

Potenciación de la Industria Boratera del NOA: Pentaborato

Orlando José Domínguez^{1,2,3}, Emilio Manuel Serrano^{1,2,3}, Cesar E. Soria^{2,4}, & Pedro Dilmar Villagran^{1,5}

(1) *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.*

(2) *Instituto de Beneficio de Minerales, INBEMI.*

(3) *Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta.*

(4) *CONICET*

(5) *Cuerpo de Investigaciones Fiscales, Ministerio Público de la Provincia de Salta*

orlando@unsa.edu.ar & eserrano@unsa.edu.ar

RESUMEN: Debido a la disminución de la ley de cabeza de los minerales de los yacimientos borateros del NOA, se plantea una alternativa que permite a la industria boratera darles mayor valor agregado a sus productos. Ejemplo de lo expresado es la producción de un producto de alto precio en el mercado internacional tal como lo es el pentaborato de sodio ($\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). El presente de este producto está centrado en la robustez del proceso dado por dos factores; la confiabilidad del proceso y el alto precio del pentaborato. Se incluyen en este trabajo diferentes alternativas de obtención de pentaborato, comprobadas mediante su obtención a escala laboratorio, su caracterización y los posibles diseños de procesos, como así también las ventajas y desventajas de los mismos.

1 INTRODUCCION

El NOA argentino es el principal productor y exportador nacional de boratos naturales y refinados, debido a la explotación de sus afloramientos naturales, seguido de procesos de concentración y refinación. Los actuales productos de mayor importancia son; ácido bórico, bórax y anhídros de distintos minerales, como hidroboraquita, ulexita y colemanita. La producción de bórax se hace a partir de su mineral tincal, de modo que condiciona su producción a la existencia previa del mineral. El ácido bórico es el producto más difundido de la región y de mayor comercialización tanto en toneladas como en el número de productores del mismo. Mientras que la producción de boratos anhídros, por calcinación, implican la inversión de hornos con materiales refractarios que soporten altas temperaturas y el consecuente gasto de combustibles fósiles, que en la mayoría de los casos sirve nada más que para quitarle el agua ligada, para así obtener un borato de acuerdo a las exigencias del mercado mundial.

Nuestro planteo se basa en la obtención de un producto refinado como el pentaborato de sodio

($\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) que supera en precio a cualquiera de estos productos anteriores, como el ácido bórico y el bórax, obteniéndose a través de un proceso relativamente sencillo.

2 METODOLOGÍA

La primera etapa es la búsqueda de información en especial se procede a una búsqueda bibliográfica que consistirá en obtener información relativa a reacciones químicas que permitan lograr el producto propuesto, además obtener datos como las propiedades físico-químicas de materias primas, insumos, productos, equipamiento, variables de proceso, incidencias en los costos, etc. Con toda esta información, se plantearán diferentes alternativas de producción de pentaborato.

La segunda etapa es la experimentación a nivel de escala de banco, procediéndose a la obtención del producto, explorando cada una de las alternativas. Esta etapa permitirá establecer las variables y condiciones operativas más relevantes, como ser: precio de reactivos, inversión en equipamiento y confiabilidad del proceso, que aportan como



IX JORNADAS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA

Santiago del Estero, 3 y 4 de Octubre de 2013



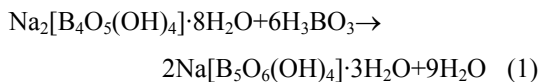
conclusión, la mejor selección de la alternativa de proceso más viable.

3 EXPERIMENTACIÓN

En esta fase del trabajo nos ocuparemos de presentar las distintas alternativas que permitan la obtención del pentaborato de sodio, con un análisis de sus fortalezas y debilidades desde el punto de vista de los distintos procesos propuestos, los que son detallados a continuación.

3.1 Alternativa I

La diferencia de precios existente entre el producto pentaborato y el de los insumos necesarios para fabricarlo nos brinda un saldo favorable que permite considerar el estudio de la siguiente reacción química entre un mol de bórax10 refinado ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) con seis moles de ácido bórico refinado (H_3BO_3), de acuerdo a la siguiente ecuación:



El proceso consiste en el agregado, sobre una solución saturada de bórax10, entre las temperaturas de 30 a 60 °C, de los seis moles de ácido bórico sólido que se disuelven por la formación del poliborato buscado. Según la técnica, no se puede superar la temperatura de 60°C debido a que el bórax10 se convierte en bórax5, por lo que no se logra producir el pentaborato.

Se experimentó su obtención a distintas temperaturas de la solución saturada de bórax10 (a 30, 40, 50 y 60 °C). De ello surge la conveniencia de preparar la solución saturada de bórax10 a la mayor temperatura posible, debido a que, por solubilidad, se tiene mayor contenido de boro con menor contenido de agua. Esto significa que el equipo debe tener una regulación muy precisa para que la solución no exceda el valor de 60°C, a partir de la cual no se puede lograr el producto deseado.

En la Fig. 1 se muestra la gráfica de las solubilidades de las dos especies químicas que trabajan como reactivos y la del producto, todas

expresadas en gramos de B_2O_3 por cada 100 gramos de solución saturada.

Se ha graficado en el rango de temperatura entre 30 y 60 °C, rango en el que el producto obtenido se corresponde al pentaborato de sodio, según lo expresa Borax Holdings Limited (1981) y Garrett (1998).

A los efectos de interpretar sobre el rendimiento, se ejemplifica con los valores correspondientes a la temperatura inicial de 50°C. De acuerdo a la Fig. 1 para obtener una solución saturada de B_2O_3 con el soluto bórax por cada 100 g de solución tenemos 7,97 g de B_2O_3 indicado con el punto A sobre la curva, al que debemos agregar la cantidad correspondiente de 6 moles de ácido bórico que corresponde a 21,22 g de ácido bórico que expresado en B_2O_3 son 11,95 g que con los 100 g de solución anterior constituye una masa de 121,22 g de solución, que transformando para 100 g de solución proporcionan 24,14 g de B_2O_3 indicado en la Fig. 1 como punto *, que hemos denominado B.

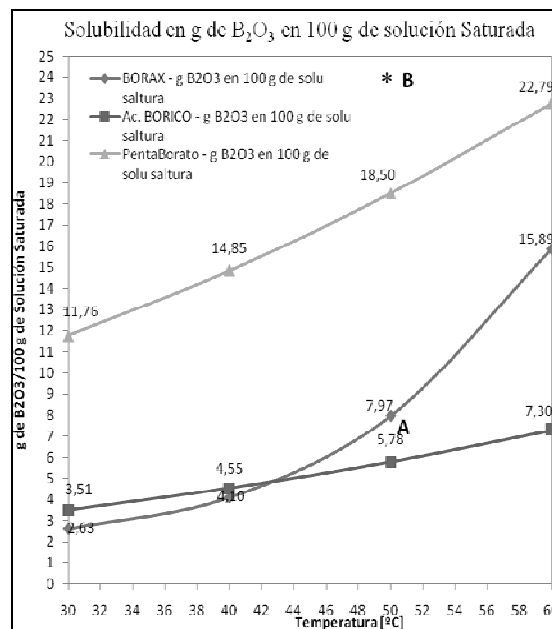


Figura 1. Solubilidad de boratos en solución saturada

El Punto B se encuentra por encima de la curva de solubilidad del pentaborato para 50°C, lo que indica la sobresaturación en B_2O_3 . Para evitar la precipitación de algún poliborato que no



IX JORNADAS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA

Santiago del Estero, 3 y 4 de Octubre de 2013



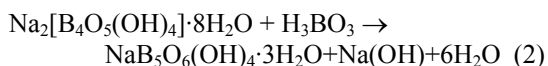
represente el pentaborato, es necesario calentar afuera del rango aconsejado como extremo superior de temperatura.

La agitación se debe continuar de forma permanente entre 150 a 200 rpm de acuerdo a Galván (2006) y el calentamiento para mantener la temperatura constante, factores necesarios para lograr la reorganización y condensación de los reactivos en pentaborato, durante una hora y media, hasta pH constante de 8,4.

Para la separación del pentaborato se debe enfriar la solución de manera de sobresaturarla y producir su cristalización. Se observó que por la alta sobresaturación se obtuvieron cristales finos de pentaborato, debido a que se obtiene una alta velocidad de nucleación que supera a la velocidad de crecimiento de los cristales.

3.2 Alternativa II

Otro proceso factible que deriva del anterior para la obtención de pentaborato, que se encuentra en bibliografías, Flores (2012) y cuya producción está dado por la siguiente ecuación:



En esta alternativa de proceso, el bórax que presenta un pH de 9,3 con el agregado de un solo mol de ácido bórico no produce una disminución del pH debido a la presencia del hidróxido de sodio, lo que justifica la continuidad de dos boros tetraédricos presentes en el bórax. Según se puede observar en la Fig. 2 donde se muestra la estructura del anión del bórax.

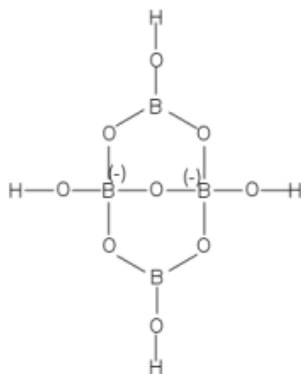


Figura 2. Estructura del anión del bórax

El mismo presenta en su estructura dos boros tetragonales (con cargas negativas, Fig. 2) y dos trigonales, que no alcanza a reaccionar con un boro trigonal como el del ácido bórico lo que pareciera que no provoca la apertura del ciclo del tetraborato, que solo se logra pasando uno de estos boros tetragonales a trigonales, que el producto de pentaborato tiene una proporción de un boro tetragonal por cada cuatro boros trigonales, como se puede contabilizar en la Fig. 3, siguiente.

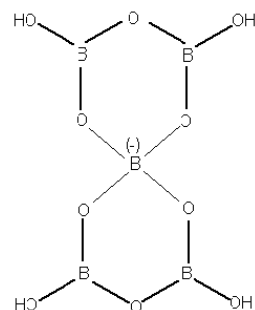


Figura 3. Estructura del anión del pentaborato

Esto se comprobó realizando la experiencia en laboratorio, obteniéndose un sólido cristalino que por análisis químico arroja una concentración de B_2O_3 del 47.4%, muy inferior al 59% del correspondiente al pentaborato obtenido por la primera alternativa y una concentración de Na_2O de 19.8%, muy superior a los 10.5 del pentaborato. Estos valores son prácticamente coincidentes con los del bórax 5 (tincalconita).

Es decir, el sólido que cristaliza de una solución de bórax a una temperatura superior a 61°C forma tincalconita. La presencia del hidróxido de sodio formado en la reacción (3), no permite su reacción inversa, condición necesaria para la apertura del ciclo y formación del boro trigonal por ende la formación del pentaborato.



Por tal motivo se descarta esta alternativa de producción de pentaborato como factible.

3.3 Alternativa III

Un tercer proceso que permite la obtención de pentaborato es el citado por Domínguez et al

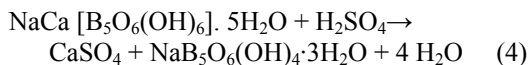


IX JORNADAS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA

Santiago del Estero, 3 y 4 de Octubre de 2013



(2011). En el que este compuesto es un producto intermedio en la fabricación de ácido bórico, a partir de la lixiviación ácida de la ulexita, mediante un nuevo proceso con producción limpia, en el que el reactivo lixivante que es el ácido sulfúrico se encuentra en defecto, en relación un tercio, del necesario.



Esta alternativa de proceso tiene ventaja sobre los anteriores ya que se parte de un mineral cuyo precio es inferior al de los dos reactivos planteados anteriormente, los cuales son productos refinados de alto valor.

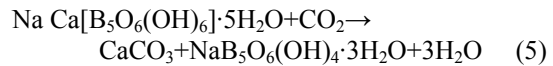
La dificultad para consolidar esta alternativa, que desde el punto de vista químico es factible, se encuentra limitada por problemas de contacto sólido líquido. Es decir la velocidad de agitación compete con la velocidad de la reacción química que agota los seis hidróxidos de la ecuación (4) pasándolo a ácido bórico. Por lo que se tiene una zona de reacción (ataque del lixivante a la materia prima, formando ácido bórico) y otra zona sin reaccionar (donde la materia prima no es atacada). Esto se traduce en dificultades de mezclado por alta viscosidad de pulpa que, necesariamente tiene que tener una relación mineral/líquido que le permita obtener una alta concentración de B_2O_3 disuelto, para obtener un rendimiento apropiado en la cristalización del producto.

En el caso de poder retardar la velocidad de reacción y poder homogeneizar la pulpa, por control del reactivo lixivante, se lograría el cometido de esta alternativa, por lo se convertiría en la alternativa más promisoría.

3.4 Alternativa IV

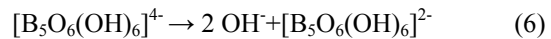
El cuarto proceso factible para la obtención del pentaborato de sodio es el ensayado por Serrano (2007). El mismo se obtiene a partir de ulexita con lixiviación gaseosa utilizando gas carbónico como lixivante. La velocidad de reacción química del ataque del dióxido de carbono a la ulexita es mucho más lenta que la lixiviación con ácidos minerales lo que permite equilibrar la

reacción química con la velocidad de agitación, logrando producir el pentaborato de acuerdo a la siguiente reacción química:



Este proceso es mucho más amigable con el medio, eliminando las posibles contaminaciones ácidas y preservando el ambiente.

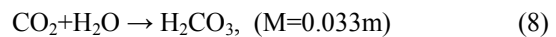
Desde el punto de vista químico se regula en pH, que depende de la presión del gas carbónico para formar el ácido carbónico en solución, que con el bicarbonato constituye un par regulador o buffer. El mineral de la ulexita por hidrólisis genera un medio básico de pH 9.3, que con el gas carbónico como lixivante se obtiene el pentaborato, de acuerdo a las siguiente ecuación (6).



Para alcanzar la captación del producto de la reacción (6) se logra mediante el gas carbónico que con el aporte del ión hidróxido forma el ión bicarbonato, de acuerdo a la ecuación (7), siguiente:



A su vez el gas carbónico forma con el agua una solución de ácido carbónico, de acuerdo a:



A una atmósfera de presión parcial del gas carbónico (P_{CO_2}), genera una concentración de ácido carbónico (H_2CO_3) de 0.033 molar, de Whitten (1996). Por lo que podemos expresar que:

$$X \text{ mol/L} = K P_{\text{CO}_2} \quad (9)$$

De la ecuación (9), se puede determinar la constante de Henry para la disolución del gas carbónico en agua, siendo su valor:



IX JORNADAS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA

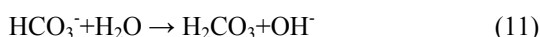
Santiago del Estero, 3 y 4 de Octubre de 2013



$$K_{\text{Henry CO}_2} = 0.033 \text{ mol/L} \cdot \text{atm} \quad (10)$$

La ecuación (10) nos permite determinar la cantidad de ácido carbónico formado en función de la presión parcial del gas carbónico. Cantidad que aumenta de acuerdo al aumento de la presión de trabajo.

La reacción (7) es más significativa debido a que el mineral presente provee una fuente permanente de iones OH^- , según la ecuación (6). Este HCO_3^- , se hidroliza según la siguiente reacción:

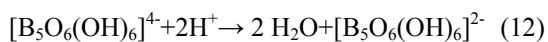


Con una constante de hidrólisis igual a K_w/K_{a1} , cuyo valor es de 2.38×10^{-8} , lo que nos permite calcular el pH a distintas presiones de trabajo según la Tabla 1:

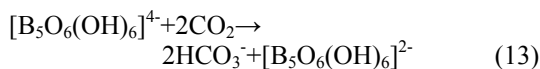
Tabla 1. pH en función de la presión parcial

P_{CO_2} [atm]	$[\text{OH}^-]$ molar	pH
1	2.81×10^{-5}	9.5
2	3.97×10^{-5}	9.6
5	6.29×10^{-5}	9.8
10	8.89×10^{-5}	9.9

Estos cálculos predictivos desalientan la posibilidad de acidificar el medio con el aumento de la presión del gas carbónico, ya que en vez de bajar el pH para obtener el pentaborato, el pH aumenta, no brinda las condiciones para la siguiente reacción:



Solo se realiza por el camino de la desoxidrilación del anión de la ulexita, tal como se muestra:



Esta reacción es mucho más lenta que la ecuación (12), para aumentar la velocidad de reacción de la

ecuación (13), se debe eliminar el bicarbonato por medio de calentamiento, dando lugar a la formación de carbonato y regenerando dióxido de carbono y agua.

Además el presente proceso tiene la dificultad de que se trabaja a presión en recipientes estancos presurizados.

Aunque el proceso es factible y se han logrado resultados en escala de laboratorio, esta alternativa presenta dificultades técnicas y operativas que implica trabajar a presión, y con un mayor costo de inversión en equipos.

4 DETERMINACIÓN, ANALISIS

Se tomaron muestras de los productos obtenidos de cada una de las alternativas, a los que se le realizaron análisis químicos y otros tipos de análisis para determinar y garantizar la presencia del producto.

La presencia de boro se determina realizando análisis químico normal, expresando finalmente en porcentaje de B_2O_3 .

El Sodio se determino por medio de espectrofotometría de absorción atómica, Shimadzu, modelo AA-6501F, utilizando patrón estándar Merck, luego se expresa la presencia de sodio en porcentaje de óxido de sodio Na_2O .

Mientras que para garantizar la presencia de uniones características de pentaborato, se realizo la determinación mediante espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) que denominamos IR. El equipo específicamente se trata de un Perkin Elmer, modelo Spectrum 100.

Para la Alternativa I, el análisis químico determino 58.9% de B_2O_3 y 10.4% Na_2O , característica relación 6:1 comprobando la presencia de Pentaborato de sodio. Mientras que el análisis por IR da presencia de Pentaborato, comparado con la muestra patrón.

En la Alternativa II, la determinación del análisis químico no refleja la relación características de 6:1, dando 47.4% de B_2O_3 y 19.8% Na_2O , mientras que el IR tampoco refleja la presencia de pentaborato, sino más bien la presencia de bórax comparado con la biblioteca del equipo Perkin



IX JORNADAS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA

Santiago del Estero, 3 y 4 de Octubre de 2013



Elmer. El resultado de la espectroscopia más bien da presencia de bórax⁵, ya que solo presenta desfasaje en los picos correspondientes al agua, comparado con el espectro del bórax 10. Por lo que con la alternativa II no se produce pentaborato de sodio, debido a que no son fáciles de lograr las condiciones para su obtención.

Mientras que para la alternativa III y IV, tanto los análisis químicos y de IR comprueban la presencia de pentaborato.

5 FACTIBILIDAD ECONOMICA

Para analizar la factibilidad económica de la alternativa I se estudia la ecuación (1), la que expresa que para obtener una tonelada de pentaborato se requieren 0.65 toneladas de bórax 10 y 0.63 toneladas de ácido bórico.

El precio de bórax 10 es de 565 US\$/t y el de ácido bórico 825 US\$/t respectivamente, valores extraídos del sitio de NOSIS EXI-Explorer datos del, (2013), de los valores exportación e importación tomando los precios FOB máximos de lo que llevamos del periodo 2013, tanto como para las materias primas y producto.

$$0.65t * 565 \text{ US\$/t} + 0.63t * 825 \text{ US\$/t} = 887 \text{ US\$} \quad (14)$$

Ecuación que refleja que para obtener una tonelada de pentaborato se requieren de 887 US\$ en insumos de boratos refinados. De acuerdo a la misma fuente el precio menor FOB de pentaborato de sodio pentahidratado para el 2013 es de 1130 US\$/t, lo que arroja un margen de 243 US\$/t para cubrir los costos operativos y amortización de la inversión de los bienes de capital por tonelada producida.

Este primer proceso presenta la ventaja de la seguridad de obtención, además de que es un proceso confiable y de fácil regulación, siendo las variables a controlar el rango de temperatura entre 30 y 60 °C y un pH de 8.4. El ajuste fundamental es trabajar con una solución saturada de bórax 10 a 60°C agregando el ácido bórico sólido que se disuelve por la formación del poli borato. La cristalización del producto se lleva a cabo en un recipiente agitado con refrigeración por circulación de agua, el sólido es centrifugado y secado.

La alternativa III, con un tercio de ácido. Si bien la materia prima de aprovisionamiento de borato como la ulexita tiene un precio significativamente menor de 45 US\$/t de una ley aproximada de 24-28% expresada como B₂O₃, si la explotación es con pertenencia minera propia es del orden de 25 US\$/t. El requerimiento de este mineral por tonelada de pentaborato es del orden de 2.20 a 2.55 t de ulexita, dependiendo del rendimiento del proceso por agotamiento del mineral. Mientras que el valor del ácido sulfúrico es de 170 a 210 US\$/t, dependiendo del lugar de origen y emplazamiento industrial, además de considerar el precio de producción, los fletes, seguros, y demás gravámenes, etc.

De acuerdo a la estequiometría de la ecuación (4), por cada tonelada de pentaborato se requieren 0.332 t de sulfúrico contabilizando concentración máxima es del 98%, una pérdida del 8% del ácido que moja la ganga, se requieren 0.367 t de lixivante. Mientras por tonelada de pentaborato de sodio se requieren de 2.55 t de ulexita por lo que se puede expresar:

$$0.367t * 210 \text{ US\$/t} + 2.55t * 45 \text{ US\$/t} = 191.2 \text{ US\$} \quad (15)$$

Ecuación que refleja que para obtener una tonelada de pentaborato de sodio se requieren de 191.2 US\$ en insumos de materia prima y reactivo principal, brindando una holgura de 938 US\$ por tonelada de producto para cubrir los costos operativos y amortización de la inversión de los bienes de capital por tonelada producida. Se debe tener en cuenta que por los problemas de contacto del lixivante con la materia prima se requieren equipos de mayor inversión, mayor agitación, resistentes a la corrosión ácida, requiere además de un control ajustado de la dosificación del ácido, lo que hace al proceso menos confiable que el anterior.

6 CONCLUSIONES

Se ha logrado generar cuatro alternativas factibles y comprobadas de producción de boratos refinados, como el pentaborato, mediante una visión de producción limpia.

Se puede seleccionar la alternativa más factible y con mayor potencial, discriminando entre las posibles alternativas mediante la aplicación conceptos y/o criterios de sentido común.



IX JORNADAS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA

Santiago del Estero, 3 y 4 de Octubre de 2013



Si bien la evaluación económica presentada, en este trabajo, es muy básica, nos permite rápidamente tomar decisiones.

La alternativa I, es la más confiable desde el punto de vista operacional, si bien es la de mayores costos en insumos, no produce desechos sólidos. Lo que transforma a la alternativa en un proceso de producción limpia, más amigable con el medio ambiente.

Además requiere de equipos simples desde el punto de vista de su control.

Desde el punto de vista económico, la alternativa I brinda un beneficio menor que la alternativa III pero con una inversión aparentemente mucho menor.

En cambio la alternativa III, es más compleja desde la ingeniería de proceso y de detalle conlleva una serie de inconvenientes que se deben resolver apropiadamente. Requiere de mayor inversión en equipamiento, mayores tamaños y de material resistente a la corrosión ácida.

Al tratarse el lixiviante de un ácido mineral fuerte, estos contaminan los barros que se deben evacuar del proceso industrial y los efluentes podrían ocasionar contaminación de los recursos naturales. Además de los riesgos de derrames, vuelcos, accidentes en las caminos máxime si para obtener esos costos de materia prima debe ubicarse la industria en la zona de la Puna, con el mayor costo del transporte del ácido sulfúrico en caminos de altura.

La alternativa IV, de producción de pentaborato utilizando como lixiviante gaseoso el dióxido de carbono, aquí solo se descarta su estudio de pre factibilidad económica, pero desde el punto de vista de su factibilidad tecnológica es posible y viable. Esta posibilidad se avizora más prometedora en el futuro cuando se planteen diferentes condiciones o regulaciones, leyes más estrictas en lo que respecta al contenido de los vertido de los efluentes, o bien se plantee la imposibilidad del uso de lixiviante ácidos fuertes como lo expresa la ley 7722 de la Provincia de Mendoza (El Senado y Cámara de Diputados de

la Provincia de Mendoza, 2007) en la que se prohíbe el empleo de productos químicos contaminantes como el ácido sulfúrico en los procesos de minería metalífera. Aunque última mente hay una arremetida por modificar esta ley buscando flexibilizar.

7 REFERENCIAS

Borax Holdings Limited. *Boron products and their applications*. London: Borax Holdings Ltd. 1986.

Domínguez, O.J., E.M. Serrano, J.E. Flores y R.L. Michel "Un nuevo método para mejorar el proceso de producción de ácido bórico". Rev. Información Tecnológica. Vol. 22(1), 101-108, 2011.

Galván, Pérez Juan Pablo, Patente N° WO 2006025724A1 "Improvements to synthesis, pharmaceutical compositions and uses of sodium pentaborate pentahydrate", (NaB₅O₈·5H₂O), 2006.

Garrett, D.E., Borates, Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use. Academic Press. USA, 1998.

Ley N° 7722/07, Minería, recursos naturales, prohibición, protección de recursos hídricos, aguas, sustancias químicas, etc. El Senado y Cámara de Diputados de la Provincia de Mendoza, Mendoza, 2007

Nosis, Laboratorio de Investigación y Desarrollo S.A., Nosis EXI-Explorer, datos de importación y Exportaciones. <http://exiexplorer.nosis.com.ar/EXIexplorer/Principal.aspx>, fecha del último ingreso Julio de 2013.

Serrano, E. M., O.J. Domínguez, J.E. Flores, S.K. Valdéz & H. Flores. *Disolución de Boratos con Gas Carbónico*. XII ENTMMME/VII MSHMT. Ouro Preto, Brasil, 2007

Whitten, K. W., K. R. Gailey & R. E. Davis, Química General, Tercera Edición, McGraw Hill, pag. 739-740, 1996.