

# ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE CRISTALIZACION EXTRACTIVA DE BORATOS A PARTIR DE MEZCLAS COMPLEJAS<sup>1</sup>

Nicolás G. Moreno<sup>2</sup>  
Jorge E. Flores<sup>3</sup>  
Marilena Lefter<sup>4</sup>

## Resumen

Para separar exitosamente los productos sólidos obtenidos al mezclar soluciones resulta necesario conocer las condiciones de equilibrio de los componentes de la solución compleja resultante. Para ello es necesario realizar un estudio del sistema, a temperatura y presión constantes, y obtener los datos que permitan construir la curva que representa las condiciones de equilibrio de la(s) sustancia(s) sólida(s) y la correspondiente solución saturada. Esto implica determinar la solubilidad de cada sustancia en la disolución en presencia de cantidades variables de las restantes. 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. Dichas condiciones se pueden deducir en forma relativamente fácil a partir de datos de solubilidades de los distintos componentes del sistema en presencia de los restantes, cuando dichos datos son presentados en forma de un diagrama triangular.

**Palabras claves:** Bórax; Equilibrios de fases; Diagrama triangular.

## STUDY OF THE CONDITIONS OF EXTRACTIVE CRYSTALLIZATION OF BORATE FROM COMPLEX MIXTURES

## Abstract

In order to separate successfully solid products obtained when mixing solutions it turns out necessary to know the equilibrium conditions of the components in the resulting complex solution. For it it's necessary to make a study of the system, to constant temperature and pressure, and to collect data that allow to construct the curve that represent the equilibrium conditions between of solid substance and the corresponding saturated solution. This implies to determine the solubility of each substance in the dissolution in the presence of variable amounts of the remaining ones. The objective of this work is to determine the most advisable conditions for the separation of a solid compound from a complex solution that contains it. These conditions can be deduced in a relatively easy shape from solubilities data of the different components of the system in the presence of the remaining ones, when these data are presented in form of a triangular diagram.

**Key words:** Borax; Phases equilibria; Triangular diagram.

<sup>1</sup> *Contribución técnica al 63° Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1° de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

<sup>2</sup> *Ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Salta (UNSa). Salta. Argentina.*

<sup>3</sup> *Ingeniero Industrial – Facultad de Ingeniería — UNSa - Argentina.*

<sup>4</sup> *Licenciada en Química - Facultad de Ingeniería – UNSa - Argentina.*

## 1 INTRODUCCION

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento del tetraborato de sodio en presencia de soluciones saturadas de cloruro de sodio, con el objeto de encontrar las condiciones más convenientes para la separación del bórax a partir de soluciones complejas resultantes del tratamiento incompleto con ácido clorhídrico. Para ello se investigó el comportamiento en el equilibrio del sistema  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ , preparando distintas soluciones saturadas de estas sustancias a  $45^\circ\text{C}$  y presión atmosférica, en un equipo construido en nuestro laboratorio. El mismo consiste en un cilindro de acrílico cerrado, de 10 cm de diámetro por 20 cm de altura, provisto de agitador y entradas laterales para permitir colocar termómetro, pH-metro y tomar muestras, el que se coloca dentro de un termóstato a la temperatura de trabajo elegida. Una vez establecido el equilibrio, se tomaron muestras de ambas fases, y se analizaron químicamente. Los resultados se presentan en forma de diagramas triangulares, que permiten visualizar claramente la composición de la fase sólida en equilibrio con las distintas soluciones.

## 2 MATERIAL Y METODOS

Para preparar las soluciones se utilizaron reactivos químicos de grado analítico:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  p.a. (Anedra); NaCl, químicamente puro (Anedra), previamente secados, sin posteriores etapas de purificación, y  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, pH 6,7.

El método experimental consistió, básicamente, en preparar duplicados de mezclas de composición global conocida, con agitación intensa (400 a 600 rpm) durante 3 horas, dejando sedimentar un tiempo similar, un par de veces, a temperatura constante, para asegurar que se alcanzó el equilibrio. Para verificar esto se monitorearon las soluciones por algunos de los iones para determinar su hubo variación en sus concentraciones entre cada etapa de agitación. Luego se tomaron muestras de las fases líquida y sólida y se analizaron.

El bórax se determinó con precisión de 0,5 % por titulación con hidróxido de sodio en presencia de manitol [Vogel<sup>(1)</sup>; Proske y Blumenthal<sup>(2)</sup>] y el cloruro de sodio, a través del cloruro por titulación con electrodo de plata/cloruro de plata (precisión 0,1 %). También se hizo un seguimiento 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<sup>(3)</sup>, Castellan<sup>(4)</sup>].

## 3 RESULTADOS

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. Los mismos se encuentran en buena coincidencia con algunos datos extraídos de la literatura [Garret<sup>(5)</sup>].

**Tabla 1.-** Solubilidad de tetraborato sódico en soluciones saturadas de cloruro de sodio, a  $45^\circ\text{C}$ , a presión atmosférica (en % de masa).

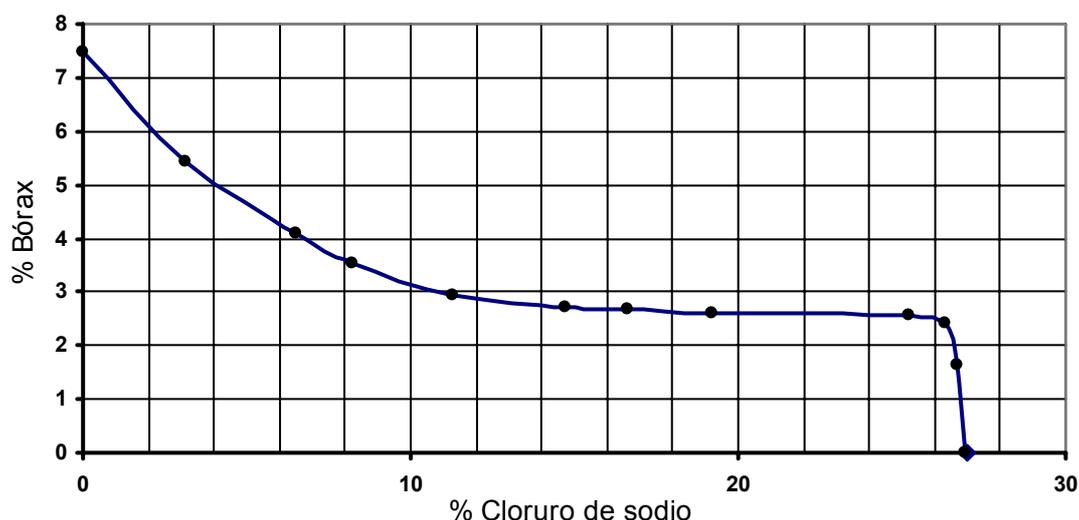
% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7,49	5,45	4,10	3,52	2,95	2,70	2,67	2,60	2,55	2,42	1,63	0,0
% NaCl	0,0	3,12	6,5	8,25	11,3	14,7	16,6	19,2	25,2	26,3	26,7	26,94
% $\text{H}_2\text{O}$	92,51	91,43	89,40	88,23	85,75	82,60	80,73	78,20	72,25	71,28	71,67	73,06
Fase sólida*	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B+Cl	Cl	Cl

B:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; Cl: NaCl

## 4 DISCUSION

En la Figura 1 se representan los datos experimentales de la tabla anterior. En los mismos se puede observar que la solubilidad del tetraborato de sodio disminuye, fuertemente al principio y, luego de una disminución lenta, lo hace bruscamente al final, a medida que aumenta la presencia de cloruro de sodio.

Para representar los mismos datos 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 del total, es posible representar la composición de cualquier sistema ternario por un punto en el diagrama. Así, si los vértices del triángulo representan los componentes puros:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y  $\text{NaCl}$ , 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<sup>(3)</sup>].

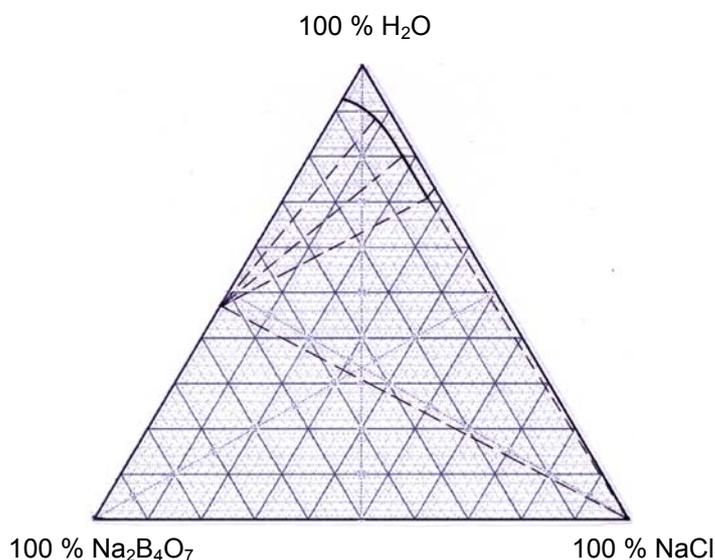


**Figura 1.-** Curva de solubilidad del tetraborato de sodio en solución saturada de cloruro de sodio, a 45° C.

Cuando dos sustancias, como  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y  $\text{NaCl}$ , en este caso, no forman un compuesto entre sí, pero alguna de ellas sí forma un hidrato, las curvas (isotermas) de solubilidad, que dan las composiciones de las disoluciones que contienen a ambas, en proporciones diferentes, en equilibrio con el sólido correspondiente, son como la que se representa en el diagrama de la Fig. 2.

En este caso 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  $\text{NaCl}$ , 7,49 % de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y 92,51 % de  $\text{H}_2\text{O}$ , y se extiende hasta el punto cuya composición es: 26,3 % de  $\text{NaCl}$ , 2,42 % de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y 71,28 % de  $\text{H}_2\text{O}$ . La fase sólida que está en equilibrio con la disolución es  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; mientras que la segunda parte de la curva, BC, que se extiende hasta el punto dado por la composición: 26,94 % de  $\text{NaCl}$ , 0,0 % de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , y 73,06 % de  $\text{H}_2\text{O}$ , indica que el sólido en equilibrio con la disolución es  $\text{NaCl}$ . 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, la isoterma presentará discontinuidad. En este caso, la discontinuidad está dada por el punto B, que es el punto invariante isotérmico [Glasstone<sup>(3)</sup>].



**Figura 2.-** Diagrama triangular de equilibrio de fases del sistema  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ , a  $45^\circ\text{C}$ .

Se puede indicar la naturaleza de las fases sólidas mediante líneas de conexión (entrecortadas) 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 se unen con los vértices correspondientes, si no forman compuestos entre sí, o con el punto que indica la proporción en que se encuentran combinados. Como se puede observar en la Fig. 2, el punto B representa la composición del líquido que está en equilibrio con los dos sólidos,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaCl}$ . Por lo tanto, hay tres fases: una líquida y dos sólidas [Glasstone<sup>(3)</sup>].

Al formarse el hidrato cuya composición está dada por el punto D, el diagrama queda dividido por una línea que une este punto con el correspondiente al cloruro de sodio puro, configurando dos zonas: una definida por el “Vértice del bórax-punto D-Vértice del  $\text{NaCl}$ ” en el que las fases presentes son: bórax decahidratado, bórax anhidro y cloruro de sodio, mientras que en la otra definida por “Punto D-Punto B-Vértice del  $\text{NaCl}$ ” las fases presentes son bórax decahidratado y cloruro de sodio en equilibrio con la solución saturada dada por el punto B [Castellan<sup>(4)</sup>].

#### 4 CONCLUSION

- Los diagramas de equilibrio de fases pueden ser fácilmente contruidos usando métodos sencillos.
- En el diagrama de solubilidad se puede observar la disminución de la solubilidad del tetraborato de sodio a medida que aumenta la presencia de cloruro de sodio.
- A la temperatura de trabajo -  $45^\circ\text{C}$  - se observa la presencia de dos fases sólidas:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaCl}$ .

- También se observa que a esta temperatura se presenta un sólo punto invariante isotérmico.
- Se puede observar que a partir de las condiciones dadas por la porción AB de la curva de equilibrio es posible obtener la separación del tetraborato decahidratado, a la temperatura indicada.

## **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 UNSa por la realización de los análisis químicos.

## **REFERENCIAS**

- 1 VOGEL, Arthur I., Química Analítica Cuantitativa. Vol. I. Ed. Kapelusz. Buenos Aires. 1960. Pág. 345
- 2 PROSKE, O. y BLUMENTHAL, H., Análisis de Metales – Métodos de Arbitraje. Aguilar S. A. de Ediciones. Madrid. 1953.
- 3 GLASSTONE, S. Tratado de Química Física. 6<sup>a</sup> ed. Editorial Aguilar. 1966. Págs. 711, 719, 720,
- 4 CASTELLAN, G. W., Físicoquímica. Fondo Educativo Interamericano. México. 1976. Pág. 348, 347.
- 5 GARRET, D. E., Borates Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use. Academic Press. p.460. 1998.