

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA Y MANUFACTURERA



**“CONTROL DE CALIDAD EN
PLANTA ÁLCALIS”**

Informe Técnico

**Para Optar el Título Profesional de:
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTADO POR
JOSE JAVIER ARAUZO TINOCO**

**LIMA-PERU
2000**

Gracias a Dios por darme la vida,
A mis padres por cuidar mis primeros
pasos y darme educación
A mi esposa por saber comprenderme
en todo momento.
A mis maestros por enseñarme
Con paciencia y sabiduría
Y a mis amigos por compartir
momentos de alegría y tristeza

INDICE

I.	INTRODUCCIÓN.....	7
II.	ACTIVIDADES PROFESIONALES.....	9
II.1.	PRIMERA ACTIVIDAD: Control de calidad en Planta cloro soda.	10
II.1.A.	Organo Empresarial.....	10
II.1.A.1.	Nombre y Razón Social de la empresa.....	10
II.1.A.2.	Reseña Histórica.....	10
II.1.A.3.	Sector al cual pertenece.....	11
II.1.A.4.	Estructura orgánica	11
II.1.A.5.	Líneas de producción	11
II.1.A.6.	Layout de las unidades de producción.....	17
II.1.B.	Relación Profesional – Empleador.....	17
II.1.B.1.	Condiciones. (Contrato, Nombramiento, Otros).....	17
II.1.B.2.	Documentos probatorios (Contrato, nombramiento, etc.).....	17
II.1.C.	Trabajo profesional desarrollado	21
II.1.C.1.	Cargo desempeñado	21
	Funciones asignadas al cargo	
	Tiempo de prestación de servicios en la actividad descrita.	
II.1.D.	Funciones desempeñadas que necesitaron el conocimiento de técnicas profesionales.....	24
II.1.D.1.	Tipos de técnicas de ingeniería necesarias.....	24
II.1.D.2.	Cantidad y tipo de personal administrado	24
II.1.D.3.	Formato de registro de actividades desarrolladas... ..	24
II.1.E.	Reseña Histórica de la producción de soda cáustica mediante electrólisis de la salmuera.....	25
II.1.F.	Descripción de tecnologías de Producción de Cloro-Soda. Celda de Mercurio.....	27

Celda de Diafragma.....	29
Celda de membrana.....	31
II.1.G. Proceso Productivo en Planta Cloro Soda	
QUIMPAC.....	33
II.1.G.1. Circuito de salmueras.....	33
II.1.G.2. Celdas electrolíticas.....	36
II.1.H. Principios teóricos de la electrólisis de celdas de mercurio.	40
II.1.H.1. Circuito de Salmuera.....	40
II.1.H.2. Electrólisis.....	51
II.1.H.3. Desamalgamador.....	61
II.1.I. Origen y fuente de materias primas usadas en Planta Cloro-Soda.....	63
II.1.I.1. Cloruro de Sodio.....	63
II.1.I.2. Agua.....	66
II.1.I.3. Fuente de alimentación de energía.....	68
II.1.J. Control de calidad de la sal, soda cáustica y cloro líquido.	71
II.1.J.1. Sal de pila.....	71
II.1.J.2. Soda cáustica.....	72
II.1.J.3. Cloro Líquido.....	80
II.1.K. Propiedades Físicas y Químicas y Hoja de seguridad de Soda cáustica y cloro líquido	83
II.1.L. Costos de producción de Soda cáustica en celdas de membrana, mercurio y diafragma y costo de análisis de materia prima y producto terminado.....	91
II.1.M. Conclusiones de la actividad.....	96

II.2. SEGUNDA ACTIVIDAD: Control de Calidad en Planta Refinería	
de sal.....	98
II.2.A. Organismo Empresarial.....	98
II.2.B. Relación Profesional - Empleador.....	98
II.2.C. Trabajo profesional desarrollado.	98
II.2.C.1. Cargo desempeñado	98
Funciones asignadas al cargo	
Tiempo de prestación de servicios en la actividad descrita.	
II.2.D. Funciones desempeñadas que necesitaron el conocimiento de técnicas profesionales.....	99
II.2.D.1. Tipos de técnicas de ingeniería necesarias.....	99
II.2.D.2. Cantidad y tipo de personal administrado.....	99
II.2.D.3. Formato de registro de actividades desarrolladas... ..	99
II.2.E. Proceso Productivo y control de proceso en Planta Refinería de sal – QUIMPAC.....	100
II.2.E.1. Sistema de lavado y centrifugado.....	100
II.2.E.2. Sistema de secado y enfriado.....	103
II.2.E.3. Sistema de molienda y tamizado.....	104
II.2.E.4. Sistema de embolsado y paletizado.....	105
II.2.F. Control de calidad de materia prima, insumos y producto terminado en Planta Refinería de Sal-QUIMPAC S.A.....	105
II.2.F.1. Cloruro de sodio.....	105
II.2.F.2. Fluoruro de potasio.....	105
II.2.F.3. Yoduro de potasio.....	108
II.2.F.4. Agentes de acondicionamiento de sólidos.....	108
II.2.F.5. Envases de polietileno y polipropileno.....	109
II.2.F.6. Sal de consumo Humano.....	111
II.2.G. Método de análisis del ión fluoruro en sal de consumo humano	114

II.2.G.1.	Introducción.....	114
II.2.G.2.	Técnica de análisis.....	115
II.2.G.2.1.	Método de análisis por arrastre de vapor.....	115
II.2.G.2.2.	Técnica de análisis por electrodo específico... 118	
II.2.G.2.3.	Técnica del electrodo específico - calibración	
directa.....		121
Materiales y Equipos necesarios.....		121
Teoría de operación.....		125
Factores que interfieren en el análisis.....		129
Preparación del instrumento Orión-940.....		133
Comprobación de pendiente de electrodo.....		134
Calibración de equipos.....		134
Identificación del problema y posibles soluciones... 136		
Procedimiento directo de análisis		
ejemplo de cálculo.....		139
Manejo del equipo Orión-940.....		140
Factores que se deben tener en cuenta para la		
determinación del ión fluoruro.....		143
Equipos de seguridad, manipuleo		146
II.2.H.	Costo de análisis del ión fluoruro por el método de electrodo	
específico.....		146
II.2.I.	Conclusiones de la actividad.....	148
III.	RESUMEN.....	150
IV.	BIBLIOGRAFIA.....	153
V.	APENDICES	155

I. INTRODUCCION

El presente informe técnico se desarrolla sobre la base de la experiencia técnica laboral desarrollada en el Dpto. De Investigación Desarrollo y Control de Calidad de la Planta Cloro Soda en la empresa QUIMPAC S.A.. En el que se trasmite los conocimientos y experiencia técnica adquiridos durante el tiempo que indica el informe técnico. La labor realizada corresponde fundamentalmente al control de calidad de la materia prima, productos terminados y al control del proceso de la Planta Cloro-Soda.

El empeño de la empresa por alcanzar productos de alta calidad y competir en el mercado Internacional, motivo al Dpto. De Investigación, Desarrollo y Control de calidad renovar o actualizar equipos de instrumentación (tales como Espectrofotómetros, ionómetros, titulador automático, potenciómetros, secador infrarrojo, etc.), y adquirir materiales de vidrio con certificación ISO – 90001 (Frascos volumétricos, buretas, densímetros, termómetros, pipetas, etc.) con el objetivo de para poder ingresar al sistema ISO – 90001.

Además como productores de productos químicos para tratamiento de agua y efluentes pertenecemos al Comité Técnico Permanente de Saneamiento, que tiene como finalidad la revisión y actualización de Normas Técnicas Peruana respecto a soda cáustica, hipoclorito de sodio, Cal, Caliza, Cloro, Etc,

Los controles de calidad se realizan de acuerdo a las normas técnicas internacionales y nacionales tales como las NORMAS ASTM, ISO, AWWA, ICONTEC, NORMA TECNICA PERUANA, etc.,

II. ACTIVIDADES PROFESIONALES

II.1. PRIMERA ACTIVIDAD: Control de calidad en planta cloro soda

II.1.A. ORGANO EMPRESARIAL

II.1.A.1. Nombre y Razón Social de la empresa, dirección.-

QUIMPAC S.A., se encuentra ubicado en la Av. Néstor Gambeta N° 8585, carretera a ventanilla.

II.1.A.2. Reseña histórica.- QUIMPAC S. A. es una de las

dos plantas productoras de soda cáustica y derivados, en el país inició sus operaciones en el año de 1963 como una filial de la MORTON CHEMICAL Co., Desde el inicio de las operaciones QUIMPAC S.A. ha tenido una serie de ampliaciones por requerimientos del mercado.

En el año 1963 QUIMPAC S.A. inició sus operaciones con siete celdas de mercurio, obteniendo una producción de soda cáustica de 4000 Tm, en el año 1965 se adicionó nueve celdas de mercurio con las cuales la producción se incrementó a 9600 Tm, en 1968 se mejoró la rectificación de corriente, lo que permitió incrementar la producción hasta 11520 Tm, en 1970 se adicionó cinco celdas de mercurio, lo que permitió incrementar la producción hasta 15120 Tm, en 1971 la carga se incremento hasta 70 kiloamperios alcanzando una producción de 17640 Tm/año.

En el año 1973 la empresa fue estatizada por el gobierno. Posteriormente en el año 1975 se adicionaron once celdas de mercurio y la carga aplicada fue incrementada obteniendo una producción de 29340 Tm.

En el año 1981 se reemplazaron los ánodos de grafito por ánodos de Titanio en 21 celdas y además se incrementó

la carga, esta operación permitió incrementar la producción hasta 45000 Tm/año.

En el año 1992 la empresa QUIMPAC S.A. fue privatizada.

Actualmente QUIMPAC S.A. cuenta con treinta y dos celdas de mercurio patentado por ORONZIO DE NORA, diseñados para operar a 120 K.A. de carga y producir 45000 Tm/año de soda cáustica y 39900 Tm de cloro gas.

II.1.A.3. Sector al cual pertenece: QUIMPAC S.A. es una empresa básica

II.1.A.4. Estructura Orgánica: Es la que se indica en el organigrama de la Figura II.1.1

II.1.A.5. Líneas de producción: QUIMPAC S.A. tiene las siguientes líneas de producción

Planta de Cloro - Soda .- Tiene las siguientes líneas de producción

Soda Cáustica.- producida por la electrólisis de una solución sal (salmuera) en celdas electrolíticas de mercurio, cuya capacidad es de 45000 Tm/año de hidróxido de sodio base 100 % y 39900 TM/año de cloro gas.

La soda cáustica se vende a granel en camiones cisterna de acero, revestidos con pintura epóxica, de 18 TM y 30 TM de capacidad.

Se utiliza especialmente en las siguientes Industrias:

Papel: Preparación de la pulpa.

- **Jabón y aceites:** En la fabricación de jabones metálicos "duros" (base de algunas grasas lubricantes convencionales).
- **Química:** Obtención de tensoactivos celulósicos, hojas y películas celulósicas, rayón celofán; preparación de emulsiones aniónicas bituminosas y de alquitrán de hulla; preparación de sulfatos, sulfitos y fosfatos de interés industrial, obtención de hipoclorito de sodio.
- **Metalurgia y petróleo:** Refinación del petróleo y obtención de zinc y aluminio.
- **Tratamiento de agua:** Acondicionamiento del pH de aguas residuales; industriales y potables; regeneración de ciertas resinas de intercambio iónico.
- **Otros** Acondicionamiento de superficies metálicas, desengrasado y decapado industrial; preparación de soluciones desinfectante y lavadoras, mezclada con compuestos como el metasilicato de sodio, mercerización de fibras naturales; deposición del estaño, galvanoplastia; fotograbado; fabricación de explosivos, industrias farmacéuticas y de alimentos, plásticos y vidrio, secado y descarbonatación de gases

- **Sistema de Liquefacción de Cloro.-** El cloro húmedo obtenido en las celdas electrolíticas, se purifica haciéndolo pasar por un filtro, seguido de dos intercambiadores de calor el primero enfriado con agua a temperatura normal y el segundo con agua subenfriada, luego es secado en dos torres de

secado, en contracorriente con ácido sulfúrico (mínimo 75 %).

Luego el cloro seco es comprimido mediante compresores rotativos de anillo hasta una presión de 2.5 kg./cm².

Este cloro es alimentado a un licuefactor tubular, que es sometido a enfriamiento por gasificación de freón líquido, El cloro líquido obtenido se descarga en forma continua y por gravedad a los tanques de almacenamiento.

Se comercializa en el mercado nacional e internacional en cilindros de acero de 68 kg, 907 kg y en tanques de 20 Tm de capacidad de cloro gas licuado.

Las botellas de 907 kg. llevan dos válvulas de ¾" de rosca cónica. Una de ellas sirve para el llenado de la botella y la otra para el desgase de cloro.

Las botellas de 68 kg llevan solo una válvula similar que sirve para el llenado y desgase a la vez.

El cloro líquido se usa principalmente en lo siguiente:

Disolvente y limpiadores: Tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, tetracloruro de carbono, cloroformo, etc.

Insecticidas :Clorobenceno, clorofenoles, oxiclорuros.

Plásticos Vinílicos, clorofluorados.

Química Síntesis de ácido clorhídrico, obtención de hipocloritos de sodio y calcio, cloruros metálicos como aluminio, plata, boro, cobre, manganeso, plomo, platino, estaño, zinc y

circonio, tetracloruro de silicio, tricloruros, oxiclорuros y pentacloruro de fósforo.

- **Petroquímica:** Para producir hidrocarburos clorinados, (Por ejemplo cloruro de etileno) materia prima para producir PVC
 - **Textil, pulpa de papel:** Decolorante de la pasta de papel y de la celulosa para fibras artificiales.
 - **Sanitarias** Tratamiento de aguas residuales, industriales, potables y de piscinas; control bacteriológico en los procesos de molienda y almacenamiento de cereales.
 - **Otros :** Cloración de parafinas; obtención de glicerina sintética.
- **Sistema de síntesis de Acido Clorhídrico al 30 % .-**
 El ácido clorhídrico gas se obtiene quemando cloro gas con hidrógeno en el horno de combustión.
 El ácido clorhídrico gaseoso obtenido se absorbe en agua tratada hasta obtener una solución al 30 %.
 Los absorbedores son refrigerados con agua enfriada procedente del sistema general de enfriamiento de la planta.
 Se comercializa en el mercado a granel en carros cisternas de 10 – 20 Tm.
 Se utiliza especialmente en las siguientes industrias:
Química y Petroquímica.- Obtención de diferentes cloruros, preparación de emulsiones catódicas y en la industria del plástico.

Tratamiento de Aguas.- Corrección del pH en aguas residuales, obtención de sílice activada y regeneración de resinas de intercambio iónico.

Alimentación.- Elaboración de glutamato monosódico, hidrólisis del almidón y refinación del azúcar de caña.

Acondicionamiento de Superficies Metálicas.- En el decapado del hierro y en recubrimientos y grabados electrolitos.

Minería y Petróleo.- Remoción de depósitos e incrustaciones de lodos y rocas.

Otros.- Textiles, adhesivos (goma), obtención de bióxido de cloro.

Planta de hipoclorito de Sodio al 10 % en peso.- Su manufactura se realiza en dos torres empacadas, mediante la absorción de cloro en una solución de soda cáustica diluida, su presentación es a granel en carros cisternas de 5 – 20 Tm. se emplea principalmente en

Tratamiento de agua.- Desinfección, esterilización, decoloración y deodorización de aguas industriales, potables y de piscinas.

Blanqueadores: En proceso de lavado (celulosa, pulpa de papel y Textiles.)

Planta de Cloruro férrico 40 y 60 %.- Se lleva a cabo mediante la reacción del mineral de hierro (proveniente de Shougan) con ácido clorhídrico y su posterior oxidación con cloro para la obtención de cloruro férrico al 40 %, y a partir de chatarra de hierro para el producto de cloruro férrico hexahidrato.

Cloruro férrico en solución se comercializa en el mercado a granel en carros cisternas de 20 – 30 Tm

Se emplea principalmente como:

- Coagulante en el tratamiento de aguas.
- Materia prima para colorantes.
- Agente decolorante en el refinado de aceite y grasas.
- Agente oxidante en la industria orgánica.
- Decapante de metales.
- Se usa también en la manufactura de: tejidos, circuitos impresos, artículos metálicos.

Planta de Fosfato Bicalcico.- Se obtiene este producto, a partir del ataque de ácido clorhídrico con roca fosfórica, el licor fosfato monocalcico resultante es purificado y luego precipitado al estado bicalcico con caliza y cal, posteriormente, el producto es filtrado y secado a temperatura moderada para conservar sus dos moléculas de agua.

Se comercializa en bolsas de polipropileno laminado y tramado de 30 y 50 kg. Rotulado con el nombre de PHOSBIC – BICALPHOS de 18 y 20 %

Se utiliza especialmente en la industria de alimentos balanceados, destinado para aves, ganado vacuno, porcino y toda especie animal.

Planta de refinaria de Sal.- Este producto se le hace pasar por un sistema de molienda y tamizado, el cual ofrece una granulometria mas uniforme enmarcado dentro de los límites de tamaño prefijado que

corresponde a sal Industrial KD, KD+3, 10/30, 30/80, 16/80, Polvo.

Sales De Consumo Humano.- Corresponde a la sal de cocina (16/100) y sal de mesa (30/80), procesada de igual forma que las sales industriales sin aditivo. La característica principal de estos productos es la adición de yodo en forma de yodato de potasio en el orden de 40 ppm (como I-) y flúor en la forma de fluoruro de potasio en el orden de 200 ppm (como F), La sales industriales se comercializan en el mercado, en bolsas de polipropileno laminado y tramado de 50 kg.

Las sales de consumo humano se comercializa en bolsas de flexibles de polietileno que preserva de la contaminación de ½ kg., 1 kg. y 50 kg. rotulado como sal Marina para mesa y sal Purasal para cocina y sal de mesa tipo exportación

El esquema productivo de todo estos productos se muestran en la figura II.1-2

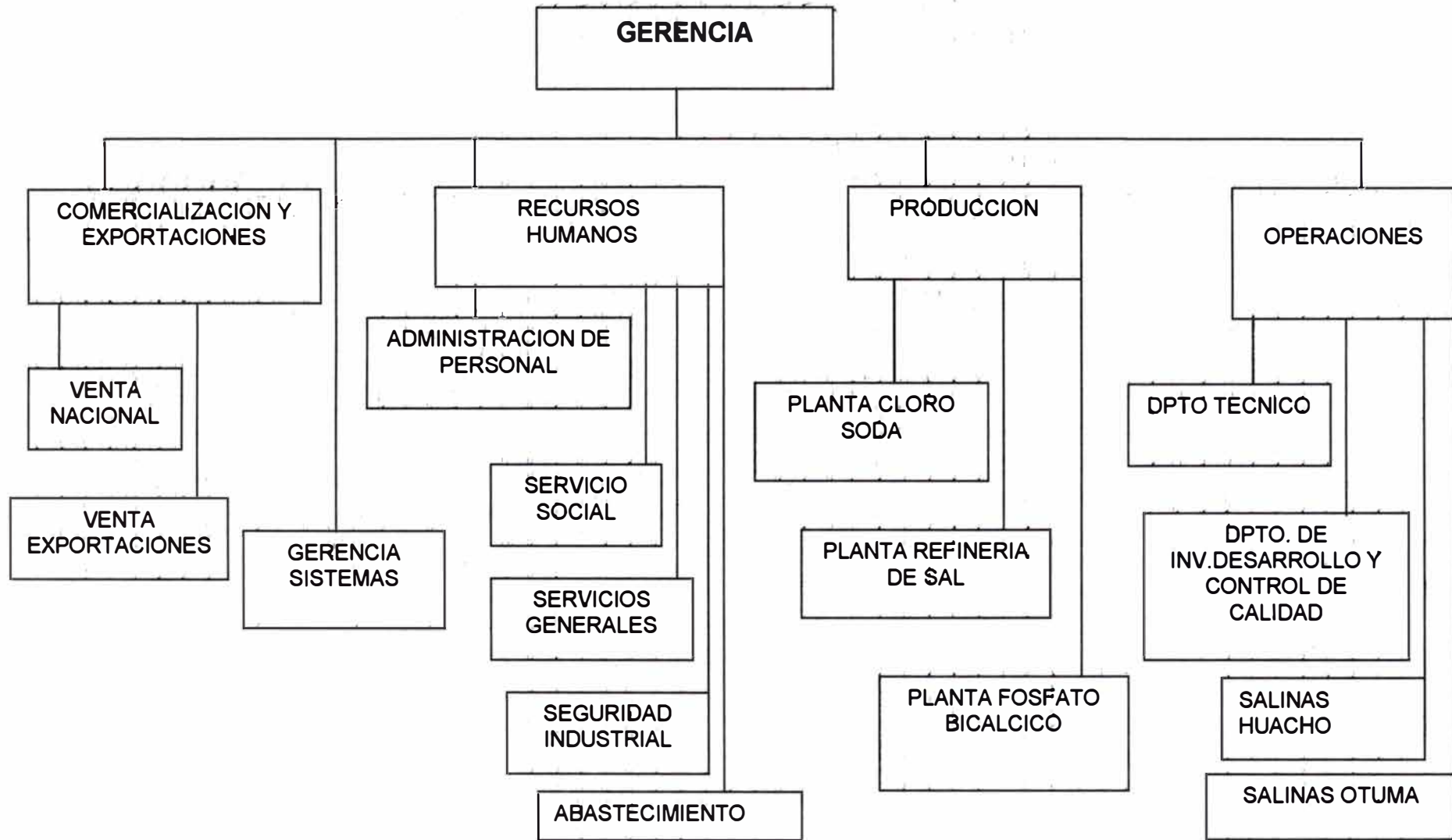
II.1.A.6. Layout de unidades de producción: Es la que se detalla en la figura II.1-3

II.1.B. Relación Profesional - empleador

II.1.B.1. Condiciones.- Nombrado

Documento probatorio.- Ver Apéndice A.

Figura II.1-1 ORGANIGRAMA DE LA EMPRESA



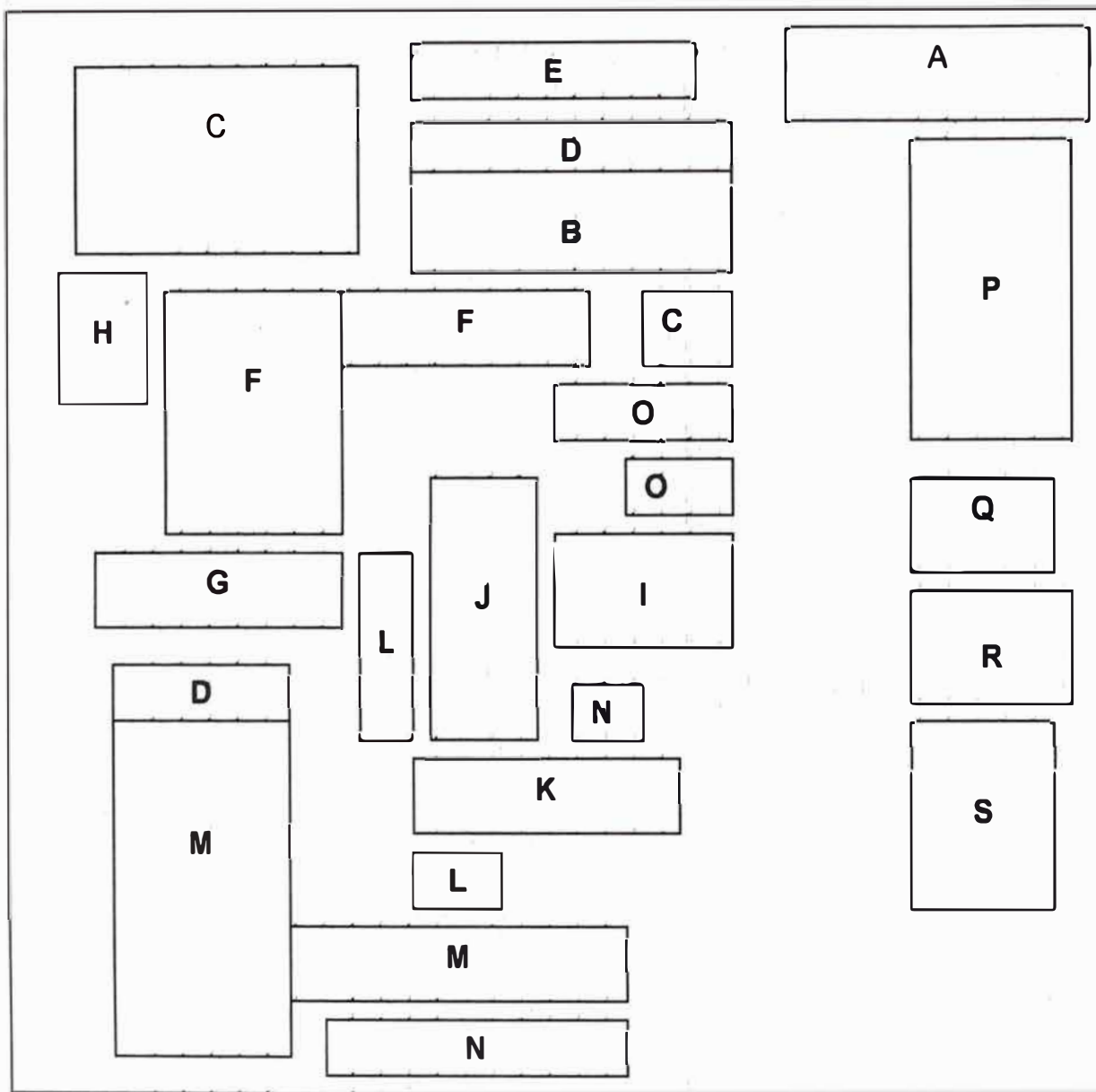
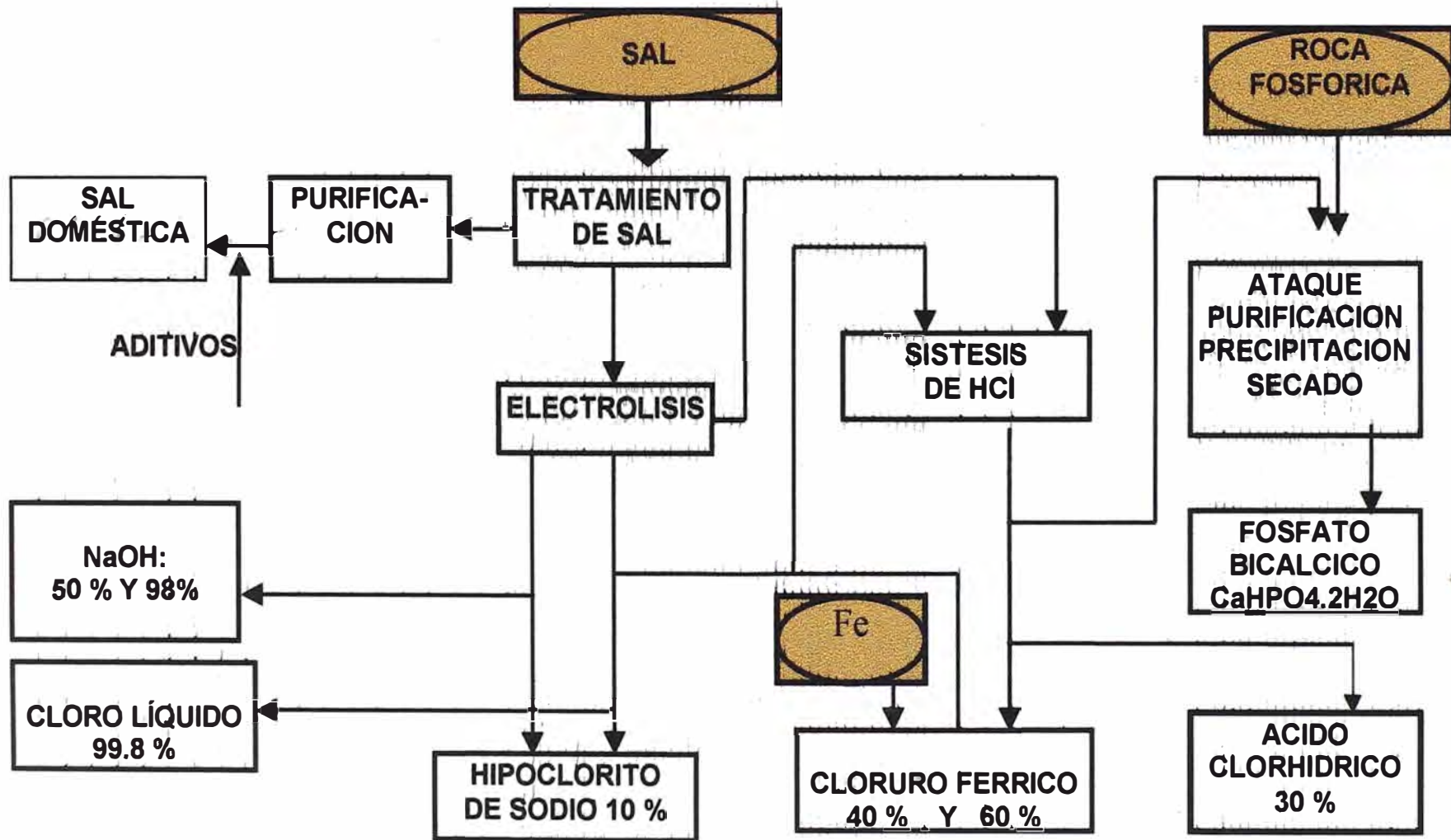


FIGURA II.1-3 :

Layout de las unidades de producción.

- A. Administración.
- B. Planta de Refinería de Sal.
- C. Cancha de almacenamiento de Sal.
- D. Almacenamiento principal de productos terminados - sólidos
- E. Almacenamiento auxiliar - productos terminados - sólidos.
- F. Celdas electrolíticas - sistema de salmuera
- G. Planta de cloro líquido
- H. Sistema de enfriamiento de agua.
- I. Planta de Hipoclorito de sodio
- J. Planta de Acido clorhídrico.
- K. Planta de cloruro férrico.
- L. Planta de Soda sólida
- M. Planta de Fosfato bicalcico
- N. Cancha de almacenamiento.
- O. Almacenamiento de productos terminados líquidos
- P. Departamento técnico
- Q. Taller mecánico - eléctrico
- R. Almacén central
- S. Laboratorio Central

Figura II.1-2 : ESQUEMA PRODUCTIVO QUIMPAC S.A.



II.1.C. Trabajos Profesionales Desarrollados

- II.1.C.1. Cargo** : Analista Químico.
Periodo : Diario
Fecha : Mayo de 1991 a Febrero de 1992
Empresa : QUIMPAC S.A.
Responsabilidad : Directa
Trabajos : - Análisis físico y químico de materia prima, insumo y productos terminado
- Manejo de equipos e instrumentos de laboratorio
- Reporte de informes técnicos
- II.1.C.2. Cargo** : Ing. analista de proceso en apoyo a Planta Cloro Soda.
Periodo : Turno
Fecha : Febrero a Diciembre de 1992
Empresa : QUIMPAC S.A.
Responsabilidad : Directa del análisis
Trabajos - Análisis Físico y Químico del sistema de salmuera – planta cloro soda
- Reporte de informes técnicos y estadísticos.
- II.1.C.3. Cargo** : Supervisión de la Planta Cloruro Férrico.
Periodo : Diario
Fecha : Enero a Setiembre de 1993
Empresa : QUIMPAC S.A.
Responsabilidad : Directa

- Trabajos**
- supervisar, controlar el encadenamiento y gestión de los procesos
 - Gestión del suministro de materia prima e insumos.
 - Programación de mantenimiento de la planta
- Encargar tareas y operaciones específicas al personal
- Elaboración de informes, reportes diario, semanal y mensual.

II.1.C.4. Cargo : Supervisión, evaluación en el mejoramiento de la preparación de la solución de hipoclorito de sodio al 10%

Periodo : Diario

Fecha : Setiembre de 1994 – junio de 1995

Empresa : QUIMPAC S.A.

Responsabilidad : Directa

- Trabajos**
- supervisar, controlar el encadenamiento del proceso.
- Evaluación técnica en laboratorio y planta del producto.
 - Modificación y/o optimización de parámetros de producción
- Elaboración de informes, reportes.

II.1.C.5. Cargo : Supervisión y evaluación de la Planta de Soda Sólida en escamas y Bloques.

Periodo : Diario

Fecha : Enero de 1995 a junio de 1995

Empresa : QUIMPAC S.A.

Responsabilidad : Indirecta

Trabajos : - Obtención de parámetros y producto a nivel de laboratorio.
- Montaje de la planta de Soda Sólida en bloques y escamas.
- Elaboración de informes.

II.1.C.6. Cargo : Asistente del Dpto de Control de calidad

Periodo : Diario

Fecha : Junio de 1995 hasta la Fecha

Empresa : QUIMPAC S.A.

Responsabilidad : Directa

Trabajos : - Actualización de normas técnicas nacionales e internacionales.
- Actualización y revisión de método de análisis.
- Gestión de suministro de Equipos, Instrumentos y reactivo de laboratorio
- Supervisión e inspección técnica de Planta Cloro Soda.
- Evaluación, modificación y optimización de parámetros de producción de planta Cloro - Soda
- Elaboración de reportes e informes técnicos.
Implementación de equipos para realización de nuevas pruebas.
- Elaboración de reportes estadísticos, diario, semanal y mensual.

II.1.D. Funciones desempeñadas que necesitaron el conocimiento de técnicas profesionales.

II.1.D.1. Tipo de Técnicas de Ingeniería

Cinética de reacción

Sedimentación

Filtración

Control de Procesos e Instrumentación

Electroquímica y corrosión

Balance de masa y energía

Termodinámica en la Ing Química

Transporte de fluidos

Estadística

Análisis físicos, Químicos e instrumental.

Transporte de masa y calor

Tratamiento de aguas y efluentes industriales

II.1.D.2. Cantidad de Personal Administrado: 1 Ingenieros y 3 Técnicos

II.1.D.3. Formato de Registros de actividades.

Formato de reporte de control de Salmuera

Hoja de reporte de control de procesos- salmuera

Hoja de reporte de control de proceso – amalgama

Hoja de reporte de control de proceso – aguas

Hoja de reporte de control de calidad

Hoja de reporte de valoración de soluciones

Reporte diario de actividades

Alguno de estos formatos se muestra en el Apéndice E-1 a E-4

II.1.E. Reseña Histórica de la producción de Soda Cáustica y

Cloro mediante la electrólisis de la salmuera.- En 1800 Cruikshank observó la evolución de cloro gas haciendo pasar corriente eléctrica a través de una solución de cloruro de sodio, las patentes Británicas de celdas electrolíticas Cloro - Alcalis desarrollados por Cook y Watt en 1851 y Stanley en 1853 señalaron técnicamente el camino y la posibilidad de comercializar el cloro electroquímico. El desarrollo del dínamo en los años de 1865 dio un impulso a las investigaciones de los procesos electroquímicos, el cual hasta ese momento solo había sido académico, los trabajos teóricos sobre la electrólisis de la salmuera desarrollados por Fritz Foerster y sus estudiantes en Alemania fue sobresaliente y mantienen su importancia hasta la actualidad.

La primera producción comercial de cloro por electrólisis de solución de cloruro de sodio fue por la compañía Griesheim en Alemania, en 1888.

En 1892, la producción de cloro y soda cáustica por electrólisis de la salmuera en celdas electrolíticas de mercurio fue simultáneamente descubierto por Hamilton Y. Castner en América y por Karl Kellner en Australia, cada uno independiente del otro, en donde ambos independientemente patentaron sus inventos. Luego esta fue vendida a la compañía SOLVAY et Cie, en donde las operaciones fueron enteramente bajo el nombre de CASTNER-KELLER.

En Inglaterra, el proceso Castner-Keller fue establecido en RUNCORN en 1897.

En Bélgica fue establecido este proceso en JEMEPPE.

El desarrollo de las celdas de mercurio tomó una dirección diferente en Europa, comenzando con los trabajos de A. Brichaux y H. Wilsing de la compañía SOLVAY, quien

construyó el primera celda grande en OSTERNIENBURG, Alemania en 1898.

En 1892 la primera producción comercial de cloro en los Estados unidos y de soda cáustica en el mundo fue realizada por la compañía Electroquímica de RUMFORD FALL, MAINE mediante celdas de diafragma de LE SEUR porque en ese lugar no se producía polvo de blanqueo y la energía eléctrica era barata y disponible.

Desde entonces las celdas de diafragma han experimentado una serie de modificaciones y mejoras, en estos trabajos intervinieron los científicos tales como Gibbs, Vorce, Wheeler, Allen-Moore, Nelson, y otros.

En la segunda guerra mundial, la expansión de la industria de cloro se ha basado principalmente en las celdas de diafragma de Hooker

En 1902, por primera vez se produce soda cáustica en Bussi, Italia, por SOCIETA ITALIANA DI ELECTTROCHIMICA.

En 1950 se desarrollan las celdas de mercurio de Nora que es el resultado de los trabajos por la firma ORONZIO DE NORA, compañía Impianti Elettrochimici en Milán, Italia, y han sido instalados extensivamente en Europa, Sudáfrica, Australia y Sudamérica, y en el Perú en 1965.

En las ultimas décadas, se ha dado mayor impulso a la tecnología de celdas de membrana, en Japón, Europa y Estados Unidos.

Actualmente las modernas plantas de producción de cloro y soda cáustica usan la tecnología de electrólisis de NaCl en disolución acuosa, empleando tecnologías de celda de Diafragma, de Mercurio y de Membrana.

II.1.F. Descripción de tipos de tecnología.- A continuación detallamos un breve resumen de las características de cada una de las tres tecnologías:

Celda de Mercurio

Esta tecnología fue la primera que se desarrolló y es uno de los varios procesos que utiliza la electrólisis de la salmuera para la producción de Cl_2 y NaOH a escala industrial.

Este proceso esta comprendido de dos partes esenciales que son las celdas electrolíticas y el desamalgamador.

En las celdas electrolíticas se hace pasar la salmuera entre dos electrodos ubicados en el mismo compartimento y conectados a una fuente de corriente continua procedente de los rectificadores (el cátodo de mercurio al polo negativo y el ánodo de titanio al polo positivo), el cátodo de mercurio es una corriente de metal liquido que fluye a través de la superficie interior de la celda en la misma dirección que la salmuera y por la acción de la corriente continua, se forma una amalgama de sodio que no es descompuesta con la salmuera. El ánodo de titanio DSA (ánodo dimensionalmente estable) se encuentra sobre el cátodo de mercurio y es en este ánodo donde se forma el cloro gas, las reacciones que intervienen en las celdas electrolíticas son las siguientes:

Anodo:



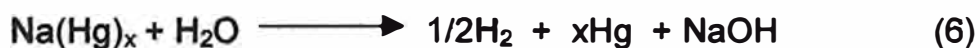
Cátodo:



Celda:



El desamalgamador es un recipiente que se encuentra junto a las celdas electrolíticas, en donde la amalgama de sodio se descompone por la acción del agua y en presencia de grafito formando NaOH e H₂, las reacciones que intervienen en el desamalgamador son las siguientes:



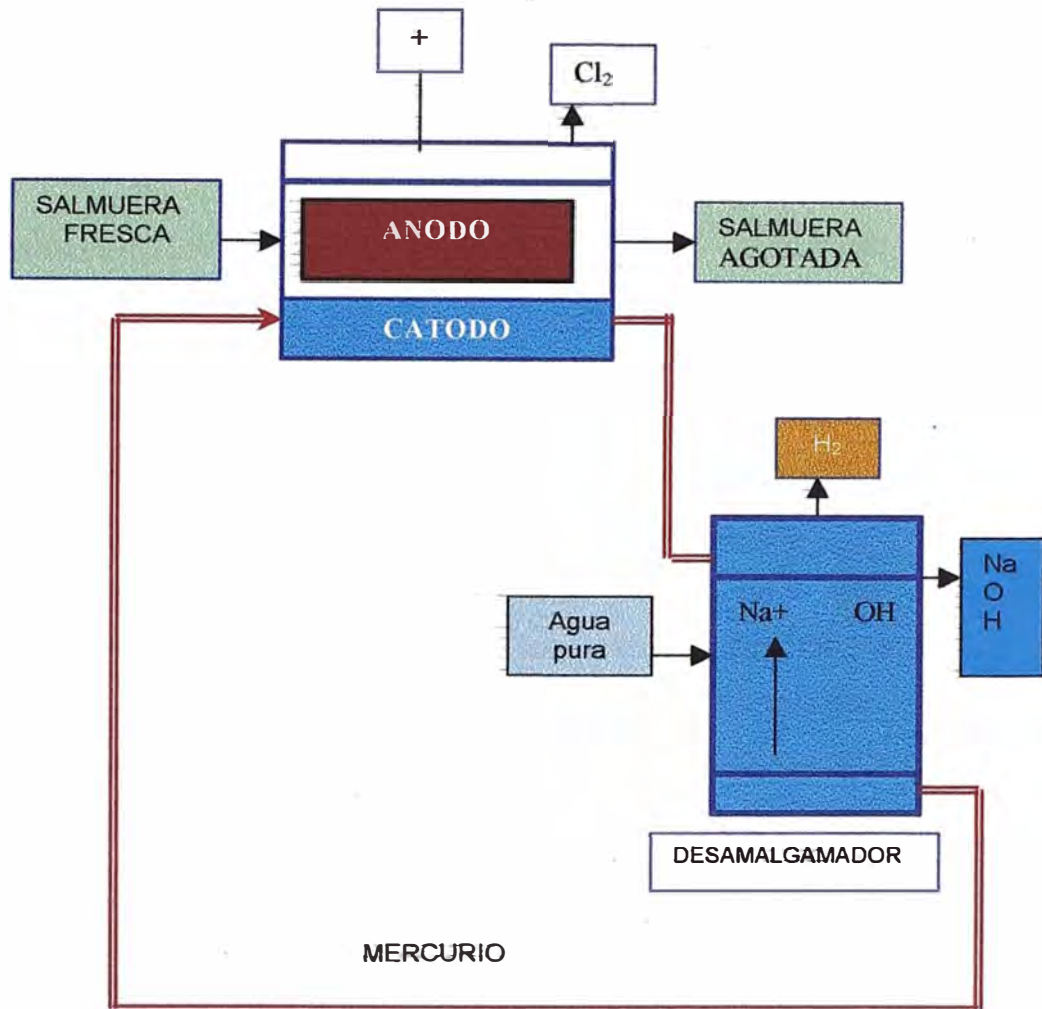
En esta sección, se debe emplear la cantidad exacta de agua desmineralizada para producir la soda cáustica con concentración de 50 % en peso y con un contenido muy bajo de NaCl (30 ppm), sin recurrir a la evaporación.

El mercurio actúa como electrodo bipolar, en que es cátodo en las celdas electrolíticas y ánodo en la sección del desamalgamador.

La recirculación cerrada del mercurio a través de las celdas y el desamalgamador es mantenido por una bomba.

El hidróxido de sodio producido en las celdas de mercurio es a veces denominado en algunas literaturas como "grado rayón"

figura II.1-4 Celdas de mercurio



Celda de Diafragma

Esta tecnología también fue una de las primeras que se desarrolló en el mundo, en este proceso electroquímico se desarrollan las siguientes reacciones:

	Iones presentes	Se depositan	Subsisten
En el cátodo	H^+ , Na^+ , Cl^- , OH^-	H^+	Na^+ , OH^- , Cl^-
En el ánodo	Na^+ , Cl^-	Cl^-	Na^+ , Cl^-

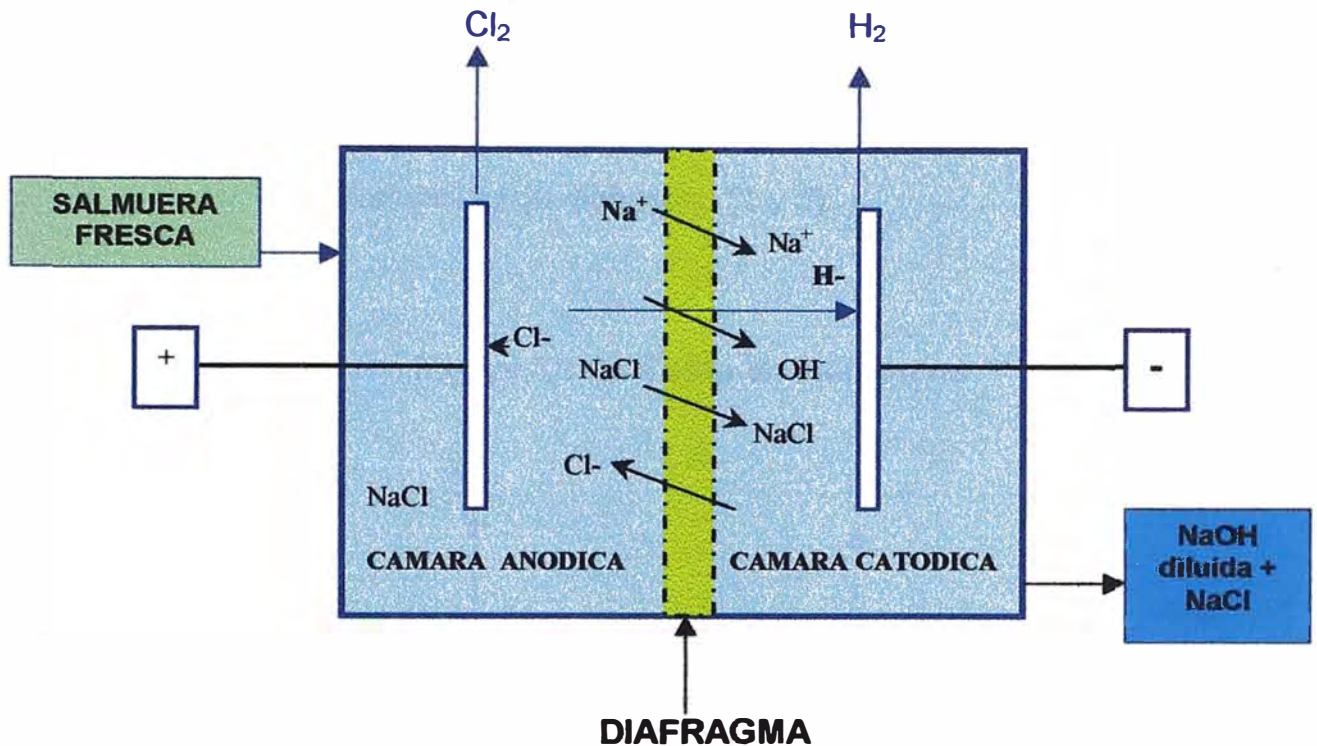


El elemento de separación del cloro y el sodio en el caso de estas celdas es un diafragma compuesto por una rejilla recubierta con asbesto, en este caso este elemento de separación no es muy eficiente por lo que el hidróxido de sodio arrastra cloruro de sodio, a parte de el riesgo que significa la manipulación de los diafragmas de asbesto.

Los ánodos por lo general se han hecho de grafito, actualmente son de titanio DSA y los cátodos son de hierro fundido. Una gran ventaja de las celdas de diafragma es que puede funcionar hasta con salmuera diluida (20 %), bastante impura. Estas salmueras diluidas producen hidróxido de sodio diluido con presencia de cloruro de sodio (Solución típica de 11 % de NaOH con NaCl de 15 %). Se emplea evaporadores de múltiple efecto para concentrar hasta 50 %. Como el NaCl no es muy soluble en solución cáustica concentrada, esta se separa al concentrar, obteniendo al final una concentración 50% de NaOH y 1% y NaCl, las presencia de ion cloruro que residual es muy objetable para algunas industrias (por ejemplo, manufactura del rayón).

El clorato de sodio que contiene la soda cáustica producida por esta tecnología también es objetable cuando va a utilizarse en la manufactura de la glicerina, pentaeritrol, sulfato de sodio, hidrosulfato de sodio, celofán y otros productos químicos. Una reducción catalítica con gas hidrógeno puede eliminar éste, sin recurrir a la extracción con amoníaco.

Figura II.1-5 : Diagrama de celda de diafragma



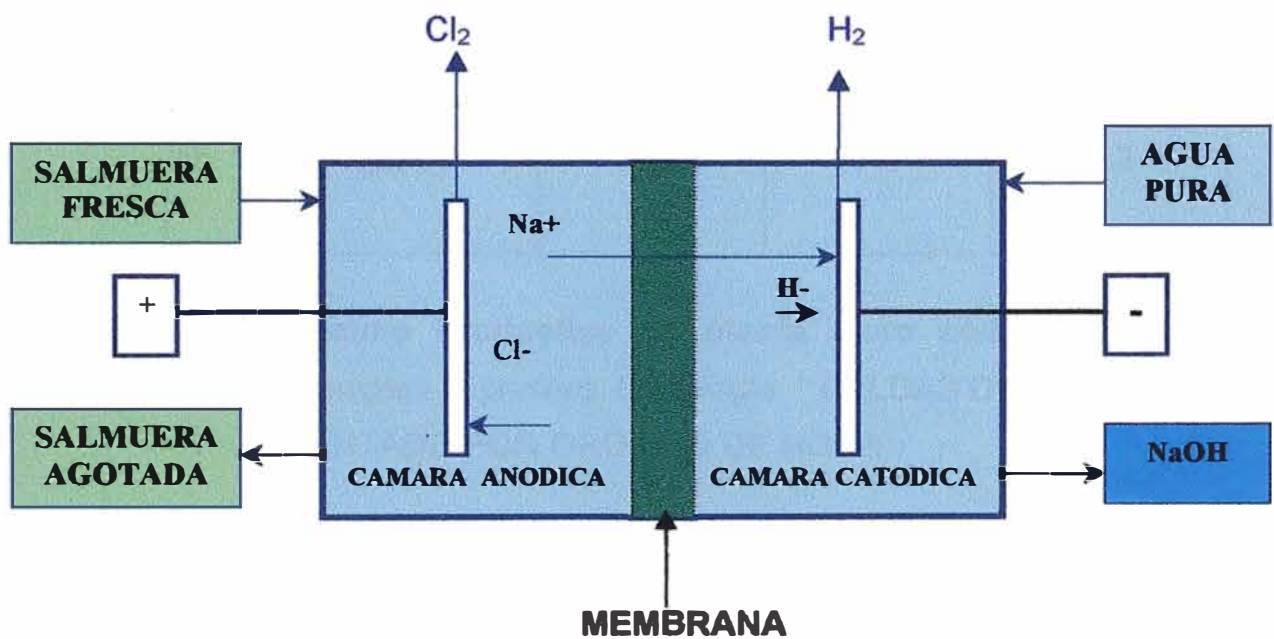
Celda de Membrana

La celda de membrana es una tecnología desarrollada más recientemente (en los años del 70), en sus inicios existieron muchos problemas en la selección del tipo de membrana. El principio de esta celda es que la cámara catódica (donde se encuentra el cátodo de Fe) y anódica (donde se encuentra el ánodo de Titanio DSA), están separadas por una membrana semipermeable, al descomponerse la sal en cloro y sodio, el cloro se dirige hacia el ánodo formando cloro gas y el sodio migra a través de la membrana para formar el hidróxido de sodio de alta pureza y de concentración del orden 33 %, para alcanzar concentraciones más altas 50 %, se necesita un sistema de concentración (evaporadores).

El consumo de energía en la electrólisis es similar a las celdas de diafragma y en la concentración de la soda cáustica es menor.

Las reacciones principales son similares a los que se presenta en las celdas de diafragma (1 y 5)

Figura II.1-6: Celda de Membrana



Las características Químicas de Soda cáustica que se produce en estos tres tipos de tecnologías son las que se muestran en el cuadro II.1-1

Cuadro II.1-1: Características Químicas de Soda Cáustica producidos por los tres tipos de tecnologías.

Items	Celda de mercurio	Celda de Diafragma	Celda de membrana
NaOH (% peso)	49.5 – 51.0	49.0 – 51.0	49.5 – 51.0
Na ₂ CO ₃ (% peso)	0.085	0.2	0.05
NaCl (% peso)	0.021	1.1	0.010
NaClO ₃ (% peso)	0.0014	0.3	0.0005
Na ₂ SO ₄ (ppm)	20	500	25
Fe (ppm)	3	9	3
Cu (ppm)	0.1	0.2	0.3
Ni (ppm)	0.2	3	0.3

II.1.G. Proceso Productivo en planta cloro soda- QUIMPAC S.A. emplea la primera tecnología “ CELDAS DE MERCURIO PATENTADO POR ORONZIO DE NORA”

II.1.G.1. Circuito de Salmuera

- **Restauración.-** El sistema empieza con la saturación de la salmuera diluida, declorinada y neutralizada proveniente de las celdas con sal sólida en los tanques de resaturación, esta salmuera luego es desarenada, homogeneizada y bombeados a los tanques reactores con agitación para efectuar la eliminación de impurezas mediante la adición de los siguientes reactivos químicos:
 - Solución de Na₂CO₃ con 10 %, de Concentración y Solución de NaOH con 8.5 %de concentración.
 - Solución Floculante magnafloc 611 de 0.5 % de concentración.

Para obtener mejores resultados, se adiciona al primer tanque reactor una solución de Carbonato de sodio, la cantidad estequiométrica respecto al Ca^{2+} mas un exceso de 250 - 300 ppm de Na_2CO_3 , con al finalidad de garantizar que la reacción sea completa; esta salmuera pasa al segundo tanque reactor por rebose, donde se adiciona una solución de NaOH , la cantidad estequiométrica respecto al Mg^{2+} mas un exceso de 150 a 250 ppm de NaOH , de igual manera esta salmuera pasa al tercer tanque reactor en la que se agrega el floculante anionico magnafloc N°611 a una dosis de 3 ppm , (Ver apéndice B-2)

Esta salmuera ingresa continuamente por rebose al Sedimentador Settler (Decantador) de 2000 m³ de capacidad con rastrillos giratorios, con la finalidad de que precipiten los flocs formado en el paso anterior, estos flocs son sedimentados y depositados en el fondo y se eliminan como lodos a través de una válvula neumática de control automático conectado a un timer, depositándose luego en la poza de lodos, con esta forma de purgar los lodos se mantiene controlado el nivel de lodos acumulado en el sedimentador.

La salmuera proveniente de la salida del decantador tiene un contenido de impurezas de Ca^{2+} del orden de 0 a 25 ppm y Mg^{2+} de 0 a 10 ppm, esta salmuera fluye por gravedad a un tanque de cabeza de donde es bombeado a una batería de filtro de arena de cuarzo; que consiste en 4 unidades que trabajan en paralelo y a una presión de 0.5 - 0.7 kg./cm², con la finalidad de eliminar toda partícula sólida remanente en suspensión. Es

fundamental una adecuada operación en estos filtros para un óptimo rendimiento de las celdas electrolíticas.

La salmuera concentrada y libre de impurezas obtenida en los pasos anteriores, es enviada a los tanques de almacenamiento, donde se mezcla con la salmuera diluida proveniente del circuito corto y con el reactivo $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, con la finalidad de acondicionar la concentración (290-305 gpl de NaCl), temperatura (65-75 °C) y pH (3 – 5) de la salmuera antes de ingresar a las celdas electrolíticas, luego es enviada a un tanque de cabeza de nivel constante y bombeada esta salmuera acondicionada a las 32 celdas electrolíticas.

Salmuera diluida y clorada.- La salmuera proveniente de las celdas electrolíticas se encuentra agotada y clorada, debido a parte del cloruro de sodio se ha convertido en Cl_2 , H_2 y $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$, la salmuera agotada antes que ingrese al saturador debe ser declorada y neutralizada, para ello la salmuera se deriva a una línea colectora, donde se acidifica con $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ al 33 % hasta obtener un pH de 1.8 - 2.2, y así ayudar a eliminar el cloro gas mediante la disminución de la solubilidad del cloro en la salmuera en los tanques colectores, el cloro obtenido de este proceso es absorbido por succión y enviado a la línea colectora de cloro proveniente de las celdas electrolítica. El cloro residual en la salmuera al final de esta etapa es del orden de 300 a 600 ppm.

Esta salmuera pasa a dos tanques decloradores conectados en serie con respecto al flujo de la salmuera, en el cual se inyecta un flujo de aire comprimido a una presión aproximada de 0.5 a 0.6 kg./cm², el aire se

difunde en la salmuera a través de placas perforadas, al final de este proceso se obtiene una salmuera declorinada con contenido de cloro de 20 - 70 ppm. El aire descargado de cada declorinador que arrastra cloro denominado cloro pobre, es enviado al colector de cloro pobre para su utilización en la planta de hipoclorito de sodio o lechada de cal.

La salmuera declorada antes de neutralizar se divide en dos líneas, la primera denominada circuito corto en donde aproximadamente el 20% de la salmuera es enviada al tanque de almacenamiento para adecuar la concentración y temperatura de la salmuera antes del ingreso a las celdas electrolíticas.

El resto de la salmuera (aproximadamente 80 % del total) se neutraliza con soda cáustica antes de ser enviado al resaturador.

II.1.G.2. Celdas electrolíticas

QUIMPAC cuenta con 32 celdas electrolíticas de mercurio, con patente de Oronzio de Nora para la producción de Cloro y Soda, en estas celdas, parte de la sal contenida en la salmuera concentrada y purificada se descompone en gas cloro que se libera en los ánodos y sodio metálico en la forma de amalgama se descarga en el cátodo.

La salmuera agotada sale por la parte superior de la celda, saturada con cloro y fluye por gravedad al tanque de almacenamiento de salmuera clorada.

Las celdas funcionan bajo una presión ligeramente negativa (aprox. 6 mm de agua), de tal manera que permita la extracción del cloro gas.

El mercurio ingresa a las celdas con un contenido de %Na = 0.0 , durante su paso por las celdas, se amalgama con el sodio resultando a la salida de la misma con un contenido de %Na = 0.20 %,

Los cabezales de entrada y salida de las celdas deben mantenerse siempre con agua desmineralizada de manera que sea posible lavar la amalgama y permanecer cubiertas de agua tanto el mercurio como la amalgama.

El agua de lavado de los cabezales se recupera y para poder ser bombeado nuevamente a los cabezales, debe ser enfriado mediante un intercambiador de calor con agua del circuito de Torre Marley.

Desamalgamador.- Cada celda electrolítica tiene su propio desamalgamador que consiste principalmente en una torre de acero en la que la amalgama de sodio reacciona electroquímicamente con agua desmineralizada en presencia de grafito para producir soda cáustica en solución al 50 % y gas hidrógeno, en esta parte el mercurio pasa a ser el ánodo y el grafito el cátodo.

La amalgama de sodio que sale de las celdas fluye por gravedad al desamalgamador, ingresando por la parte superior y el agua desmineralizada ingresa cerca del fondo subiendo hacia la parte superior, conforme avanza hacia arriba, la solución de soda cáustica se concentra hasta alcanzar aproximadamente 50 % en el rebose del desamalgamador, el flujo de agua desmineralizada es controlado por medio de un rotámetro.

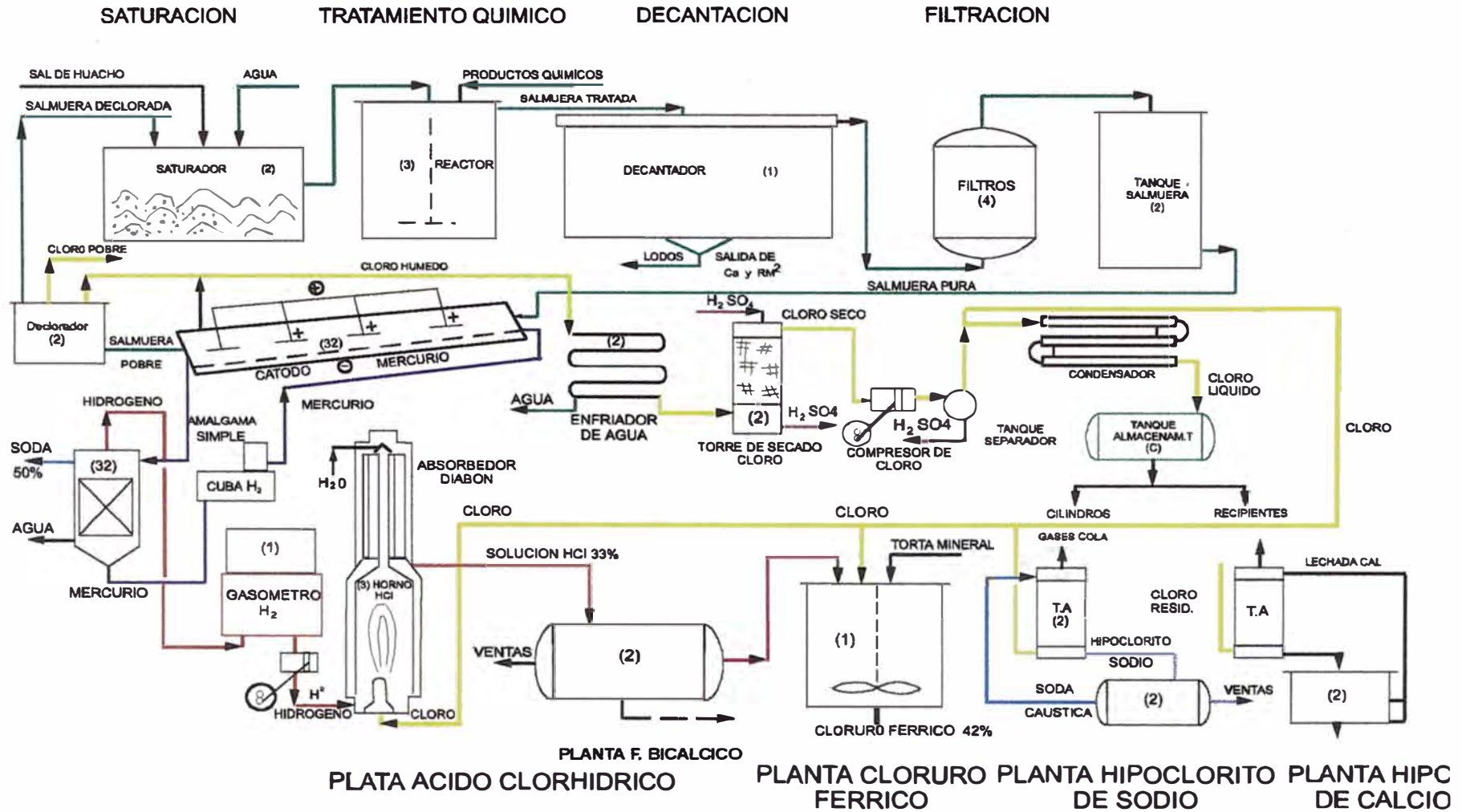
La solución de soda cáustica que sale por el rebose del descomponedor, pasa a través de un dispositivo de

interrupción de corriente adecuado, luego es enfriada por intercambiadores de calor enfriar la soda y almacenado en el colector general para luego ser bombeado a los tanques de almacenamiento.

El hidrógeno que sale del descomponedor es enfriado por intercambiadores de calor colocado en cada celda, luego el gas hidrógeno es enviado al tanque de almacenamiento o gasómetro.

Fig II.1-7

DIAGRAMA DE FLUJO DE PLANTA CLORO - SODA

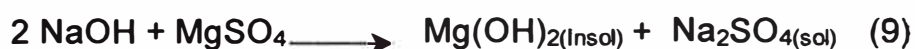


II.1.H. Principios teóricos en la electrólisis de celdas de mercurio

II.1.H.1. Circuito de salmuera.-

Purificación de la salmuera.- El objetivo del tratamiento de la salmuera es remover los contaminantes que afectan el funcionamiento de los electrodos, la performance de la celda y la calidad del producto final, los principales elementos para ser removido son el Ca^{2+} y Mg^{2+} , además toda sal contiene contaminantes con sales de sulfato, el tratamiento de la salmuera conteniendo sulfato que no a sido removido durante el tratamiento con reactivos en el sistema cerrado se debe realizar mediante la purga de la salmuera para mantener un nivel deseado que sea menor a 20,000 ppm como SO_4^{2-} .

El primer paso para remover Ca^{2+} y Mg^{2+} es por tratamiento Químico, en el primer tanque agitado, se adiciona una solución de Carbonato de Sodio de una concentración de 10 %, la cantidad a usar (flujo) esta en función de la cantidad estequiometria mas un exceso de 200 - 300 ppm; en el segundo tanque agitado se adiciona una solución de hidróxido de sodio de una concentración de 8.5 %, su consumo (flujo) esta en función de la cantidad estequiometrica respecto de Mg^{2+} mas un exceso de 100 - 150 ppm, los excesos son para garantizar la eliminación de Ca^{2+} y Mg^{2+} , las reacciones son las siguientes:



Los factores que afectan el tratamiento químico de la salmuera son:

- Solubilidad del Precipitado
- temperatura
- Tiempo
- Exceso de reactivo químico
- Velocidad de agitación
- Relación de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$
- Adición de Floculantes
- El orden de adición de los reactivos químicos:

Solubilidad del Precipitado.- El exceso de Na_2CO_3 reduce la solubilidad del CaCO_3 (0.1 g/l exceso, 13 mg/l de CaCO_3 ; 0.6 g/l de exceso, 2 mg/l de CaCO_3), y el exceso de NaOH también reduce la solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0.05 g/l de exceso, 3.5 mg/l de $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 0.1 g/l de exceso, 0.1 mg/l de $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Estos límites de solubilidad, ayuda a definir los excesos de reactivos químicos.

Temperatura.- Este es un parámetro importante en la eliminación de las impurezas. Si se usara solamente cantidades estequiométricas, la formación de CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y temperatura ambiente tomaría varias horas, con un exceso de reactivo químico (NaOH , Na_2CO_3) y a una temperatura apropiada, la reacción se completaría en pocos minutos, a 20 °C se requiere 20 a 40 minutos, mientras que a 60 °C la reacción se estaría completando de 2 a 5 minutos. A mayor temperatura se incrementa el tamaño de los cristales y la velocidad de sedimentación.

De acuerdo a las pruebas realizadas en el laboratorio de QUIMPAC, el exceso de NaOH y Na₂CO₃ debe ser de 150 a 250 ppm y 250 - 350 ppm respectivamente, para las características del tipo de sal, agitación, temperatura del circuito de salmuera y el tiempo de retención, etc.

Agitación.- Los reactivos deben ser inicialmente mezclados con la salmuera intensamente para que la reacción sea uniforme y se forme los flocs, una vez formado los flocs no se debe agitar, porque se puede romper los flocs resultando una sedimentación lenta y una calidad pobre de salmuera.

Algunas literaturas mencionan que la agitación debe ser muy suavemente, justo lo suficiente para mantener homogeneizado, preferentemente se debe tener un flujo de salmuera del tope al fondo del tanque de reacción.

Orden de la adición del reactivos Químicos.- En algunas literaturas existen desacuerdo del o sobre el orden en que se adicionan el NaOH, Na₂CO₃ y agente floculante. Algunos recomiendan la adición de todo estos reactivos al mismo tiempo, mientras que otros lo recomiendan separadamente, sin embargo todos están de acuerdo que debe ser agregado primero el Na₂CO₃, luego el NaOH, nunca en sentido inverso por que el hidróxido metálico se forma y se rompe sin CaCO₃, es difícil conseguir que ello sedimente.

Algunos Autores comentan:

Aunque la soda cáustica es generalmente adicionado en el ultimo tanque reactor, el movimiento del líquido tiende a

romper los flocs, una vez roto ya no se podrán reunir otra vez resultando muy pobre la sedimentación, el tiempo de retención no es necesario como la reacción es muy rápida. la experiencia recomienda adicionar la soda cáustica a la salmuera en la canaleta de ingreso del ultimo tanque reactor al tanque clarificador.

Otros manifiestan que se obtienen mejores resultados cuando la adición de los reactivos químicos es simultaneo, permitiendo que toda la reacción proceda conjuntamente. La coprecipitación de CaCO_3 y los hidróxidos de magnesio y otros metales producen un precipitado el cual sedimenta mas rápidamente que si el hidróxido precipitara solo. Resultados aceptables también pueden ser alcanzados cuando el Na_2CO_3 es adicionado antes que el NaOH .

En la operación de toda las Plantas de celdas de mercurio, a la salmuera que sale de los dechlorinadores, se neutraliza agregando soda cáustica hasta alcanzar un pH promedio de 7.5. Si la salmuera alcanzara un pH de 8 - 9, existiría un exceso de soda cáustica que al reaccionar con el Mg^{2+} y otros metales durante la saturación, se formaría unos flocs de hidróxido, el cual se romperían durante las subsecuentes manipulaciones, produciendo una salmuera no muy clara en el clarificados o sedimentador, causando una difícil filtración.

Las características químicas de la salmuera que debe ingresar a las celdas para obtener una buena eficiencia de voltaje, eficiencia de corriente y la no formación de hidrógeno debe ser como se muestra en el cuadro II.1-2.

Cuadro II.1-2 Salmuera Ingreso a Celdas de mercurio

ITEM	Especificación	Análisis
PH	3.0 a 5.5	3.9
NaCl	290 - 300 gpl	295 gpl
NaCl Agotado	max 265 gpl	270 gpl
Na ₂ SO ₄	max 20 gpl	14 gpl
Ca	max 30 ppm	21 ppm
Mg	max 1.0 ppm	1.0 ppm
Fe	max 0.10 ppm	0.02 ppm
Al	max 0.1 ppm	0.02 ppm
Mn	max 0.05 ppm	0.001 ppm
V+Cr+Mo	max 0.01 ppm	0.01 ppm
Temperatura (*)	85 °C	85 °C

(*) La temperatura esta en función con la carga de las celdas.

A continuación mencionamos los problemas que puede ocurrir si los contaminantes están presentes en concentraciones mayores a lo permisible.

- El contenido de sulfatos mayores a lo especificado, puede producir reacciones indeseables en el ánodo liberando oxígeno y disminuyendo la eficacia de la corriente, también puede formar CaSO₄ el cual desactivaría al ánodo.

A mayor concentración de sulfatos de sodio menor concentración de cloruro de sodio en la salmuera, (por efecto del ión común, el sulfato de sodio disminuye la solubilidad del cloruro de sodio), haciendo mas difícil mantener la concentración requerida.

- El alto contenido de magnesio en la salmuera por si solo no demuestra la tendencia en promover el

desprendimiento del hidrógeno, pero por tener una propiedad sinérgica cataliza el desprendimiento de hidrógeno por la presencia de otros metales pesados. El alto contenido de calcio en la salmuera de alimentación a las celdas, son reducidos a calcio metálico en el cátodo de mercurio formando una amalgama insoluble llamada "mantequilla", esta amalgama de calcio permite la descarga de hidrógeno en la superficie, reduciendo la eficacia de la corriente y contaminando el gas de celda con hidrógeno, asimismo, ocasiona depósitos en el interior de las celdas, interrumpiendo el flujo de mercurio. Además la amalgama de calcio que ingresa al desamalgamador forma incrustaciones en el relleno de grafito reduciendo la actividad del mismo y por consiguiente la eficiencia del desamalgamador.

El desprendimiento de hidrógeno, también ocurre por el efecto sinérgico de la existencia de dos o más metales juntos en la salmuera como Ti, Al, Cu, Ni, Mn.

Los metales (Ca, Mg, Al, Fe) en las celdas de Hg disminuyen la sobretensión del hidrógeno produciéndose un desprendimiento de éste que puede dar lugar a la mezcla detonante de Cl_2 e H_2 , además reduce la eficacia de la corriente y da lugar a depósitos sólidos en las celdas que puede romper la continuidad de la corriente de Hg, y si entran al desamalgamador forman una costra de relleno sobre el grafito que reduce su actividad.

- Los iones hipoclorito y clorato, formados en pequeñas cantidades al reaccionar el Cl_2 disuelto con los iones OH^- y su posterior oxidación causan reacciones indeseables en los ánodos desprendiendo oxígeno, originando una disminución de la eficacia de la corriente y pueden retardar la precipitación de hidróxidos metálicos
- El alto contenido de hierro que se encuentra en la salmuera de ingreso a celdas, se reduce a polvo metálico, retardando el flujo normal de mercurio e incrementa rápidamente el contenido de hidrógeno en el gas de celda.
Si existe la presencia de calcio y magnesio, el hierro debe ser menor de 0.1 ppm
- La salmuera con alto contenido de sólido en suspensión (flocs), forman depósitos en el interior de las celdas, interfiriendo el flujo de mercurio, ocasionando pérdidas de producción por la salida de servicio de las celdas para su limpieza. Y mantenimiento.

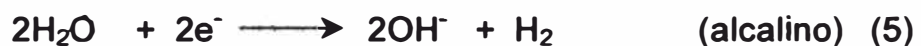
Las reacciones posibles que se pueden dar en las celdas electrolíticas de mercurio se muestran a continuación, algunas de estas involucran transferencia de electrón en los ánodos y cátodos otros son puramente químicos.

Reacciones en el Anodo





Reacciones en el Cátodo



Reacciones Químicas (sin transferencia de electrón)

En el electrolito



En el cátodo



La salmuera que sale de las celdas se encuentra a 70°C, y generalmente contiene de 0.3 a 0.6 gpl de cloro

disponible a pH de 3, para declorinar se adiciona HCl hasta alcanzar un pH de 2 a 2.5, el cloro gas es liberado, resultando una salmuera con 0.3 gpl de cloro residual, la reacción que da lugar es la siguiente:



Los cloratos no se descomponen bajo estas condiciones en un grado apreciable.

La salmuera que sale de celdas es ácida, el principal origen del HCl es de la hidrólisis del cloro



Sin embargo, el incremento observado en HCl no es igual al incremento observado de HOCl, entonces allí debe haber una reacción en la cual se consume HCl, así permitiéndonos más HOCl de acuerdo a la siguiente reacción:

$$K = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} \quad (I)$$

$$d \log K = \frac{\Delta H}{4.5787} d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (II)$$

$$\text{a } 25^\circ\text{C } K = 4.84 \times 10^{-4}, \quad \Delta H = + 6.49 \text{ Kcal}$$

Empleando la ecuación (II) calculamos K a 70 °C

$$\text{a } 70^\circ\text{C } K = 2.03 \times 10^{-3}$$

Entonces:

$$\text{NaCl} = 270 \text{ gpl} = 4.62 \text{ N}$$

$\gamma = 0.83$, actividad $\text{Cl}^- = 3.83$, a pH 3, $[\text{H}^+] = 0.01$

Remplazando en la ecuación (I) se tiene:

$$\frac{[\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]} = \frac{2.03 \times 10^{-3}}{[0.01][3.83]}$$

Pero $[\text{HOCl}] + [\text{Cl}_2] = 0.55 \text{ gpl} = 0.00776 \text{ m}$

Entonces $\text{Cl}_2 = 5.07 \times 10^{-3} \text{ m} = 0.36 \text{ gpl}$

$\text{HOCl} = 0.00269 \text{ m} = 0.191 \text{ gpl}$

El contenido de HOCl calculado arriba es aproximadamente al observado en QUIMPAC (Cloro residual = 0.29 gpl).

En esta etapa de decoloración y neutralización, se efectuaron pruebas de laboratorio con al finalidad de obtener el pH adecuado para obtener un mínimo contenido de cloro en la salmuera.

Del conjunto de pruebas (Cuadro II.1-3) se concluye, que el consumo optimo de HCl, para la etapa de decoloración es de 1.30 lt HCl 33%/m³ de salmuera, para una salmuera cuyo pH promedio a la salida de celdas sea de 3.7 alcanzando al final de la decoloración un pH de 2

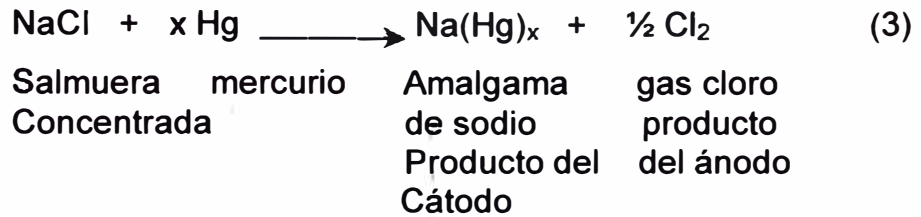
El consumo y concentración óptima de soda cáustica que se debe emplear en la etapa de neutralización de la salmuera decolorada es de 8.5%, el consumo práctico para neutralizar es de 4.766 lt NaOH 8.5%/m³ de salmuera, para un valor de pH en el rango de 2 a 8.

Cuadro II.1-3 Decloración y neutralización de salmuera agotada (salidas de celdas)
Evaluación de consumo de reactivos

CARGA	SALMUERA CLORINADA			DECLORINACION				NEUTRALIZACION (2- 8 pH)			
	KA	PH	Cl ₂ Residual ppm	NaCl %	HCl %	Vol. HCl Lt/m ³ Salm	PH Final	Cl ₂ Resid. Ppm	NaOH %	Vol. NaOH Lt/m ³ Salm	Cl ₂ Resid. ppm
111	3.87	296.6	266	33.82	1.64	1.95	8.8	7.5	6.363	6.5	0.9544
115	3.47	249.8	263	33.96	1.30	2.00	4.5	8.5	4.766	4.2	0.8102
115	3.69	278.3	260	32.76	1.76	1.91	11.6	9.5	4.548	10.7	0.8642
115.5	3.40	278.3	262	33.20	1.30	2.00	9.60	10.5	4.130	8.2	0.8674
114	4.19	255.7	268	33.82	1.89	1.90	8.0	11.5	4.227	6.9	0.9722
110	3.50	290.0	270	33.82	1.40	1.95	11.2	12.5	3.460	10.1	0.8651
110	3.50	290.0	270	33.82	1.40	1.99	11.2	13.5	3.020	9.8	0.8173
104	3.08	210.0	268	33.82	1.18	2.00	12.6	14.5	2.890	10.4	0.8376
111	3.87	296.6	266	33.82	1.64	1.96	8.8	15	3.08	7.1	0.9240

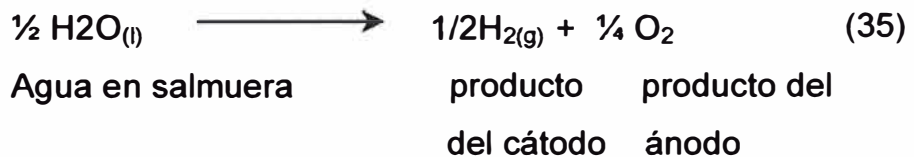
II.1.H.2. Electrólisis

La reacción global principal que se desarrolla en la electrólisis de salmuera es la siguiente:



El cambio de energía libre de Gibbs de ésta reacción, considerando las condiciones normales de presión y temperatura es de + 70.4 Kcal, correspondiendo a un potencial de equilibrio reversible de - 3.05 voltios esto significa que la energía eléctrica debe ser aplicada para llevar a cabo ésta reacción.

Por otro lado, la posibilidad de descomposición del agua por la siguiente reacción también está presente:



El cambio de energía libre de Gibbs para esta reacción, bajo las mismas condiciones (60°C) es +28.35 kcal, correspondiendo a un potencial de equilibrio reversible de -1.23 voltios.

Analizando solo por la energía libre, la reacción (35) sería la que se desarrollaría en lugar que la reacción (3). Del punto de vista termodinámico sería imposible producir cloro y soda en las celdas de amalgama. Esta conclusión es absurda, en la práctica la reacción (3) que produce

cloro es favorecida sobre la reacción que produce hidrogeno. Para entender esta paradoja, nosotros debemos examinar las reacciones de electrodo individual de un punto de vista cinético y fenómenos de sobrevoltaje y depolarización, como primer paso para entender y trabajar en un balance de materiales en las celdas electrolíticas.

Durante la electrólisis de cloruro de sodio es posible depositar el sodio en el cátodo de mercurio, puesto que por una parte, la separación del sodio es entonces depolarizada por la formación de amalgama, mientras que por otra parte, el hidrogeno solamente puede separarse en el mercurio con una elevada sobretensión. La depolarización es tanto mayor, esto es, el potencial Na/Na^+ tanto mas noble cuanto más diluida es la amalgama. Así, el "potencial de amalgama de sodio saturada en $\text{NaHg}_4/\text{Na N}$ " es de -2 Voltios, mientras que el potencial de una amalgama de sodio al 0.2% frente a una solución normal de iones Na^+ solamente es de -1.83 voltios. En la práctica interesa solamente el segundo caso.

El potencial de la amalgama con un 0.2% de Na frente a una solución de NaCl 5N. Es todavía en $0.058 * \text{Log}5 = 0.04$ voltios más noble, hemos de tener en cuenta, bajo las condiciones que existen en la industria, un potencial de:

$$- 1.83 + 0.04 = -1.79 \text{ voltios.}$$

Igual o más noble debe ser el potencial de separación del hidrógeno en el mercurio para que puedan ser también descargados los iones hidrógeno. El potencial de separación del hidrogeno en el mercurio de una solución

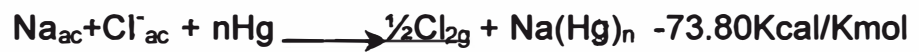
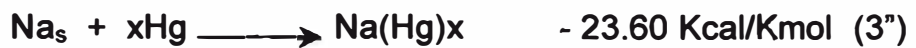
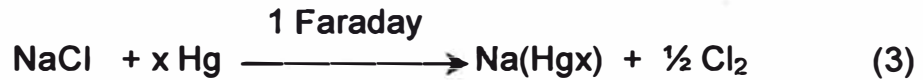
neutra, se compone del potencial de equilibrio, en reposo del hidrógeno frente a la concentración de iones H^+ de una solución neutra, de valor -0.4 voltios y de la sobretensión del hidrógeno en el mercurio, para que las densidades de corriente empleadas en la industria de 0.1 amp/cm^2 , llega a ser de -1.3 voltios, por lo que en total, el potencial de separación de hidrogeno es de -1.7 voltios y por consiguiente, bajo estas condiciones, es en 0.09 voltios, más noble que el potencial de aquella amalgama de sodio de 0.2% contra una solución de $NaCl$ $5N$. Como se ve, la diferencia no es muy grande adquiriendo el signo opuesto y haciéndose mayor, tan pronto como la solución se vuelve alcalina por el débil desarrollo de hidrógeno, que bajo dichas circunstancias tiene lugar.

Entonces el potencial de hidrógeno es más negativo que -0.4 voltios, alrededor de -0.65 voltios, por lo que el potencial de separación del hidrógeno se eleva de -1.7 a -1.95 voltios, siendo por tanto en 0.16 voltios más innoble que el potencial de "amalgama de sodio al $0.2\%/Na$ $5N$." Que vale -1.79 voltios. En conclusión podemos decir que una solución débilmente alcalina de $NaCl$, para elevadas densidades de corriente y sobre mercurio como material catódico, se separa preferentemente el sodio.

El voltaje de descomposición de esta celda es la suma del potencial de sodio en la amalgama al $0.2\% Na$ (-1.79 voltios) y el potencial de cloro en la misma solución (-1.32 voltios), obteniéndose un valor de 3.1 voltios.

El voltaje de descomposición en forma aproximada también se puede calcular con la regla de Thomson de la siguiente manera:

Reacción Global



$$E_{min} = 4.185 * \Delta H / 96500 \quad (III)$$

Reemplazando los valores en la ecuación (III), se tiene:

$$E_{min} = 4.185 * 73800 / 96500$$

$$E_o = E_{min} = 3.19 \cong 3.20 \text{ V}$$

Este valor difiere del voltaje de descomposición calculado a partir de los potenciales aislados, y es debido a que falta considerar el coeficiente de temperatura.

El voltaje de descomposición puede calcularse también de la ecuación de Gibbs-Helmholz en la que se expresa la relación entre la energía eléctrica y el calor de reacción de un sistema este principio se fundamenta en :

La energía libre de Gibbs Helmholz esta dado por la siguiente ecuación.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (IV)$$

$$\Delta S = \left(\frac{-\Delta G}{\Delta T} \right)_P \quad (V)$$

Según la teoría de la fuerza electromotriz de celdas reversibles, si n es el # equiv-gr de una sustancia consumida durante la reacción electroquímica, la cantidad

de electricidad “nF” coulomb fluirá a través de la celda, el producto de la cantidad de electricidad por “E” voltios indica el trabajo eléctrico máximo W_{max} , el cual puede ser ganado durante este proceso de la energía química, según la siguiente ecuación:

$$W_{max} = - nFE \quad (VI)$$

Donde “E” es el voltaje de equilibrio reversible.

Esta equivalencia relaciona la termodinámica con la electroquímica según la siguiente ecuación.

$$W_{max} = nFE = -\Delta G \quad (VII)$$

El cambio de entalpia ΔH , es una función de estado termodinámica, y es igual al valor negativo del calor de reacción, cuando la reacción se produce a presión constante.

Desarrollando las ecuación (III), (IV) y (V) se obtiene la ecuación Gibbs-Helmholz

$$-nFE = -\Delta H - TnF (dE/dT) \quad (VIII)$$

$$E = -4.185 \Delta H/nF + T(dE/dT) \quad (IX)$$

Esta ecuación indica la variación del voltaje con la temperatura, el segundo termino se puede despreciar, el cual involucra un error de hasta 10% para la mayoría de las celdas electrolíticas,

$$E = -4.185 \Delta H/nF \quad (X)$$

La regla de Thomson (ecuación (III)) viene a ser la ecuación simplificada de Gibbs-Helmholz.

La tensión de descomposición sobrepasa evidentemente en la practica y se debe tener en cuenta lo siguiente :

Para calcular la tensión limite de la electrólisis, se debe sumar las sobretensiones debidas tanto a la polarización de los electrodos como a las resistencias ohmicas de conductores electrolitos.

La tensión "Et" en bornes de la celda puede descomponerse en cuatro partes:

$$E_t = E_o + n_a + n_c + r \cdot d \quad (XI)$$

E_o = tensión reversible, es la tensión teórica de trabajo; se puede obtener sumando los potenciales reversibles de oxidación del electrodo de cloro y de reducción del electrodo de Hg. La tensión reversible del proceso de Hg es superior a la tensión teórica de electrólisis de salmuera, puesto que se forma una amalgama cuya reacción con el agua es espontanea y parte del calor descompuesto se pierde como energía degradada

n_a = Sobretensión anódica

n_c = Sobretensión catódica

n_a y n_c , representan simultáneamente la velocidad de reacción electroquímico en la superficie del electrodo, y la velocidad de los iones que reaccionan en el electrodo por difusión, conducción y migración.

Las sobretensiones provienen prácticamente de la cinética de las reacciones en los electrodos, debido a

que las soluciones sometidas a electrólisis son en general saturadas.

$r \cdot d$ = caída ohmica en el electrolito

Siendo:

d = densidad de corriente.

r = resistencia eléctrica de las celdas por unidad de superficie útil de los electrodos.

Según la teoría " n_a " y " n_c " son funciones lineales de " $\log d$ " de modo que :

$$E = a + b \cdot \log d + r \cdot d \quad (\text{XII})$$

Cuando se alcanzan densidades de corrientes elevadas como es normal en la industria, el termino " $r \cdot d$ " crece mas rápidamente al crecer " d ", que el termino " $b \cdot \log d$ "; y la característica tensión - corriente de la celda se acerca prácticamente a una recta.

$$E = E_o + r \cdot d \quad (\text{XIII})$$

La ordenada en el origen es la tensión limite de disociación y representa la tensión mínima (calculada anteriormente) que se debe aplicar a las celdas, para observar una corriente de electrólisis apreciable. Debe ser siempre superior o igual a la tensión reversible " E_o ".

La introducción de ánodos metálicos (DSA) ha permitido reducir la distancia ánodo - cátodo, gracias a la existencia de un plano anódico bien definido mientras con el ánodo

de grafito éste no se desgasta uniformemente. Además, la evacuación de las burbujas de Cl_2 se hace de una manera más satisfactoria en los metálicos, los cuales están formados de rejillas de Titanio, mientras en los de grafito son bloques provistos de ranuras y taladrados por pequeños agujeros.

Estas dos razones contribuyen a disminuir la caída óhmica en el electrolito y la formula puede establecerse como

$$E = 3.1 + Kd \quad (\text{IVX})$$

La ley de faraday muestra que por el paso de una corriente "I" se produce una cantidad de producto por unidad de tiempo.

$$m = \text{rend.} \frac{I.M}{n.F} \quad (\text{XV})$$

donde:

m = Cantidad de producto

rend = rendimiento de corriente $0 < \text{rend} < 1$

n = numero de electrones/ión.

F = 1 Faraday = 96500 Coulomb.

M = masa molecular.

El rendimiento de corriente nunca alcanza la unidad por diversos factores:

Por reacciones electroquímicas secundarias.

Por reacciones químicas parásitas en al solución del electrodo.

- Por separación imperfecta de los productos anódicos o catódicos.
- En este tipo de celdas, normalmente el rendimiento del orden de 95 a 98 %.

La potencia eléctrica consumida por la celda es

$$\text{Pot} = (E_0 + r.d).I \quad (\text{XVI})$$

Según Regner, los valores de la tensión media en la practica (voltios) son los siguientes

Potencial catódico	1.738
Potencial anódico	1.334

tensión reversible	3.072
Polarización catódica	0.020
Sobretensión del cloro	0.300

	3.392
Caída en el liquida	0.400
Caída en conductores	0.250

Total	4.042

Una celda electrolitica con cátodo de mercurio y ánodo DSA típico tiene las siguientes características:

Tensión de celda c.c.	4.4 – 4.6
Salmuera : concentrada E/S	245/222 g/lt.
Temperatura E/S	65/80 °C
Amalgama: concentración E/S	0/0.2 %
Temperatura E/S celda	95/85 °C
Temperatura E/S pila	85/103 °C

Agua desmineralizada	25 °C
Cloro, temp de salida	80 °C
Sosa cáustica, temp de salida.	110 °C
Hidrógeno temp. De salida	110 °C

La carga, el voltaje y la demanda de energía practica en celdas de mercurio DeNora, se puede calcular por las siguientes ecuaciones empíricas establecidos por Oronzio DeNora.

La carga que se necesita para producir 2600 Tm, empleamos las ecuaciones de Oronzio deNora son

$$\text{Prod. NaOH} = (\text{Hr} \cdot \text{KA} \cdot f_1 \cdot f_2) \cdot \text{N}^\circ / 670 \quad (\text{XVII})$$

Donde :

f_1 = Eficiencia de corriente : 95 %

f_2 = Factor de operación: 0.966

KA = Carga operativa.

$$2600 = (31 \cdot 24 \cdot \text{KA} \cdot 0.95 \cdot 0.966) \cdot 30 / 670$$

$$\text{KA} = 85 \text{ KA}$$

Para determinar el voltaje total práctico, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Vcc} = (3.15 + \text{K} \cdot \text{KA} / \text{At} + 0.1) \cdot \text{N}^\circ \text{celdas} + \text{V barras} \quad (\text{XVIII})$$

Donde :

$\text{K} = 0.08$, si la distancia ánodo - cátodo es 2 mm

$\text{K} = 0.091$, si la distancia ánodo - cátodo es 3 mm.

At = Area total de los ánodos

$$\text{At} = 11.452 \text{ m}^2$$

$$V \text{ barras} = 4 \text{ V}$$

$$N^{\circ} \text{ Celdas} = 30$$

Remplazando estos datos en la ecuación 15, se obtiene:

$$V_{cc} = (3.15 + 85/11.5 * 0.091 + 0.1) * 30 + 4$$

$$V_{cc} = 121.67 \text{ Voltios}$$

Para determinar la máxima demanda de energía, utilizamos la siguiente ecuación:

$$MD = KA * V_{cc} / F + P \quad \text{KW} \quad (\text{IXX})$$

Donde :

F= Factor de cálculo que considera las perdidas por transmisión, rectificación y transformación (0.9)

P= Potencia consumida en las diversas áreas.

(1110 Kw)

$$MD = 85 * 122 / 0.9 + 1110 = 12,600$$

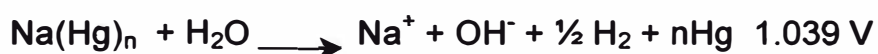
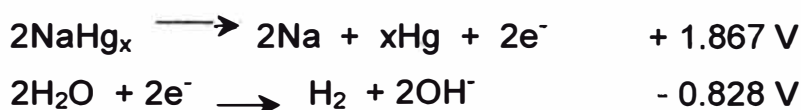
$$MD = 12,600 \text{ Kw}$$

II.1.H.3. Desamalgamador.

La descomposición de la amalgama de sodio por el agua procede muy lentamente, debido al alto sobrevoltaje del hidrogeno en el mercurio, la velocidad de descomposición química incrementa con la temperatura el cual reduce el sobrevoltaje del hidrogeno, pero esto es aun insuficiente para efectos prácticos.

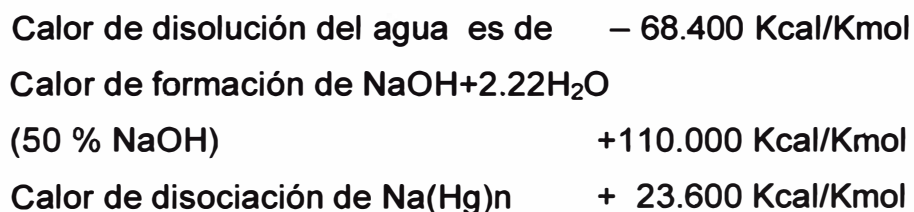
La velocidad de descomposición puede ser considerablemente incrementado permitiendo que al hidrogeno evolucione sin sobrevoltaje en un material adecuado (tal como hierro o grafito, este ultimo es el mas

adecuado), el cual es bañado dentro de la amalgama y en solución cáustica al mismo tiempo. Este sistema es parecido a las celdas galvánicas, con la amalgama como electrodo negativo, en el cual el sodio entra a la solución y el grafito como electrodo positivo donde el hidrogeno evoluciona. Los valores teóricos de la fuerza electromotriz de esta celda puede ser calculado como la suma de los potenciales de oxidación del electrodo de amalgama y el potencial de reducción reversible del electrodo de hidrogeno:



La fuerza electromotriz de la celda galvánica reversible, el cual consiste de un electrodo de amalgama (0.206 % de Na) y de electrodo de hidrogeno en una solución de hidróxido de sodio de actividad promedio uno, es igual a 1.039 voltios

El balance térmico de esta reacción en condiciones normales es :



Calor de desprendimiento en la reacción + 18.000Kcal/Kmol.

De la ecuación mostrada se observa que existe desprendimiento de calor, el cual es necesario enfriar la soda cáustica e hidrogeno producido en el desamalgamador, así como el cloro húmedo producido en las celdas electrolíticas.

II.1.I. Origen y Fuente de las materias primas usado en planta cloro soda

II.1.I.1. Cloruro de sodio

El cloruro de sodio es la materia prima básica de una gran variedad de productos químicos así como para consumo humano directo, del total de la producción de sal en el ámbito mundial, aproximadamente una tercera parte se produce por evaporación solar del agua de mar o salmuera obtenida de pozas. La otra tercera parte es obtenida por extracción de depósitos de sal de roca o sal de gema (Halita), y la otra tercera parte se obtiene de salmuera naturales las cuales pueden ser usado, directamente o previo tratamiento, dependiendo de su calidad, en electrólisis en celdas de diafragma o en evaporación térmica para producir sal por evaporación al vacío.

La industria Química es el más grande consumidor de sal, aproximadamente el 60 % de la producción total, esta industria convierte la sal en cloro, soda cáustica y carbonato de sodio, sin la cual, no seria posible la producción de refinación de petróleo, petroquímica, síntesis orgánicas, vidrio.

El segundo consumidor más grande de la sal es para consumo humano directo. Los humanos necesitan cerca del 30 % de la producción total para el sostenimiento de sus funciones fisiológicas y hábitos de comidas.

Cerca del 10% de la sal es utilizada para deshielo de carreteras, tratamiento de agua, producción de salmueras refrigeración, etc.

De acuerdo al tipo de origen de la sal, se debe realizar el tratamiento de purificación o tratamiento para su empleo.

La pureza de la sal solar lavada puede alcanzar 99–99.5% (NaCl, base seca), en india y china, y 99.7% en Australia y México, la pureza de sal de roca procesado fluctúa entre 97 y 99% en USA y Europa. Sal por evaporación al vacío es generalmente puro 99.8–99.95 %.

Las características químicas de los diferentes orígenes de sal se muestran en el cuadro II.1-4

Cuadro II.1-4

ANALISIS TÍPICO DE SAL			
	SAL DE ROCA	SAL SOLAR SIN LAVAR	SALMUERA SATURADA
CaSO ₄	0,5 - 2,0 %	0.5 - 1 %	Saturado
MgSO ₄	Trazas	0,2 - 0,6 %	Trazas
MgCl ₂		0,3 - 1 %	
Insol.	1 - 10 %	0,1 - 1 %	

Obtención de la sal.- QUIMPAC S.A. obtiene la sal común o cloruro de sodio por la evaporación solar de la salmuera en los cristalizadores o charcas.

Esta salmuera concentrada es extraída por inyección del aire a través de la bomba instalada en los pozos y

enviada a los cristalizadores o charcas de evaporación, donde se exponen a la acción de la energía solar, al cabo de aproximadamente 10 meses de evaporación se procede a cosechar, la altura promedio de sal formada es de 20 – 30 cm. Las características de la salmuera y de la sal se muestran en el cuadro II.1-5

Cuadro II.1-5

	SALINAS DE HUACHO	
	SALMUERA	SAL EN CRISTALIZAD.
Ca ²⁺	0,5 gpl	0.20 %
Mg ²⁺	16 gpl	0,28 %
SO ₄ ²⁻	15.5 gpl	0,80 %
NaCl.	260 gpl	97.5 %
Densidad	25 °Be	

Las salinas de Huacho se encuentra ubicado al sur de la ciudad Huacho con una producción de 150,000 Tm/año, Las mismas que son utilizadas como materia prima para nuestro complejo industrial.

Esta sal es extraída de las charcas o cristalizadores y sometida a un proceso de purificación por un lavado con salmuera diluida.

Toda la sal producida a partir de agua de mar, al cosecharse contiene yeso en un rango de 0,5 a 1.0 %, y licores ocluidos, los cuales son drenados hasta que contenido de humedad representa de un 0,3 a 1% de impurezas, además casi necesariamente están presentes materia insoluble (arena) llevada por el viento. El contenido de impurezas solubles e insolubles en la sal

también depende de la forma como se cosecha, tipo de piso de los cristalizadores de la sal (piso de sal, barro , etc.).

Cada uno de estas impurezas requiere un tratamiento ligeramente diferente para su remoción más eficiente.

El yeso cristaliza al mismo tiempo que la sal a partir de 16 °Be, por su finura, se mezcla íntimamente con la sal y es atrapado entre los granos del cristal. Esto requiere que los pedazos de sal sean rotos uniformemente hasta un tamaño de partícula adecuado en donde es posible retirar el yeso de la sal mediante un lavado, su remoción casi completa puede lograrse mediante el contacto de la sal con una salmuera o agua de mar que tenga cierto poder disolvente al yeso, la salmuera de lavado debe ser limpia para prevenir la introducción de mayores contaminantes de sólidos.

La materia insoluble llevada por el viento, generalmente puede retirarse al igual que el yeso, pero el lodo cosechado es más difícil, se adhiere mas tenazmente y aún al ser retirado, puede salir en forma de bolas o partículas del mismo tamaño y peso que los granos de sal debe efectuarse un minucioso lavado o enjuague para disminuir el contenido de lodo en la sal, para evitar estos problemas, los pisos de los cristalizadores deben ser de un material impermeable y una capa final de sal.

II.1.1.2. Agua

El consumo de agua para los diferentes etapas del proceso productivo esta relacionado con la calidad y el contenido de impurezas. Los tipos de agua que se

emplean en la planta son: agua industrial, agua blanda, y agua desmineralizada

Agua Industrial.- Es obtenida de pozas de 30 mt. De profundidad ubicados en la misma planta química, esta agua se utiliza para :

- Preparar nueva salmuera saturada
- Preparar agua blanda
- Preparar agua desmineralizada
- Servicio de limpieza en la Planta .

Las características químicas del agua industrial es casi constante y se presenta en el cuadro II.1-6

Agua Blanda.- Esta agua se obtiene por el ablandamiento del agua industrial, el cual se hace pasar por un lecho de resinas de intercambio cationico, obteniéndose una calidad como se muestra en el cuadro II.1-6

El agua blanda se utilizan en los siguientes procesos:

- Alimentación al circuito de agua de la Torre Marley.
- Planta de Acido Clorhídrico
- Planta de Hipoclorito de Sodio

Agua Desmineralizada.- Se obtiene haciendo pasar el agua industrial a través de un lecho de resina de intercambio cationico seguido de un lecho de resinas de intercambio aniónico. El agua desmineralizada se emplea en las siguientes etapas del proceso:

- Sistema de enfriamiento de cabezales de celdas

En los desamalgamadores para la producción de Soda Cáustica.

La calidad de esta agua blanda y desmineralizada debe ser cuidadosamente controlada, en caso de no cumplir con estos requisitos, ocasionaría un mal funcionamiento en el enfriamiento de los cabezales por el caliche sedimentado en los intercambiadores de calor, también un entubamiento por la soda producida en los desamalgamadores ante la presencia de sales de Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Una agua dura de enfriamiento que circula por la circuito de la Torre Marley, produciría sedimentación (calichamiento) en los intercambiadores ocasionando el mal funcionamiento de equipos de proceso (hornos de síntesis de HCl, enfriamiento de soda diluida para la preparación de hipoclorito de sodio, etc.)

El laboratorio de control de calidad efectúa los análisis físico y químicos por turno sobre los diferentes tipos de agua de acuerdo a normas internas. Presentamos la característica químicas promedio del agua en el cuadro II.1-6 y la estadística del contenido de la Dureza y NaCl en el Apéndice B-4

II.1.1.3. Fuente de alimentación de Energía.- La generación de energía está limitada a aspectos que favorecen la localización de la planta, y pueden ser; térmica (petróleo) o hidroeléctrica en función al aspecto económico. Asimismo la corriente continua para las celdas electrolíticas es obtenida por rectificación de la corriente alterna. Estos rectificadores pueden ser:

mecánicos, de arco de mercurio, y rectificadores semiconductores de Silicio o Germanio.

La actual tendencia está dirigida al incremento de la capacidad de las celdas con una mayor carga operativa de corriente, con la finalidad de minimizar el capital y costos de operación. Así, los rectificadores de arco de mercurio operan eficientemente solo a voltajes superiores a los 500 voltios. y desde luego, no son económicamente favorables para capacidades de planta menores de 600 ton/día de cloro gas.

En cambio, los rectificadores de semiconductores y mecánicos operan con elevada eficiencia a 100 voltios, o menos. Los rectificadores de semiconductores presentan mayores ventajas que los mecánicos en las plantas con celdas de mercurio. Así, para condiciones de altas temperaturas de ambiente se prefiere los diodos de Silicio a los de Germanio; pero ambos no son muy resistentes a las fuertes sobrecargas de corriente, lo cual si ocurre en los rectificadores mecánicos y de arco de mercurio

Cuadro II.1-6 : Características Químicas del Agua

			Agua Industrial	Torre Marley Entrada	Torre Marley Salida	Agua Blanda	Agua Desmineraliz.
Temperatura		°C	23.50	33.00	23.00	23.50	23.00
PH			7.22	10.12	10.12	7.40	8.13
Densidad		g/cc	1.000	1.000	1.001	1.000	1.000
Solidos totales		mg/lt	2300	5300	5370	1710	120
CO2		mg/lt	26.46	0.04	0.04	17.48	0.14
Dureza total		mg/lt	1200.00	18.00	18.40	6.00	1.00
CO32-	Carbonato	mg/lt		1512.00	1514.40		0.00
HCO3-	Bicarbonato	mg/lt	274.50	335.50	335.50	274.50	12.20
Cl-	Cloruro	mg/lt	265.90	886.33	889.87	407.71	0.00
OH-	Hidroxilo	mg/lt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO42-	Sulfato	mg/lt	708.00	1467.00	1470.00	691.00	20.00
Fe	Hierro	mg/lt			0.20		0.10
Ca+	Calcio	mg/lt	380.00	5.60	5.68	0.1	0.04
Mg2+	Magnesio	mg/lt	60.78	0.97	1.02	1.4	0.22
Conductividad		Um	2300.00	5800.00	5800.00	2060.00	30.00

II.1.J. Control de calidad de la Sal, Soda cáustica y cloro líquido.

II.1.J.1. Sal de Pila :

Diariamente el Dpto. de control de calidad realiza el muestreo y análisis de la sal que ingresa a QUIMPAC , se realiza el muestreo y se determina las características Químicas.

El responsable del control de calidad de la materia prima, identifica la procedencia de la sal (salinas de Otuma o Huacho, N° de Cristalizador), cantidad y el lugar de almacenamiento.

Normalmente se efectúa un composito diario de lotes de aproximadamente de 180 a 300 Tm de sal proveniente de las Salinas de Huacho y/o Salinas de Otuma, los que son muestreados en sub lotes imaginarios que representan de 40 a 50 Tm., obteniéndose de 4 a 7 muestras que luego son compositadas en una sola muestra, previo cuarteo para obtener una muestra representativa.

El desarrollo del control de calidad de la sal se basa en las siguientes normas

Muestreo de productos sólidos	NTP N° 209.017
Método de análisis químico	NTP N° 209.015
Método de análisis granulométrico	NTP N° 350.001
Especificación técnica	Norma interna

Y las características químicas de la sal antes de lavado y después de lavado y sal de pila (sal escurrida) es la siguiente

Cuadro II.1-7

ITEM	Sal de cristalizador		Sal de pila
	Antes de lavado	Después de lavado	
NaCl %	97.58	98.39	98.60
CaSO4 %	0.677	0.558	0.486
MgSO4 %	0.376	0.077	0.075
MgCl2 %	0.831	0.507	0.048
Humedad %	5.02	3.58	3.4
Insoluble %	0.355	0.15	0.14
Dens. Aparen. Gr/cc	1.1	1.1	1.1
Fe ppm	10	10	10
As ppm	Excento	Excento	Excento
Pb ppm	Excento	Excento	Excento

II.1.J.2. Hidróxido de Sodio

El departamento de control de calidad realiza un riguroso control de este producto, desde que se forma en los desamalgamadores, en los colectores, en los tanques de almacenamiento y despacho del producto.

El responsable de celdas en coordinación con el analista de laboratorio, determinan en forma práctica la concentración de hidróxido de sodio en todo los desamalgamadores, haciendo uso de tablas (temperatura vs densidad) y de un factor de corrección que esta dado por la siguiente ecuación:

$$\text{Factor} = \frac{\text{Conc NaOH por Análisis}}{\text{Conc NaOH por Tabla}}$$

La concentración de la soda cáustica debe estar en el rango de 49 – 50 %, en caso contrario existe el peligro de solidificación, como se puede observar en el gráfico de

punto de ebullición y solubilidad de la soda cáustica, Ver apéndice B-3

El muestreo, análisis químico y especificación técnica del producto almacenado en los tanques de despacho se basa en las siguientes normas:

Extracción y preparación de muestras	NTP N° 311.022
Método de análisis químico	NTP N° 311.330 AWWA N° B501-93 ASTM E291
Especificación técnica	NTP N° 311.059

Los fundamentos teóricos de los dos métodos conocidos para determinar la concentración de la soda cáustica es la siguiente :

Método Warner .- El método volumétrico empleado para la titulación de soda cáustica líquida, es el método de doble punto final utilizando indicadores de fenolftaleína y anaranjado de metilo.

Las reacciones netas que se llevan a cabo son las siguientes:



Cuando el ácido se añade lentamente a la solución que contiene NaOH y Na₂CO₃, tiene lugar tres reacciones consecutivas:

- Neutralización de los iones hidróxido

$$\text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (40)$$
- Conversión de iones carbonatos a bicarbonatos. al completarse la reacción, el valor de pH de la solución es cerca a 8.5 y esta en el rango en el cual se produce el cambio de color de la fenolftaleína.
- Conversión de iones bicarbonatos a ácido carbónico



El valor de pH al punto final de este paso es cerca a 4, el cual está en el rango del cambio del anaranjado de metilo.

Consideraciones para los cálculos

$$G_1 = \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$$

$$G_2 = \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$$

$$\text{Entonces : } \text{CO}_3^{2-} = 2G_2 \quad (XX)$$

$$G_1 = \text{NaOH} + \frac{1}{2} (2G_2)$$

$$G_1 = \text{NaOH} + G_2$$

$$\text{Entonces: } \text{NaOH} = G_1 - G_2 \quad (XXI)$$

Método Winkler.- Este otro método se basa en determinar la alcalinidad total por titulación con ácido clorhídrico 1N valorado , empleando como indicador anaranjado de metilo, heliantina - carmín índigo o azul de bromofenol (se anota el gasto G_1 del HCl 1 N).

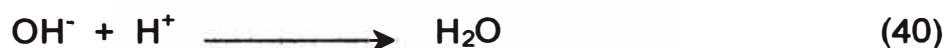
Para determinar el hidróxido de sodio, se precipita los carbonatos presente con solución de cloruro de bario, con ligero exceso y sin filtrar.

La solución se titula con una solución de ácido clorhídrico 1N valorado, empleando como indicador azul de timol o fenolftaleína (anotar el gasto G_2 del HCl)

Para determinar los carbonatos se procede de igual manera como se determina el hidróxido de sodio pero sin adicionar el cloruro de bario, este gasto G'_1 se resta del obtenido en la determinación del hidróxido de sodio G_2 .

Las reacciones principales son:

Determinación de Alcalinidad total



Determinación de hidróxido de sodio



La fórmula para la determinación de la alcalinidad total, Hidróxido de sodio y carbonato de sodio son la siguiente:

$$\% \text{ Alc. Total (NaOH)} = \frac{G_1 \cdot 1 \text{ N} \cdot 40 \cdot F_{\text{HCl}1\text{N}}}{W} \quad (\text{XXII})$$

$$\%(\text{NaOH}) = \frac{G_2 \cdot 40 \cdot F_{\text{HCl}1\text{N}}}{W} \quad (\text{XXIII})$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{(G'_1 - G_2) * 106 * F_{\text{HCl}1\text{N}}}{W} \quad (\text{XXIV})$$

Ejemplo de Calculo.- Se pesa 12.0060 gr de muestra de hidróxido de sodio en solución, se transfiere a un frasco volumétrico de 1000 ml de capacidad, conteniendo 300 ml aproximadamente de agua desmineralizada libre de CO₂, se enjuaga el pesamuestras, luego se enrasa con agua demineralizada libre de CO₂, se homogeniza.

Ejemplo de calculo método Warner

De esta solución se toma una alicuota de 100 ml a un erlenmeyer y se titula con H₂SO₄ 0.5N usando fenolftaleina como indicador, hasta el cambio de color, el gasto observado de la bureta de 50 ml es de 29.9 ml, sobre la misma muestra se sigue titulando con H₂SO₄ 0.05 N, usando como indicador el anaranjado de metilo, este segundo gasto observado de la bureta de 10 ml es de 0.48 ml.

Empleando las formulas del (XXXII) a (XXXVI) del Apéndice B-5 se tiene lo siguiente:

$$A = G_1 * 0.5 * F_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.5 N}}$$

$$A = 29.9 * 0.5 * 1.0009 = 14.963455$$

$$B = G_2 * 0.05 * F_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.05 N}}$$

$$B = 0.48 * 0.05 * 0.9998 = 0.023995$$

$$W = \text{Peso de muestra} = 12.0060$$

$$\% \text{ Alc. Total} = \frac{(A + B) * 0.4 * 100}{W} = 49.93$$

$$\% \text{ NaOH} = \frac{(A - B) * 0.4 * 100}{W} = 49.78$$

$$\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{B * 1.06 * 100}{W} = 0.218$$

Ejemplo de calculo método Winkler .- De la solución de la fiola de 1000 ml, se toma una alicuota de 100 ml, y se titula con HCl 1N utilizando indicador anaranjado de metilo, el gasto obtenido de la bureta de 10 ml es de 14.98.

El factor del HCl 1N = 1.0006

Empleando la ecuación (XXII), se tiene:

$$\% \text{ Alc. Total (NaOH)} = \frac{G_1 * 0.40 * 100 * 1.0006}{W}$$

$$\% \text{ Alc. Total (NaOH)} = 49.95$$

De la fiola de 1000ml, se toma una alicuota de 100 ml en otro erlenmeyer, se adiciona 5 ml de cloruro de bario al 10 %, agitando hasta mezclar completamente. y se titula con HCl 1.0 N usando fenolftaleina como indicador, el gasto obtenido de la bureta de 10 ml es de 14.92 ml, Empleando la ecuación (XXIII), se tiene:

$$\% \text{ NaOH} = \frac{G_2 * 0.40 * 100 * 1.0006}{W}$$

$$\% \text{ NaOH} = 49.74$$

De la fiola de 1000 ml, se toma otra alicuota de 100 ml en un erlenmeyer, se titula con HCl 1.0 N usando como indicador la fenolftaleina, el gasto observado es de 14.95 ml.

Empleando la ecuación (XXIV), se tiene:

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{(G2 - G1) \cdot 2 \cdot 0.53 \cdot 1.0006 \cdot 100}{W}$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.265$$

Cuadro N° II.1.8 : Comparación de métodos de análisis de soda Cáustica

Item	Warner	Winkler
Alcal. Total (NaOH)	49.93	49.95
Alca. Total (Na ₂ O)	38.70	38.71
Hidrox. de sodio (NaOH)	49.78	49.74
Carbon. de Sodio (Na ₂ CO ₃)	0.218	0.265

Los dos métodos son adecuados para el control de calidad, QUIMPAC S.A. emplea el método de análisis, de Warner.

La especificación técnica de este producto se muestra en el cuadro N° II.1-8

El desarrollo del método de análisis completo según la NTP N° 311.330, se describe en el Apéndice B-5

Cuadro II.1-8

	Norma Técnica Peruana N 311.059 Grado Rayón	Norma Técnica QUIMPAC	Análisis típico
Alcalinidad Total (como NaOH) (%)	Min. 49.16 %	49.0 - 50.0 %	49.81 %
Alcalinidad total (como Na ₂ O) (%)	Min. 38.10 %	38.0 - 39.0 %	38.60 %
Hidróxido de Sodio (NaOH) (%)	Min. 48.00 %	48.9 - 49.8 %	49.7 %
Cloruro de Sodio (NaCl) (%)	Max. 0.15 %	max. 0.020 %	0.012 %
Carbonato de Sodio (Na ₂ CO ₃) (%)	Max. 0.25 %	max. 0.20 %	0.180 %
Sulfato de Sodio (Na ₂ SO ₄) (%)	Max. 0.10 %	Max 0.10 %	0.020 %
Hierro (Fe) (%)	Max. 0.001 %	Max 0.0005 %	0.0002 %
Clorato (como NaClO ₃) (%)	Max. 0.04 %	Max. 0.03 %	0.025 %
Níquel (como Ni) (%)	Max. 0.00002 %	Max. 0.00002 %	0.00001 %
<i>Apariencia</i>	Limpia Transparente y Clara	Limpia Transparente y clara	Limpia Transparente y clara

II.1.J.3. Cloro líquido

El personal que efectúa los controles de calidad de este producto es altamente calificado, debido a que el cloro líquido debe ser manipulado con cuidado, teniendo en cuenta que a condiciones normales el cloro es gas.

El cloro líquido, se puede obtener directamente de los Cilindros o de la línea de producción.

La técnica de muestreo, la determinación de la pureza e impurezas se desarrolla de acuerdo a las siguientes normas

Muestreo de cloro licuado	ASTM E 410 ASTM E-412 ASTM 806 Chlorine Institute # 17
---------------------------	---

Método de análisis químico

- Pureza	NTP N° 311.256 ASTM E – 412
- Humedad	ASTM E – 410
- Metales Pesados	Food Chemicals Codex (1981)

Especificación Técnica	AWWA N° B301.92
------------------------	-----------------

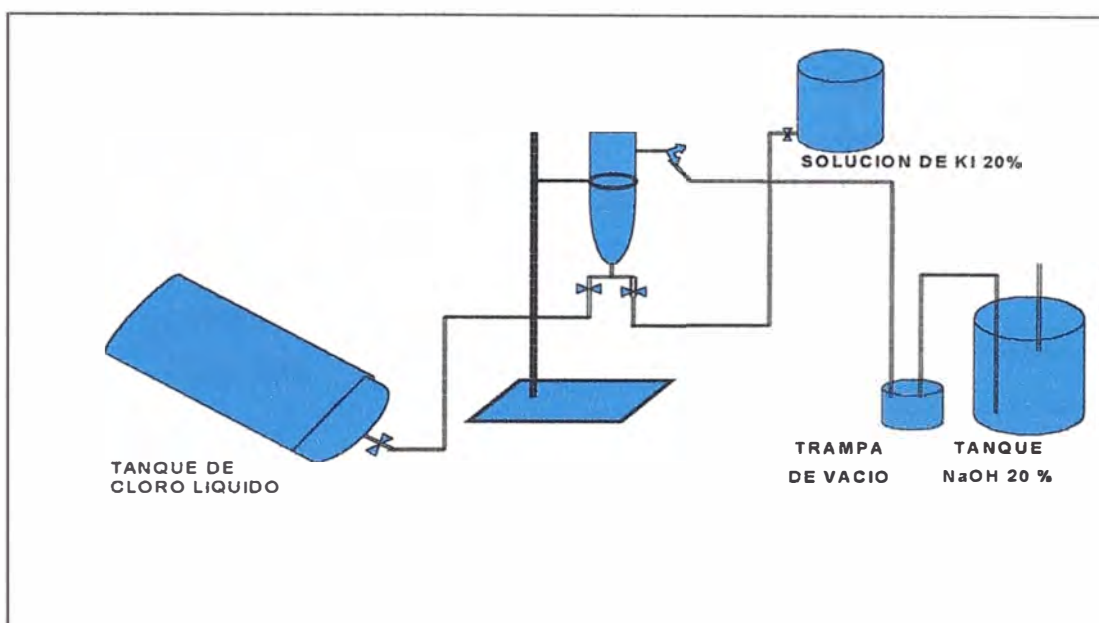
Las pruebas hidrostáticas a los envases se deben realizar a 2.2 MPa (22 kg/c*cm²)

Toma de muestra de cloro líquido.- El cloro líquido se encuentra en los tanques de almacenamiento a una temperatura de 25 °C y presión 8 kg./cm². Para que el cloro permanezca líquido en el recipiente de muestreo, la temperatura debe ser inferior de –35°C y presión normal para mantener estas condiciones, se refrigera el

recipiente de muestreo con CO_2 sólido mas tetracloruro de carbono o acetona a una proporción adecuada para alcanzar dicha temperatura.

El equipo genérico para analizar la pureza del cloro según la NTP 311.256, es como se muestra en la figura N° II.1-8 La especificación técnica del producto y los resultado de análisis, se detallan el cuadro N° II.1.9

Gráfico N° II.1-8



Cuadro N° II.1-9

Especificación	Especificación AWWA B301-92	Análisis típico QUIMPAC
Pureza (Cl_2)	Min 99.50 %V	99.9 % V
Humedad	Max 150 ppm	120 ppm
Metales Pesados (como Pb)	Max 30 ppm	< 10 ppm
Plomo (como Pb)	Max 10 ppm	5 ppm
Mercurio (como Hg)	Max 1 ppm	0.1 ppm
Arsénico (como As)	Max 3 ppm	0.9 ppm
Residuos no volátiles	Max 150 ppm	35 ppm

A continuación presentamos un cuadro resumido en donde se muestra el método que se emplea para analizar cada compuesto en la soda cáustica, sales, agua y salmuera

Cuadro N° II.1.10

ITEM	METODO
SODA CAUSTICA	
Alcalinidad Total	Neutralización - HCl
NaOH	Neutralización - HCl
Na ₂ CO ₃	Neutralización - HCl
NaCl	Mohr - AgNO ₃
Na ₂ SO ₄	Gravimetrico - BaCl ₂
Fe	Espectrofotometrico- KSCN
Densidad	Densimetro
SALES – AGUA – SALMUERA	
Calcio	Complexométrico
Magnesio	Complexométrico
Cloruro	Volhard – Mohr
Sulfatos	Gravimétrico (BaCl ₂) Turbidimétrico
Humedad (sal)	Gravimétrico –Infrarrojo
Insolubles	Gravimétrico
Yodo	Yodometría
Fluor	Electrodo específico
NaOH	Neutralización HCl

II.1.K. Propiedades Físicas y Químicas y hoja de seguridad del hidróxido de sodio y cloro líquido.

Propiedades Físicas del hidróxido de sodio:

Nombre	: Solución de Hidróxido de Sodio
Formula Química	: NaOH
Nombre Comercial	: Soda Cáustica
Sinónimos	: Líquido cáustico, solución de lejía, cáustico, lejía, lejía sodada.
Punto de ebullición	: 293° F (145°C) solución al 50%
Punto de ebullición	: 2534 °F (1390 °C)
Solubilidad en agua	: 100%
Gravedad específica	: 1.52 solución al 50%
Gravedad específica	: 2.13 a 77 °F (25°C)
Presión de vapor	: No aplicable
Densidad de vapor	: 2.49 a 32°F (0°)
Punto de fusión	: 608 °F (320 °C)
Calor latente de fusión	: 76.5 Btu/Lb (42.5 gr- cal/gr)
Capacidad calorífica	: 0.480 Btu(Lb)(°F) a 77°F 19.2 Kcal(mol)(°C) a 25°C
Calor de formación	: -4590 Btu/Lb a 77°F -101.99 Kcal/mol a 25°C
Energía libre de formación	: -4677 Btu/Lb a 77 °F -90.601 Kcal/mol a 25°C
Apariencia	: Transparente o suavemente colorado, claro ú opaco.
Peso Molecular	: 40.0

Propiedades Químicas.- Metales tales como el aluminio, estaño, zinc, y aleaciones conteniendo estos metales, son atacadas fuertemente por una solución de soda cáustica al 50%.

El cobre es el más resistente a la corrosión, pero en presencia del aire y especialmente a temperaturas próximas al punto de ebullición de la solución, es rápidamente atacado.

El níquel resiste a los ataques de la soda cáustica mejor que los otros metales.

A temperatura atmosférica la solución de soda cáustica ataca al hierro o acero hasta la formación de una capa, que hace decrecer su agresividad.

El ataque al hierro o acero es estimulado a altas temperaturas, y se agrava cuando esta presente el oxígeno del aire.

El hidróxido de sodio es una base fuerte, reacciona con la mayoría de los ácidos fuertes y débiles, formando sus respectivas sales.

Datos de Fuego y peligro

Punto de Inflamación Ninguno

Limites inflamable:

- Límite inferior de inflamabilidad No/aplicable
- Límite superior de inflamabilidad No aplicable

Peligros de explosión y fuego: Solución cáustica en agua, puede reaccionar con metales anfotéricos (como es el Aluminio) generándose hidrógeno, el cual es inflamable y se produce la explosión cuando se igniciona.

Incompatibilidad

Evitar el contacto con el aluminio, estaño; zinc o aleaciones de estos metales. Así mismo evitar contacto con el cuero, halógenos, compuestos nitrogenados, ácidos fuertes, etc.

Seguridad en el manipuleo del producto:

Contacto con los ojos: Puede causar severa irritación con daño en la cornea y resultando pérdida de la visión, hasta la ceguera. Sus polvos pueden irritar los ojos.

Contacto con la piel: Una corta y simple exposición puede causar severas quemaduras a la piel.

Ingestión: Puede causar irritación gastrointestinal ó ulceración y severas quemaduras de la boca tráquea.

Inhalación: Polvos a neblinas pueden causar severa irritación al tracto superior respiratorio.

Precauciones de manipuleo y almacenaje

Ventilación: Controlar las concentraciones en el medio ambiente debajo de la tablas expuestas. Ventilación general buena y suficiente por medios generales.

Protección respiratoria: En atmósferas neblinosas, usar un adecuado respirador de neblina. Si se experimenta irritación respiratoria, usar un adecuado respirador de purificación de aire.

Protección de la piel: Usar ropa impermeable de protección para esta materia. Selección de prendas específicas como guantes, botas, mandiles, casco con mascara protector de cara o protector de cuerpo total depende de la operación que realice. Remover inmediatamente la ropa contaminada, lavar

el área de la piel con jabón y agua, lavar la ropa antes de rehusar.

Protección de Los ojos: Usar anteojos químicos, además del antejo se puede usar un protector total de la cara. Mantener la fuente de lavado de ojos y ducha de seguridad cerca al área de trabajo.

Evitar almacenar el producto próximo a ácidos fuertes. La soda cáustica puede ser almacenado en área limpias y secas. No almacenar en tanque bajo tierra. El producto absorbe agua y CO_2 del aire.

Guardar en recipientes cerrados y sellados.

Precauciones especiales para dilución de la solución cáustica

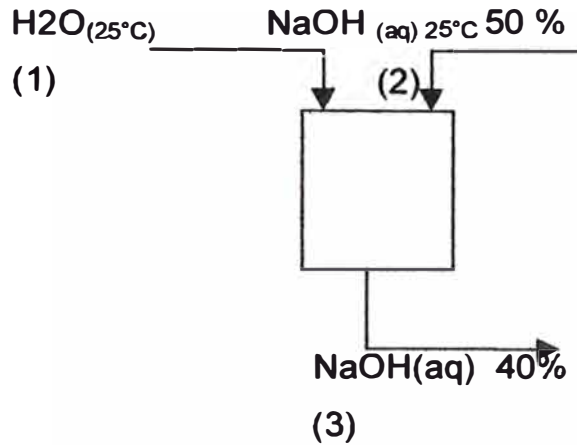
- 1.- Siempre adicionar la solución de soda cáustica al agua con dilación y constante agitación, para evitar que la mezcla hierva o salpique (nunca adicionar agua a la solución de soda cáustica).
- 2.- El agua debe ser tibio (80-100°F) (27-38°C). Nunca iniciar con agua fría o caliente.

La adición de Soda Cáustica al líquido puede causar una elevación en la temperatura.

Si la soda cáustica concentrada es adicionada rápidamente un líquido caliente o frío, se origina un rápido incremento de la temperatura, produciéndose una ebullición rápida, con la formación de neblina o de salpicaduras, el cual puede causar una erupción violenta.

Ejemplo de cálculo de una dilución de NaOH (aq) del 50 % al 40 % a 25°C

$$Q = (m_1 + m_2) \times H_3 - m_1 \times H_1 - m_2 \times H_2 \quad (\text{XXV})$$



Cuadro II.1-11

	1	2	3
X	0.0	0.5	0.4
H (Btu/lb)	46.31	125.51	75.0
M	25	100	125

Resolviendo la ecuación (XXV)

$$Q = 125 \times 75 - 25 \times 46.31 - 100 \times 125.51$$

$$Q = -4333.75 \text{ Btu}$$

Q 2- -43.34 Btu/lb de Solución al 50%

Reacción exotérmica.

Propiedades Físicas del cloro líquido:

Fórmula	:	Cl ₂
Peso Molecular	:	70.906
Nombre Comercial	:	Cloro líquido comercial.
Concentración	:	99.95 - 99.98 %
Color	:	Amarillo verdoso.
Densidad relativa	:	1.5

Humedad (%) máx.	:	0.01
Gases inertes (%) máx	:	0.50
Densidad critica	:	573 gr/lt.
Temperatura Critica	:	144 °C (291 °F)
Presión Critica	:	1118 lb/pul ² Abs.
Punto de congelamiento	:	-100.98°C (-149.76°F).
Viscosidad (líquido)	:	0.0023 lb x seg. x pies A 68 °F.
Compresibilidad	:	0.0118%x unid de volumen x atm. Incrementa a 20 °C (entre 0 – 100 atm).

A la presión y temperatura normales, el cloro es un gas y tiene una coloración amarillo - verdoso y un característico olor picante.

Es aproximadamente 2 ½ veces más pesado que el aire. A la temperatura de 10° C el H₂O disuelve tres veces su propio volumen de cloro, siendo el calor de disolución de 5,000 cal/mol de cloro disuelto. La solubilidad del cloro en el agua disminuye con el incremento de la temperatura, y a 100° C es insignificante; su solubilidad en soluciones de cloruro de sodio (NaCl) disminuye cuando la temperatura y la concentración de la sal aumentan (un importante factor con relación a las condiciones de operación de las celdas electrolítica).

A la presión atmosférica la relación de solubilidad del cloro es de 1/10 en H₂SO₄ concentrado que en el agua. Ciertos líquidos orgánicos (tales como heptano, tetracloruro de carbono, tetracloruetano) a temperaturas ordinarias son mucho más efectivos que el agua como solventes del cloro.

A temperaturas normales el cloro se licúa bajo una presión de cercana a 3.5 atm. El cloro líquido es un líquido móvil de color ámbar alrededor de 1.5 veces más denso que el agua.

A la presión atmosférica hierve a -34.5°C . Un volumen de líquido evaporada da 456.8 volúmenes de cloro gas (1kg de líquido produce 0.315 m^3 de gas a 0°C y 1 atm), entonces fugas de cloro líquido es un serio problema que un escape de gas. El cloro líquido disuelve ciertos cloruros metálicos del tipo covalente, esto es tetracloruro de titanio, pero no cloruro ionicos, tales como el NaCl.

Propiedades Químicas del cloro líquido.- El cloro gas seco o líquido, a temperatura ordinaria, no ataca apreciablemente al acero y a la mayoría de los metales más comunes de construcción o sus aleaciones.

A altas temperaturas, sin embargo, el gas cloro seco ataca rápidamente a la mayoría de estos metales; por esta razón, la plancha conteniendo cloro nunca deberá ser calentado con una llama viva.

El cloro húmedo ataca a todo los metales, excepto al Au, Ag, Pr, Ta; no ataca al vidrio, cerámicos, ciertos plásticos. El Hg reacciona rápidamente con el cloro seco o húmedo a temperaturas ordinarias.

El cloro reacciona químicamente con H_2O :



La liberación de oxígeno naciente en este camino es la base de la acción blanqueante del cloro húmedo y de agua clorada. De la poderosa afinidad del cloro por el hidrógeno dependen numerosos procesos industriales en la que el cloro reemplaza al H_2 en compuestos orgánicos.



Con el H₂ forma el HCl.



En contacto con un catalizador de carbón activado, el cloro reacciona con CO₂ para producir el fosgeno.



Cuando el cloro es absorbido por la cal apagada escasamente húmeda, se forma un polvo blanqueador (un complejo de Ca(ClO)₂ y Ca(OH)₂ e CaCl₂ hidratado).

Comúnmente el polvo blanqueador contiene de 34.5 a 37.0 % de cloro utilizable, esto es, el cloro que toma parte de la reacción oxidante que hace al polvo un efectivo blanqueante y agente desinfectante.

Seguridad en la manipulación de cloro líquido

Toxicidad

Bajas concentraciones de cloro causan la irritación de las membranas de la mucosa del sistema respiratorio. Sin embargo, el grado en que el cloro es tóxico, es aún una materia de incertidumbre. Está establecido que la inhalación de cloro a la concentración del orden de 1,000 ppm en aire puede provocar rápidamente la muerte, y que prolongadas aspiraciones de concentraciones de 40 a 60 ppm puede tener, serias consecuencias. Estudios clínicos y radiológicos de algunos ciertos casos industriales de asfixia de cloro muestran que normalmente no hay daño permanente a los pulmones y en algunas asfixias severas sobrevienen la neumonía u otros condiciones serias.

A diferencia del muy peligroso gas H_2S y ácido cianhídrico, el cloro, por su acción irritante sobre el tracto respiratorio y su característico olor, da un efectivo cuidado de su presencia. En la industria, fugas de cloro gas, usualmente son detectados por medio del amoníaco, con el que rápidamente forma una nube observable de $CINH_4$.

Algunas reglas sobre mantenimiento y llenado de cloro líquido

La técnica de llenado de cilindros de cloro líquido ha demostrado que, con toda seguridad, los cilindros de cualquier tamaño o capacidad pueden ser llenados con 1.25 Kg (como máximo) de cloro líquido, por litro de capacidad volumétrica, o la que es lo mismo: un envase de 0.8 litros de capacidad puede ser cargado con 1kg de cloro líquido.

Envases cargados, se tiene que:

A la temperatura de $30^\circ C$, de la capacidad total del recipiente, el líquido ocupa el 90.57 % y la diferencia la ocupa el gas (9.43%).

A $65^\circ C$, el líquido ocupa el 99.36% y el gas ocupa 0.64% y la presión ha pasado de 7.97 kg/cm^2 a 19.11 kg/cm^2

II.1.L. Costo de Producción de soda cáustica en celdas de membrana, celdas de mercurio y celdas de diafragma y los costos de los métodos de análisis de la materia prima, y producto terminado, Cuadro N° II.1-11 y Cuadro N° II.1-12

Cuadro N° II.1-11

FACTOR	CELDA DE MEMBRANA	CELDA DE MERCURIO	CELDA DE DIAFRAGMA
MATERIA PRIMA E INSUMOS	Sal pila debe ser de buena calidad. Existe la Necesidad de un tratamiento especial para la producción de salmuera	Sal de pila solar, el tratamiento de la salmuera es mas simplificado	La calidad de la sal de pila no es rigurosa, el tratamiento de la salmuera es medianamente complejo
COSTO DE PRODUCCIÓN			
Costo de energía de producción	125 \$/Tm NaOH	\$ 170 /Tm NaOH	120 \$/Tm NaOH
Costo de energía de concentración	32 \$ / Tm NaOH		50 \$/Tm NaOH
Costo de elemento permeable	6.5 \$/Tm NaOH		6.5 \$/Tm NaOH
Costo de resina	0.25 \$/Tm		
Costo de producción	164 \$/Tm NaOH	\$ 170/Tm NaOH	177 \$/Tm NaOH
CALIDAD DE PRODUCTO	Mejor Calidad que la obtenida por otros procesos	Calidad de producto, con bajo contenido de cloruro de sodio, clorato de sodio	Alto contenido de sal (cloruro de sodio) y cloratos

Cuadro N° II.1-12 : Costo de Análisis de Sal de Pila y Soda cáustica

Nombre de Reactivo	Método	Costo de análisis \$
SAL DE PILA		
Calcio + Magnesio	Complexométrico EDTA	0.9
Cloruros	Mohr	0.8
Sulfatos	Gravimétrico (BaCl ₂)	1.5
Insolubles	Gravimétrico	0.2
\$/ análisis		3.40
HIDROXIDO DE SODIO		
Alcalinidad total	Warner	0.80
Cloruro de sodio	Mohr	0.80
Hierro	Espectrofotométrico	1.50
\$/ análisis		3.20

Cuadro N° II.1-12 : Costo de Análisis de Cloro Líquido

Nombre de Reactivo	Método	Costo de análisis \$
Cloro Líquido		
Pureza	Yodométrico	18
Humedad		15
Metales pesados (Pb)	Colorimétrico	10
Arsénico	Espectofotométrico	12
Plomo	Espectofotométrico	12
Residuos no volátiles	Norma AWWA B301	4
\$/ análisis		71

- El consumo de energía en las celdas de membrana es menor que las otras tecnologías (incluyendo los costos de concentración, del elemento permeable y de la resina).
- La materia prima (cloruro de sodio), empleado en las celdas de membrana, debe ser de bajo contenido de impurezas como calcio, magnesio, sulfatos, etc ($\text{Ca}^{2+} = 0.05\%$, $\text{Mg}^{2+} = 0.04\%$, $\text{SO}_4^{2-} = 0.15\%$, etc) y la características de la salmuera que ingrese a la celdas debe contener trazas de estas impurezas del orden de ppb, para ello es necesario hacer un tratamiento especial a la salmuera. En cambio la

materia prima que se emplea en las celdas de mercurio o diafragma no es tan riguroso, inclusive la salmuera que ingresa a celdas (contenido de impurezas del orden de ppm).

La calidad de producto de soda cáustica y cloro producido en las celdas de membrana y de mercurio son de buena calidad, mas no así las que se producen en las celdas de diafragma, como se puede observar en el cuadro II.1-1.

En los análisis de sal de pila y la soda cáustica al 50% se emplean técnicas conocidas, por lo que su costo de análisis es relativamente barato, en cambio para determinar la pureza, humedad y otros elementos, en el cloro liquido, se debe tener demasiado cuidado, principalmente en el manipuleo, porque este elemento es gas a condiciones normales, además el personal encargado de estos análisis debe ser experto, es por ello que el costo de análisis es alto.

II.1.M. Conclusiones de la actividad

- QUIMPAC S.A. emplea la tecnología de celdas de mercurio patentado por Oronzio DeNora, el cual produce soda cáustica en solución al 50% grado Rayón. y cloro líquido de una pureza mínima de 99.5 %V.
- Es importante conocer la parte teórica y sus fundamentos de la termodinámica, cinética y electroquímica, para poder comprender las reacciones que tienen lugar en la electrólisis de la salmuera
- La calidad de la materia prima (Sal) y el tratamiento químico de la salmuera no es tan rigurosa como el que se emplea en la tecnología de Celdas de membrana,
- La materia prima (sal) que utiliza QUIMPAC, proviene de las salinas de Huacho, en la cual, se realizan controles en dicha planta desde el momento que se inicia el proceso de evaporación solar, controlando el grado Baume de la salmuera que se encuentra en los cristalizadores. De acuerdo a la calidad de la salmuera y al buen manejo de éstos se obtiene una sal de buena calidad. Es decir con bajo contenido de impurezas químicas que pueden ser Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} .
- La calidad del producto es responsabilidad de todos los que están involucrados. Una de las funciones del Dpto. de control de calidad (laboratorio) es certificar con datos técnicos del proceso, la calidad de la materia prima y del producto final.

- El control de la concentración y dosificación de los reactivos (NaOH y Na₂CO₃) que se emplean en la Planta para eliminar las impurezas químicas que pudieran estar disueltos en la sal que proviene de las salinas de Huacho, es importante porque de ello depende el buen funcionamiento de las celdas.
- Con un buen tratamiento y control de impurezas en la salmuera, se asegura que las celdas tengan un funcionamiento normal.
- Las metodológicas de muestreo y análisis empleadas en la materia prima y productos terminados se encuentran normalizadas y se realizan de acuerdo a normas nacionales e internaciones
- El muestreo de productos Químicos se debe realizar con todo los equipos de seguridad, para evitar accidentes.

II.2. SEGUNDA ACTIVIDAD: Planta refinera de Sal

II.2.A. Organismo Empresarial

- II.2.A.1. Nombre y Razón Social de la empresa, dirección: Se detalla en II.1.A.1
- II.2.A.2. Sector al cual pertenece: QUIMPAC S.A. es una empresa básica
- II.2.A.3. Estructura Orgánica: Es al que se indica en el organigrama de la Figura II.1-1
- II.2.A.4. Líneas de producción: Se detalla en II.1.A.4
- II.2.A.5. Layout de unidades de producción: Es la que se detalla en la figura II.1-3

II.2.B. Relación Profesional – Empleador

- II.2.B.1. Condiciones.- Nombrado
Documento probatorio.- Ver Apéndice A.

II.2.C. Trabajo profesional desarrollado

- II.2.C.1. Se realizó los controles de la sal (materia prima), Insumos de la Planta Cloro-Soda y Planta de Refinería de Sal (igual que en el ítem II.1.C.1).
- II.2.C.2. Cargo : Supervisión y evaluación del sistema de fluoración y yodación de sal de consumo humano
Periodo : Diario/Turno si es necesario
Fecha : Octubre 1993 a Diciembre de 1994
Empresa : QUIMPAC S.A.
Responsabilidad : Directa
Trabajos : - Evaluación de Fluoración en vía seca y vía húmeda a nivel laboratorio
Desarrollo del método de análisis para la determinación de flúor por el método de Electrodo específico.

- Evaluación de la fluoración de la sal a nivel Planta

II.2.C.3. Cargo Asistente del Dpto. de Investigación Desarrollo y control de calidad
 Los trabajos efectuados, la fecha de realización, responsabilidad y empresa son los mismos que se desarrollaron en la Planta Cloro - Soda

II.2.D. Funciones desempeñadas que necesitaron el conocimiento de técnicas profesionales

II.2.D.1. Tipos de técnicas de Ingeniería

- Balance de masa
- Termodinámica de electrolitos
- Solubilidad
- Molienda
- Tamizado
- Estadística
- Análisis Químico Instrumental
- Análisis Físico
- Transferencia de Calor
- Transporte de Fluidos
- Separación de partículas por centrifugación y ciclón
- Transferencia de masa: secado

II.2.D.2. Cantidad y tipo de personal administrados : 3 técnicos

II.2.D.3. Formato de registros de actividades desarrolladas
 Formato de reporte de control de Sal (Materia prima)
 Hoja de reporte de control de procesos

- Hoja de reporte de control de Productos Terminados
- Hoja de reporte de control de calidad
- Hoja de reporte de valoración de soluciones
- Reporte diario de actividades

II.2.E. Proceso Productivo y control de proceso en Planta Refinería de sal –QUIMPAC

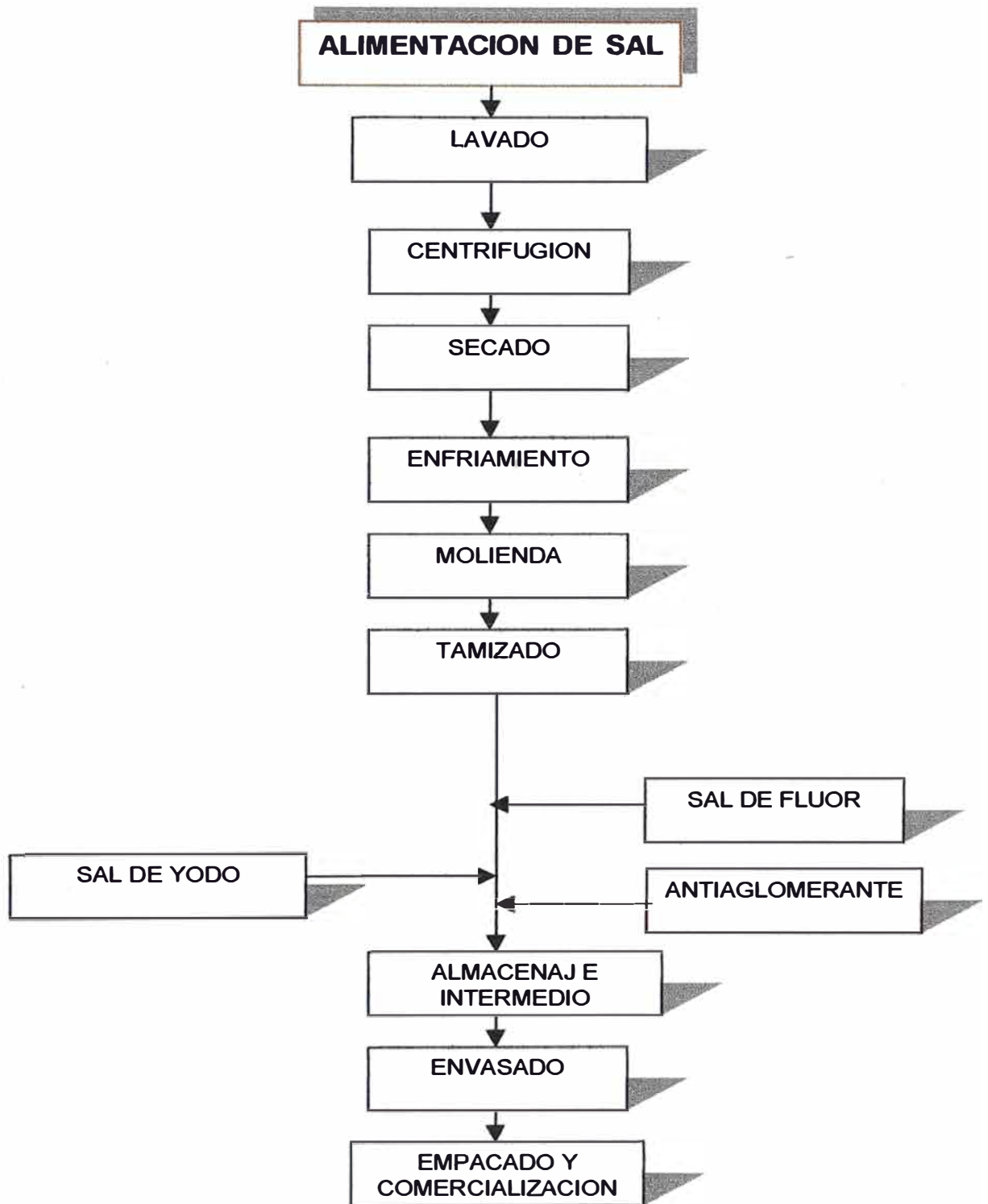
II.2.E.1. Sistema de lavado, centrifugado

Sistema de Lavado.- La sal proveniente de Huacho es recepcionado en las plantas de Lima, mediante unos camiones con una capacidad que varía de 30 a 50 toneladas, esta sal ya ha sido lavada, pero como es para uso alimenticio, es nuevamente lavada con una salmuera de 13°Be (Solución de agua con sal).

Cuadro II.2-1: % NaCl VS °Be

NaCl %	NaCl gpl	Densidad °Be
8	84.472	7.67
10	107.07	9.57
12	130.28	11.45
14	154.13	13.29
16	178.60	15.09
18	203.74	16.90
20	229.56	18.67
22	256.08	20.43
24	283.29	22.16

Figura II.2-1: Diagrama de Flujo-Planta de refinería de sal



A este lavado se le conoce como "pulido final". Al mismo tiempo se homogeniza la calidad de la sal alimentada a la refinera, primero por la acción diferencial del lavado y segundo por la uniformización del tamaño.

El "pulido final" consiste en eliminar, las impurezas insolubles (sílice) y las solubles tales como calcio, magnesio y sulfatos, mediante el lavado con salmuera diluida luego es escurrida y centrifugada

Se efectúa los controles de las salmueras de lavado en los dos lavadores (entrada y salida); calidad de la sal y salmuera al ingreso del primer lavador y salida de centrifuga es la siguiente:

Cuadro II.2-2: Sistema de Lavado

	Salmuera		Sal	
	Ingreso del lavador	Salida del Lavador	Ingreso al Lavador	Salida del Lavador
Insol.			0,068 %	0.05 %
Humed.			3.35 %	3.00 %
Ca²⁺	1.10 g/l	1.15 g/l	0,112 %	0.05 %
Mg²⁺	0.80 g/l	1.00 g/l	0,117 %	0.08 %
SO₄²⁻			0,371 %	0.18 %
Densid. °Be	13.2	18.90		

Centrifugación.- La finalidad de esta sección es retirar el agua de la sal; la centrífuga tiene dos movimientos, uno rotatorio que permite la separación del agua y la sal, reduciendo la humedad libre al 3% y otro longitudinal que retira la capa formada por cristales y los lleva a la banda transportadora.

La banda transportadora se encarga de llevar la sal a una tolva de almacenamiento, ubicada en la parte superior del edificio de refinera de sal, para luego por medio de gravedad sea llevada al secador.

II.2.E.2. Sistema de secado y enfriado

El secador es un cilindro alargado, giratorio e inclinado, donde va en contracorriente la sal y el aire caliente.

En este secador rotativo la sal es secada y esterilizada a fuego directo, hasta alcanzar una temperatura de 350°F (180°C).

Cuando la sal termina su recorrido por el tambor de secado, entra a otro, el cual tiene una configuración igual pero al que entra aire frío (enfriador rotativo). La sal es enfriada por contacto con aire ambiental hasta 180°F (82°).

El aire es tomado por un ventilador de tiro forzado y después de pasar por el enfriador va a los ciclones que retiran el polvillo arrastrado; luego por un calentador que utiliza vapor de 400 psi, para ir al cilindro secador; a la salida va otro ciclón y por último pasa a un ventilador de escape que lo descarga por una chimenea a la atmósfera.

Mientras tanto la sal, mediante un elevador de cangilones es llevado al piso superior del edificio.

A la salida del secado, se tomara la lectura de la temperatura de la sal y se debe comparar con la temperatura de la especificación ($T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$), y se efectuará los ensayos de humedad de la sal producto a la salida del enfriador, frecuencia a solicitud del supervisor.

Especificación.- Menor de 0.1 % de Humedad

II.2.E.3. Sistema de Molienda y tamizado

La sal es transportada hacia un molino primario, el cual tiene como objeto moler, luego la sal es enviado a un sistema de zarandas y con las mallas adecuadas se produce sal de una granulometria uniforme.

Antes de este proceso de molienda y tamizado se puede derivar parte del flujo de sal, para obtener una de las granulaciones comerciales para uso industrial que es la que se ha especificado como KD.

Para la obtención de los otros tipos de sales, se tiene que cambiar las mallas de los tamices de acuerdo a cada al tipo de sal , que puede ser, 10/30, KD+4, etc.

Para sal de consumo humano, la sal procedente del sistema de tamizado (Malla 30/80 ó 16/80), pasa por el sistema de adición de aditivos que son

Adición de Flúor (Solución concentrada de KF)

Adición de Yodo (Solución concentrada de KIO_3)

Adición de antiapelmazante

En esta sección se determina las granulometrías de la materia prima (ingreso a lavador, salida de centrífuga), salida de secador, salida de molino de impacto, salida de molino de rodillos, salida de zarandas; frecuencia semanal. Los resultados de análisis son comparados con las especificaciones internas de la Planta:

En la producción de sal para consumo humano (mesa, cocina y exportación), se efectúa un control estricto de la adición de aditivos en línea, determinándose primeramente flujo de sal, y la concentración de los aditivos, con estos datos se calcula el flujo de aditivos que se debe agregar a la sal en proceso, para obtener una sal con contenido de flúor, yodo y antiapelmazante dentro de las especificaciones.

II.2.E.4. Sistema de Embolsado y paletizado.- El producto final es almacenado en los silos de capacidad de 14 a 15 Tm. , se envasa de la siguiente manera:

Sal de consumo humano (cocina, mesa nacional y mesa exportación se envasa en bolsa de polietileno de 1 Kg, ½ Kg y 50 Kg,

Sales Industriales (KD, 30/80, 30/80 I, 10/30, Polvo, etc.) se envasan en sacos de polipropileno laminado y tramado de 50 Kg.

Estos sacos se depositan en parihuelas de capacidad 1.5 Tm.

Control de aditivo de yodo y Fluor

Se efectúa la determinación de la concentración de la solución de KIO_3 y KF con al finalidad de poder graduar el flujo de dosificación.

II.2.F. Control de Calidad de materia prima, insumos y producto terminado

II.2.F.1. Cloruro de sodio.- La procedencia de la materia prima y los controles físico y químico que se efectúan son similares a los que se efectúan en la Planta Cloro Soda, la especificación técnica interna de sal materia prima y las características Físicas y Químicas se muestra en el cuadro II.2.4

II.2.F.2. Fluoruro de potasio.- Este aditivo es de importación, se emplea como aportante de flúor en la sal de consumo humano, su origen, aplicación y método de análisis, son explicados en II.2.H

La inspección se efectúa cada vez que se recibe un pedido y se realiza un análisis físico y químico de acuerdo a la Norma Técnica Peruana N° 209.232.

Presentamos las características de la sal de flúor y su especificación técnica en el cuadro II.2-3

Cuadro II.2-3

	Especificación	Resultado de análisis
Pureza (como KF) %	Min 99.0	99.6
Sulfatos (como SO_4^{2-}) %	Max 0.10	0.06
Hierro (como Fe) ppm	Máx 50.0	25
Metales Pesados		
(como Pb) ppm	Máx 30.0	15
Humedad %		
Fluoroliscato	Máx 0.20	0.09
(como K_2SiF_6) %		
Cloruros (como Cl) %	Máx. 0.20	0.08
Análisis granulométrico		
% Pasante M100 (150u)	Min 90 %	98
Menor de 75 micrón	Min 50 %	63
Apariencia	Polvo Blanco	Polvo Blanco

Propiedades Físicas:

Punto de ebullición : 846 °C

Solubilidad en agua : 92.3 g/100 ml a 18 °C

Presión de vapor: No aplicado

Punto de ebullición: 1505 °C

Gravedad específica: 2.48

Cuadro II.2-13

Identificación del problema y su posibles y solución

Síntomas	Posibles causas	Próximo Paso
Lectura fuera de escala o de rango.	<ul style="list-style-type: none"> - Equipo defectuoso. - Electrodo colocado inapropiadamente. - Electrodo de referencia seco. - sin solución de relleno. - Sin electrodo de referencia. - Burbujas en el elemento. - Electrodo en solución no eléctricamente estático. 	<ul style="list-style-type: none"> - Procedimiento de autochequeo del equipo. - Quitar el electrodo y resetear. - Asegurar que la solución de relleno sea el apropiada y este debe estar en el nivel correcto y eliminar las burbujas presente. - Se debe expulsar algunas gotas de solución de relleno en el electrodo de referencia.
Ruido y lectura inestables.	<ul style="list-style-type: none"> - Equipo defectuoso. - Equipo o agitador conectado inapropiadamente. - Burbujas de aire en el elemento. - Electrodo de referencia incorrecto. - TISAB no usado. 	<ul style="list-style-type: none"> - Chequear el equipo (ver manual de instrucción). - Chequear el medidor y agitador. - Remover la burbuja. - No usar electrodo de referencia de calomel. - Usar TISAB recomendado.

II.2.F.3. Yodato de potasio

Este aditivo se emplea como aportante de yodo en la sal de consumo humano.

Se efectúa la inspección cada vez que se recibe un pedido y de acuerdo a las necesidades de la planta, los análisis se efectúa de acuerdo a la NTP N° 209.237. Las características químicas y un análisis típico se muestran en el cuadro N° II.2-5

Cuadro N°- II.2-5

	Especificación	Resultado de análisis
Pureza (como KIO ₃) %	Min 99.5	99.65
Arsénico (como As) ppm	Max 3.0	0.0
Metales Pesados (como Pb) ppm	Máx 10.0	0.0
Humedad	Máx. 0.50	0.3
PH solución 5%; 25°C	Min 7.0	7.5

II.2.F.4. Agentes de acondicionamiento de sólidos

Usado con al finalidad de evitar el apelmazamiento de la sal de consumo humano y acondicionar al producto para una mayor fluidificación.

La falta de fluidez y por consiguiente el apelmazamiento de la sal es debido a las siguientes causas:

- Unión de partículas por causa de la presión
- Cristalización, solidificación, condensación de los sólidos, bajo efectos climáticos: temperatura y humedad relativa.

Atracción electrostática como resultado de choques o frotamiento.

Cualquiera que fuese las causas anteriores, se adiciona el aditivo antiapelmazante a la sal para evitar la aglomeración de sus partículas.

El antiapelmazante es un silicato aluminico sódico, comercialmente denominado TIXOLEX.

La inspección del lote se efectúa cada vez que se realiza un pedido de importación o cada vez que lo solicite el supervisor, los análisis químicos se efectúa de acuerdo a Normas Internas.

II.2.F.5. Envases de polietileno y polipropileno

Los envases son de polipropileno laminado y tramado, adecuados para envasar sal industrial en sacos de capacidad 50 kg. y los envases de polietileno son usados para envasar bolsas de sal de consumo humano de capacidad 1 kg., el cual se verifica cada vez que se reciba un lote y el numero de muestras corresponderá a la raíz cuadrada de los sacos de polipropileno o de bobinas recepcionadas. Los controles físicos de estas laminas se efectúan de acuerdo a la Norma Técnica Peruana N° 311.303, 311.304, 311.305, 231.031, 231.025.

Por ejemplo, Algunas características se muestran en cuadro II.2-6. Y II.2-7

Cuadro II.2-8: Especificación técnica de la sal de consumo humano

			Sal de Mesa		Sal de Cocina		Sal Mesa - Exportación Colombia	
			Especif.	Análisis	Especif.	Análisis	Especif.	Análisis
Humedad	%		Max. 0.5%	0.22	Max. 1.0 %	0.24	Max 0.20 %	0.18
Insolubles	%		Max 0.15%	0.05	Max 0.15%	0.08	Max 0.16%	0.05
Calcio (Como Ca ²⁺)	%		Max 0.20%	0.07	Max 0.20%	0.075	Max 0.10%	0.075
Magnesio (Como Mg ²⁺)	%		---		---		Max 0.08%	0.07
Sulfatos (Como SO ₄ ²⁻)	%		Max 0.5 %	0.19	Max 0.5 %	0.21	Max 0.28 %	0.20
Pureza (Como NaCl)	%		Min 99.0%	99.35	Min 99.0%	99.26	Min 99.0%	99.35
Antiapelmazante	%		Max 1.5%	0.35	Max 1.5%	---	Max 1.5%	0.25
Fluor (Como F)	ppm		180 - 220	196	180 - 220	210	180 - 220	210
Yodo (Como I)	ppm		30 - 40	38	30 - 40	35	50 - 100	65
Granulometría								
% Pasante M10 (2.0 mm)	%				Min 97 %	98		
% Pasante M30 (595 um)	%		Min 97.0%	98			Min 80.0%	95
% Pasante M80 (177um)	%		Máx 5.0 %	3.5	Max 20 %	10	Máx 10.0 %	5.0

2.- Pruebas de cinta y tejido

ITEM	Ancho de Cinta	Denier.	Densidad de Urdimbre	Densidad de trama
Espefic.	2,7 – 3,3 Mm	Min 1000	7,50 – 9,13 Cintas /Pulg.	8,55-10,45 Cintas/Pulg.
1	3,0	1074	8,5	9,0
2	3,1	1239	9,0	8,5
3	3,1	1290	9,0	8,5
4	3,0	1200	9,0	9,0

II.2.F.6. Sal de Consumo humano.- La producción de sal de consumo humano en QUIMPAC S.A., se realiza de acuerdo a Los requisitos exigidos por la Norma Técnica Peruana N° 209-015, que establece un contenido de 30 a 40 ppm de yodo expresado como I, y 180 – 220 ppm de flúor, así mismo su proceso se adecua para cumplir otras Normas internacionales caso específico Norma ICONTEC N° 1254 DE COLOMBIA, que considera un contenido de yodo de 50 a 100 ppm como I. Y 180 – 220 ppm de flúor, La especificación técnica se muestra en cuadro N°II.2-8

Cuadro II.2.6. : Polipropileno sin laminar de 25 Kg.

1.- Pruebas del saco

MUESTRA N°	Peso	Largo	Ancho	Resistencia al impacto.
Especif.	49,4–51,5 gr.	23,5 – 24,5 pulg.	17,5-18,5 pulg	Altura : 1,5 – 3 m. 6 imp./cara = 0 Defec
1	43	24,3	19,1	OK
2	44	24,1	18,3	OK
3	48	24,4	18.5	OK

2.- Pruebas de cinta y tejido

ITEM	Ancho de Cinta	Deniers.	Densidad de Urdimbre	Densidad de trama
Especif.	2,70 – 2,88 mm	Min 1000	8,5 – 9,5 Cintas /Pulg.	8,5 – 9,5 Cintas/Pulg.
1	3	1030	8	9
2	3	999	10	9
3	3	1076	9	9

Cuadro II.2-7: Sacos de polipropileno laminado de 50 Kg.

1.- Pruebas del saco

Muestra N°	Peso	Largo	Ancho	Resistencia al impacto.
Especif.	70-80 gr.	32 - 34 pulg.	19,4-20,6 pulg	Altura : 1,5 – 3 m. 6 imp./cara = 0 Defec
1	80,36	34,00	20,38	OK
2	82,83	33,75	20,38	OK
3	82,68	33,63	20,38	OK
4	82,85	33,63	20,38	OK

Datos adicionales de sal para consumo humano directo:

Aspecto : Granuloso, libre de sustancias extrañas visibles

Color : Blanco

Olor : Inodoro

Sabor : Salado característico

Respecto al contenido de metales pesados en la sal para consumo humano, en el cuadro N° II.2-9 se muestra los límites permisibles:

Cuadro II.2-9

Items	Sal de consumo humano Nacional Mesa - Cocina	Sal de consumo Humano–Colombia
Arsénico Max ppm	5	0.80
Plomo Max ppm	---	0.20
Mercurio Max ppm	---	0.01
Nitrito Max ppm	---	Exento
Bario Max ppm	exenta	exenta
Metales Pesados (como Pb) Max ppm	10 exenta	---
Materia Nitrogenada Max ppm	exenta	---
Boratos Max ppm		---

La sal de consumo humano que produce QUIMPAC, no contiene estos elementos (exento), por ser la materia prima de procedencia marina.

Las Normas a consultar son las siguientes:

Método de análisis de la sal, consultar con la Norma Técnica Peruana N° 209.017, 209.232, 209.237.

Especificación técnica de la sal de consumo humano Nacional, consultar con la Norma técnica Peruana N° 209.015

Especificación técnica de sal de consumo humano para exportación - Colombia, consultar con la Norma ICONTEC N° 1254

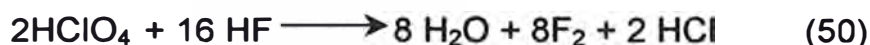
II.2.G. Método de análisis del ion fluoruro en sal de consumo humano

II.2.G.1. Introducción.- Existe una variedad de procedimientos de análisis para determinar el ion fluoruro y estas técnicas son: colorimétricas, espectrofotométricas, electrométricas, cromatografía de iones, activación de neutrones, arrastre de vapor, etc. Durante la última década, el electrodo específico se ha convertido en el instrumento más popular para el análisis del ion fluoruro por varias buenas razones: el costo inicial es relativamente bajo; el mantenimiento es sencillo y económico; la preparación de las muestras no es complicada; los tiempos de respuesta son rápidos, usualmente menos de un minuto; la sensibilidad del electrodo ($10^{-6}M$) es buena o mejor que la de otros procedimientos; y la preparación y exactitud son excelentes. Por estas razones, se recomienda que el electrodo específico del ión sea usado para el análisis del ion fluoruro, de sal de consumo humano, agua, fosfato bicalcico, roca fosfórica, etc.

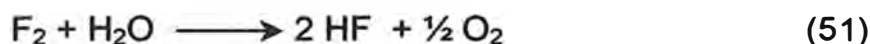
Para efectos de comparación de metodología, mencionaremos la técnica por arrastre de vapor y la técnica del electrodo específico.

II.2.G.2. Técnicas de análisis

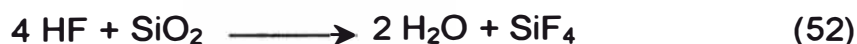
II.2.G.2.1. **Método de análisis por arrastre de vapor.**- El método se basa sobre la destilación del flúor conteniendo en la sustancia por medio del HClO_4 y el SiO_2 (bolitas de vidrio) que forma H_2SiF_6 y este se titula con nitrato de torio en presencia de alizarina como indicador.



El flúor liberado reacciona con el agua presente dando :



El HF ataca a la vez a la bolita de vidrio :



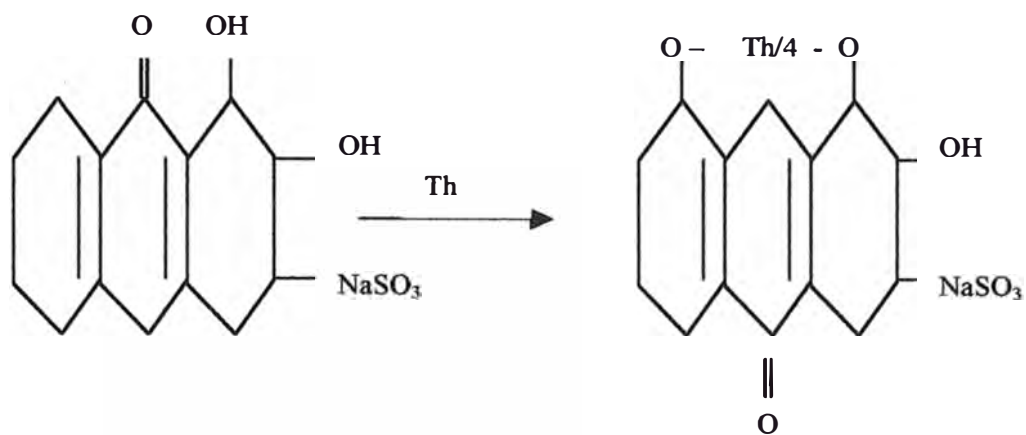
El SiF_4 es un gas incoloro y volátil se descompone fácilmente con el agua resultando :



Titulando se obtiene la formación del tetrafluoruro de torio, sal muy estable.



En el momento del viraje el exceso de torio reacciona con la alizarina S según el esquema siguiente



Reacción

(55)

Con formación de un complejo interno entre el oxígeno quinónico y el oxhidrilo fenolico en d.

Reactivos:

- Acido perclorico, 60 % en peso
- NaOH al 30 %
- HCl 0.1N
- NaOH 0.1 N
- Alizarina S , solución acuosa al 0.1 %
- **Solución Tampón** .- Pesar 0.45 g. de ácido monocloroacético y agregar 2 g de NaOH pura. Llevar el pH a 3 y diluir exactamente 100 cm³
- **Solución de Nitrato de Torio 0.01 N.**- pesar 1.38 g de Th(NO₃)₄ , disolver en 100 ml de agua destilada y agregar 6 ml de HNO₃ 6N. Filtrar y recoger el filtrado en un matraz de 1000 ml. Llevar a volumen con H₂O a 20 °C y agitar con cuidado.

Determinar el factor de corrección con una solución preparada de la siguiente manera: pesar

2.21 g. exactos de NaF Q.P; trasvasar a una fiola de 1000 ml, y completar el volumen con agua.

1 ml = 1 mgr F⁻. Conservar en una botella de polietileno.

Materiales:

- Balón claisen de 200 ml, con tapón de caucho y cuello de tres vías.
- Termómetro de 0 –150 °C
- Tubo de bromo de pico largo y angosto.
- Refrigerante.

El termómetro y el tubo de salida del embudo deben ser lo suficientemente largos para llegar casi a tocar el fondo del balón.

Se debe colocar en el balón de destilación algunas perlas o bolitas de vidrio.

Procedimiento .- Poner en el balón de destilación 19 gr. Exacto, agregar 10 cm³ de agua destilada y 25 cm³ de ácido perclórico.

Destilar entre 124 y 135 °C, regulando la temperatura mediante la introducción de pequeñas cantidades de agua, usando el tubo de bromo. Destilar lentamente 2 hr.

Agregar el destilado 3 gotas de fenolftaleina y neutralizar, a color rojo, con NaOH 30 %.

Acidificar nuevamente con HCl 0.1 N hasta el amarillo verdoso.

Agregar luego NaOH 0.1 N hasta rosado pálido.

Agregar de nuevo HCl 0.1 N hasta el amarillo verdoso; luego 2.5 cm³ de solución tampón y 3 gotas de alizarina S, titular con nitrato de torio Th(NO₃)₄ y notar el gasto. G₁.

Calculo

$$\text{ppm F} = G_1 \cdot F_{\text{Th(NO}_3)_4} \cdot 190 / \text{peso de la muestra (XXVI)}$$

II.2.G.2.2. Técnica de análisis por electrodo específico.-

Existe una gran variedad de procedimientos analíticos que utilizan el electrodo específico para el análisis del ion fluoruro y estas son las siguientes:

Técnica de calibración Directa.- Un procedimiento simple para mediciones de gran número de muestras. Solo se requiere la lectura del equipo para cada muestra. La calibración es desarrollada de una serie de estándares que puede ser 1 y 10 ppm F⁻ ó 10 y 100 ppm F⁻. La concentración de la muestra es determinada por comparación con los estándares. TISAB es adicionado a todas las soluciones para asegurar que la muestra y estándares tengan similar fuerza iónica y pH.

La medición de bajo nivel.- Es un método similar a la medición directa. Se recomienda este método cuando la concentración esperada de la muestra está dentro de la gama de respuesta no lineal del electrodo. Se recomienda una calibración mínima de tres puntos para compensar la respuesta no lineal del

electrodo en estas concentraciones. La calibración se efectúa en un solo cubilete, reduciendo las probabilidades de que ocurra una contaminación cruzada de las soluciones.

Técnica Incremental.- Un método útil para determinación de muestras, donde la calibración no es requerida. Como una calibración directa. Alguna unidad de concentración puede ser usada, las diferentes técnicas incrementales son descritos mas abajo, ellos pueden ser usados para medir la concentración total de un ion específico en la presencia de un cantidad de agente acomplejante (50 – 100 veces).

Adición conocida .- es un método útil para medir muestras, dado que no se requiere calibración.

Se recomienda este método cuando se miden solamente unas pocas muestras o cuando las muestras tienen una elevada fuerza iónica ($> 0.1 \text{ M}$). Los electrodos se sumergen en la solución de muestra y se añade a la muestra una alícuota de la solución estándar que contiene la especie medida. En base al cambio del potencial antes y después de la adición, se determina la concentración original de la muestra. Como ocurre en la calibración directa, se puede usar cualquier unidad de concentración que resulte práctica. Muchos medidores ISE de Orión realizan esta medición automáticamente efectuando las adiciones y calculando también automáticamente el resultado.

Sustracción Conocida.- Es utilizado como una versión rápida de una titulación, o para una medición especial para el cual los estándares estables no existen. Es necesario conocer una razón estequiométrica entre el estándar y la muestra.

Adición analatos.- Es a menudo usado para medir muestras sólidas solubles, muestra viscosas. Muestras pequeñas o muy concentradas o para disminuir el efecto de variación de la temperatura de la muestra. Este método no es adecuado para muestras diluidas o de bajas concentración. La concentración total es medida en la presencia de un agente acomplejante. El electrodo es sumergido en una solución estándar conteniendo el ion a ser analizado, y una alícuota de la muestra es adicionado al estándar. La concentración de la muestra es determinada por la diferencia del potencial antes y después de la adición.

Sustracción de analatos.- Es también un método útil para medir muestras, dado que no se requiere calibración. Los electrodos se sumergen en una solución reactiva que contiene una especie que el electrodo puede captar con su sensor y que reacciona con la muestra. Esta técnica es útil cuando el tamaño de la muestra es pequeño, cuando se trabaja con muestras para las cuales es difícil preparar un estándar estable y con muestras viscosas o muy concentradas. Este método no es apropiado para muestras muy diluidas. Asimismo, es necesario

conocer la relación estequiométrica entre la solución estándar y la muestra.

Titulación.- la titulación son técnicas analíticas cuantitativas para medir la concentración de un elemento por adición incremental de un reactivo (titulante) que reacciona con la muestra. El electrodo sensible puede ser usado para la determinación del punto final de la titulación, el electrodo de ión selectivo son útiles como detectores del punto final, porque no es afectados por el color o turbidez de la muestra.

las titulaciones es mas precisa que la calibración directa, pero consume mucho mas tiempo.

II.2.G.2.3. Técnica de electrodo específico- calibración

directa.- esta técnica se emplea en la determinación del ión fluoruro en sal de consumo humano, agua, orinas, etc.

Materiales y equipos necesarios- El equipo que se necesita para el análisis del fluoruro con el electrodo específico es:

1. Equipos de ion específico tal como IRION EA 920, SA720, SA 270, 707^a, si no se tiene disponible ningún de estos equipos, se puede usar un potenciómetro que lea en milivoltios del orden de 0.1 mv.

Figura II.2-2 : Equipo Ionometro orion –940-960



Figura II.2-3 : Equipo pH/Mv - Alternativo



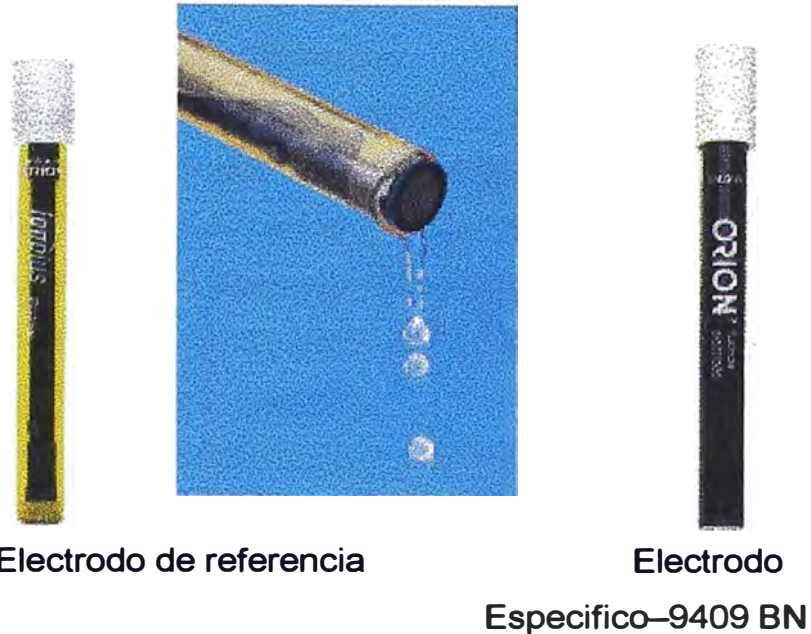
2. Un electrodo de estado sólido de fluoruro (Ejemplo: Corporación Orión Modelo 94-09). Se puede usar un electrodo de combinación pero este no trabaja bien con pequeños volúmenes. Además tiene una tasa de filtración relativamente alta que diluye las muestras de pequeño volumen;



Figura II.2-4: Electrodo específico y referencia

3. Se recomienda usar como electrodo de referencia, el modelo 90-01 para un electrodo específico modelo 94-09 Orion.
Electrodo específico modelo 96-09 lleva incluido su electrodo de referencia.

Figura N° II.2-5



2. Agitador magnético, recomendado para mediciones de laboratorios
3. Un destilador o desmineralizador para producir agua “libre de fluoruro” .
4. Papel semilogaritmo de 4 ciclos para preparar curvas de calibración (solo cuando se usa medidores de laboratorio pH/mv)
5. Balanza Analítica digital con 1 mg de aproximación
6. Equipos auxiliares que son:
 - Potenciómetro
 - Pipeta de 10 ml
 - Fiola de 200 ml Nalgene
 - Frascos de PVC de 50 y 100 ml.
 - TISAB II

Las soluciones requeridas son las siguientes

1. Agua destilada o desmineralizada para preparar soluciones y estándares
2. Solución estándares ORION: de acuerdo a la lista que se muestra en el cuadro N° II.2-11
3. El TISAB II se usa en los análisis de sal y puede prepararse en laboratorio, de la siguiente forma :
 - Pesar 58 gr de NaCl Q.P y adicionar 57 ml de ácido acético glacial.
 - Preparar Hidróxido de sodio (NaOH 5 N)
 - Agregar NaOH 5N para ajustar el pH (5 - 5.5 N)
 - Dejar enfriar y enrasar con agua destilada 1 lt.

Teoría de Operación.- Los electrodos de flúor consisten de un elemento sensor que se encuentra vinculado internamente a un cuerpo epóxico, cuando el elemento sensor esta en contacto con una solución que contiene iones fluoruro, se desarrolla un potencial de electrodo a través del elemento sensor. Este potencial, el cual depende del nivel de iones fluoruro libres en solución, es medido contra un potencial de referencia constante, en un equipo medidor de iones específico ó pH/mv. El potencial medido correspondiente al nivel de iones de fluoruro en solución es descrito por la ecuación modificada de Nerst para electrodo de ion específico

$$E = E_0 + \frac{2303RT}{z_A F} \text{Log} [a_A + k_{A,B}^{\text{pot}} (a_B)^{z_A/z_B} + k_{A,C}^{\text{pot}} (a_C)^{z_A/z_C}] \quad (\text{XXVII})$$

Donde:

E = Potencial de electrodo medido experimentalmente.

R = Constante de gas ($8.31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T = Temperatura termodinámica ($^{\circ}\text{K}$)

F = Constante de faraday ($96485^{\circ}\text{Cmol}^{-1}$)

a_A = Actividad del ion (Medidos en Mol L^{-1})

a_B, a_C = Actividad de los iones interferentes B ó C
(Medidos en Mol L^{-1})

$k_{A,B}^{\text{pot}}$ = Coeficiente poteciometrico selectivo

Z^A = Carga del ion principal (Entero y con signo)

Z^A y Z^B = Carga del ion interferente (Entero y con signo)

$k_{A,B}^{\text{pot}}$ Se define como la habilidad de un electrodo de distinguir entre los diferentes iones en al misma solución.

El electrodo de ion selectivo tiene una respuesta nersteniana sobre un rango de actividad (o concentración), para el cual se plotea el potencial de electrodo en conjunción con el electrodo de referencia VS Log de la actividad ionica dado por la especie (a_A) resultando una recta con pendiente.

$2303RT/ z_A F.$, y eliminando los interferentes agregando un quelante a la solución y estándares.

$$E = E_0 + S \log (a) \quad (\text{XXVIII})$$

Donde :

E = Potencial de electrodo medido

E_0 = Potencial de referencia (Cte)

a = Nivel de actividad del ión fluoruro en solución

S = Pendiente de electrodo (cerca 54-60 mV por década).

Cuadro N° II.2-10

Solución estándar	Orion Cat No
0.1 M estándar de fluoruro de sodio	940906
100 ppm estándar de ion fluoruro	940907
1 ppm estándar de ion fluoruro con TISAB	040906
2 ppm estándar de ion fluoruro con TISAB	040907
10 ppm estándar de ion fluoruro con TISAB	040908
Solución de relleno de electrodo	
Modelo 94-09: (con electrodo de referencia).	900001
Modelo 96-09 (electrodo de referencia separado no requerido)	
Solución de relleno para electrodo de fluoruro combinado	900001
Ajustador de fuerza ionica total (TISAB)	
Provee un una fuerza ionica constante. Desacompleja los iones fluoruro y ajusta el pH de la solución.	
TISAB II (50 ml TISAB a cada 50 ml de muestra o estándar)	940909
TISAB III (5 ml TISAB III para cada 50 ml de muestra o estándar)	940911

El nivel de ion fluoruro, "a", es la actividad ó "concentración efectiva" del ion fluoruro libre en solución. La actividad del ion fluoruro es relacionada a la concentración del ion fluoruro libre, C_f , por el coeficiente de actividad.

$$a = Y \cdot C_f \quad (\text{XXIX})$$

El coeficiente de actividad es variable y depende grandemente de la fuerza ionica total. La fuerza ionica es definida como:

$$\text{Fuerza ionica} = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i \quad (\text{XXX})$$

Donde :

C_i = Concentración del ion i

Z_i = Carga del Ion i.

\sum = Simboliza la suma de todo los iones en solución

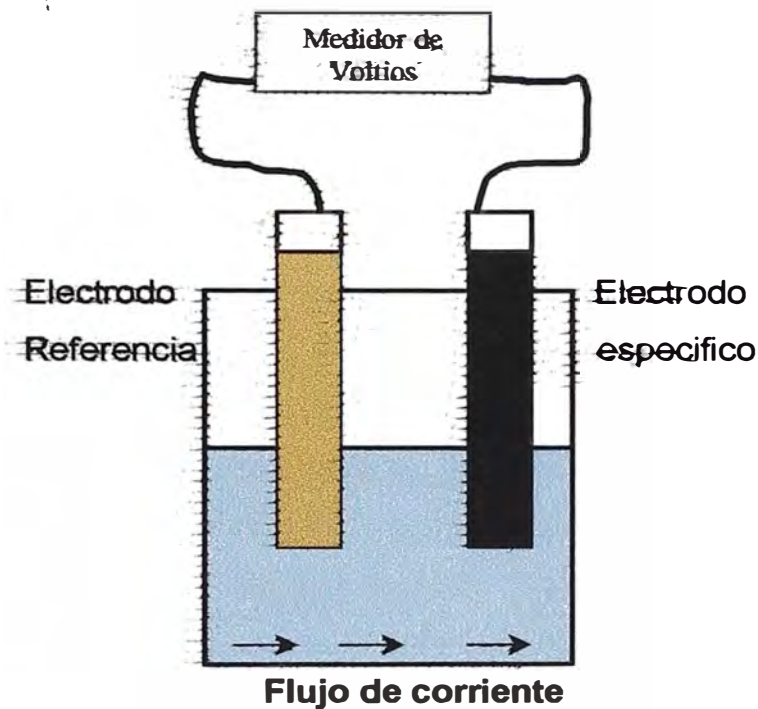
Si la fuerza ionica de fondo es alta y relativamente constante a la concentración de ionica censado, el coeficiente de actividad es constante y directamente proporcional a la concentración.

El Buffer regulador de la fuerza ionica total (TISAB) es adicionada a todo los estándares y muestras hasta tal punto que la fuerza ionica de fondo sea alta, hasta que el ion fluoruro sea desacomplejado, y el pH de la solución regulado.

Las condiciones del electrodo de referencia deben ser también consideradas. El potencial del liquido de empalme presenta en cualquier momento dos soluciones de diferente composición que entran en contacto. El potencial resulta de la interdifusión de iones de las dos soluciones, entonces los iones se difunden a diferentes velocidades, resultando una

diferencia de potencial entre estas soluciones, es importante que este potencial sea la misma cuando la referencia está en la solución estándar como en la solución problema.

Figura II.2-6



-Factores que interfieren el análisis.- Como sucede con cualquiera de los procedimientos analítico de fluoruro, se necesitan ciertos pasos en la preparación de las muestras para eliminar las posibles sustancias que interfieren y para optimizar las condiciones para el análisis. Tres consideraciones son aplicables al electrodo de fluoruro:

1. La fuerza iónica de la solución:

El electrodo de fluoruro no mide realmente la concentración de fluoruro en la solución sino

en lugar de ello, mide la actividad del ion. La actividad del ion fluoruro, según es percibida por el electrodo, disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica de la solución. Por lo tanto, es necesario que la fuerza iónica de todas las muestras y patrones sea ajustada al mismo valor.

2. **El pH de la solución:** El pH de la solución puede causar errores analíticos si es demasiado alto o demasiado bajo. La carga eléctrica y el radio del ion hidroxilo hidratado son tales que el electrodo no puede distinguir entre él y el ion fluoruro, es decir, que los iones hidroxilos son percibidos como si fueran iones fluoruros. Esto requiere que el pH sea ajustado a un valor ácido que para propósitos prácticos, elimina la interferencia de los iones hidroxilos. El pH, sin embargo, no puede ser muy ácido ($\text{pH} < 5$), porque se forma el HF o HF_2^- , porque el ácido fluorhídrico es un ácido débil ($\text{H} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}$; $\text{pK}_a = 3.4$).

Esta molécula no es reconocida por el electrodo del ion fluoruro. Cuando el pH es igual al pK_a , 50% del fluoruro en solución existe en la forma de HF. A niveles menores de pH, progresivamente más ion fluoruro se encuentra en la forma HF. Para el análisis correcto del ion fluoruro con el electrodo, se recomienda un pH de la solución entre 5.0 y 5.5. En ese rango, sólo cerca de uno por ciento del ion fluoruro en

la solución es HF y la concentración de hidroxilos es menor a 10^{-8} M, un valor mucho menor que el límite de detección del electrodo.

3. **Efectos de la temperatura.**- El potencial de electrodo es afectado por los cambios de la temperatura, la muestra y solución deben estar dentro $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{F}$) uno del otro. A niveles de concentración de 10^{-3} M, a una diferencia de temperatura de 1°C resulta un error de 2 %. El potencial del electrodo de la referencia cambia lentamente con la temperatura debido a los equilibrios de la solubilidad de los cuales el electrodo depende.

La pendiente del electrodo de flúor también depende con la variación de la temperatura. Como es indicado por el factor "S" en la ecuación de Nerst. El valor del factor de Nerst para ion fluoruro es dado en la cuadro N° II.2-12, si ocurre un cambio en la temperatura. El equipo y el electrodo deben ser recalibrados.

Los electrodos deben ser usados a temperaturas de 0 – 100 °C, y en donde el equilibrio de temperatura se ha alcanzado.

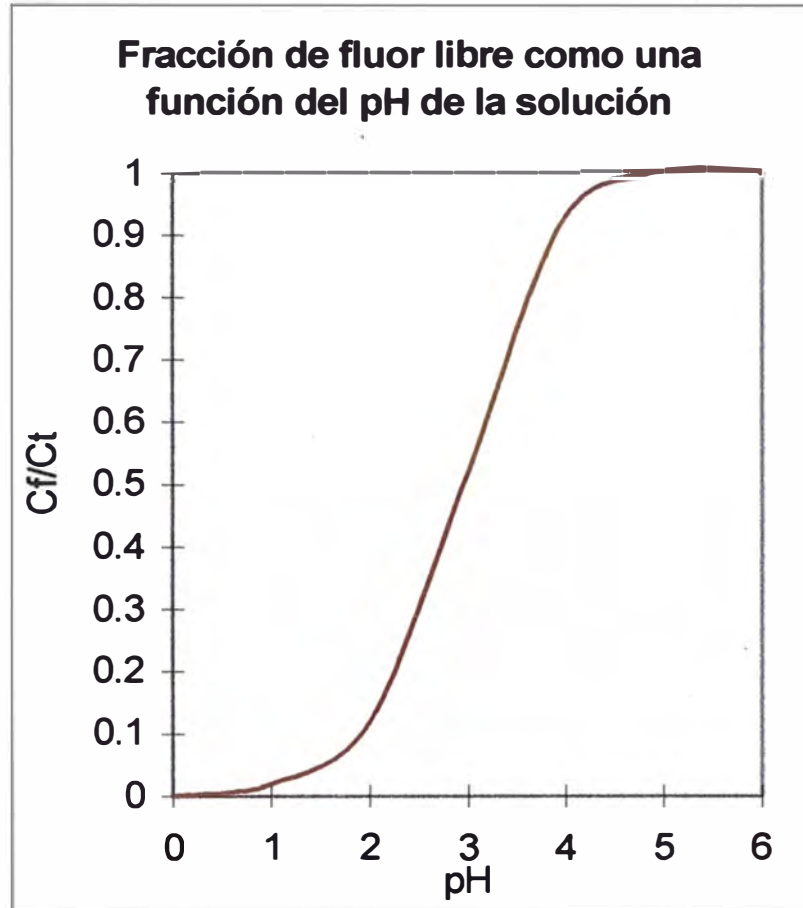
El electrodo debe ser usado solo intermitentemente a temperaturas de la solución sobre 80 °C.

**Cuadro N° II.2-11 : Valor de pendiente teórica
Vs temperatura**

Temperatura °C	Pendiente (mV)
0	-54.2
10	-56.2
20	-58.2
25	-59.2
30	-60.1
40	-62.1
50	-64.1

4. **La presencia de cationes que pueden ligarse con el ion fluoruro formando complejos:** Ciertos cationes divalentes o trivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , sílice y aluminio) y otros cationes polivalentes como el hidrogeno, el limite del acomplejamiento depende de la concentración del agente acomplejante, la concentración total del ion flúor, pH de la solución y la fuerza ionica total de la solución, Por lo tanto, es necesario preparar las soluciones que van a ser analizadas para el ion fluoruro agregando la solución del TISAB que contiene CTDA (ácido ciclohexilen-diominotetracetico) que es un QUELANTE de los cationes interferentes y apropiado que permita remover o “atrapar” estos cationes que interfieren

Figura N° II.2-7



- **Preparación del Instrumento Orion 940.**- Antes de poder empezar a analizar cualquier muestra de sal, primeramente se debe chequear la operación del electrodo mediante la determinación de su pendiente, si esta se encuentra dentro del rango establecido, se procede a construir la curva de medición.

El Orion 940 graba automáticamente la curva, que será utilizada posteriormente en las determinaciones del ion flúor.

- **Chequeo de pendiente de Electrodo.-** La pendiente es definido como un cambio en milivoltios observado con cada 10 unidades de cambio en concentración.

El procedimiento para la determinación de la pendiente de electrodo, es la siguiente:

- Colocar 50 ml de agua destilada y 50 ml de TISAB II, o 90 ml de agua destilada y 10 ml de TISAB III en un vaso de 150 ml.
- Lavar los electrodos con agua destilada y colocar en la solución preparada en el paso anterior.
- Seleccionar 0.1 M de Ion fluoruro o 100 ppm de ion fluoruro standard. Pipetear 1 ml de la solución en un vaso. Agitar a fondo. Cuando la lectura estable es mostrada, anotar el potencial de electrodo en milivoltios.
- Pipetear 10 ml de la misma solución standard en el mismo vaso. Agitar a fondo. Cuando la lectura se ha estabilizado, anotar el potencial de electrodo en milivoltios.

La diferencia entre el primer y el segundo potencial leído es la pendiente de electrodo. Esta diferencia debe estar en el rango de 54 – 60 mv/década cuando la temperatura de la solución es 25 °C. Si la diferencia del potencial no esta dentro del rango, que debe tener las consideraciones que se muestran en el cuadro N° II.2-13, o en caso contrario cambiar de electrodo.

Calibración del Equipo Orion 940.- La calibración es sencilla y directa. Para ello se utiliza como

mínimo 2 estándares en la zona lineal, que puede ser de 1 ppm y 10 ppm ó de 10 ppm y 100 ppm, esto depende en que rango uno desea trabajar. Para el caso de determinación del ion flúor en la sal se emplea los estándares de 1, 10 ppm.

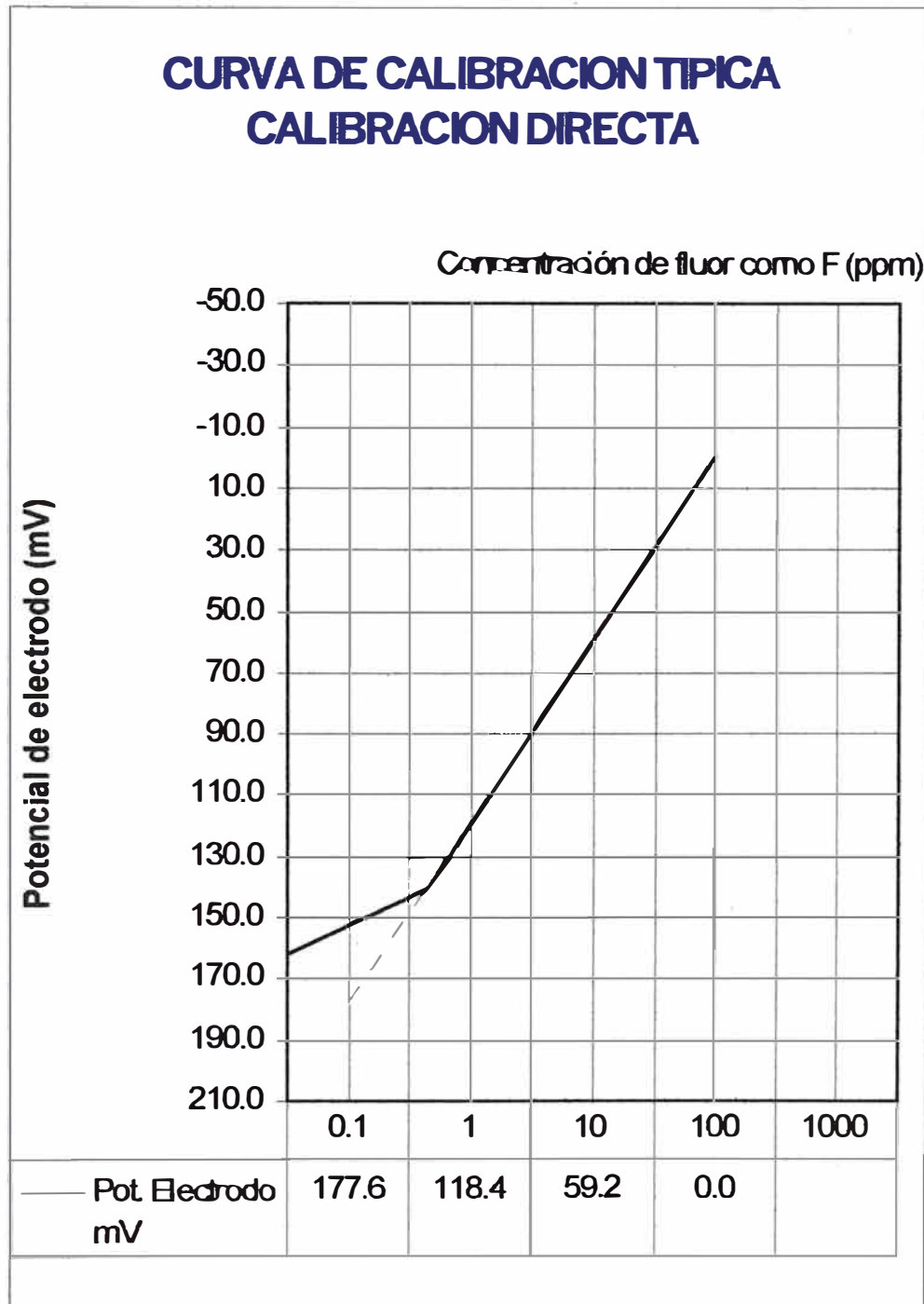
En la fig N °II.2-8, se observa que existe dos zonas bien definidas, la zona lineal, en donde la concentración del ion flúor se encuentra aproximadamente en el rango 0.4 a 1000 ppm de ion fluoruro en la que se puede trabajar sin problema, y la otra zona no lineal que comienza en 0.4 ppm ion fluoruro. En esta región, la calibración se debe emplear mas estándares y asegurar la linealidad en ese rango, también se puede emplear la técnica de " adición conocida" .

Las unidades de concentración pueden ser medidos en unidades de moles/litro, equivalentes/litro, partes por millón, o alguna unidad de concentración conocida

Cuadro N° II.2-12 Factor de Conversión de concentración

Moles/Lt.	ppm F-
10^{-1}	1900
10^{-2}	190
10^{-3}	19
10^{-4}	1.9

Figura N° II.2-8



- Identificación de problemas y posible soluciones.-
Se detallan en el cuadro II.2-13.

Lectura cambiando lentamente en una sola dirección.	<ul style="list-style-type: none"> - Muestra y estándar a diferentes temperaturas. - Elemento sensor sucio. - Solución de llenado incorrecto. 	<ul style="list-style-type: none"> - Permitir que las soluciones lleguen a la misma temperatura antes de medir. - Remover los depósitos orgánicos. - Usar solución de relleno adecuada.
Baja pendiente o Sin pendiente.	<ul style="list-style-type: none"> - Estándar contaminado o preparado incorrectamente. - TISAB II no usado. - Standard sin TISAB II. - Electrodo defectuoso. - Recipiente de medición de vidrio. 	<ul style="list-style-type: none"> - Preparar estándares frescos. - Usar TISAB II recomendado. - Usar materiales de laboratorio de plástico.
Respuesta errada. (pero curva de calibración OK).	<ul style="list-style-type: none"> - Escala incorrecta del papel semilogarítmico. - Señal incorrecta. - Estándar incorrecto. - Unidades usadas equivocadas. - Agente complejos en la solución. - Dilución de TISAB incorrecta. 	<ul style="list-style-type: none"> - Plotear los milivoltios en el eje de las Y. En el eje de Log, asegurar que la concentración se incremente 10 veces. - Asegurar anotar el signo del valor correcto de milivoltios. - Preparar estándares frescos. - Aplicar el factor de conversión: $10^{-3} = 19 \text{ ppm F}$. - Adicionar igual volumen de TISAB II y de muestra.

Cuadro II.2-13

Identificación del problema y su posibles y solución

Síntomas	Posibles causas	Próximo Paso
Lectura fuera de escala o de rango.	<ul style="list-style-type: none"> - Equipo defectuoso. - Electrodo colocado inapropiadamente. - Electrodo de referencia seco. - sin solución de relleno. - Sin electrodo de referencia. - Burbujas en el elemento. - Electrodo en solución no eléctricamente estático. 	<ul style="list-style-type: none"> - Procedimiento de autochequeo del equipo. - Quitar el electrodo y resetear. - Asegurar que la solución de relleno sea el apropiada y este debe estar en el nivel correcto y eliminar las burbujas presente. - Se debe expulsar algunas gotas de solución de relleno en el electrodo de referencia.
Ruido y lectura inestables.	<ul style="list-style-type: none"> - Equipo defectuoso. - Equipo o agitador conectado inapropiadamente. - Burbujas de aire en el elemento. - Electrodo de referencia incorrecto. - TISAB no usado. 	<ul style="list-style-type: none"> - Chequear el equipo (ver manual de instrucción). - Chequear el medidor y agitador. - Remover la burbuja. - No usar electrodo de referencia de calomel. - Usar TISAB recomendado.

Procedimiento directo de análisis.- Asumiendo que se afirma que la sal que va a ser analizada tiene una concentración de ion fluoruro de 300 ppm (300 mg/kg de peso seco). Si se usa el procedimiento directo se recomienda lo siguiente: colóquese 5.0 gr de sal en un balón volumétrico de 200 ml y agréguese agua destilada hasta la marca; agítase el recipiente hasta que toda la sal se encuentra en solución. Esto debiera dar una concentración de ión fluoruro de $1.5 \text{ mg}/200 \text{ ml} = 7.5 \text{ mg/L} = 0.40 \text{ nmol/L} = 7.5 \text{ ppm}$. Por lo menos debieran usarse dos concentraciones de la solución patrón (es decir, 1 y 10 ppm). Agréguese 1.0 ml de TISAB (ó 10 ml) a 1.0 ml (ó 10 ml) de patrón y la muestra. Suméjase las puntas de los electrodos de fluoruro y de referencia en la solución y regístrese la lectura en milivoltios cuando se ha estabilizado. La concentración de ion fluoruro de la sal se calcula aplicando la siguiente formula:

Calculo:

$$\text{ppm F} = \frac{\text{LECTURA}}{\text{W(gr)}} * 200 \quad (\text{XXXI})$$

NOTA: La calibración se lleva a cabo con estándares de 1.0 y 10.0 ppm (ó 10 y 100 ppm) de flúor, debiendo recalibrarse después de cada 20 determinaciones.

Ejemplo de calculo.- Se pesa 5.0265 gr de muestra de sal de mesa, se procede de acuerdo al método de análisis, la lectura del equipo Orion-940 es 6.8, reemplazando estos valores en la ecuación (XXXI) se tiene:

$$\text{ppm F} = \frac{5.1}{5.0265} * 200$$

Contenido de ion flúor en la sal es = 203 ppm

- **Manejo del equipo Orión – 940** .- El manejo del equipo se resume en la tabla II.2-14.

Cuadro N° II.2-14: Manejo del Equipo Orion – 940

PANTALLA	ACCION
1.-Operador Menú ?	Presionar si para ingresar al operador Menú.
2.- Calibrate 2:F :?	Presionar Yes.
3.- Calibrate by Direct Measurement ?	Presionar yes para medición directa.
4.-Enter Numero of Standard (1 – 5)	Presione El N° 2 (1 y 10 ppm).
5.- Corrección de Blanco ?	Presionar no (cuando se usa agua desmineralizada).
6.-2:F Electrodo Placed in standard 1 ?	Colocar el electrodo en el standard N° 1 y presionar yes.
7.- STD 1=1.85 Not Ready	La respuesta del electrodo es inestable, esperar para una lectura estable hasta que aparezca Ready.
8.-STD 1=1.25 Cal as 1.00 ?	Presionar yes si el valor CAL es correcto con El valor STD. Usar las teclas numéricas para cambiar El valor real si esta es incorrecto, luego presionar yes.

PANTALLA	ACCION
<p>9.a- Si el elegido un sólo Std. SLOPE=59.2mV/Dec es correcto.</p>	<p>Si solamente es usado un STD, para calibrar ir al paso 9.</p> <p>Si más de un STD es usado para la calibración repita Los pasos 7 – 9.</p> <p>Presionar yes si la pendiente es correcto.</p> <p>Usar Las tecla numéricas para cambiar la pendiente si esta es incorrecto. Luego presionar yes.</p> <p>Si la pendiente actual es desconocido, ingresar +59.2mV/DEC o evaluar dos puntos de calibración o chequear la pendiente.</p>
<p>9.b.-Si 2 o mas STD fueron elegidos.</p>	<p>Anotar la pendiente del electrodo, luego presionar yes para empezar a medir.</p>
<p>10.-Medición 2:F ? 08:03 17/02/99</p>	<p>Colocar Los electrodos en la muestra y presionar yes.</p> <p>Esperar hasta que la lectura sea estable y aparezca en la pantalla la palabra Ready.</p> <p>Muchas muestras pueden ser analizadas.</p>

- **Factores que se deben tener en cuenta para la determinación del ión flúor .-** Los principales cuidados que se deben tener al analizar el ion flúor de una muestra son cuatro : Equipo, materia prima, marcha analítica y medio ambiente, y estas se resumen en el cuadro N° II.2-15

Cuadro N° II.2-15

Equipos

Balanza adecuado	Contar con balanza de 0.001 gr de exactitud. Libre de interferencias por vibraciones o inestabilidad en corriente.
Electrodo especifico optimo	Asegurarse de la correcta calibración de la pendiente del electrodo. Rango 54 - 60 mV/decade, a Temperatura de 25°C.
Electrodo de referencia	Asegurarse de que el nivel de relleno tenga el nivel adecuado
Equipo Orion 940	Realizar la calibración de la pendiente del equipo cada 1 lecturas. Rango +/- 59.2 mV/dec
Estabilizador corriente	De no poseer una alimentación estable de corriente es necesario utilizar un estabilizador para evitar inestabilidad en la lectura.

Materia prima

Solución TISAB II adecuado.	El buffer debe tener pH (5-5.5) y debe ser preparada preferentemente con reactivo Q.P.
Aguas para análisis adecuados.	El agua debe tener pH (6-7) y debe ser preferentemente agua destilada o desmineralizada.
Estándares Adecuados.	Los estándares para calibración de curva del electrodo como para calibración de pendiente del equipo, deben ser recientemente verificadas su buen estado y usar los estándares de concentración adecuada a la concentración de la solución problema.
Materiales Adecuados.	Todos los materiales utilizado deben ser de plástico para evitar que el F^- reaccione con la Sílice del vidrio.

Marcha analítica

Muestreo Representativo	Tomar una muestra que represente a todo el lote recibido
Pesada Representativa	La concentración de la muestra en la solución debe ser \pm 2.5% en peso (\pm 5 gr. 200 ml).
Disolución total de la muestra	Agitación intensa aprox. 3 - 5 min. máxima precisión en aforo.
Adición del TISAB II de Ph (5 - 5.5)	Máxima precisión en toma de alicuota. Toma de alicuotas representativa de igual volumen de TISAB II y muestra problema (10:10ml).
Homogenización muestra + TISAB II	Homogenizar hasta lectura estable (preferentemente con agitador magnético).
Lectura Electrodo Especifico	Lavado y secado cuidadoso del electrodo antes de cada lectura

Medio ambiente

Temperatura del medio ambiente	El ambiente donde se realiza el análisis no debe estar en extremo frío ni caliente (20°C - 30°C) ya que varían todas las condiciones analíticas.
Ambiente adecuado	El ambiente debe ser limpio y ordenado, exento en lo posible de polvos o impurezas.

- **Equipos de seguridad, Manipuleo**

Para la manipulación de sales de flúor, se debe tener cuidado, y esta se debe hacer con los equipos de seguridad (Guantes, respiradores, caretas, etc), para evitar el contacto directo o por inhalación.

Mencionaremos algunos efectos y cuidados que debemos tener al manipular esta sal:

Efectos de inhalación ingestión y contacto con la piel y ojos.- Absorción en la sangre de iones fluoruro por algún lugar, puede causar intoxicación gradual
Contacto prolongado con la piel o inhalación de polvo puede causar irritación.

Limite permisible de iones fluoruro en el medio ambiente es de acuerdo a:

OSHA PEL : TWA 2.5 mg(F)/m³

OES : TWA 2.5 mg(F)/m³

Emergencia y primeros auxilios:

Piel .- Lavar con abundante agua, si la salud se empeora u otro signo o síntoma se desarrolla, se debe solicitar la intervención de un medico.

Ojos.- Inmediatamente lavar con agua al menos 10 minutos, se debe seguir el consejo de un medico

Inhalación.- Remover del lugar contaminado, mantener caliente y quieto, seguir las instrucciones del medico,

Ingestión.- Beber bastante agua, no inducir a vomito, seguir las instrucciones del medico.

II.2.H. Costo de análisis de Fluor por el método Electrodo específico, se detalla en el cuadro N° II.2-16

Cuadro N° II.2-16 : Costo de Análisis de Fluor por el método de electrodo específico

Nombre de Reactivo	Concentr.	Volumen Empleado/análisis	Costo de 1 lt De solución Valorada	Costo por Análisis	Costo Total Por analisis
		MI	\$	\$	\$
TISAB	57 gr/Lt	10.0	6.950	0.06950	
STANDARD	1 ppm	10.0	72.000	0.72000	
STANDARD	10 ppm	10.0	72.000	0.72000	
STANDARD	100 ppm	10.0	72.000	0.72000	
MATERIAL DE VIDRIO				0.06000	
AGUA DESMIN		300.00	0.00034	0.14	
EQUIPOS -ORION - ELECTRODOS				1.50000	3.93

II.2.1. Conclusiones de la actividad

Respecto a la Planta de refinería de sal se puede concluir lo siguiente

- Laboratorio realiza un estricto control de la materia prima (sal), desde la obtención de esta en las salinas de Huacho hasta la obtención del producto final en la Refinería de Sal.
- En esta planta no se lleva a cabo ninguna reacción química, todo los procesos son físicos, desde el lavado de la sal hasta el envasado de la misma.
- Para la producción de sal de consumo humano se efectúa una purificación física de los contaminantes y de microorganismos, mediante el secado a 180 °C
- El método de arrastre por vapor para la determinación del ion fluoruro, es un método antiguo, muy tedioso y demora aproximadamente 6-8 horas en analizar, por lo que actualmente se ha dejado de usar.
- El nuevo método de determinación del ion fluoruro por electrodo específico – calibración directa, es la mas adecuada, por ser el método análisis más rápido, más confiable y económico, se puede determinar en batería. Actualmente es empleado a nivel mundial y se encuentra normado en la Norma Técnica Peruana , Norma ICONTEC, etc.

- Cuando se tiene muestras con pequeñas concentraciones de ion fluoruro, menores de 0.4 ppm de ion F, es preferible determinar la técnica de adición conocida.
- Con este método, se puede analizar el ion flúor en muestras tales como, sales de consumo humano, fosfatos, fertilizantes, salmuera, alimento balanceado, agua, orina etc.
- Con el método de electrodo específico, también se puede determinar otros cationes o aniones, tales como O_2 , redox, KF, Cl^- , Br^- , I^- , NH_3 , Cl_2 , NO_x , CO_2 , NO_3^- , CN^- , S^{2-} , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , ClO_4^- , BF_4^- , SCN^- , X^+ , X^- , X^{2+} y X^{2-} . Para ello es necesario tener un electrodo específico con su electrodo de referencia y su solución amortiguadora para cada ion a ser analizado.

III. RESUMEN

Nuestra labor profesional en la Planta QUIMICA DEL PACIFICO S.A. durante el periodo señalado, ha constituido en una etapa de aprendizaje de los principios de la Ingeniería Química y aporte dentro del campo de la industria Alcalis.

El aseguramiento de la calidad es fundamental en toda industria para garantizar que sus productos obtenidos sean de buena calidad, que cumpla con las especificaciones establecidas por las Normas técnicas Nacionales o Internacionales y para que el cliente o consumidor este conforme con el producto recibido. Toda las áreas son responsables de la calidad de una u otra manera y estas deben trabajar coordinadamente. La función de Departamento de Control de Calidad es importante porque es aquí donde se verifica la calidad de la materia prima, insumos que van a ser empleados en el proceso, si estos no cumple con al especificación requerida se rechazara el lote, de igual forma se procede con los productos procesados en la planta.

Para cumplir con estos objetivos, es importante conocer y aplicar los principios de la ingeniería química, Los principios estadísticos, los principios de la química inorgánica e orgánica que se detallan en cada uno de las actividades desarrolladas.

Para el control de calidad de la Planta Cloro Soda y Refinería de Sal, el analista cuenta con toda la información necesaria para que efectúe los controles respectivos y elabore los reportes de calidad e informes técnicos.

De acuerdo al avance tecnológico, las técnicas de análisis se van renovando continuamente y reemplazando a las técnicas antiguas, debidos a que estos son menos confiables, menos rápidos, menos económicas, como ha ocurrido con la técnica en la determinación del ion flúor, todo los métodos de análisis antes mencionados (colorimétricas, espectrofotométricas, electrométricas, cromatografía de iones, de activación de neutrones, gravimetricos, volumétricos, etc.), no se usan actualmente por ser técnicas mas complicados ó por emplear mayor

tiempo, en cambio con la técnica del electrodo específico, todos estos inconvenientes se han superado.

Los controles estadísticos, también es una herramienta útil en el control de calidad, porque la calidad medida en el producto fabricado está siempre sujeta a un cierto grado de variación al azar. Cualquier esquema de producción e inspección lleva implícito algún "sistema estable de causas debidas al azar". La variación de este patrón fijo es inevitable. Las razones por las que esa variación rebasa los límites de dicho patrón deben descubrirse y corregirse.

La experiencia ganada en la planta cloro soda, ha servido para profundizar nuestros conocimientos y observarlos en forma práctica los fenómenos de la termodinámica, electroquímica, corrosión, etc.

De igual forma en la planta de refinación de Sal, en la cual se ha observado las operaciones físicas de la ingeniería, tales como secado, molienda, tamizado, hidrocicloneado, etc

IV. BIBLIOGRAFIA

1. Alexeliev, V.N., análisis Cuantitativo V.N. traducción al español, Editorial Mir. 1978.
2. Austin George T., manual de Procesos Químicos en la Industria, , 5ta edición, primera edición en español, McGraw-Hill.
3. Gaertner, Victor, electroquímica, - Editorial Marín Barcelona-España, Tomo-II.
4. Mantell C.. Ingeniería Electroquímica, L.. Barcelona: Rebeta 1962.
5. Ministerio de Salud - Regional Grau, III Seminario Taller Macro - "Sal fluorurada en la prevención masiva de la caries dental" del 21 al 23 de Junio de 1995
6. Modern Chemical Processes tomo IV, New York, Reinhold publishing corporation-1960.
7. Modern Chemical Processes tomo III, New York, Reinhold publishing corporation-1954.Chlorine and Caustic.
8. Orion Research Incorporated Laboratory Products group , Manual de Instrucción "Model 94-09,96-09, Fluoride/combinacion fluoride electrodes-ORION". 1991
9. Regner Albert, Electrochemical Processes in Chemical Industries. Artia:Prague- Constable & Co LTDA, 1957
10. Sconce J.S., Notes of Discussion of Salt Formation, Producción and treatment, N Chlorine its Manufacture, Properties and Use,. Reinhold Publishing Corporation, New York.ov.2, 1979,R.C.Sutter
11. Shreve R. Norris Chemical Process Industries,
12. Vian A. Ortuño Química Industrial, , Editorial Alhambra S.A., Madrid España, 1976

V. APENDICES



QUIMPAC S.A.

PLANTA :
AV. NESTOR GAMBETA 8585 - CALLAO
TELEFONOS : 577-0700 - 5770211

DIRECCION POSTAL :
APARTADO 3741 - LIMA
FAX 577-0273

CERTIFICADO DE TRABAJO

Hacemos constancia que el Señor JOSE JAVIER ARAUZO TINOCO, de nacionalidad peruana, identificado con L.E N°: 10368181, viene prestando sus servicios profesionales en la empresa QUIMPAC S.A. desde mayo de 1991 a la fecha, habiendose desempeñado cronologicamente en los siguientes cargos:

Analista de Control de materia prima, Control de proceso y Producto terminado
(Mayo de 1991 a Diciembre de 1992)

Supervisión de la Planta Cloruro férrico en solución (40%) y cloruro férrico hexahidrato (60%).
(Enero de 1993 a Setiembre de 1993).

Supervisión y evaluación del sistema fluoración - Yodación en la sal de consumo humano y control de proceso - Planta Refinería de Sal.
(Octubre de 1993 a Agosto de 1994)

Supervisión y evaluación de preparación de solución de Hipoclorito de Sodio al 10 %.
(Setiembre de 1994 a Diciembre de 1994)

Supervisión y evaluación de la planta de Soda Sólida en escamas y Bloques.
(Enero de 1995 a Junio de 1995)

Asistente del departamento de Control de Calidad
(Junio de 1995 hasta la actualidad)

Callao 16 de Junio de 1998

QUIMPAC S.

ING. ROBERTO TERUYA
Director de Operaciones

APENDICE B-1

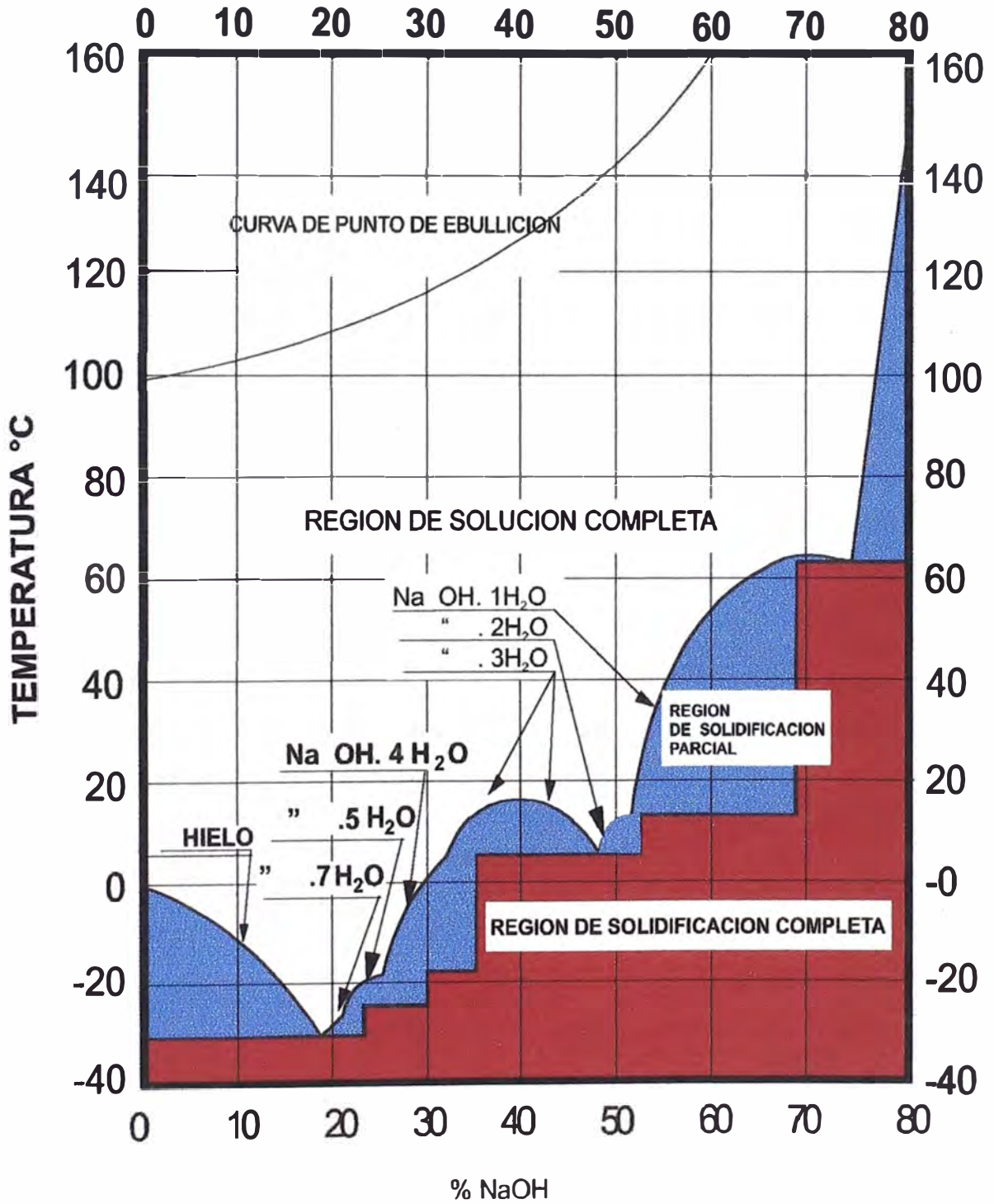
	Celdas de Mercurio	Celdas de Diafragma	Celdas de membrana
PH	3 a 5.5	2.5 a – 11.5	2 a 12
NaCl Aliment.	290 a 300 gpl	285 gpl min	310 gpl tipico
NaCl Agotado	Mayor de 265 gpl	NA	265 gpl tipico
Na ₂ SO ₄	20 gpl max.	5 gpl max.	Menor 2 gpl
Dureza total (Ca + Mg)	31 ppm max	5 ppm max.	30 ppb tipico
Mg	1 ppm	1ppm max	10 ppb
Fe	0.1 ppm max	0.5 ppm Max	Menor de 0.2 ppm

APENDICE B-2

Magnafloc N° 611: Es un Floculante anionico que trabaja a pH alcalinos y no contiene elementos pesados como Cr, Al, V, Pb, etc., los constituyentes Químicos de este floculante es de exclusividad del fabricante "Allied Coloids Ltd".

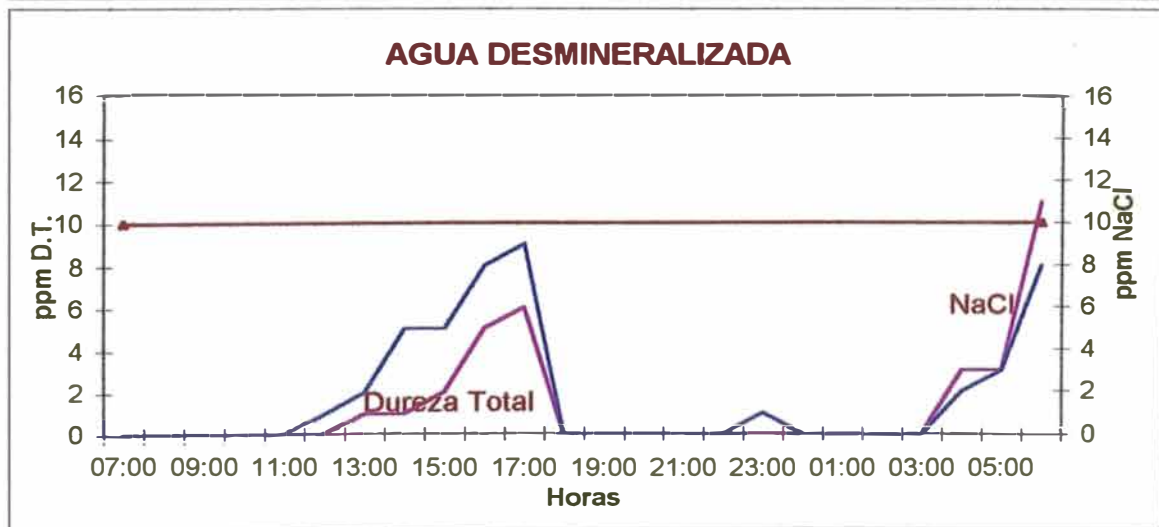
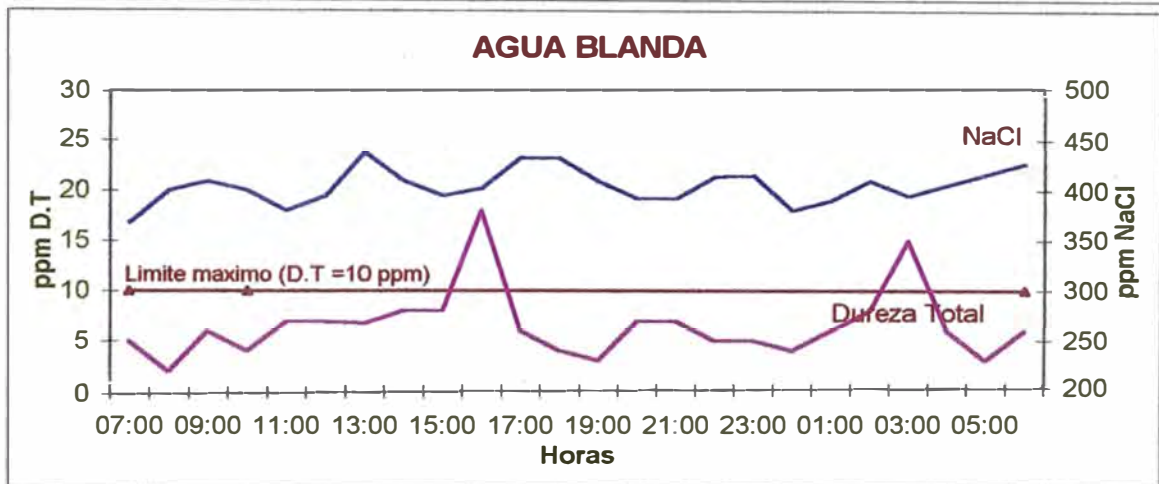
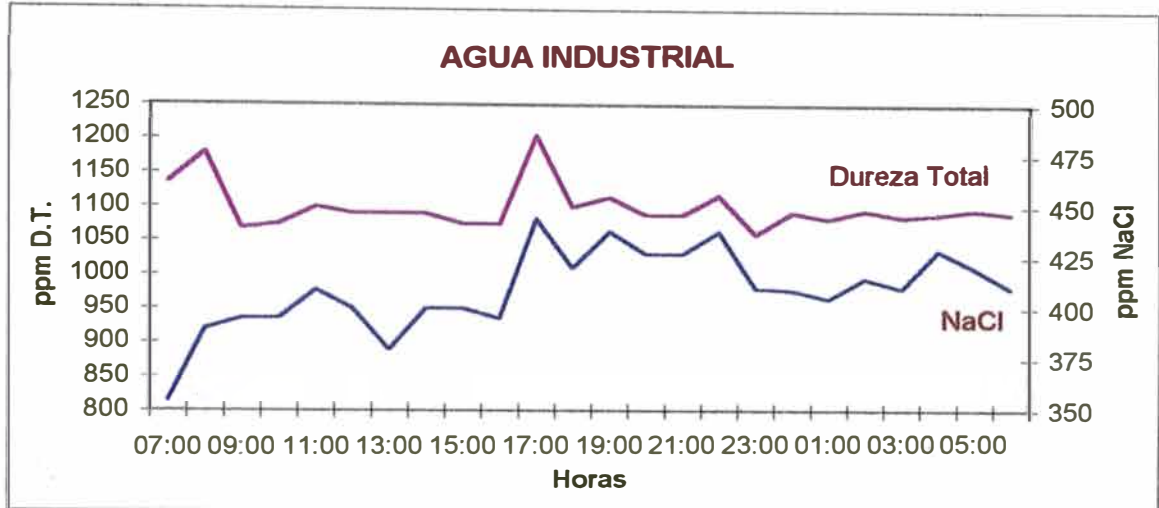
APENDICE B-3

CURVA DE PUNTO DE EBULLICION Y SOLUBILIDAD



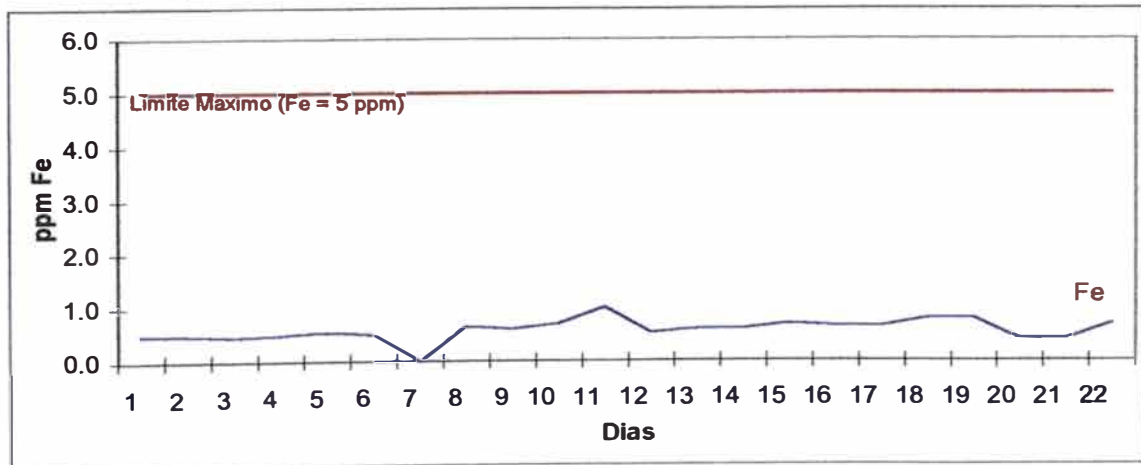
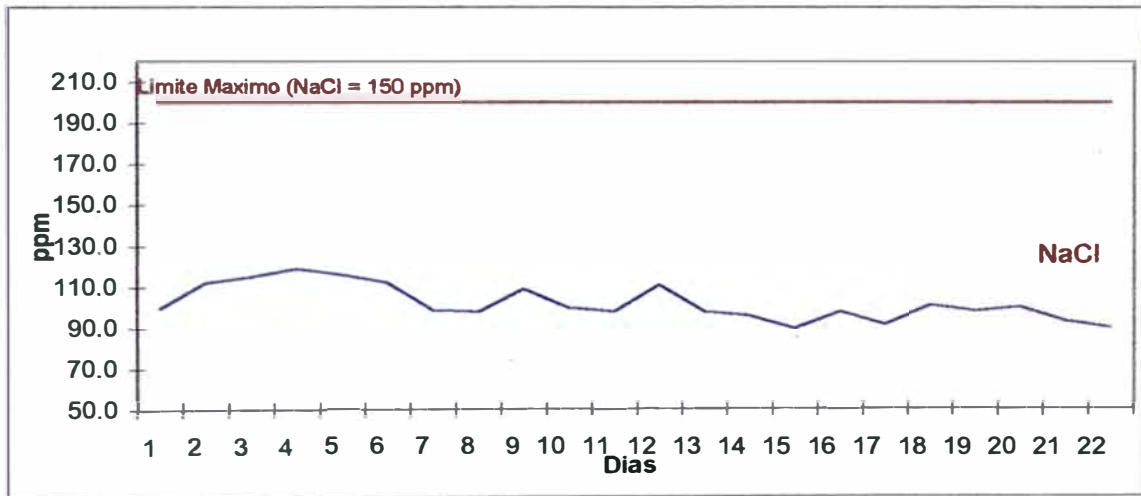
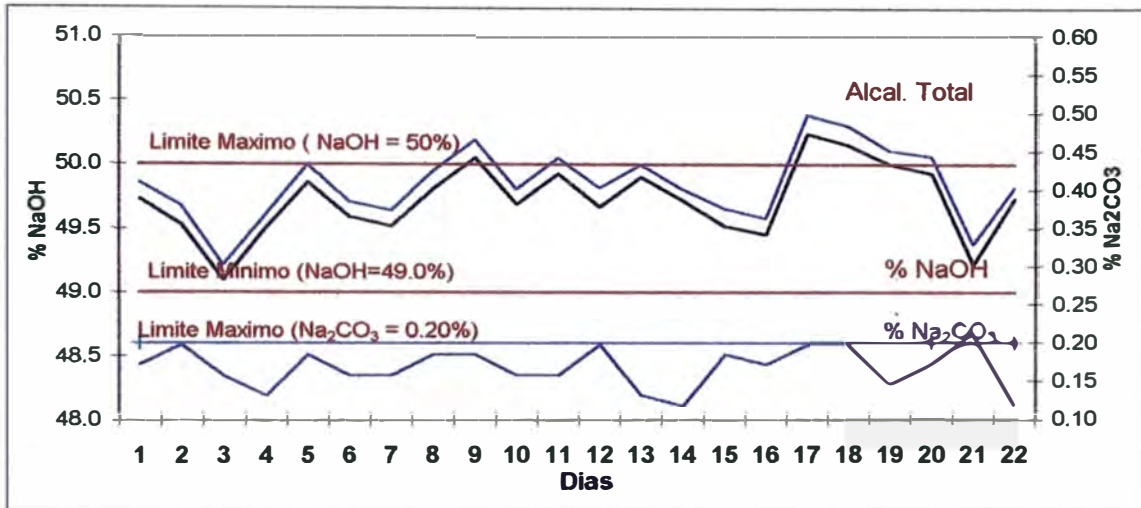
APENDICE B-4

Control estadístico del contenido de Dureza Total y Cloruro de sodio en agua blanda y desmineralizada



APENDICE B-5

Control estadístico de soda caustica en solución al 50 %



APENDICE C
Método de análisis de soda cáustica
Norma Técnica Peruana N° 311.330

1.- Materiales y reactivos:

- Balanza analítica de 0.1 mg. de aproximación
- Erlenmeyer de 250 ml
- Agua desmineralizada
- H₂SO₄ 0.5 N
- H₂SO₄ 0.05 N
- AgNO₃ 0.05 N
- H₂SO₄ 1:4
- Fenolftalena 1%
- Anaranjado de metilo 0.1 %
- K₂CrO₄ 10%

2.- Preparación de reactivos

- Acido sulfúrico 0.5 N

En una fiola de 1 lt. tomar 500 ml de agua desmineralizada luego 14.7 ml de H₂SO₄ 34N y enrasar con agua desmineralizada .

Estandarizar la solución con carbonato de sodio anhidro p.a. y **seco**.
(F_{H₂SO₄ 0.5 N})

- Acido sulfúrico 0.05 N

En una fiola de 1 lt. tomar 100 ml de H₂SO₄ 0.5 N luego enrasar con agua desmineralizada.

Estandarizar la solución con carbonato de sodio anhidro p.a. y **seco**. (F_{H₂SO₄ 0.05 N})

- Nitrato de plata 0.1 N

Pesar 16.3875 gr de AgNO₃ se disuelve con agua desmineralizada y se enrasa en una fiola de 1 lt.

Valorizar la solución con cloruro de sodio p.a. seco ($F_{\text{AgNO}_3} 0.1 \text{ N}$)

- Fenolftaleína 1%

Pesar 0.5 gr. de fenolftaleína en 500 ml de alcohol industrial

- Anaranjado de metilo 1%

Pesar 0.5 gr. del indicador y disolver en 500 ml de con agua desmineralizada.

- Cromato de potasio 10%

Pesar 50 gr del indicador y disolver en 500 ml con agua desmineralizada.

3.- Método de análisis

3.1- Alcalinidad total, Hidróxido de sodio, carbonato de sodio y oxido de sodio

- Pesar y transferir 12 gr de muestra de hidróxido de sodio sólido o en solución en un recipiente previamente pesado.
- Transferir la muestra pesada a un frasco volumétrico de 1000 ml que contienen aproximadamente 300 ml de agua desmineralizada fría y libre de CO_2 . Enjuagar el recipiente que contiene la muestra para evitar pérdida de la misma. Después que el hidróxido de sodio se ha disuelto, enfriar hasta la temperatura ambiente el contenido del frasco haciendo circular agua externamente. Se procede a completar con agua desmineralizada libre de CO_2 hasta marca de 1000 ml y se mezcla completamente.
- Tomar una alícuota de 100 ml del frasco volumétrico y colocar en un erlenmeyer, se adiciona gotas de fenolftaleína y titular con ácido sulfúrico 0.5 N, se anota la lectura de la bureta (G_1).
- Sobre la misma muestra agregar gotas de anaranjado de metilo (color amarillo); titular con H_2SO_4 0.05 N hasta viraje a anaranjado. Anotar gasto G_2 .

$$A = G1 * 0.5 * F_{H_2SO_4 \ 0.5 \ N} \quad (XXXII)$$

$$B = G2 * 0.05 * F_{H_2SO_4 \ 0.05 \ N} \quad (XXXIII)$$

W = Peso de muestra

$$\% \text{ Alc. Total} = \frac{(A + B) * 0.4 * 100}{W} \quad (XXXIV)$$

$$\% \text{ NaOH} = \frac{(A - B) * 0.4 * 100}{W} \quad (XXXV)$$

$$\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{B * 1.06 * 100}{W} \quad (XXXVI)$$

$$\% \text{ Na}_2\text{O} = \frac{(A + B) * 0.031 * 100}{W} \quad (XXXVII)$$

3.2-Cloruro de sodio

1.- Método Mohr

- Pesar 15 a 20 g. de soda cáustica y colocar la muestra en un erlenmeyer conteniendo aprox. 50 ml de agua desmineralizada
- Añadir 1 gota de anaranjado de metilo y neutralizar la solución con H_2SO_4 1:4 hasta el viraje del indicador (pH 3.5 - 4.5), luego enfriar la muestra a chorro de agua.
- Una vez fría la muestra, añadir una pizca de $CaCO_3$ en polvo y agitar fuertemente hasta viraje del indicador a amarillo

- Adicionar 6 - 10 gotas del indicador K_2CrO_4 y titular con $AgNO_3$ 0.05 N hasta viraje por formación de precipitado pardo rojizo. Anotar gasto G_3 .

Calculo:

$$\%NaCl = \frac{G_3 * 0.292217 * F_{AgNO_3\ 0.05\ N}}{W} \quad (XXXVIII)$$

Donde:

W = peso de muestra

APENDICE D-1

Método de análisis de sal de consumo humano

Norma Técnica Peruana N° 211.015

1.- Materiales y reactivos

- Balanza analítica con 0.1 mg de aproximación
- Tamices de 1", 3/4", 5/8", 1/2", 3/8", 1/4", M4, M8, M10, M16, M20M, M30, M45, M60, M80, M100, M170, M200, M325. DE 8 " de diámetro
- Mufla
- Estufa de 10 - 200 °C (ó analizador de humedad infrarrojo)
- Vaso de 250 ml
- Fiola de 500 ml
- Fiola de 100 ml
- Erlenmeyer de 250 ml
- Pipeta de 50, 20 y 2 ml
- Embudos de vidrio pyrex de 60 °
- Papel Whatman No 40 y 42
- Crisoles de porcelana
- Agua desmineralizada
- EDTA 0.01M
- AgNO₃ 0.1N
- BaCl₂ 10%
- Cal-Quim
- Negro de Eriocromo T
- 2, 7 - Diclorofluoresceína 0.01 %
- Buffer Morton
- KCN 5%

2. - Preparación de reactivos

- EDTA 0.01M

Pesar 3.7224 gr. de titriplex III y diluir hasta 1 lt. con agua desmineralizada en una fiola. Estandarizar la solución con CaCO_3 p.a. ó Zn q.p. (seco)

- AgNO_3 0.1 N

Pesar 17 gr. de AgNO_3 y diluir con agua desmineralizada hasta 1 lt. en una fiola. Si existe presencia de turbidez (presencia de cloruros), filtrar la solución y conservar en un frasco oscuro o ámbar. Estandarizar la solución con NaCl q.p. (seco)

- Cloruro de bario 10 %

Pesar 117.2 de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y diluir con agua desmineralizada hasta 1 lt.

- Acido calconcarboxilico Cal-Quim

Pesar 49.2 gr. de cloruro de sodio, 0.25 gr. de anaranjado de metilo y 0.5 gr. de ácido calconcarbolixilo, mezclar y homogeneizar en un mortero.

- Negro de eriocromo T

Pesar 0.5 gr. de negro de eriocromo T. más 17 gr. de Bórax (ó 3.5 del indicador más 37.5 gr. NaCl), mezclar y homogeneizar en un mortero.

- 2,7-Diclorofluorosceina 0.01 %

Pesar 0.5 gr. de indicador y disolver en 350 ml alcohol industrial y 150 ml de agua desmineralizada.

- Buffer morton

Pesar 67.4 gr. de NH_4Cl , disolver en 570 ml de amoniaco, la solución diluir hasta 1 lt. en una fiola.

- KCN 5 %

Pesar 50 gr. de KCN y disolver con agua desmineralizada hasta 1 lt. en una fiola.

- Soda cáustica 1 N

Pesar aproximadamente 40 gr. de soda cáustica pura y diluir hasta 1000 ml, dejar reposar por 1 hr.

3. - Método de análisis

3.1- Humedad

3.1.1- Método de la Estufa

- Pesar aprox. 3 g (W_1) de Sal en un pesafiltro de 30 cm³ de capacidad limpio y seco, previamente tarado (W_1)
- Secar en una estufa a 110 °C durante 24 horas.
- Luego poner en el desecador y pesar a peso constante W_2

Calculo:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{W_1 - W_2}{W} * 100 \quad (\text{XXXIX})$$

3.1.2- Método alternativo (Secador infrarrojo METTLER LJ-16)

- Pesar 10 g. de muestra en el platillo de aluminio y secar durante 10 minutos a 160°C
- Leer la humedad directamente del equipo.

3.2- Preparación de solución

- Pesar 50 g. (W_0) de sal en un vaso de 600 ml y disolver con agua demineralizada hirviendo.
- Filtrar a través de un crisol de vidrio poroso, limpio, seco y previamente tarado lo su equivalente en papel filtro Whatman N° 40. Recibir el filtrado en fiola de 1000 ml.
- Lavar hasta ausencia de cloruros, enfriar y enrasar con agua demineralizada.

3.3- Insoluble

- El papel filtro whatman N° 40 (del paso 3.2) colocar en un crisol limpio seco y tarado (P1).
- Calcinar a 700° C en una mufla durante una hora, luego colocar el crisol en la estufa durante 10 min. , y enfriar en el desecador.
- Luego pesar el crisol (P2)

Calculo

$$\% \text{ Insolubles} = \frac{(P2 - P1)}{W_o} * 100 - \% \text{Antiapelmazante} \quad (\text{XL})$$

3.4- Determinación de calcio

- Pipetear 20 ml de la solución preparada en un erlenmeyer de 250 ml, agregar 50 ml de agua desmineralizada.
- Luego agregar 4 ml de NaOH 1N, 2 ml KCN 5% y una pizca de Calquim (Color grosella)
- Titular con Versene 0.01 M (hasta color Verde)

Calculo:

$$\% \text{ Ca}^{2+} = \frac{V_{\text{Ca}^{2+}} * 2.002 * f_{\text{Versene 0.01M}}}{W_o} \quad (\text{XLI})$$

$V_{\text{Ca}^{2+}}$ = Gasto de versene

$f_{\text{Versene 0.01M}}$ = Factor de solución

3.5- Determinación de magnesio

- Muestra: 20 ml de la solución preparada en erlenmeyer de 250 ml.
- Mas 2 ml de Buffer Morton + 2 ml KCN 5% + gr. de Negro de eriocromo (Color grosella)

- Titular con Versene 0.01 M (Color azul)

Calculo:

$$\text{Mg } 2+ = \frac{(\text{Vt} - \text{Vca}^{2+}) * 1.215 * f}{\text{Wo}} \quad (\text{XLII})$$

3.6- Determinación de Cloruros

- Alicuota: 2 ml de la solución preparada en erlenmeyer de 250 ml. + indicador 2,7-diclorofluoresceina (Color amarillo) ó indicador K_2CrO_4 (color amarillo)
- Titular con AgNO_3 0.1 N Viraje con 2,7-diclorofluoresceina a color rosado ó con K_2CrO_4 a color rojizo. Apuntar G_1

Calculo:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{G_1 * 177.265 * f_{\text{K}_2\text{CrO}_4}}{\text{Wo}} \quad (\text{XLIII})$$

$f_{\text{K}_2\text{CrO}_4}$ = Factor de la solución

3.7- Determinación de sulfatos

3.7.1 Método Gravimetrico

- Alicuota: 50 ml de la solución preparada (en vaso de ppdo. de 300 ml)
- Anaranjado de metilo (indicador) + HCl 1N (amarillo - rojo)
- Calentar a 60 - 70 ° C
- Luego agregar 10 ml de BaCl_2 10%, gota a gota
- Digestar por más de 4 - 6 hora.
- Filtrar usando papel filtro Whatman N° 42

- Lavar hasta ausencia de cloruros
- Secar a 110°C y calcinar a 800 ° C en crisol previamente tarado (P1), durante 2 hr
- Pesar el crisol + cenizas (P2)

Calculo:

$$\%SO_4^{2-} = \frac{(P2 - P1) * 82308}{W} \quad (XLVI)$$

4.- Balance de Masa de la sal

1.- Balance I

$$\begin{aligned} \% CaSO_4 &= \% Ca^{2+} * 3.396674 &= A & (XLV) \\ &A * 0.7056 &= B & \\ &\% SO_4^{2-} - B &= C & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% MgSO_4 &= C * 1.253090 &= D & (XLVI) \\ &D * 0.20192 &= E & \\ &\% Mg^{2+} - E &= F & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% MgCl_2 &= F * 3.91734 &= G & (XLVII) \\ &G * 0.74467 &= H & \\ &\% Cl^- - H &= I & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% NaCl &= I * 1.64846 &= J & (XLVIII) \\ \% Na^+ &= J * 0.39337 & & \end{aligned}$$

2.- Balance II

$$\begin{aligned} \% \text{CaSO}_4 &= \% \text{SO}_4^{2-} * 1.4172 &= A & \text{(XLIX)} \\ & \% \text{Ca}^{2+} * 3.39675 &= B & \end{aligned}$$

$$\% \text{CaCl}_2 = (\text{B}-\text{A}) * 0.8152 = \text{C} \quad (\text{L})$$

$$\begin{aligned} \% \text{MgCl}_2 &= \% \text{Mg}^{2+} * 3.9159 &= \text{D} & \text{(LI)} \\ & (\text{C} * 0.6389) + (\text{D} * 0.7447) &= \text{F} & \\ & \% \text{Cl} - \text{F} &= \text{G} & \end{aligned}$$

$$\% \text{ClNa} = \text{G} * 1.6484 = \text{H} \quad (\text{LII})$$

$$\% \text{Na}^+ = \text{H} * 0.3934 = \text{Y}$$

APENDICE D-2

Determinación de Yodo en sal Domestica

Norma técnica peruana N° 209.237

1.- Método volumétrico (Yodométrico)

1.1- Cuando el aditivo es usado es el Yodato de Potasio KIO_3

1.- Equipos y materiales

- Bureta automática de 10 ml con graduación de 0.02 ml
- Balanza Analítica con 1 mg de aproximación
- Erlenmeyer de 250 ml
- Solución Factorizada de Na_2SO_3 de 0.01 N
- Almidón 0.25 %
- Solución de HCl 1:1
- Solución de KI 5 %
- Acido Fosfórico (H_3PO_4) QP
- Acido Salicílico
- Agua de Bromo Saturado

2.- Preparación de reactivos

- Tiosulfato de Sodio

Pesar 25 gr. de $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ y disolver con agua destilada

Agregar 0.5 de cloroformo/lit de solución ó 0.2 gr. de Na_2CO_3 /lt. o 10 mg. de I_2H g/lit (como estabilizante).

Enrasar a 1 lit.

Luego factorizar con KIO_3 para análisis (previamente seco)

- Acido Clorhídrico 1:1

Tomar un volumen de HCl al 33% y mezclar con un volumen igual de agua destilada.

- Yoduro de potasio KI al 5 %

Pesar 5 gr. de KI y disolver en un lt de agua destilada.

- Almidón al 0.25 %.

Pesar 2.5 gr. de almidón y disolver con 100 ml de agua destilada a temperatura ambiente.

Completar a 1 lt. con agua destilada.

Luego calentar (hasta 70 °C)

Mantener la temperatura hasta que desaparezca la turbidez.

Agregar pizca de Acido Salisilico.

Enfriar durante 1 hr al ambiente

- Agua de bromo saturado

Tomar 1 ml de bromo liquido con 100 ml de agua, la solución se mantiene durante una semana

3.- Procedimiento

- Pesar 10 gr. de sal, disolver con agua en erlenmeyer.

- Añadir 20 ml de KI al 5 % + 5 ml HCl 1 N.

- Titular con Na₂SO₃ 0.01 N hasta amarillo opaco, adicionar gotas de almidón, seguir titulando hasta incoloro. G1

Calculo:

$$\% \text{ KIO}_3 = \frac{G1 * F1 * 0.03557}{W \text{ (muestra)}}$$

$$\% \text{ I} = \% \text{ KIO}_3 * 0.5930 \quad (\text{LIII})$$

1.2- Cuando el aditivo es yoduro de Potasio KI

1.- Procedimiento

- Pesar 10 g. de sal, adicionar agua y gotas de anaranjado de metilo.
- Neutralizar la solución con H_3PO_4 QP al 85 % , y añadir 1 ml de exceso de ácido.
- Agregar 25 ml de agua de bromo saturado, hervir hasta decoloración, luego hervir 5 minutos
- Más 50 mg de cristales de Acido salicilico.
- Más 1 ml de H_3PO_4 85 %
- Agregar 10 ml de KI al 5 %.
- Titular con Na_2SO_3 0.01 N hasta amarillo pálido , luego agregar almidón , seguir titulando hasta incoloro. G1

$$\% \text{ KI} = \frac{G1 * F * 0.02767}{W \text{ muestra}}$$

$$\% \text{ I} = \% \text{ KI} * 0.7645 \quad (\text{LIV})$$

APENDICE D-3

Determinación de Fierro (Fe) En materia prima y producto terminado por el método Espectrofotómetro .

1.- Materiales y reactivos

- $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- HNO_3 cc
- HCl cc
- HCl 1:1 ó 6 N
- H_2O_2 solución al 6 %
- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ solución saturada
- KSCN solución al 30 %

2.- Preparación de reactivos

- **HCl 1:1**
Diluir HCl QP en agua desmineralizada a volúmenes iguales.
- **H_2O_2 6%**
Diluir 171.5 ml de H_2O_2 35% en una fiola de 1 lt. con agua desmineralizada.
- **KSCN 30%**
Disolver 360 gr. de KSCN en 1 lt. de agua desmineralizada.

3.- Calibración del espectrofotómetro para la determinación de Fierro

3.1- Método de análisis

Solución patrón de Fierro de 10 ppm (10 mg Fe / lt)

- Pesar 0.864 gr. de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Adicionar 10 ml de HCl cc , calentar a disolución. Si no se disuelve agregar 10 ml HCl 1:1 y 10 ml de HCl cc y seguir calentando hasta disolución. Enfriar la solución y llevar a fiola de 1000 ml (solución de 100 ppm de Fe).

- Tomar 100 ml con pipeta volumétrica de la solución preparada y llevar a fiola de 1000 ml. Homogeneizar. Esta es una solución de 10 ppm de Fe.

3.2- Determinación de la curva

- En vasos de 100 ml, tomar alícuotas de 1 a 10 ml de la solución de 10 ppm de Fe. En otro vaso agregar 10 ml de agua desmineralizada para preparar el blanco.
- Agregar a cada vaso : 5 ml de H_2O_2 al 6%
10 ml de HCl 6 N
0.5 ml de Persulfato de Amonio saturado
3 gotas de HNO_3 cc
- Llevar a ebullición en la plancha por unos 10 minutos aproximadamente.
- Enfriar a temperatura ambiente y trasvasar a fiola de 100 ml, lavando el vaso varias veces.
- Agregar 10 ml de KSCN al 30% y agitar. Si la muestra obtiene un color amarillo, desechar la muestra y comenzar nuevamente. Enrasar la fiola con agua desmineralizada y homogeneizar.

3.3- Determinación de la longitud de onda

- Usando la solución con mayor Fe, medir el % de absorbencia variando la longitud de onda. Se elige como longitud de onda de trabajo, la que haya dado el mayor % de absorbencia.
- Con esta longitud de onda, determinar el % de absorbencia para cada alícuota tomada. Previamente el equipo se calibra a 0 % de absorbencia usando el blanco.
- Determinar con estos datos la ecuación de la recta.

3.4- Determinación de Hierro

Al llevar a frascos volumétricos de 100 ml , alícuotas de 1 a 10 ml de solución , tendremos :

- En el primero:

$$1 \text{ ml} \cdot \frac{10 \text{ mg Fe}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{1}{100 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ lt}} = 0.1 \frac{\text{mg}}{\text{lt}} = 0.1 \text{ ppm}$$

- En el segundo habrá 0.2 ppm y así sucesivamente.

4.- Método de análisis

- Muestra tratada en un vaso de 100 ml.
- Agregar: H₂O₂ al 6% hasta cese de burbujeo
10 ml de HCl 6 N
0.5 ml de Persulfato de Amonio saturado
3 gotas de HNO₃ cc
- Llevar a ebullición en la plancha por unos 10 minutos aproximadamente.
- Enfriar a temperatura ambiente y trasvasar a fiola de 100 ml , lavando el vaso varias veces.
- Agregar 10 ml de KSCN 30% y agitar. Si la muestra obtiene un color amarillo, desechar la muestra e iniciar nuevamente.
- Enrasar la fiola con agua desmineralizada y homogeneizar.
- Paralelamente se prepara una muestra en blanco. El blanco es una muestra de 20 ml de agua desmineralizada , la cual sigue toda la marcha analítica.
- Medir la absorbencia de la muestra en el espectrofotómetro previamente calibrado con el blanco a 0% de absorbencia.

Calculo:

- Cuando se parte de un peso determinado:

$$\text{Fe ppm} = (\text{Lectura ppm}) (100) / \text{Peso de Muestra} \quad (\text{LVI})$$

- Cuando se parte de un volumen determinado :

$$\text{Fe ppm} = (\text{Lectura ppm}) (100) / \text{Volumen} \quad (\text{LVII})$$

APENDICE E-1

REPORTE DIARIO

FECHA	
-------	--

SAL DE PILA		AGUAS			TK. DE REACTIVO		COLECTOR DE SODA CAUSTICA					FOSFATO BICALCICO			
					HORA	08:00	HORA	Alc. T. %	NaOH %	Na2CO3 %	NaCl ppm	Fe ppm	18%	20%	
INSOL. %	Cl-Na	REF	IR	B	DC	Na2CO3 gpl	08:00								
Ca++ %			HORA	08:00	00:00	08:00									
Mg+++ %			pH			NaOH res. gpl									
SO4= %			DUREZA			NaOH TK1 gpl		TK	HORA	HCl gpl.	HCl %	Cl2 ppm	Fe ppm	NIVEL cm	% Humedad
NaCl %			NaCl ppm			NaOH TK1 %		1	08:30						% Insol.
HUM. %			umhs/cm			NaOH TK2 gpl		2	08:20						% P
						NaOH TK2 %		3	08:00						% Ca
															% F

SODA CAUSTICA					HIPOCLORITO DE SODIO								ACIDO CLORHIDRICO				
LIQUIDA					SOLIDA	SOLIDA											
1	2	3	4	5	BLOQUES	ESCAMAS	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	
HORA							HORA								HORA		
ALC.T. %							NaOCl								HCl gpl.		
NaOH %							Cl2 gpl								HCl %		
Na2CO3 %							NaOH %								Cl2 ppm		
Na2O %							Na2CO3 %								Fe ppm		
NaCl ppm							Fe ppm								SO4= %		
Fe ppm							T(°C)								Dens. g/cc		
TUR.(NTU)							TUR.(NTU)										
Stock Tm.							Stock Tm.								Stock Tm.		
COND.							COND.								COND.		

OBSERVACIONES:

NAC:	SAL DE PILA CLORO SODA	SRE:	SEN RECIRCULAR
REP:	SAL DE PILA REFINERIA	CR:	CON RECIRCULACION
IR:	AGUA INDUSTRIAL RESERVORIO	R ():	RECIBIENDO
DC:	AGUA DESMINERALIZADA A CELDAS	D ():	DESPACHO
M:	MANTENIMIENTO	P:	PREPARANDO

CLORURO FERRICO						
HORA	Cl3Fe %	Cl2Fe %	HCl %	Insol. %	Dens. g/cc	STOCK TM
48 % TK1	08:00					
40 % TK2	08:00					
40 % TK3	04:20					
60 % TK1	08:00					

