

Tesis de Posgrado

La reacción de la boronatrocalcita con sulfato de sodio : Su utilización

Olive, Jorge F. P.

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Olive, Jorge F. P.. (1962). La reacción de la boronatrocalcita con sulfato de sodio : Su utilización. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1109_Olive.pdf

Cita tipo Chicago:

Olive, Jorge F. P.. "La reacción de la boronatrocalcita con sulfato de sodio : Su utilización". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1109_Olive.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

La reacción de la Boronatrocalcita
con Sulfato de Sodio. Su utilización

Jorge F.P.Olive

Tesis presentada para optar al
Título de Doctor en Química.
Orientación aplicada hacia la Química Tecnológica.

TESIS: 1109

Año 1962

Quede expresado nuestro agradecimiento
a la Escuela Superior Técnica que nos
facilitara el uso, no solamente de sus
laboratorios sino también equipos y ma-
teriales, sin los cuales no hubiera si-
do posible la realización de este tra-
bajo.

OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

Esta tesis tiene por finalidad decidir si la reacción del bórax con sulfato de sodio, para obtener bórax anhidro, libre de calcio, es factible desde el punto de vista industrial.

Con los elementos que poseemos nuestra investigación sólo puede llegar a la etapa de laboratorio, por lo tanto es nuestro propósito encontrar las condiciones necesarias hasta ese punto.

1.- GENERALIDADES

1.1. Boro, B. (Moller, J.W., Quím. Inorg. Moderna. 1949)

El tercer grupo de la tabla periódica comprende los elementos boro y aluminio (miembros de los períodos cortos) junto con escandio, itrio, lantano, las tierras raras y el actinio, por una parte; y el indio y el talio por la otra. El boro y el aluminio son los únicos elementos comunes del grupo.

1.2. Historia.

Aunque mencionado en los primeros escritos latinos sobre química, es probable que el término "bórax", no se refirió siempre a la sustancia llamada ahora "bórax" puesto que los árabes aplicaban el término "burax" a muchas sustancias usadas como fundentes. En 1702 W. Homberg preparó ácido bórico del bórax, y llamó al ácido "sal sedativum"; H.J. Pott (1741) demostró que la sal de Glauber ordinaria era producida al mismo tiempo. Por lo tanto, ácido sulfúrico y bórax suministran ácido bórico y sal de Glauber. Barón, en 1748, mostró que el bórax es una combinación de la "sal sedativum" de Homberg y soda. Después del trabajo de Lavoisier sobre los ácidos, el término "ácido bórico" substituyó la "sal sedativum", y ácido bórico fue abreviado más tarde a ácido bórico.

J.L. Gay-Lussac y J. Thénard aislaron el elemento en estado puro en 1808.

1.1.1. Estado natural.

El boro no existe libre en la naturaleza, pero se presenta como ácido bórico y como boratos, incluyendo el bórax y el tincal ($B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$) y la kernita ($B_4O_7Na_2 \cdot 4H_2O$). Se encuentra también en forma de boratos complejos, principalmente

de colemanita ($B_6O_{11}Ca_{2.5}H_2O$), en Asia Menor y América; boronatrocalcita ($B_4O_7Ca.BO_2Na_{.8}H_2O$) en Chile (y en nuestro país) y boracita ($2B_8O_{15}Mg_3Cl_2Mg$) en Stassfurt.

1.2 Boronatrocalcita. Fórmula.

Además de la fórmula arriba mencionada, encontramos en la literatura las siguientes para la boronatrocalcita:

1.- $B_5O_9NaCa_{.8}H_2O$ Kirk y Othmer, Gmelin Handbuch, y Mineralogía de Dana-Hurlbut.

2.- $B_6O_{11}Ca_2.B_4O_7Na_{2.16}H_2O$ Thorpe. tomo II, 760.

3.- $Na_2O, 2B_2O_3 + B_2O_3.2OCa_{.15}H_2O$ Krantz (Jahres.d.chemie)

1.2.1. Boronatrocalcita. Descripción. (Enc. Ind. de Thorpe. Tomo II Pág. 151)

La boronatrocalcita, ulexita, tiza, hayesina o cotton balls, $B_6O_{11}Ca_2, B_4O_7Na_{2.16}H_2O$ es un mineral blando, fibroso, sedoso, de color blanco brillante cuando es puro; generalmente se le encuentra en nódulos de color blanco amarillento, de un tamaño que varía entre el de una castaña y una papa. Fue encontrado por primera vez por Ulex en 1836, en Tarapaca a 30 millas de Iquique (Chile), bajo la costra que cubre los sedimentos de nitrato de sodio. Desde entonces se encontró ulexita en Chile, Bolivia, California, Nevada, Nueva Escocia, Turquía, Persia, China, Italia y Argentina.

Los nódulos se encuentran a menudo incrustados con una capa de sulfato de sodio y de cal, lo que es causa de que en grandes partidas varíe considerablemente su composición.

1.1.2.1. La boronatrocalcita en nuestro país. (Catalano L. 27, Dir. Min. y Geol. - Böckman. Los boratos en la Rca. Argentina. 1958)

Los minerales de boro caracterizados hasta la fecha en la Rca. Argentina son:

Ulexita o Boronatrocalcita

Hidroberacita o borato de calcio y magnesio

Tincal o tetraborato de sodio

y bórato cálcico de la familia de la colemanita.

Predominan la Ulexita y la Hidroberacita.

La beronatrocalcita, ulexita, tiza, hayesina sódica predomina en el Salar de Cauchari. Presentase en uno o varios horizontes en bancos compactos o ya en nódulos de diversos tamaños, junto o espaciados, separados sea por arenas y arcillas con yeso, o por arena, o simplemente arcilla. Impregnan el material diversas sales: cloruro de sodio

sulfato de sodio

sulfato de calcio

sulfato de magnesio,

y otras impurezas menores. Algunas veces son horizontes de cenizas y mezclas de cenizas y arenas arcillosas, lo que separa sus intersticios o los diversos estratos. Según sea el lugar de donde se extrae el mineral, así son las impurezas que lo acompañan. Se tienen los casos principales siguientes:

Costras salinas arcillosas

Yesíferas arcillosas con un contenido en borato.

Forman las rugosidades cavernosas que cubren el salar en su mayor parte.

1.1.2. Boratos en nuestro país. (Dra. S. Böckmann de Cianciarulo. 1958).

Los boratos en la Rca. Argentina son conocidos desde el año 1874 y sus yacimientos están situados en las provincias de Salta, Jujuy y Catamarca. Estos depósitos constituidos por boratos y sal común, denominados borateras o salares, se presentan en la región de la Puna ocupando el centro de bolsones o sea la parte baja de dichos depósitos, y siguen en

su configuración, las formas de las cuencas, en la mayoría de los casos de rumbo aproximado norte-sud.

Están constituidos principalmente de sal común en la parte superior y borato en la inferior. Menos importancia revisten el yeso y las costras calcáreas. El perfil típico de una boratera es el siguiente: sobre el piso constituido por areniscas coloradas arcillosas, descansa un fango boracífero y sobre él una capa calcárea, siguiendo luego una capa arenosa con intercalaciones de "planchas" de borato cristalizado, y más arriba una capa conteniendo "papas" de borato. En la parte más alta del perfil se encuentran costras calcáreas y sal común en capas de poco espesor.

La presencia de las planchas de borato se explica por haberse formado en un ambiente constituido por aguas superficiales boracíferas expuestas a una rápida evaporación. En cambio las papas de borato se han formado en un fango, partiendo de centros de cristalización, alrededor de los cuales crecieron los cristales aciculares de ulexita principalmente.

Genéticamente la presencia de los boratos está ligada a las últimas efusiones volcánicas de la Puna. Como consecuencia del vulcanismo, se produjeron en su fase póstuma, emanaciones boracíferas, que, disueltas por las aguas, fueron arrastradas y entraron en contacto con bancos calcáreos preexistentes, originándose así boratos de calcio, y en combinación con sales sódicas, tetraborato de sodio y calcio.

Los boratos que se han hallado hasta la fecha en los depósitos argentinos, son los siguientes:

Ulexita o boronatrocalcita $-Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16 H_2O$

Tetraborato de sodio. Tinkal $-Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$

Colemanita $-2CaO.3B_2O_3.5H_2O$

Hidroboracita



Boracita



De estos boratos, los más abundantes son la Ulexita o Boronatrocalcita y el tetraborato de sodio o Tinkal. Su explotación consiste en la extracción de las "papas" o "planchas", y su acumulación en pilas para luego ser directamente embolsadas.

1.1.2.1. Cubicación.

Se estima la cantidad de boratos explotables en la Rca. Argentina en 128.000.000 toneladas. Este cálculo estimativo se hizo en base a la superficie de las borateras concedidas y registradas, cuya superficie suma 53.693 hectáreas. A esta cifra se le descontó 30% de superficie estimada no explotable, se la multiplicó por un espesor medio estimado de 20 cm. y por el peso específico promedio del material, 1.7.

Es decir:

Superficie de salares 53.693 Ha.

Superficie no explotable 16.107 Ha.

Superficie útil 37.786 Ha.

Esta cifra multiplicada por el espesor de 20 cms. estimado y el peso específico promedio del material: 1.7, arroja la cifra de 128 millones de toneladas.

1.1.3.2. Yacimientos de boratos explotados en la Rca. Argentina.

Provincia de Jujuy: "Salar de Olaroz", "Salar de Cauchari", "Antucos", "Turilari", "María Norte", "Escondida", "Celti", "Julietta", "Gabriel", etc. en el departamento Susques. "Salinas Grandes", "Décima Novena", "Vigésima", "Vigésima Primera", "Aguadita", "Vigésima Cuarta", etc. en el departamento de Tumbaya. "Coyahuaima" en el departamento Rinconada.

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 52

Ancho: 50

Descripción: Borateras de la República Argentina

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Provincia de Salta: "Niño Muerto", Dpto. La Poma.
"La Ondina", "Tincalayú", "María Luisa ", "Adela", "Andina",
etc. en el Dpto. Los Andes.

Provincia de Catamarca: "20 de febrero", "San Luis"
etc. en el Dpto. Antofagasta de la Sierra.

1.1.4.1. Producción mundial de boratos. (Minerals Yearbook.
U.S.A. 1956)

El mayor productor de minerales de boro es Estados Unidos de Norteamérica, siguiéndole actualmente en orden de importancia la República Argentina, Turquía e Italia. En años anteriores, también produjeron boratos, Chile, Perú, Bolivia, India y Alemania. Se tiene además conocimiento que China es un productor importante de boratos, pero se carecen totalmente de datos con respecto a su extracción.

Año	E.E.U.U. mil. ton.	Argentina miles. ton.	Turquía mil. ton.	Italia m. ton.	Chile m. ton.
1947		7.3			
1948		10.0			
1949	424.6	10.3			
1950	587.5	5.1			
1951	862.8	11.9			
1952	583.8	10.5	6.4	4.3	
1953	715.2	13.7	13.7	4.2	
1954	790.5	15.1			
1955	522.5	22.4			
1956	546.8	37.4			
1957	541.1	22.9	30.17	-	6.379
1958	528.2	11.7	76.5	-	9.292
1959		8.9			

EXPORTACIONES DE COMPUESTOS DEL BORO EN 1959 - 1960 - 1961

	Bórax granul. promed.	Precio crystal. promed.	Bórax técnico promed.	Precio anhid. promed.	Bórax Tinkal	Precio Acido promed. bórico	Precio prom.	Total Tns.
1959	210.9	6.30	727.1	797.2	9.3	5.7	58	1.916.-
1960	513.-	6.30	133.2	7.20	86.2	6.20	6666	20.-
1961°	1017.-	6.70	122.1	7.45	54.7	6.16	40.-	3.95
								10.5
								15.60
								1.244.8

Nota: ° Primer semestre de 1961

Exportaciones de boratos de calcio en los años 1959 - 1960 - 1961

1959	100 ton.
1960	201 ton.
1961	-----

Conclusiones:

- 1.- Se advierte un enorme incremento de las exportaciones de productos elaborados y una paralela disminución de las exportaciones de minerales en bruto.
- 2.- El bórax técnico va dejando el lugar al bórax granulado, de mayor pureza, suponemos debido a las mayores exigencias del mercado.
- 3.- Se advierte un aumento en las exportaciones de bórax anhídrido.

1.1.3.2. Composición de la Boronatreocalcita.

Aceptando como fórmula para la boronatreocalcita:



P.M.: 405.3

tendríamos los siguientes valores porcentuales de:

B ₂ O ₃	:	42.957 %
OCa	:	13.837 %
ONa ₂	:	7.646 %
H ₂ O	:	<u>35.560 %</u>
		100.0 %

Nuestro cálculo coincide con el de Thorpe, Tomo II pág.151, que redondeando las cifras, obtiene:

B ₂ O ₃	:	43.1 %
OCa	:	13.8 %
ONa ₂	:	7.7 %
H ₂ O	:	<u>35.4 %</u>
		100.0 %

Nuestro J.J.Kyle, An.Soc.Ciet.10,169,1880, basándose en una determinación más precisa del contenido en agua, adopta como fórmula la de Krantz:

ONa₂, 2B₂O₃ + 2OCa, 3B₂O₃ + 15 H₂O; con media molécula de agua menos que en la fórmula arriba mencionada, por lo que obtiene resultados algo más altos:

B ₂ O ₃	:	44.08
OCa	:	14.11
ONa ₂	:	7.81
H ₂ O	:	<u>34.-</u>
		100.0 %

Como se vió en 1.1.2.1., la boronatreocalcita en grandes masas se encuentra impurificada por arenilla, yeso, sul

fatos, caolín y otras impurezas, lo que hace que las determinaciones analíticas del mineral tal como se lo encuentra en la naturaleza difieran en mayor o menor grado de su fórmula estequiométrica, de acuerdo a la cantidad de impurezas que contenga.

Thorpe da como término medio del porcentaje de ácido bórico: 18 a 25 %. J.J.Kyle, (ya mencionado) analizó dos muestras, traídas por Carlos Ledger de Salta, y obtuvo los siguientes resultados:

B2O3	:	44.71 %
OCa	:	14.03 %
ONa2	:	8.22 %
H2O	:	33.04 %

Luciano Catalano, transcribe algunos análisis efectuados por el Dr. Mario Torre, químico de la Dirección de Minas: Nódulo de ulexita proveniente de Casa Siberia (Salar Cauchari)

B(OH)3:	64.48 %	(<u>34.82 % B2O3</u>)
OCa	:	12.58

No se dosificaron los demás elementos, habiéndose caracterizado sulfatos, cloruros y sales de sodio. El mismo producto anteriormente citado, se trató por agua destilada a 25°C para eliminar las sustancias solubles en ella y sobre el residuo secado a 105°C, se efectuaron las siguientes determinaciones químicas cuantitativas:

B(OH)3	:	79.36 (39.68 % B2O3)
OCa	:	16.31
ONa2	:	8.62

En el cuadro siguiente se resumen análisis efectuados por:

- 1 - Comisión Nacional de Energía Atómica.
- 2 - La Boroquímica Argentina S.A. Procedencia: Mina "El

Porvenir".

3 - Análisis efectuado por nosotros sobre una muestra de ulexita facilitada por la Cátedra de Química Analítica Cuantitativa.

4 - Idem con una muestra facilitada por Boroquímica Argentina.

	-1-	-2-	-3-	-4-	Contenido teórico
Anh. bórico	29.28°	35.18	31.8	29.05	42.96
Oxido de calcio	10.4	11.37	10.55	10.1	13.84
Oxido de sodio	13.8	6.27	5.65	5.2	7.65
Oxido de Magnesio	.71	.30	.20	.18	—
Anh. silícico	3.58	—	3.2	5.17	—
Cloruro de sodio	—	3.26	—	—	—
Alumina y ox. Fe.	1.0	.3	.5	.6	—
Sust. insoluble (en ácido)	—	1.90	5.0	6.8	—
Anh. sulfúrico	—	vest.	—	—	—
Agua y mat. org.	40.0	41.4	43.10	42.9	35.56
Oxido de potasio	1.0°	—	—	—	—
Oxido de litio	.1°	—	—	—	—
Oxido de titanio	.01°	—	—	—	—
Oxido de manganeso	.01°	—	—	—	—

* Notas: determinaciones espectrográficas

1.1.4.1. Oxidos y oxiacidos de boro. (Partington. Quim. Gral. Inorg. 1950)

El óxido típico es el trióxido de boro: B₂O₃, que forma como un vidrio higroscópico calentando ácido bórico al rojo : " H₃BO₃ → B₂O₃ + H₂O, y como polvo blanco deshidratando ácido bórico al rojo: 2 H₃BO₃ → B₂O₃ + 3 H₂O, sobre pentóxido de fósforo en el vacío y calentando lentamente hasta 200° (Tiede 1923, Mc.Culloch, J.A.C.S., 1937.59, 2650; Kelly ibid., 1949, 63, 1137). El punto de fusión es 294° (Taylor y Cole J.A.C.S., 1934, 56, 1648) y la densidad 1,805, mientras que el vidrio de boro tiene dens. 1.795 (Briscoe, etc. J.A.C.S., 1926, 70) no tiene punto de fusión definido, sino que se reblandece gradualmente y se vuelve fluido al rojo. Es notablemente volátil a 1000°. La solución de B₂O₃ se hidrata rápidamente formando ácido metabórico HBO₂, que forma más lentamente ácido ortobórico H₃BO₃ (Myers, J.C.S. 1927, 172) ó B(OH)₃.

El ácido ortobórico o común H₃BO₃ (también llamado ácido borácico), se encuentra en los manantiales de vapor de agua (Soffioni) en Toscana y se obtiene por la acción del ácido clorhídrico o sulfúrico sobre una solución concentrada de bórax:



El ácido bórico se obtiene también haciendo pasar SO₂ por una suspensión del mineral colemanita, finamente pulverizado, en agua caliente, y cristaliza por enfriamiento:



El ácido ortobórico forma cristales blandos, triclinicos, sedosos, blanco perla, grasos al tacto, escasamente solubles en frío, pero fácilmente en agua caliente (2.66g. a 0°C, 4.01g. a 12°C, 23.62g. a 80°C, en 100 g. de agua). Es menos

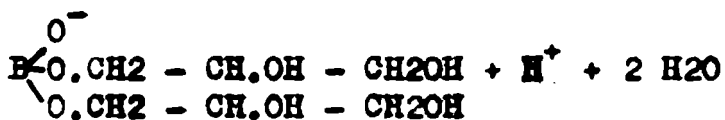
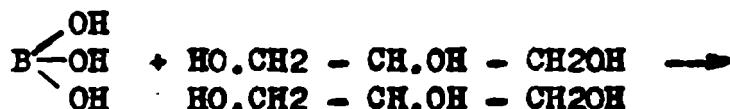
soluble en soluciones de ácidos.

Existen indicios de ácido bórico en las plantas y en los animales (2.8mg. de H₃BO₃ por kg. de harina de trigo; 1.1 mg. por litro de leche) y parece ser necesario una pequeña cantidad para el crecimiento saludable de las plantas, siendo tóxico el exceso.

El ácido bórico es muy débil y se ioniza como ácido monobásico:

$$K_a \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} = 6.5 \times 10^{-10} \text{ (Thiel y Siebenacker)}$$

Una solución de ácido bórico da al tornasol un color rojo vino, pero carece de acción sobre el anaranjado de metilo. Puede valorarse como un ácido monobásico con fenolftaleína añadiendo una gran cantidad de glicerina, formándose un ácido complejo monobásico bastante fuerte:



1.1.4.2. Complejos orgánicos. (Traité de Chimie Générale. Tome IV. pág. 588. Paul Pascal.)

Una solución acuosa de bórax, cuya reacción es básica, se hace ácida por adición de glicerina, manita, eritrita, dulcita, fructosa o galactosa; el fenómeno desaparece por dilución o por el calor. Estos hechos fueron explicados por la formación de un ácido complejo, más fuerte que el bórico, seguida de una hidrólisis.

1) La conductividad de soluciones mixtas de pentaeritrita y ácido bórico manifiesta la existencia de una combinación más

... solution d'acide complexe, plus forte que l'acide borique, suivie d'une hydrolyse (Dhar) ⁽²¹⁵⁾. Différentes études physicochimiques ont été effectuées en vue de vérifier cette hypothèse et l'on a fait des déterminations variées : conductivité (Magnanini) ⁽²¹⁹⁾, (Kahlenberg et Schreiner) ⁽⁸⁰⁾, (Boeseken et van Rossem) ⁽²¹⁴⁾, solubilité (Mueller et Abegg) ⁽¹¹⁴⁾, (Hermans) ⁽²¹³⁾, cryoscopie, (Magnanini) ⁽²¹⁶⁾, (Kahlenberg et



FIG. 50.

Schreiner) ⁽⁸⁰⁾ — pouvoir rotatoire optique, (Bouchardat) ⁽²¹⁷⁾, (Muller) ⁽²¹⁸⁾, (Fischer) ⁽²¹⁹⁾, (Fox et Gauge) ⁽²²⁰⁾, (Grun et Nossowitsch) ⁽²²¹⁾

— concentration en ions H (titrages électrométriques) (van Liempt) ⁽²²²⁾ (Rimbach et Ley) ⁽²²³⁾ — température de miscibilité avec le phénol (Dubrisay) ⁽²²⁴⁾. Nous nous limitons à donner deux exemples nets.

1) La conductivité de solutions mixtes de penta-érythrite et d'acide borique manifeste l'existence d'une combinaison plus ou moins dissociée suivant les proportions relatives des deux constituants. La figure 50 se rapporte aux mesures de

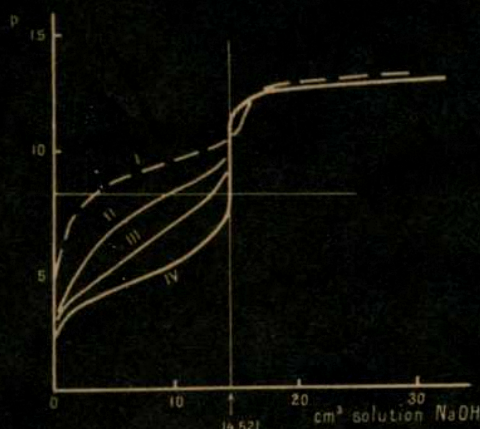


FIG. 51.

Boeseken et van Rossem ⁽²¹⁴⁾, effectuées à la température de 25° (le titre de la solution en acide borique est constant et équivalent à 1/2 N).

2) En présence de mannite en quantité suffisante, la mesure de la concentration des ions H, au cours de l'addition progressive d'une liqueur

o menos disociada siguiendo las proporciones relativas de los dos constituyentes. La figura 1 se refiere a las medidas de Boeseken y Van Rosen efectuadas a 25°C (el título de la solución es constante y equivalente a 1/2 N).

2) En presencia de suficiente cantidad de manita, la medida de la concentración de iones H^+ , en el curso de la adición progresiva de una solución de hidróxido de sodio titulada contra una solución dada de ácido bórico, permite determinar el punto de neutralización de manera segura. Se advierte en el diagrama de la figura II a-La curva I es relativa a la neutralización de una solución. 456 N de H_3BO_3 y las curvas II, III y IV se refieren a la neutralización de la misma solución adicionada de manita en cantidades crecientes, la relación ácido bórico/manita toma los valores respectivos: 1/0.5, 1/1, 1/2 (Van Liempt).

El notable aumento de la acidez de la solución por adición de manita se utiliza para titular el ácido bórico, en presencia de fenolftaleína como indicador. La glicerina ejerce igual acción pero en mayor cantidad.

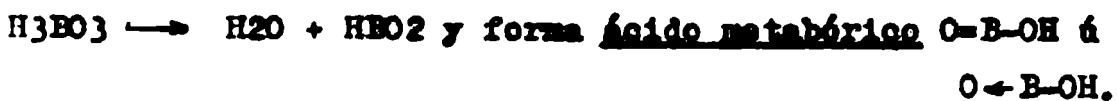
El ácido complejo manita bórico al que se atribuye esta acción, está disociado en solución, en sus constituyentes: $(BO_3H_3)_n, (C_6H_14O_6)_m \rightarrow n(BO_3H_3) + m(C_6H_14O_6)$

La constante de disociación de este equilibrio a 18°C:

$$K = \frac{(C_1 - C_3)(C_2 - C_3)}{C_3} = 1.67 \quad ; \text{ siende } C_1 \text{ y } C_2, \text{ con-}$$

centraciones iniciales de ácido bórico y manita; y C_3 el complejo."

El ácido ortobórico a 100° pierde agua:

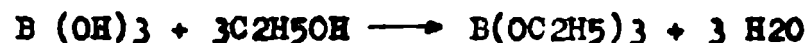


Se ha dicho que se forman ácidos polibóricos a temperaturas más elevadas (por ejemplo, H₂B₄O₇ a 138-140°C, pero Mensel, etc. Z. anorg. Chem. 1934, 220, 49), hallaron solamente H₃BO₃ y HBO₂ con aniones B_nO_{2n-1}, derivados de H₃BO₃ según la fórmula:

$nH_3BO_3 - (n-1)H_2O$, por ejemplo; H₂B₄O₇, H₃B₅O₉, H₄B₆O₁₁, H₆B₈O₁₅ (Kraceck, Morey y Merwin, Am. J. Sci., 1938, 35 A, 143). Se presentan sales de algunos de estos ácidos, como minerales: bórax B₄O₇Na₂·10H₂O, y kernita o rascrita B₄O₇Na₂·4H₂O; especialmente en California; Colemanita B₆O₁₁Ca₂·5H₂O; en California y Asia Menor, y que en otro tiempo constituía una importante fuente de boratos; el menos común Ulexita o beronatrocalcita B₅O₉CaNa₂·8H₂O en Chile y el mineral de Stassfurt boracita MgCl₂·2Mg₃B₈O₁₅.

El espectro Raman muestra que el ion metaborato es lineal O=B-O⁻ o O←B-O⁻ (Nielsen y Ward, J. Chem. Ph. y S., 1937, 5, 201). El espectro de rayos X (Zachariassen, 1934) muestra que el ácido ortobórico tiene moléculas B(OH)₃ en hojas distantes 3.18 Å., en una red de capas que se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno y que los metaboratos son sales del polímero (HBO₂)_n en que cada átomo de Boro (como en el ácido bórico) está rodeado por tres átomos de O₂ situados en un plano con él y formando un triángulo casi equilátero.

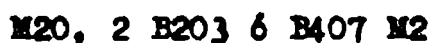
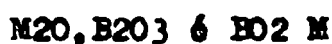
Los ortoboratos son poco frecuentes. El borato de etilo B(OC₂H₅)₃ se forma destilando alcohol y un borato con ácido sulfúrico concentrado:



El vapor arde con llama verde.

1.1.4.2. Boratos metálicos. (Traité de Chimie Generale. Tomo IV. pág. 582. P. Pascal).

Al ácido bórico, que en solución acuosa se comporta como monoácido, no debiera corresponderle más que una variedad de sales. Se hace intervenir en la bibliografía numerosos boratos correspondientes a tipos muy variados. En realidad algunos de estos compuestos son poliboratos; en su molécula el elemento Boro forma parte de un radical complejo y corresponden a los ácidos polibóricos. En realidad, los boratos bien definidos, obtenidos al estado cristalizado, se clasifican en un número pequeño de tipos. Los mejor conocidos son los de los metales alcalinos y alcalino terrosos, y los más frecuentes pueden clasificarse en : orto, meta, di, tetra y penta boratos de fórmulas generales:



siendo M, un metal monovalente.

Los boratos se preparan por vía seca o por vía húmeda. Se han utilizado procedimientos muy variados; especialmente la fusión de mezclas de anhídrido bórico y de óxidos metálicos adicionados a veces con un cloruro o de un hidrófluro, -como HF, FK,- en vez de un óxido metálico, se toma a veces un carbonato. El ácido bórico puede en ciertos casos, emplear de óxido metálico especialmente- ser reemplazado por el bórax, $B_4O_7 Na_2$; es el caso para el Cobre y para el Níquel y el cobalto.

Se han encontrado las combinaciones siguientes:

B_2O_3, Li_2O ; $2B_2O_3, Li_2O$;
 $2 B_2O_3, Na_2O$; $3 B_2O_3, Na_2O$; $4 B_2O_3, OCa$;
 $B_2O_3, 2 CaO$; B_2O_3, CaO ; $2 B_2O_3, CaO$;
 $B_2O_3, 2 SrO$; B_2O_3, SrO ; $2 B_2O_3, SrO$;
 $B_2O_3, 3 BaO$; $B_2O_3, 2 BaO$; B_2O_3, BaO ;
 $B_2O_3, 3 TlO$; $B_2O_3, 2 Tl_2O$; B_2O_3, Tl_2O ;
 $4 B_2O_3, Ag_2O$; B_2O_3, ZnO ; $B_2O_3, 2 ZnO$;
 $B_2O_3, 3 ZnO$; $2 B_2O_3, 3Zn$;

Se han señalado numerosos boratos preparados por vía húmeda -generalmente en solución acuosa- casi siempre por neutralización del ácido bórico por una base o un carbonato, o por doble descomposición, provocando una precipitación entre el bórax y una sal pesada soluble. Los productos obtenidos no son todos cuerpos puros, sobre todo en el caso de los metales pesados. A veces no presentan ninguna forma cristalina aún al microscopio, y son a menudo amorfos. Su composición varía en un vasto intervalo, de acuerdo con las condiciones experimentales, tales como: concentración de los reactivos, temperatura, presencia de álcali libre, sobre todo amoníaco. En fin, el borato es hidrolizado más o menos completamente, con formación de hidróxido metálico. Es particularmente el caso del Zn el plomo, el manganeso, el cobre, el aluminio. La formación de borato complejo, ha sido señalada, en los últimos años, para el cobre y el manganeso divalentes, el cobalto y el cromo trivalentes.

Se han hecho algunos estudios parciales de los fenómenos de equilibrio en los sistemas anhídrido bórico-óxido alcalino o alcalino terreo-agua. El estudio, por mucho más

completo es el referente al amoníaco y se extiende de cero a 90°C. Pone en evidencia la existencia como fases sólidas, de un tetraborato $2 \text{ B}_2\text{O}_3, (\text{NH}_4)_2\text{O}, 4 \text{ H}_2\text{O}$, un pentaborato $5 \text{ B}_2\text{O}_3 (\text{NH}_4)_2\text{O}, 4 \text{ H}_2\text{O}$ y de un octaborato $4 \text{ B}_2\text{O}_3, (\text{NH}_4)_2\text{O}, 6 \text{ H}_2\text{O}$. Tres boratos han sido igualmente puestos en evidencia en la vecindad de la temperatura ordinaria, para el potasio, el rubidio, el cesio, el sodio y el litio. Estos boratos tienen las siguientes fórmulas:

$\text{B}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, 2.5 \text{ H}_2\text{O}$; $2 \text{ B}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, 4 \text{ H}_2\text{O}$; $5 \text{ B}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, 4 \text{ H}_2\text{O}$;
 $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Rb}_2\text{O}, 2.5 \text{ H}_2\text{O}$; $2 \text{ B}_2\text{O}_3, \text{Rb}_2\text{O}, 5 \text{ H}_2\text{O}$; $5 \text{ B}_2\text{O}_3, \text{Rb}_2\text{O}, 8 \text{ H}_2\text{O}$;
 $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Cs}_2\text{O}, 7 \text{ H}_2\text{O}$; $2 \text{ B}_2\text{O}_3, \text{Cs}_2\text{O}, 5 \text{ H}_2\text{O}$; $5 \text{ B}_2\text{O}_3, \text{Cs}_2\text{O}, 8 \text{ H}_2\text{O}$;
 $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 4 \text{ H}_2\text{O}$; $2 \text{ B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 10 \text{ H}_2\text{O}$; $5 \text{ B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 5 \text{ H}_2\text{O}$;
 $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Li}_2\text{O}, 8 \text{ H}_2\text{O}$; $2 \text{ B}_2\text{O}_3, \text{Li}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$; $5 \text{ B}_2\text{O}_3, \text{Li}_2\text{O}, 5 \text{ H}_2\text{O}$;

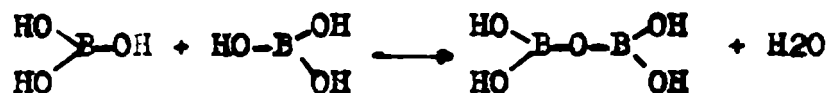
Notemos que los boratos correspondientes no tienen siempre el mismo grado de hidratación. Es particularmente, el caso del metaborato, $\text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ cuyo grado de hidratación es 2,5; 4,7, ó 8 según el metal, y tal vez, también, según los autores!

El mayor número de boratos parece haber sido obtenido con el Talio monovalente, el magnesio y el calcio.

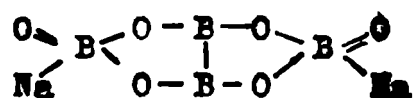
Notamos que en el caso del calcio, la isoterma de solubilidad para la temperatura de 30°, pone en evidencia igualmente tres compuestos: $\text{B}_2\text{O}_3, \text{CaO}, 6 \text{ H}_2\text{O}$
 $3\text{B}_2\text{O}_3, 2\text{CaO}, 9 \text{ H}_2\text{O}$
 $3\text{B}_2\text{O}_3, \text{CaO}, 12 \text{ H}_2\text{O}$, boratos análogos se encuentran a la misma temperatura para el bario, pero con distintos grados de hidratación, que son respectivamente: 4, 6 y 7 de H_2O . Se advierte que no se poseen todavía estudios sistemáticos de los fenómenos de equilibrio en los sistemas agua - anhídrido bórico - óxido alcalino u alcalino terreo.

Esos estudios serían particularmente útiles para aclarar el problema de la constitución de los poliboratos.

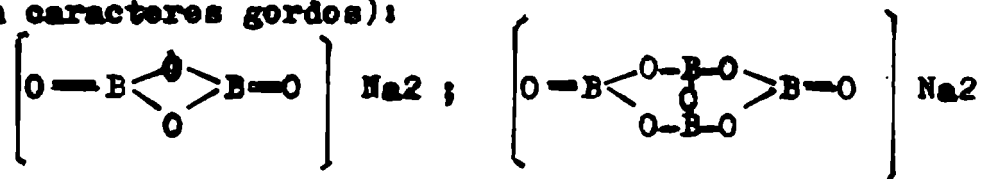
Lo más simple para explicar la variedad de boratos, es tal vez, admitir que la molécula de ácido bórico puede soldarse a ella misma con pérdida de agua. Se puede escribir por ejemplo, si intervienen solamente dos moléculas:

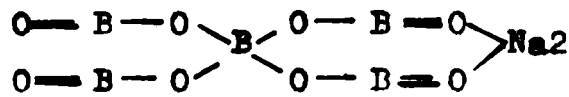


El nuevo ácido encierra cuatro átomos de hidrógeno y su sal neutra puede ser considerada como formada por la — unión de una molécula de anhídrido bórico y de dos moléculas de óxido metálico: una sal de esta constitución, se conoce en el caso del magnesio, especialmente. Esta manera de ver, tiene la ventaja de conservar la trivalencia del boro. Boesebe, admite, por el contrario, que el elemento es pentavalente en los ácidos "polibóricos". Así, acepta la siguiente fórmula para el bórax anhidro: $2\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$:

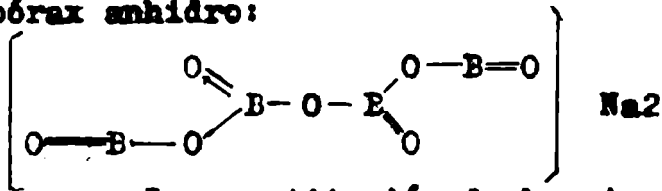


Se ve que el sodio está ligado directamente al boro; esta parece muy discutible. Más recientemente, Hermans, inspirándose en el principio de la coordinación, propuso considerar la presencia simultánea de boro trivalente y de boro coordinancia 4. Esta hipótesis le conduce a escribir las siguientes fórmulas para las sales anhidras: $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$; $2 \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$ y $5 \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$ (los átomos de boro de coordinación están en caracteres gordos):





Mensel prefiere adoptar la fórmula siguiente para el bórax anhidro:



La constitución de boratos hidratados plantea un problema aún más delicado que el de los boratos anhidros; un estudio experimental más profundo de la deshidratación de las sales conocidas permitiría abordarlo seriamente: pero es muy delicado. La deshidratación de los hidratos salinos es acompañada, en efecto, de fenómenos variados, haciendo intervenir numerosas variables: de tal manera que los experimentos deben ser interpretados con prudencia. La eliminación de agua se hace, en general, en varias etapas distintas, diferentes por la velocidad de deshidratación. Una parte del agua, parece, por lo tanto, ligada más sólidamente que la otra a la molécula de la sal; tal vez forme parte de ella. Un estudio sistemático por rayos X debiera acompañar la deshidratación, sin lo cual las conclusiones correrían el riesgo de ser fantasistas.

1.1.4.3. Fórmula desarrollada del bórax.

Veamos el caso del bórax, $2 \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 10 \text{H}_2\text{O}$. Hak Spill y Kieffer efectuando la deshidratación a temperatura creciente, observaron que dos moléculas de agua son eliminadas más difícilmente que las otras. Concluyen señalando la presencia de dos moléculas de agua de constitución y escriben por lo tanto, la fórmula de la sal: $2 \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2 \text{H}_2\text{O} \text{ y } 8 \text{H}_2\text{O}$. Mensel, operando a temperatura constante (16°) en presencia

1.1.4.4. Métodos de obtención de bórax.

1.1.4.4.1. A partir de la kernita (rasorita) $B_4O_7Na_{2.4} \cdot H_2O$ ó de la tincalconita, $B_4O_7Na_{2.5} \cdot H_2O$. (Enciclopedia of Chemical Technology, Kirk y Othmer).

Se disuelven los minerales a 40 libras (2.5 atm.) de presión. La remoción del lodo (partículas) de la solución se hace con dificultad, por cuanto gran parte de ellas se encuentra en estado coloidal y se acerca al tamaño de un micrón. A fin de obtener un producto refinado de alto grado de pureza, debe obtenerse una solución cristalina antes de recristalizar el bórax. Para hacer esto, las soluciones se pasan a través de decantadores (bowl classifiers) que separan algo de las partículas más grandes de esquistos. La solución, entonces, se pasa, ya sea por filtros a presión, o los espesadores a contracorriente, donde la mayor parte de las restantes sustancias insolubles se separa. Finalmente la solución se hace pasar por filtros prensa clarificadores que separan las últimas partes de materia insoluble.

La solución filtrada límpida se bombea a los cristalizadores. En esta etapa debe cuidarse el control de la concentración y la temperatura, ya que sino se verifica una sobresaturación, con la consiguiente formación del pentahidrato y decahidrato del tetraborato de sodio.

1.1.4.4.2. Obtención del bórax. Proceso Trona. (Kirk-Othmer. Enciclopedia de Química Tecnológica. Tomo II. pág. 609)

John W. Searles, un explorador (caterer), reconoció el valor potencial del lago que ahora lleva su nombre, — mientras buscaba oro. Muestras de sal del agua del lago demostraron contener bórax. En 1878 la San Bernardino Mining Company inició la explotación de bórax hasta 1895. Las opera-

ciones se suspendieron debido al hallazgo de fuentes mejor ubi-
cadas en el Lago de la Muerte. En 1908 la California Trona —
Company intentó infructuosamente producir soda a partir de las
lejías del lago. En 1913 la American Trona Company (ahora —
American Potash and Chemical Corporation) fue organizada y sus
esfuerzos y continua actividad han conducido al desarrollo de
una moderna planta que, se estima, produce el 50 por ciento
del consumo mundial de bórax.

El Lago Searles es un lago seco que contiene una so-
lución alcalina que contiene, además de bórax, varias sales al-
calinas y otras sales minerales. La composición de esta lejía
se da a continuación:

<u>Constituyente</u>	<u>Por ciento</u> <u>por peso</u>	<u>Constituyente</u>	<u>Por ciento</u> <u>por peso</u>
Cloruro de sodio	16.35	Tetraborato de so- dio 10 H ₂ O	2.86
Sulfato de sodio	6.96	Fluoruro de sodio	0.01
Cloruro de Potasio	4.70	Bromuros:Li.,W.etc.	0.47
Carbonato de sodio	4.70	Total de sales(apr.)	36.03
	Agua		63.98

En realidad las combinaciones que se transcribie-
ron no existen como tales en las lejías y las composiciones
de las sales obtenidas, varían mucho de acuerdo a las condi-
ciones bajo las cuales fueron precipitadas.

La lejía es bombeada de los pozos horadados en el
cuerpo de la sal, aprox. 60-70 pies (20 m.) debajo la super-
ficie del lago a dicha profundidad la composición que se ob-
tiene es más favorable y menos variable que la de la superfi-
cie. Es transportada unas cuatro millas a través de una cana-

ría aislada, a una temperatura de 72° F (22°C) hasta la planta, donde se almacena en grandes tanques donde se mezcla con varios líquidos finales resultantes de operaciones previas del proceso. Antes de entrar a los evaporadores la lejía cruda se usa como medio condensador y también para lavar tortas de filtros. La mezcla de lejía cruda y aguas madres mencionada, alimenta grandes evaporadores a triple efecto. Este proceso es necesario para mantener el bórax y el cloruro de potasio en solución a medida que la lejía se concentra. Estas dos sales son muchísimo más solubles a elevadas temperaturas. Las solubilidades del carbonato, sulfato y cloruro de sodio son relativamente mucho menores y la mayor parte de estas sales precipita y se retira del sistema de evaporación por medio de trampas de sal y filtros. Se continúa la evaporación hasta que la lejía está saturada de cloruro de potasio. Entonces es enfriada rápidamente bajo condiciones que hacen que el cloruro de potasio cristalice, mientras que el bórax sobresaturado y otras sales quedan en solución. El enfriamiento se hace en dos etapas, y se efectúa poniendo la lejía caliente al vacío lo que ocasiona su ebullición y así se enfría ella misma (la lejía) rápidamente por evaporación. La lejía remanente concentrada, de la cual se cristalizó el cloruro de potasio se bombea entonces a cristalizadores al vacío de bórax crudo, donde es nuevamente enfriado, y el bórax junto con una cantidad apreciable de otras sales es cristalizado, y en suspensión se lo envía al espesador. El bórax de los espesadores es enviado a un filtro rotativo al vacío, que separa el bórax crudo de la lejía que se envía nuevamente al proceso principal, mezclándola con lejía fresca del lago.

La torta de los filtros de bórax crudo es redisolto en agua caliente y luego de filtrar la solución, el bórax refinado, más de 99.5 de pureza, se cristaliza de ella por enfriamiento, cuidadosamente controlado en cristalizadores al vacío. Este bórax húmedo, refinado, se seca con aire caliente.

La química del Proceso Trona es extraordinariamente compleja y hasta no haber realizado exhaustivos estudios de las reglas de fases del sistema de ocho componentes $\text{Na}+\text{K}+\text{H}+\text{SO}_4+\text{CO}_2$, B_2O_4 , Cl , F , y agua no fue posible desarrollar un proceso satisfactorio y económico, para recuperar los distintos productos químicos de la lejía.

1.1.4.4.3. Bórax de la boronatrocalcita. (Ullmann. Enc. de Quím. Ind. II. pág. 516; F. Witting, Z. Angew. Chem. 1, 483, 1888).

El mineral finamente molido en molino de bolas, se libra de cloruros lavándolo con agua. Luego se calienta con vapor directo 1500 kg. con 5000 l. de agua en una gran caldera, que contiene un robusto mecanismo agitador. Agréganse gradualmente 800 kg. de bicarbonato de sodio y 200 kg. de carbonato de sodio y se hierve durante tres horas. Por adición del carbonato ocurre a menudo una intensa efervescencia que se puede combatir suprimiendo el vapor y agregando agua fría. La papilla se hace pasar luego por filtros prensa. Las aguas de $30-35^\circ\text{Bé}$ se envían directamente a los cristalizadores. En tres o cuatro días se halla el bórax cristalizado en costras en las paredes y suelto en el piso con aproximadamente 50% de pureza. Las mezclas consisten en SO_4Na_2 y sal común. Es conveniente esterbar la cristalización para que el bórax bruto resulte lo más posible exento de sal de Glauber. Las aguas madres pueden volver a emplearse para otra ocasión. Cuando resultan demasiado concentradas se evapo-

ran y así se obtiene otra porción de bórax bruto. Los residuos se lexivian directamente en prensas provistas de dispositivos lexiviadores. Los filtrados se concentran por evaporación.

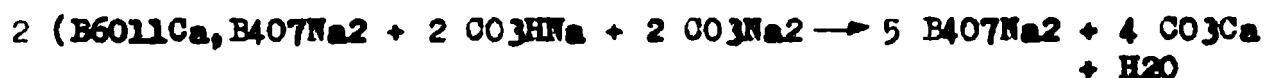
La refinación del bórax bruto se hace de la siguiente manera:

"Se emplean grandes recipientes revestidos de madera de 10 m³ de capacidad. El espacio intermedio está relleno de materiales aislantes (ceniza, paja, aserrín) para evitar desigualdades en el enfriamiento. Para disolver se toma agua pura hasta que el líquido hirviente esté a 30° B \acute{e} (p. esp. 1.2611). No más concentrado por que sino se separaría bórax octaédrico. Al cabo de 10-14 días, según la estación, la temperatura habrá bajado a 33°C. Ahora se da salida al líquido para evitar la cristalización de la sal de Glauber. Las costras cristalinas separadas tienen 20 cms. de espesor. Se rompen, limpian con esponjas y secan. El bórax cristaliza mejor y más fácilmente agregando aproximadamente 5 % de Carbonato de sodio en crist. Veamos ahora otra técnica: (Enc. de Quím. Ind. de Thorpe. pág. 156. Tomo II).

La fabricación del bórax partiendo de la ulexita se practica en Inglaterra, Francia y Alemania a donde se exporta de Chile y California, seleccionada y envasada en bolsas.

Se rompe el mineral en trozos chicos. Se mezcla con la proporción conveniente de CO_3Na_2 y CO_3HNa . Si va acompañada de mucho yeso debe añadirse una cantidad proporcional de CO_3Na_2 que reacciona con el yeso formando sulfato de sodio y carbonato de calcio.

Siendo la composición de la ulexita $B_6O_{11}Ca.B_4O_7Na_2$, se requiere un equivalente de bicarbonato de sodio y un equivalente de carbonato de sodio para descomponerla:



estas sustancias se mezclan todas al estado anhidro. Se hierve agua en el saturador, luego poco a poco se va agregando el mineral en bruto mezclado con los reactivos, se hierve, se deja reposar y se lexivia. 100 partes de ulexita, conteniendo según ensayo 43% de H_3BO_3 (24.2% B_2O_3) requieren 10 partes de bicarbonato de sodio y 12 partes de carbonato de sodio para convertirse en 117 partes de bórax.

Métodos industriales de obtención de bórax utilizados en el país.

1.- A partir de la boronatrocalcita.

Las fábricas argentinas, exceptuando la Compañía Boroquímica Argentina emplean boronatrocalcita como materia prima, y utilizan la siguiente técnica:

La ulexita proveniente de la mina se muele con molinos a bola o a martillo. En tanques de unos 10.000 lts. de capacidad que tienen serpentinas de calentamiento a vapor y grifos a diferentes alturas, se suspenden en 5.000 lts. de agua, 1.000 kg. de mineral molido y se agregan 75 kg. de carbonato y 60 kg. de bicarbonato de sodio. Se lleva a ebullición y se mantiene hirviendo durante unas 6 hs. Entonces se suspende el calentamiento y se agregan nuevamente 75 kg. de carbonato y 60 kg. de bicarbonato de sodio, se hierve durante dos horas más y luego se deja decantar el carbonato de calcio formado juntamente con las impurezas que trae consigo el material. El todo forma un lodo que se deposita en el fondo

del tanque. Por uno de los grifos situado a un tercio de la altura del tanque a partir del fondo, se descarga en un cristalizador la solución limpia. Al cabo de 48 hs. cristaliza todo el bórax por enfriamiento. Este es de primera calidad.

Por un segundo grifo situado a menor altura, se descarga la solución algo turbia, a un segundo cristalizador donde se obtiene un bórax de segunda calidad.

El barro que queda en el fondo del tanque se tira.

El rendimiento usual es de 700 kg. de bórax por 1000 kg. de mineral elaborado.

2.- A partir del Tincal.

La Boroquímica Argentina obtiene bórax por simple disolución y recristalización de Tincal, $B_4O_7Na_{2.5} \cdot H_2O$.

Como en Campo Quijano, Salta, donde se encuentra "la planta (?) no poseen aún equipos especiales de decantación continua que permitan separar la arcilla e impurezas que contiene el mineral de mina y quedar en suspensión cuando es disuelto, se hace una selección del material que provoca un descarte muy elevado, con el consiguiente aumento del costo de producción. Rendimiento: 900 kg. de bórax por tonelada de mineral.

Capacidad de las plantas en producción.

Planta	Dirección	Capacidad mensual de producción	
		bórax tn.	ácido bórico tn.
Boroquímica Argentina		300	—
Rie Kem	25 de Mayo 2370 Cap.	250-300	—
B. Guareschi	Balcarce 1043 Capital	300	60
G. Richard	Cachimayo 748 Capital	100	—
PACYPA	Pelliza 2486 Olivos	—	10

1.1.4.4.4. Método propuesto. Antecedentes. (Luciano Catalano. Geología Química de los boratos. Publicación N° 28 de la Dirección General de Minas y Geología e Hidrología. 1928).

Según la Ley de Berthollet puede establecerse y resolverse la siguiente ecuación:



Es un sistema heterogéneo en el que aparecen productos sólidos; SO_4Ca y $\text{B}_4\text{O}_7\text{Ca}$. Nos hallamos en presencia de un sistema del tipo estudiado por Guldberg y Waage (acción del SO_4Ba sobre el CO_3K_2), que los condujo a establecer en forma experimental la ley de acción de masas. Indiquemos las nociones que deben tenerse presentes.

La velocidad de reacción de los primeros miembros de los sistemas referidos, se hallan expresados por:

$\frac{dx}{dt} = q(a - x)^m$; $\frac{dx'}{dt} = q'(b' - x')$ y cuando se establecen los equilibrios (noción de equilibrio dinámico), se tendrá:

$$q(a - x) = q'(a' - x')^m; \text{ de donde se deduce:}$$

$$\frac{q^m}{q} = \frac{a - x}{a' + x'} ; \text{ que dan los valores de los}$$

coeficientes o constantes de afinidad química -velocidad de reacción- del sistema establecido, y de donde se pueden calcular las cantidades de sustancias transformadas.

De indudable valor científico es la determinación de los valores de la constante de afinidad química para este sistema.

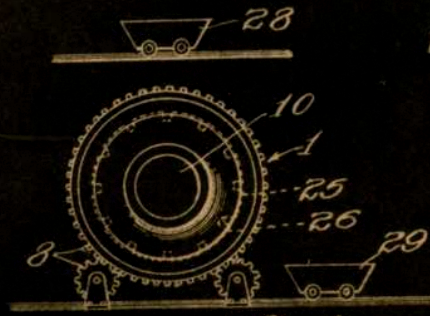


Fig. 1.

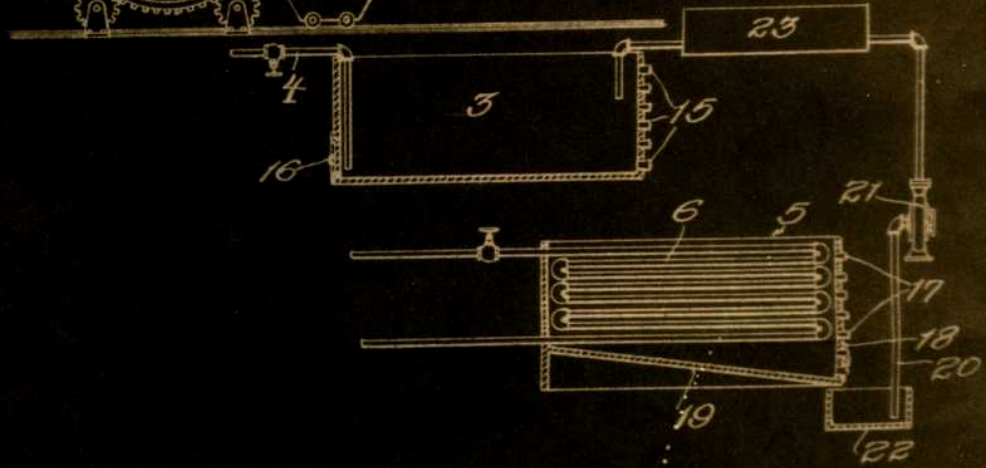
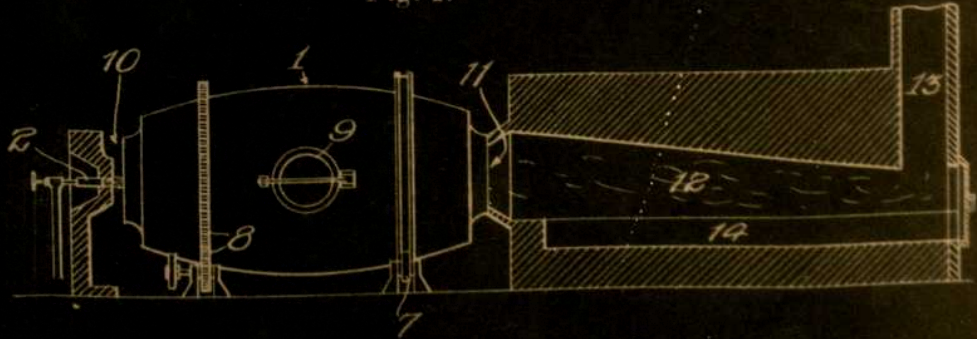
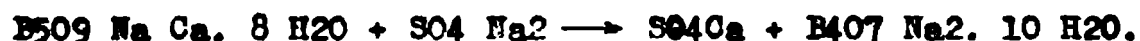


Fig. 2.



1.1.4.4.5. Método propuesto.

Proponemos hacer reaccionar la boronatrocalcita con sulfato de sodio, para obtener tetraborato de sodio (bórax) según la siguiente ecuación:



Objeto de la elección de este método.

El objeto de la elección de este método es emplear un producto químico, sulfato de sodio, mucho más barato que el carbonato y el bicarbonato de sodio, actualmente en uso, en los métodos clásicos de obtención de bórax.

PATENTE N° 221.025

Clase 121. Grupo 39

Promulgada el
11 de junio 1910

Gilbert E. Bailey y Archie Stevenson de Los Angeles
(California, U.S.A.)

PROCESO PARA LA OBTENCION DE BORAX A PARTIR DE MINERALES DE BORO
(Patentado en el "Deutsches Reich" desde el 15 de Enero 1909)

La investigación se refiere a un proceso para la obtención de Bórax a partir de combinaciones naturales del Boro, en los cuales el Boro esté unido a un metal, que forme un sulfato insoluble. Los compuestos de Boro y Calcio o Boro y Calcio y Magnesio pertenecen a este tipo de compuestos, existiendo en algunos lugares depósitos importantes, pero exigen un determinado procesamiento para la obtención económica del Bórax.

Es ya conocido el hecho de que minerales que contengan

gan ácido bórico y calcio se transformen por cocimiento y agregado de ácido bórico ó sulfúrico en tetraboratos de Ca y que éste con sulfato de Na pase a tetraborato de Na. De este proceso se diferencia el presente en el hecho de que no se agrega ácido y que la mezcla (Mineral y sulfato de Na) en lugar de cocimiento se la somete a fusión a temperaturas mucho mayores. Unicamente con estas temperaturas elevadas es factible obtener directamente el tetraborato de Na.

El proceso para la obtención del Bórax se abarata por eliminarse un paso del proceso, y evitar el empleo de ácidos caros. Este proceso es aplicable para todos los minerales compuestos de sales de boratos, en el que la base pueda formar un sulfato insoluble y tiene especial aplicación para los casos de boratos ácidos de Ca, como ser Colemanita, Fandernita, Priceita, Ulexita, Bechelita, Hayesinita, etc.

El Bórax puede ser extraído de la fundición por los medios comunes. El mejor sistema sería disolviendo la fundición y separar el Bórax por enfriamiento brusco a 0°C de la solución.

En el dibujo adjunto se ha proyectado un equipo para este proceso, mostrando la fig. 1 un esquema del mismo, y la fig.2 un corte, de la misma.

El horno 1 es giratorio y diseñado como los hornos para la obtención de soda por el proceso Le Blanc. Como fuente de calor tenemos un mechero 2 y el material sale del horno pasando al tanque 3, que contiene agua hirviendo. El líquido del tanque 3 pasa a un tanque de precipitación 5, donde se le somete a la acción de serpentinas refrigeradoras 6.

El horno gira sobre ruedas 7 y sobre el engranaje 8

acoplado a meter. Está provisto de una tapa 9, para cargar y descargar. En un extremo del horno existe una abertura 10, a través de la cual penetra la llama del quemador. En el cilindro del horno 25, se hallan varillas 26, para levantar el material. Al frente de la abertura 10, tenemos una salida 11, para los gases, que entran a una cámara 12, que termina en la chimenea 13. En la cámara 12, se puede colocar un horno de evaporación 14, con el fin de evaporar los productos solubles del proceso. Para la carga y descarga del horno, se emplean serras 28 y 29.

El tanque de disolución 3, tiene varias aberturas 15 situadas a diferentes alturas, que sirven para sacar el líquido del tanque en distintos momentos, sin tener que perturbar el material precipitado. Este puede ser retirado después de abrir una puerta de descarga 16. También el tanque de precipitación 5 posee varias válvulas de descarga 17 a diferentes niveles para descarga del líquido. El precipitado se retira del piso inclinado 19, a través de la puerta 18. Debajo de las válvulas 17, se encuentra un tanque 22, que recoge el líquido, que es bombeado con la bomba 21, a través del caño 20, al tanque 3, pasando previamente por una cámara de calentamiento 23, que podría estar ubicada en la cámara 12. El proceso se realiza en la siguiente forma:

El mineral, o sean las combinaciones del boro con Ca, o con Ca y Mg, debe ser molido hasta que los trozos sean suficientemente pequeños, mezclándose entonces el sulfato de Na, en proporción más o menos molecular, pero debiéndose tener en cuenta que el sulfato esté un poco en exceso, o sea mayor cantidad exigida que por la presencia del boro. Al mezclar el sulfato de Na con los boratos, es condición de que

el sulfato sea de grano fino, a fin de permitir una mezcla íntima con el borato. El sulfato puede ser secado al aire, no siendo necesario que esté absolutamente seco.

Esta mezcla es introducida al horno 1, y calentada lentamente hasta el rojo. No conviene calentar la mezcla demasiado rápidamente, o calentarla durante demasiado tiempo, llevándola al estado líquido, ya que se produciría una masa compacta difícil de disolver. Los mejores resultados se alcanzan cuando la masa es calentada lentamente, hasta llevar la masa a un rojo uniforme, que se deberá mantener durante algunos minutos.

Empleando Colemanita, la reacción química es la siguiente:



La Colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11.5} \text{H}_2\text{O}$) y el sulfato de Na pierden su agua de cristalización durante el calentamiento.

La carga es llevada entonces al tanque 3, y tratada con agua hirviendo, que le llega por la cañería 4, hasta que se halla separado la totalidad del bórax. En la práctica lo mejor es, tratar la masa sucesivamente con cantidades de agua caliente o vapor, repitiendo esto hasta que el agua se haya saturado. Separada la solución se puede proceder, según métodos conocidos, a concentrarla, cristalizarla o precipitarla. Lo mejor es enfriarla inmediatamente a 0°C , llevándola al tanque 5, precipitando inmediatamente el bórax. El Bórax es obtenido como polvo fino, evitándose el proceso de cristalización y posterior molienda de los cristales. El líquido remanente en el tanque, puede ser pasada nuevamente por el calefactor 23 al tanque 3, repitiéndose el proceso a fin de salvar el tetraborato no precipitado. Si no desea emplear este

método, el líquido saturado de bórax puede ser evaporado y concentrado en la cámara 12 sobre el horno 14. Luego se cristalizará el bórax.

1.1.5.1. Usos de los boratos.

Tienen amplísimas aplicaciones en las industrias del vidrio, de la cerámica, tintorería, curtiembre, textiles, insecticidas, artículos de tocador (jabón y talco), etc.

En nuestro país se destinan a la elaboración de ácido bórico, perborato de sodio, etc., y otros productos farmacéuticos. Para estos usos se exige una pureza mín. de 99.5%, además de los ya comunes y conocidos como es la ind. de silicatos (vidrios y cerámicas) y como bactericida (colas y gelatinas).

En otros países también se utiliza el boro en la industria del acero, como corrector de suelos en agricultura y más recientemente en la fabricación de derivados del boro, usados como combustibles para propulsar proyectiles tele-dirigidos y aviones supersónicos.

2. Métodos de análisis empíricos.

2.1. Determinación de boro (como B₂O₃). (Standard Methods of Chemical Analysis. W.W. Scott. 1958).

En la descomposición de una sustancia para determinar boro en ella, debe cuidarse la pérdida de boro, porque el ácido bórico es fácilmente liberado de sus combinaciones por los ácidos minerales y se volatiliza con el vapor. Las digestiones llevadas a cabo en vasos de precipitados cubiertos eliminan prácticamente las pérdidas, siempre que el calentamiento se haga con cuidado, evitando la ebullición violenta.

Los reactivos usados en las determinaciones no debieran contener boro, así como tampoco debieran contenerlo los materiales de vidrio empleados.

2.1.1. Valoración de boro en minerales - Métodos de extracción con ácido.

El método es aplicable a la determinación de ácido bórico total en boratos de sodio, calcio y magnesio en sustancias tales como bórax crudo, tincalconita, kernita, boracita, alexita, colemanita, etc. Los silicoboratos requieren una fusión preliminar con carbonato de sodio. El residuo ácido (el residuo del tratamiento ácido) debiera investigarse. No debiera haber hierro, aluminio y sales de reacción con hidróxido de sodio.

REACTIVOS.-HCl e HONa 1 N ó 0.5 N (libres de carbonato).

HCl 6 N (ácido de punto de ebullición constante es suficiente).

Solución saturada de hidróxido de sodio (libre de carbonatos).

Agua (libre de anhídrido carbónico)

Indicadores: Rojo Sofnol N° 1

Solución saturada de para-nitro fenol en agua.
Fenolftaleína al 1% en solución hidroalcohólica al 50%.

Manitol o glicerina.

Técnica para la extracción ácida.

Se introducen cinco gramos de muestra, finamente pulverizada, en un erlenmeyer de 250 ml. se agregan 15 - 20ml. de HCl 6 N e igual volumen de agua y el recipiente se conecta a un condensador a reflujo. La mezcla se calienta a ebullición durante 20-25 minutos. Después de dejar enfriar un tanto, se agregan 75 ml. de agua por el tubo del condensador, se agita, y se repite el calentamiento a ebullición durante otros 10-15 minutos. Se deja enfriar nuevamente y se vierten por el condensador otros 50 ml. de agua. Se desconecta el condensador, se enfría en baño de agua el erlenmeyer. Se añade agua hasta llevar el volumen a 250 ml., y si es necesario un volumen adicional para compensar el volumen ocupado por el residuo insoluble. Un gramo de este residuo ocupa algo menos que 0.5 ml. Generalmente la cantidad es tan pequeña que esta adición de agua se hace innecesaria. Después que el residuo decantó, la solución límpida, en la cantidad requerida se decanta por un filtro seco en un vaso seco, y se toman porciones de este filtrado para su análisis. Cincuenta ml. equivalen a 1 gramo de la muestra original.

Determinación volumétrica de ácido bórico.

Cincuenta ml. del filtrado o cien, de acuerdo con la concentración de los reactivos usados. La determinación puede efectuarse adecuadamente en vasos de precipitados de

400 ml.

Eliminación de hierro y aluminio.

Las sales de hierro y aluminio reaccionan cuantitativamente cuando las soluciones de los compuestos se combinan. El hierro es completamente precipitado como hidróxido cuando el ácido con el cual está combinado se neutraliza con hidróxido de sodio, y un exceso del álcali sólo hace más flocoulento el precipitado. El aluminio es precipitado a pH 6 a 7.5, pero un exceso del álcali forma aluminato de sodio soluble, causando la redisolución del precipitado de hidróxido de aluminio. El aluminio puede ser precipitado cuantitativamente por el hidróxido de sodio en soluciones de ácido bórico, en ausencia de alcoholes polihidroxilados cuando se usa el indicador p-nitro fenol que da un color amarillo al pH correcto para la precipitación del aluminio. El indicador muestra el punto final cuando todos los ácidos combinados al hierro o al aluminio están neutralizados. Se aprovecha esta propiedad para eliminar hierro y aluminio de soluciones de ácido bórico. Esto evita la introducción de sales de amonio, que interferirían en la determinación del ácido bórico. Evita la introducción de un carbonato de sodio, éste interfiere con la titulación de ácido bórico, y debe ser eliminado por acidificación y ebullición de la solución, manteniendo cubierto el vaso, para evitar la pérdida de ácido bórico.

Técnica.

A la solución de ácido bórico en un vaso de precipitados se le agregan 3-4 gotas de Sofnol Red, e indicador p-nitro fenol. Se agrega cuidadosamente solución normal de hidróxido de sodio hasta permanencia del color amarillo del in-

dicador. En este punto todo el hierro y el aluminio serán precipitados. Se calienta suavemente la solución y se deja reposar unos minutos. Los hidróxidos de hierro y aluminio se filtran y lavan con agua caliente, y en el filtrado y los lavados reunidos se determina ácido bórico.

Recuperación del ácido bórico calcinado.

El hidróxido de hierro y de aluminio arrastran una apreciable cantidad de ácido bórico cuando precipitan en un gran exceso de este ácido. Si la cantidad de estos hidróxidos es apreciable, la recuperación de ácido bórico es esencial para la obtención de resultados exactos. Los hidróxidos se disuelven en el filtro por adición de HCl 6 N, agregado en suficiente exceso. La solución ácida se toma en un vaso de precipitados junto con las aguas de lavado del filtro. Se agregan 3-4 gotas de Sofnol Red o p-nitro fenol a la solución, y ahora se agrega gota a gota solución al 50% de hidróxido de sodio, hasta cerca de neutralidad, entonces se agregan 0.5 ml. de OHNa N hasta permanencia del color amarillo del indicador. La solución se calienta suavemente, se deja reposar unos minutos y se filtran entonces los hidróxidos de hierro y aluminio. El filtrado se lava con agua caliente. El filtrado se acidifica, ahora, con HCl 0.5 N. La solución se neutraliza hasta color del indicador Sofnol Red, o p-nitrofenol por adición de HONa gota a gota, y se determina el ácido bórico por titulación con OHNa en presencia de manitol o glicerina (unos 5 ml) y fenolftaleína como indicador. Se ahorra tiempo haciendo esta titulación por separado de la solución principal.

Titulación del ácido bórico.

La solución remanente de la precipitación del hid

ro y el aluminio se acidifica nuevamente con HCl y luego neutralizada con cuidado hasta neutralidad justa con OHNa hasta color amarillo del Sefnol Red, o p-nitro fenol. Ahora, se agregan 10 gotas de fenolftaleína y 25 a 50 ml. de glicerina neutralizada o manitol sólido (de acuerdo a la cantidad de ácido bórico titulada) (en nuestro caso empleamos 6 g.) y luego el álcali standard hasta que aparezca un color rosado rojizo neto, el verdadero punto final para el ácido bórico. (pH 11).
Un ml. de OHNa N equivale a 0.03482 g. B₂O₃; ó 0.09536 g. B₄O₇
Na₂.10 H₂O; ó 0.06184 g. H₃BO₃.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. Determinación del contenido de B2O3 de diferentes muestras.

3.1.1. Determinación del contenido de B2O3 de un trozo de mineral usado para realizar el resto de nuestras experiencias.

Utilizamos el método y las técnicas descriptas bajo 2.1.

Se llevó el volumen a 250 ml. Se tomaron de dicho volumen 50 ml. para su análisis. Se efectuó la titulación con OHNa 0.99 N.

1a. determ.	2a. determ.	3a. determin.	4a. determ.	promedio
21.8	21.6	21.6	21.5	21.6

Cálculo del porcentaje de B2O3 en la muestra:

$$\% \text{ B2O3} = \frac{\text{ml OHNa N} \times \text{N} \times .03482 \times 100}{2 \text{ g. de muestra}}$$

$$\% \text{ B2O3} = \frac{21.6 \text{ ml} \times .99 \times .03482 \times 100}{2.0 \text{ g. ml.}} = 37.25 \text{ g. B2O3}\%$$

3.1.2. Determinación del contenido de B2O3 de un nódulo de ulxita, que nos fuera facilitada por Boroquímica Argentina S.A.

1a. determ.	2a. determ.	3a. determin.	4a. determ.	promedio
19.8 ml.	19.7 ml.	19.7 ml	19.7 ml.	19.7ml.

Cálculo del porcentaje de B2O3 en la muestra:

$$\% \text{ B2O3} = \frac{19.7 \text{ ml.} \times .99 \times .03482 \text{ g./ml.} \times 100}{2.0 \text{ g.}} = 33.95 \text{ g. B2O3}\%$$

3.1.3. Determinación del contenido de B2O3 de una muestra de alexita (Nódulo) que nos fuera facilitada por la Cátedra de Química Analítica Cuantitativa.

1a. determ.	2a. determ.	3a. determin.	4a. determ.	promedio
10.6 ml.	10.55ml.	10.50 ml.	10.50ml.	10.50 ml

Cálculo del porcentaje de B₂O₃ de la muestra:

$$\%B_{2}O_{3} = \frac{10.50 \text{ ml.} \times .99 \times .03482 \text{ g./ml.} \times 100}{.740 \text{ g.}} = 36.5 \text{ g.\%g.}$$

Cálculo del porcentaje en Bórax contenido en las muestras.

Muestra 1

$$\% \text{ Bórax} = \frac{\text{ml. OHNa} \times N \times .9536 \times 100}{2 \text{ g.}} =$$

$$= \frac{\text{ml. 21.6} \times .99 \times .9536 \times 100}{2 \text{ g.}} = \underline{\underline{102.035}} \text{ g. Bórax \%ulexita}$$

Muestra 2

$$\% \text{ Bórax} = \frac{19.7 \text{ ml.} \times .99 \times .9536 \times 100}{2 \text{ g.}} = 92.97 \text{ \% Bórax}$$

- =====

3.1.4. Curvas de solubilidad del ácido bórico, y boratos de sodio (por W.C. Elsdale y Cyril M. Slansky. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 917, 1939).

Las cifras están dadas en gramos por cien g. de solución.

Temp. °C	Acido Bórico B ₂ O ₃ , g.	Tetraborato de sodio Na ₂ B ₄ O ₇	Pentaborato de sodio B ₅ O ₈ Na	Metaborato de sodio BO ₂ Na, g.
0	1.52	1.18	6.28	14.10
5	1.77	1.44	7.10	15.70
10	1.98	1.76	8.10	17.23
15	2.35	2.12	9.30	18.50
20	2.62	2.58	10.55	20.22
25	3.06	3.13	12.20	22.-
30	3.57	3.85	13.75	23.90
35	4.05	4.76	15.60	26.22
40	4.60	6.-	17.40	28.75
45	5.25	7.58	19.63	31.81
50	5.76	9.55	21.80	35.02
54 a				37.85
55	6.50	12.25	24.30	38.12
58.5 a		14.52	kernita B ₄ O ₇ Na ₂ ·4H ₂ O	
60	7.30		14.82	26.90
60.8 a		16.65		39.-
65	8.12	17.88	15.88	29.35
70	8.87	19.49	17.12	32.25
75	9.80	21.30	18.41	34.98
80	10.75	23.38	19.88	37.84
85	11.83	25.73	21.48	40.77
90	13.10	28.37	23.31	43.80
95	14.20	31.28	25.55	47.05
100	15.50	34.63	28.22	50.30
102.8 b		36.73		
103.3 b	16.48			

Nota: a, significa puntos de transición de una a otra forma de hidratación.

b, puntos de ebullición.

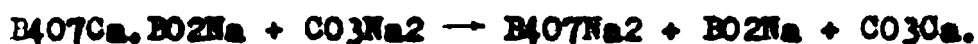
3.1.5. Métodos habituales de obtención de bórax usados en el país. Determinación de su rendimiento en el laboratorio.

En el país se usa la técnica descrita por Thorpe ver generalidades 1.1.4.4.3.

La reacción que se produce es:



Es necesario usar bicarbonato de sodio para transformar el metaborato de la molécula del mineral en tetraborato, por cuanto, de no ser así, el metaborato permanecería soluble en la solución, según se advierte en la ecuación que sigue:



Por lo tanto si no se usa bicarbonato de sodio, uno de cada 5 átomos de Boro presentes en el mineral permanecería soluble con la consiguiente pérdida de veinte por ciento del contenido de anhídrido bórico existente en la ulexita.

La ulexita, tal como se encuentra en la naturaleza, no tiene una composición que cumpla con la relación borato cálcico a metaborato que fija la fórmula, debido a que las aguas pueden arrastrar parte de ese metaborato.

Técnica.

En un vaso de ppdes. de 400 ml. colocamos 20 g. de ulexita finamente pulverizada, agregamos 100 ml. de agua. Agitamos y calentamos a ebullición incipiente a fin de poner el mineral en suspensión. Luego, en porciones sucesivas, agregamos 2,4 g. de carbonato de sodio y 2 g. de bicarbonato de sodio, es decir las cantidades estequiométricas para convertir todo el mineral en bórax, suponiendo que tuviera una pureza total. Cubrimos con un vidrio de reloj y mantuvimos a ebullición moderada durante 45 ms. reponiendo el agua evaporada. Da

jamós repesar y filtramos por Buchner, tomando previamente la precaución de calentar con agua hirviendo; buchner y quitá sato, a fin de evitar el obturamiento del papel de filtro por formación de cristales de bórax al enfriarse bruscamente la solución. A fin de lograr una cristalización más perfecta, evi-
tamos el enfriamiento brusco, colocando los vasos de precipi-
tados en cajas de cartón corrugado, que proporcionaron sufi-
ciente aislación para los fines buscados. Al cabo de 24 hs.
desprendimos los cristales formados con una varilla de vidrio,
que pesamos luego de separarlos de la solución. A fin de obtu-
ner el bórax de la misma, volvimos a concentrar, hasta un vo-
lumen de 15 ml. repitiendo la operación antes descripta. Des-
deñamos las aguas madres residuales. Realizamos esta opera-
ción con dos muestras: 1- "Planchas" (37.25 % B2O3, ó 102.06%
de bórax).

2- Nódulos o "papas" (33.95 % B2O3 ó
92.97 % de bórax).

Hicimos un blanco con cada una de las dos formas
en que se presenta la ulexita en la naturaleza, usando sola-
mente agua.

Ensayamos el método sin utilizar bicarbonato de so-
dio y reemplazándolo por su equivalente en Carbonato de Sodio
(4.6 g). En el cuadro que sigue a continuación resumimos los
resultados.

Método usado	"Planchas" % de bórax según anál según	"Planchas" bórax obtg nido % de ulexita	"Planchas" Rendimien- to %	"Papas" bórax a/anál.	"Papas" obt.% ulexita	"Papas" Rendim. %
CO ₃ Na ₂ } + CO ₃ HNa	102	98.2	96.2	92.97	87	93.7
CO ₃ Na ₂	102	91.7	90.-	92.97	69.5	74.9
Blanco	102	46.6	45.6	92.97	13.5	14.5

Conclusiones.

- 1.- El rendimiento promedio del método que emplea carbonato y bicarbonato es del 95 %, el 5% restante se pierde en el residuo filtrado y en las aguas madres remanentes. Esta pérdida es mucho mayor en algunas industrias locales, por que simplemente al "barro" formado lo decantan.
- 2.- Las "Planchas" contienen una elevada proporción de bórax libre en forma de Tincal.
- 3.- Usando solamente carbonato de sodio se pierden 6.5 g. y 7.5 g. de bórax como metaborato soluble; es decir: 6.6 y 8.6 % del bórax obtenible.

3.2.1. Reacción del SO_4Na_2 con la boronatrucalcita.

3.2.1.1. Ensayos por vía húmeda.

Se desarrolló el siguiente plan de ensayos:

3.2.1.1.1. Ensayos con diferentes relaciones molares de $\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{SO}_4\text{Na}_2}$

3.2.1.1.2. Ensayos utilizando mezclas de $\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{HNa}$.

3.2.1.1.3. Ensayos en mayores diluciones y mayores relaciones de anhídrido bórico a reactivo.

3.2.1.1.4. Ensayos a temperaturas mayores de 100°C

3.2.1.1.1. Ensayos con diferentes relaciones moleculares de B_2O_3 a SO_4Na_2 .

En cuatro vasos de ppdo. de 400 ml., se suspendieron 20 g. de ulexita en 100 ml. de agua, calentando a ebullición.

Entonces se agregaron en cada vaso cantidades correspondientes a 1, 1.4, 1.8, 2.2 moles de SO_4Na_2 por mol. de B_2O_3 .

Cálculo de las cantidades de SO_4Na_2 a usar.

En la reacción: $\text{B}_4\text{O}_7\text{Ca} + \text{SO}_4\text{Na}_2 \rightarrow \text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{Ca}$, dos moles de B_2O_3 requirieron 1 mol. de SO_4Na_2 , por lo tanto:

1 equivalente de $\text{SO}_4\text{Na}_2 = \text{P.M. SO}_4\text{Na}_2 / 2 = \frac{146.06}{2} = 73.03 \text{ g. SO}_4\text{Na}_2$

La muestra empleada contenía 33% B_2O_3 , luego 20 g. contienen:

$\frac{20 \text{ g.} \times 33 \text{ g. Ulex.}}{100 \times 69.64 \text{ g.}} = 948$ moles de B_2O_3 , que consumen $.948 \times 73.03 \text{ g.} =$

$= 6.93 \text{ g. de SO}_4\text{Na}_2$.

Las cantidades correspondientes a 1.4, 1.8, 2.2 moles de SO_4Na_2

serían: $6.93 \text{ g.} \times 1.4 = 9.7 \text{ g.}$

$6.93 \text{ g.} \times 1.8 = 12.5 \text{ g.}$

$6.93 \text{ g.} \times 2.2 = 15.25 \text{ g. de sulfato de sodio.}$

Los vasos se cubrieron con sendos vidrios de reloj y se calentaron durante una hora a ebullición moderada agitando de el contenido. Luego se dejó decantar y se filtró con succión de aire, tomando la precaución de calentar previamente los aparatos a fin de evitar una posible cristalización de sales en el filtro. Los filtrados se dejaron en reposo durante veinticuatro horas, colocando los vasos de ppdo. en una caja de cartón corrugado a fin de lograr un enfriamiento lento.

Al cabo de ese tiempo no se observó formación de cristales de bórax.

3.2.1.1.2. Ensayos utilizando mezclas de SO_4Na_2 + SO_4HNa .

En estos ensayos se sustituyó la mitad de las cantidades de sulfato de sodio empleadas en 1.- por su equivalente de sulfato ácido de sodio.

Cálculo. 1 equivalente de $\text{SO}_4\text{Na}_2 = \frac{\text{P.M. } \text{SO}_4\text{Na}_2}{2}$

1 equivalente de $\text{SO}_4\text{HNa} = \text{P.M. } \text{SO}_4\text{HNa}$, por lo tanto;

1 g. de SO_4Na_2 equivale a 1.7 g. de SO_4HNa .

Per lo tanto se usaron las siguientes mezclas:

	I	II	III	IV
SO_4Na g:	3.46	4.85	6.25	7.65
+				
SO_4HNa g:	5.88	8.25	10.6	13.-

Se siguió la misma técnica que en (1): 1 hora de calentamiento a ebullición, con agitación, filtración, 24 horas de reposo.

Se observaron cristales de bórax.

3.2.1.1.3. Ensayos con SO_4Na_2 y mezcla de $\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{HNa}$ en mayor dilución.

En los ensayos (1) y (2) se suspendió la ulexita en cien ml. de agua, cantidad suficiente para disolver a 62°C 22 g. de bórax. Siendo que la muestra usada tiene un contenido del 93% expresado en bórax; los 20 g. de mineral podrían transformarse al máximo, en 18,6 g. de bórax si la reacción resultara total. Pero esa cantidad de agua, si bien suficiente para cristalizar la presunta formación de bórax no nos permitía aumentar la relación $\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{SO}_4\text{Na}_2}$ más allá de 2.2 por cuanto

la solubilidad del SO_4Na_2 anhidro es de 18.6 g. por 100 ml. de agua y la cantidad correspondiente a dos moles y dos décimos es de 15.3 g.

Por lo tanto aumentamos la cantidad de agua a 200 ml. y aumentamos la relación a 4.4.

Con veinte gramos de ulexita, 200 ml. de agua y 30.5 g. de SO_4Na_2 realizamos otro ensayo siguiendo la técnica ya descrita. Idénticamente se procedió con la mezcla sulfato de sodio más sulfato ácido de sodio; 20 g. de ulexita + 200ml. de agua + 15.25 g. de sulf. de sodio + 26 g. SO_4HNa .

No se observó formación de cristales de bórax.

3.2.1.1.4. Ensayos a temperaturas mayores de 100°C .

A fin de elevar la temperatura de reacción utilizamos un autoclave. Realizamos ensayos a 1, 2 y 3 atmósferas utilizando en un ensayo SO_4Na_2 en relación molecular 1.4 y la mezcla $\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{HNa}$ equivalente a esa relación; es decir 9.7 g. de sulfato de sodio y 4.85 g. $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 8.25$ g. SO_4HNa en la otra serie de ensayos, respectivamente. Las temperatu—

ras correspondientes a dichas presiones son:

1 atmósfera 120°C

2 atmósferas 134°C

3 atmósferas 144°C

No se observó la formación de cristales de Bórax.

3. Ensayos por vía térmica.

3.1. Consideraciones preliminares.

El criterio seguido para estos ensayos ha sido el siguiente. Podemos expresar la fórmula de los boratos alcalinos, según se vió en 1.1.4.2.: $B_2O_3 \cdot ONa_2$. Esta fórmula nos indica la posibilidad de un ataque de los materiales de carácter básico por el anhídrido bórico y los de carácter ácido por el óxido de sodio. Nuestra insistencia en usar crisoles atacables por las sustancias reaccionantes en las experiencias que se describirán a continuación, se basó en el intento de formar una masa reaccionante central, impurificada por el ataque al crisol, en los bordes, tal como sucede en los hornos de vidrio. Este problema industrial, como es sabido, se resuelve haciendo fundir a los materiales sobre su propio lecho.

3.1.1. Elección de la temperatura.

Como el sulfato de sodio anhidro funde a $844^\circ C$ y a $800^\circ C$ todo nuestro material fundía completamente, elegimos una temperatura ligeramente superior a ésta, para seguridad de la reacción.

3.1.2. Elección del tiempo.

Presentándose la masa totalmente fundida y homogénea, cuando se alcanzaban los $800^\circ C$, fijamos el tiempo de reacción en una hora mínima, para asegurar la reacción.

3.1.3. Relaciones molares.

Se ensayó sin resultado elevar la relación estequiométrica del sulfato de sodio con respecto a la alxita, a fin de observar si por acción de masas podíamos desplazar más favorablemente el equilibrio de las sustancias reaccionantes,

3. Ensayos por vía térmica.

Ensayo 1. Cálculo de la cantidad estequiométrica de sulfato de sodio necesaria para desplazar el OCa, contenido en la molécula de Ulexita.

Según se vió en 1.1.3.2. la ulexita, P.M. 405.3, contiene 13.837% de OCa. En la ecuación hipotética:



se requirieron 142.06 g. de sulfato de sodio para 56.08 g. de OCa. Luego 100 g. de ulexita que contienen 13.837 g. de OCa, requerirán:

$$\frac{142.06 \text{ g.} \times 13.837 \text{ g.}}{56.08 \text{ g.}} = 19.657 \text{ g. de sulfato de sodio.}$$

Se tomaron 5 g. de mineral, tal cual sale de la mina, y se molieron en un mortero con el doble de la cantidad estequiométrica de sulfato de sodio (1.966 g.). La mezcla se colocó en un crisol de porcelana y se calentó lentamente. La masa se hinchó, a medida que perdía agua de cristalización y luego se contrajo hasta formar una masa compacta. Se continuó el calentamiento hasta plena potencia del mechero durante media hora. La pastilla formada se molió en el mortero y se hizo un líquido con 25 ml. de agua, se filtró, y el líquido obtenido se dejó reposar 24 hs. Al cabo de ese tiempo separaron cristales de bórax. Se decantó el agua de cristalización, se secaron los cristales en corriente de aire y se pesaron. Se obtuvieron .670 g. de bórax, correspondientes al bórax preexistente en el mineral.

Ensayo 2.

Se repitió el ensayo anterior con las mismas cantidades pero disolviendo previamente el sulfato de sodio anhi-

dro en agua y empastando el mineral con la melación: se obtuvo el mismo resultado.

Ensayo 3.

Se agregaron 3.88 g. de sulfato de sodio y la misma cantidad de alexita. Luego se repitió la misma técnica. El producto obtenido se molió en mortero. A fin de eliminar el gran exceso de sulfato de sodio utilizado, lavamos con agua a 4°C el producto obtenido, por cuanto el bórax es muy poco soluble (1.44 g.%) a dicha temperatura no así el sulfato de sodio. Utilizamos dos porciones de 25 ml. de agua. Filtramos y hervimos con 40 ml. de agua durante 15 ms. Filtramos y el filtrado se dejó enfriar lentamente y luego en reposo 24 hs. Cristalizó solamente el bórax preexistente en el mineral.

Ensayo 4.

En los ensayos anteriores se observó que los crisoles usados, de porcelana eran atacados. Repetimos el ensayo 3 usando crisoles de hierro. Se efectuó el ensayo a 850°C durante dos horas. El crisol resultó destruido.

Ensayo 5.

Repetimos el ensayo 4 con un crisol de grafito a fin de evitar que la masa se adhiriera al crisol, con vistas a hacer cuantitativo el ensayo. En efecto se logró separar del crisol la pastilla pero resultó una masa ennegrecida por inclusión de grafito. El análisis de una porción de dicha sustancia vítrea, arrojó 16,9 % de sílice, siguiendo los métodos standard de insolubilización de sílice. Descartamos el uso de este tipo de crisol.

Ensayo 6.

Repetimos el ensayo en un crisol de material refractario; mantuvimos la temperatura a 850°C durante una ho-

ra. El material de este crisol era de consistencia blanda. Al fundir el producto formado, difundió en la pared del crisol. Deshechamos este tipo de crisol.

Ensayo 7.

Utilizamos un crisol de material refractario duro. Se efectuó un ensayo utilizando mayor cantidad de ulexita (100 g.) y 25 g. de sulfato de sodio. Elevamos la temperatura a 850°C y la mantuvimos durante 1 hora. Dejamos enfriar lentamente y se observó la separación de una capa superior blanca cristalina y en el fondo del crisol una masa vítrea transparente ligeramente amarilla. Sólo fue posible desprender parte de esta masa rompiendo el crisol. Descartando los trozos de refractario fuertemente adheridos con una pinza, pulverizando los trozos de una masa vítrea se trató de disolverla en agua hirviendo sin resultado.

Ensayo 8.

A partir de este ensayo, utilizamos muestras de ulexita previamente levigadas con agua hirviendo y posteriormente decantadas de la arenilla que se depositaba. Filtramos la ulexita en suspensión y secamos el material así obtenido. Con esto tratamos de eliminar el bórax libre (presente en todos los boratos, en mayor o menor proporción) y eliminar parte de la arena más gruesa que pudiera conducir a la formación de silicoboratos altamente insolubles.

Fundimos 10 g. del material así preparado, a 840°C, luego rápidamente vertimos el contenido del crisol sobre una plancha de metal. Pulverizamos las perlas vítreas de color ligeramente amarillo obtenidas, y lo tratamos con agua hirviendo. Este material resultó insoluble.

Ensayo 9.

Fundimos 10 g. de bórax, calentando lentamente primero a fin de eliminar el agua de cristalización, y luego a 300°C. Vertimos la masa fundida en agua, trituramos el vidrio de bórax obtenido. Se observó la disolución lenta del mismo por calentamiento.

Ensayo 10.

En un crisol de material refractario introdujimos, 100 g. de ulexita lavada y 25 g. de sulfato de sodio anhidro, mezclados previamente en un mortero y finamente pulverizados. Calentamos durante una hora 900°C. Dejamos enfriar lentamente, y separamos la capa cristalina formada. Volvimos a fundir la sustancia vítrea que quedó en el fondo del crisol y la vertimos en forma de un hilo delgado en 200 ml. de agua a ebullición. De esta manera el material se hizo más quebradizo y posteriormente fácilmente pulverizable. Por tratamiento a ebullición con agua este polvo finamente dividido desprendía una sustancia blanca que quedaba en suspensión y separable por filtración. Por ebullición con sucesivas porciones de agua y posterior filtración, obtuvimos finalmente un insoluble blanco en el filtro y varias porciones de solución que reunidas y por concentración y reposo no cristalizaron bórax.

Ensayo 11.

Extremamos las condiciones del ensayo anterior. Calentamos 3 horas a 850°C y luego 2 horas más a 1000°C. Por concentración de los líquidos de levigado a ebullición y luego de 48 horas de reposo y enfriamiento lento, no se observó la formación de cristales de bórax.

Ensayo 12.

Se tomaron 100 g. de nódulos de ulexita, eligiendo

partes libres de arenilla y óxido de hierro en lo posible. Se pulverizaron y luego hirvieron con 750 ml. de agua. Se filtró por papel de filtro. Se volvió a poner en suspensión y se hirvió con 500 ml. durante 20 ms. Se filtró por buchner y se secó en estufa a 200°C . Se pesó el producto obtenido: 72.50 g. Dividimos en dos porciones de 36.250 g. cada una y les agregamos 18.6 g. de SO_4Na_2 , mezclando en un mortero. Se calentó 3 horas y media a 300°C . renovando el contenido del crisol con una espátula a intervalos. Se dejó enfriar y se destrozó el crisol separando los productos reaccionantes de los pedasos de refractario adheridos con un punzón y martillo. Se pulverizó y se levigó con sucesivas porciones de agua a ebullición. Se separó por filtración el sólido blanco en suspensión, se concentró la solución y se dejó reposar 48 horas. Se obtuvieron 6.5 y 1.5 g. de bórax cristalizado respectivamente.

Ensayo 13.

Extremamos las condiciones de temperatura. 30 g. de ulexita previamente levigada con agua a ebullición, se mezclaron íntimamente en un mortero con 18.6 g. de sulfato de sodio anhidro. Se calentó durante 7 horas a 340°C y dos horas más a 900°C . Al dejar enfriar se formó una capa cristalina fácilmente desprendible, pesó 18.40 g. Se volvió a fundir la masa vítrea depositada en el fondo del crisol y se vertió en agua caliente. Se pulverizó y se hirvió con la misma agua durante una hora. Se concentró y se dejó reposar 48 horas. No cristalizó bórax. El crisol de material refractario resultó muy atacado.

Análisis de los productos obtenidos.

5 g. del insoluble se atacaron con 10 ml. de HCl

conc. más 10 ml. de agua dest. Se llevó a sequedad en una cápsula de porcelana. Se calentó en estufa durante 4 horas. Se dejó enfriar, se humedeció con gotas de HCl conc. se agregaron 50 ml. de agua dest. Se llevó a ebullición y se filtró. El filtrado se evaporó a sequedad sobre plancha metálica, se calentó dos horas a 110°C en estufa. Se dejó enfriar, se mojó con gotas de HCl conc., se agregaron 50 ml. de agua dest., se filtró. El filtrado se reservó para las siguientes determinaciones. En ambas filtraciones lavamos la sílice retenida con HCl al 5%. Los dos papeles de filtro se secaron y luego se calcinaron en crisol de Pt. Peso de la sílice: 1.173 g. A fin de asegurarnos, realizamos una eliminación de sílice. Mojamos la sílice calcinada con H_2SO_4 conc. y agregamos 5 ml. de ácido fluorhídrico. Evaporamos a sequedad en plancha metálica y nuevamente repetimos el agregado de ácidos sulfúrico, fluorhídrico y evaporación, seguida de calcinación a 900°C . La pérdida de peso nos dio la cantidad de sílice eliminada. Peso de la sílice: 1.010 g. que representa 20.2 g. % de SiO_2 .

Determinación de aluminio y hierro como óxidos.

Al filtrado de la determinación de SiO_2 se le agregó la solución resultante de disolver el residuo de la eliminación de sílice con 10 ml. de HCl 1/5. Esta solución se neutralizó con amoníaco 1/3 hasta viraje del indicador p-nitrofenol (PH 7.6) a color ligeramente amarillo. Se dejó en digestión durante una hora, y se filtró por papel de filtración rápida, se lavó con agua dest. caliente. El papel de filtro con el precipitado de O_3Al_3 y O_3Fe_2 se secó, calcinó a 900°C y pesó: .716 g. es decir: 14.32 % de la muestra.

Determinación de OCa.

El filtrado y las aguas de lavado de la determinación de Fe_2O_3 y Al_2O_3 se reunieron y se llevó a 500 ml. con agua dest. en un matras aferado. Se hicieron dos determinaciones con 50 ml. de esta solución. En sendos vasos de precipitados se tomaron 50 ml. Se agregó solución de ácido oxálico saturado (12%) hasta acides al tornasol, luego, en caliente y con una pipeta de chorro fino se agregaron 50 ml. de oxalato de amonio concentrado. Se digirió el ppde., durante 1 hora y se dejó en reposo hasta el día siguiente. Luego se filtró por papel de filtración lenta, se secó y se calcinó a $900^{\circ}C$. Se pesó el OCa formado, ambas determinaciones dieron: .047 g. Es decir: 9.4% de la muestra. Deduciendo 20.2 % de sílice y 14.32 % de Al_2O_3 y FeO_3 , resulta 14.35 % de OCa.

Conclusión.

El tratamiento prolongado con sulfato de sodio a $900^{\circ}C$ provocó el ataque de la sílice y la alúmina del crisol de refractario que formaron un vidrio insoluble con el borato de calcio.

Ensayo 14.

Ensayamos la reacción en crisol de platino. Se mezclaron íntimamente en un mortero, 12 g. de ulexita lavada y decantada la arenilla con 6.2 g. de Sulfato de sodio anhidro. Se introdujo la mezcla en el crisol y sometió a un calentamiento gradual hasta $800^{\circ}C$. Se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. Luego una hora más a $900^{\circ}C$. La masa fundió, se dejó enfriar y se separó la capa cristalina formada. La masa vítrea transparente adherida al fondo del crisol, se separó quebrándola y luego moléndola en mortero. Ese polvo se hir-

vió prolongadamente con agua. Se concentró la solución y se dejó en reposo 48 horas, no cristalizó bórax.

La pastilla de sustancia cristalina se pulverizó en mortero y se disolvió en agua, quedaron .200 g. de SO_4Ca insolubles; siendo la parte soluble el sulfato de sodio que no reaccionó.

Ensayo 15.

Ensayamos la reacción por debajo de la temperatura de fusión de los productos reaccionantes: 5 g. de ulexita se mezclaron en un mortero con 3 g. de sulfato de sodio, se colocaron en un crisol de platino y se calentaron en horno mufla cuatro horas a 600°C .

A intervalos se extrajo el crisol de la mufla, se molió su contenido en mortero y se volvió al horno. El producto obtenido se pulverizó finamente y se extrajo con agua a ebullición. Se filtró y luego se concentró a 20 ml. Se dejó 48 horas en reposo. No cristalizó bórax.

Ensayo 16.

Tratamos de lograr un contacto más íntimo entre ulexita y sulfato de sodio, para lo cual 12 g. de ulexita se secaron a 500°C para eliminar el agua de cristalización, luego se mezcló la ulexita anhidra con 6.2 g. de sulfato de sodio anhidro en mortero. Colocamos la mezcla en el crisol de platino y la empastamos con 20 ml. de agua dest. Luego calentamos en plancha de hierro hasta sequedad. Colocamos entonces el crisol en la mufla, y calentamos hasta 300°C y por último 6 horas a 800°C . Finalmente se fundió la mezcla a 900°C y se vertió en agua hirviendo. Se pulverizó la masa enfriada y se hirvió con la misma agua. Se filtró y luego concentré la

solución, dejándola en reposo 48 horas. Cristalizaron .200 g. de bórax.

Ensayo 17.

Ensayamos con las mismas cantidades que en el ensayo 16 pero a 740°C. y luego 15 ms. a 800°C, la masa fundió. Se dejó enfriar y luego de quebrarla y molerla, se trató con agua a ebullición. Por concentración y dejando reposar 48 horas cristalizaron juntos bórax y sulfato de sodio. Separamos y sacamos los cristales: 2.5 g. los disolvimos en agua destilada y llevamos a 250 ml. Titulamos 50 ml con hidróxido de sodio, N/10, según la técnica antes descripta. Se obtuvieron: 1.09g. de bórax.

Ensayo 18.

Se mezclaron las mismas cantidades de ulexita y sulfato de sodio. Se mantuvo la temperatura a 700°C, moliendo el contenido del crisol cada media hora. Al principio y luego a intervalos mayores. En total se sometió a diez horas de calentamiento. Se molió y pulverizó finamente hirviendo con agua durante 1 hora. Filtramos. Concentramos y dejamos cristalizar; obtuvimos una masa cristalina. Separamos los cristales, disolvimos en 250 ml. de agua y valoramos bórax por titulación obteniendo 1.8 g. de bórax.

Ensayo 19.

Utilizamos mayor exceso de sulfato de sodio. Mezclamos 12 g. de ulexita y 9 g. de sulfato de sodio. Calentamos lentamente hasta 360°C temperatura a la cual comienza a desprenderse el agua de cristalización, durante 1 hora. Sacamos el contenido del crisol de platino y lo molimos en el mortero. Volvimos a calentar 1 hora a 740°C. El producto re-

sultante, se molió, se hirvió con agua, se filtró y valoramos el bórax por titulación. Se obtuvieron 2.05 g. de bórax.

Ensayo 20.

Elevamos la temperatura del ensayo a 760°C. Pesamos 12 g. de ulexita y 6 g. de sulfato de sodio anhidro. Se mezclaron en mortero y se calentaron a 550°C durante 1 hora. Se pulverizó la mezcla anhidra, se colocó en el crisol y se calentó en mufla a 760°C durante una hora. Se volvió a moler en el mortero y dejó otra hora. Nuevamente se repitió la operación. Luego se retiró el crisol del horno, se dejó enfriar se pulverizó finamente y se hirvió con agua durante una hora. Se filtró, se concentró la solución, se determinó volumétricamente bórax; se obtuvieron 1.64 g.

Ensayo 21.

Reemplazamos el sulfato de sodio por sulfato ácido de sodio. Dos moles de Sulfato ácido de sodio desplazarían un mol de OCa . 100g. de ulexita contienen aproximadamente, de acuerdo con su fórmula 13 % de óxido de calcio. Para 10 g. necesitamos:

$$\frac{\text{P.M. SO}_4\text{HNa} \times 13}{\text{P.M. OCa} \times 10} = 5.56 \text{ g. de SO}_4\text{HNa}$$

Se mezclaron esas cantidades en mortero, se colocó la mezcla en el crisol de platino y se elevó lentamente la temperatura hasta 700°C. Se mantuvo la temperatura durante 1 hora. Luego de pulverizar la pastilla formada se la trató con agua a ebullición durante 30 ms. Se concentró la solución a 30 ml. se dejó en reposo 48 hs. No cristalizó bórax.

Ensayo 22.

Utilizamos una mezcla de sulfato de sodio hidratado y sulfato ácido de sodio. Mezclamos en mortero 10 g. de

ulexita con 4.3 g. de sulfato de sodio y 3 g. de sulfato ácido de sodio.

Repetimos la técnica del ensayo 21. No cristalizó bórax.

CUADRO SINOPTICO DE LOS ENSAYOS REALIZADOS

Ensayo N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Mineral	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed	ed
Mineral purificado	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sulfato de sodio	2	2	A	4	4	2	1.25	--	--	1.25	1.25	2.5	2	2	2.5	2	2.5	2.5	3.5	2.5	--	2.5
Salas por salada alambra	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1
Sulfato ácido de sodio	700	700	700	850	850	850	850	800	850	800	850	1000	800	850	800	800	800	900	740	800	750	750
Salas por salada alambra	1/2	1/2	1/2	2	2	1	1	1	1/2	1	3	2	3/4	7	2	4	2	4	1	1	1	2
Temperatura ° C	P	P	P	P	P	0	H	H	H	H	H	H	H	R	R	P	P	P	P	P	P	P
Pliego-No.	--	M	L	--	--	--	--	B	B	--	--	--	--	m	m	m	m	m	m	m	m	m
Crisol de	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Otros variables	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ómnibus obtenido - %	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	17.8	--	--	--	4.9	9.1	15	17.2	13.7	--	--

IDENTIFICACION

P	peróxido	L	lavandina
Fe	blanco	B	blanco
Hb	refractario blanco	R	refractario
G	grafito	m	molienda
M	resola	P	plástico

Ensayos por vía térmica.

Determinación de la temperatura y el tiempo óptimos de la reacción.

Se siguió el siguiente plan para determinar exactamente la temperatura y el tiempo óptimo de reacción, así como también la relación molar más conveniente entre ulexita y sulfato de sodio. Se realizaron cuatro series de ensayos a cuatro diferentes temperaturas comprendidas dentro del rango en el cual los ensayos anteriores habían indicado que se producía bórax: 720, 750, 780 y 810°C. Se consideró que treinta grados era un salto de temperatura que se podía controlar con suficiente precisión en la mufla empleada.

A cada una de estas temperaturas se realizaron tres o cuatro ensayos de una duración de media, una, una y media y dos horas.

Una vez efectuados los mismos se analizó químicamente la cantidad de bórax formado en cada ensayo.

Los resultados se llevaron a un gráfico, que mostramos a continuación, donde se anotaron en las ordenadas el porcentaje de bórax formado con respecto a la cantidad de ulexita utilizada, y en las coordenadas el tiempo de reacción.

Se advierte claramente en él que la temperatura óptima es de 780° y el tiempo de una hora.

Luego realizamos otro ensayo a dicha temperatura y tiempo óptimos, empleando el doble de la cantidad estequiométrica utilizada en los ensayos anteriores, este ensayo, que en el gráfico se denomina $\frac{m_1}{m_2} = 2$, dió un rendimiento aproximadamente superior en 3%, al mejor de los obtenidos, lo cual no justifica el uso de cantidades de reactivo superiores a la estequiométrica.

Del gráfico también se deducen otras consecuencias. A

810°C, la masa comienza a fundir y el producto obtenido tiene un aspecto vitrificado y homogéneo, razón por la cual el rendimiento disminuye enormemente debido a la insolubilización de los productos formados.

Al prolongar el tiempo de la reacción, se aumenta el rendimiento al principio pero luego, disminuye gradualmente, por lo cual no conviene prolongar el calentamiento.

Con el aumento de temperatura aumenta el rendimiento hasta llegar al óptimo a la temperatura de 780°C. El producto final obtenido es todavía friable y se puede pulverizar con relativa facilidad para, luego levigarlo con agua a ebullición y determinar en la solución por titulación o por cristalización la cantidad de bórax formado. Nosotros elegimos el primero de los dos métodos por su rapidez.

Un exceso de reactivo superior a un veinte por ciento es desaconsejable, por cuanto entorpece e impurifica la cristalización del bórax formado.

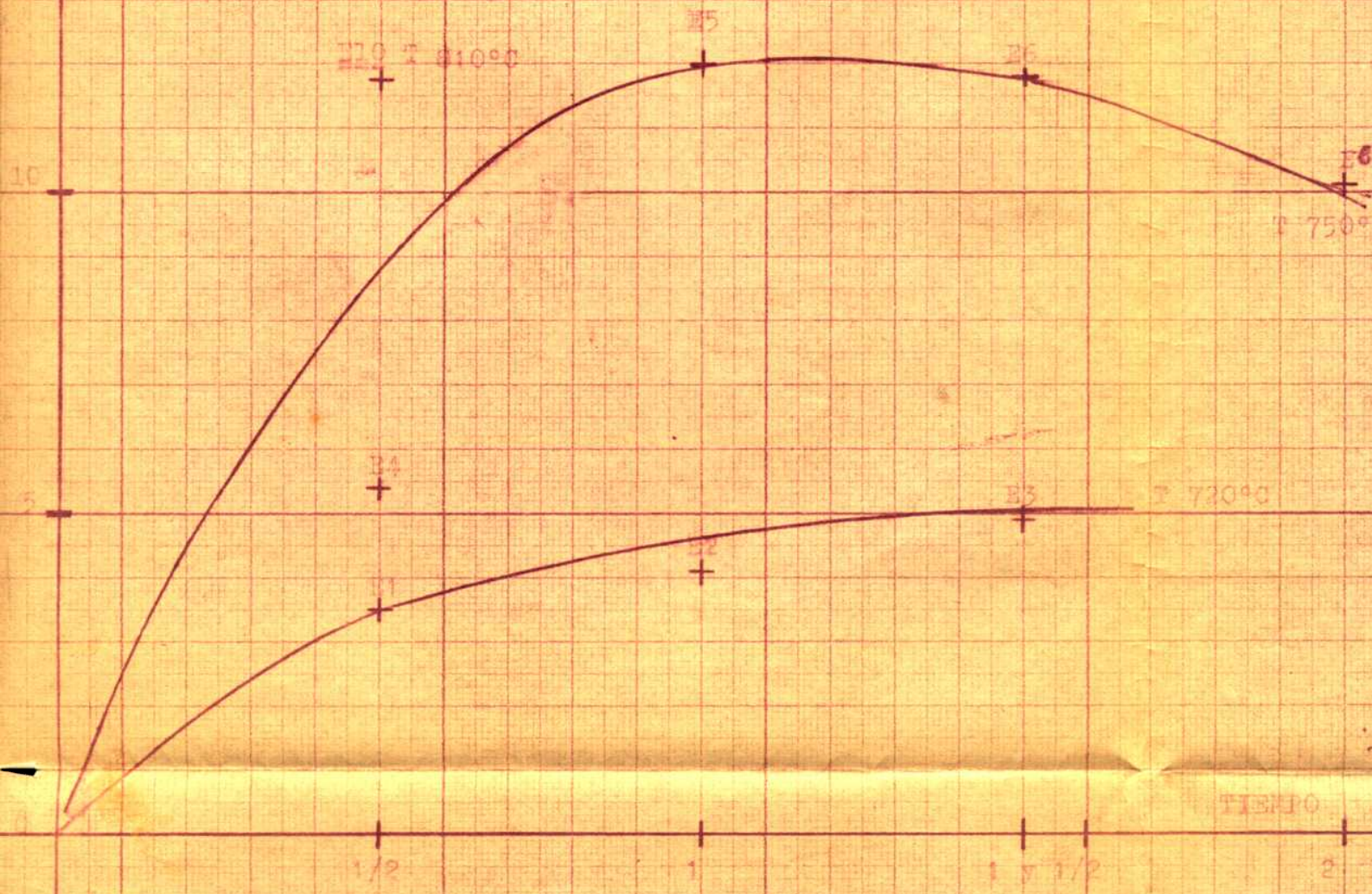
El siguiente cuadro resume los resultados de los ensayos realizados, expresados en bórax obtenido por 100 g: de ulexita utilizada.

Temper. °C	Tiempo en horas			
	1/8	1	1 1/2	2
720	E1 3.5	E2 4.1	E3 4.9	
750	E4 5.4	E5 12.0	E6 11.8	E6' 10.1
780	E7 25.9	E8 25.9 E8-1=2 E8-2 26.2	E9 25.5	
810	E10 11.75			

+ 780°C



GRAFICO DEMOSTRATIVO DE LA
CONVERSION DE LA MASA EN
SOLAX EN FUNCION DEL TIEMPO
Y LA TEMPERATURA



Ensayo N° 23.

Este ensayo se denominó E₁ en el gráfico.

10 g. de ulexita purificada (libre de arenilla y arcilla) se mezclaron con la cantidad estequiométrica, 2 g. de sulfato de sodio anhidro, para virtualmente desplazar todo el calcio que según análisis anteriores existía en el mineral usado en estos ensayos. La mezcla se colocó en un secador a 105°C durante una hora. Luego se retiró del secador y se mezcló en un mortero de vidrio para obtener una mezcla lo más homogénea posible. La pérdida de agua fue del 5.3%. Este paso de la operación se repitió en los demás ensayos realizados, salvo en el último en que duplicamos la cantidad de reactivo.

Se introdujo la mezcla en un crisol de platino y se colocó en una mufla provista de un controlador automático de temperatura colocando la aguja tope a 400°C. A esta temperatura se mantuvo media hora, luego la elevamos a 600°C., después de haber molido el contenido del crisol en un mortero de vidrio siempre buscando un mayor contacto entre las sustancias reaccionantes. Se dejó media hora a esa temperatura, se molió nuevamente el contenido, se llevó la temperatura a 720°C durante media hora. Al cabo de ese tiempo, se formó en el crisol una pastilla fácilmente desprendible del crisol, que se pulverizó también

con facilidad. Peso del producto obtenido: g. 23.980

Tara del crisol : g. 15.440

Peso de la masa formada : g. 8.540

La pérdida de agua de hidratación fue de 2.93 g. o sea, 31.0%, valor cercano a la cantidad teórica de agua de cristalización, 35.56%, que contiene la ulexita por fórmula.

El producto obtenido, se pulverizó finamente en un mortero de vidrio, se colocó en un vaso de precipitados de 250ml. se agregaron 50ml. de agua, se agitó con una varilla, se cubrió

con un vidrio de reloj y se calentó a ebullición incipiente durante $\frac{1}{2}$ hora. Luego se filtró por papel de filtro de grano fino, recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 100ml.

Se realizó un blanco sometiendo 5g. de ulexita al mismo tratamiento, se recogió el filtrado en un matraz de 100ml. Se titularon 20 ml. medidos con pipeta aforada. Se hicieron dos determinaciones. Se realizó una tercera determinación agregando a la solución la cantidad proporcional de sulfato de sodio, es decir: 40g. No se observó variación en la cantidad de ml. gastados.

1a. determ. 0.75 ml. OHNa 0.5 N.

2a. determ. 0.70 ml. OHNa 0.5 N.

3a. determ. 0.75 ml. OHNa 0.5 N.

Se tomaron 20 ml. de la solución resultante del ensayo y se titularon, siguiendo la técnica usada en este trabajo para determinar B2O3. Se gastaron: 2.75, 2.70, 2.75 ml. de HONa 0.5 N en tres diferentes determinaciones.

Cálculo del % de bórax formado: $\frac{(\text{ml. de OHNa } 0.5 \text{ N} - b) \cdot 0.4768 \text{ g./ml} \times 100 \times 10}{20 \times 10}$

$= \frac{(2.75 \text{ ml.} - 1.3 \text{ ml.}) \cdot 0.4768 \text{ g./ml} \times 100 \times 100}{20 \times 10} = 3.5 \%$ de bórax

Ensayo 24.

Se lo denominó E₂ en el gráfico.

Se repitió la técnica empleada en el ensayo anterior pero manteniendo la temperatura a 720°C durante una hora.

En la titulación de la solución final se gastaron 3 ml. HONa 0.5 N.

Cálculo. - $\frac{(3.0 \text{ ml.} - 1.3 \text{ ml.}) \cdot 0.4768 \text{ g./ml} \times 100 \times 100}{20 \times 10} = 4.1\%$ de bórax

Ensayo 25.

Se lo denominó E₃ en el gráfico.

Se repitió la técnica de los ensayos anteriores, pero se calentó el crisol durante dos horas a 720°C, se retiró del horno y se pesó la masa obtenida: 8.600 g. Se molió y pulverizó. Se siguió con el mismo método empleado en los dos primeros ensayos. Se gastaron 3.5 ml. OHNa 0.5 N como promedio de tres determinaciones.

Cálculo. $-(3.5 \text{ ml.} - 1.3 \text{ ml.}) \times 5 \times 0.4768 \text{ g/ml} \times 10 = 4.9\%$ de bórax.

Ensayo 26.

Este ensayo se lo denominó E₄.

En este ensayo se llevó la mezcla lentamente hasta 750°C y se la mantuvo a esa temperatura durante media hora:

peso total: 24.070
" " : 15.510
peso past.: 8.560

La pastilla formada se desmenuzó, esta vez con alguna dificultad, se pulverizó en mortero de vidrio y luego se levigó dos veces con dos porciones de 40 ml. Se filtró y se analizó la solución. El promedio de las tres determinaciones fue de 7.15 ml.

Cálculo. $(7.15 \text{ ml.} - 2.6 \text{ ml.}) \times 2.5 \times 0.4768 \text{ g./ml} \times 10 = 5.4\%$

En estas determinaciones se tomaron 40 ml de solución.

Ensayo 27.

Este ensayo se denominó E₅ en el gráfico.

Se repitió la técnica anterior. Se calentó durante media hora a 750°C. Al cabo de ese tiempo se formó una pastilla dura y compacta que pesó: 8.540 g. La pastilla se desmenuzó con una pinza y luego se pulverizó en un mortero de vidrio. Del total se tomaron .810 g. y se pulverizaron en mortero de ágata hasta consistencia impalpable. Este polvo fino se levigó con 20 ml. de agua destilada durante 30 ms. a ebullición. Se filtró, se lavó con 10 ml. de agua y se determinó B₂O₃ en la solución.

Se gastaron 3 ml. de OHNa 0.5 N.

$$\text{Cálculo. } \frac{(3.5 \text{ ml.} - .61 \text{ ml.}) \cdot 0.04768 \text{ g/ml} \times 8.540 \text{ g.} \times 10}{.810 \text{ g.}} = 12.0\% \text{ de bórax}$$

Ensayo 28.

Se lo denominó E₆ en el gráfico.

Este ensayo se efectuó de la misma manera que el anterior, pero durante una hora y media a 750°C. A los 45 ms. se retiró el crisol de la mufla y se molió el contenido a fin de obtener una mezcla íntima de los componentes. Se volvió nuevamente a la mufla durante los restantes 45 ms. Luego se desmenuzó la pastilla se pulverizó y se dividió en dos porciones. Una se analizó y la otra se llevó nuevamente a la mufla durante media hora más.

$$\text{Cálculo. } \frac{(3.5 \text{ ml.} - .52 \text{ ml.}) 100 \times 3.66 \times 20 \times 0.04768 \text{ g/ml}}{40 \times 2.21} = 11.8\% \text{ bórax}$$

Ensayo 29.

La fracción separada en el ensayo anterior se calentó durante media hora más a 750°C. Se denominó E₆, a este ensayo en el gráfico.

$$\text{Cálculo. } \frac{(8 \text{ ml.} - 3.62 \text{ ml.}) \cdot 0.04768 \times 100 \times 8.580 \times 10}{40 \times 4.79} = 10.1\% \text{ bórax}$$

Ensayo 29.

Se lo denominó E₇ en el gráfico.

Siguiendo la técnica descripta se elevó la temperatura a 780°C y se calentó durante media hora. Al llegar a 780°C, retiramos el crisol del horno y molimos su contenido, volviéndolo a colocar durante media hora. El producto obtenido era muy duro y de difícil molienda. Se desmenuzó con una pinza, luego se molió en mortero de vidrio y una porción en un mortero de ágata. Levigamos esta porción y en la solución proveniente de la filtración, titulamos B203.

$$\text{Cálculo. } \frac{(3.0 \text{ ml.} - .65 \text{ ml.}) \cdot 0.04768 \text{ g/ml} \times 8.540 \text{ g.} \times 10}{1.13 \text{ g.}} = 23.9\% \text{ de bórax}$$

Ensayo 30.

Se calentó lentamente hasta 700°C, se molió y se calentó 1 hora a 780°C. Este ensayo lo denominamos E₈ en el gráfico. Se siguió la técnica descripta.

$$\text{Cálculo. } \frac{(12.7\text{ml} - 2.7\text{ml}) \cdot 0.04768 \times 6.58 \times 100}{40 \times 4.29} = 23.3\% \text{ bórax}$$

Ensayo 31.

Se lo denominó E₉ en el gráfico. Se mantuvo la temperatura a 780°C durante una hora y media.

$$\text{Cálculo. } \frac{(4.1\text{ml} - 0.65\text{ml}) \cdot 0.04768 \text{ g/ml} \times 8.510 \times 100\text{ml}}{60 \text{ ml}} = 23.3\% \text{ bórax}$$

Ensayo 32.

Se lo denominó E₁₀ en el gráfico.

Se calentó la mezcla lentamente hasta 700°C, se dejó media hora a dicha temperatura. Se molió y se llevó a 810°C durante media hora. El producto obtenido pesó: 8.660g. Tenía consistencia pétreo y se pudo desmenuzar y moler con gran dificultad.

1.610g. se pulverizaron finamente a mortero de ágata, se levigaron 50 ml y se siguió la técnica descripta.

$$\text{Cálculo. } \frac{(5.5\text{ml} - 1.2\text{ml}) \cdot 0.04768 \text{ g/ml} \times 8.66 \times 10}{1.61} = 11\% \text{ bórax}$$

Ensayo 33.

Se lo denominó $\frac{E}{m_1} = 2$ en el gráfico.

Se calentó la mezcla hasta ahora usada, adicionada con 2g. más de SO₄Na₂ anhidro, durante una hora a 780°C.

$$\text{Cálculo. } (5.8\text{ml} - 0.65\text{ml}) \cdot 0.04768 \times 5.320 \times 20 = 26.2\% \text{ de bórax}$$

El análisis de la ulexita utilizada en estos ensayos dió: 38.42% de B₂O₃ ó 100.5% B₄O₇Na₂·10H₂O según el siguiente cálculo:

$$22.1\text{ml} \times 0.04768 \text{ g/ml} \times 100 = 100.5\% \text{ de bórax}$$

CONCLUSIONES.

- 1) Ensayos por vía húmeda.
 - a) Esta reacción no es posible en medio acuoso;
 - b) En medio acuoso y a presiones de hasta tres atmósferas tampoco se verifica la reacción.

- 2) Ensayos por vía térmica. La reacción es parcial y todas las patentes respectivas, que dejan entrever lo contrario están equivocadas.

Los mejores parámetros encontrados son: temperatura 780°. Sulfato de Sodio en cantidad ligeramente superior a la estequiométrica, agitación de la masa durante la reacción. En estas condiciones obtuvimos 23.3% de rendimiento.

- 3) El sulfato ácido de sodio no reacciona con la ulexita.

- 4) Materiales de construcción. Se descartó el uso de crisol de hierro por ser violentamente atacado por la mezcla a la temperatura de la reacción. La porcelana también es muy atacada. El crisol de grafito es también inadecuado, por cuanto el Carburo de Silicio, que entra en su fabricación, reacciona con la mezcla de ulexita y sulfato de sodio. Los crisoles de refractario son atacados cuando se eleva la temperatura por encima de 800°C y el tiempo de reac-

ción es prolongado. El crisol de platino resiste eficazmente, aún cuando el que usamos luego de nuestros ensayos perdió 50 mg. de peso. De todo lo que antecede, se deduce: de ser aplicada esta reacción en la industria, no podría emplearse un horno estático o de crisol, sino que, debería usarse un horno rotatorio de hierro en el que la fusión se hiciera sobre el mismo lecho del material.

L. W. Meagher

Jorge P. Olivé

BIBLIOGRAFIA

Enciclopedias, Tratados y Manuales:

Dana - Harlbat; Mineralogía.

Gmelin, Organisches Handbuch.

Kirk and Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology.

Meller, J.W.; Química Inorgánica Moderna, 1949.

Meller, J.W.; Encyclopedia of Inorganic Chemistry.

Pascal, Paul; Traité de Chimie Générale.

Partington, Química General Inorgánica, 1950.

Scott, W.W.; Standard Methods of Chemical Analysis, 1958.

Thorpe, Encyclopedia de Química Industrial.

Ullmann, Encyclopedia de Química Industrial.

Revistas, Estadísticas, Anales y Tablas:

Eöckmann de Cianciarulo: Los boratos en la Rca. Argentina.

1958, Informe de la Dir.Nac.de Minería.

Bailey, G.E. and Stevenson, A.; Pat. 223.025. Los Angeles USA.

Elsdale, W.C. and Slansky, C.J. Am. Chem. Soc. 61, 917, 1939.

Catalano, L. Dir. Nac. de Minas y Geología, 27, 1930.

Kyle, J.J. An. Soc. Cient. 10, 169, 1880.

Minerals Yearbook, USA. Tomos 1940 hasta 1960.

En el Chemical Abstracts no encontramos ninguna referencia respecto a este método de obtención, salvo la mención de la patente en 1907.