

# Idrossido di sodio

L'idrossido di sodio è un prodotto di grande importanza industriale usato in molte applicazioni pratiche. Viene usato nelle industrie:

- olearie;
- dei saponi;
- della seta artificiale;
- dell'industria tessile;
- dei coloranti;
- della carta.

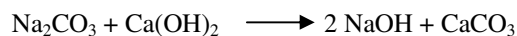
Altre importanti applicazioni sono rappresentate dalla preparazione di importanti intermedi, primo fra tutti il fenolo. L'idrossido di sodio nella fase solida è anche conosciuto con il nome di soda caustica, in quanto provoca ustioni se viene a contatto con la pelle. Commercialmente è venduto sia sotto forma di soluzioni a titolo noto, sia come solido in diverse forme (cilindretti, scaglie, gocce). Nella forma solida è fortemente igroscopico e se umido assorbe il diossido di carbonio dell'aria formando il carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). I metodi per preparare l'idrossido di sodio sono principalmente due:

- causticazione del carbonato sodico;
- elettrolisi di soluzioni concentrate di cloruro di sodio.

La scelta di uno dei due metodi è legata al costo della produzione di carbonato di sodio (noto con il nome di *soda* Solvay) necessario nel primo e alla possibilità di collocare sul mercato il cloro molecolare che si sviluppa dall'elettrolisi nel secondo. Poiché i metodi sono completamente diversi l'uno dall'altro, sia dal punto di vista teorico sia impiantistico, è necessario dedicarvi una trattazione separata.

## Processo di causticazione della soda

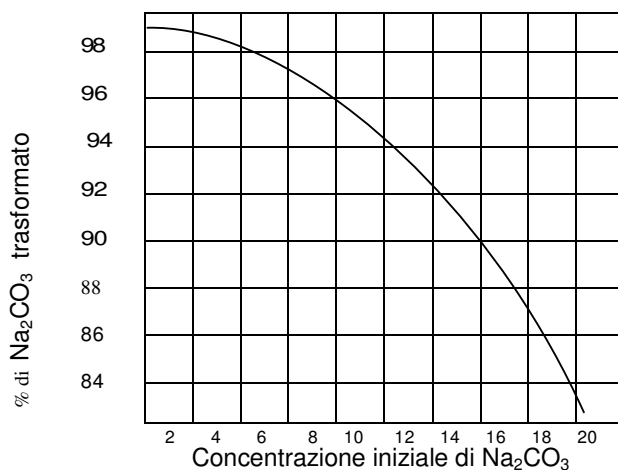
Il processo di preparazione dell'idrossido di sodio per causticazione della soda si basa sulla reazione:



Poiché l'idrossido di calcio e il carbonato di calcio sono praticamente insolubili, la costante di equilibrio della reazione può essere scritta come segue:

$$K = \frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}$$

Poiché la concentrazione degli ioni ossidrile compare al quadrato e quella degli ioni carbonato alla prima potenza, quanto più la soluzione è diluita, tanto maggiore sarà il rapporto e quindi la resa in idrossido. Dati sperimentali confermano questa previsione, infatti è stata costruita una curva mostrata nella figura.



**Figura 1** Conversione della soda caustica in idrossido di sodio.

Una concentrazione iniziale di soda al 5% porta a una resa del 99%. Poiché utilizzando tale diluizione si ottiene un idrossido molto diluito la cui concentrazione prevede costi elevati, generalmente nella pratica si impiegano concentrazioni iniziali del 18-20% che danno una resa dell'85% circa.

### Cinetica della reazione

Studi sulla velocità di formazione dell'idrossido di sodio hanno dimostrato che un aumento di temperatura ha una **scarsa influenza** sia sulla velocità di reazione sia sulle rese ottenibili, ma se si opera intorno ai 373,15 K si favorisce la precipitazione in forma cristallina del carbonato di sodio più facilmente filtrabile, ed è infatti questa la temperatura alla quale si fa avvenire la reazione.

### Processo industriale

La preparazione dell'idrossido di sodio "prevede una serie di operazioni diverse a seconda del prodotto che si vuole ottenere. L'impianto mostrato nella fig. 2 serve per la produzione di soda caustica.

Le principali fasi della lavorazione sono:

- preparazione della soluzione di soda Solvay;
- causticazione della soluzione preparata con latte di calce;
- decantazione della miscela di reazione per la precipitazione del carbonato che si forma; concentrazione in batteria di evaporatori; durante questa fase, a causa della concentrazione della soluzione, continua la precipitazione del carbonato;
- eliminazione totale dell'acqua nella soluzione uscente dell'ultimo evaporatore e fusione della soda caustica.

## Elettrolisi di soluzioni concentrate di cloruri alcalini

L'altro metodo di preparazione dell'idrossido di sodio è quello per *elettrolisi*.

Come ogni processo elettrolitico, anche quello per la produzione dell'idrossido di sodio prevede il passaggio della corrente elettrica in una soluzione contenente gli ioni da neutralizzare agli elettrodi.

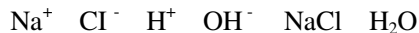
La produzione di soluzioni concentrate (50-75%) di NaOH avviene in celle elettrolitiche i cui elettrodi sono rispettivamente:

- catodo: mercurio;
- anodo: grafite.

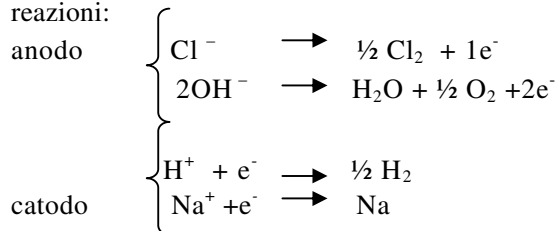
Le materie prime sono il cloruro di sodio solido o le sue salamoie naturali.

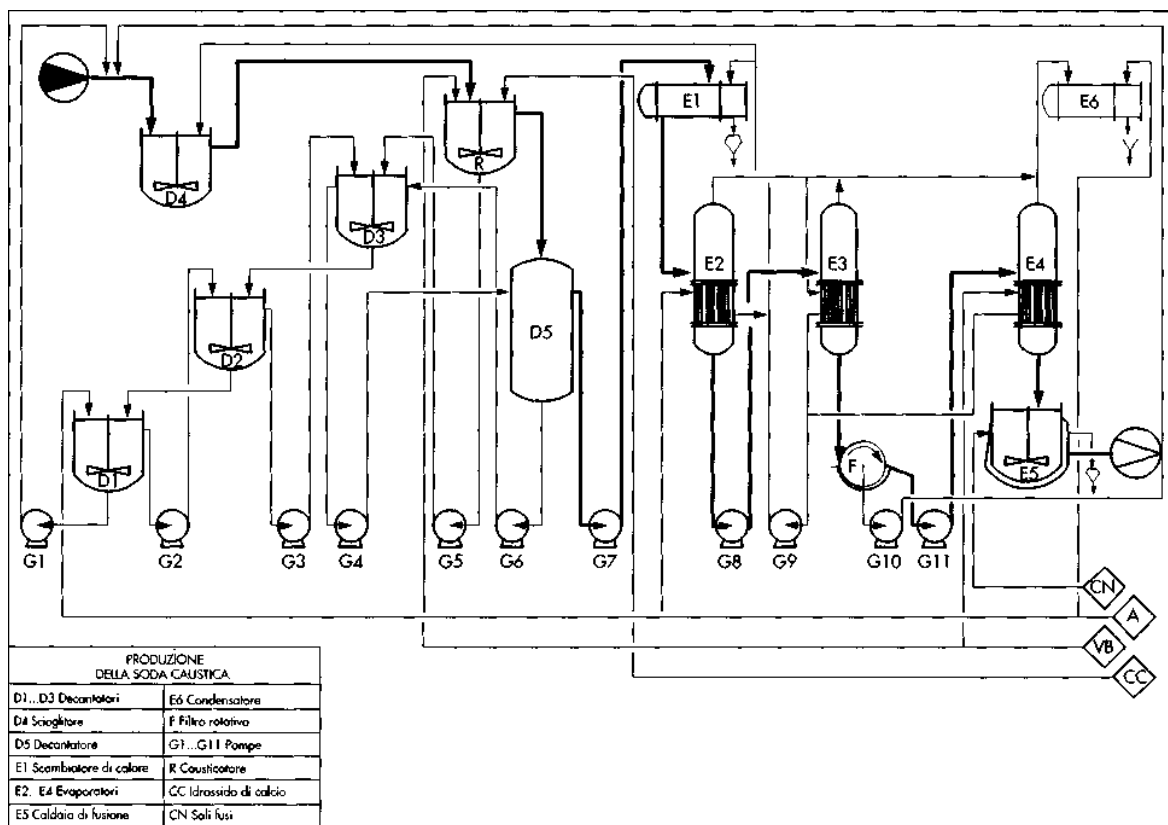
### Teoria dell'elettrolisi del cloruro di sodio

In una soluzione acquosa di cloruro di sodio le specie presenti sono:



Con il passaggio di corrente elettrica, agli elettrodi migrano gli ioni secondo le seguenti semi-reazioni:





**Figura 3** Processo semplificato per la produzione di soda caustica.

Il potenziale teorico necessario per la deposizione dei singoli ioni a 298,15 K è:

$H^+$	-0,41
$Na^+$	-2,71
$OH^-$	0,82
$Cl^-$	1,36

Come regola generale, a parità di concentrazione al catodo reagisce la specie che presenta un potenziale di riduzione più elevato, mentre la specie con potenziale più basso reagisce all'anodo. In questo caso all'anodo si dovrebbe sviluppare ossigeno e al catodo idrogeno. Sottoponendo a elettrolisi una soluzione di cloruro di sodio e utilizzando un catodo di mercurio, nella realtà, al catodo si deposita il sodio che forma un'amalgama con il piombo e all'anodo si sviluppa cloro gassoso.

La chiara **anomalia** viene giustificata da diversi motivi.

Il primo è che nelle celle non avvengono solo le reazioni sopra scritte, ma una serie di altre reazioni fra ioni e specie presenti che portano alla formazione fra le altre delle seguenti specie chimiche:



La presenza di specie con caratteristiche acide provoca un abbassamento del pH della salamoia da un iniziale valore di 4 a circa 3. Il secondo è che le concentrazioni relative di idrogeno e sodio sono enormemente a favore di quest'ultimo, per cui è favorita la deposizione degli ioni di questa specie.

Il terzo è che quasi sempre, sottoponendo a elettrolisi una specie chimica e applicando agli elettrodi una differenza di potenziale corrispondente alla somma dei potenziali di scarica teorici dei due ioni, non si ha nessuna reazione; infatti è sempre necessario applicare una **sovratensione** che dipende da una serie di situazioni che si verificano nelle celle:

- resistenza della soluzione alla migrazione degli ioni;
- composizione a stato fisico degli elettrodi;
- densità di corrente sull'elettrodo;
- resistenza del deposito sugli elettrodi.

In una cella come quella descritta per la produzione dell'idrossido di sodio, la sovratensione per l'idrogeno risulta maggiore di quella per il sodio, anche perché risulta molto influenzata dalla presenza di metalli pesanti quali V, Mo, Cr, Ti, Ni, Co, Fe, per cui nella realtà la specie che di preferenza si deponde al catodo è proprio il sodio, favorito in questo anche dalla formazione di un amalgama con il mercurio. Lo stesso discorso delle sovratensioni è valido anche per il cloro che praticamente riesce a liberarsi all'anodo al posto dell'ossigeno, sempre che l'anodo usato presenti le giuste caratteristiche favorevoli affinché non vi sia una forte sovratensione anche per il cloro. L'impianto per la produzione della soluzione di idrossido di sodio mediante elettrolisi con catodo di mercurio è composto da quattro parti fondamentali:

- preparazione della salamoia;
- elettrolizzatore;
- raccolta e purificazione dei prodotti;
- generatore di corrente.

La salamoia deve avere alcune caratteristiche quali:

- assenza di impurezze nocive come per esempio lo ione  $\text{SO}_4^{--}$  che facilita la deposizione di ossigeno all'anodo, o gli ioni calcio e magnesio che formano idrossidi insolubili;
- assenza di cloro, condizione facilmente realizzabile perché la soluzione viene continuamente riciclata. Per la purificazione della salamoia si attua un trattamento iniziale con carbonato di sodio e soda caustica per precipitare gli ioni nocivi e uno successivo con acido cloridrico e aria per eliminare i gas in essa disciolti. La purificazione delle soluzioni di idrossido formatesi consiste praticamente nell'eliminazione del cloruro di sodio residuo con un lavaggio con ammoniaca e nel successivo allontanamento di questa mediante riscaldamento. Il cloro, altro prodotto dell'elettrolisi, si sviluppa puro al 97-99% con piccole impurezze di idrogeno, diossido di carbonio, aria e vapor acqueo. La sua depurazione viene effettuata mediante lavaggio con acido solforico e compressione. Una successiva rapida evaporazione del 5% del liquido consente una depurazione ulteriore fino a un titolo prossimo al 100%.

### Celle elettrolitiche

Le *celle elettrolitiche* a mercurio sono generalmente formate da cassoni di ferro rivestito interamente con materiali resistenti alla corrosione e impermeabili, al mercurio o catrame, cemento o materiali silicei. Gli elettrodi sono rispettivamente di grafite l'anodo e di mercurio liquido il catodo. Le celle sono strutturate in modo che l'amalgama di mercurio e sodio che si forma al catodo possa continuamente fuoriuscire per passare nel **disamalgamatore** costituito da recipienti, nei quali viene inviata anche acqua, contenenti pezzi di grafite, nei quali si sviluppa idrogeno secondo la reazione:

