diagrama de existencia-predominio.

Nótese que hasta este momento el pPO_4' se ha tomado constante y por lo tanto se puede hacer la representación del diagrama en el espacio $pMg'' = f(pH)$. La trayectoria que se obtiene es el pKs'' de magnesio y que también corresponde al logaritmo negativo de la concentración total de magnesio de saturación ($-\log$

Mg). Para la construcción de este diagrama se debe partir del equilibrio de precipitación o de disolución del precipitado balanceando con la especie monomérica de magnesio soluble (Mg'') con la especie de magnesio insoluble ($Mg''_{(s)}$), de la forma $Mg'' \Leftrightarrow Mg''_{(s)}$, que en este caso son las especies que existen o que se pueden formar si el $pPO_4' = -0.8$.

Es importante hacer notar que las especies de $Mg''_{(s)}$ pueden ser especies insolubles polinucleares. Cuando se ha obtenido la trayectoria correspondiente se procede a graficarla y se define el predominio de las especies tanto solubles como insolubles. Como se cuenta con la especie dimérica soluble de magnesio se procede a plantear un segundo equilibrio de solubilidad de la forma $Mg_2'' \Leftrightarrow 2Mg''_{(s)}$, véase que aquí existe la diferencia con el DZP que no se plantea el equilibrio sucesivo sino el global. La trayectoria obtenida se grafica y se redefine el predominio de las especies solubles e insolubles. Las especies que se representan son aquellas que tienen la mayor estabilidad.

Las funciones de los DZP, los DFC y los DEP correspondiente al sistema de magnesio se muestran en el anexo 1. Los datos de constantes de equilibrio se presentan en la tabla 6. En esta tabla se muestran los sistemas fosfatos-protón, Mg(II)-hidróxidos y Mg(II)-fosfatos con los equilibrios, constantes globales de formación ($\log \beta$) y su referencia correspondiente.

Tabla 7. Constantes de equilibrio por sistema de reacción de las especies de Fe(II).

Sistema	Equilibrio	log β	Ref.
Fosfatos-protón	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	12.92	7
	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	20.23	7
	$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	22.28	7
Mg(II)-hidróxidos	$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$	-11.40	3
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{s})$	11.15	4
Mg(II)-fosfatos	$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{MgHPO}_4 (\text{ac})$	2.91	2
	$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \Leftrightarrow \text{MgH}_2\text{PO}_4^+$	0.60	4
	$\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \Leftrightarrow \text{MgPO}_4^-$	3.40	2
	$\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{MgH}_3(\text{PO}_4)_2^-$	2.50	2
	$2\text{MgHPO}_4 \Leftrightarrow \text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$	3.00	2
	$3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \Leftrightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s})$	25.20	4
	$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{MgHPO}_4 (\text{s})$	5.82	4

En la figura 17, se muestra el DZP para el sistema Mg(II)- PO_4^- - H_2O de especies mononucleares de magnesio. Puede notarse que el magnesio libre de fosfatos tiene dos especies representativas. La frontera de predominio en función del pH entre las especies Mg^{2+} y MgOH^+ es 11.4. También pueden verse las cinco especies de magnesio con fosfatos.

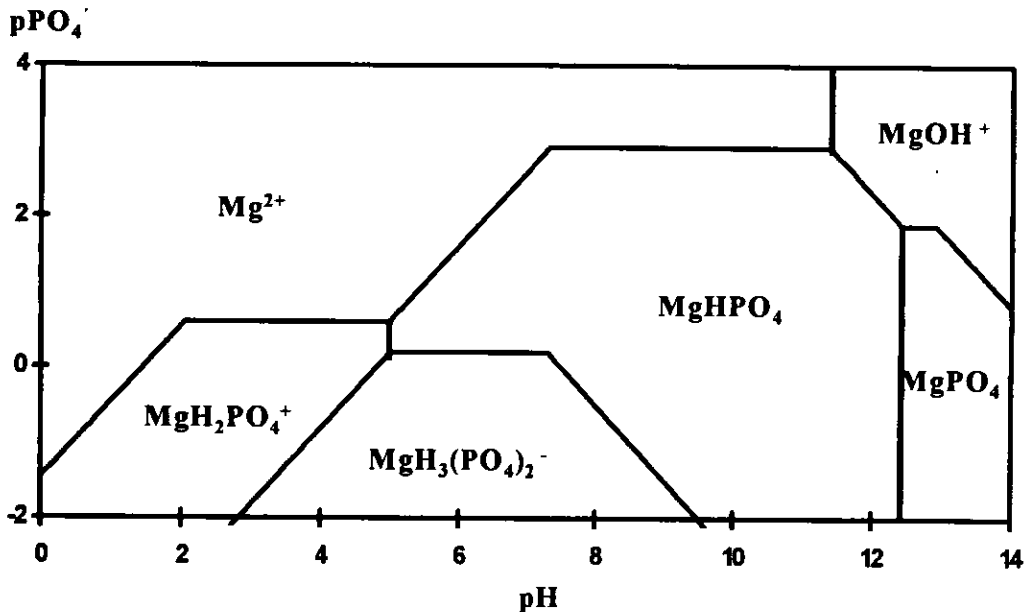


Figura 17. DZP en el plano pPO_4/pH para la especies de magnesio. Los datos para la construcción del DZP se presentan en la tabla 7 y las funciones en el anexo 1.

En la figura 18, se muestra el DFC que contiene las especies $MgHPO_{4(s)}$, $Mg_3(PO_4)_2(s)$ y $Mg(OH)_2(s)$. Las fronteras de predominio están en función del pH, sin embargo son paralelas entre dichas fronteras. Es preciso mencionar que el $MgHPO_{4(s)} \cdot 3H_2O$ es un polvo cristalino de color blanco, el $Mg_3(PO_4)_2(s) \cdot 5H_2O$ es también un polvo cristalino blanco y el $Mg(OH)_2(s)$ es un precipitado blanco de consistencia gelatinosa.

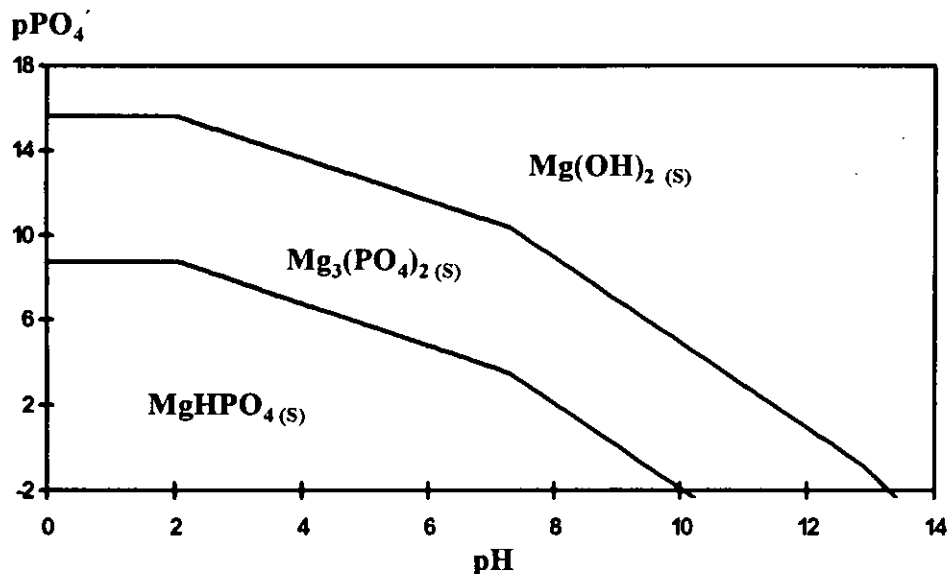


Figura 18. DFC para las especies de magnesio en el plano $p\text{PO}_4'/\text{pH}$.

El DEP (figura 19) del sistema $\text{Mg(II)-PO}_4'\text{-H}_2\text{O}$ a $p\text{PO}_4'=-0.8$ muestra que existe una zona en donde puede predominar el dímero de magnesio soluble. La trayectoria de solubilidad muestra dos intervalos de pH constante, uno aproximadamente a $p\text{Mg}''=2$ y otro a $p\text{Mg}''=2.8$, esto quiere decir que la solubilidad del magnesio en la forma que se encuentre se mantiene constante.

Son nueve los equilibrios de solubilidad, intervalo de pH y el $\log K''$ que pueden ocurrir en la neutralización (tabla 7) ya que hay un número mayor de especies solubles e insolubles en función del pH.

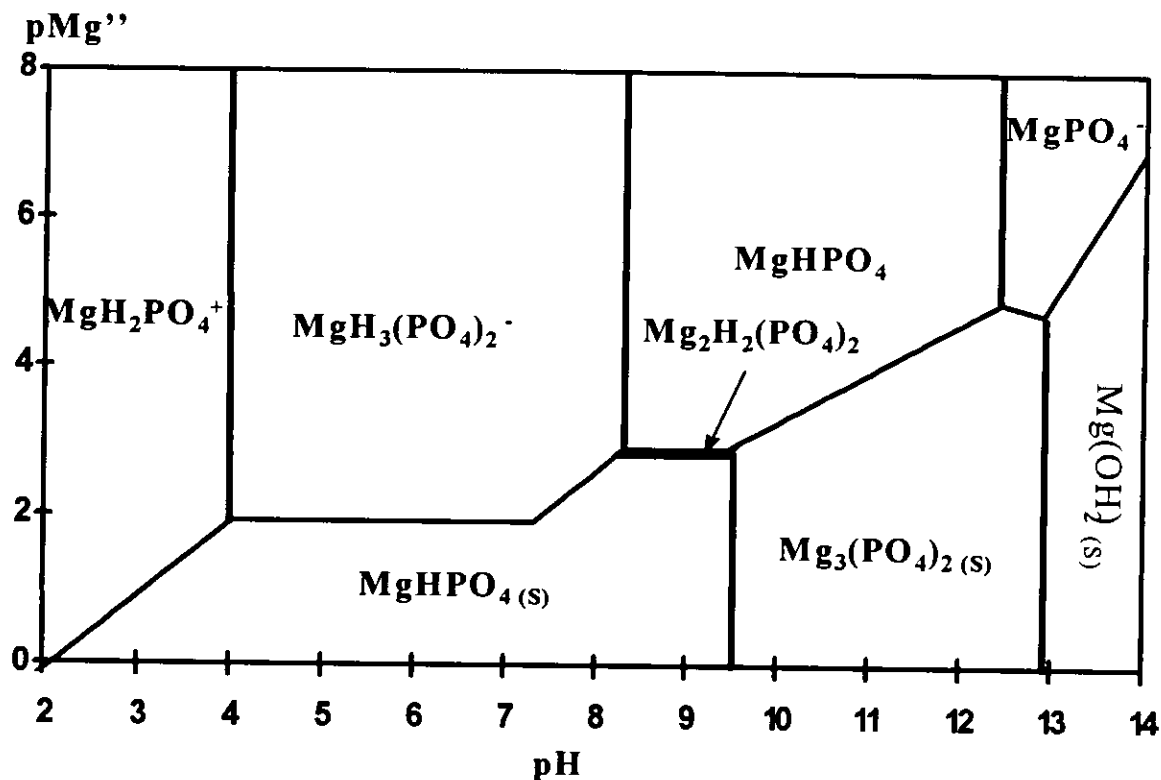


Figura 19. DEP de las especies de Mg(II) en función de pMg'' y pH a $\text{pPO}_4^- = -0.8$

Tabla 7. Conjunto de equilibrios representativos del DEP de la figura 19 esperados en la experimentación.

Equilibrio	intervalo de pH	log K''
$\text{MgH}_2\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{MgHPO}_{4(\text{s})} + \text{H}^+$	$3.09 \leq \text{pH} \leq 4.01$	$-2.09 + \text{pH}$
$\text{MgH}_3(\text{PO}_4)_2^- \leftrightarrow \text{MgHPO}_{4(\text{s})} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$4.01 \leq \text{pH} \leq 7.31$	1.92
$\text{MgH}_3(\text{PO}_4)_2^- \leftrightarrow \text{MgHPO}_{4(\text{s})} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$7.31 \leq \text{pH} \leq 8.21$	$-5.39 + \text{pH}$
$\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 2\text{MgHPO}_{4(\text{s})}$	$8.21 \leq \text{pH} \leq 9.45$	2.82
$3\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{s})} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$9.45 \leq \text{pH} \leq 9.585$	$(-29.34 + 4\text{pH})/3$
$3\text{MgHPO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{s})} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$9.585 \leq \text{pH} \leq 12.43$	$(-10.17 + 2\text{pH})/3$
$3\text{MgPO}_4^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{s})} + \text{HPO}_4^{2-}$	$12.43 \leq \text{pH} \leq 12.8775$	$(27.12 - \text{pH})/3$
$\text{MgPO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$12.8775 \leq \text{pH} \leq 12.92$	$-8.13 + \text{pH}$
$\text{MgPO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$12.8775 \leq \text{pH}$	$19.45 + 2\text{pH}$

En la figura 20 se muestra la trayectoria de concentración en ppm de magnesio en función del pH. La región constante de la trayectoria en 300 ppm y un intervalo de pH entre 4 y 7.3 aproximadamente se debe que el equilibrio sólo depende de la concentración de fosfato (las especies se pueden ver en la figura 19), aunque para la construcción del DEP el $p\text{PO}_4'$ es constante.

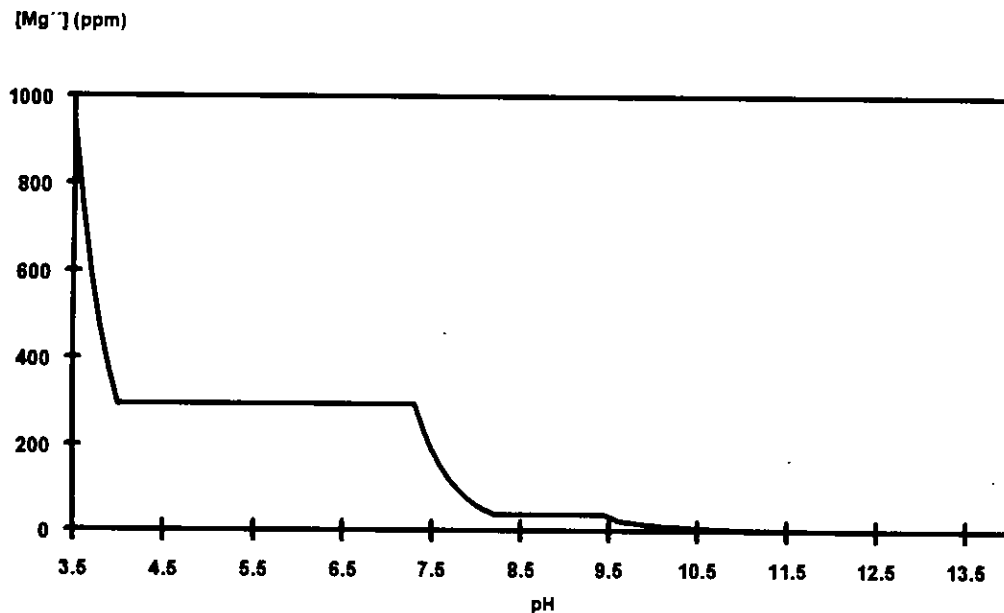


Figura 20. Trayectoria de concentración de Mg en ppm calculada en función de pH. Esta trayectoria representa la conversión del $p\text{Mg}''$ del DEP de la figura 19.

La trayectoria que se presenta en la figura 20 se construyó con las constantes mostradas en la tabla 5 y fueron determinadas a la temperatura de 25°C y tiene gran semejanza con los datos obtenidos industrialmente a temperaturas entre $80-85^{\circ}\text{C}$, la cual se muestra en la figura 21, véase que esta figura entre los valores de pH de 4-6.5 permanece casi constante la concentración de magnesio, no obstante a $\text{pH}=7$ hay una disminución pronunciada que se debe a fenómenos físicos y químicos que están fuera del alcance del presente trabajo. Lo que hay

que tomar en cuenta que el método puede ayudar potencialmente a la predicción del comportamiento de la solubilidad y en este caso puede proponerse para este intervalo el equilibrio siguiente,



de donde en primera aproximación la fuerza iónica no tiene efecto sobre la constante de equilibrio, véase que en las figuras 20 y 21 la solubilidad es mayor a la temperatura entre 80-85°C (6000-7000 ppm), mientras que a 25°C es del orden de 300 ppm. Esto se debe más bien a la diferencia de temperaturas que al efecto de la fuerza iónica, sin embargo, el gráfico de la trayectoria (figura 20) puede ocuparse como primera aproximación para predecir el comportamiento de la solubilidad del magnesio y que pueden calcularse la constantes de equilibrio a la temperatura de 80°C de tal manera que se pueda aproximar aún más el comportamiento teórico al experimental.

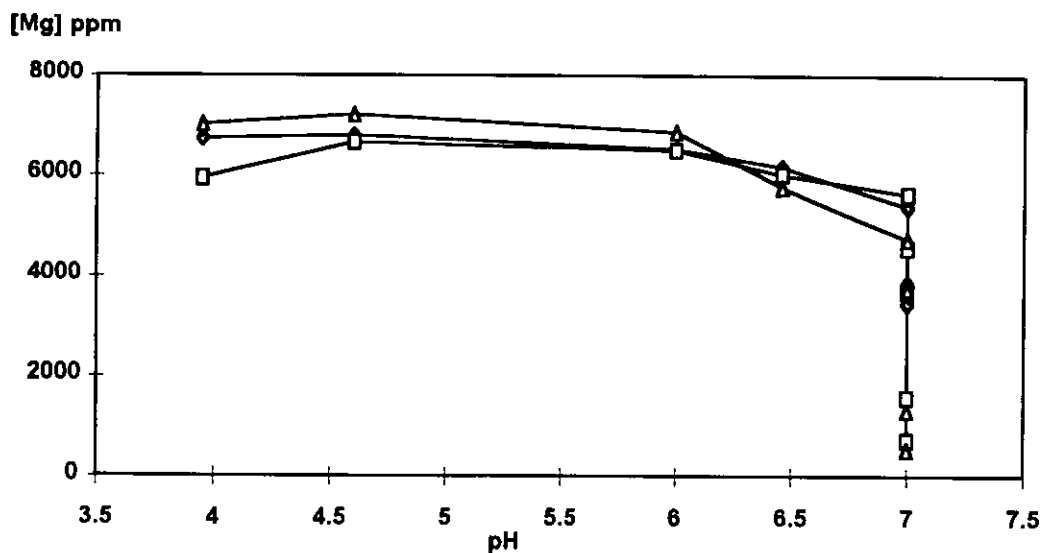


Figura 21. Trayectoria de solubilidad del magnesio en función del pH en planta industrial.

Experimentación

Experimentación

Se preparó una mezcla de ácido fosfórico (85% y densidad 1.71 Kg/L, Fischer) con la sal $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Baker) para obtener una solución acuosa 0.1 M de Mg (II) y 6.31 M de H_3PO_4 . Se tomaron alícuotas de 50 mL de la solución de ácido fosfórico y magnesio. A cada alícuota se le agregó la cantidad suficiente de hidróxido de sodio sólido para tener soluciones a diferentes valores de pH sin control de la temperatura. Posterior a la precipitación se dejó reposar el precipitado obtenido en valores de pH entre 0-12.5 hasta temperatura ambiente.

Resultados y análisis

En la tabla 8, se muestran los resultados de la precipitación de magnesio en función del pH. Las precipitaciones se hicieron en un intervalo de temperatura entre 70 y 80°C y las separaciones a temperatura ambiente. Se trató de separar a la temperatura de precipitación pero el fosfato ácido de magnesio es higroscópico que provoca que la filtración fuera lenta, por lo que se formaron mezclas eutécticas y la consecuente coprecipitación del fosfato ácido de sodio a valores de pH mayores de 7. Los precipitados obtenidos fueron de color blanco los cuales corresponden al fosfato ácido de magnesio y fosfato de ácido de sodio.

En el presente estudio para el sistema $\text{Mg(II)-PO}_4\text{'-H}_2\text{O}$ a $\text{pPO}_4\text{'=-0.8}$, el DEP propuesto a partir de los datos de bibliográficos consultados no es aplicable ya que no se consideran las mezclas eutécticas, sin embargo, es preciso señalar que puede ser aplicable si se estudia en condiciones en la que no depende de dichas mezclas. Para poder hacerlo es necesario diseñar un equipo de filtración con temperatura regulable y la elaboración de un diseño experimental que disminuya el posible error experimental por causas en las que las especies de fosfatos de sodio $\text{-Na}_3\text{PO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4^-$ y las especies de magnesio fosfatadas e hidroxiladas no precipiten cuando se vaya a determinar la concentración de magnesio por espectrofotometría de absorción atómica.

Tabla 8. Resultados experimentales de la precipitación de magnesio en función del pH.

pH	Observaciones
0.22	Se presenta una fase homogénea
0.37	Se presenta una fase homogénea
0.47	Se presenta una fase homogénea
0.74	Se presenta una fase homogénea
2.90	Se presenta una fase homogénea
7.00	pp blanco insoluble en agua. Si la solución se lleva a temperatura ambiente se forma una mezcla eutéctica.
7.27	pp blanco insoluble en agua. Si la solución se lleva a temperatura ambiente se forma una mezcla eutéctica.
7.80	pp blanco insoluble en agua. Si la solución se lleva a temperatura ambiente se forma una mezcla eutéctica.
9.25	pp blanco insoluble en agua. Si la solución se lleva a temperatura ambiente se forma una mezcla eutéctica. pp blanco insoluble en agua..
12.15	pp blanco insoluble en agua. Si la solución se lleva a temperatura ambiente se forma una mezcla eutéctica.
-	La soluciones en donde se forma la mezcla eutéctica se precipita el fosfato ácido de sodio.

Estudio del sistema Al(III)-PO₄'-H₂O a pPO₄'=-0.8.

En forma similar a la construcción de los diagramas de especies polinucleares descrita para las especies de magnesio, se procede para las especies de aluminio en condiciones de amortiguamiento (pPO₄'=-0.8). Los datos de la tabla 9 muestran las constantes de equilibrio de los sistemas fosfatos-protón, Al(III)-hidróxidos y Al(III)-fosfatos siendo relevante comentar la presencia del Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺ (tridecámero de aluminio soluble) que en principio puede aumentar la solubilidad del aluminio si predomina en una cierta zona, también se presenta un dímero y un trímero solubles, mientras que sólo se muestra el reporte de la especie AlPO_{4(s)} para los diagramas mostrados en la tabla 9.

Tabla 9. Constantes de equilibrio por sistema de reacción de las especies de Al(III).

Sistema	Equilibrio	log β	Ref.
Fosfatos-protón	$PO_4^{3-} + H^+ \Leftrightarrow HPO_4^{2-}$	12.92	7
	$PO_4^{3-} + 2H^+ \Leftrightarrow H_2PO_4^-$	20.23	7
	$PO_4^{3-} + 3H^+ \Leftrightarrow H_3PO_4$	22.28	7
Al(III)-hidróxidos	$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+$	-5.52	3
	$Al^{3+} + 2H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-10.40	3
	$Al^{3+} + 3H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_3(ac) + 3H^+$	-16.30	3
	$Al^{3+} + 4H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23.00	3
	$2Al^{3+} + 2H_2O \Leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-8.00	3
	$3Al^{3+} + 4H_2O \Leftrightarrow Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	42.50	3
	$39Al^{3+} + 84H_2O \Leftrightarrow 3Al_{13}O_4(OH)_4^{7+} + 96H^+$	-296.19	3
	$Al^{3+} + 3OH^- \Leftrightarrow Al(OH)_3(s)$	33.50	4
Al(III)-fosfatos	$Al^{3+} + PO_4^{3-} \Leftrightarrow AlPO_4(s)$	18.20	8

En la figura 22, se muestra el DZP del aluminio (III) y que presenta seis formas solubles. Particularmente el $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ se forma muy fácil a valores de pH cercanos a la neutralidad en concentraciones alrededor de 10^{-4}M del monómero de aluminio. También si se tiene una solución ácida el aluminio puede predominar como $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ (trímero de aluminio) aunque a concentraciones altas como 10^4M o más, que prácticamente son inalcanzables.

En este diagrama de zonas de predominio no se grafica en el plano $\text{pPO}_4' = f(\text{pH})$ dado que en la literatura no se encuentra reportado dato alguno de especies de aluminio(III) con fosfatos. Siguiendo la metodología de construcción de los DZP en donde se involucran especies polinucleares se debe graficar en el plano $\text{pAl}'' = f(\text{pH})$.

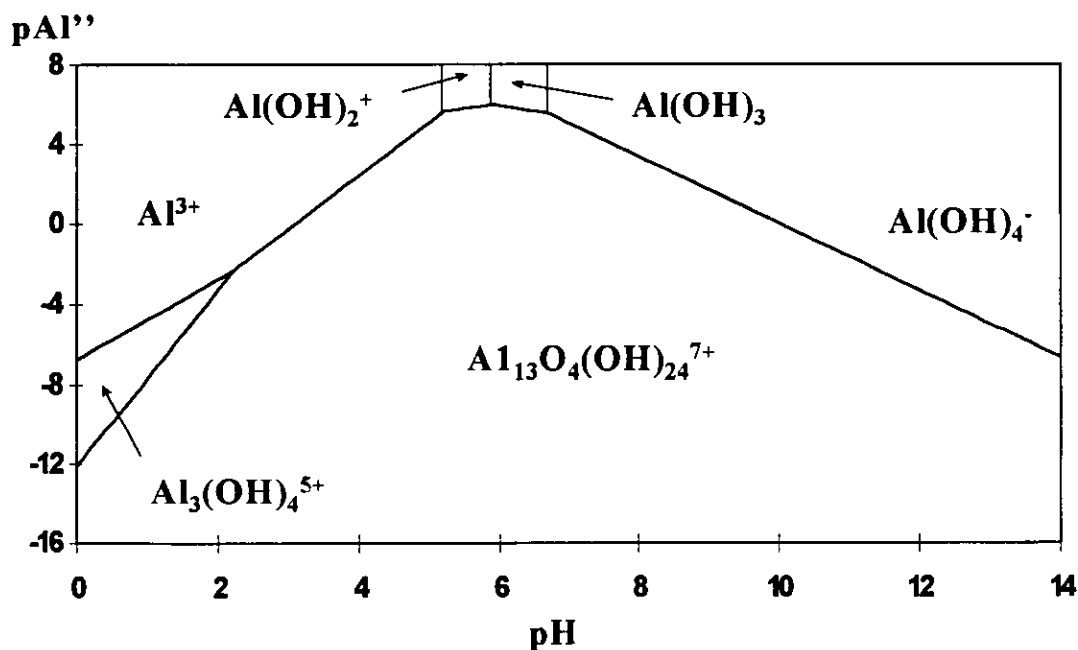


Figura 22. DZP de las especies de Al(III) en función de pH y pAl. Nótese que el trímero de aluminio predomina en concentraciones de Al'' alrededor de 10^4M o más, lo cual experimentalmente resulta inalcanzable.

El DFC mostrado en la figura 23 contiene dos especies insolubles de aluminio. El hecho que los sistemas se encuentren con una alta concentración de fosfatos (6.31M) implica que es más factible que se formen $\text{AlPO}_4(s)$ - que son cristales blancos cristalinos y puede presentar diferentes grados de hidratación - en zonas ácidas como en parte de la zona neutra de pH aunque intuitivamente se pueda pensar que el $\text{Al(OH)}_3(s)$ hidróxido se puede formar - que es un precipitado blanco cristalino de consistencia gelatinosa. El hecho es que la constante de equilibrio de formación del $\text{Al(OH)}_3(s)$ precipitado empieza a ser mayor con respecto al precipitado fosfatado conforme aumenta el pH y por lo tanto esto provoca mayor estabilidad.

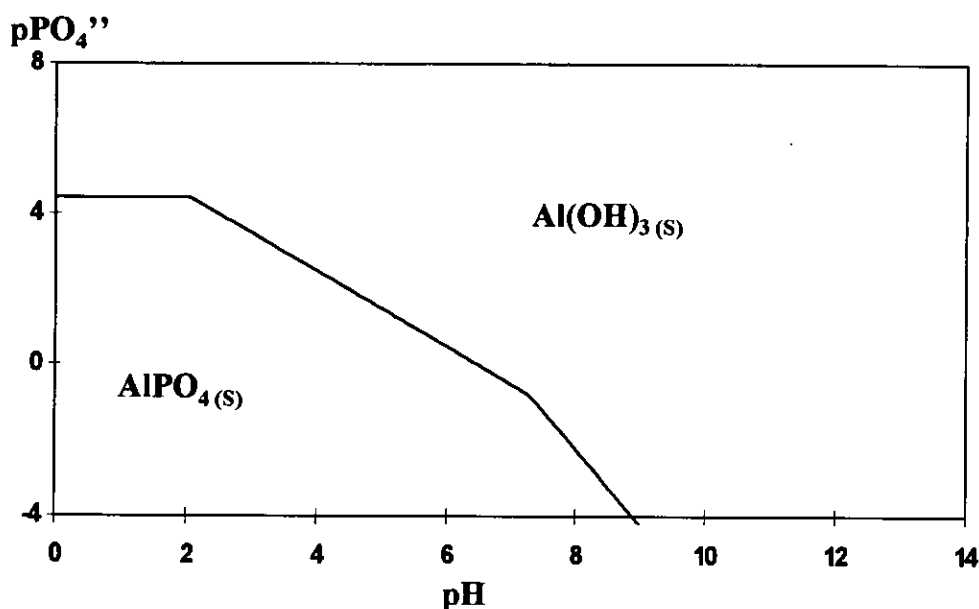


Figura 23. DFC de las especies de Al(III) en función del pH y pPO₄'.

En la figura 24 se muestran las especies solubles e insolubles en el DEP. Como puede verse la presencia de la fase insoluble ($\text{AlPO}_4(s)$) prevalece sobre la estabilidad del trímero y tridecámero de aluminio soluble, sin embargo, la

trayectoria de solubilidad indica que si el pH es mayor que 7.3, la especie insoluble se interconvierte en $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, mientras que las especies solubles predominantes son las especies monoméricas.

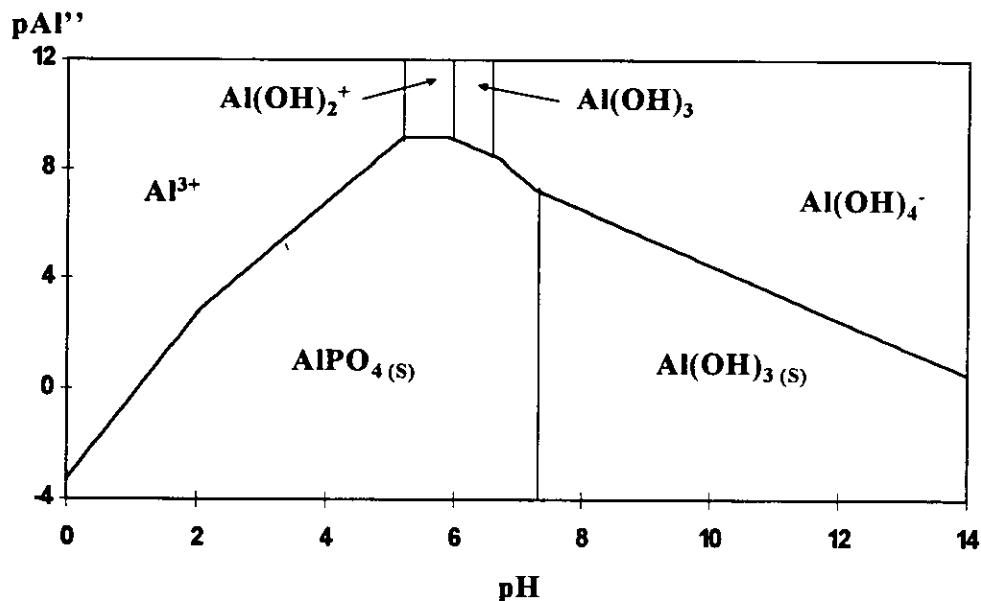


Figura 24. DEP de las especies de Al(III) en el plano $p\text{Al}''/\text{pH}$ a $p\text{PO}_4' = -0.8$.

Siguiendo el proceso de proposición de los equilibrios de solubilidad que se pueden presentar en la experimentación, en la tabla 10 se muestran los equilibrios de solubilidad representativos, el intervalo de pH de predominio y la función del $\log K''$ correspondiente a cada propuesta.

En la figura 25, se muestra la trayectoria de concentración en ppm de Al en función del pH. Se puede ver que el aluminio tiene la propiedad de solubilizarse tanto en pH ácido como básico (anfótero) y empieza a aumentar su solubilidad en el orden de 50 ppm a valores de pH menores que 2 y mayores que 12.

Tabla 10. Conjunto de equilibrios representativos del DEP de la figura 24 esperados en la experimentación.

Equilibrio	intervalo de pH	log K'
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_3\text{PO}_4 \Leftrightarrow \text{AlPO}_{4(s)} + 3\text{H}^+$	$0.76 \leq \text{pH} \leq 2.05$	$-3.28+3\text{pH}$
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \Leftrightarrow \text{AlPO}_{4(s)} + 2\text{H}^+$	$2.05 \leq \text{pH} \leq 5.2$	$-1.23+2\text{pH}$
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \Leftrightarrow \text{AlPO}_{4(s)} + \text{H}_2\text{O}$	$5.2 \leq \text{pH} \leq 5.9$	9.17
$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{AlPO}_{4(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	$5.9 \leq \text{pH} \leq 6.7$	$15.07-\text{pH}$
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{AlPO}_{4(s)} + 4\text{H}_2\text{O}$	$6.7 \leq \text{pH} \leq 7.27$	$21.77-2\text{pH}$
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}$	$7.27 \leq \text{pH}$	$14.5-\text{pH}$

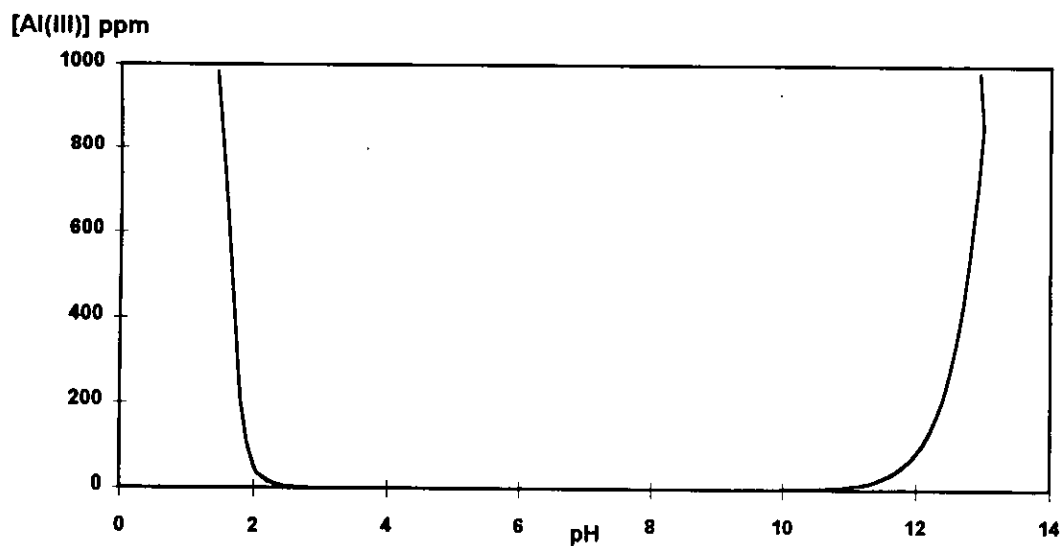


Figura 25. Trayectoria de solubilidad calculada del aluminio en función del pH.

Experimentación.

Se preparó una mezcla de ácido fosfórico (85% y densidad 1.71 Kg/L, Fischer) con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Baker) para obtener una solución acuosa 0.1 M de Al (III) y 6.31 M de H_3PO_4 . Se tomaron alícuotas de 50 mL de la solución de ácido fosfórico y aluminio. A cada alícuota se le agregó la cantidad suficiente de hidróxido de sodio sólido para tener soluciones a diferentes valores de pH. Los sólidos precipitados obtenidos por el cambio de pH se separaron por filtración al vacío a temperatura ambiente. Al filtrado se le determinó la concentración de aluminio por espectrofotometría de absorción atómica. Las precipitaciones se hicieron en la región de pH de 0-12.5

Resultados y análisis

En la tabla 11, se presentan los resultados experimentales de la precipitación de aluminio en función del pH. A las soluciones se le agregó hidróxido de sodio sólido para variar el pH. Se obtuvieron precipitados finos de color blanco que corresponden al fosfato de aluminio. La concentración del filtrado fue disminuyendo conforme el pH aumentaba. Sólo pudo llevarse la solución fosfatada hasta un pH=6.83 con fines de separación, ya que a valores mayores se presentaba la coprecipitación de fosfato ácido de sodio y también la formación de mezclas eutécticas.

Tabla 11. Resultados experimentales de la precipitación de Aluminio (III) en un medio fosfórico de concentración 6.31 M.

pH	[Al(III)] (ppm)	pAl(III) (M)	Observaciones
0	1639	1.22	solución homogénea.
3.15	973	1.44	pp blanco.
3.62	900	1.48	pp blanco.
4.67	139	2.29	pp blanco.
4.71	169	2.20	pp blanco.
5.41	219	2.09	pp blanco.
5.52	351	1.89	pp blanco.
5.67	158	2.23	pp blanco.
6.2	274	1.99	pp blanco.
6.45	160	2.23	pp blanco.

En la figura 26 se muestra la trayectoria experimental y la calculada en ppm en función del pH. Las dos trayectorias son relativamente diferentes, ya que los puntos experimentales presentan dispersión entre ellos mismos aparentemente, sin embargo puede deberse que los equilibrios de solubilidad propuestos (tabla 10) no correspondan en las especies solubles e insolubles y que por lo tanto se abre la posibilidad de que existan otras especies no reportadas.

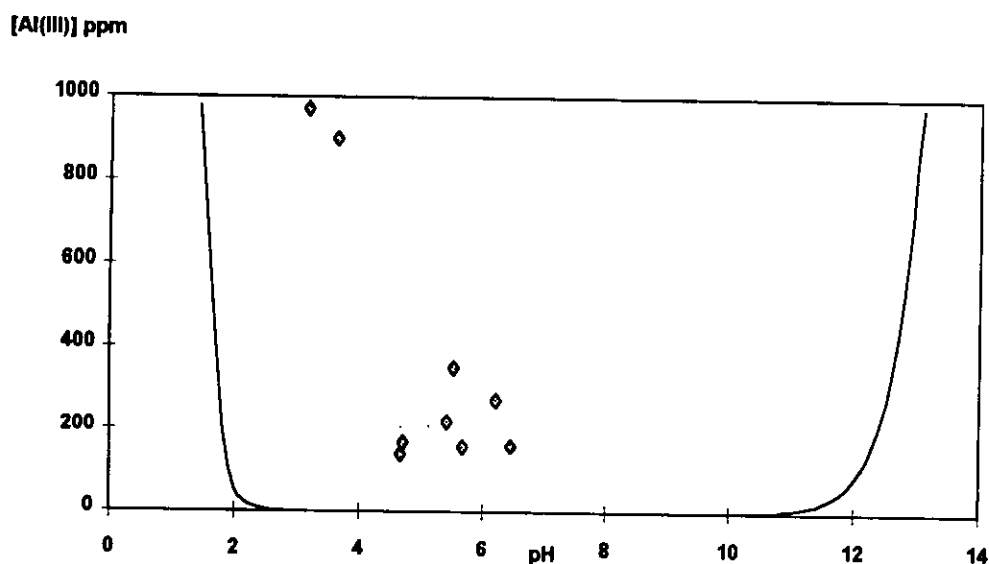


Figura 26. Trayectoria de solubilidad de Al(III) en función de pH y concentración en ppm. La trayectoria continua corresponde al cálculo teórico y los puntos son los resultados experimentales de la concentración en solución del filtrado.

Por otra parte, nótese que en la figura 27 se grafican los resultados experimentales en el plano pAl''/pH y estos no son comparables con la trayectoria teórica (figura 24) pero refuerza la hipótesis de que los equilibrios de solubilidad son parcial o totalmente distintos a los propuestos inicialmente.

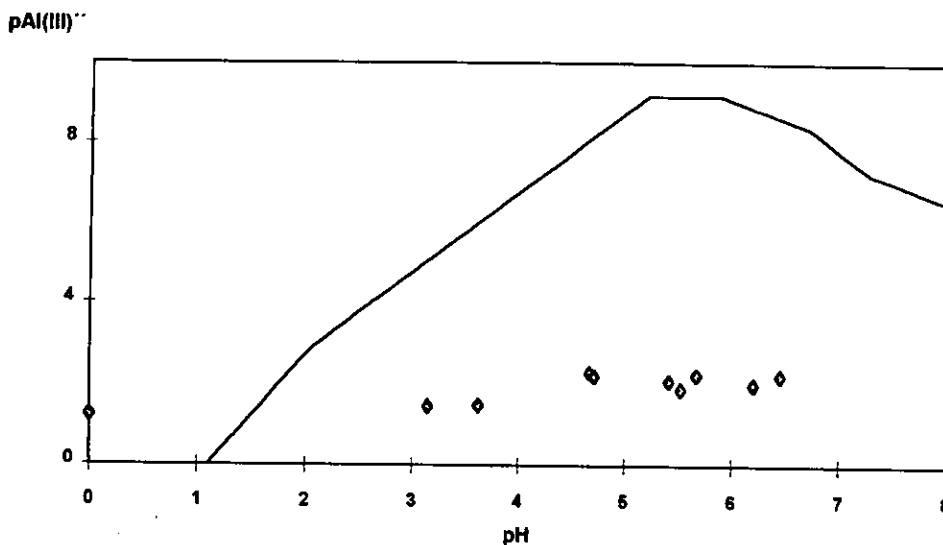


Figura 27. La línea continua representa la trayectoria del $pAl(III)''$ calculado en función del pH. Los puntos son resultados experimentales presentados de la tabla 11.

Con la finalidad de interpretar el comportamiento de solubilidad del aluminio a $pPO_4 = -0.8$, en la figura 28 se muestran los resultados con barras de error y tres líneas de tendencia. Recordando que el método de construcción de los DEP es a partir de equilibrios químicos, en este caso ya que no existen reportes de las constantes de equilibrio que satisfagan el comportamiento experimental se proponen tres diferentes equilibrios de solubilidad en los intervalos de pH 0-3.82, 3.82-4.24 y 4.24-6.5, en donde la pendiente de la función describa la tendencia $\log K'' \equiv pAl(III)''$ del primer intervalo y que es una pendiente igual a cero, para el segundo intervalo la pendiente debe ser igual a 2 aproximadamente y para el tercer intervalo la pendiente es igual a cero lo que implica independencia del pH aunque sólo sea posible en el intervalo de 0-3.82 y de 4.24-6.5 en valor de pH.

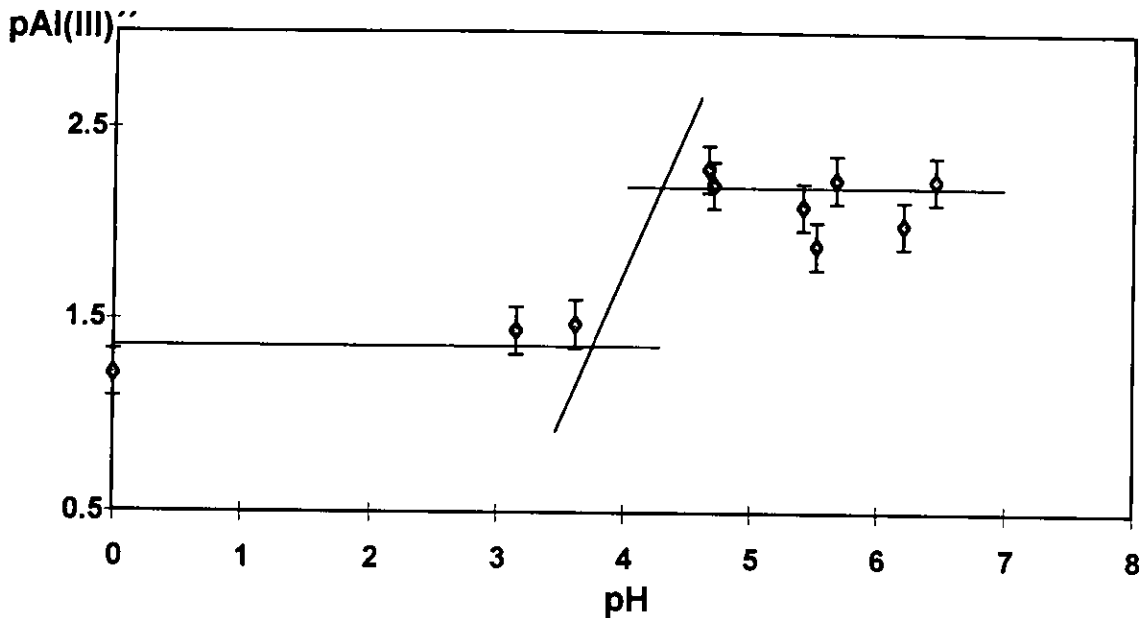


Figura 28. Modelo propuesto para la trayectoria del $\log K''=f(\text{pH})$ para las especies de aluminio (III) (líneas continuas) utilizando los datos experimentales con barras de error.

De acuerdo con lo anterior los equilibrios que pueden describir el comportamiento experimental son los mostrados en la tabla 12, de acuerdo a especies reportadas por [Kühl, 1969]; a saber, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_i^{(3-i)}$. Nótese que para los equilibrios propuestos, las especies insoluble no están reportadas en la literatura, pero químicamente puede darse la posibilidad de su formación ya que está en la zona de predominio del fosfato diácido. Para el primer equilibrio de la tabla 12, el complejo $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_{4(s)}$ podría representarse como el fosfato de aluminio hidratado ($\text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})_{2(s)}$), no se sabe con exactitud el grado de hidratación que tendría y podría tomar un valor mayor. En el segundo equilibrio existe la interconversión de fase del $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{(s)}$ en donde dicho equilibrio depende directamente del pH y $\text{pPO}_4'=-0.8$ y que la pendiente sea igual a 2. En el tercer equilibrio cambia solamente el complejo fosfatado por el $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ siendo independiente del pH y obteniéndose una pendiente igual a

cero. Véase que en la tabla 12 se muestran los valores estimados de las constantes de equilibrio.

Tabla 12. Conjunto de equilibrios representativos propuestos para describir el comportamiento experimental.

Equilibrio	intervalo de pH	log K''
$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{s})$	$0 \leq \text{pH} \leq 3.82$	1.35
$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}^+$	$3.82 \leq \text{pH} \leq 4.24$	$-4.69 + 2(-0.8) + 2\text{pH}$
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})_{2(\text{s})}$	$4.24 \leq \text{pH} \leq 6.5$	$1.39 - (-0.8)$

Para poder demostrar la hipótesis del conjunto de equilibrios que se asemejan a lo ocurrido experimentalmente habría que hacer estudios potenciométricos para la especiación en solución, difracción de rayos X (DRX) para los sólidos e incluso resonancia magnética nuclear del isótopo de aluminio 27 (^{27}Al -RMN) en solución y de sólidos.

En la bibliografía consultada se encontró que existen especies aluminio tales como $\text{Al}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ que fue determinado por termogravimetría precipitando el anión con Na^+ y K^+ pero no reportan la solubilidad [Kühl, 1969] y el complejo soluble $\text{Al}_2\text{HPO}_4^{4+}$ con un $\log \beta = -1.96$ [Högfeltdt, 1979], cabe mencionar que este complejo se utilizó junto con los datos de la tabla 10 para construir un DEP que lo incluyera y se viera el efecto en la solubilidad. El DEP mostró que el aluminio total en solución aumentó la solubilidad en un intervalo entre 0 y 2 unidades de pH por lo que no se incluyó en el presente trabajo.

Conclusiones

Sistemas químicos propuestos y estudiados experimentalmente.

Se encontró que para el estudio de hierro (II) la trayectoria de solubilidad experimental en función del pH es parecida a la calculada. Sin embargo, en la comparación del pFe'' experimental con la calculada muestra que no es tan parecida y sugiere que los datos teóricos utilizados para el cálculo de la trayectoria $pFe'' = f(pH)$ no incluye al grado de hidratación de las especies insolubles o la formación de otras especies solubles, pero no implica que el método sea deficiente sino que la inexistencia o no inclusión de las especies eutécticas, de la fuerza iónica que en este caso es variable o no tomar en cuenta el efecto del cambio de temperatura en el proceso de separación limita el método pero no necesariamente el algoritmo utilizado es ineficaz.

Con respecto a el estudio de hierro (III), el DEP puede ayudar en la predicción de la solubilidad. Aunque cualitativamente los sólidos obtenidos corresponden a la característica de color reportada en las referencias consultadas, es posible determinar los equilibrios representativos y especies predominantes.

Es importante tomar en cuenta que para el caso del $Fe(OH)_{3(s)}$ metaestable formado a por la oxidación de $Fe(OH)_{2(s)}$ se tiene que hacer una representación gráfica en donde se incluyan los estados de oxidación del hierro (+2 y +3) que comúnmente se llama diagrama de tipo Pourbaix y que incluya también las formas metaestables de los sólidos que posiblemente se puedan formar.

Para el estudio de magnesio se determinó que el DEP no es aplicable debido a que los precipitados que se obtuvieron formaron mezclas eutécticas, sin embargo, se muestra un estudio a temperatura entre 80-85°C en donde el comportamiento en la región 4-6.5 en valor de pH es similar. Aún siendo la comparación con datos termodinámicos a 25°C. Lo cual descarta la posibilidad de que el DEP propuesto no sea aplicable a equilibrios de precipitación sino que tienen la restricción de no incluir las mezclas eutécticas.

Los resultados correspondientes al sistema de magnesio son exclusivamente demostrativos ya que la separación de los precipitados no fue factible debido a la presencia de mezclas eutécticas a valores $\text{pH} \geq 7$, por una parte debido a que el $\text{MgHPO}_{4(s)}$ es altamente higroscópico a temperatura ambiente.

Con respecto al estudio de aluminio se encontró que los datos utilizados para la construcción de los diagramas son insuficientes debido a la gran diferencia entre lo determinado experimentalmente y lo teórico, sin embargo, se muestra un estudio analítico que surge a través de la comparación del DEP de las especies de magnesio con un conjunto de tres tendencias de trayectoria construidas a partir de los datos experimentales para las especies de aluminio, por lo que, se propone la presencia de especies polinucleares solubles e insolubles del tipo $\text{Al}_i(\text{PO}_4)_j\text{H}_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y que se pretenden justificar proponiendo equilibrios tales que el valor del $\log K''$ cumpla con las tendencias propuestas. También se pueden estudiar los sólidos y las soluciones por métodos instrumentales o computacionales para determinar la estructura.

Limitaciones y alcances del “Método de Especies y Equilibrios Generalizados”

Con el presente trabajo se ha mostrado que el “Método de Especies y Equilibrios Generalizados” está limitado por no considerar las mezclas eutécticas a temperatura ambiente, la fuerza iónica, que en algunos casos debe corregirse y puede ser determinante en el valor de la constante de equilibrio y por lo tanto aumentar la solubilidad de los precipitados, la temperatura como parámetro de ajuste en los valores de las constantes de equilibrio que en muchos casos se incrementa. Otras limitaciones pueden deberse a especies no reportadas y que por lo tanto no se incluyan en los equilibrios representativos, también la probable formación de compuestos agregados con sodio implican un estudio ^{23}Na -RMN y conductimétrico.

Para el caso de hierro (II) las limitaciones se pueden disminuir corrigiendo la fuerza iónica para la zona de pH menores que cinco utilizando la ecuación extendida de Debye-Hückel y también la posible inclusión de un DEP que pueda incluir equilibrios combinados de los estados de oxidación del hierro, en este caso hierro (II) y (III), incluyendo la posibilidad de considerar las especies hidratadas.

Con respecto al estudio de hierro (III) la corrección de los coeficientes de actividad con la ecuación de Davies y por lo tanto recalcular las constantes de equilibrio. También podrían calcularse los coeficientes de actividad de los cationes y aniones con las ecuaciones de Pitzer y Brewer propuesta en 1961, en donde, la mayor importancia de las ecuaciones radica en la estimación de los

coeficientes de actividad en mezclas de electrolitos que son llamados coeficientes de interacción entre el catión y el anión, los cuales pueden ser evaluados a partir de los coeficientes de actividad de los electrolitos en solución. Aunque el método de Pitzer puede resultar de utilidad es necesario hacer experimentaciones para determinar coeficientes de actividad de los electrolitos que no se encuentren en la mezcla catiónica e iónica, además que no se puede saber explícitamente el tipo de interacciones químicas que pueden presentarse en las mezclas estudiadas.

En el estudio de magnesio (II), éste se ve limitado en la temperatura en que se trabaje, ya que a temperatura ambiente las mezclas son eutécticas. Por otra parte si se libra la temperatura eutéctica como en el ejemplo mostrado a temperatura de 85°C la tendencia es parecida a la propuesta teóricamente y que en principio la solubilidad se ve afectada por la temperatura en contraposición de la idea de que la fuerza iónica ocupe un nivel de importancia tal que cambiar pueda la solubilidad de 300 a 7000 ppm en el intervalo entre 4 y 6.5 unidades de pH y sí se propone el equilibrio predominante realmente es independiente de la fuerza iónica. Por lo tanto en este estudio es preciso determinar las constantes de equilibrio en función de la temperatura y que además no se presenten las mezclas eutécticas.

En el caso de aluminio (III) se propone tres equilibrios diferentes a los esperados teóricamente. Estos equilibrios comprenden la inclusión de la especie $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ en solución, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{s})$ y $\text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{s})$ como las especies insolubles y que pueden describir el comportamiento experimental de

la solubilidad del aluminio. Aunque las constantes de equilibrio de dichos compuestos no están reportados.

En forma general, el Método de Especies y Equilibrios Generalizados demuestran ser una herramienta útil para el diseño de nuevos experimentos que traten de explicar lo observado a pesar de no haber hecho correcciones por fuerza iónica; lo que permite señalar la utilidad de los modelos químicos como oposición a los modelos puramente electrostáticos (fuerza iónica) por considerar directamente a las especies y reacciones químicas que puedan describir los procesos fisicoquímicos.

Propuestas de desarrollo de la aplicación factible del método

Se propone realizar las separaciones de las soluciones heterogéneas en función del pH con temperatura controlada.

Se propone una extensión al “método de especies y equilibrios generalizados” en donde se incluyan las mezclas eutécticas así como la inclusión de las especies hidratadas.

En el caso de las separaciones a temperatura ambiente se propone apoyarse en la construcción de diagramas ternarios experimentales y teóricos y, además estudiar la posibilidad de incluirles zonas de predominio de las especies presentes en la solución.

la solubilidad del aluminio. Aunque las constantes de equilibrio de dichos compuestos no están reportados.

En forma general, el Método de Especies y Equilibrios Generalizados demuestran ser una herramienta útil para el diseño de nuevos experimentos que traten de explicar lo observado a pesar de no haber hecho correcciones por fuerza iónica; lo que permite señalar la utilidad de los modelos químicos como oposición a los modelos puramente electrostáticos (fuerza iónica) por considerar directamente a las especies y reacciones químicas que puedan describir los procesos fisicoquímicos.

Propuestas de desarrollo de la aplicación factible del método

Se propone realizar las separaciones de las soluciones heterogéneas en función del pH con temperatura controlada.

Se propone una extensión al “método de especies y equilibrios generalizados” en donde se incluyan las mezclas eutécticas así como la inclusión de las especies hidratadas.

En el caso de las separaciones a temperatura ambiente se propone apoyarse en la construcción de diagramas ternarios experimentales y teóricos y, además estudiar la posibilidad de incluirles zonas de predominio de las especies presentes en la solución.

Con respecto a los metales en solución se propone un estudio de especiación por métodos computacionales, sobre todo para el caso de Al(III).

Para la elucidación de la estructura de los sólidos obtenidos y su pureza se propone utilizar métodos instrumentales como la difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear. También se puede explorar la determinación de estructuras de los cristales por medio de la química cuántica.

Referencias

1. Rojas Hernández, Alberto. El método de especies y equilibrios generalizados para el estudio de sistemas químicos en equilibrio bajo condiciones de amortiguamiento: Teoría y algoritmos de los diagramas de zonas de predominio. Tesis doctoral. UAM-Iztapalapa. 1995.
2. Sillen, L. G. Stability constants of metal-ion complexes, Special publication 17. The Chemical Society. London. 1971.
- 3 Baes, C. F. Jr., y R. E. Mesmer. The hydrolysis of cations. Wiley. New York. 1976.
4. Lurie, Ju. Handbook of analytical chemistry. MIR. 1978.
5. Martell, A. E., E. G. Smith. Critical stability constants. Plenum Press. New York. 1975-1980.
6. Casillas, Juan. Fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda. Partes I-V. Ingeniería Química. Febrero, Marzo, Abril, Mayo, Junio. México. 1991.
7. Högfeltdt E. Stability constants of Metal-Ion Complexes: Part A-Inorganic Ligands, Chemical Data Series 21. IUPAC, New York, 1979.
8. Ringbom A. Formación de complejos en química Analítica. Alhambra. México. 1979.
9. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez and I. González Anal. Chim. Acta, (1993a).
10. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez and I. González Anal. Chim. Acta, (1993b).
11. Trejo Córdova, G, A Rojas-Hernández, M.T: Ramírez, Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico (UAM-Iztapalapa, México, 1993).
12. G Kühl. J. Inorg. Nuclear Chem. 31, 1043.

13. Castellan, Gilbert W. Fisicoquímica. Fondo educativo americano. México.
14. Rodgers Glen E. Química inorgánica. McGraw-Hill-Interamericana. Madrid 1995. Traducido del inglés de la 1ª. Edición 1994.
15. Laitinen Herbert A. y Walter E. Harris. Análisis Químico. Reverté, Barcelona 1982.
16. Agasian P. K. Semimicroanálisis Químico Cualitativo. MIR, Moscú 1975.
17. Hawley, Gessner G. Diccionario de Química y Productos Químicos. Omega, Barcelona 1988.
18. Barceló, José R. Diccionario Terminológico de Química. Alhambra, España. 1982.
19. González, I. y Rojas, A. Contactos (1988a). 3, [2], 61.
20. González, I. y Rojas, A. Contactos (1988b). 3, [3], 39.
- 21 González, I. y Rojas, A. Contactos (1989). 4, [1], 18.

Anexo 1

Funciones para la construcción de los diagramas de zonas de predominio, de fases condensadas, y de existencia predominio para las especies de hierro (II), (III), aluminio (III) y magnesio (II).

Funciones para las especies de hierro (II).

Las funciones del inciso a) son las utilizadas para la construcción de la figura 3, las del inciso b) son las utilizadas para la construcción de la figura 2 y las del inciso c) son las utilizadas para la construcción de la figura 3.

$$pPO_4^{4-} = \begin{cases} 0.65+pH & \text{si } pH \leq 2.05 \\ 2.7 & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 6.41 \\ -3.71+pH & \text{si } 6.41 \leq pH \leq 7.31 \\ 3.6 & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 9.5 \\ 13.1-pH & \text{si } 9.5 \leq pH \leq 10.75 \\ 34.6-3pH & \text{si } 10.75 \leq pH \leq 12.92 \\ 47.52-4pH & \text{si } 12.92 \leq pH \leq 15.0 \\ 62.52-5pH & \text{si } 15 \leq pH \end{cases}$$

a)

$$pPO_4^{4-} = \begin{cases} 1.48 & \text{si } pH \leq 2.05 \\ 3.53-pH & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 7.31 \\ 10.84-2pH & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 12.92 \\ 23.76-3pH & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$$

$$pPO_4^{4-} = \begin{cases} 15.67 & \text{si } pH \leq 2.05 \\ 17.72-pH & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 7.31 \\ 25.03-2pH & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 12.92 \\ 37.95-3pH & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$$

b)

$$pFe(II)^{2+} = \begin{cases} -21.36+0.8+2pH & \text{si } pH \leq -1.45 \\ -3.01+pH & \text{si } -1.45 \leq pH \leq 4.33 \\ (-12.56-0.8+4pH)/3 & \text{si } 4.33 \leq pH \leq 6.41 \\ (6.67-0.8+2pH)/3 & \text{si } 6.41 \leq pH \leq 7.31 \\ (-0.64-0.8+2pH)/3 & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 11.8 \\ (103.16+1.6-7pH)/3 & \text{si } 11.8 \leq pH \leq 12.915 \\ 17.7-pH & \text{si } 12.915 \leq pH \leq 15 \\ 32.7-2pH & \text{si } 15 \leq pH \end{cases}$$

c)

Funciones para las especies de hierro (III).

Las funciones del inciso a) son las utilizadas para la construcción de la figura 4, las del inciso b) son las utilizadas para la construcción de la figura 5 y las del inciso c) son las utilizadas para la construcción de la figura 6.

$$pPO_4' = \begin{cases} 1.42+pH & \text{si } pH \leq 2.05 \\ 3.47 & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 2.48 \\ 0.99+pH & \text{si } 2.48 \leq pH \leq 3.0 \\ 3.99 & \text{si } 3.0 \leq pH \leq 3.3 \\ 7.29-pH & \text{si } 3.3 \leq pH \leq 7.31 \\ 14.6-2pH & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 12.92 \\ 27.52-3pH & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$$

a)

$$pPO_4' = \begin{cases} 3.72 & \text{si } pH \leq 2.05 \\ 5.77-pH & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 7.31 \\ 13.08-2pH & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 12.92 \\ 26-3pH & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$$

b)

$$pFe(III)' = \begin{cases} -1.8+2pH & \text{si } pH \leq 2.48 \\ 0.68+pH & \text{si } 2.48 \leq pH \leq 6.57 \\ -5.09-0.8+2pH & \text{si } 6.57 \leq pH \leq 7.31 \\ -12.4-0.8+3pH & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 7.7 \\ 2.2+pH & \text{si } 7.7 \leq pH \end{cases}$$

c)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Funciones de las especies de magnesio (II)

Las funciones del inciso a) son las utilizadas para la construcción de la figura 10, las del inciso b) son las utilizadas para la construcción de la figura 11 y las del inciso c) son las utilizadas para la construcción de la figura 12.

$pPO_4' = \begin{cases} -1.45+pH & \text{si } pH \leq 2.05 \\ 0.6 & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 5.0 \\ -4.4+pH & \text{si } 5.0 \leq pH \leq 7.31 \\ 2.91 & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 11.4 \\ 14.31-pH & \text{si } 11.4 \leq pH \leq 12.43 \\ 1.88 & \text{si } 12.43 \leq pH \leq 12.92 \\ 14.8-pH & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$	$pPO_4' = \begin{cases} -6.86+2pH & \text{si } pH \leq 2.05 \\ -4.81+pH & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 5.0 \\ 0.19 & \text{si } 5.0 \leq pH \leq 7.31 \\ 7.5-pH & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 12.43 \\ 19.93-2pH & \text{si } 12.43 \leq pH \leq 12.92 \\ 32.85-3pH & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$
a)	

$pPO_4' = \begin{cases} 15.595 & \text{si } pH \leq 2.05 \\ (35.29-2pH)/2 & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 7.31 \\ (49.91-4pH)/2 & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 12.92 \\ (75.75-6pH)/2 & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$	$pPO_4' = \begin{cases} 8.74 & \text{si } pH \leq 2.05 \\ 10.79-pH & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 7.31 \\ 18.1-2pH & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 12.92 \\ 31.02-3pH & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$
b)	

$pMg'' = \begin{cases} -3.54+0.8+2pH & \text{si } pH \leq 0.65 \\ -2.09+pH & \text{si } 0.65 \leq pH \leq 4.01 \\ 2.72-0.8 & \text{si } 4.01 \leq pH \leq 7.31 \\ -4.59-0.8+pH & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 8.3 \\ 2.91 & \text{si } 8.3 \leq pH \leq 9.45 \\ (-9.37-0.8+2pH)/3 & \text{si } 9.45 \leq pH \leq 12.43 \\ (27.92-0.8-pH)/3 & \text{si } 12.43 \leq pH \leq 12.8775 \\ -7.33-0.8+pH & \text{si } 12.8775 \leq pH \leq 12.92 \\ -20.25-0.8+2pH & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$	$pMg'' = \begin{cases} 2.82 & \text{si } pH \leq 9.45 \\ (-27.74-1.6+4pH)/3 & \text{si } 9.45 \leq pH \leq 12.8775 \\ -42.52-1.6+4pH & \text{si } 12.8775 \leq pH \leq 12.92 \\ -68.36-1.6+6pH & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$
c)	

Funciones de las especies de aluminio (III)

Las funciones del inciso a) son las utilizadas para la construcción de la figura 7, las del inciso b) son las utilizadas para la construcción de la figura 8 y las del inciso c) son las utilizadas para la construcción de la figura 9.

$pAl' = \begin{cases} -8.0+2pH & \text{si } pH \leq 5.2 \\ 12.8-2pH & \text{si } 5.2 \leq pH \leq 5.9 \\ 24.6-4pH & \text{si } 5.9 \leq pH \leq 6.7 \\ 38.0-6pH & \text{si } 6.7 \leq pH \end{cases}$	$pAl' = -3.0+2pH \quad \forall pH$
$pAl' = \begin{cases} (-13.5+4pH)/2 & \text{si } pH \leq 5.2 \\ (17.7-2pH)/2 & \text{si } 5.2 \leq pH \leq 5.9 \\ (35.4-5pH)/2 & \text{si } 5.9 \leq pH \leq 6.7 \\ (55.5-8pH)/2 & \text{si } 6.7 \leq pH \end{cases}$	$pAl' = \begin{cases} 12.069+4.4pH & \text{si } pH \leq 2.21625 \\ -8.2275+(32/12)pH & \text{si } 2.21625 \leq pH \leq 5.2 \\ (36.47+6pH)/12 & \text{si } 5.2 \leq pH \leq 5.9 \\ (113.17-7pH)/12 & \text{si } 5.9 \leq pH \leq 6.7 \\ (200.27-20pH)/12 & \text{si } 6.7 \leq pH \end{cases}$

a)

$$pPO_4' = \begin{cases} 4.42 & \text{si } pH \leq 2.05 \\ 6.47-pH & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 7.31 \\ 13.78-2pH & \text{si } 7.31 \leq pH \leq 12.92 \\ 26.7-3pH & \text{si } 12.92 \leq pH \end{cases}$$

b)

$$pAl' = \begin{cases} -4.08+0.8+3pH & \text{si } pH \leq 2.05 \\ -2.03+0.8+2pH & \text{si } 2.05 \leq pH \leq 5.2 \\ 8.37+0.8 & \text{si } 5.2 \leq pH \leq 5.9 \\ 14.27+0.8-pH & \text{si } 5.9 \leq pH \leq 6.7 \\ 20.97+0.8-2pH & \text{si } 6.7 \leq pH \leq 7.27 \\ 14.5-pH & \text{si } 7.27 \leq pH \end{cases}$$

c)