

# Oxidación catalizada de sulfitos por oxígeno gas. Estudio del sistema oxígeno/dióxido de azufre/ 5-etil-2-metilpiridina/agua

POR

\* Antonio Soler Andrés, Agustín  
Miñana Aznar, José Luis Gómez  
Carrasco y Manuel Rubio Torres

## RESUMEN

En el presente trabajo se examinan una serie de investigaciones sobre oxidación catalítica de soluciones acuosas de sulfitos y se procede a una sistematización de los resultados obtenidos por los diversos autores. Asimismo se determinan, por vía experimental, las características cinéticas del proceso de oxidación del bisulfito de 5-etil-2-metilpiridinio y se postula un mecanismo de reacción para el mismo.

## I. INTRODUCCION

La oxidación catalítica, por oxígeno gas, de soluciones acuosas de sulfitos o bisulfitos, es un proceso ampliamente estudiado por un doble motivo:

— De un lado, es un caso típico de reacción química asociada a un fenómeno de transporte de materia entre fases y, desde esta perspectiva, ha sido utilizado por muchos autores, tanto en el contraste de las diversas teorías que sobre tales procesos se han desarrollado, como en el diseño y calibrado de equipos experimentales para sistemas reaccionantes gas-líquido.

---

(\*) Departamento de Química Técnica. F. de Ciencias. Univ. de Murcia.



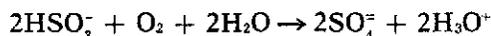
— De otra parte, la citada reacción suele constituir, en muchos casos, una etapa fundamental en multitud de procedimientos de recuperación y aprovechamiento del dióxido de azufre contenido en los gases sulfurosos residuales de plantas industriales.

Ambos aspectos han sido objeto de atención por parte de muchos investigadores, por lo que la bibliografía sobre esta reacción resulta especialmente rica y variada. Sin embargo, dada la diversidad de medios utilizados y de condiciones experimentales ensayadas, no existe un acuerdo generalizado sobre aspectos tales como: catalizador más adecuado, órdenes de reacción respecto del sulfito y del oxígeno, energía de activación, pH óptimo y control del proceso global.

Por este motivo, en el presente trabajo se presenta una revisión basada en los estudios que se han considerado más representativos y, a la vista de los resultados que en ellos se contienen, se ofrece una interpretación sistemática de los aspectos antes mencionados.

En otro orden de cosas, pero siempre dentro del interés industrial de este proceso, se aportan nuevos datos sobre la oxidación en fase líquida, por oxígeno gas, del sistema dióxido de azufre-5-etil-2-metilpiridina-agua. Esta reacción viene a constituir la etapa fundamental del procedimiento de recuperación y aprovechamiento del dióxido de azufre patentado por el profesor Vian y colaboradores (1, 2, 3), en donde se aprovecha la buena capacidad absorbente que manifiestan las alquilpiridinas y sus disoluciones acuosas, en relación al dióxido de azufre, seguido de la facilidad con que puede promoverse su posterior oxidación a sulfato. El procedimiento se completa con la adición de amoníaco al sistema oxidado, lo que conduce a la obtención de sulfato amónico y, paralelamente, se regenera la alquilpiridina que, de esta forma, queda en condiciones de ser reutilizada en la etapa de absorción.

Las investigaciones llevadas a cabo sobre diversos aspectos de este procedimiento (4, 5, 6, 7, 8, 9) ponen de manifiesto que la reacción de oxidación puede formularse, globalmente, en términos de la conversión del bisulfito de alquilpiridinio al correspondiente sulfato:

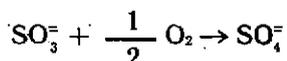


teniendo lugar, probablemente, alguna acción catalítica a expensas de la alquilpiridina o especies derivadas de ella. Esta circunstancia establece un claro paralelismo entre este particular proceso de oxidación y los casos, ya estudiados anteriormente, de oxidación catalítica de soluciones acuosas de otros sulfitos, por lo que es presumible que la revisión que, sobre estos últimos, aquí se presenta, resulte de interés a la hora de inter-

pretar los resultados obtenidos en el curso de la oxidación del sistema dióxido de azufre-5-etil-2-metilpiridina-agua. Por otra parte, al estudiar el proceso de oxidación de este sistema se amplía el horizonte actual de conocimientos sobre oxidación de sulfitos, lo que puede contribuir a reconsiderar o reforzar algunas de las conclusiones a las que se haya llegado anteriormente.

## II. ESTADO ACTUAL DE CONOCIMIENTOS SOBRE LA OXIDACION CATALITICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE SULFITOS

La oxidación de los iones sulfito a sulfato puede representarse, globalmente, por la ecuación:



La reacción anterior es lenta, pero puede catalizarse positivamente bajo la acción de iones metálicos de transición tales como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , existiendo también determinadas sustancias (como el alcohol etílico y la glicerina) que actúan de inhibidores de la misma.

La velocidad de esta reacción viene afectada, asimismo, por otros factores, tales como: pH del medio, pureza del sulfito, temperatura, concentración de sulfito, presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa y estado hidrodinámico de la interfase gas-líquido. Estas dos últimas variables, aunque no influyen directamente sobre la reacción, si afectan a su velocidad, dado que el proceso global comprende un transporte de oxígeno, desde el gas al líquido, previo al desarrollo mismo de la reacción propiamente dicha.

Esta diversidad de factores enumerados, unido al interés intrínseco de la propia reacción, justifica quizá el elevado número de investigaciones llevadas a cabo en torno a este proceso. De entre todas ellas resultan suficientemente representativas las que a continuación se citan.

Según J. S. Schultz y F. L. Gaden (10), que estudiaron la reacción usando como catalizador el  $\text{Cu}^{2+}$ , la velocidad de absorción de oxígeno por el sistema líquido que contiene el sulfito es independiente de la concentración de este último en el rango de 0,015 a 1 M, y para valores de pH entre 8,2 y 8,8. Sin embargo, dicha velocidad desciende de forma complicada cuando el pH está comprendido entre 3,2 y 5,9. La etapa controlante del proceso se atribuye a la transferencia de oxígeno en el líquido y la concentración de éste en dicha fase se supone igual a cero.

D. H. Phillips y M. S. Johnson (11) centraron sus estudios en la influencia de la agitación sobre la velocidad del proceso, llegando a la conclusión de que esta variable afectaba al orden de reacción respecto del oxígeno, que pasaba de ser 3/2 para bajas velocidades de agitación a 1 para valores altos de la misma. Comprobaron asimismo que la resistencia a la transferencia de oxígeno se debe, sobre todo, a la fase líquida, y que la presencia de impurezas metálicas afecta a la velocidad de reacción.

Usando un reactor tanque agitado, F. Yoshida, A. Ikeda, S. Imakawa e Y. Miura (12), determinaron los factores de transferencia durante la oxidación de sulfito sódico en disolución, en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ , llegando a la conclusión de que la absorción de  $\text{O}_2$  en la solución de sulfito era un proceso controlado por la resistencia a la transferencia en la fase líquida.

Mediante la aplicación de técnicas polarográficas y empleando como catalizador el  $\text{Co}^{2+}$ , S. Yagi y H. Inoue (13) encontraron que la reacción es de primer orden con respecto al oxígeno y al sulfito comprobando, asimismo, que el efecto positivo de los iones  $\text{Co}^{2+}$  es proporcional a su concentración.

R. K. Westerterp, L. L. Van Dierendock y J. A. de Kraa (14), basándose en datos de E. C. Fuller y R. H. Crist (15) y de Schultz y Gaden (10) concluyeron que: a concentraciones de sulfito inferiores a 0,02 M la reacción es de primer orden respecto del oxígeno e independiente de la concentración de sulfito; si el catalizador utilizado es el  $\text{Cu}^{2+}$ , la velocidad de reacción es independiente de la concentración de este último cuando está presente en una proporción superior a  $10^{-3}$  M.

G. Astarita, G. Marucci y L. Coletti (16) establecieron que, cuando la reacción se cataliza con  $\text{Co}^{2+}$ , es de orden cero con respecto al oxígeno, si la concentración de sulfito es igual o menor a 0,06 M; de primer orden, si está en el rango de 0,25 M en sulfito y de segundo orden si la concentración de sulfito está comprendida entre 0,25 M y 1 M. A igualdad de otros factores, la velocidad de reacción crece, al aumentar la concentración de sulfito, hasta llegar a un valor máximo, a partir del cual los sucesivos aumentos en la concentración de sulfito provocan un descenso en la velocidad.

De los estudios de M. L. Jackson y W. D. Collins (17) se deduce que, usando  $\text{Cu}^{2+}$  como catalizador y en presencia de un gran exceso de sulfito, la velocidad es independiente de la concentración de esta especie y la concentración de oxígeno disuelto es nula.

K. J. A. de Waal y J. C. Okeson (18) observaron que, en presencia de  $\text{Co}^{2+}$ , a concentraciones de sulfito sódico mayores de 0,4 M la reacción es de primer orden respecto del sulfito, pero si la concentración de éste es demasiado baja el orden puede llegar a ser 2.

Particularmente interesante, por incluir una propuesta de mecanismo, puede resultar el trabajo de C. H. Barron y H. A. O'Hern (19), quienes, usando  $\text{Cu}^{2+}$  como catalizador, encontraron que los órdenes de reacción eran cero respecto del oxígeno y  $3/2$  respecto del sulfito.

T. Reith (20), utilizando una columna de pared mojada y  $\text{Co}^{3+}$  como catalizador, estableció que la reacción era de segundo orden con respecto al oxígeno y de orden cero con respecto al sulfito, cuando las concentraciones de sulfito y catalizador eran  $0,8 \text{ M}$  y  $3 \cdot 10^{-5}$  a  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , respectivamente. Asimismo, calculó las constantes de velocidad a distintos valores de pH, encontrando diferencias importantes entre ellas.

V. Linek y J. Mayrhoferova (21), utilizando un doble reactor de mezcla completa con fases separadas, establecieron a partir de los datos experimentales de consumo de oxígeno que la reacción es de orden cero respecto del sulfito para concentraciones de éste entre  $0,2 \text{ M}$  y  $0,5 \text{ M}$ . En cuanto al  $\text{O}_2$ , la reacción es de primero o segundo orden, según que la absorción se realice con oxígeno puro o con mezclas  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , respectivamente. La influencia del pH resultó ser nula para pequeñas variaciones en la concentración de sulfito.

Posteriormente, V. Linek (22) encontró, en buen acuerdo con el trabajo anterior, que la reacción es independiente de la concentración de sulfito en el rango  $0,4 \text{ M}$  a  $0,8 \text{ M}$  para esta especie.

T. Chen y C. H. Barron (23), operando de forma análoga a una investigación anterior (19), salvo en lo que respecta al catalizador utilizado que, en esta ocasión, pasó a ser el  $\text{Co}^{3+}$ , encontraron, en total acuerdo con los resultados de (19), que la velocidad de reacción era:

- independiente de la concentración de  $\text{O}_2$  disuelto;
- proporcional a la potencia  $3/2$  de la concentración de sulfito;
- proporcional a la potencia  $1/2$  de la concentración de catalizador.

Los resultados anteriores se obtuvieron para los siguientes rangos de concentración de reactantes y catalizador:

- Concentración de sulfito: menor de  $0,04 \text{ M}$ .
- Concentración de  $\text{O}_2$ : entre  $1,24 \cdot 10^{-4}$  y  $4,18 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .
- Concentración de  $\text{Co}^{3+}$ : entre  $10^{-6}$  y  $10^{-7} \text{ M}$ .

Los citados autores propusieron un mecanismo radical, análogo al que aparece en (19), en donde la acción catalítica se ejerce por parte del ion complejo hexaquocobalto (III), mecanismo que conduce a la siguiente ecuación de velocidad:

$$r = - \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_r [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]^{1/2} [\text{SO}_3^{2-}]^{3/2}$$

A fin de comprobar si las discrepancias existentes entre los resultados de los diferentes investigadores podían atribuirse al hecho de haber operado en fase homogénea o heterogénea, S. Bengtsson e I. Bjerle (24) realizaron un estudio comparativo, para lo cual experimentaron la reacción en un reactor tanque discontinuo (que se comporta como sistema homogéneo) y en un doble reactor de mezcla completa (que es un sistema heterogéneo), utilizando, en ambos casos,  $\text{Co}^{2+}$  como catalizador y concentraciones de sulfito sódico comprendidas entre  $10^{-2}$  M y  $10^{-5}$  M. De los resultados obtenidos concluyeron que:

- a) En ambos sistemas, el orden de reacción con respecto al  $\text{O}_2$  es cero.
- b) En el sistema homogéneo, el orden de reacción con respecto al sulfito es de  $3/2$  y los resultados del sistema heterogéneo pueden indicar tanto orden 1 como  $3/2$ .
- c) En ambos sistemas, la velocidad de reacción es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iones  $\text{Co}^{2+}$ .
- d) Parece que la influencia del pH sobre la velocidad de oxidación es escasa a concentraciones bajas de sulfito, aunque empieza a ser significativa cuando dicha concentración aumenta.

V. N. Trushanov, A. M. Tsirlin, A. M. Nikitenko y G. Khodoc (25), a través de sus estudios confirman que la velocidad de oxidación es proporcional a la potencia  $1/2$  de la concentración de iones  $\text{Co}^{2+}$  y encuentran que la constante de velocidad aumenta con el pH.

A. Yasunishi (26), mediante la técnica del flujo de mezcla rápida, y efectuando la reacción en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  obtiene, para el rango de concentraciones que se extiende desde 0,0037 M a 0,025 M en sulfito,  $10^{-6}$  M a  $10^{-4}$  M en  $\text{Cu}^{2+}$  y 0,00075 M a 0,0027 M en  $\text{O}_2$ , un orden de reacción igual a  $1/2$  con respecto a la concentración inicial de  $\text{O}_2$ , 1 con respecto a la de sulfito y 0,25 con respecto a la de  $\text{Cu}^{2+}$ .

También (27) este autor estudia con la misma técnica anterior el comportamiento del sistema a concentraciones más elevadas de sulfito y de catalizador (0,01 M a 0,66 M y  $10^{-6}$  M a  $10^{-3}$  M, respectivamente), comprobando que la cinética de la reacción se modifica al variar la concentración de sulfito, lo que se atribuye a algún cambio en el mecanismo.

K. Urano e Y. Nakamichi (28) determinan la velocidad de oxidación de soluciones acuosas de sulfito de concentración comprendida entre  $0,33 \cdot 10^{-3}$  M y  $6,7 \cdot 10^{-3}$  M, utilizando el  $\text{Cu}^{2+}$  como catalizador en la proporción de  $1,7 \cdot 10^{-6}$  M a  $2,7 \cdot 10^{-7}$  M. La velocidad de reacción la calculan a partir de los cambios en el valor del pH de la solución, llegando a la conclusión de que el error y el tiempo de respuesta de las medidas de pH, la presencia de luz y las diferencias en las sales de  $\text{Cu}^{2+}$  disueltas no afectan a la velocidad de reacción. Sin embargo, las trazas de impurezas en el

agua si afectan considerablemente a la velocidad de reacción, hasta el punto de que el sulfito disuelto en agua pura no es oxidado por el  $O_2$ . Cuando la concentración de  $Cu^{2+}$  es mayor de  $1 \cdot 10^{-7}$  M, la velocidad de reacción viene dada por:  $-d[SO_3^{2-}]/dt = 1,3 \cdot 10^{-3} [SO_3^{2-}]^{3/2} [Cu^{2+}]^{1/2} [O_2]^0$  para  $[SO_3^{2-}] [Cu^{2+}] > 8 \cdot 10^{-12}$  M<sup>2</sup>. Cuando  $[SO_3^{2-}] [Cu^{2+}]$  es mayor de  $8 \cdot 10^{-12}$  M<sup>2</sup>, el mecanismo de Backstron es aceptable.

Con el fin de ampliar el rango experimental explorado en trabajos anteriores, A. Yasunishi (29) llevó a cabo ensayos de oxidación de soluciones acuosas de sulfito sódico de concentración 0,3 M, en presencia de  $Co^{2+}$   $10^{-6}$  M y para un rango de pH desde 6 a 13. También estudió la influencia de la presión parcial de  $O_2$ , variando ésta desde 0,1 hasta 1 atm. Los resultados experimentales muestran que el orden de reacción con respecto al  $O_2$  es 1 cuando la presión parcial de éste es superior a 0,17 atms, aumentando hasta orden 2 cuando dicha presión es inferior al valor expresado. La relación entre velocidad y pH es muy compleja y presenta un máximo a pH = 9,6 y mínimos para pH = 7,6 y pH = 11,3.

Como resumen de investigaciones anteriores (26), (27) y (29), A. Yasunishi publica un informe (30) en el que se examina el rendimiento del equipo experimental utilizado para estudiar la cinética de la oxidación de soluciones acuosas de  $SO_3Na_2$ , en presencia de  $Cu^{2+}$ , por aplicación de la técnica de flujo de mezcla rápida, llegando a la conclusión de que el dispositivo es adecuado para el estudio de las reacciones gas-líquido.

Recientemente, el mismo Yasunishi, en colaboración con F. Yoshida (31), vuelve a estudiar la cinética de la oxidación del ion sulfito utilizando en esta ocasión el  $Co^{2+}$  como catalizador y empleando una columna de pared mojada. De los resultados deduce que el mecanismo de la reacción cambia con el rango de concentración en sulfito.

Como punto final a esta revisión cabe citar dos trabajos que, aparte su indudable actualidad, tienen la peculiaridad de haber sido llevados a cabo por investigadores españoles.

En el primero de ellos, J. M. Díaz Fernández (32) estudia la oxidación de soluciones acuosas de sulfito, en presencia de  $Co^{2+}$ , como etapa final de un procedimiento de absorción de  $SO_2$  sobre suspensiones de caliza. Los resultados de dicho estudio conducen a la siguiente ecuación para la velocidad de consumo de  $O_2$  durante la oxidación.

$$(-r_{O_2}) = 3,75 \cdot 10^3 [O_{2(RQ)}]_{srt}^0 [SO_3^{2-}]^{3/2} [Co^{2+}]^{1/2} [OH^-]^{0,3}$$

En el segundo, F. Camacho Rubio, J. Hernández Armas y G. Limiñana de la Fe (33), estudian la absorción de  $O_2$  por disoluciones acuosas de sul-

fito sódico, en presencia de  $\text{Co}^{2+}$ , analizando los resultados experimentales mediante un modelo teórico desarrollado en un trabajo anterior (34), basado en la expresión de Levich para la difusividad turbulenta. Las concentraciones de sulfito empleadas han sido inferiores a 0,4 M. De los resultados se deduce que el modelo teórico es adecuado para la interpretación de la cinética de esta reacción, encontrando que los órdenes de reacción de la misma cambian según el rango de concentración de sulfito.

#### RESUMEN:

Aunque no es fácil sintetizar los resultados de las investigaciones citadas se puede decir que, en líneas generales, existe un acuerdo bastante generalizado en relación con los siguientes extremos:

##### 1. Orden con respecto al oxígeno:

Dicho orden crece a medida que aumenta la concentración de sulfito y a medida que disminuye la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa, apareciendo como cero para las más bajas concentraciones de sulfito ensayadas (14, 16, 19, 23, 24, 28, 32), como uno para concentraciones intermedias (11, 13, 14, 16, 21, 29) y llegando a ser dos para las más altas concentraciones de sulfito o cuando el oxígeno está muy diluido en la fase gas (16, 20, 21, 29).

##### 2. Orden con respecto al sulfito:

Varía de forma inversa a como lo hace el orden respecto al oxígeno. Así, para las más bajas concentraciones de sulfito llega a valer  $3/2$  (19, 23, 28, 32), para concentraciones intermedias pasa a ser uno (13, 14, 18, 24, 26) y llega, incluso, a ser cero para concentraciones relativamente altas de sulfito (10, 14, 17, 20, 21, 22).

##### 3. Orden con respecto al catalizador:

En la mayoría de los casos, la velocidad de reacción es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de catalizador (23, 24, 25, 28, 32).

##### 4. Influencia del pH:

Aunque no se ha llegado a establecer, salvo en algunos casos aislados (32), un orden de reacción respecto de la concentración de hidrogeniones del medio, sí se está de acuerdo en que la velocidad de reacción

tiende a aumentar a medida que el pH se hace más básico, efecto que es más significativo a concentraciones elevadas de sulfito (10, 20, 21, 24, 25). Parece, incluso, que pueda existir un pH óptimo (29) a partir del cual volvería a disminuir la velocidad.

#### 5. *Influencia de la temperatura:*

En buen acuerdo con lo previsto en la ecuación de Arrhenius, el aumento de la temperatura favorece la velocidad de reacción (10, 12, 18, 21).

No existe una total concordancia en cuanto a los valores calculados para la energía de activación, si bien las determinaciones más fiables fijan para la misma un valor en torno a las 12,5 ó 12,8 Kcal/mol (21).

#### 6. *Control del proceso global:*

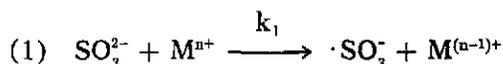
Dependiendo de las condiciones de operación (concentración de reactivos, temperatura, hidrodinámica de la interfase) es posible distinguir zonas de control físico (régimen difusional) y de control químico (régimen cinético).

Cuando el control es debido a la etapa de transferencia de oxígeno al sistema líquido se admite, en general, que la resistencia determinante de la velocidad se encuentra localizada en la fase líquida (10, 11, 12).

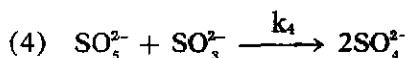
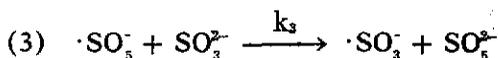
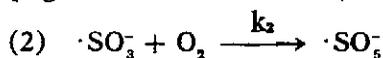
#### 7. *Mecanismo:*

A la vista del elevado número de trabajos relacionados con la cinética de la oxidación catalítica de soluciones acuosas de sulfito y teniendo en cuenta, además, la variedad de comportamientos observados, cabría pensar, asimismo, que existiera en la bibliografía una cierta diversificación de criterios en torno al mecanismo probable de esta reacción. Sin embargo, es un hecho comprobado que, hasta hoy, son relativamente pocos los investigadores que llegan a relacionar los resultados de sus experiencias con un determinado comportamiento a nivel molecular. Aún más, en las contadas ocasiones en que se alcanza este nivel de descripción del proceso se recurre, invariablemente, al mecanismo de iones radicales que ya fuera propuesto por Backstrom (35) en 1934. Dicho mecanismo consta de la siguiente secuencia de etapas elementales:

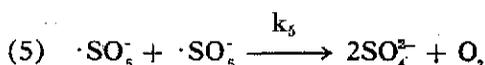
*Iniciación:*



*Propagación:*



*Terminación:*



Dependiendo del hecho de que las reacciones anteriores se consideren reversibles o irreversibles y en función también de cuál sea la etapa controlante de la velocidad del proceso, es posible obtener distintas expresiones cinéticas para el mismo. Así, el propio Backstrom (35) y, posteriormente, Chen y Barron (23), Barron y O'Hern (19) y Mishra y Srivastava (36), atribuyen el papel de etapa controlante a la reacción tercera, con lo que la ecuación de velocidad resultante es:

$$r = k_3 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{M}^{n+}]^{1/2} [\text{SO}_3^{2-}]^{3/2}$$

Esta ecuación de velocidad está en buen acuerdo con los resultados de los anteriores investigadores (35, 23, 19, 36).

Si, por el contrario, se considera la etapa inicial como determinante de la velocidad del proceso, se llega a la ecuación:

$$r = k_1 [\text{SO}_3^{2-}] [\text{M}^{n+}]$$

lo que confirmaría los resultados de (13, 14, 18, 24, 26).

Por último, y para aquellos casos en los que la oxidación del sulfito se lleva a cabo en fase heterogénea (doble reactor de mezcla completa, columna de pared mojada, etc.), si la concentración de sulfito llega a ser tan elevada que la velocidad de la reacción química alcanza un valor mucho mayor, relativamente, que el correspondiente a la velocidad de transferencia de oxígeno desde el gas al líquido, será este último fenómeno quien determine la velocidad del proceso global y, al mismo tiempo, la concentración de oxígeno disuelto será, prácticamente, nula (14, 16). En consecuencia, y admitiendo además que la única resistencia apreciable al transporte sea la que corresponde a la fase líquida, se llega a la siguiente ecuación para la velocidad de absorción de oxígeno por el líquido:

$$r = k_{1a} [\text{O}_2]^*$$

lo que está en total correspondencia con los resultados de (11, 13, 14, 16, 21 y 29).

De la discusión precedente se deduce que el mecanismo de Backstrom es adecuado para explicar la mayoría de las situaciones observadas en la práctica, conduciendo a unos órdenes de reacción respecto del sulfito, oxígeno y catalizador que están en buen acuerdo con los determinados por vía experimental. No obstante, presenta algunas limitaciones, entre las que cabe citar, por ejemplo, el que no justifica la influencia manifiesta del pH sobre la velocidad de reacción. Sobre este punto, diversos autores (33) opinan que, en realidad, la concentración de protones del medio no interviene, de forma directa, en el mecanismo de la reacción, sino que su papel se limita, meramente, a influir sobre la distribución de especies del catalizador,  $M^{n+}$ , que es, en definitiva, quien actúa de «promotor» de la cadena de reacción al inducir la formación del radical sulfito.

En la práctica,  $M^{n+}$  suele ser la forma oxidada de algún catión de los elementos de transición, siendo los más frecuentes el  $Cu^{2+}$  y el  $Co^{3+}$ . Cuando el catalizador utilizado es el  $Co^{2+}$  se supone que, previo a su intervención en la etapa de iniciación, es promovido, a su vez, al estado de  $Co^{3+}$ , lo que tiene lugar en una pequeña extensión a expensas del propio oxígeno del medio de reacción.

En cualquier caso, hay que hacer constar que los diferentes autores que han utilizado este mecanismo para explicar los resultados de sus investigaciones (19, 23, 24, 28, 33) no aportan pruebas concluyentes en favor del mismo, basadas, en última instancia, en la identificación de los intermedios de reacción que en él se postulan. Sin embargo, la experiencia favorable alcanzada en su aplicación a lo largo de muchos años ha motivado el que se haya aceptado como válido, aunque, naturalmente, quede abierto a la posibilidad de ulteriores modificaciones.

### III. OXIDACION DEL SISTEMA DIOXIDO DE AZUFRE 5-ETIL-2-METILPIRIDINA-AGUA

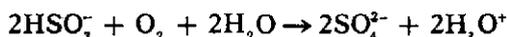
#### III.1. CONSIDERACIONES PREVIAS.

La oxidación, por oxígeno gas, del sistema dióxido de azufre-5-etil-2-metilpiridina-agua corresponde a la categoría de los fenómenos de transferencia de materia entre fases asociados a una reacción química y, más concretamente, al campo de las reacciones gas-líquido.

Las teorías sobre este tipo de procesos están suficientemente desarrolladas (37, 38, 39) y resultan especialmente simples cuando el número

total de fases implicadas queda limitado a dos: la fase gas, que usualmente contiene el agente que se transfiere (se absorbe, en este caso) y la fase líquida, dentro de cuyos límites suele tener lugar la reacción química que acompaña al proceso de absorción.

A partir de los datos sobre composición (7, 8, 9) y pH (40) del mencionado sistema, antes y después de su oxidación, se puede establecer que la reacción global que acompaña al proceso de absorción de oxígeno puede formularse en términos de la oxidación del bisulfito de 5-etil-2-metilpiridinio al correspondiente sulfato:



de modo que, operando en la región en que el sistema líquido es homogéneo y estando la fase gas constituida por oxígeno puro, la velocidad de absorción de oxígeno será una función de las siguientes variables:

$$r = r(k_{1a}, k_r, [\text{O}_2], [\text{O}_2]^*, [\text{HSO}_3^-], [\text{SO}_4^{2-}])$$

donde:

$r$  = velocidad de absorción de oxígeno por el líquido.

$k_{1a}$  = coeficiente volumétrico de transporte de oxígeno en la fase líquida.

$k_r$  = constante cinética de la reacción química.

$[\text{O}_2]$  = concentración molar de oxígeno en el seno del líquido.

$[\text{O}_2]^*$  = concentración molar de oxígeno en la interfase líquida.

$[\text{HSO}_3^-]$  = concentración molar de bisulfito en el líquido.

$[\text{SO}_4^{2-}]$  = concentración molar de sulfato en el líquido.

Para un proceso de esta naturaleza resulta adecuada la siguiente definición de velocidad:

$$r = \frac{1}{V_L} \frac{dN}{dt}$$

$V_L$  = volumen total de fase líquida.

$N$  = moles de oxígeno absorbidos al cabo de un tiempo  $t$ .

$t$  = tiempo de operación.

Si se opera en condiciones isotérmicas, la anterior definición es equivalente a:

$$r = \frac{1}{V_L} \frac{P}{RT} \frac{dV}{dt}$$

donde:

V = volumen de oxígeno absorbido al cabo de un tiempo t.

P = presión de la fase gaseosa.

T = temperatura de la fase gaseosa.

R = constante de los gases.

En consecuencia, se puede determinar r a partir del conocimiento de las variaciones, en el tiempo, del volumen de oxígeno absorbido por el sistema líquido. Esta circunstancia aconseja utilizar un dispositivo experimental que permita conocer el valor de V a lo largo del tiempo de operación.

### III.2. EQUIPO EXPERIMENTAL Y PLAN DE TRABAJO.

El dispositivo de contacto gas-líquido que se ha utilizado consta de cuatro unidades de reacción como la esquematizada en la figura 1, siendo común, para todas ellas, el baño termostatado, la fuente de gas oxidante y la toma de vacío.

Los elementos de que consta cada unidad de reacción son:

- 1) Entrada de gas oxidante para el llenado de la bureta de gases.
- 2) Toma de vacío.
- 3) Bureta de gases, con cierre hidráulico. Se dispone de tres tipos de buretas, de capacidad igual a 100, 250 y 500 ml, respectivamente, intercambiables en función del consumo de oxígeno.
- 4) Frasco lavador de 125 ml, con ácido sulfúrico concentrado para secar el gas oxidante que se va a consumir actuando, al mismo tiempo, como cierre hidráulico para impedir la difusión de la atmósfera de la zona de reacción hacia la bureta.
- 5) Matraz erlenmeyer tipificado de 65 mm de diámetro en la base y 115 mm de altura total, donde se coloca la muestra a oxidar. Va provisto de un sistema de cierre que hace posible el desplazamiento de su atmósfera interior, previamente al ensayo de oxidación.
- 6) Baño termostatado, con precisión de 0,2° C, provisto de un dispositivo de agitación por vaivén mediante arrastre con imán, con ajuste de la amplitud y frecuencia del recorrido.

El resto de la instalación está formado por llaves especiales, conexiones esmeriladas y conductos de goma para gases, que permiten el vaivén del matraz de reacción así como el enlace con la botella de gas oxidante y la trompa de vacío.

La realización de un experimento de oxidación con este equipo consta de las siguientes etapas:

- a) Preparación de las muestras líquidas, lo que se lleva a cabo sobre el mismo matraz de reacción.
- b) Llenado de la bureta para gases.
- c) Atemperamiento de la muestra.
- d) Desplazamiento de la atmósfera del matraz.
- e) Comienzo de la oxidación y control de la misma. Esto último se consigue a través de la observación del ascenso gradual del líquido de cierre en la bureta para gases.

En la preparación de las muestras y su posterior oxidación se han manejado los siguientes productos:

5-Etil-2-metilpiridina (MEP), purificada mediante doble rectificación a reflujo sobre lentejas de sosa, hasta un nivel de calidad garantizado por la total concordancia de sus constantes físicas con los valores que figuran en los manuales de datos (41), así como por la ausencia de bandas extrañas en el espectro de infrarrojo.

Agua bidestilada, exenta de iones metálicos que pudieran actuar de catalizadores durante la oxidación del bisulfito.

Los gases utilizados procedían de bala y han sido:

Dióxido de azufre, con un 99,5 % en volumen de  $\text{SO}_2$ .

Oxígeno, con un 99,5 % en volumen de  $\text{O}_2$ .

Se han programado cuatro series de experimentos con el fin de estudiar la influencia que, sobre la velocidad de absorción, ejercen respectivamente:

— la relación

$$Y = \frac{\text{masa de H}_2\text{O}}{\text{masa de (MEP + H}_2\text{O)}}$$

relación que, a su vez, condiciona los valores de las concentraciones de MEP,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MEPH}^+$  y pH del sistema.

— la concentración de  $\text{HSO}_3^-$ .

— la velocidad de agitación, de la cual depende el coeficiente volumétrico de transporte,  $k_{La}$ .

— la temperatura, que afecta, fundamentalmente, a la constante cinética,  $k_r$ .

### III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los datos experimentales primarios corresponden, respectivamente, al tiempo de operación, en minutos, y el volumen de oxígeno absorbido,

medido en ml a la presión atmosférica y temperatura de 25° C. A partir de ellos se obtienen los correspondientes incrementos y se calcula la velocidad de absorción como igual a:

$$r = \frac{1}{V_L} \frac{\Delta V}{\Delta t} \left( \frac{\text{ml O}_2}{\text{min. ml líquido}} \right)$$

así como el tiempo medio de operación correspondiente a cada valor de la misma.

A la hora de examinar la influencia de las diferentes variables sobre la velocidad de absorción resultan especialmente útiles los valores iniciales de la misma, ya que éstos no dependen de los ulteriores cambios de composición habidos en el sistema.

Así, representando, en primer lugar, la velocidad inicial de oxidación frente a la relación:

$$Y = \frac{\text{masa H}_2\text{O}}{\text{masa (MEP + H}_2\text{O)}}$$

para una velocidad de agitación de 240 vpm y diferentes valores constantes de la relación

$$X = \frac{\text{masa SO}_2}{\text{masa (MEP + H}_2\text{O + SO}_2)}$$

se obtiene la figura 2 en la que se aprecia, claramente, la existencia de un máximo para  $r_0$ , localizado en el entorno de  $Y = 0,25$ , y cuya ubicación no parece depender, al menos apreciablemente, del valor de  $X$ .

La presencia de dicho máximo está de acuerdo con los resultados de trabajos anteriores (7, 8) y actualiza las hipótesis, en ellos contenidas, sobre la existencia de algún tipo de acción catalítica ejercida por la MEP, el agua o alguno de sus productos de interacción mutua (catión  $\text{MEP}^+$  o iones  $\text{OH}^-$ ).

Una segunda representación de  $r_0$ , para las mismas condiciones de velocidad de agitación, frente a  $[\text{HSO}_3^-]$ , y un valor de  $Y$  constante e igual a 0,25, conduce a la figura 3, en la que se observa la existencia de dos regiones o zonas de control diferentes para el proceso. El límite entre ambas cabe situarlo en el entorno de una concentración 2 molar en bisulfito.

Por debajo de este valor, la velocidad de absorción crece, de manera uniforme, a medida que aumenta la concentración inicial de bisulfito, pero, una vez alcanzado el citado límite, la velocidad inicial del proceso se estabiliza en torno a un valor medio aproximado de 0,650 ml  $\text{O}_2$ /min. ml líquido.

Esta velocidad límite constante cabe interpretarla como correspondiente al «régimen difusional», ya que es en esta situación, exclusivamente, cuando la velocidad de un proceso de esta naturaleza es independiente de la concentración del reactante presente en la fase líquida. En estas condiciones, el proceso se reduce a una mera absorción física, y su velocidad viene dada por:

$$r_{\text{dif}} = k_L a ([O_2]^* - [O_2])$$

y, puesto que en el líquido existe, inicialmente, una elevada concentración de especie reductora, es presumible que  $[O_2]$  tienda a cero, con lo cual:

$$\begin{aligned} r_{\text{dif}} &= k_L a [O_2]^* = 0,650 \text{ ml } O_2/\text{min. ml líquido} = \\ &= 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ moles } O_2/l \cdot \text{min.} \end{aligned}$$

para las condiciones experimentales citadas.

En cuanto a la región situada por debajo de la concentración 2 molar en bisulfito, debe corresponder a las zonas de «régimen cinético» y «régimen de transición o compartido», si bien no es posible, a partir de los datos anteriores, establecer un criterio cuantitativo para delimitar ambos.

La existencia de estas diferentes zonas de control del proceso es nota característica de los fenómenos de «absorción química en régimen de reacción lento», situación que, según Astarita (37), tiene lugar cuando el tiempo de difusión es mucho menor que el tiempo de reacción.

El tiempo de difusión equivalente tal y como lo define el propio Astarita, viene dado por:

$$t_D = \frac{D}{(k_L')^2}$$

y el tiempo de reacción, según el mismo autor, y para este proceso en concreto, vale:

$$t_r = \frac{[O_2]^* - [O_2]}{r([O_2]^* - [O_2])}$$

siendo  $r([O_2]^* - [O_2])$  la velocidad de reacción cuando la fuerza impulsora de la misma vale  $[O_2]^* - [O_2]$ .

Mediante estas ecuaciones y el anterior valor de  $r_{\text{dif}}$ , y a través de una estimación previa de  $D$ ,  $[O_2]^*$  y  $a$ , y puesto que, además,  $[O_2]$  debe tender

a cero por las razones antes indicadas, se pueden estimar dichos tiempos para el proceso en estudio, resultando que:

$$\begin{aligned} 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ min} &\leq t_D \leq 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ min} \\ 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ min} &\leq t_r \end{aligned}$$

lo que confirma que  $t_D \ll t_r$ , y, en consecuencia, el proceso evoluciona en el citado régimen de reacción lento.

Para la zona de control cinético y compartido se ha ensayado una ley de velocidad de tipo potencial:

$$r_o = k[\text{HSO}_3^-]^n$$

la cual, puesta en esta otra forma:

$$\text{L}r_o = \text{L}k + n\text{L}[\text{HSO}_3^-]_o$$

conduce, a través de una regresión lineal simple, a un valor de  $n = 1,9859$ , con un coeficiente de correlación lineal de 0,9990. Este resultado pone de manifiesto que, en esta zona de control del proceso, la velocidad inicial es de segundo orden con respecto al bisulfito.

Introduciendo, en la ley de velocidad anterior, la expresión de Arrhenius para la constante cinética y tomando logaritmos, se llega a la ecuación:

$$\text{L}\left(\frac{r_o}{[\text{HSO}_3^-]_o}\right)^2 = \text{L}k - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{I})$$

En la tabla 1 se incluyen los valores experimentales de  $r_o$ , a tres temperaturas diferentes, y para dos valores de la concentración inicial de bisulfito en la región de control no difusional. Ajustando los datos de dicha tabla a la ecuación (I) se obtiene, para la energía de activación de la reacción química, un valor de 13 Kcal/mol. Este resultado es esencialmente coincidente con el obtenido por Linek y Mayroferova (21) en el curso de la oxidación catalítica de soluciones acuosas de sulfito sódico en presencia de  $\text{Co}^{2+}$ , proceso para el que ambos investigadores establecieron una energía de activación entre 12,5 y 12,8 Kcal/mol.

Una nueva representación de  $r_o$  frente a  $[\text{HSO}_3^-]_o$ ; pero teniendo en cuenta dos valores diferentes de la velocidad de agitación (figura 4), viene a confirmar la existencia de las diferentes zonas de control que se acaban de comentar, así como el modo de actuación de esta nueva variable que, como era de esperar, favorece la velocidad del proceso.

Representando, finalmente, la evolución de la concentración de sulfato en la fase líquida, a lo largo del tiempo, frente al inverso de la velocidad de absorción, para valores constantes de la concentración residual de bisulfito y bajo constancia, asimismo, de las restantes condiciones experimentales, se obtiene la figura 5, en la que se aprecia una buena aproximación hacia una dependencia lineal entre ambas magnitudes. En consecuencia, se puede formular la siguiente relación:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = A + B(r)^{-1}$$

que contiene, implícitamente, la expresión de la ley de velocidad para cualquier instante de tiempo distinto del inicial.

La obtención, mediante ajuste por mínimos cuadrados, de los valores de A y B conduce a su vez a una dependencia de ambos parámetros con la potencia 3/2 de la concentración residual de bisulfito y, finalmente, se llega a la siguiente ley de velocidad para el proceso global:

$$r = \frac{k_r [\text{O}_2]^* [\text{HSO}_3^-]^{3/2}}{[\text{SO}_4^{2-}] + \frac{k_r}{k_{L,a}} [\text{HSO}_3^-]^{3/2}} \quad (\text{II})$$

y esta otra para la reacción química:

$$r = k_r \frac{[\text{HSO}_3^-]^{3/2}}{[\text{SO}_4^{2-}]} [\text{O}_2] \quad (\text{III})$$

La presencia en la ecuación (II) de parámetros específicos de la reacción química ( $k_r$ ) y otros relacionados con el transporte entre fases ( $k_{L,a}$ ) pone de manifiesto que dicha ecuación define el «régimen de transición o compartido», situación en la que, preferentemente, evoluciona el proceso estudiado.

La máxima generalización de las ecuaciones anteriores pasa por la obtención de los valores individuales de  $k_r$  y  $k_{L,a}$  bajo diferentes condiciones de operación y el establecimiento del tipo de dependencia de ambos parámetros con las variables propias de cada uno.

En realidad, las limitaciones del presente trabajo no permiten la evaluación directa de  $k_r$  y  $k_{L,a}$ , pero sí es posible obtener los valores de los productos  $k_r [\text{O}_2]^*$  y  $k_{L,a} [\text{O}_2]^*$  para las diferentes experiencias realizadas.

El procedimiento seguido para ello se basa en la integración de las anteriores ecuaciones de velocidad y posterior ajuste de las parejas  $t, V$ ,

a las ecuaciones integradas en los rangos en que cada una de ellas es aplicable.

Los resultados obtenidos, junto con el valor de la energía de activación calculado anteriormente y los datos de composición y pH del sistema líquido permiten obtener, finalmente, la siguiente expresión general de  $k_r[O_2]^*$ :

$$k_r[O_2]^* = 3,80 \cdot 10^3 \left( e^{-\frac{6,63 \cdot 10^3}{T}} \right) [MEPH^+]^{0,50} \cdot [H_3O^+]^{-0,73} \cdot [H_2O]^{-0,21} \text{ moles}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}$$

así como una expresión particular para  $k_{La}[O_2]^*$ :

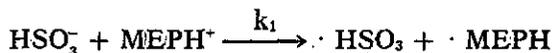
$$k_{La}[O_2]^* = 3,63 \cdot 10^{-2} [MEPH^+]^{0,74} [MEP]^{0,52} [H_2O^+]^{0,14} \text{ moles} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

aplicable a 25° C y 240 vpm.

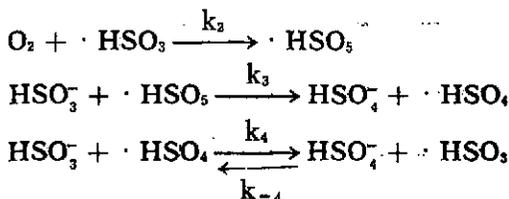
Es de destacar en la expresión de  $k_r[O_2]^*$  la dependencia con respecto a la concentración de catión piridinio, así como el exponente de que éste viene afectado (= 1/2), resultado que es esencialmente coincidente con el obtenido por diversos investigadores, ya citados en este trabajo, para los agentes catalíticos de procesos similares. Este hecho, junto a la concordancia manifiesta de la energía de activación con la de otros procesos análogos, induce a pensar en una acción catalítica similar por parte de dicho catión en el presente proceso.

A la vista de todo lo anterior, y tomando como referencia el mecanismo de Backstrom, se ha formulado, con carácter de propuesta, el siguiente mecanismo:

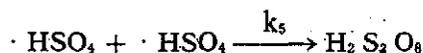
*Iniciación:*



*Propagación:*



*Terminación:*



Por aplicación de este mecanismo, y teniendo en cuenta el equilibrio de disociación bisulfato/sulfato, se llega a la siguiente ley de velocidad para la reacción química:

$$r = \frac{k_2 k_4 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{HSO}_3^-]^{3/2} [\text{MEPH}^+]^{1/2} [\text{O}_2]}{\frac{k_{-4}}{K} [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{SO}_4^{2-}] + k_2 [\text{O}_2]}$$

sobre la que cabe hacer las siguientes consideraciones:

1.<sup>a</sup>) Para  $t = 0$ , es  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0$  y se obtiene:

$$r_0 = k_4 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{HSO}_3^-]_0^{3/2} [\text{MEPH}^+]_0^{1/2}$$

y, habida cuenta que, por la condición de neutralidad eléctrica, es:

$$[\text{HSO}_3^-]_0 = [\text{MEPH}^+]_0$$

se llega a:

$$r_0 = k_4 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{HSO}_3^-]_0^2$$

tal y como se ha encontrado experimentalmente.

2.<sup>a</sup>) Para  $t \neq 0$ , entonces  $[\text{SO}_4^{2-}] \neq 0$ , siendo, además, tanto mayor cuanto más grande sea  $t$ . Como  $[\text{O}_2]$  es un valor muy pequeño, llegará un momento en que se verifique:

$$\frac{k_{-4}}{K} [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{SO}_4^{2-}] \gg k_2 [\text{O}_2]$$

con lo que la velocidad de la reacción química se reduce a:

$$r = \frac{k_2 k_4}{k_{-4}} K \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \frac{[\text{MEPH}^+]^{1/2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \frac{[\text{HSO}_3^-]^{3/2} [\text{O}_2]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

que es de la forma:

$$r = k_r \frac{[\text{HSO}_3^-]^{3/2}}{[\text{SO}_4^{2-}]} [\text{O}_2]$$

con:

$$k_r = \frac{k_2 k_4}{k_{-4}} K \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \frac{[\text{MEPH}^+]^{1/2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Puede apreciarse la total concordancia de esta ley de velocidad con la obtenida por vía empírica. Asimismo, es coincidente el orden respecto de la especie  $\text{MEPH}^+$  con el determinado experimentalmente y se obtiene una aproximación razonable para el orden respecto de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Obviamente, dada la concordancia en el valor de  $r$ , la eliminación de  $[\text{O}_2]$  entre la ecuación anterior y la que corresponde al transporte a través de la interfase:

$$r = k_{1a}[\text{O}_2]^*$$

conduce a:

$$r = \frac{k_r[\text{HSO}_3^-]^{3/2} [\text{O}_2]^*}{k_r + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{k_{1a}} [\text{HSO}_3^-]^{3/2}}$$

que es la ley de velocidad en el régimen de transición.

## CONCLUSIONES

A través de una revisión actualizada sobre los procesos de oxidación catalítica de soluciones acuosas de sulfitos se han establecido, de forma sistemática, las características cinéticas de los mismos y el mecanismo probable de la reacción de oxidación.

Asimismo, el estudio experimental sobre la oxidación del bisulfito de 5-etil-2-metilpiridinio ha permitido establecer las analogías entre este proceso y los antes citados en cuanto a energía de activación, órdenes de reacción respecto del sulfito, oxígeno y catalizador, y mecanismo.

Paralelamente, el estudio de este último proceso ha puesto de manifiesto una influencia no contemplada hasta ahora por parte del producto de la reacción (iones sulfato), en el sentido de afectar negativamente a la velocidad del proceso. En función de este resultado se propone una modificación del mecanismo de Backstrom para hacerlo capaz de explicar esta nueva característica del proceso.

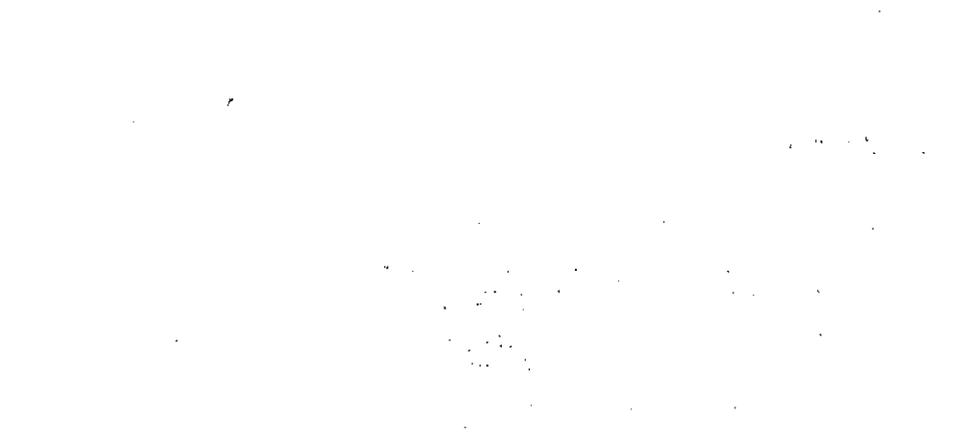
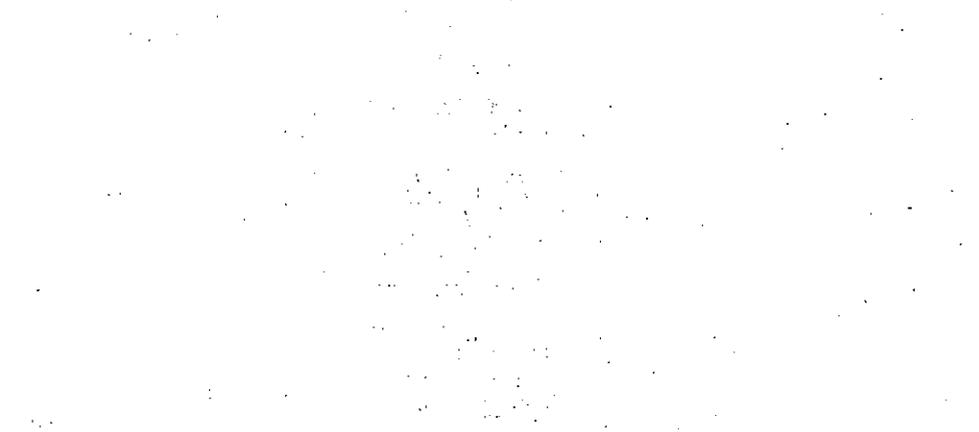
TABLA 1

T °K	[HSO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> moles/l	$r_0 = \frac{1}{V_t} \left( \frac{\Delta V}{\Delta t} \right)_0$ min <sup>-1</sup>	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	$L \left( \frac{r_0}{[\text{HSO}_3]_0^2} \right)$
298	1,639	0,470	33,56	-1,743
293	1,640	0,329	34,13	-2,101
289	1,640	0,235	34,60	-2,438
298	1,950	0,624	33,56	-1,807
293	1,951	0,453	34,13	-2,129
289	1,951	0,312	34,60	-2,501

## BIBLIOGRAFÍA

1. VIAN, A.; CRESPI, M. A., *Pat. Esp. n.º 214.907, Nitrogen*, 7, 77 (1960).
2. VIAN, A., *Pat. Esp. n.º 261.844* (1962).
3. VIAN, A.; IRIARTE, C., y MARTÍNEZ, J. L., *Pat. Esp. n.º 276.972*.
4. MARTÍN MUNICIO, V.; IRIARTE, C., y VIAN, A., *An. Soc. Esp. Fis. Quím.*, 588, números 9-10, 621-8 (1962).
5. SOLER, A., *Tesis Doctoral*, public. Universidad de Murcia (1965).
6. VIAN, A.; SOLER, A.; IRIARTE, C., *Quím. e Ind.*, 13, 1, 11-19 (1966).
7. VIAN, A.; SOLER, A.; IRIARTE, C., *Ibid.*, 47-53 (1966).
8. MIÑANA, A., *Tesis Doctoral*, public. Universidad de Murcia (1972).
9. MIÑANA, A., y SOLER, A., *Ion*, 33, 387, 560-569 (1972).
10. SCHULTZ, J. S., y GADEN, E. L., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 12, 2209 (1956).
11. PHILLIPS, D. H., y JOHNSON, M. J., *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1, 83 (1959).
12. YOSHIDA, F.; IKEDA, A.; IMAKAWA, S., y MIURA, Y., *Ind. Eng. Chem.*, 52, 5, 436 (1960).
13. YAGI, S., e INOUE, H., *Chem. Eng. Sci.*, 17, 3, 411 (1962).
14. WESTERTERP, K. R.; VAN DIERENDONCK, L. L., y DE KRAA, J. A., *Chem. Eng. Sci.*, 18, 157 (1963).
15. FULLER, E. C., y CRIST, R. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1644 (1941).
16. ASTARITA, G.; MARUCCI, G., y COLETI, L., *Chim. e L'Ind.*, 46, 1021 (1964).
17. JACKSON, M. L., y COLLINS, W. D., *I. & E. C. Proc. Des. Develop.*, 3, 4, 386 (1964).
18. DE WAAL, K. J. A., y OKESON, J. C., *Chem. Eng. Sci.*, 21, 2, 559 (1966).
19. BARRON, C. H., y O'HERN, H. A., *Chem. Eng. Sci.*, 21, 397 (1966).
20. REITH, T., *Tesis Doctoral*, Delft Technical Univ. (1968), citado por Danckwerts, P. V. (38).
21. LINEK, V., y MAYRHOFFEROVA, J., *Chem. Eng. Sci.*, 24, 481 (1969).
22. LINEK, V., *Chem. Eng. Sci.*, 26, 491 (1971).
23. CHEN, T., y BARRON, C. H., *I. & E. C. Fund.*, 11, 4, 466 (1972).
24. BENSGSSON, S., y BJERLE, I., *Chem. Eng. Sci.*, 30, 1429 (1975).
25. TRUSHANOV, V. N.; TSHIRLIN, A. M.; NIKITENKO, A. M., y KHODOC, G., *Zh. Prikl. Khim.*, 48, 2, 297 (1975).
26. YASUNISHI, A., *Kagaku Kogaku Rombumshu*, 3, 1, 62 (1977).
27. YASUNISHI, A., *Ibid.*, 4, 3, 294 (1978).
28. URANO, K., y NAKAMICHI, Y., *Nippon Kagaku Kaisei*, 1, 53 (1978).
29. YASUNISHI, A., *Mem. Fac. Eng.*, Univ. Kyoto, 35, Pt. 1, 134 (1977).
30. *Ibid.*, 39, Pt. 1, 122 (1977).
31. YASUNISHI, A., y YOSHIDA, F., *Kagaku Kogaku Rombumshu*, 4, 2, 195 (1978).
32. DÍAZ FERNÁNDEZ, J. M., *Tesis Doctoral*, publ. Univ. Oviedo (1979).
33. CAMACHO, F.; HERNÁNDEZ, J., y LIMINANA, G., *An. Soc. Esp. Fis. Quím.*, 76, 106 (1980).
34. CAMACHO, F.; DELGADO, S.; DÍAZ, F., y HERNÁNDEZ, J.: *Acta Científica Compostelana*, 14, 51 (1977).
35. BACKSTROM, H. L. J., *Z. Phys. Chem.*, B25, 122 (1934), citado por Mishra, G. C., y Srivastava, R. D. (36).
36. MISHRA, G. C., y SRIVASTAVA, R. D., *Chem. Eng. Sci.*, 31, 9699 (1976).
37. ASTARITA, G., *Mass Transfer with Chemical Reaction*, 1.ª ed., Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1967).
38. DANCKWERTS, P. V., *Gas-liquid Reactions*, 1.ª ed., Elsevier Publ. Co., Londres (1970).
39. SHERWOOD, T. K.; PIGFORD, R. L., y WILKE, C. R., *Mass Transfer*, McGraw-Hill, Co., New York (1975).
40. CANTO, R., *Tesina Licenciatura*, Univ. Murcia (1970).
41. WEBAST, R. C., y TUVE, G. L., *Handbook of Chemistry and Physics*, 50.ª ed., The Chemical Rubber, Co., Ohio (1970).



11. El número de personas que se inscriben en un curso de idiomas en un instituto de enseñanza superior, en función del tiempo que han estado matriculados, se muestra en el siguiente gráfico:
- 
12. El número de personas que se inscriben en un curso de idiomas en un instituto de enseñanza superior, en función del tiempo que han estado matriculados, se muestra en el siguiente gráfico:
- 
13. El número de personas que se inscriben en un curso de idiomas en un instituto de enseñanza superior, en función del tiempo que han estado matriculados, se muestra en el siguiente gráfico:
- 
14. El número de personas que se inscriben en un curso de idiomas en un instituto de enseñanza superior, en función del tiempo que han estado matriculados, se muestra en el siguiente gráfico:
- 

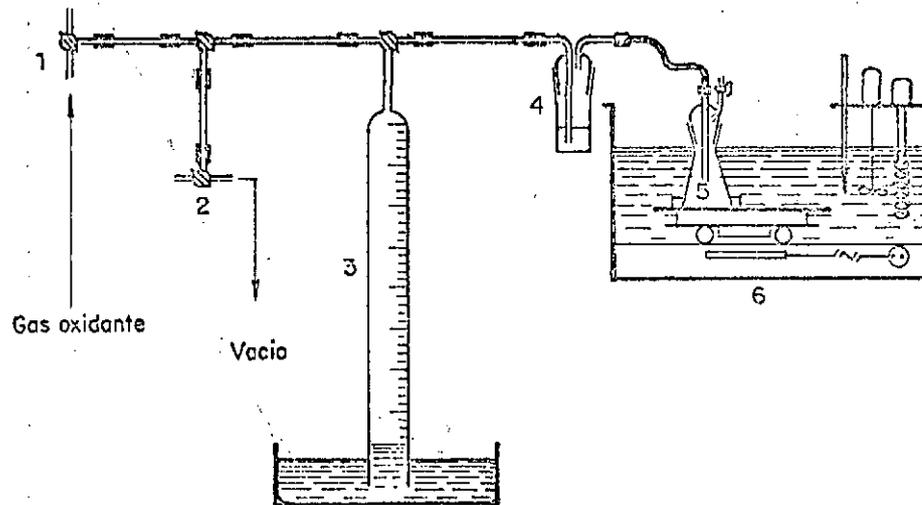


Fig. 1- Esquema de una unidad de reacción.

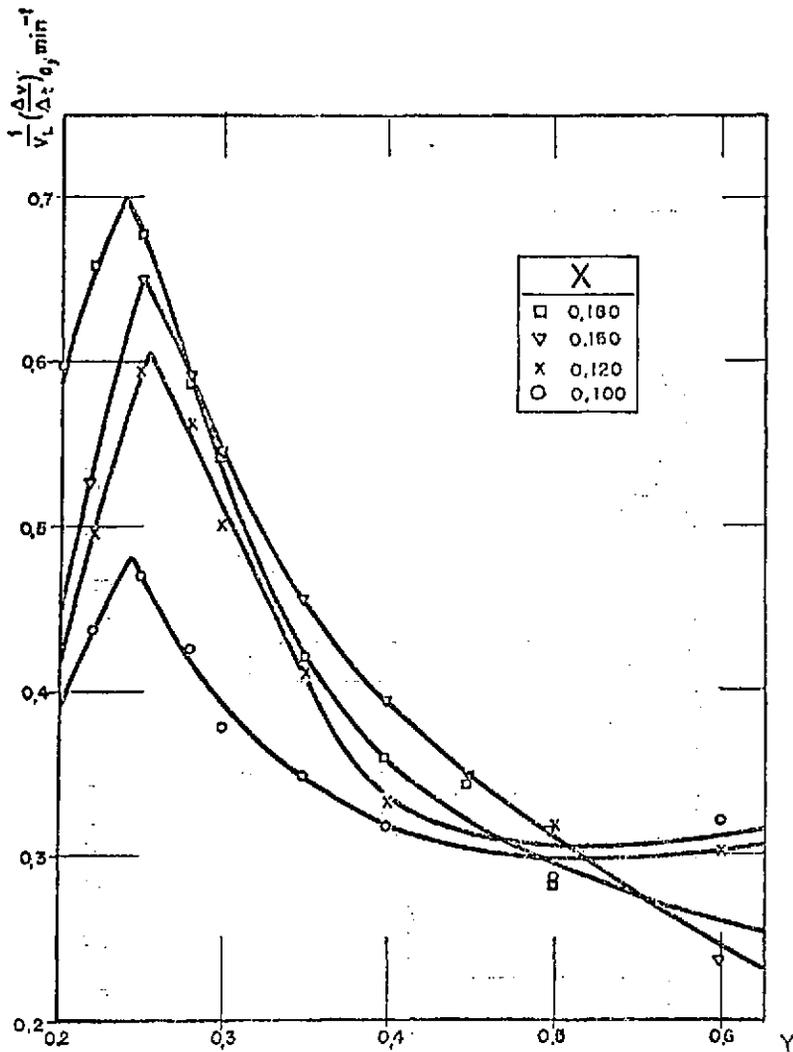


Fig. 2- Variación de la velocidad inicial de oxidación, a 25°C y 240 v.p.m, en función de la composición.

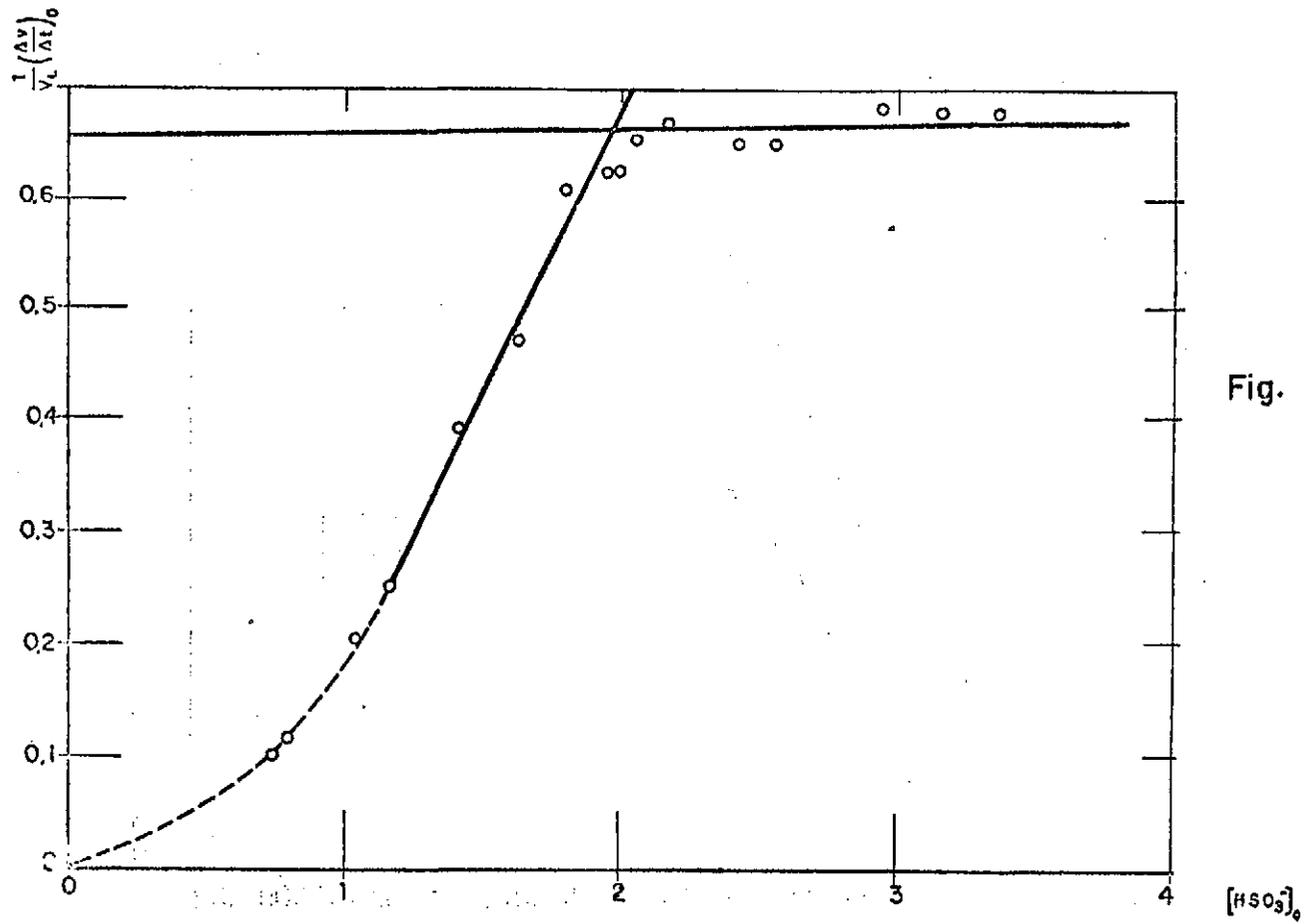


Fig. 3



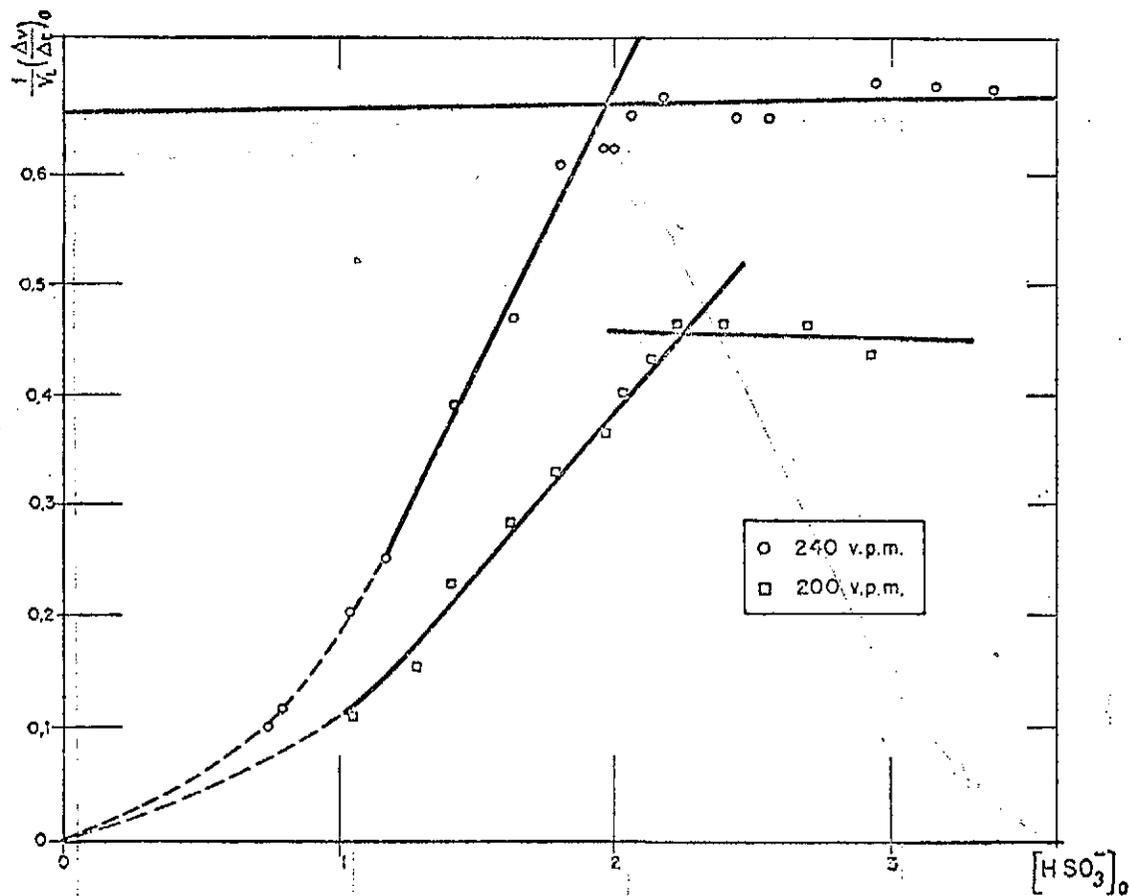


Fig. 4 - Variación de la velocidad Inicial de oxidación con la agitación.

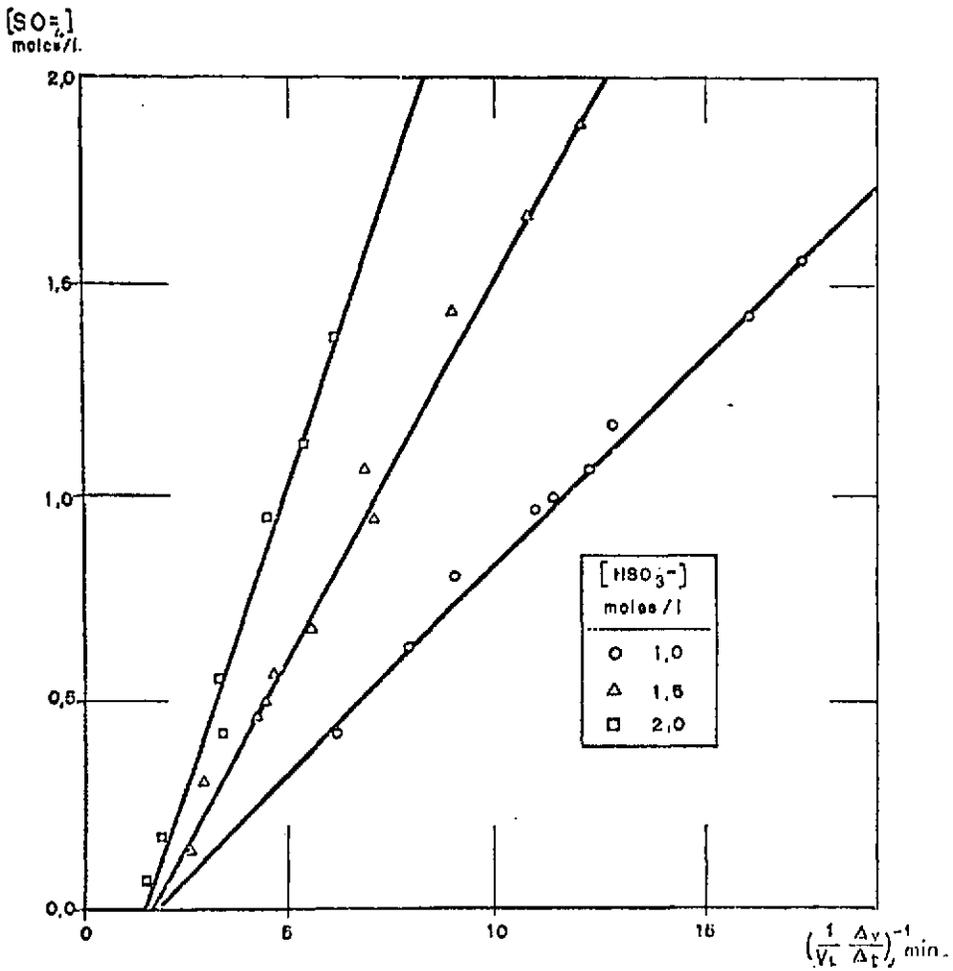


Fig. 5 Relación entre velocidad de oxidación y concentración de sulfato.

