

DIAGRAMAS DE EQUILIBRIOS DE FASES EN SISTEMAS COMPLEJOS DE ACIDO BÓRICO A 33 °C¹

Nicolás G. Moreno²
Marilena Lefter³
Jorge E. Flores⁴

Resumen

El objetivo de este trabajo es determinar las condiciones más convenientes para la separación de un compuesto sólido a partir de una solución compleja que lo contiene, y a la vez presentar en forma ordenada los pasos a seguir para la construcción de un diagrama de equilibrios de fases. En el mismo se investiga el comportamiento en el equilibrio del ácido bórico en una solución ternaria, a presión atmosférica y temperatura constante de 33 °C. Los resultados se presentan en forma de diagramas ortogonales y triangulares, que permiten observar cómo la misma información puede ser elaborada de distintas formas permitiendo, según el caso, visualizar más fácilmente la composición de las distintas fases en equilibrio con la solución saturada, según sea la zona del diagrama que se considera.

Palabras clave: Diagrama de equilibrio de fases; Ácido bórico; Solución ternaria; Diagrama triangular.

PHASE EQUILIBRIA DIAGRAMS IN COMPLEX BORIC ACID SYSTEMS AT 33 °C

Abstract

The purpose of this work was determine the more appropriate conditions in order to separate a solid compound from a complex solution and to show ordenately the steps for construction of an phase equilibrium diagram.

For it, it's necessary to investigate the behavior in the equilibrium conditions of boric acid in an ternary solution, at atmospheric pressure and constant temperature of 33 °C. Results are presented in form of orthogonal and triangular diagrams, which allows to note how the same information may be of differents forms elaborated and to observe more objectively the compositon of differents phases in equilibrium with the saturated solution, depending on the diagrama area that is considered.

Key words: Phase equilibrium diagram; Boric acid; Ternary solution; Triangular diagram.

¹ *Contribución técnica al 64° Congreso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Ingeniero Químico, Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, nmoreno@unsa.edu.ar;*

³ *Licenciada en Química, Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, lefterm@unsa.edu.ar;*

⁴ *Ingeniero Industrial, Instituto de Beneficio de Minerales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta. jeflores@unsa.edu.ar*

1 INTRODUCCION

En este trabajo se presenta el resultado del estudio realizado sobre el comportamiento del ácido bórico en presencia de soluciones saturadas de sulfato de sodio, con el objeto de encontrar las condiciones más convenientes para la separación de este ácido a partir de soluciones provenientes del tratamiento de minerales de boratos, como es el caso de la ulexita, cuando se trata con ácido sulfúrico. Para ello se investigó el comportamiento en el equilibrio del sistema $H_3BO_3 - Na_2SO_4 - H_2O$, preparando distintas soluciones saturadas de estas sustancias a temperatura constante de $33^\circ C$ y presión atmosférica, en un equipo construido en nuestro laboratorio. Una vez establecido el equilibrio, se tomaron muestras de ambas fases, y se analizaron químicamente.

Generalmente se utilizan distintos tipos de diagramas para representar las condiciones de equilibrio entre fases a presión y temperaturas definidas. Sin embargo, es preferible el diagrama triangular, porque da una visión más objetiva de las fases presentes en cada punto de la curva de solubilidad.

En el diagrama triangular, cada lado del mismo representa combinaciones de las dos sustancias que están indicadas sobre los extremos del mismo. Un punto dentro del diagrama representa, en principio, una solución ternaria, de tal manera que la suma de las concentraciones, expresadas en porcentajes de masa, será siempre 100 %. (Glasstone, 1966).

2 MATERIAL Y METODOS

El equipo utilizado para realizar las experiencias es un cilindro cerrado de acrílico, de 10 cm de diámetro por 20 cm de altura, provisto de agitador y entradas en las partes laterales y superior para permitir colocar termómetro, pH-metro, y otros instrumentos de medición, y para introducir reactivos y tomar muestras, cuya vista general se observa en la Figura 1, el que se coloca dentro de un baño de agua a temperatura constante de $33^\circ C$, tal como se muestra en la Figura 2.



Figura 1



Figura 2

Se utilizaron reactivos químicos de grado analítico: H_3BO_3 99,84 % (Anedra); Na_2SO_4 , químicamente puro (Anedra), previamente secados, sin posteriores etapas de purificación, y H_2O destilada, pH 6,7.

El método experimental consistió, básicamente, en preparar duplicados de mezclas de composición global conocida, los que se colocaron en baño de agua a temperatura constante, con agitación intensa (400 rpm) durante 3 horas, dejando sedimentar un tiempo similar, un par de veces, para asegurar que se alcanzó el equilibrio. Al final de cada experimento se tomaron muestras de ambas fases (líquida y sólida) y se analizaron.

Para comprobar que se alcanzó el equilibrio se monitorearon las soluciones por algunos de los iones para determinar si hubo alguna variación en sus concentraciones entre dos o tres determinaciones. El ácido bórico se determinó por titulación con hidróxido de sodio en presencia de manitol (Vogel, 1960) y el sulfato de sodio, a través del sodio, por absorción atómica, en un equipo AA Shimadzu 6500. La fase sólida fue analizada según el método del residuo, que consiste en analizar una porción de sólido húmedo y determinar luego, por extrapolación, la composición que tendría el sólido seco (Glasstone, 1966; Castellán, 1976).

3 RESULTADOS

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. Los mismos se encuentran en coincidencia con algunos datos extraídos de la literatura (Garret, 1998).

Tabla 1. Solubilidad de ácido bórico en soluciones saturadas de sulfato de sodio, a 33° C, a presión atmosférica.

H ₃ BO ₃	6,7	6,9	7,2	7,4	7,7	8,1	8,3	8,6	8,9	9,2	4,0	0,0
Na ₂ SO ₄	0,0	2,8	6,0	10,0	14,5	19,0	22,5	25,4	30,0	32,0	32,7	33,4
H ₂ O	93,3	90,3	86,8	82,6	77,8	72,9	69,2	66,0	61,1	58,8	63,3	66,6
Fase sólida (*)	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B+S	S	S

(*) B: H₃BO₃, S: Na₂SO₄

La representación de estos datos en un diagrama de coordenadas ortogonales presenta una forma que permite observar la variación de la solubilidad de uno de los componentes sólidos, conforme aumenta la concentración del otro componente sólido, como se puede ver en la Figura 3.

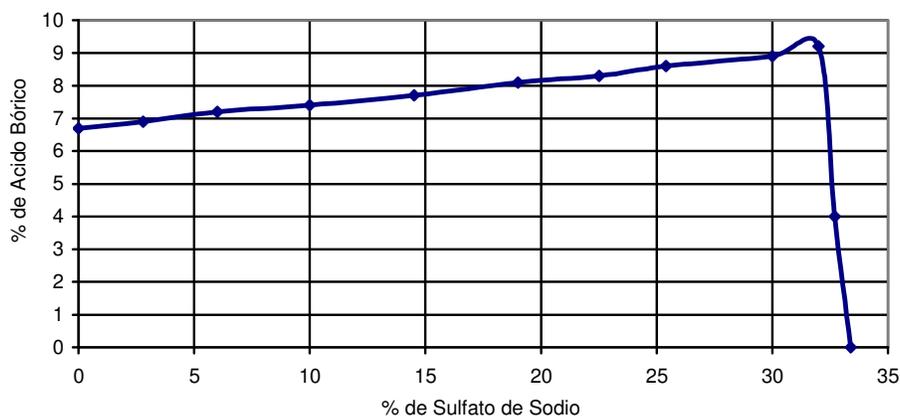


Figura 3. Curva de solubilidad de ácido bórico en solución saturada de sulfato de sodio, a 33° C y presión atmosférica.

En este caso, se puede notar que al aumentar la concentración de sulfato de sodio, va aumentando la de ácido bórico hasta cierto punto y luego disminuye bruscamente. Sin embargo no se puede deducir con facilidad el predominio de uno de los sólidos respecto del otro en la solución.

Por esta razón preferimos representar los mismos datos en forma de un diagrama triangular, propuesto por Gibbs, Stokes y Rooseboom (Glasstone, 1966) que permite visualizar claramente qué sólido predomina en cada zona del diagrama.

Un diagrama triangular es básicamente un triángulo equilátero, el que puede ser utilizado para representar las composiciones de los tres componentes de una solución ternaria.

Para representar los mismos datos de la Tabla 1 en un diagrama triangular debemos considerar que para cualquier punto en el interior del mismo, la suma de las distancias trazadas desde ese punto, paralelamente a los tres lados es siempre igual a un lado del triángulo. Tomando ese lado como unidad y expresando las masas de los tres componentes como fracciones de la totalidad, es posible representar la composición de cualquier sistema ternario por un punto en el diagrama.

4 DISCUSION

Como se ha explicado en un trabajo anterior (Moreno et al., 2.008) este sistema puede ser representado en un diagrama triangular de tal manera que si los vértices del mismo representan los componentes puros H_2O , H_3BO_3 y Na_2SO_4 , la distancia desde un punto en el interior del diagrama a cualquier lado, medida paralelamente a uno de los otros, da la proporción del componente que ocupa el vértice opuesto. De esta manera, cualquier punto dentro del diagrama representa tres componentes. Pero, si el punto está situado sobre uno de los lados, indica sólo dos componentes, que son los que se ubican a los extremos de ese lado (Glasstone, 1966).

Cuando dos sustancias, como H_3BO_3 y Na_2SO_4 en este trabajo, no forman un compuesto entre sí, (como sería el caso de este último compuesto con agua, si la temperatura fuera menor de $32,4^\circ C$, ya que en ese caso se formaría $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, estable por debajo de esta temperatura), las curvas (isotermas) de solubilidad, que dan las composiciones de las disoluciones que contienen a ambas, en proporciones diferentes, en equilibrio con el sólido H_3BO_3 o con Na_2SO_4 , son como la que se representa en el diagrama de la Figura 4.

Como se puede observar, la curva de solubilidad consta de dos partes: a lo largo de AB, que comienza en el punto dado por la composición: 0,0 % de Na_2SO_4 , 6,7 % de H_3BO_3 y 93,3 % de H_2O , y se extiende hasta el punto cuya composición es: 32,0 % de Na_2SO_4 , 9,2 % de H_3BO_3 y 58,8 % de H_2O , la fase sólida que está en equilibrio con la disolución es H_3BO_3 ; mientras que la segunda parte de la curva, BC, que se extiende hasta el punto dado por la composición: 33,4 % de Na_2SO_4 , 0,0 % de H_3BO_3 y 66,6 % de H_2O , indica que el sólido en equilibrio con la disolución es Na_2SO_4 . En este caso, la curva de solubilidad representa una isoterma que da las condiciones de equilibrio entre el líquido ternario y la(s) fase(s) sólida(s). Siempre que haya más de una fase sólida, ésta isoterma presentará discontinuidad. En este caso, hay una sola discontinuidad, dada por el punto B, que es el punto invariante isotérmico (Glasstone 1.966).

Se puede indicar la naturaleza de las fases sólidas mediante líneas de conexión entre los puntos correspondientes de la curva de solubilidad, que indican las

composiciones de las soluciones saturadas, con puntos que definen las composiciones de las fases sólidas, por eso, estas líneas de conexión (de trazo discontinuo) se unen con los vértices correspondientes. Como se puede observar en la Figura 4, el punto B representa la composición del líquido que está en equilibrio con los dos sólidos, H_3BO_3 y Na_2SO_4 . Por lo tanto, hay tres fases: una líquida y dos sólidas. (Glasstone, 1966).

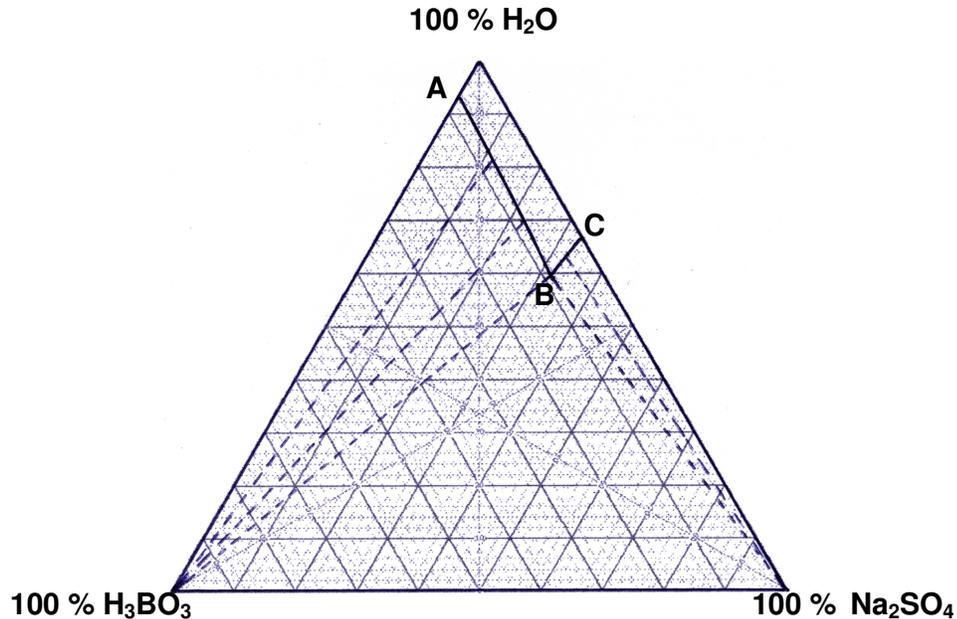


Figura 4. Diagrama triangular de equilibrio de fases para el sistema $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, a $33\text{ }^\circ\text{C}$.

En la zona del diagrama delimitada por los puntos, B – 100 % H_3BO_3 – 100 % Na_2SO_4 , las fases presentes son ácido bórico puro y sulfato de sodio puro en distintas proporciones en equilibrio con la solución saturada cuya composición está dada por el punto B.

5 CONCLUSION

Las condiciones más convenientes para la separación por cristalización de compuestos sólidos se pueden deducir fácilmente a partir de un diagrama triangular de equilibrios de fases, cuya construcción se puede realizar a partir de los datos de solubilidad, a temperaturas determinadas.

* Los resultados experimentales representados en la Figura 3, muestran que la solubilidad del ácido bórico resulta modificada por la presencia de sulfato de sodio.

* A la temperatura de $33\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un solo punto invariante isotérmico, lo que indica que en ese punto sólo hay dos fases sólidas: H_3BO_3 y Na_2SO_4 .

* La curva de solubilidad a la temperatura de trabajo muestra diferentes dominios: En el diagrama de la Figura 4, el dominio formado por el triángulo A-B-100% H_3BO_3 , indica que las soluciones saturadas representadas por la porción AB de la curva de solubilidad, están en equilibrio con una fase sólida estable de H_3BO_3 . Mientras que en el dominio formado por el triángulo B-C-100% Na_2SO_4 , el sólido estable en equilibrio con las soluciones saturadas dadas por la porción BC de la curva de solubilidad es Na_2SO_4 . Esto permite determinar las condiciones más convenientes

para la separación de estos compuestos sólidos a partir de la mezcla que los contiene.

* También se observa que el campo de cristalización del ácido bórico es más amplio que el correspondiente al otro compuesto sólido.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (UNSa) por el aporte económico que permitió la realización de este trabajo.

Al INBEMI (Instituto de Beneficio de Minerales) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Salta, por la colaboración en la realización de los análisis químicos.

REFERENCIAS

- 1 GLASSTONE, S. Tratado de Química Física. 6^a ed. Editorial Aguilar. Madrid. 1966.
- 2 VOGEL, A. I., Química Analítica Cuantitativa. Vol. I. Ed. Kapelusz. Buenos Aires. 1960.
- 3 CASTELLÁN, G. W., Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano. México. 1976.
- 4 GARRET, D. E., Borates handbook of deposits, processing, properties and use. Academic Press. San Diego, California. U.S.A. 1998.
- 5 MORENO, N. G.; FLORES, J. E.; LEFTER, M., Construcción de Diagramas de Fases de Equilibrio Líquido-Sólido en Sistemas Ternarios, Anais 63^o Congresso Anual da ABM, Brasil, 2008, pp. 1348-1352.