

Tesis de Posgrado

El jume y su industrialización

Hourquebie, Haydée

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Hourquebie, Haydée. (1947). El jume y su industrialización. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0520_Hourquebie.pdf

Cita tipo Chicago:

Hourquebie, Haydée. "El jume y su industrialización". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0520_Hourquebie.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

" EL JUME Y SU INDUSTRIALIZACION "

Tesis presentada por Haydée Hourquebie, para optar al título
de Doctor en Química.

1947

Tesis 520

LABORATORIO DE QUIMICA INDUSTRIAL II CURSO.

LABORATORIO DE LA DIRECCION DE INDUSTRIAS QUIMICAS.

1520

1944

1944

Al presentar esta tesis, es para mí un grato deber dejar constancia de la colaboración tan inteligente y eficaz de mi padrino de tesis el Doctor Carlos Gini Lacorte, quien en todo momento me guió, para llegar a un buen fin en este trabajo.- !?

Ello motiva mi sincero agradecimiento.-

PLAN DE TESIS

El presente trabajo aspira a constituir una modesta contribución al conocimiento de una planta de gran desarrollo en las zonas desérticas argentinas y cuyo aprovechamiento tal vez pueda ayudar a la solución del problema nacional del álcali.-

Se trata del "jume" ,-arbusto bien conocido en los desiertos santiagueños y también en otras zonas áridas del país,-cuyas cenizas son de extraordinaria riqueza en carbonato de sodio.-

Lógico es que en todas las circunstancias en que se hace sentir - como ahora - la falta de álcalis, se considere una vez más la posibilidad de obtenerlos de esta fuente natural.-

Las líneas generales del presente trabajo - que a continuación se expresan - han tenido como norte conseguir la información de los aspectos que puedan resultar de interés para apreciar las ventajas ó desventajas de su industrialización.-

1º.- Descripción somera del "jume" como planta y del medio ambiente en que se desarrolla.-

2º.- Censo de jumales por Ingenieros Agrónomos en algunas regiones de la República Argentina.-

3º.- Forma de quemarlo.-

4º.- Forma de tomar las muestras de "jume".-

5º.- Análisis químicos de las cenizas de distintos "jumes".-

6º.- Estudio de los métodos clásicos de separación de sales, en relación con las posibilidades de encontrar el más adecuado para este material: carbonato de sodio; cristalizaciones sucesivas.-

7º.- Caustificación.-

CONTENIDO

- 8º.- Descripción del procedimiento industrial de caustificación e instalación de una planta industrial para su elaboración.-
- 9º.- Referencias al costo de las materias primas y costo de producción de la soda cáustica.-
- 10º.-Discriminaciones finales.-
- 11º.-Bibliografía.-

DESCRIPCION SOMERA DEL "JUME" COMO PLANTA Y DEL MEDIO AMBIENTE EN QUE SE DESARROLLA.-

Reciben el nombre vulgar de "jumes" una serie de especies de la familia de las Quenopodiáceas que habitan los suelos muy ricos en sales especialmente en cloruros de sodio y sulfatos de sodio.-

En general se conocen con el nombre de "jume" las especies del género Suaeda , Salicornia y Heterostachys.- (1)

En muchas regiones de la Argentina, especialmente en las provincias del centro y norte del país, como así también en la región patagónica, los "jumes" tienen cierta importancia desde el punto de vista económico, pues sus cenizas muy ricas en carbonato de sodio se utilizan para el lavado de ropa y la fabricación del jabón.-

Este hecho es bien conocido desde el tiempo de la colonia, por cuanto es antigua costumbre del interior el preparar jabón, hirviendo grasa , cal y cenizas de "jume" con ligeras variaciones en el "modus operandi" de una a otra región.-

Los análisis de "jume" han comenzado al finalizar el siglo pasado; éstos se han efectuado sobre el "jume" al estado natural, desecado y también de las cenizas, pero el autor, rara vez ha designado a la especie botánica que corresponde el "jume" analizado.-

CENSO DE JUMALES POR INGENIEROS AGRÓNOMOS

Provincia de Santiago del Estero

Agronomía regional Bandera

En jurisdicción de esta Agronomía, la superficie que abarcan los jumales asciende aproximadamente a un total de 351.630 Hectáreas.

El rendimiento de estos jumales es de 15 Toneladas de arbustos por hectáreas.-

Se debe aclarar que en esa superficie estimada se ha considerado solamente las zonas donde el jume ofrece una masa compacta pues solo en esas condiciones es factible su explotación económica.-

Los departamentos de esta provincia con jumales explotables son: Mitre, Salavina, Avellaneda, Bolgrano, Aguirre, 28 de Marzo, Matará, Rivadavia y Moreno.-

Agronomía regional de Santiago del Estero

Cuenta con 1.500.000 hectáreas cubiertas por jumales.-

La cifra promedio en rendimiento de arbustos es de 10 toneladas por hectáreas.-

Los departamentos de esta jurisdicción con jumales son: Salavina, Avellaneda, Atamisqui, San Martín, Sarmiento, Loreto, Figueroa, Gimenez, y Quebrachos.-

Provincia de Córdoba

Agronomía Villa Dolores

La superficie cubierta por jumales en la región de ésta agronomía se calcula en 105.000 hectáreas siendo el rendimiento de estas zonas de 10 toneladas por hectárea.-

Se encuentra en los departamentos de Mina, Focho, San Alberto, y San Javier.-

Provincia de San Luis

Existe de acuerdo a la información dada por ésta Agronomía una superficie de 10.000 hectáreas con un rendimiento de 2½ toneladas por hectárea y una superficie de 12.000 hectáreas de un rendimiento de cerca de 1 toneladas.-

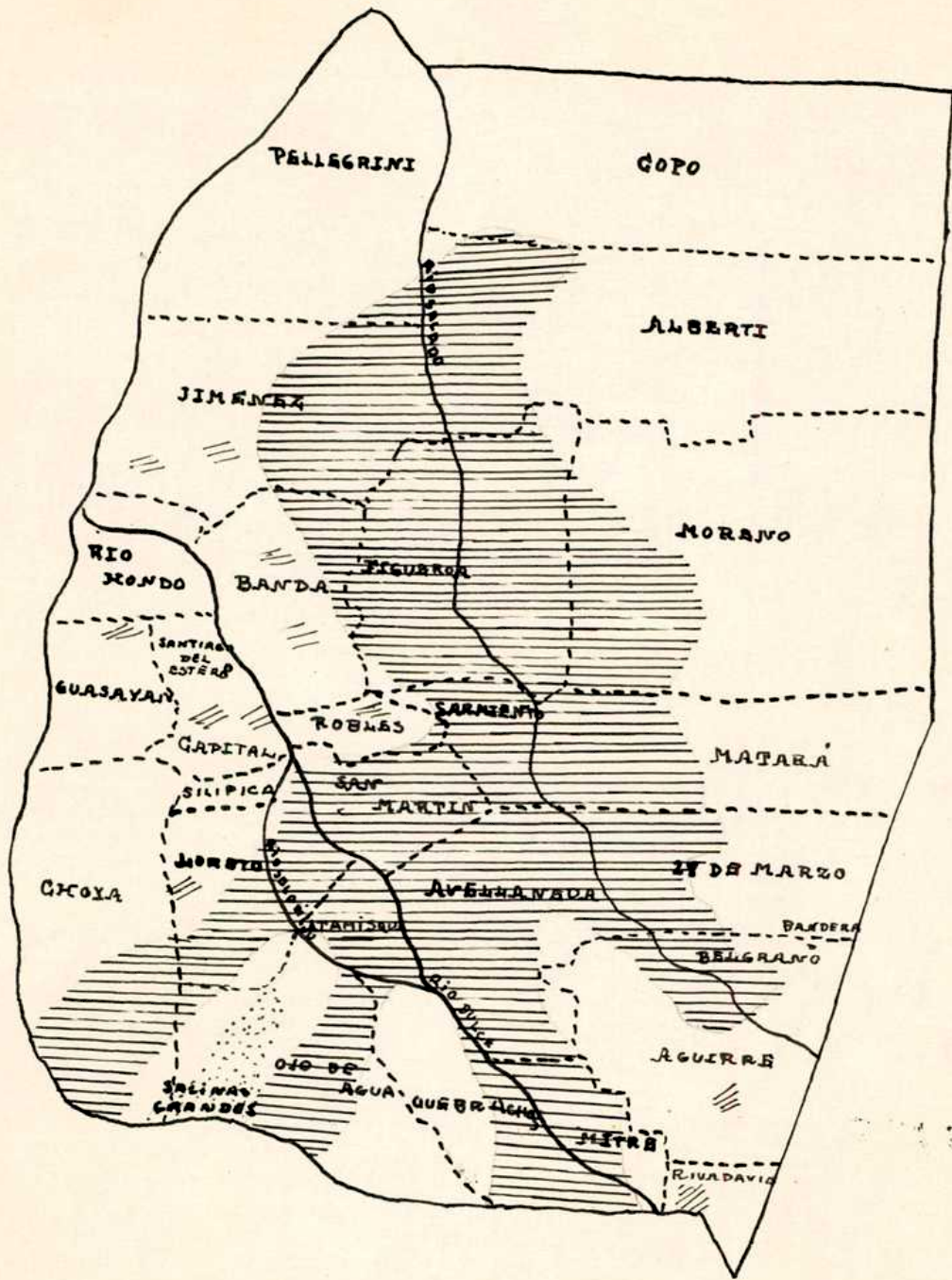
Esa superficie se encuentre en los departamentos, la Capital y Pringles.-

Además existe en el departamento Belgrano.-

Gobernación de la Pampa

Agronomía Santa Rosa

Existieron dificultades para poder calcular la extensión que abarcan los juzales en este territorio.- Los departamentos cubiertos por estos arbustos son: Chalileo, Linay, Mahuida, y Cura-Co, con rendimientos que varían entre 20 y 10 plantas por cada 100 metros.-



ZONAS DE JUMALES EN LA PROVINCIA

DE SANTIAGO DEL ESTERO

FORMA DE QUEMAR EL JUNE

En lo que concierne al método que se ha de seguir para la combustión del "juno", como así también el de todos los vegetales empleados en la fabricación de la seda, se ha de dar preferencia al que dé la combustión más lenta, pues cuando el tiraje es muy fuerte y el fuego muy vivo una parte de la ceniza es arrastrada mecánicamente, otra parte se volatiliza a causa de la reducción de los álcalis en estado metálico, y no quedando ninguna partícula de elemento carbonoso sin quemar no se puede sacar de la ceniza ninguna sal de soda, último inconveniente que se produce fácilmente cuando se ha preparado la ceniza sobre un suelo húmedo.-

La ceniza alcanzada en los bosques con la combustión de los árboles y arbustos se llama "ceniza de bosque".-

La ceniza que se retira como producto accesorio de los aparatos de calefacción lleva el nombre de "ceniza de hogar" .-(2)

FORMA DE TOMAR LAS MUESTRAS DE JUME

Para obtener muestras de " jume " que deban luego ser analizadas se eligen cinco manchas - entendiéndose por manchas a una agrupación de plantas distantes de otras agrupaciones - tomándose de cada una de las cinco manchas (las que conviene correspondan a distintas zonas) mencionadas, las siguientes muestras:

- A) muestras para el análisis químico.-
- B) muestras para la clasificación botánica.-

Muestras para el análisis químico.

Se toma una porción de la planta (tronco y ramas) de la parte central de la mancha y otra porción igual de plantas del borde de la mancha, y se incineran juntas, preparando así cinco muestras de más o menos 500 grs. cada una.-

Se identifica cada muestra con un número o letra, y se indica de ser posible los siguientes datos complementarios.-

- 1º.- Ubicación de la mancha.-
- 2º.- Peso probable de plantas que se pueden obtener por hectárea.-
- 3º.- Cantidad de ceniza por kilo de planta.-

Los frascos para remitir la muestra deben ser cerrados herméticamente con tapón lacrado o parafinado.-

Muestras para la clasificación botánica.

De cada una de las cinco manchas elegidas para las muestras antes mencionadas, con la misma marca de identificación, se tomen dos muestras, una del centro y otra del borde de la mancha (en total diez muestras) y se remiten sin incinerar de acuerdo con las adjuntas " Instrucciones para la preparación del material de herbario ".-

Instrucciones: El material de herbario a remitir consistirá en rami-

tas con hojas, flores y frutos.-

En caso de que el árbol presente solamente hojas con flores ú hojas con frutos, se enviarán igualmente.-

De cada individuo se recogerán dos o tres muestras repetidas sacadas de distintas zonas.-

El tamaño de los ejemplares debe ser tal, que puedan acomodarse bién extendidos en una superficie de 30 a 40 cm.-

Si la muestra fuése mayor debido al tamaño de las hojas se doblarán sin superposiciones.-

Para conservar debidamente el material se colocará entre papeles de diarios separando una muestra de otra pero cuidando de que vayan juntas las pertenecientes a un mismo árbol.-

Para evitar que se arruguen las hojas se colocará un peso plano sobre las muestras.-

Durante cinco o seis días se cambiarán diariamente los papeles con el fin de que se sequen los ejemplares.-

Una vez conseguido esto se remitirán cuidando de agrupar las muestras de cada árbol, separándolas de las pertenecientes a las demás.-

Se recordará que cada muestra de material herbario enviado debe tener su tarjeta de identificación con el nombre vulgar de la planta en el lugar donde vive, fecha de recolección, provincia o territorio, partido o departamento y la localidad.-

ANALISIS DE "JUMES"

Los primeros estudios analíticos realizados en el país sobre el "jume", sin especificar la especie botánica fueron hechos por R. Napp en 1876.-

Después de este trabajo la literatura química al respecto no menciona estudios sobre este tema durante un largo tiempo.-Recién en 1919 el Profesor Zappi (3) hace un interesante estudio sobre el "jume" con indicación de variedad: "jume" blanco, "jume" negro, pertenecientes a la familia de las Quenopodiáceas, con miras a la utilización de las cenizas de esta planta para la obtención de carbonato de sodio, soda cáustica y otras sales.-

Este trabajo fué presentado al Primer Congreso Nacional de Química de 1919- Sección Técnica- bajo el título " ESTUDIO y APROVECHAMIENTO de CIERTAS CENIZAS VEGETALES DEL PAIS- PREPARACION de CARBONATO de SODIO y SODA CAUSTICA- PREPARACION de OTRAS SALES".-

Posteriormente en 1931, el Ingeniero Agrónomo C.D. Girola (4) hace un trabajo titulado "Los "jumes" y su aprovechamiento en la República Argentina", donde extracta el Estudio efectuado por el Doctor Zappi consignando sus datos analíticos.-

Resultados de análisis que figuran en el trabajo del Ingeniero Girola efectuados por el Doctor Zappi y que se reproducen en el presente trabajo como dato ilustrativo.-

Análisis efectuados sobre plantas frescas provenientes de la estación Argentina Provincia de Santiago del Estero

	Agua %	Residuo seco %	cenizas %	CO ₃ Na ₂ %
Jume blanco	71,2	20,3	8,5	0,42
Jume negro	62,6	30,4	7,0	3,69

Análisis sobre plantas secadas al sol y al aire:

	Agua%	Residuo seco%	Cenizas%	CO_3Na_2 %
Jume blanco	12,0	62,46	25,54	1,46
Jume negro	10,0	71,4	18,6	9,82

Una vez quemadas esas muestras y analizadas esas cenizas dieron el siguiente resultado:

	Agua %	Residuo seco%	CO_3Na_2 %
Jume blanco	4,0	96,0	4,95
Jume negro	4,0	96,0	52,8

Análisis completos efectuados sobre el "jume".-

Humedad%	SO_4K_2 %	CO_3Na_2 %	ClK %	ClNa %	OHNa %
6,92	2,38	26,07	10,38	8,57	2,62

SiO_3Na_2 %	silice y arena%	Carbón%	CCa %	OMg %	óxidos de Fe y Al%	$(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_3$ %
11,19	12,22	9,74	2,07	2,01	2,67	0,57

Lixiviando estas cenizas con agua se obtuvo una solución o lejía cuya composición fué la siguiente:

Residuo seco a 110%	Residuo al Rojo %	ClNa %	ClK %	CO_3Na_2 %	OHNa %	SO_4K_2 %
30,006	29,106	2,093	15,835	12,72	2,88	2,313

Esta lejía, evaporada a sequedad, produce la llamada "Pearl ash" o soda bruta de cenizas, muy impura, cuyo analisis dió la siguiente composición:

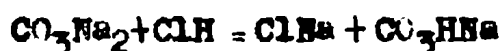
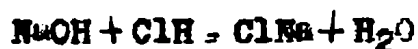
CO_3Na_2 %	ClK %	CHNa %	ClNa %	SO_4K_2 %
42,44	37,1	9,6	5,6	5,2

De estos ensayos dedujo el Doctor Zappi que el único "Jume" que conviene utilizar para la extracción del carbonato de sodio es el jume negro.-

BREVE RESENA DE LOS METODOS CUANTITATIVOSEMPLADOS EN LOS ANALISIS DE LAS CENIZAS. (5) (6)Carbonatos é hidroxidosMétodo de Warden.-

Se añade fenolftaleína a la solución fría y se agrega el ácido a la vez que se agita suavemente con una varilla de vidrio.-

La descoloración se produce cuando han sido neutralizados todo el hidróxido y la mitad del carbonato.-



Se añade naranjado de metilo a la solución incolora y se continúa valorando hasta obtener color rojo pardo con lo cual se determina la cantidad de ácido necesaria para neutralizar la segunda mitad del carbonato.-

Si designamos por T la cantidad de ácido empleada para descolorar una solución de carbonato é hidróxido sódico con fenolftaleína y por t la cantidad de ácido requerida para obtener el color rojo pardo después de añadir naranja de metilo corresponderán: 2 t cc. del ácido al carbonato y (T-t) cc. al hidróxido.-

En lugar del naranjado de metilo se puede usar como indicador el verde de bromo cresol, cuyo viraje de azul a amarillo es bien neto.-

ClorurosMétodo de Mohr.

Se toman 100 ml. de solución y se le agrega 1 ml. de CrO_4K_2 al 10 %.- Esto se titula con NO_3Ag N/10.-

Sulfatos

Se ponen a ebullición 100 ml. de solución.- Se acidula con ClH concentrado y se le agrega Cl_2Ba al 10 %, 10 ó 20 cc.-

Se calienta a fuego lento durante una ó dos horas.- Se filtra con papel fino y se calcina en crisol inclinado pues se puede reducir a SBa .-

Fosfatos

A la solución ligeramente ácida, se añade gota a gota mixtura magnesiana (una gota cada dos segundos) con agitación constante (en frío) 10 ml. de reactivo cada 0,1 gr. de P_2O_5 .-

Terminada la precipitación se suspende la agitación y se deja estar 10 minutos.-

Se añade luego NH_4OH hasta un cuarto del volumen de la solución (25 ml. para 100 ml. de solución).-

La solución se agita durante el agregado de NH_4OH y se deja reposar dos horas.-

Se filtra a través de papel de filtro y se lava con amoníaco diluído 1: 4 .-

El precipitado se pasa a un crisol de porcelana, se añade algunas gotas de solución de NO_3NH_4 y se calcina despacio al principio y luego fuertemente hasta 1100 ° C.-

Se pesa como pirofosfato.-

Potasio

A la solución neutra o ligeramente ácida, añádase el doble ó más de ClO_4H al 60 % de la requerida para convertir todas las ba-

ses en perclorato y evapórese a B.M. agitando hasta consistencia siruposa.- Añádase una pequeña cantidad de agua caliente y continúese evaporando con agitación constante hasta que todo el ClH se haya eliminado y aparezcan humos pesados de perclórico.-

Cuidese de una excesiva pérdida de ácido perclórico.-

Mézclase la masa enfriada cuidadosamente con 20 ml. de alcohol etílico al 97 % al que se le ha añadido 0,2 % de ClO_4H , pero teniendo cuidado de no romper los cristales de ClO_4K porque sino pasaría a través del filtro.-

Déjese decantar la mezcla y pásese el alcohol a través de un orisol filtrante.-

Repítase el lavado una vez más por decantación y luego caliéntese para eliminar el alcohol.-

Disuélvase el residuo en agua caliente.-

Añádase más ó menos 0,5 grs. de ClO_4H y evapórese de nuevo hasta que se eliminen humos de perclórico.-

Lávese el residuo una vez por decantación y luego varias veces en el filtro.-

Elimínense los líquidos residuales de lavado, lavando con alcohol puro al 97 %.-

Séquese en estufa a 110 - 130° C.- Finalmente caliéntese durante 15 minutos en mufla a 350° C. (temperatura requerida para deshidratar el ClO_4K que cristalizó de la solución acuosa.-

Enfriese en desecador y pésese como ClO_4K .-

Sodio

El método del acetato de uranilo y zinc es aplicable a la deter-

minación de pequeña cantidad de sodio en presencia de moderada cantidad de $K, NH_4OH, Cu, Mg,$ y Ba preferentemente como cloruros.-

Interfieren fosfatos y silicatos, oxalatos y tartratos.-

El sodio se precipita como $Na Zn (UO_2)_3 (C_2H_3O_2)_9 \cdot 6 H_2O$.-

Si la solución contiene más de 20 mgr. de $ClNa$ ó más de 50mgr. de ClK dilúyase a un volumen determinado en matraz aforado y tómese una porción que no tenga más de esas cantidades.-

Colóquese la solución neutra así obtenida en un pequeño vaso de precipitados.-

Evapórese a un volumen de 1 ml. ó lo menos posible sin separación de sales.-

Añádase a la solución concentrada por lo menos 10 ml. de acetato de uranilo y zinc por cada ml. de la solución concentrada y agítese cuidadosamente.-

Sumérjase parcialmente el vaso en B.M. a 20° C. (más ó menos) y agítese ocasionalmente durante 30 a 45 minutos.-

Filtrese a través de crisol de porcelana filtrante pesado, usando succión débil.- Pásese toda la solución a través del filtro y succiónese hasta secar.-

Lávese el precipitado 5 a 10 veces sucesivamente con porciones de 2 ml. de reactivo, secando el filtro antes de cada aplicación del reactivo, luego lávese el precipitado 5 veces con porciones de 2 ml. de etanol al 95 % saturado con acetato de uranilo y zinc a 20° C.- Finalmente lávese cuidadosamente con éter para eliminar el alcohol y hágase pasar aire seco para eliminar el éter.-

Límpiese el crisol con un trapo húmedo y luego seco.-

Pésese como $C_2H_3C_2Na, (C_2H_3O_2)_2Zn, 3 UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 6 H_2O$.-

ANÁLISIS DE CENIZAS DE "JUMES"

Al efectuar el análisis de las cenizas conviene primeramente homogeneizar bien la muestra, siendo necesario para ello, pulverizar la muestra, luego tamizarla y finalmente someterla a un cuarteo.-

En todos estos análisis los porcentos de aniones y cationes corresponden a las sales solubles.-

Muestra Nº 1

Ceniza compuesta de 25 Kgs. de hojas de "jume" y ramas verdes, más 2 Kgs. de "jume" seco.-

Origen: Provincia de Santiago del Estero.-

Humedad	Insoluble	Carbonatos	Cloruros
9,1	21,8	23,8	12,2

Sulfatos	Fosfatos	Sodio	Potasio
2,3	1,0	24,1	8,8

Muestra Nº 2

Ceniza compuesta de 25 Kgs. de troncos verdes de "jume".e

Origen: Provincia de Santiago del Estero.-

Humedad	Insoluble	Carbonatos	Cloruros
19,5	50,6	11,5	7,8

Sulfatos	Fosfatos	Sodio	Potasio
2,0	—	—	—

Muestra Nº 3

Ceniza compuesta de 21 Egs. de "jume" mojado, más "jume" seco, más leña de quebracho.-

Origen: Provincia de Santiago del Estero.-

Humedad	Insoluble	Carbonatos	Cloruros
10,0	26,4	22,2	11,3

Sulfatos	Fosfatos	Sodio	Potasio
4,3	0,8	23,7	4,8

Muestra Nº 4

Origen: Gobernación del Chubut

Humedad	Insoluble	Carbonatos	Cloruros
9,1	33,7	15,1	12,8

Sulfatos	Fosfatos	Sodio	Potasio
3,5	1,0	20,4	6,0

Muestra Nº 5

Origen: Provincia de Santiago del Estero.-

Humedad	Insoluble	Carbonatos	Cloruros
9,45	26,2	23,66	9,7

Sulfatos	Fosfatos	Sodio	Potasio
2,28	0,9	22,8	7,6

Muestra Nº 6

Origen: Provincia de Santiago del Estero.-

Cedida por el Doctor Hernandez de campos de Atamisqui.-

Humedad	Insoluble	Carbonatos	Cloruros
3,9	28,7	22,0	19,0

Sulfatos	Fosfatos	Sodio	Potasio
2,37	0,9	22,3	3,9

Muestra Nº 7

Origen: Provincia de Santiago del Estero.-

Cedida por el Doctor Hernandez de campos de Pirun.-

Humedad	Insoluble	Carbonatos	Cloruros
9,3	27,2	14,9	15,3

Sulfatos	Fosfatos	Sodio	Potasio
2,5	1,0	24,5	8,5

Todos estos datos han sido expresados en aniones y cationes, y corresponden a las sales solubles.-

Muestra Nº 8

Origen: Provincia de Córdoba.-

Humedad	Insoluble	Carbonatos	Cloruros
5,1	29,8	22,4	13,3

Sulfatos	Fosfatos	Sodio	Potasio
3,1	0,83	21,5	6,8

SEPARACION POR CRISTALIZACION DEL CO_3Na_2 (1)Sistema $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La existencia de tres hidratos, como fases sólidas estables, del sistema $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se ha establecido con exactitud.-

La siguiente tabla muestra la solubilidad del CO_3Na_2 a diferentes temperaturas.-

Temperatura	Gramos sal anhidra. x 100 grs. de H_2O	
08	6,97	} $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$
10	12,06	
15	16,20	
20	21,71	
25	28,50	
30	37,24	} $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
34	48,57	
35	49,76	
36,6	49,84	} $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$
38	49,89	
42	49,11	
44	48,59	
50	47,5	
52	47,40	
60	46,39	
70	45,76	
80,5	45,17	
88,4	45,18	
104,75	45,12	

$\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$: Es la soda comercial.- Este hidrato cristaliza fácilmente por enfriamiento o por evaporación de una solución saturada.-

Lo mejor es enfriar una solución saturada alrededor de 35° .-

Los cristales son eflorescentes.- En el aire a la temperatura ordinaria se transforman en carbonato hidratado ($\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).-

En una corriente de aire seco alrededor de 98° o en estufa se obtiene la sal anhidra.-

$\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$: Existe en dos variedades cristalográficas.- Constituye la fase sólida estable entre $35^\circ,27$ y $32^\circ,017$.-

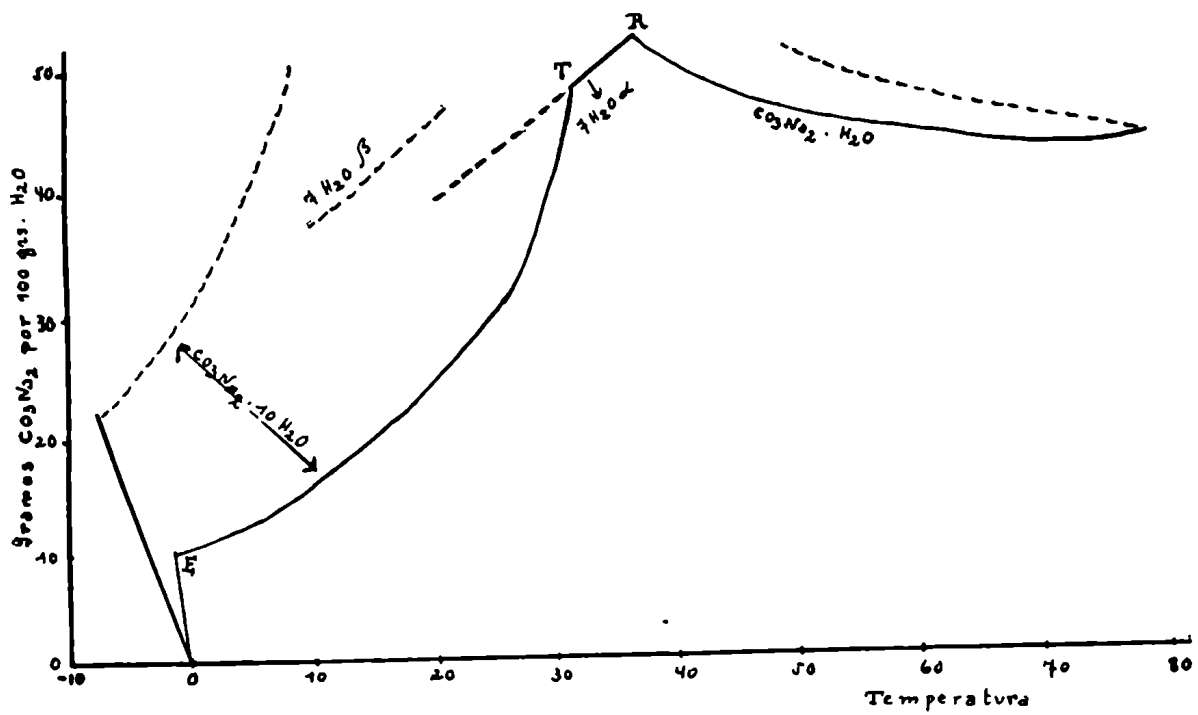
$\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$: Constituye la fase sólida estable en presencia de soluciones, entre $35^\circ,27$ y 107° .-

El gráfico N° 1 muestra la variación de la solubilidad del sistema $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con la temperatura.-

El punto E es el punto Eutéctico; hielo más $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; temperatura - $2^\circ,05$; 5,71 grs. de CO_3Na_2 para 100 grs. de agua.-

El punto T es punto de Transición: $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ más $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; temperatura $32^\circ,017$; 46,06 grs. de CO_3Na_2 para 100 grs. de agua.-

El punto R es punto de Transición: $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ más $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; temperatura $35^\circ,37 - 35^\circ,27$.-



Nº 1

VARIACION DE LA SOLUBILIDAD DEL $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

CON LA TEMPERATURA

OBTEENCION DE $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$

Parte experimental.-

El objeto de la separación por cristalización del CO_3Na_2 es el de obtener una sal relativamente pura (es decir libre de cloruros y sulfatos que son su mayor impureza) , pero con un rendimiento que compense el costo de la operación.-

El método consiste en lo siguiente: se trata una determinada cantidad de cenizas de "jume" , con agua y se pone a ebullición.-

Conviene efectuar varias extracciones con H_2O con el fin de solubilizar la mayor cantidad posible de sales contenidas en la ceniza.-

Se filtra al vacío y luego de varios lavados, se concentran las aguas madres y las de lavado.-

Se concentra hasta que cristalice, y esta cristalización como se efectúa en caliente, es decir a una temperatura mayor de 35° , dará carbonato de sodio con una molécula de agua.-

La solución concentrada se filtra y en la parte sólida se determina la riqueza en carbonatos y cloruros.-

Se hacen varios ensayos a diferentes concentraciones con el fin de estudiar no solamente la pureza de la sal, sino también el rendimiento del producto obtenido.-

Se detallan a continuación los ensayos realizados: Se trataron 100 grs. de ceniza con aproximadamente 500 cc de H_2O . Esta muestra contenía una riqueza en CO_3Na_2 de 41,8% y de ClNa de 16%.-

Se calentó a ebullición durante 20 minutos aproximadamente y luego se filtró al vacío, se concentró la parte filtrada, y con ésta concentración filtrando se separaron 2 porciones: una parte

sólida (A) y una parte líquida (B).-

La parte sólida (A) se la dejó secar al aire y luego pesada dió 5.993 gra.-

Se determinó la riqueza en CO_3Na_2 que fué de 74,3% -ó sea- 86,9% de $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.-

Esta porción sólida se reocrystalizó en H_2O dando en la parte insoluble 5 gra. con una riqueza en CO_3Na_2 de 97,3%.-

La parte líquida B) se concentró y se obtuvo una nueva porción sólida, que secada al aire dió 50 gra. que titulado dió una riqueza de 43 % de CO_3Na_2 .-

Por otra parte se efectuaron ensayos a diferentes concentraciones, resumiendo en el siguiente cuadro las proporciones en CO_3Na_2 de las fracciones obtenidas y los rendimientos trabajando siempre con la misma ceniza.-

Cantidad separada	% en CO_3Na_2	% en ClNa	% en CO_3Na_2 separado respecto de las cenizas
5.993	74,3	9,2	4,34
23.335	67,89	9,8	15,84
34.016	63,79	11,2	21,69
50.118	54,3	14,3	27,27

Se efectuaron también ensayos sobre una ceniza cuya riqueza en CO_3Na_2 era de 39 % y de ClNa 18,5%.-

Los resultados fueron los siguientes:

Cantidad separada	% en CO_3Na_2	% en ClNa	% en CO_3Na_2 separado respecto de las cenizas
15	73,1	---	10,9
34,7	69,2	10,7	21,8

41		62		--		25,4
50		58		16		29

La porción sólida que dió 34,7 grs. y con una riqueza en CO_3Na_2 de 69,2 % (80,7 como $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), se recrystalizó dando 34 grs. con una riqueza en CO_3Na_2 de 88,5 %.-

Como conclusión de estos ensayos se llega al resultado que " si bien el rendimiento de CO_3Na_2 es mayor cuanto más se concentre la solución, la pureza de la sal obtenida en carbonato de sodio es menor" .-

A su vez la recrystalización muestra que si bien el producto obtenido es muy puro, el rendimiento es muy bajo.-

OBTENCION DE $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (soda cristal)

Parte experimental.-

Para obtener el $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ es necesario que la cristalización de la solución concentrada se efectúe en frío, es decir abajo de 30° , dejando la solución en reposo durante más de 24 horas.

Los ensayos realizados tendieron a obtener la mayor cantidad de carbonato con la menor cantidad posible de agua de extracción.-

Se detallan a continuación los ensayos realizados:

1) 200 gramos de cenizas se tratan con sucesivas porciones de 200-200 y 100 cc, de agua a ebullición, decantando en cada caso y filtrando finalmente al vacío.-

Se obtuvieron así 408 cc. de una solución que fué concentrada hasta que comenzaron a separarse las sales, lo cuál sucedió cuando la solución hervía a 106°C .- Se dejó en reposo unas 24 horas y a temperatura ambiente (unos 15°C .-)

Se filtró al vacío, se dejó secar al aire 24 horas y se obtuvieron así 140 gramos de una sal cuyo análisis dió lo siguiente: Considerando siempre que se encuentran todos como sales de sodio

CO_3Na_2 ----- 35,0 %

Cl Na----- 4,1 %

SO_4Na_2 ----- 2,4 %

Pérdida por calcinación ----- 59,0 %

Considerando que en las cenizas hay un 41,8% de CO_3Na_2 según el análisis, debieron obtenerse 83,6 gramos de CO_3Na_2 por lo que la cantidad obtenida representa un 58% del teórico.-

2) Se repitió el ensayo ahora sobre 2 kilogramos de cenizas en idénticas condiciones; como en el caso anterior se dejó cristali-

zar a unos 18° C. y se separaron luego de 24 horas unos 780 grs. de sal cuyo análisis dió la siguiente composición

CO_3Na_2	_____	36,3 %
Cl Na	_____	3,1 %
SO_4Na_2	_____	1,8 %
Pérdida por calcinación	_____	59,8 %

Rendimiento en CO_3Na_2 respecto del teórico 33,8%.-

Las aguas madres se concentraron nuevamente hasta que comenzaron a separarse sales, se dejaron 24 horas y filtrando al vacío y secando al aire se separaron 570 grs. de una sal de la siguiente composición.-

CO_3Na_2	_____	35,5 %
ClNa	_____	14,5 %
Pérdida por calcinación	_____	50,6 %

3) Otra porción de 200 gramos, se trató con 3 veces 200 de agua y una vez con 100 cc., completando así 700 cc, se concentró hasta P.E. 106° C.-

Peso de la sal obtenida: 134 gramos.-

Análisis:	CO_3Na_2	_____	34,8 %
	ClNa	_____	4,1 %
	SO_4Na_2	_____	2,1 %

Las aguas madres se concentraron hasta P.E. 109° C. se dejó enfriar y se separaron así 41 gramos de sales cuyo análisis dió:

CO_3Na_2	_____	29 %
ClNa	_____	13,6 %

4) Otro ensayo se efectuó sobre 100 gramos tratando directamente

con 250 cc. de agua a ebullición en lugar de hacerlo en distintas porciones, se obtuvieron 69 gramos de sal cuyo análisis dió:

CO_3Na_2	_____	35	%
ClNa	_____	5,7	%
Pérdida por calcinación	_____	57,5	%

El rendimiento de la operación es casi idéntico al obtenido tratando las cenizas por sucesivas porciones de agua.-

5) Se efectuó un ensayo con 400 gramos de cenizas tratando con 1000 cc. de agua en porciones de 850 cc. y 150 cc. sucesivamente.-

Se filtró al vacío, se concentró hasta P.E. 106º C. y se midió el volumen de solución siendo de 445cc.-

Se dejó en reposo 24 horas a temperatura ambiente y se obtuvo 283 gramos de sal cuyo análisis dió:

CO_3Na_2	_____	34,6	%
ClNa	_____	3,75	%
SO_4Na_2	_____	2,35	%
Pérdida por calcinación	_____	60,33	%

Esta sal fué recristalizada tratándola con 100 cc. de agua a ebullición, y luego en las mismas condiciones anteriores, después de 24 horas en reposo y a temperatura ambiente, cristalizó, dando 227 gramos de una sal cuyo análisis fué el siguiente:

CO_3Na_2	_____	35,8	%
ClNa	_____	1,5	%
Pérdida por calcinación	_____	61,3	%

El rendimiento de sales de ésta operación representa respecto del teórico un 48,5 %.-

Como conclusión de todos estos ensayos se desprende como más conveniente la extracción de las sales solubles de una sola vez con 250cc. de agua a ebullición cada 100 gramos de cenizas, dado que en el rendimiento no se aprecia ventaja al hacer la extracción con varias porciones de agua hasta completar ése volumen.-

El rendimiento- 58% del teórico- y la pureza del carbonato obtenido son promisorios.-

A su vez la recristalización muestra que si bien el producto obtenido es muy puro el rendimiento es muy bajo, lo que no es recomendable industrialmente.-

Comparación entre la obtención del $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ y del $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Haciendo un paralelo entre estas dos obtenciones se llega a la conclusión que industrialmente es más recomendable el método de obtención del $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.-

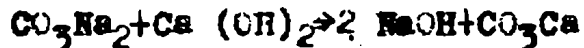
Las ventajas de éste método son: mejor calidad del producto obtenido en cuanto a pureza de la sal, más alto rendimiento en la operación y un menor gasto de combustible pues la cristalización se efectúa a temperatura ambiente.-

CAUSTIFICACION (8)

La soda cáustica es un importante producto que se puede obtener a partir del carbonato de sodio.-

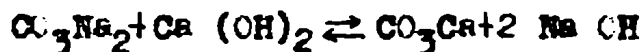
En muchas industrias importantes, tales como la del jabón, papel, algodón mercerizado, el proceso de la viscosa para la seda artificial, explosivos, etc. el álcali es empleado bajo la forma de soda cáustica y no como carbonato.- La industria del rayón es ahora una de las principales consumidoras de soda cáustica.-

El método de caustificación es bien conocido.-



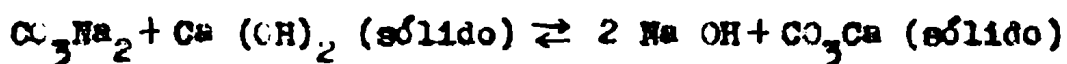
La reacción está afectada por la baja solubilidad de los iones Ca^{++} y CO_3^{--} debido al carbonato de calcio sólido que existe en la solución como el CO_3Na_2 y OHNa ambos son muy solubles, la reacción depende de la relativa solubilidad del CO_3Ca y el $(\text{OH})_2 \text{Ca}$ en la solución.-

Mientras la reacción avanza, el OHNa aumenta.- Este aumento, por el efecto de ión común decrece grandemente la solubilidad del $(\text{OH})_2 \text{Ca}$ hasta que finalmente cuando se ha alcanzado el equilibrio, éste no es más soluble que el CO_3Ca .-



De este modo la conversión de CO_3Na_2 a Na OH no puede llegar a ser completa.- En consecuencia al fin de la reacción, en la solución resultante ni el $(\text{OH})_2 \text{Ca}$ ni el $\text{CO}_3 \text{Ca}$ pueden continuar en la solución por un largo tiempo.-

Luego en la reacción de caustificación el equilibrio se reduce, al equilibrio entre CO_3Na_2 y OHNa en la lejía resultante.-



Por lo tanto

$$K = \frac{(2 \text{Na}^+)^2 (2\text{OH}^-)^2}{(2 \text{Na}^+)^2 (\text{CO}_3^{2-})} = \frac{(2 \text{OH}^-)^2}{(\text{CO}_3^{2-})}$$

Esta constante de equilibrio K es significativa.-

Para alcanzar una alta conversión (se alcanza la más alta concentración en OH⁻ cuando se tiene la más baja concentración en CO₃⁼) el valor de K debe ser lo más alto posible.-

En la lejía resultante, dado que las concentraciones de (OH)₂ Ca y CO₃Ca son pequeñas, debemos atribuir una ionización completa.-

Así la solubilidad del Ca (OH)₂ (K₁) debe ser (Ca⁺⁺) . (2 OH⁻)² = 4 (OH⁻)³ y la del CO₃Ca (K₂) debe ser (Ca⁺⁺) . (CO₃⁼) . (CO₃⁼)²

Por lo tanto:

$$K = \frac{(2 \text{OH}^-)^2}{(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{\sqrt[3]{(4K_1)^2}}{\sqrt{K_2}} = 1,52 \left(\frac{K_1^{\frac{2}{3}}}{K_2^{\frac{1}{2}}} \right)$$

Luego K es una función de la solubilidad del (OH)₂ Ca y del CO₃Ca.-

Por la expresión matemática sabemos que disminuyendo la constante K₂ y aumentando la constante K₁ debe aumentar K.-

En otras palabras, el más soluble hidroxido alcalino y el menos soluble, su carbonato, debe ser el agente de caustificación más conveniente.-

Este es el principio general que fija el agente de caustificación para la transformación de CO₃Na₂ a OHNa o de CO₃K₂ a OHK.-

De la expresión $K = \frac{(2 \text{OH}^-)^2}{(\text{CO}_3^{2-})}$ donde K es constante a una determinada temperatura, si dividimos ambos miembros por (CO₃⁼) y extraemos la raíz cuadrada obtenemos

$$\frac{(2 \text{OH}^-)}{(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K'}{\sqrt{\text{CO}_3^{2-}}}$$

donde K^1 es la raíz cuadrada de K . - Examinando esta expresión matemática del equilibrio se ve que cuanto más diluida sea la solución de soda (por ejemplo, disminuyendo la concentración de $\text{CO}_3^{=}$) el porcentaje de conversión aumenta. (por ejemplo la razón $\frac{\text{OH}^-}{\text{CO}_3^{=}}$ aumenta como $\sqrt{\text{CO}_3^{=}}$ disminuye)

Con solución de soda al 10 % como ejemplo la conversión teórica es 97 %, pero en planta de operación usando una solución de peso específico 1,13 conteniendo $12\frac{1}{2}$ % de CO_3Na_2 , la razón de conversión no está arriba de 92 a 93 %.-

En la práctica esta conversión no es superior al 90 %.- También diluyendo mucho la solución se requiere un excesivo importe de combustible para la concentración por lo tanto un estudio sobre esto debe observar una relación entre el grado de conversión obtenible y el costo de combustible para la concentración de la lejía cáustica.

El gráfico Nº 2 muestra la curva de conversión teórica, dando el porcentaje de conversión para diferentes concentraciones de solución de soda usando cal apagada en la caustificación.-

Además en las dos pares de reacciones recíprocas $\text{CO}_3\text{Na}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{CO}_3\text{Ca} - 2 \text{NaOH}$ hay cuatro componentes cualquiera de los tres (de los cuatro componentes arriba mencionados) con agua forman el 4º componente.-

Hay por lo tanto 2 grados de libertad (temperatura y presión).-

A una determinada temperatura y bajo una determinada presión total, hay en conjunto solo 4 fases - 2 fases sólidas, una solución y una fase vapor.- Normalmente el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el CO_3Ca son las dos fases sólidas en cuestión pero debe prevenirse de la formación de una doble sal en lugar de una simple de cualquiera de las dos fases

sólidas.-

Tal una sal doble como la Pirsonnite ($\text{CO}_3\text{Na}_2, \text{CO}_3\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ó la Gaylussite ($\text{CO}_3\text{Na}_2, \text{CO}_3\text{Ca} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), que se encuentran en el barro de las soluciones más concentradas de soda especialmente a baja temperatura.-

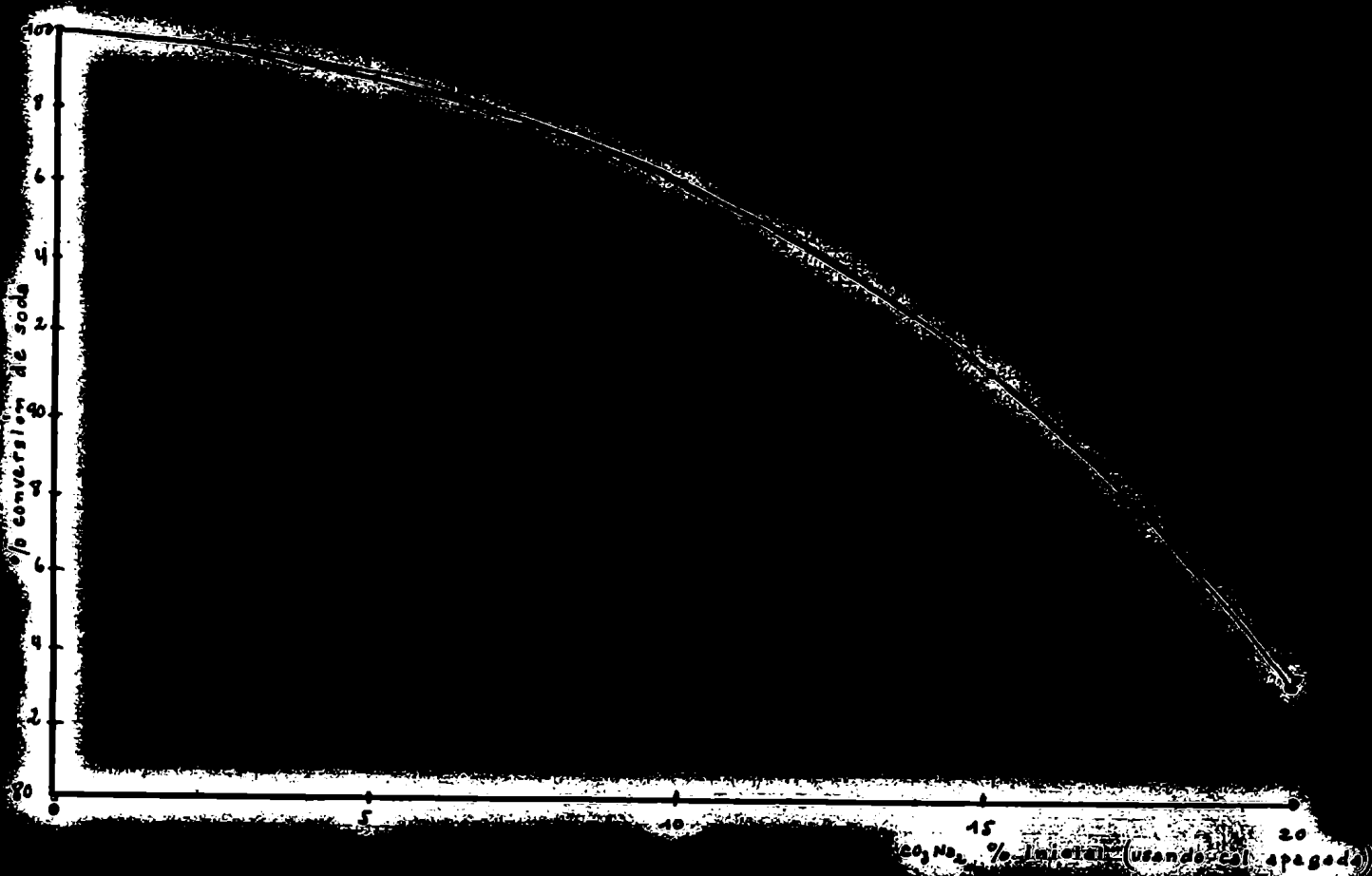
Esto debe conducir también a la mayor pérdida de soda cuando se emplea una gran concentración de la misma.-

No está demás señalar aquí, que la temperatura no tiene influencia en el grado de conversión de cualquiera gran extensión.-

Esto significa que el coeficiente de temperatura en la ecuación de Van't Hoff's del equilibrio químico

$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}$ es pequeño (por ejemplo - Q, el calor de caustificación es pequeño).- En la práctica, como la temperatura es suficientemente alta para llevar la reacción rápidamente, la temperatura de caustificación es por lo tanto inmaterial.-

Esto no sucede si se emplea otro agente de caustificación que no sea la cal.- Por ejemplo si se usa el óxido de estroncio en lugar de la cal, el calor de caustificación es positivo y grande, y una alta temperatura produce una baja conversión.-



Nº 2

EQUILIBRIO DE GAUSTIFICACION

CAUSTIFICACION**Parte experimental.-**

El proceso de caustificación comprende cuatro etapas:

- 1ra. Disolución de las sales de las cenizas.-
- 2da. Caustificación propiamente dicha del CO_3Na_2 .-
- 3ra. Concentración ó evaporización de la solución.-
- 4ta. Solidificación de la soda cáustica.-

Disolución

Se han utilizado para los diversos ensayos cenizas, cuya riqueza en sales es la siguiente:

CO_3Na_2	-----	41,8 %
CLNa	-----	16 %

Se ha ensayado la concentración inicial de carbonato de sodio que resulte más apropiada, basándose en el gráfico N° 2 .-

Las concentraciones ensayadas han sido de un 8 %, 10% y 16%.-

Según el gráfico cuanto más diluída sea la solución inicial, mayor será el rendimiento, pero industrialmente debe elegirse una concentración apropiada por el hecho de no trabajar con soluciones muy diluídas que perjudican económicamente, especialmente en la región de Santiago del Estero cuyo inconveniente principal es la falta de agua.-

Se han ensayado también las diferentes temperaturas para obtener el máximo de disolución del CO_3Na_2 .-

La máxima solubilidad del CO_3Na_2 se logra a 40° C, calentando aproximadamente durante una hora con agitación constante, pero en regiones de alta temperatura como las provincias nortenas, quizás pueda obtenerse la disolución completa sin calentamiento, pero con

agitamiento continuo.-

Determinando la riqueza en carbonatos en la lejía resultante se obtiene un resultado que confirma la completa disolución.-

La decantación completa se realiza al cabo de una hora aproximadamente.-

Decantada la ceniza se procede a la filtración al vacío ó también a la separación por decantación.-

Caustificación

La caustificación puede efectuarse directamente sobre la solución de cenizas sin separar el insoluble; esto se hace en el caso que se se aproveche el CC_3Ca formado; de lo contrario se hace la caustificación sobre el líquido filtrado ó decantado y el CC_3Ca luego de purificado puede ser empleado para diversos fines (fabricación de gluconato por ejemplo).-

El líquido retirado se lo calienta a una temperatura de 85 a 90° C aproximadamente.-

Recién después de alcanzada esta temperatura es que se procede al agregado de cal.-

La cantidad de cal a agregar es la que corresponde según la ecuación estequiométrica, pero teniendo en cuenta que la cal agregada tiene aproximadamente un 90% de CCa.-

Aemás se agrega un 15% más del teórico, habiéndose encontrado que ésta es la mejor proporción después de diversos ensayos.-

También por ensayos anteriores se ha encontrado que es preferible el uso de cal viva en vez de lechada de cal debido a la rapidéz con que así se realiza la caustificación y como la reacción es exotérmica se ahorra combustible.-

Además se evita una gran dilución y por lo tanto mayor gasto en el calentamiento y luego la evaporización.-

Sube inmediatamente la temperatura a unos 104º C. habiéndose encontrado que ésta es la temperatura más adecuada, y se lo mantiene así durante una hora con agitación constante al cabo de la cual se lo deja decantar; la decantación se produce al cabo de media hora.-

Esta solución se la filtra al vacío ó también se separa el CC_3Ca por decantación.-

Concentración por evaporización

Este líquido se lo calienta a una temperatura de 115º C.-

Durante éste calentamiento comienzan a formarse costras que analizadas resultaron ser de ClNa ; superficialmente se formó también una película de carbonato que al parecer preserva al resto del líquido de una carbonatación más intensa debida al CC_2 atmosférico.-

Esta temperatura de 115º C. comenzó a hacerse superior y al llegar a la temperatura de 136º C. se cesó el calentamiento.-

Se filtró el líquido con el fin de separar el ClNa .-

Esta etapa suele ser la final de la cuantificación pues es en ésta forma como la soda cáustica es empleada en la industria con una concentración de 50% aproximadamente; pero para la mayor comodidad de transporte puede ser solidificada esta solución.-

Solidificación de la soda cáustica

Esta solución fué sometida a continuación a la solidificación.-

Fuó efectuada en un recipiente de hierro fundido que es el material utilizado en la industria.-

Se formó una gran cantidad de espuma debido al agua que contenía.-

Esta espuma fué disminuyendo con el aumento de concentración.-

Se empezó a notar una coloración verdosa debida al manganeso de la fundición de hierro.-

En esta etapa no se pudo observar la temperatura.-

Se le agregó flor de azufre con el fin de precipitar el manganeso al formar un sulfuro; el hierro transformado en ferrito y luego en hidroxido férrico también precipitó .-

Se formaron dos capas, en la superior la soda cáustica y en la inferior los precipitados.-

Se volcó la soda en otro crisol de hierro y enseguida se solidificó.-

El producto obtenido presenta a pesar del tratamiento anterior un color terroso debido principalmente a impurezas de hierro, manganeso y azufre.-

ENSAYOS DE CAUSTIFICACION

1) Caustificación directa de las cenizas con lechada de cal.-

Se suspendieron 2 Hgs. de cenizas en 8 litros de agua (lo que representa una solución aproximadamente al 10% en CO_3Na_2).--

La composición de las cenizas empleadas fué de:

CO_3Na_2	_____	41,8%
ClNa	_____	16 %

Se calentó la suspensión acuosa a 70- 80° C y se añadieron 1160 grs, de lechada de cal (que corresponde a un 20% más del teórico); se calentó durante 105' a unos 80°, con agitación constante.--

Al cabo de ese tiempo la titulación de la solución reveló la presencia de gran cantidad de CO_3Na_2 no transformado.--

Suponiendo que no fuera suficiente la temperatura adoptada, se llevó el líquido a ebullición durante media hora, pero al titularlo nuevamente se encontró en la solución:

CO_3Na_2	_____	4,7 %
OHNa	_____	8,4 %

Se añadió entonces más lechada de cal hasta completar un 50% más del teórico, y luego de calentar una hora a ebullición, se obtuvo una buena caustificación ya que la solución tenía la siguiente composición:

OHNa	_____	8,44 %
CO_3Na_2	_____	0,67 %

El rendimiento de caustificación ó sea el porciento de CO_3Na_2 transformado fué de 94,34%.--

Se procedió a filtrar al vacío y el líquido obtenido se concentró hasta que empezaron a precipitar sales, lo cual ocurrió cuando el punto de ebullición alcanzó a 116° C., siendo la densidad a 18° C. 1,380.-

El análisis dió la siguiente composición:

OHNa	34,6%	en volumen	25%	en peso
CO ₃ Na ₂	4,99%	" "	3,6	" "
ClNa	8,1 %	" "	5,9	" "

De acuerdo a estos datos la transformación de carbonato a hidróxido fué del 90% y el rendimiento en OHNa de 356 gramos, representa el 57% del teórico.-

No se ha tenido en cuenta en esta cifra el OHNa retenido en la torta ni en el precipitado de sales eliminadas por filtración.-

En una operación en serie éste OHNa puede recuperarse, suspendiendo las cenizas a caustificar, en los líquidos de lavado de las tortas.-

La solución al 25% de CHNa, se siguió concentrando con el objeto de estudiar la variación de la densidad y el punto de ebullición con la concentración.-

Volumen de la solución en cc.	P.E.	Densidad a 18° C.	OHNa en peso	OHNa% en peso según tablas(x)	ClNa % en peso	CO ₃ Na ₂ % en peso	Rendimiento en NaOH
1030	116	1.380	25	23	5,9	3,6	57
565	130	1.475	40	39	2,1	vestig.	54
410	144	1.564	47	50	0,3	"	49,8

(x) Se refiere a soluciones que contienen únicamente OH⁻, Cl⁻ y SO₄Na₂

Los anotados corresponden a los puntos de ebullición observados.-

De los datos de esta tabla se desprende que los puntos de ebullición observados no corresponden a las respectivas concentracio-

nes determinadas, lo cual es lógico por la presencia además de sales de K.-

2) Caustificación directa de las cenizas con cal viva.-

Sobre 200 grs. de cenizas del mismo origen suspendidas en 800 cc. de agua se ensayó la caustificación agregando a la solución hirviente 70 grs, de cal viva (50% más del teórico requerido).-

Insgo de 30 minutos de calentar a ebullición (104º C.) se filtró la solución al vacío; el análisis dió los siguientes resultados:

OHNa	_____	5,26 %
CO_3Na_2	_____	0,7 %

El rendimiento de caustificación es de 91%.-

Siendo el volumen de la solución de 1 litro aproximadamente, la cantidad de OHNa en la misma es de 52,6 gramos, lo que representa un 85% del teórico.-

Se concentró la solución hasta 116º C. se filtró al vacío para eliminar las sales precipitadas (la densidad del líquido a 18º C. fué de 1.355).-

Se siguió concentrando hasta punto de ebullición 140º C; el volumen de la solución resultó de 55 cc. con una densidad de 1,510.-

El análisis dió:

OHNa	_____	66,8 % en volumen	_____	44,2 % en peso
CO_3Na_2	_____	_____	_____	_____
ClNa	_____	2,5 % en volumen	_____	1,6 % en peso

El rendimiento de OHNa sobre el teórico obtenido fué de 59,8%.-

De acuerdo al punto de ebullición de la solución, el contenido en OHNa según tablas debiera ser de 48%.-

DESCRIPCION DEL PROCESO DE ELABORACION DE SODA CAUSTICA A PARTIR
DEL JUME E INSTALACION DE UNA PLANTA PARA ELABORAR 1.000 Kgs. DIARIOS

El proceso que a continuación se describirá, tiene por objeto la obtención de soda cáustica de una concentración de 50%.-

Consta este procedimiento de dos etapas: 1ra. Caustificación del carbonato de sodio, proveniente de la ceniza de jume.-

2a.- Concentración de la solución mencionada.-

1ra. Etapa: Caustificación de las cenizas

En primer término se prepara una solución de carbonato de sodio de una concentración aproximada al 10%.- Para ello se disuelve en un tanque de hierro provisto de agitador mecánico una cantidad determinada de ceniza en agua de lavado proveniente del 2º filtro prensa y también con agua directa, una vez preparada la solución mencionada de allí se bombea alimentando a un filtro prensa.- La solución de las sales de las cenizas se mandan mediante bombeo a un tanque agitador donde se agrega cal viva.- El empleo de cal viva tiene por objeto evitar gran dilución y por lo tanto mayor gasto en el calentamiento y luego en la concentración.- También se puede agregar el hidróxido de calcio seco en forma de lechada.- Esta operación de caustificación se realiza a una temperatura de 85 a 90º C y se agita alrededor de dos horas.- Los productos de la reacción se envían del tanque caustificador a un espesador donde se deposita el carbonato de calcio y decanta la solución de soda cáustica al 10% aproximadamente.-

El problema que se presenta aquí es la separación del hidróxido que embebe el carbonato de calcio precipitado.- Para ello una vez

separada la solución de hidróxido de sodio, se lava el depósito con agua, se deja reposar el barro y se obtiene de esa manera una solución diluída de hidroxido de sodio que puede concentrarse.-

Decantada y separada esa solución se vuelve a lavar el barro depositado y el agua obtenida, con OHNa se utiliza para la primer operación.-

Es de hacer notar que en el segundo lavado que se efectúa en el decentador se envía mediante bombeo a un filtro prensa donde se separa el carbonato de calcio y el agua de lavado.-

2da. Etapa: Concentración de la solución de OHNa

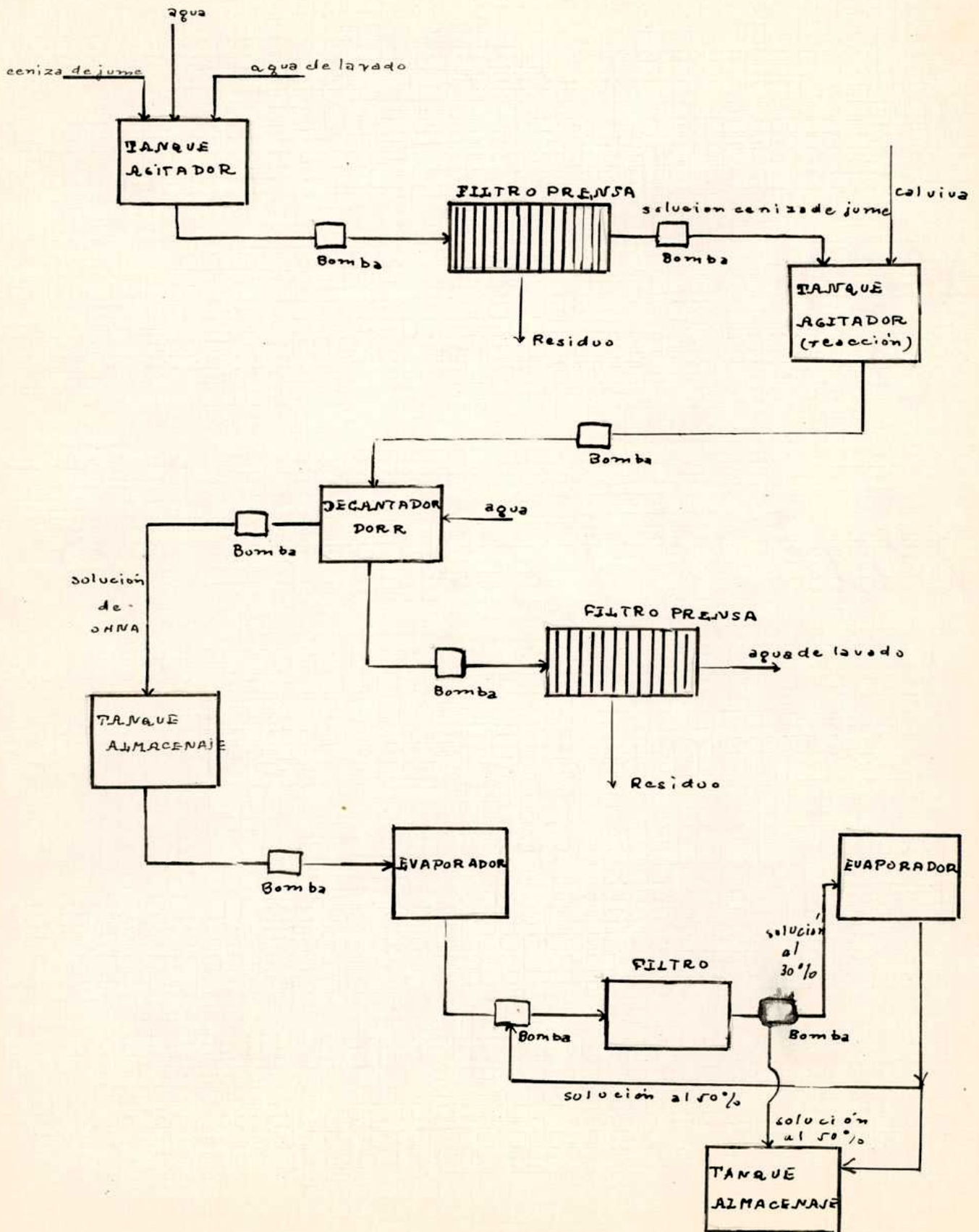
El objeto de esta etapa es la concentración de la solución de OHNa al 10% a una solución con una concentración de alrededor de 50%

Obtenida la solución mencionada (10%) en el espesador es bombeada a un tanque de almacenaje y de allí se envía al evaporador a fuego directo.-

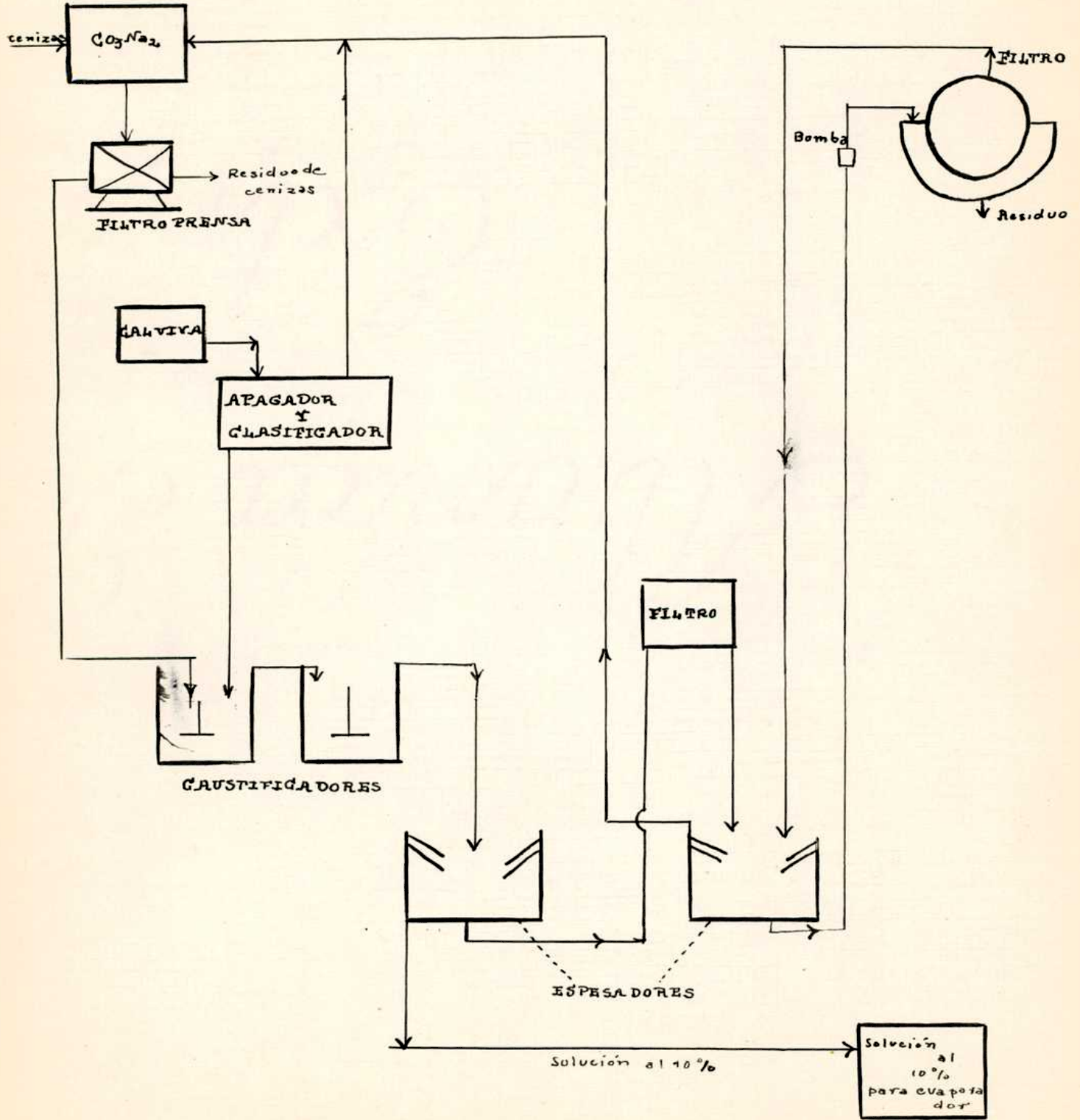
En este evaporador se concentra la solución a una primera etapa al 30%.-

Luego esa solución es bombeada a un filtro y posteriormente a otro evaporador donde se concentra al 50%.-

PLANTA PARA ELABORAR SODA CAUSTICA



CAUSTIFICACION CONTINUA - SISTEMA DORR



DESCRIPCION DE LOS APARATOS NECESARIOS PARA LA INSTALACION DE UNA
PLANTA PARA ELABORAR 1000 Kgrs. DIARIOS DE CHNa.

- 1 tanque agitador para disolución de cenizas.-
- 1 bomba para alimentar el filtro prensa.-
- 1 filtro prensa para residuo de ceniza de jume.-
- 1 bomba para tanque de reacción.-
- 1 tanque agitador para reacción.-
- 1 bomba para decantador.-
- 1 decantador tipo Dorr o similar.-
- 1 bomba alimentación filtro prensa.-
- 1 filtro prensa para carbonato de calcio.-
- 1 bomba para tanques de almacenajes.-
- 2 tanques de almacenajes de la solución a evaporar.-
- 1 bomba para enviar la solución del tanque de almacenaje al evaporador.
- 1 evaporador a fuego directo (preferible al vacío)
- 1 caldera para generar vapor.-
- 1 bomba para el filtro.-
- 1 filtro.-
- 1 bomba para el segundo evaporador.-
- 1 evaporador a fuego directo (preferible al vacío) para solución al 50%
- 1 tanque de almacenaje de la solución de HCl al 50 %.-

Debe agregarse coñerías de unión de todo el sistema, caños de agua, etc. con los diámetros adecuados para cada producto, ya sean barros, soluciones etc.-

Además correspondería contemplar la posibilidad de adquirir los equipos mencionados de modo que pueda transportarse a las diferentes regiones productoras del "jume".-

Se debe tener en cuenta también la posibilidad de que los arbustos de "jume" puedan ser quemados y obtener las energías necesarias reemplazando al combustible en forma parcial.-

CÁLCULO DE COSTO DE MATERIA PRIMA

Se desea producir 300 toneladas de OHNa anuales, considerando elaborables 25 días normales, se deben elaborar diariamente 1000 Kgs. de soda cáustica.-

Como es una operación discontinua y se realizan dos durante el día, significa que por cada ciclo se deben obtener 500 Kgs.-

18.- Cálculo de la cantidad de cal para 1000 Kgs. de CHNa

CO_3Na_2	CaO	H_2O	2OHNa	Ca_3Ca
106	56		80	

80 Kgs. de NaOH requieren 56 Kgs. de OCa

1000 " " " requerirán 700 " " "

Luego se necesitan 700 Kgs. de OCa por tonelada de CHNa.-

Como se deben emplear cales químicas que alcanzan una pureza de 90%, de OCa se requerirá en realidad:

90 Kgs. de OCa están contenidos en 100 Kgs. de cal química

700 " " " estarán " " 777 " " " "

Luego para elaborar 1000 Kgs. de CHNa se requieren 777 Kgs. y para los 300.000 Kgs. de producción anual se requerirán 233 toneladas de cal química.-

29.- Cálculo de la cantidad de cenizas de "jume"

a) Cálculo del CO_3Na_2 puro requerido para 1000 Kgs. de CHNa.-

para obtener 80 Kgs. de CHNa se requieren 106 Kgs. de CO_3Na_2

" " 1000 " " " requerirán 1325 " " "

b) Como la ceniza solo contiene 30% de carbonato la cantidad total requerida será la siguiente:

300 Kgs. de CO_3Na_2 se encuentran en 1000 Kgs. de ceniza
1325 " " " encontrarán " 4416 " " "

Insgo 1000 Kgs. de CHNa requieren 4416 Kgs. de cenizas

e) La cantidad total de ceniza para 300.000 Kgs. de soda cáustica será:

1000 Kgs. de CHNa requieren 4416 Kgs. de ceniza
 300.000 " " " requerirán 1324 " " "

Como se supone que la conversión de carbonato a hidróxido alcanza solo a un 80% se requerirá aproximadamente un 25% más que el calculado teóricamente, o sea 1655 toneladas.-

39.- Consumo de materias primas por día de trabajo (suponiendo 300 días hábiles por año)

Materias primas	Por operación	Por día	Annual
Cenizas "jume"	2758 Kgs.	5516 Kgs.	1655 T.
Calles	388 "	777 "	233 "

42.- Costo de la materia prima (sobre la base de una producción de 300 toneladas de soda cáustica al año)

233 toneladas de cal	a m\$ 50 la Ton.....	11.650
1655 " ceniza de "jume". "	40 " "	66.200
	Total.....	<u>77.850</u>

Para 300.000 Kgs. de soda cáustica se necesitan \$ 77.850 de materia prima.-

El costo de materia prima para elaborar un Kgs. de soda cáustica se calcula en m\$ 0,26.-

ESTIMACION DEL COSTO DE PRODUCCION DE LA SODA CAUSTICA TENIENDO
EN CUENTA LOS RUBROS MAS IMPORTANTES

A. Capital fijo.-

I	Terreno en Santiago del Estero.....m\$	1.000.-
II	Edificio.....m\$	20.000.-
III	Maquinarias y equipos.	
1)	Tanque de disolución de madera con una capacidad de 12 m.....m\$	3.000.-
2)	Filtro prensa que separa las cenizas de la solución de carbonatos construida de madera.....m\$	10.000.-
3)	Tanque de reacción de una capacidad de 13 m.construido de hierro.....m\$	5.000.-
4)	Decantador tipo Dorr de hierro.....m\$	15.000.-
5)	Filtro prensa para separar el CO_2 del líquido lavado.....m\$	10.000.-
6)	Tanque almacenaje 2 unidades para estacionamiento de soda cáustica al 10%.Capacidad 8,5 m. cada tanque, a un precio de \$ 2.500 cada uno.....m\$	5.000.-
7)	Evaporadores 2 unidades,\$ 5.000 cada uno.....m\$	10.000.-
8)	Filtro para soda cáustica al 30% ó 50% de concentración.....m\$	10.000.-
9)	Tanque de almacenamiento para soda cáustica al 50% de 10m. de hierro.....m\$	4.000.-

FOTONIA

10) Calderas de 70m. de superficie de calefacción.....m\$	30.000.-
11) Bombas de diversos tipos.....m\$	10.000.-
12) Válvulas cañerías y otros acco- sorios.....m\$	10.000.-
IV Servicios varios.....m\$	<u>10.000.-</u>
Capital fijo...m\$	<u>153.000.-</u>

B. Costo de las materias primas para obtener las 300 toneladas de soda cáustica anuales.-

233 Ton. de sales químicas, \$ 50 la Ton.....m\$	11.650.-
1655 " " cenizas de "jume" \$ 40 "m\$	<u>66.200.-</u>
	<u>77.850.-</u>

C. Costo de los procesos

a) Depreciación

Edificio 5% de m\$ 20.000.....m\$	1.000.-
Maquinarias y equipos 10% de 112.000.....m\$	11.200.-

b) Seguros

0,5% del capital fijo (\$ 153.000).....m\$	765.-
--	-------

c) Combustible, 1Kg. para cada

Kg. de soda cáustica (300.000 Kg. a \$0,10 el Kg.....m\$	30.000.-
---	----------

d) Personal de fábrica

5 obreros a m\$ 500 mensuales por año.....m\$	15.000.-
--	----------

e) Servicio técnico.

Un técnico a m\$n 500 mensuales,
por año.....m\$n 6.000.-

f) Servicio administrativo

2 empleados m\$n 300 mensuales,
por año.....m\$n 7.200.-
71.165.-

D. Capital de trabajo

Costo de materias primas.....m\$n 77.850.-
Costo del proceso.....m\$n 71.165.-
149.015.-

E. Gastos totales anuales

1) Costo de materia prima.....m\$n 77.850.-
2) Costo de procedimiento.....m\$n 71.165.-
3) Intereses de capital
a) Intereses de capital fijo
(6% sobre \$153.000.....m\$n 9.180.-
b) Intereses de capital de tra-
bajo (6% sobre \$37.254).....m\$n 2.235.-
4) Imprevistos
5% de capital fijo.....m\$n 7.650.-
Gastos totales anuales...m\$n 168.080.-

F. Capital necesario anual

Capital fijo \$ 153.000.....m\$n 153.000.-
Capital de trabajo.....m\$n 149.015.-
Imprevistos.....m\$n 7.650.-
309.665.-

G. Capital necesario mínimo

Capital fijo.....m\$	153.000.-
Gastos totales anuales $\frac{1}{2}$ capi- tal de trabajo.....m\$	<u>37.254.-</u>
	<u>190.254.-</u>

H. Costo unitario

Para 300.000 Kgs. de soda cáus-
tica se gastaron.....m\$ 108.080.-
El precio por Kg. de soda cáustica es de \$ 0,50.-

DISCRIMINACIONES FINALES

Existen en la actualidad dos fuentes de obtención de carbonato de sodio y en consecuencia de soda cáustica: el proceso Solvay, que produce casi todo el carbonato de sodio mundial, y considerado por el momento como el más eficaz, y las riquezas naturales de yacimientos salinos, tales como los de Mogadi (Africa), Trona (Owen EE.UU) etc. que no solo son fuente de carbonato de sodio, sino también de otras sales importantes tales como cloruro de potasio, fosfato, borato, etc. que resuelven sobre todo el problema de suministrar una fuente económica de potasio.-

Una tercera fuente la constituye las cenizas de ciertas plantas, habiéndose estudiado en el presente trabajo el "jume", arbusto muy abundante en nuestro suelo.-

El costo aproximado de la soda cáustica a partir del "jume" en el lugar de producción, resulta alrededor de m\$ 0,60 el Kg pudiéndose calcular el precio de venta de la soda electrolítica en épocas normales en m\$ 0,50 aproximadamente.-

Este costo hace suponer que esta industria podría tener limitadas posibilidades locales, ya que en épocas normales con soda cáustica de electrólisis y caustificación, su precio haría imposible la competencia fuera del mercado local y dudosa en el mismo.-

La otra posibilidad de industrializar el "jume" para obtener carbonato de sodio, cloruro de potasio, fosfatos, etc. y teniendo en cuenta que siendo este procedimiento similar al empleado en las salinas naturales ricas en carbonato de sodio que permite elaborar por carbonatación las sales correspondientes y luego por cristalizaciones sucesivas los otros productos en forma económica, se opina que este proceso puede ser interesante.-

Luego se podrían instalar dos plantas: una para elaborar carbonato de sodio, cloruro de potasio, fosfatos, etc. y su instalación mas conveniente sería en Santiago del Estero ó Córdoba destinada a proveer unicamente el consumo de la zona y sus alrededores, y la otra sería para elaborar soda cáustica, también para el consumo local.-

De lo anteriormente expuesto se deduce que la instalación de plantas para elaboración de carbonato de sodio y soda cáustica a partir del "jume" debe ser de relativa capacidad.-

En cuanto a la obtención del carbonato de sodio, se llega a la conclusión por el trabajo precedente, que industrialmente es más recomendable el método de obtención del $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.-

Las ventajas de este método son; mejor calidad del producto obtenido en cuanto a pureza de la sal, más alto rendimiento en la operación, y un menor gasto de combustible pues la cristalización se efectúa a temperatura ambiente.-

Haydée Bouquet

BIBLIOGRAFIA

- (1) Cabrera Angel.- Los jumes y cachiyuyos en la Provincia de Buenos Aires.- Anuario del Ministerio de Agricultura de la Nación.-
- (2) Wagner R.- Química Industrial y Agrícola.- Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Buenos Aires.-
- (3) Zappi Enrique V.- "Estudio y aprovechamiento de ciertas cenizas vegetales del país-preparación de carbonato de sodio y soda cáustica-preparación de otras sales".- Actas del Primer Congreso Nacional de Química- 1919, tomo 4, pág. 499.- Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.-
- (4) Girola C.D.- "Los jumes y su aprovechamiento en la República Argentina".- Boletín N° 9,- Facultad de Agronomía y Veterinaria de Buenos Aires.-1931.-
- (5) Scott Wilfred W.- Standard Methods of Chemical Analysis.- Fifth edition.-
- (6) Treadwell Frederick Pearson (trad. y rev.) William T. Hall.- Analytical Chemistry.- Cuantitativa. vol.2.-
- (7) Pascal Paul.- Traité de Chimie Minérale vol. 6.-Pag.659.-
- (8) Te Pang Hou.- Manufacture of soda.-

INDICE

Descripción somera del "jume" como planta y del medio ambiente en que se desarrolla.....	Pág. 1
Censo de jumales por Ingenieros Agrónomos.....	" 2
Zonas de jumales en la Provincia de Santia- go del Estero (Mapa).....	" 4
Forma de quemar el "jume".....	" 5
Forma de tomar las muestras de "jume".....	" 6
Análisis de "jumales".....	" 8
Breve reseña de los métodos cuantitativos empleados en los análisis de las cenizas.....	" 11
Análisis de cenizas de "jume".....	" 15
Separación por cristalización del CO_3Na_2	
Sistema $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	" 19
Gráfico: Variación de la solubilidad del $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con la temperatura.....	" 21
Obtención de $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	" 22
Obtención de $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (soda cristal).....	" 25
Caustificación.....	" 29
Gráfico: Equilibrio de caustificación.....	" 33
Caustificación: parte experimental.....	" 34
Caustificación: ensayos realizados.....	" 38
Descripción del proceso de elaboración de soda cáustica a partir del "jume" é insta- lación de una planta para elaborar 1000 Kgs. diarios.....	" 41

CONTENIDO

Gráfico: Planta para elaborar soda cáustica.....Pág.	43
Gráfico: Caustificación continua-sistema Dorr....."	44
Descripción de los aparatos necesarios para la instalación de una planta para elaborar 1000 Tgs. diarios de CHNa..... "	45
Cálculo de costo de materia prima..... "	47
Estimación del costo de producción de la soda cáustica teniendo en cuenta los rubros más importantes..... "	49
Discriminaciones finales..... "	53
Bibliografía..... "	58