

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA Y MANUFACTURERA



**"DISEÑO DEL PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE
BORATO DE ZINC "**

TESIS

**Para optar el Título Profesional
de Ingeniero Químico**

Por: Fredy Efraín Castillejo Melgarejo

LIMA-PERU

2002

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
CAPITULO 1 OBJETIVOS	4
CAPITULO 2 ASPECTOS GENERALES	6
2.1 Los Boratos.	6
2.2 Situación actual de los Retardantes de Flama y los Boratos de Zinc	10
2.2.1 Los Retardantes de Flama.	10
2.2.2 Retardantes de Flama (<i>Piroretardantes</i>) en Plásticos	12
2.2.3 Retardantes de Flama Basados en Compuestos de Bromo y Cloro	13
2.2.4 Retardantes de Flama Inorgánicos	15
2.2.5 Retardantes de Flama Basados en Compuestos de Boro	16
2.2.6 Evaluación de los Aditivos Retardantes de Flama.	18
2.2.7 El mercado de los Retardantes de Flama	19
2.2.8 Industria de los Plásticos.	20
2.2.9 Precio del Borato de Zinc	23
2.9.10 Precio de las Materias Primas	23
CAPITULO 3 ESTUDIO DEL PRODUCTO Y DE LAS MATERIAS PRIMAS	25
3.1 El Borato de Zinc.	25
3.2 Oxido de Zinc (CAS No 1314-13-2)	34
3.3 Ácido Bórico (CAS No 10043-35-3)	35
CAPITULO 4 ESTUDIOS PRELIMINARES	38
4.1 Fundamentos acerca de la Estructura de los Boratos	38
4.2 Química de los Boratos de Zinc	39
4.3 Borato de Zinc a partir de Oxido de Zinc y Ácido Bórico	44
4.4 Pruebas Experimentales de Laboratorio	45
4.4.1 Caracterización de los reactivos	46

4.4.2	Sistema de reacción	46
4.4.3	Pruebas de Laboratorio	47
4.4.4	Estudio de la Cinética de la Reacción	62
4.5	Análisis de Boratos de Zinc	66
4.5.1	Análisis Químico de Boratos de Zinc	66
4.5.2	Análisis Termogravimétrico.	67
4.5.3	Análisis por Difractometría de Rayos X	71
4.6	Parámetros de Diseño de Reactor	76
CAPITULO 5 DISEÑO DEL PROCESO		78
5.1	Proceso Químico	78
5.2	Enfoque y Base de Diseño	81
5.3	Descripción del Proceso Propuesto	82
5.4	Diagramas de Flujo Constructivo	83
5.5	Diagrama de Balance de Materia y Energía	85
5.6	Diseño, Selección y Distribución de Equipos	89
5.6.1	Diseño y Selección del Reactor	89
5.6.2	Selección de Equipos de Manejo y Disposición de Sólidos	97
5.6.3	Movimiento de Materiales	98
5.6.4	Mezcla de Materiales Sólidos	99
5.6.5	Alimentadores	100
5.6.6	Selección de las operaciones de separación Sólido-Líquido	100
5.6.7	Disposición de la Solución Madre	106
5.6.8	Selección del Equipo de Secado	106
5.6.9	Selección del equipo de Micropulverización y Disposición	
	Final del Producto	109
5.7	Materiales de construcción de los equipos	110
5.8	Requerimiento de Energía Térmica	111
5.9	Requerimientos de Servicios Auxiliares	111
5.10	Distribución de Equipos	113

5.11	Localización de Planta	113
5.12	Aspectos Económicos	116
5.12.1	Estructura de la Inversión	117
5.12.2	Justificación Económica	121
CAPITULO 6 ASPECTOS SANITARIOS E IMPACTO AMBIENTAL		128
6.1	Consideraciones Sanitarias y de Seguridad	128
6.1.1	Aspectos Generales	128
6.1.2	Efectos tóxicos de las sustancias involucradas en el proceso	131
6.2	Impacto Ambiental	136
CAPITULO 7 CONCLUSIONES		139
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		142
GLOSARIO DE TERMINOS		
ANEXOS		

LISTA DE OBJETOS

Cuadros

Cuadro 2.1	Composición de los minerales de boro más importantes.
Cuadro 2.2	Retardantes de flama halogenados.
Cuadro 2.3.	Aplicaciones comunes de los retardantes de flama.
Cuadro 2.4	Demanda mundial de retardantes de flama en 1993.
Cuadro 2.5	Demanda de retardantes de flama en los Estados Unidos.
Cuadro 3.1	Matrices poliméricas donde ha dado excelentes resultados el borato de zinc.
Cuadro 3.2	Formulación de algunos productos poliméricos a base de borato de zinc.
Cuadro 3.3	Resultados con la adición de borato de zinc al polímero.
Cuadro 4.1	Soluciones concentradas de ácido bórico.
Cuadro 4.2	Sistemas de reacción en estudio.
Cuadro 4.3	Variación del contenido de óxido de zinc en los sistemas de reacción.
Cuadro 4.4	Evolución de la composición del Borato de Zinc.
Cuadro 4.5	Composición de los Boratos de Zinc (Expresados en Porcentaje en Peso).
Cuadro 4.6	Análisis termogravimétrico de Boratos de Zinc.
Cuadro 4.7	Valores de intensidad relativa para los cristales de $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$.
Cuadro 4.8	Valores de intensidad relativa para los cristales de $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ sintetizado.
Cuadro 4.9	Parámetros de Diseño de Reactor para la Síntesis del Borato de Zinc $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$.
Cuadro 4.10	Parámetros de Diseño de Reactor para la Síntesis del Borato de Zinc $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$.
Cuadro 5.1	Capacidad de los Equipos.
Cuadro 5.2	Estructura de la Inversión.
Cuadro 5.3	Costo General de Fabricación.
Cuadro 5.4	Flujo Neto de Fondos y FNF acumulados.
Cuadro 5.5	Comportamiento de los indicadores de rentabilidad.

Diagramas

Diagrama 2.1	Usos del Bórax refinado y el Ácido Bórico.
Diagrama 2.2	Proceso de combustión.
Diagrama 5.1	Diagrama de flujo del proceso para la producción de Borato de Zinc ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$).
Diagrama 5.2	Diagrama de flujo del proceso para la producción de Borato de Zinc ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
Diagrama 5.3	Diagrama de Flujo constructivo.
Diagrama 5.4	Diagrama de Flujo del Balance de Materia (por Batch).
Diagrama 5.5	Diagrama de Flujo del Balance de Materia (por Día).
Diagrama 5.6	Diagrama de Flujo del Balance de Energía.
Diagrama 5.7	Secuencia de Operación de los Equipos.
Diagrama 5.8	Requerimientos de Energía en la Operación de Secado.
Diagrama 5.9	Distribución de Planta.

Figuras y Fotos

Figura 2.1	Productos halogenados de la combustión.
Figura 2.2	Hormona tiroidal (Tiroxina).
Foto 3.1	Borato de Zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.
Foto 4.1	Sistema en Reacción para la reacción del borato de zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.
Foto 4.2	Microfotografía de cristales de borato de zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.

Gráficas

Gráfica 2.1	Comportamiento de la demanda de retardantes de flama en el Japón.
Gráfica 2.2	Precio del Borato de Zinc en los últimos 25 años.
Gráfica 4.1	Variación del %ZnO con respecto a la concentración de la solución de ácido bórico.
Gráfica 4.2	Concentración de ZnO en función de la temperatura para los sistemas A y B (del cuadro 4.3).
Gráfica 4.3	Concentración de ZnO en función de la temperatura para los sistemas B y C (del cuadro 4.3).

- Gráfica 4.4 Concentración de ZnO en función de la temperatura para los sistemas B y D (del cuadro 4.3).
- Gráfica 4.5 Evolución de la composición del Borato de Zinc.
- Gráfica 4.6 Dependencia del %B₂O₃ respecto al %ZnO
- Gráfica 4.7 Cálculo de la pendiente de la recta $G=k.(t-t_0)$.
- Gráfica 4.8 Termograma del Borato de Zinc $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$.
- Gráfica 4.9 Difractograma de Rayos X.
- Gráfica 4.10 Difractograma de los cristales de $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$.
- Gráfica 4.11 Difractograma de los cristales de $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ sintetizado.
- Grafico 5.1 Curvas de sedimentación de los Boratos de Zinc.
- Gráfica 5.2 Flujo Neto de Fondos (Acumulado).
- Gráfica 5.3 Análisis de Sensibilidad – VPN.
- Gráfica 5.4 Análisis de Sensibilidad – TIR.

Resumen

La tesis trata del diseño del proceso para la producción de borato de zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. La preparación del borato de zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ se lleva a cabo por la reacción de óxido de zinc y una cantidad estequiométrica de ácido bórico en una solución de ácido bórico al 20% a la temperatura de ebullición de la mezcla (101 °C), de ese modo formamos el borato de zinc, el cual cristaliza de la mezcla y es separado por filtración, centrifugación y secado. El borato de zinc es un retardante de fuego, puede ser usado como aditivo retardante de flama y supresor de humos para sistemas poliméricos, como por ejemplo en PVC, Poliolefinas, Elastómeros, Poliamidas, Resinas Epoxi, Cauchos y Productos Textiles.

Summary

This thesis is concerned with the process design for production of zinc borate $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, the preparation of the zinc borate $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ is accomplished by reacting zinc oxide and stoichiometric amount of boric acid in an 20% boric acid solution at temperature of boiling point of mixture (101 °C), thereby forming the zinc borate, which crystallizes from the mixture and is separated there from by filtration, centrifugation and dried. The zinc borate is a fire retardant, can be used as a flame retardant and smoke suppressant additives for polymeric systems i.e. PVC, Polyolefins, Elastomers, Polyamides, Epoxy Resins, Rubber and Textile Products.

INTRODUCCION

En los últimos años los aditivos retardantes de flama para polímeros han suscitado gran atención, especialmente por el carácter tóxico que tienen algunos de ellos. Desde las primeras etapas del desarrollo de la industria de los polímeros se comprendió que solo se obtendrían productos útiles si se incorporaban algunos aditivos en la matriz del polímero, proceso se conoce normalmente como combinación. Los aditivos usados en los materiales plásticos son clasificados normalmente de acuerdo con su función específica más que sobre una base química, los retardantes de flama pertenecen a uno de estos grupos.

Numerosos estudios sobre las emisiones al aire, los vertidos y los residuos generados en la combustión de polímeros, realizados por la Agencia de Protección Ambiental Danés (EPAD) y *The Swedish National Chemicals Inspectorate*, han constatado la formación y emisión al entorno de sustancias orgánicas halogenadas altamente tóxicas. Los informes más recientes que avalan este problema, recomiendan la sustitución de aditivos retardantes de flama para polímeros hoy en día considerados como tóxicos (compuestos orgánicos clorados, bromados y los óxidos de antimonio). Por ello se ha convertido en una importante necesidad contar con aditivos alternativos y el borato de zinc viene a ser uno de ellos.

El borato de zinc es usado hoy en día principalmente como retardante de flama e inhibidor en la formación de humos, en la ingeniería de los polímeros ha demostrado tener propiedades sinérgicas en combinación con el trióxido de aluminio, otro aditivo

ampliamente difundido. Hoy en día los boratos de zinc son cada vez más usados debido a que aun no se ha reportado propiedades adversas a la salud y al medio ambiente.

Actualmente el Perú cuenta con insumos para la producción de borato de zinc, como son el óxido de zinc y el ácido bórico, y la situación actual del mercado internacional de los retardantes de flama permite el desarrollo de esta tecnología.

Capítulo 1

OBJETIVOS

Debido a los antecedentes reportados en la literatura, nuestro objetivo general consiste en desarrollar y presentar una planta capaz de operar sobre una base efectiva desde el punto de vista industrial. La presente tesis es una propuesta al sector industrial en el marco de ofrecer una tecnología capaz de producir el borato de zinc con insumos nacionales.

La investigación está orientada a la producción de borato de zinc ($2\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) usando como materia prima óxido de zinc y ácido bórico. Tradicionalmente los boratos de zinc son producidos a partir de bórax y sales de zinc, tecnología que fue ampliamente desarrollado por la disponibilidad del bórax.

La tecnología propuesta consiste en la obtención del producto por reacciones hidrotermales, constituyendo la mejor alternativa técnico-económico de aplicación inmediata para nuestra realidad. En este sentido los objetivos principales de la presente tesis comprenden:

- a. El análisis de la reacción de formación del borato de zinc, donde se estudia el comportamiento de la reacción.
- b. La determinación de los parámetros óptimos de la reacción.
- c. El análisis del producto, que consiste en determinar un método de análisis químico adecuado para la determinación de los componentes

básicos del borato de zinc (%ZnO, %B₂O₃ y %H₂O); realizar un análisis termogravimétrico y un análisis por difracción de rayos X con el cual se confirma que el producto sintetizado corresponde al borato de zinc $2ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$.

- d. Una descripción detallada del proceso propuesto y de cada una de las operaciones involucradas.
- e. El análisis económico del proceso propuesto.

Cabe señalar que si bien es cierto que la presente investigación tecnológica se centra en el aprovechamiento de insumos nacionales, la ingeniería será de igual utilidad para cualquier otra procedencia de los insumos siempre y cuando presenten las mismas características de los insumos utilizados. De la forma como se ha enfocado, el proceso propuesto se podrá adaptar fácilmente para la obtención de boratos de zinc de diferentes grados de hidratación, como por ejemplo $4ZnOB_2O_3 \cdot H_2O$.

Capítulo 2

ASPECTOS GENERALES

2.1 Los Boratos

En el mundo moderno, los boratos tienen numerosas y nuevas aplicaciones, que lo convierten en una materia prima esencial. Hoy en día se conoce más de 1500 aplicaciones del boro y sus derivados en la industria. Una de ellas es su potencial uso como retardante de flama. El uso doméstico de los boratos se presenta desde 1850, es así que, en **1870**, los detergentes y polvos de limpieza a partir de bórax son introducidos a los hogares de Norte América, En **1892**, por primera vez, el ácido bórico fue incluido en la formulación de los vidrios, obteniéndose productos resistentes a los ácidos y cambios térmicos. En **1900**, empieza un creciente uso de los boratos en formulaciones de vidrios y esmaltes de porcelana además de vidrios cerámicos.

Su descubrimiento ocurre en el siglo XVII, cuando un borato en forma de ácido bórico fue descubierto en depósitos fumárolícos asociados con fuentes termales en el distrito de Toscana-Italia. En el año 1864 fueron descubiertos depósitos de Bórax en los Estados Unidos, en el norte de California, y su eventual producción dio inicio a la "Era del Bórax". Continuando con los descubrimientos, décadas después fueron localizados otros depósitos en California, Nevada y en los Salares de Sudamérica. En 1890 se descubren los boratos de Arequipa en la laguna salinas a 80 Km. de Arequipa en Perú, con la cual se forma The Borax Consolidated Ltd.

Compuestos Inorgánicos del Boro.

Los compuestos químicos del boro que se obtienen industrialmente a gran escala son el bórax y el ácido bórico, algunos otros boratos son también productos comerciales y la mayoría de ellos se obtienen partiendo del bórax. *Ver diagrama 2.1* Los minerales boratos tienen amplio uso industrial, las técnicas de procesamiento son generalmente relacionados con la escala de operación y tipo de mineral.

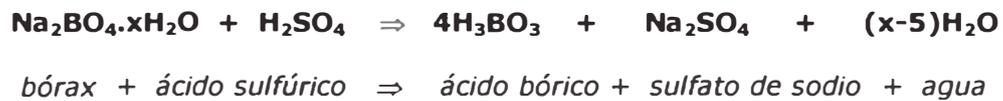
Cuadro 2.1 Composición de los minerales de boro más importantes

Nombre	Composición	Yacimiento
Kernita (rasorita)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Desierto de Mohave, distrito Kramer Kern County, California (EE. UU.).
Bórax de lagos desecados (de aguas salinas)	-	Searles-See, San Bernardino County, California (EE. UU.).
Colemanita	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Nevada California (EE. UU.), Chile.
Pandermita	$4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Turquía.
Ulexita (Boro-natrocálcita)	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot \text{NaBO}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Argentina, Bolivia, Chile, Perú. Nevada californiana (EE. UU.), América del sur.
Bórax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	California, Nevada (EE. UU.), Tibet.
Ácido bórico	H_3BO_3	Toscana (Italia)
Boratos índicos	Boratos de Ca y Mg (principalmente ascharita)	Región de los lagos de la India, Kasakastan (ex URSS)

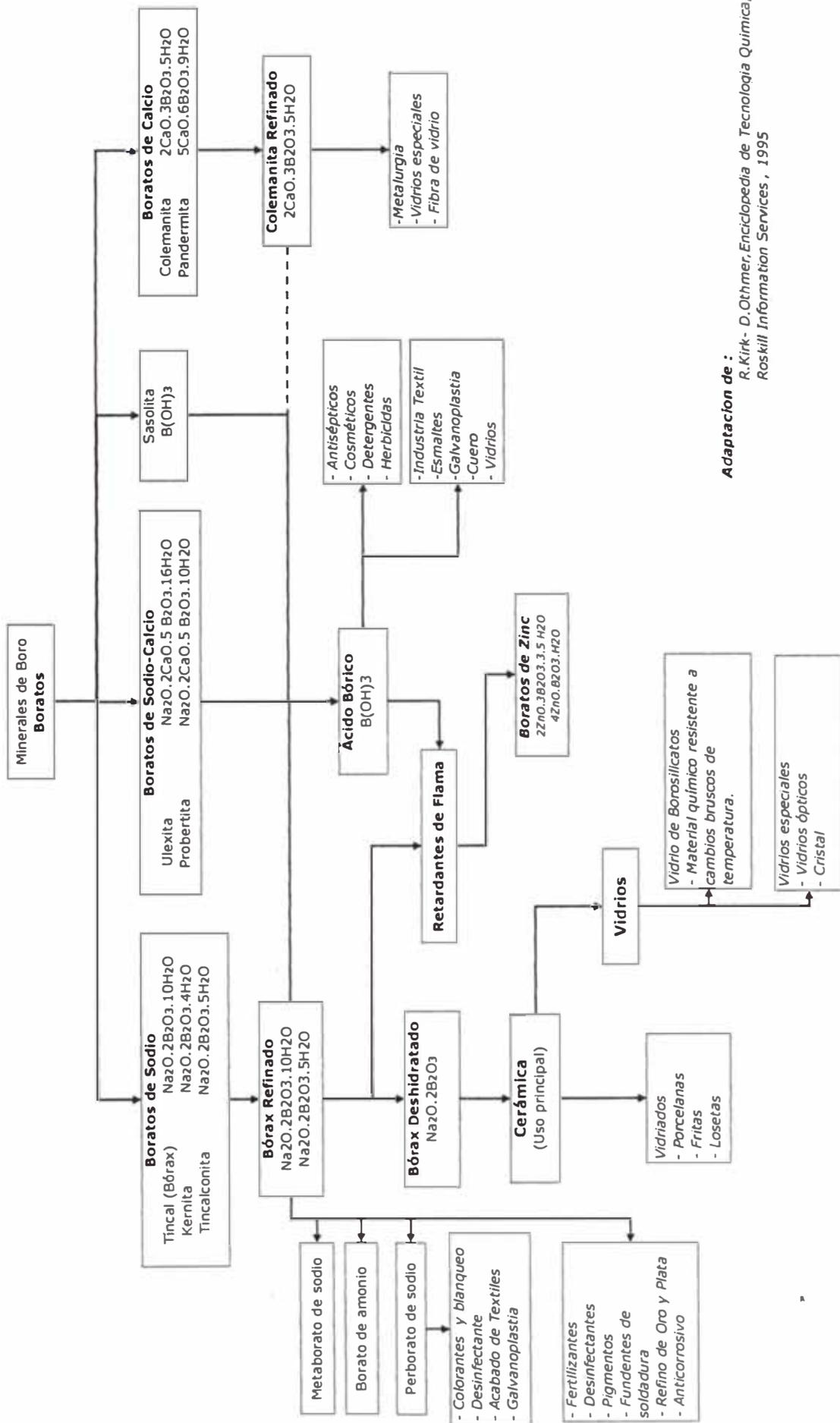
Las reservas más importantes a nivel mundial de boratos se encuentran localizados en: Turquía, Rusia, Estados Unidos, China, Chile, Bolivia, Perú y Argentina. Los minerales de borax-kernita (USA, Argentina, Turquía) son triturados y disueltos en solución de borato caliente de reciclo, la solución concentrada es clarificada, cristalizado, centrifugado y secado. Los productos (bórax pentahidratado,

decahidratado o anhidro) son usados en diferentes industrias o como materia prima para la producción de ácido bórico. Los concentrados de colemanita mayormente son usados directamente en algunos vidrios y aleaciones metálicas. La producción de ulexita de muchos salares sudamericanos es combinado con ácido sulfúrico para producir directamente ácido bórico de grado industrial.

El ácido bórico (estrictamente el ácido orto-bórico H_3BO_3) es producido por tratamiento de soluciones de boratos o boratos granulados con ácido sulfúrico. La reacción con bórax y el ácido sulfúrico es descrita por la siguiente ecuación:



El ácido bórico formado es cristalizado y secado para luego ser comercializado en forma granular.



Adaptación de :

R.Kirk- D.Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, 1962
Roskill Information Services, 1995

Diagrama 2.1 Usos del Bórax Refinado y Ácido Bórico

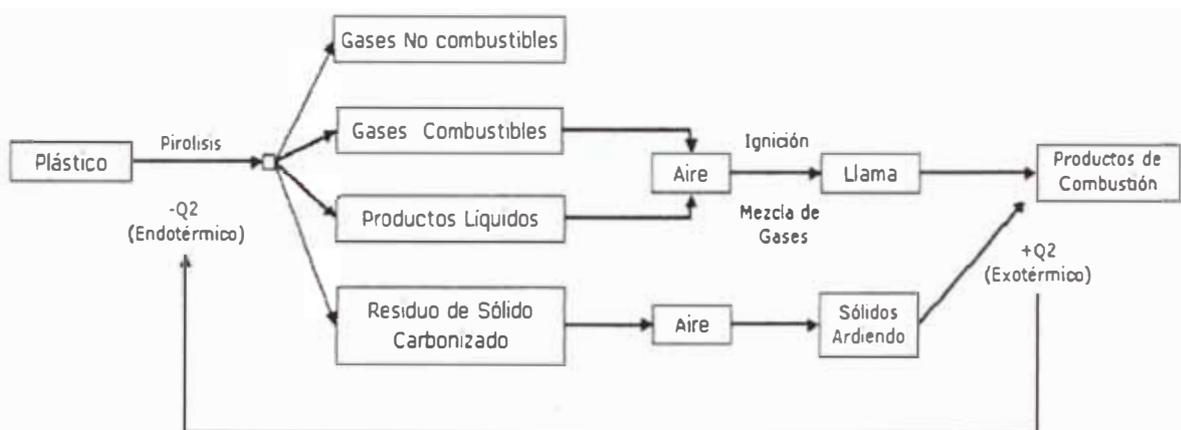
2.2 Situación actual de los Retardantes de Flama y los Boratos de Zinc

2.2.1 Los Retardantes de Flama.

Todos los polímeros usados en los productos plásticos son térmicamente inestables, es decir, que al calentarlos sufren rupturas químicas con formación de volátiles. Si los materiales plásticos son expuestos al calor en el aire, tendrán lugar reacciones de degradación y los volátiles formados desaparecerán formando un residuo poroso, ello facilitará la penetración del oxígeno del aire circundante y causará nuevas reacciones de oxidación en el sustrato sólido.

La combustión de plásticos es un proceso que comprende varios pasos, algunos de ellos aun están sin investigar. Un esquema simplificado se muestra en el *Diagrama 2.2*, en el que se representa varios fenómenos, los cuales tienen lugar durante el proceso de combustión de los plásticos.

Diagrama 2.2. Proceso de combustión



Son necesarias tres etapas para iniciar el proceso de combustión: Calentamiento, Descomposición e Ignición del polímero. El calor generado por la combustión puede sostener la ignición mediante la continua provisión de la energía térmica necesaria para la pirólisis del material, sin embargo, el calor de la combustión puede no ser suficiente para proveer de la energía térmica necesaria para causar la pirólisis del material y producir volátiles en la cantidad suficiente para sostener la ignición por lo que, en consecuencia, la llama se extinguirá.

La temperatura a la que los volátiles producidos en la pirólisis arderán, así como la subsiguiente tasa de combustión, depende de su constitución química y de la proporciones relativas de los volátiles combustibles y el oxígeno presente, la ignición no tendrá lugar ni la llama se sostendrá si la concentración de los volátiles combustibles está por debajo o por encima de sus límites de inflamabilidad. La característica de inflamabilidad de los plásticos depende de:

- I. Su estructura química básica.
- II. Inflamabilidad intrínseca de los volátiles.
- III. La relación de materia combustible en la fase gaseosa.

Los aditivos retardadores de llama se incorporan a los plásticos con la finalidad de interferir en la acción de las llamas sobre los productos finales, interrumpiendo o retardando el proceso de combustión. Tales aditivos se usan principalmente en aplicaciones donde se requiere mayor resistencia del plástico frente a las llamas, o sea, menor tendencia a sufrir combustión cuando el producto entra en contacto con una fuente de ignición (Ej. : chispas, fuego), produciendo por lo tanto productos mucho más seguros.

Las más importantes familias de los retardantes de flama se basan en compuestos de bromo, cloro, fósforo, nitrógeno, antimonio y sales metálicos e

hidróxidos. Son usados como retardantes de flama en polímeros, gomas, textiles y madera. Muchos plásticos contienen retardantes de flamas como aditivos. Entre los retardantes de flama más conocidos figuran los óxidos de antimonio, los ésteres de fosfatos, las parafinas cloradas de cadena media (MCCP), los retardantes de llamas derivados de halógenos (HFR) y los retardantes inorgánicos.

2.2.2 Retardantes de Flama (*Piroretardantes*) en Plásticos

Debido a su naturaleza, los materiales poliméricos no pueden hacerse "A prueba de Fuego", por lo que la única posibilidad es reducir su susceptibilidad ante la ignición incipiente y sostenida. Los agentes capaces de reducir la facilidad de ignición y la tasa de propagación del fuego se llaman piroretardantes, y el nivel de reducción de la combustibilidad se define de acuerdo con las especificaciones de la prueba. Se utilizan cuatro posibilidades para promover el efecto retardante en los plásticos.

1. Cubrir el área expuesta para reducir la penetración de oxígeno, con lo que decrece la tasa de reacciones oxidativas.
2. Formando grandes cantidades de gases incombustibles que diluirán el oxígeno y reducirán la tasa de combustión.
3. Promoviendo reacciones endotérmicas en las regiones expuestas con el fin de reducir la temperatura por debajo de la que sostiene la ignición.
4. Inhibiendo el proceso de oxidación de los radicales libres de forma que la tasa de formación de los radicales activos (OH)^{*} se reduzca.

La mayor parte de los agentes retardantes ejercen su acción mediante más de uno de los mecanismos previamente descritos, y se usan a menudo sistemas mezclados para obtener efectos sinérgicos; los agentes más comúnmente usados comercialmente son:

- a. Compuestos que contienen halógeno y fósforo
- b. Mezcla de compuestos halogenados/ óxidos de antimonio
- c. Compuestos y mezclas de boro (ácido bórico y bórax).
- d. Compuestos halogenados /boratos de zinc
- e. Óxidos de aluminio y boratos de zinc

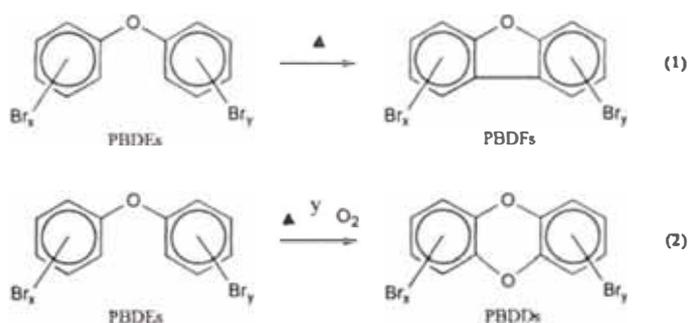
2.2.3 Retardantes de Flama Basados en Compuestos de Bromo y Cloro

Los productos químicos derivados del bromo (BFR) son uno de los retardantes de flamas para plásticos más ampliamente utilizados, los BFR's se utilizan en particular en aparatos eléctricos y electrónicos, recubrimientos, partes de automóviles, productos textiles, mobiliario, construcción, embalaje, etc. Los retardantes de flama con enlaces aromáticos – bromo/cloro comprenden la mayor parte del mercado de los HFR y entre ellos destaca los BFR, y pueden subdividirse en varias clases basándose en su estructura química.

Cuadro 2.2 Retardantes de flama halogenados

Tipo de estructura química	Ejemplo
Anillos de benceno	Polibromados difenileter PBDEs Decabromodifenil 1,2-bis-(pentabromodifenil)etano
Acido tetrabromobifenol	Tetrabromoftalato diol Polieteres
Tetrabromobisfenol A (TBBPA)	Derivados de TBBPA TBBPA-oligómero de carbonato
Compuestos oligoméricos y poliméricos	TBBPA-a base de resinas epoxi Poli, di y tribromoestireno

Las dioxinas (dibenzodioxina polihalogenados y furanos) son sustancias persistentes y con tendencia a bioacumularse en toda la cadena alimentaría, de forma que su concentración aumenta en los eslabones superiores, donde se encuentra el ser humano. Existen numerosos estudios sobre los efectos tóxicos de las dioxinas: cáncer, daños a los sistemas inmunológico, reproductor, endocrino, nerviosos, alteraciones del desarrollo intelectual infantil, etc⁽⁸⁾. Muchos de estos daños pueden ocurrir a dosis a las que las poblaciones de algunas zonas industrializadas ya están expuestas. Muchas de las reacciones térmicas de los PBDEs forman las dioxinas de acuerdo a la siguiente reacción química.



Varios países han establecidos reglamentos que afectan a la producción, la utilización y eliminación de los retardantes de flama HFR, debido a que constituyen un riesgo para el medio ambiente. Algunos de los compuestos que se han evaluado hasta hoy (bifenilopolibromados, difenileterespolibromados y parafinascloradas) pertenecen a este grupo. Por lo tanto, se ha recomendado la no-utilización de alguno de ellos.

2.2.4 Retardantes de Flama Inorgánicos

Pocos compuestos inorgánicos son apropiados para ser usados como retardantes de flama en plásticos. Aparte del trióxido de antimonio, el cual interfiere químicamente en el proceso de combustión en combinación con retardantes de flama

halogenados, los más ampliamente usados son los óxidos de aluminio , magnesio y algunos compuestos de boro (ácido bórico y bórax).

A diferencia de los compuestos orgánicos, los retardantes de flama inorgánicos no se evaporan en el proceso de combustión, actúan simultáneamente en la superficie de la fase sólida mediante enfriamiento del polímero vía reacciones endotérmicas en el proceso de descomposición reduciendo, la formación de productos de la pirólisis.

2.2.5 Retardantes de Flama Basados en Compuestos de Boro

Dentro de la clase de compuestos de boro, es ampliamente usado el ácido bórico. El ácido bórico (H_3BO_3) y el bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) son retardantes de flama ampliamente usados históricamente, y son usados principalmente en materiales celulósicos, ejemplo: algodón y papel. Ambos productos son efectivos, pero su uso es limitado debido a la durabilidad de su acción retardante debido a la solubilidad en agua. Sin embargo, el borato de zinc es prácticamente insoluble en agua y es ampliamente usado en productos plásticos y cauchos.

El borato de zinc es efectivo y es un retardante de flama sinérgico de halógenos orgánicos en polímeros. Ha sido demostrado que la combinación de **borato de zinc y ATH** pueden ser usadas como un efectivo retardante de flama y supresor de humos en polímeros libres de halógenos como son EVA, Polietileno, EPDM, EEA, Epoxi, y acrílicos. Ha mostrado ser un efectivo supresor de flama/ humo cuando remplazan parcialmente al óxido de antimonio, que son normalmente usados en cables flexibles de PVC.

Los retardantes de flama inorgánicos más ampliamente usados es la Alumina TriHidratada (ATH), el cual explica aproximadamente la demanda parcial o total. El hidróxido de magnesio está encontrando, cada vez más, su uso como retardador de

llama. Otros retardadores incluyen componentes como antimonio, boro, bromo, cloro y fósforo.

Muchos materiales no son efectivos por si mismo, pero tienen efectos sinérgicos cuando se combinan con otros materiales. El óxido de antimonio y compuestos halogenados se hacen particularmente efectivos. En años recientes se ha tomado mucha consideración la toxicidad del óxido de antimonio y la combustión de los productos de la mezcla de trióxido de antimonio-halógenados, la cual a ayudado a promover el uso de alternativas, notablemente para el ATH y hidróxido de magnesio. El borato de zinc está empezando e incrementando su uso solo o en conjunción con ATH, debido a que en combinación con estos dos materiales sirven como promotores no halogenados de formación de carbón, y un rendimiento bajo en la producción de humos y tóxicos bajo condiciones de fuego.

Los boratos son usados para impartir o contribuir al efecto retardante una variedad de materiales. Los boratos reprimen el fuego por fundición y cubriendo el sustrato inflamable en la película de carbón, excluyendo el oxígeno de la llama. El borato de zinc es usado en plásticos, mientras que los boratos solubles como ácido bórico, bórax pentahidratado y bórax decahidratado son usados en el tratamiento de materiales celulósicos.

Los sectores industriales más importantes donde los retardantes de flama son aplicados son: En la ingeniería eléctrica y electrónica, conductores y cables eléctricos y la construcción.

Cuadro 2.3. Aplicaciones comunes de los retardantes de flama

Sector Industrial	Aplicación
Ingeniería eléctrica y electrónica	<ul style="list-style-type: none"> - Cables y Conductores eléctricos - Artículos electrónicos - Circuitos impresos
Transporte <ul style="list-style-type: none"> - Vehículos motorizados 	<ul style="list-style-type: none"> - Cables y Conductores eléctricos - Asientos
Construcción	<ul style="list-style-type: none"> - Aislamientos térmicos para techos, fachadas , paredes - Cubierta para pisos - Enchapados para techos - Conductos y Conduits - Paneles, revestimientos y cubiertas

2.2.6 Evaluación de los Aditivos Retardantes de Flama.

Para la selección de aditivos y el establecimiento de niveles convenientes de adición en una formulación dada, los métodos estándar son:

ASTM D2863 Determinación del índice de oxígeno y la medición de la temperatura de ignición, para determinar la susceptibilidad de ignición del material. El índice de oxígeno (LOI), se define como la concentración mínima de oxígeno en una mezcla Oxígeno y Nitrógeno que soporta la ignición de una vela. Cuanto mayor es el valor de LOI mayor es la resistencia del material ante la ignición. Puesto que la combustión depende de muchas variables, los ensayos de retardo de flama no pueden pronosticar la resistencias a las llamas en condiciones anormales.

Un claro ejemplo de la sustitución, cada vez mayor, de los retardantes de flama halogenados se puede observar en el mercado japonés. En la *gráfica 2.1* se muestra la tendencia de crecimiento en el consumo de retardantes de flama no halogenados y un decrecimiento gradual de los HFR (retardantes de flama halogenados). Dicho comportamiento también se reproduce en los mercados europeos.

En 1998, la venta total (Mercado Mundial) de los retardantes de flama alcanzó los 2.2 MMUS\$ y está compuesto como sigue:

Familia	% de Venta
Bromo	39
Inorgánicos	27
Fosforo	24
Cloro	6
Melamina	4

Fuente: Bromine Science and Enviromental Forum.

Chemical Engineering-March 2001

2.2.8 Industria de los Plásticos.

La industria del plástico es la más grande consumidora de los retardantes de flama, en la década reciente el crecimiento en las ventas refleja la enorme expansión de la industria de los plásticos. Se ha estimado que los plásticos consumen aproximadamente el 85% de todos los retardadores de llama. Entre los aditivos retardantes de flama inorgánicos, el más usado es el ATH, el cual corresponde un poco más de la mitad de la demanda. Los compuestos del boro contribuyen una pequeña parte de la demanda , representa aproximadamente el 4% del mercado

norteamericano, aunque se debe considerar como un mercado creciente para boratos, en particular el borato de zinc. El borato de zinc es el más común retardante de flama disponible, el cual es particularmente adecuado para el uso en PVC. El PVC libera cloruro de hidrógeno en exposición al fuego, el cual reacciona con el borato de zinc para formar compuestos no volátiles de zinc y boro. La combinación de borato de zinc y óxidos de antimonio es muy efectiva, la combinación de borato de zinc y ATH resulta un aditivo que reduce la generación de humo. El borato de zinc es un efectivo retardador de llama en siliconas sin ATH.

Respecto a la demanda del borato de zinc se prevé un aumento considerable, debido a que es un sustituto potencial de los retardantes de flama a base de Bromo y Antimonio. El consumo japonés de borato de zinc en 1994 fue alrededor de 600 toneladas.

Cuadro 2.5 Demanda de retardantes de flama en los Estados Unidos

(MM Kg.)

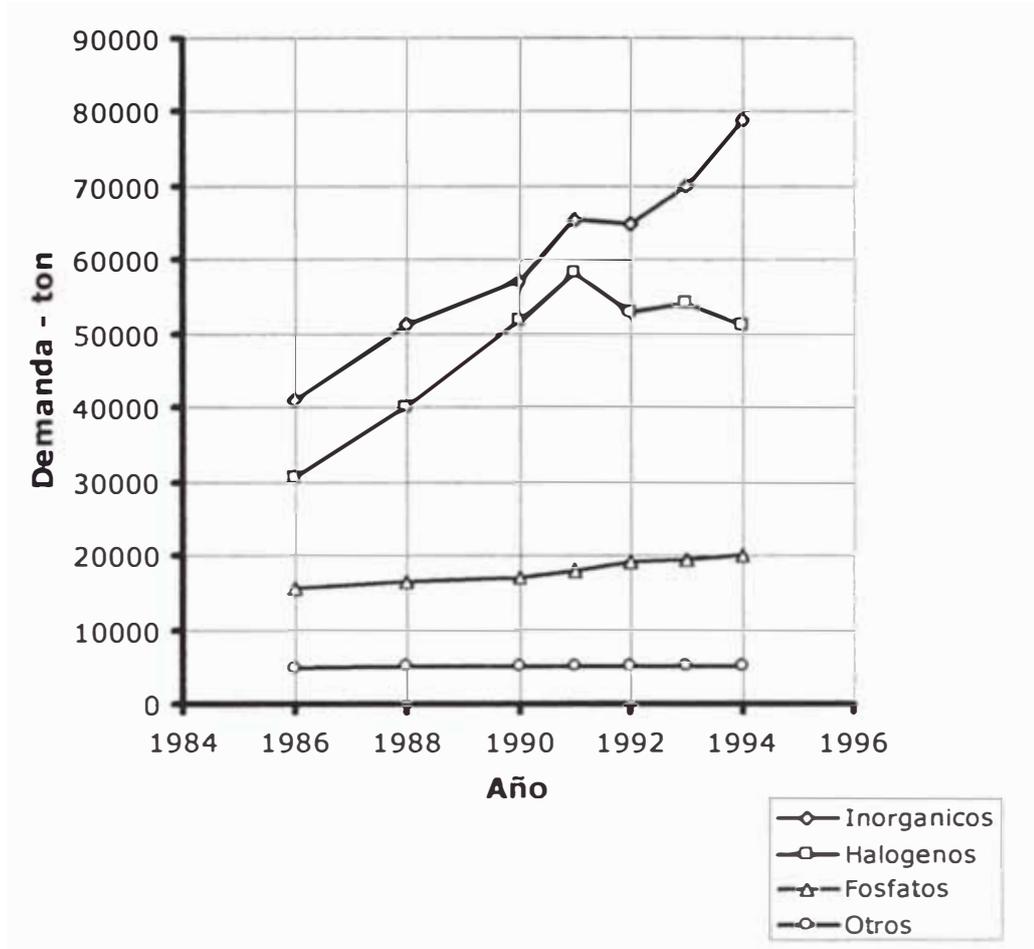
Retardante Flama	1995	2000	2005*
Total	361	455	544
Alumina trihidratado	131	156	177
Compuestos Bromados	89	120	147
Compuestos a base de Fósforo	54	70	86
Oxidos de antimonio	24	33	43
Compuestos Corados	24	27	29
Compuestos a base de Boro	18	23	27
Otros	19	26	34

** Demanda estimada*

Fuente: Plastics Additives & Compounding

<http://www.addcomp.com/regtoday.htm>

Gráfica 2.1 Comportamiento de la demanda de retardantes de flama en el Japón



Fuente: K. Takeda, *Flame Retardancy Society, Japan, No.5 (1999)*, pp.74-95

2.2.9 Precio del Borato de Zinc

El precio del borato de zinc actualmente se mantiene alrededor de US\$ 2180 por tonelada corta (US\$ 2400 por tonelada métrica). En la *gráfica 2.2* se puede observar el comportamiento del precio en los últimos años, aunque se prevé un aumento en el precio de borato de zinc en los próximos años⁽³⁹⁾.

2.9.10 Precio de las Materias Primas

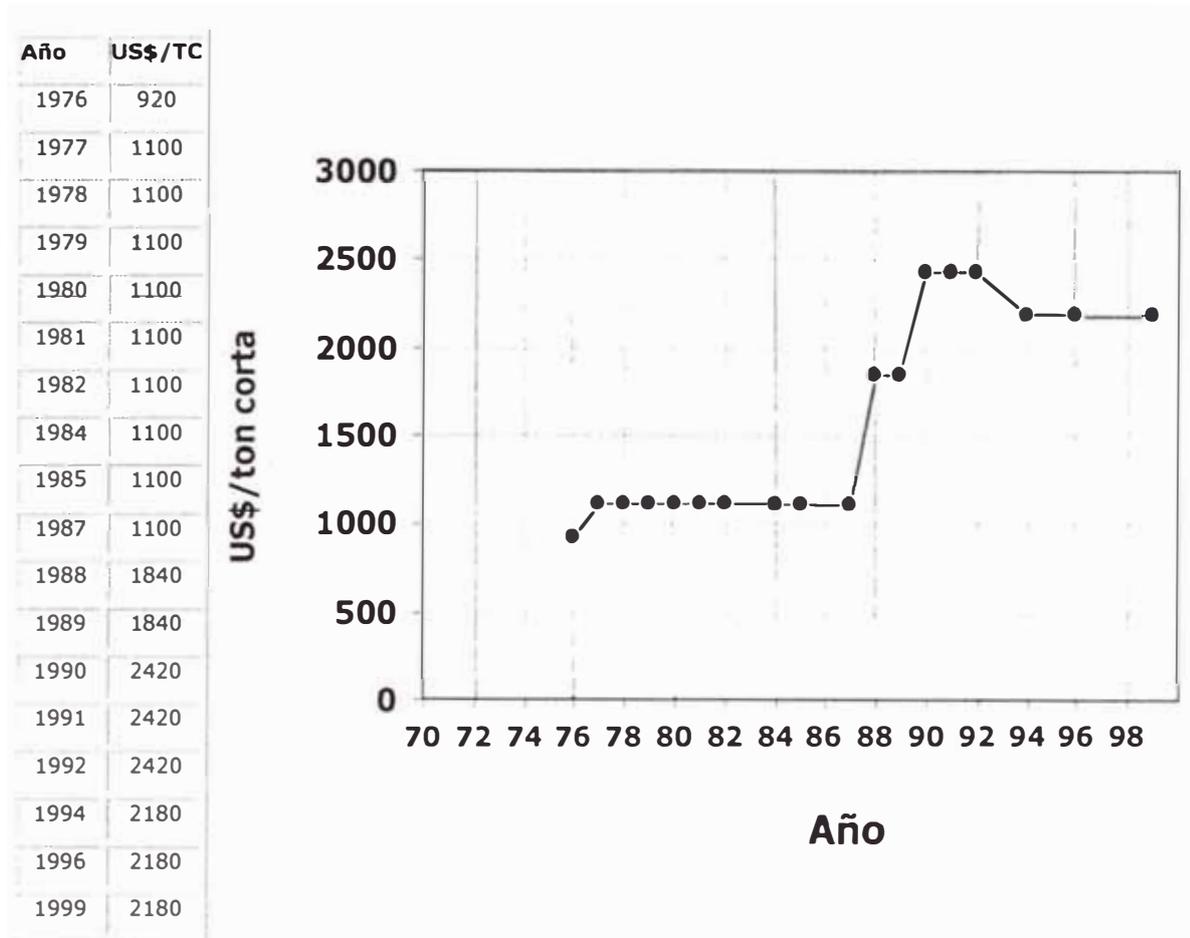
El precio promedio de óxido de zinc estimado se encuentra en US\$ 1100 por tonelada, sin embargo, en los últimos seis meses se está manteniendo en US\$ 780 la tonelada métrica

(Fuente: Gestión, diario de economía y negocios Online- 11 dic 2001).

El precio internacional del ácido bórico, en los últimos dos años, se está manteniendo en US\$ 834 por tonelada

(Fuente: Chemical Marketing Reporter, v.259, no.1, January 2001, p.18)

Gráfica 2.2 Precio del Borato de Zinc en los últimos 25 años



Fuente: *The economics of boron, 1999, Roskill Information services Ltd .Page 189*

Nota: 1 ton corta(TC): 907.18 Kg

Capítulo 3

ESTUDIO DEL PRODUCTO Y DE LAS MATERIAS PRIMAS

3.1 El Borato de Zinc.

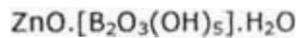
Es un polvo blanco fino no higroscópico, poco soluble en agua y bastante soluble en soluciones ácidas diluidas, en ambientes fuertemente ácidas o alcalinas, se descompone formando sales solubles de zinc y de boro.

Fórmula General



El borato de zinc ampliamente usado es $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ (CAS No.:1332-07-6), sin embargo existen otros boratos de zinc con diferentes grados de hidratación, tales como:

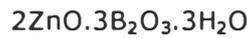
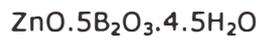
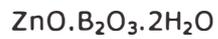
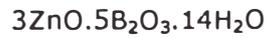
$ZnO \cdot B_2O_3$	<i>(Atomergic Chemicals)</i>
$ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$	
$ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$	<i>(Humphrey Chemical Co.)</i>
$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$	<i>(Humphrey Chemical Co.)</i>
	<i>(US Borax Inc.)</i>
	<i>(Perashall Chemical Co.)</i>
$3ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$	<i>(Humphrey Chemical Co.)</i>
$4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$	<i>(US Borax Inc.)</i>



(Humphrey Chemical Co.)

Además de ser hidratado

contiene agua de constitución.



Hoy en día existen alrededor de cuatro compañías importantes en el ámbito mundial dedicadas a la producción de borato de zinc comercial, tales como:

- Atomergics Chemetals.
- Humphrey chemical Co.
- Pearshal Chemical Co.
- US Borax Inc. etc.

Uso General de los Boratos de Zinc

El mayor uso del borato de zinc ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) es como retardante de flama (ignífugo) en algunos tejidos, pinturas y revestimientos, solo o en combinación con otros retardantes, además reprime la formación de humo. Es usado en varios tipos de revestimientos, resinas sintéticas, hules y telas, como pinturas ignífugas, en fajas transportadoras, alfombras, alambres y cables, partes eléctricas, interiores de automóviles y aviones, productos del papel, etc.

Es recomendado en ingeniería de polímeros con altas temperaturas de procesamientos, en particular Nylon, es también recomendado para poliolefinas,

cloruro de polivinilo (PVC), poliuretanos, resinas termo estables, elastómeros y cauchos termoplásticos. También son usados como:

Como aditivo para productos de madera.

En esmaltes cerámicos.

Anticorrosivos en pinturas Primer .

En catalizadores zeolíticos para la conversión de hidrocarburos.

Además han demostrado buenas propiedades bacteriostática y fungistática.

Usos del $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$

Es un retardante de flama multifuncional con aplicación en una variedad de plásticos y cauchos. La alta temperatura de ignición permite que se use en sistemas que requieren altas temperaturas de procesamiento, además el índice de refracción es similar a la mayoría de los sistemas poliméricos. Dependiendo del polímero base usado puede reemplazar parcial o totalmente a los otros aditivos retardantes de fuego como óxidos de antimonio, compuestos halogenados; además presentan sinergismo al ser usado con alumina trihidratada e hidróxido de magnesio.

Especificación Técnica

2Z3B 3.5H

Generalidades

Nombre químico: Borato de Zinc / *Zinc Borate*

Fórmula: **$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$**

Peso Molecular: 434.67

Índice de refracción: 1.58

Número CAS: 1332-07-6

Número EINECS: 2155666 (Forma Anhidra)

Propiedades Químicas.

El borato de zinc es un polvo blanco fino, poco soluble en agua y bastante soluble en soluciones ácidas diluidas, ambientes fuertemente ácidos y en alcalinos se descompone con la formación de sales solubles de zinc y de boro.

Componentes		Composición Teórica (% Peso)	Composición Típica (% Peso)
Oxidos de zinc	ZnO	37.44	37.76
Anhídrido bórico	B₂O₃	48.05	48.51
Agua de cristalización	H₂O	14. 51	13.73

Propiedades Físicas.

Color:	Blanco
Estado físico:	Polvo
Punto de ablandamiento:	550 °C
Gravedad específica:	2.74
Solubilidad media en agua:	0.1 g/100ml
Densidad Bulk:	0.3621 g/cm ³
pH:	7.6 (en agua desionizada)
ATG (perdida de peso):	
	1% 202 oC
	5% 271 oC
	10% 327 oC

Aplicaciones Específicas.

El mayor uso del borato de zinc es como retardante de flama e inhibe la formación de humo. El producto es recomendado para la ingeniería de los polímeros con altas temperaturas de proceso, en particular Nylon. También son recomendadas para

poliolefinas, PVC, Poliuretanos, resinas termoestables, elastómeros y hules termoplásticas, pinturas, recubrimientos de cables, etc. Los niveles de uso varían de acuerdo a los requerimientos y aplicaciones específicas. El borato de zinc no modifica sustancialmente las propiedades físicas (Resistencia mecánica, translucides) del material plástico. El borato de zinc es incorporado en los sistemas poliméricos en proporción que va desde 1 a 40 partes en peso de aditivo por 100 partes de resina (phr). Los sistema poliméricos pueden también contener otros aditivos convencionales como son óxidos de antimonio, alumina trihidratada, estabilizadores, plastificantes, rellenos como carbonatos de calcio y magnesio, pigmentos, etc.

Cuadro 3.1 Matrices poliméricas donde a dado excelentes resultados el borato de zinc.

- Cloruro de polivinilo (PVC-rígido y PVC-flexible)
- Nylon
- Poliolefinas (Polietileno, polipropileno y Elastómeros de etileno-propileno como EPM y EPOM)
- Poliolefinas cloradas
- Acrilatos
- Copolímeros acrílicos
- Poliuretanos (rígidos y flexibles)
- Poliestirenos
- Polibutadienos
- Poliéster
- Cauchos de estireno y butadieno
- Terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)
- Polisulfonas
- Siliconas
- Neopreno
- Fluoroelastomeros(ETF y FEP)
- Polímeros celulósicos
- Oxidos de polifenilo
- Poliéteres
- Polieterimidias
- Polietercentonas
- Polietersulfonas
- Epoxis
- Policarbonatos
- Polímeros fenólicos
- Poliarilatos
- Poliamidas
- Melamina-Formaldehido

Formulación de los Aditivos a partir de los Boratos de Zinc

Los materiales plásticos, que contienen en su formulación aditivos retardantes de flama, deben satisfacer los ensayos de inflamabilidad específicos regulados por la administración y la industria de materiales plásticos. Las formulaciones típicas en algunos sistemas poliméricos se muestran en el *cuadro 3.2*.

Cuadro 3.2 Formulación de algunos productos poliméricos a base de Borato de Zinc.

Uso	Formulación	
Aislamiento para Cables	PVC	100 parts
	DIDP	30-40 phr
	Sb2O3	1-3 phr
	Zinc Borate	1-3 phr
	Epoxy polymer	3-5phr
	Tribasic lead sulfate	7 phr
	Tribasic lead stearate	0.4 phr
	Acrawax C	0.4 phr
Tapizado	PVC	100 parts
	DIDP	70-80 phr
	CaCO3	25-50 phr
	Epoxy soya oil	5 phr
	Stabilizer	3 phr
	Sb2O3	1.5- 2.0 phr
	Zinc Borate	1.5-2.0 phr
Alambres y Cables (recubrimientos)	PVC	100 parts
	DIDP	40-60 phr
	Sb2O3	3-4 phr
	Zinc Borate	3-4 phr
	Alumina trihydrate	12-15 phr
	Stabilizers	5 phr

Fabricación de Recubrimientos y Películas	PVC	100 parts
	DIDP	30 phr
	Phosphate ester	25 phr
	Sb2O3	5-10 phr
	Zinc Borate	5-10 phr
	MgCO3	10 phr
	epoxy soya oil	5 phr
	Ba/Cd/Zn stabilizer	3 phr
Recubrimiento Para Paredes	PVC	100 parts
	DIDP	26 phr
	Phosphate ester	20 phr
	Zinc Borate	5-10 phr
	Sb2O3	2-4 phr
	Alumina trihydrate	10-15 phr
	CaCO3	40 phr
	Stearic acid	0.3 phr
	Stabilizer	3-5 phr

El mecanismo como actúa el borato de zinc comprende:

- La formación de haluros de zinc o oxihaluros de zinc que aceleran la descomposición de fuentes de halógenos y promueve la formación de residuos carbónicos.
- El B₂O₃ liberado durante la combustión, forma un vidrio de bajo punto de fusión que puede estabilizar el residuo carbónico. En sistemas que contienen ATH o hidróxido de magnesio el B₂O₃ promueve la formación de cerámicas que estabilizan el residuo carbónico.
- En la etapa endotérmica, la deshidratación del borato disminuye la temperatura del polímero antes que ocurra la combustión, el agua liberado en algunos sistemas poliméricos promueve la formación de espumas de carbón.

Al adicionar el borato de zinc en las formulaciones proporciona a los materiales poliméricos los siguientes beneficios:

Cuadro 3.3 Resultados con la adición de borato de zinc al polímero.

Polímero	Beneficios
PVC	<ul style="list-style-type: none"> • Supresor de humos • Retardante de flama • Sinergista del óxido de antimonio • Bajo costo del total de retardante de flama • Promotor de residuo carbónico
Poliiolefinas	<ul style="list-style-type: none"> • Supresor de humos / Promotor de residuos carbónicos • Suprime la combustión sin llama • Mejora las propiedades de elongación • Resiste la influencia del arco eléctrico
Poliamidas	<ul style="list-style-type: none"> • Sinergista de fuentes halogenados. • Suprime la combustión sin llama. • Usado conjuntamente en Nylon con halógenos o libre de halógenos.
Elastómeros	<ul style="list-style-type: none"> • Supresor de humos. • Suprime la combustión sin llama. • Promueve la formación de residuo carbónico. • Resiste la influencia del arco eléctrico.
Resinas - Epoxi	<ul style="list-style-type: none"> • Supresor de humos • Promueve la formación de residuo carbónico. • Sustituye total o parcialmente el óxido de antimonio

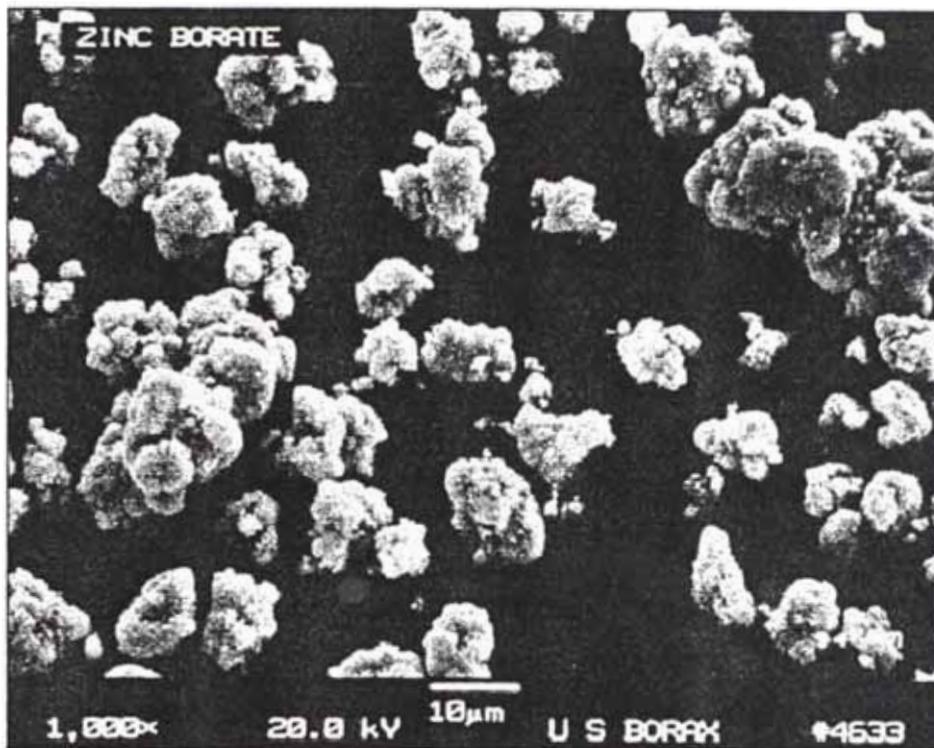


Foto 3.1 Borato de Zinc $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$
(Fuente: US Borax)

3.2 Óxido de Zinc (CAS No 1314-13-2)

El óxido de zinc es un polvo blanco suave y esponjoso con una variedad de propiedades, insoluble en agua y solventes orgánicos, como partículas finas posee relativamente alto índice de refracción.

Propiedades

El óxido de zinc es inodoro, de sabor amargo, absorbe dióxido de carbono del aire, soluble en ácidos y álcalis, insoluble en agua y alcohol, no combustible, no tóxico como polvo.

Formula química	ZnO
Peso Molecular	81.37
Peso Específico a 14 °C	5.47~5.61 gr/cm ³
Índice de refracción	1.95~2.11
Sistema Cristalino	Hexagonal
Temperatura de fusión	1975 oC
Calor específico	9.61 cal/mol.oC
Dureza(Mohs)	3
Conductividad eléctrica	8.5
PH	6.95~7.36
Solubilidad	Insoluble en agua y algunas sustancias orgánicas

Usos

Pigmento y agente de refuerzo en cauchos, pigmento e inhibidor en el crecimiento de mohos en pinturas, cerámicas, mayólicas, vidrio; aditivos para sales de zinc, materia prima para producir fosfato de zinc en recubrimientos para aceros.

Precaución especial: El óxido de zinc absorbe dióxido de carbono del aire y forma carbonatos, un contacto prolongado con agua causa la descomposición lenta del óxido de zinc.

El proceso Francés (*French Process*) produce óxido de zinc directamente del metal de zinc. El zinc es fundido, vaporizado y oxidado con aire. El tamaño de partícula es controlado por la temperatura y la mezcla vapor de zinc-aire en la cámara de combustión del horno. El proceso Francés es caracterizado por producir óxidos de zinc de alto grado de pureza conocidos comercialmente como *ZnO Sello de Oro*.

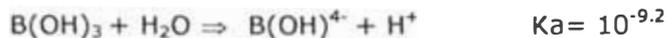
3.3 Ácido Bórico (CAS No 10043-35-3)

De los ácidos bóricos libres, el único importante es el ortobórico. W. Homberg obtuvo ácido bórico tratando el bórax con ácido sulfúrico, separando de la solución acuosa los cristales blancos y traslúcidos.

El ácido se obtiene generalmente a partir del bórax en forma de cristales blancos, aciculares, en los que las unidades $B(OH)_3$ se unen por enlaces de hidrógeno para formar capas infinitas se una simetría casi hexagonal; la separación entre las capas es de 3.18 Å, lo que explica la pronunciada fractura a lo largo de la base.

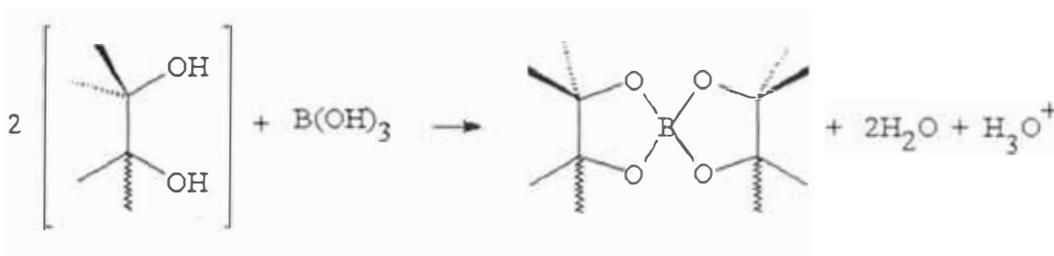
Propiedades Químicas

El ácido bórico, cristaliza de soluciones acuosas calientes en forma de láminas blancas, brillantes, que pertenecen al sistema triclinico. La solución acuosa del ácido bórico es ligeramente ácida, el ácido ortobórico es un ácido muy débil que no reacciona como donador de protones, sino como ácido de Lewis, aceptando iones OH^- .



El anión borato, que normalmente se formula como ortoborato BO_2^- es muy básico y carece de propiedades redox.

El carácter ácido del B(OH)_3 aumenta en presencia de poli-alcoholes como glicerina, manitol, etc. Debido a la estabilización del borato por formación de esteres con los poli-alcoholes. Este hecho se basa en una sencilla y específica reacción de boratos.



Poli-alcohol

Complejo de boro

El ácido bórico forma con los Poli-alcoholes sustancias complejas con un grado de ionización mucho mayor que el del ácido bórico.

Calentando cuidadosamente el ácido ortobórico pierde una molécula de agua y se transforma en el metabórico (HBO_2), prosiguiendo el calentamiento a temperatura un poco más elevada, el meta-bórico origina el pirobórico o tetrabórico ($\text{H}_3\text{B}_4\text{O}_7$); por calentamiento prolongado, pierde todo el agua y se obtiene el B_2O_3 . Este óxido a altas temperatura se combina con los óxidos metálicos formando vidrios coloreados o perlas de bórax.

Como el ácido bórico es moderadamente soluble en agua, con un gran calor negativo de solución, la solubilidad aumenta notablemente con la temperatura.

Propiedades Generales

Composición centesimal	B= 17.49% H2= 4.89% O2= 77.62% B2O3= 56.30% H2O= 43.70%
Peso Molecular	61.844
Peso Específico a 14 °C	1.5128 gr/cm ²
Peso Específico a 80 °C	1.3828 gr/cm ²
Sistema Cristalino	Triclinico
Temperatura de fusión	184- 186 °C
Calor específico	0.3535
Dureza(Mohs)	3
Conductividad eléctrica	Mal conductor
Calor de solución a 18 °C	-87.3 kcal/kg
Solubilidad	Soluble en agua y algunas sustancias orgánicas

I. Para mayor detalle ver el Apéndice II. Solubilidad del Ácido Bórico en agua a diferentes temperaturas

Usos

El ácido bórico es un sólido blanco que se emplea en vidrio y fibras de vidrio, fritas, esmaltes, aleaciones de boro, inhibidor de corrosión, adhesivos, productos de cuidado personal, retardante de flamas, antiséptico, fertilizantes, etc.

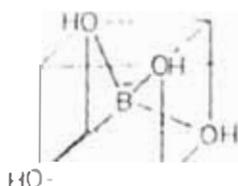
Capítulo 4

ESTUDIOS PRELIMINARES

4.1 Fundamentos acerca de la Estructura de los Boratos

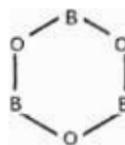
Entre los compuestos más importantes del boro se encuentran las sustancias que contienen oxígeno, comprenden casi todas las formas del elemento que se encuentra en la naturaleza. La estructura de dichos compuestos consta en su mayoría de unidades trigonaes BO_3 con la presencia ocasional de unidades tetraédricas BO_4 . Los boratos hidratados contienen también polianiones en el cristal, pero no todos los polianiones conocidos existen como tales, parece ser que los únicos estables son los que contienen unos o más grupos BO_4 . Entre las características más importantes de las estructuras se tienen las siguientes:

1. En los boratos sólidos se ha observado grupos trigonaes BO_3 , así como tetraédricos BO_4 .

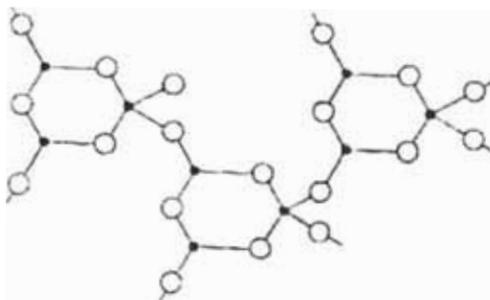


2. La estructura básica consta de un anillo de boroxina de seis átomos, cuya estabilidad depende de la presencia de uno o dos grupos BO_4 . Los aniones que no poseen grupos BO_4 se hidratan rápidamente y pierden su estructura inicial.

Anillo de Boroxina



3. Pueden formarse otros aniones, aislados o en forma de cadenas poliméricas mediante la unión de dos o más anillos, compartiendo átomos de boro tetraédrico. A veces este proceso está acompañado por deshidratación.



4.2 Química de los Boratos de Zinc

Tradicionalmente en la producción de los boratos de zinc, se emplean el bórax, sulfato de zinc y el óxido de zinc en una proporción molar dependiendo del borato deseado, la disponibilidad de bórax permitió el desarrollo de este tipo de tecnología. El borato de zinc precipita de una solución concentrada de bórax añadiendo sulfato o cloruro de zinc. El contenido de óxido bórico del precipitado depende de la concentración, el mejor rendimiento de metaborato de zinc $ZnO \cdot B_2O_3$, se obtiene vertiendo la solución de la sal de zinc en la solución de bórax y manteniendo este en ligero exceso. La sal de zinc (sulfato o cloruro) debe usarse en la concentración más alta posible o, mejor aun, en forma sólida. Un exceso de sulfato de zinc se disuelve con formación de compuestos complejos. Si se trata una solución de ácido bórico con carbonato de zinc húmedo, y el líquido resultante se evapora lentamente, cristaliza un octaborato, $ZnO \cdot 4B_2O_3 \cdot 10H_2O$. Cuando se calienta una solución acuosa de esta sal a $50\text{ }^\circ\text{C}$, se enturbia y da un precipitado blanco.

Según **Arne J. Myhren** y **Earl W. Nelson**⁽¹⁾, el método industrial para producir borato de zinc ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a partir de bórax y sulfato comprende la mezcla de bórax y sulfato de zinc en solución acuosa introduciendo luego óxido de zinc finamente dividido. El óxido de zinc (o hidróxido de zinc) puede ser preparado separadamente o formado *in situ* adicionando hidróxido de sodio en exceso a la solución de sulfato de zinc.

Respecto a los métodos para la formación de boratos de zinc hidratados, estos han sido estudiados por **Myhren** y **Nies**^(1,31), La obtención de cristales de borato de zinc es lograda por la reacción de sales inorgánicas de zinc (ZnSO_4 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) soluble en agua sobre una solución alcalina de borato ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$) manteniendo la solución acuosa a una temperatura, preferiblemente, en el rango de 90-100 °C.

Las siguientes ecuaciones ilustran una variedad de reacciones para la formación del borato de zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ en medio alcalino.

- $2\text{ZnSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \Rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_3\text{BO}_3$
- $2\text{ZnCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \Rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_3\text{BO}_3$
- $2\text{ZnBR}_2 + 2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \Rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaBr} + 2\text{H}_3\text{BO}_3$
- $2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \Rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_3\text{BO}_3$
- $2\text{ZnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \Rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_3\text{BO}_3$
- $1.5\text{ZnSO}_4 + 1.5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.5\text{ZnO} \Rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{Na}_2\text{SO}_4$
- $3.5\text{ZnSO}_4 + 3.5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.5\text{ZnO} \Rightarrow 2(\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}) + 3.5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_3\text{BO}_3$
- $2\text{ZnSO}_4 + 1.5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaBO}_2 \Rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
- $2\text{ZnSO}_4 + 1.75\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.5\text{NaOH} \Rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$

- $2\text{ZnSO}_4 + 1.5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaOH} \Rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
- $3.5\text{ZnCl}_2 + 3.5\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.5\text{ZnO} \Rightarrow 2(2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}) + 3.5\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_3\text{BO}_3$

David M. Schubert⁽⁴¹⁾ realizó estudios acerca de la formación del borato de zinc $4\text{ZnOB}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mediante cuatro métodos:

- El primer método consiste en la reacción de óxido de zinc y una cantidad estequiométrica de ácido bórico a ebullición, la reacción se mantiene a un pH por encima de 5.5 en un sistema a reflujo.



- El segundo método consiste en la reacción de tetraborato de sodio con una sal de zinc (sulfato de zinc) y óxido de zinc, con el sistema a ebullición de acuerdo a la siguiente ecuación:



La reacción se lleva a cabo durante 6 horas a reflujo.

- El tercer método consiste en la hidrólisis del borato de zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, esta reacción se lleva a cabo a ebullición durante 6 días en un sistema a reflujo a presión atmosférica. Durante la reacción el pH de la mezcla reaccionante decrece gradualmente de 7.8 a 4.5.



- El último método, consiste en la reacción del borato de zinc $ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ y una cantidad estequiométrica de óxido de zinc, de acuerdo a la siguiente ecuación química:



La reacción es facilitada por la presencia de cristales del borato de zinc $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ previamente preparados.

En algunos casos la reacción es catalizada por la presencia de iones de zinc provenientes del sulfato de zinc o cloruro de zinc en pequeñas cantidades.

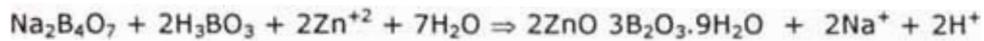
Nakamura. Senichi⁽³⁰⁾ realizó estudios acerca de boratos hidratados partiendo de óxidos, hidróxidos, carbonatos o carbonatos básicos del grupo IB, IIB y ácido bórico, preparó borato de zinc ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$) a partir de carbonato básico de zinc y ácido bórico.

SHI Xichang⁽⁴²⁾ ha reportado el estudio de la síntesis de borato de zinc usando $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ como materia prima y bórax. Las condiciones técnicas óptimas son:

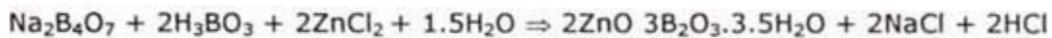
Temperatura del medio de reacción, tiempo de reacción mayores a 6.5 horas, la relación molar de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ / $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ de 1.05:1~1:1 y la relación líquido/sólido es 4.5:1. La fórmula del borato de zinc obtenido es $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 7H_2O$ y la temperatura de deshidratación del cristal es superior 200 °C.

De los estudios realizados por **Nelson P. Nies** y **Richard W. Hulbert**⁽³¹⁾ donde las reacciones para la preparación del borato de zinc ocurren en medio ácido, se tienen los siguientes procedimientos para obtener boratos de zinc:

- El primer método consiste en descomponer inicialmente el óxido de zinc en iones de zinc mediante la adición de ácido sulfúrico al 96%, el cual es añadido a una solución acuosa de ácido bórico y bórax. La mezcla reaccionante es agitada durante 12 horas a una temperatura de 40°C.

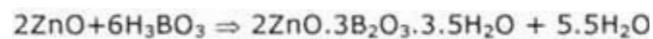


- El segundo método consiste en usar cloruro de zinc como fuente de iones, el cual es añadido directamente a la solución acuosa de ácido bórico y bórax.



La mezcla reaccionante es agitada durante 12 horas a una temperatura de 95°C.

- El último método consiste en la reacción directa entre el ácido bórico y óxido de zinc, sobre una solución de ácido bórico diluido, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 95 °C por el espacio de 12 horas como mínimo, para alcanzar la composición deseada.

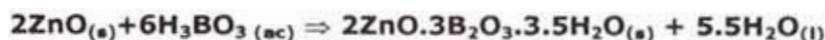


Este último método tiene una particular importancia ya que permite obtener el borato de zinc a partir del óxido de zinc y ácido bórico, insumos de fácil manipulación. La desventaja es que el tiempo de reacción es demasiado largo comparado con los procedimientos que parten del bórax.

4.3 Borato de Zinc a partir de Óxido de Zinc y Ácido Bórico

Se encuentran muchos boratos en la naturaleza, generalmente en la forma hidratada. Se puede preparar anhidros por fusión del ácido bórico y los óxidos metálicos, y los boratos hidratados se pueden cristalizar en soluciones acuosas. Los boratos de zinc hidratados pueden ser preparados por una variedad de métodos.

Se sabe por experiencia que la formación del borato de zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ en fase heterogénea ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación química:

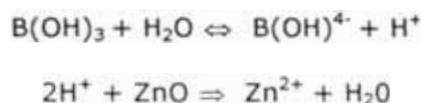


La mezcla reaccionante debe ser agitada durante todo el proceso de reacción.

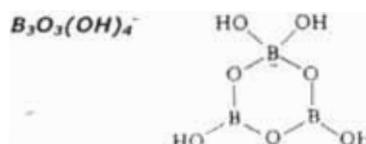
Mecanismo de la reacción

Los mecanismos involucrados en la formación de boratos son:

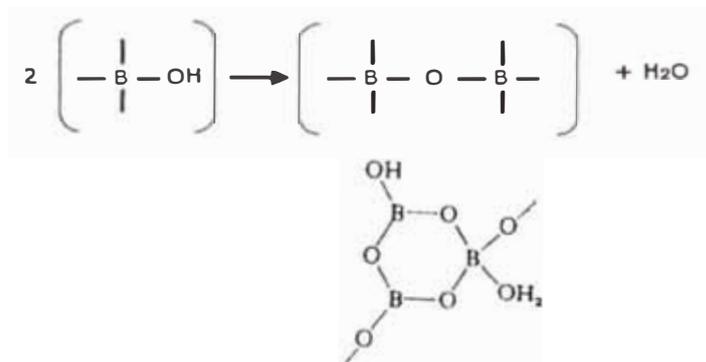
- a. En la formación del ion $\text{B}(\text{OH})_4^-$ y Zn^{2+} se verifica la siguiente reacción:



- b. En soluciones concentradas están presentes iones poliméricos, por ejemplo la formación de iones trímeros hidroxiboratos en soluciones acuosas, pueden ser descritos por la siguiente reacción:



- c. Las cadenas largas, capas y redes tridimensionales de la estructura del anillo básico se sabe que ocurren en varios anhídros y poliboratos hidratados. El enlace más común compartido por el átomo de oxígeno puede formarse por la deshidratación repetida del tipo:



La formación de enlaces poliméricos implica la unión de dos anillos de boroxina por intermedio de un oxígeno.

Para la formación de $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se verifica la siguiente reacción:



A temperatura de ebullición

La reacción se lleva a cabo cerca al punto de ebullición de la mezcla y es promovido por la presencia del producto previamente sintetizado, la presencia de iones zinc (Zn^{2+}) provenientes de sales como cloruro de zinc o sulfatos de zinc catalizan la reacción.

4.4 Pruebas Experimentales de Laboratorio

El problema fundamental estriba en lograr obtener el borato de zinc en el menor tiempo posible y a las condiciones típicas de operación en plantas químicas. De acuerdo los principios de formación de enlaces en los boratos, en soluciones diluidas de boratos hay una rápida depolimerización de los poliboratos cristalinos en trímeros

de acuerdo a la estructura de la boroxina. El borato de zinc preparado en el presente estudio comprende la reacción de una mezcla estequiométrica de ácido bórico y óxido de zinc en una solución de ácido bórico concentrado, para favorecer la polimerización, y a temperatura de ebullición. En soluciones concentradas (superiores a $4.65 \text{ g H}_3\text{BO}_3/100 \text{ g H}_2\text{O}$) el pH de la solución a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ es menor que 3.7 .

El objetivo principal de estas pruebas es conocer el comportamiento de la cinética de la reacción para la formación del borato de zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ usando soluciones de ácido bórico de 10, 15 y 20%, y además estudiar la influencia de los agentes que promuevan y/o catalizan la reacción, usando ácido bórico fresco y de recicló.

4.4.1 Caracterización de los Reactivos

El trabajo experimental se realizó con reactivos nacionales de grado técnico, los cuales presentan las siguientes especificaciones técnicas.

Ácido Bórico granulado.

Óxido de Zinc en polvo.

4.4.2 Sistema de Reacción

El sistema de reacción consta de:

- Un vaso Pyrex de 2000ml. Se ha comprobado experimentalmente los efectos catalíticos adversos en la reacción química al usar un reactor metálico (Acero).
- Un sistema de agitación de material vidriado.
- Termómetro.
- Un sistema de recirculación de solución que hace de reflujo.
- Calentador eléctrico.

4.4.3 Pruebas de Laboratorio

Los factores que determinan la velocidad de la reacción pueden dividirse para su estudio en:

I. **Concentración de solución de ácido bórico.**

Se han evaluado tres diferentes concentraciones de la solución de ácido bórico, la reacción ocurre a ebullición en un sistema a reflujo. Concentraciones superiores a 20 g H_3BO_3 / 100ml son difíciles de manejar debido a que ocurre rápidamente la cristalización del ácido bórico en el reactor experimental.

Cuadro 4.1 Soluciones concentradas de ácido bórico

g H_3BO_3/100 g Solución Saturada	g H_3BO_3/100 g H_2O	Temperatura de Cristalización (°C)
10	11.1	48.8
15	17.6	67.3
20	25.0	82.2

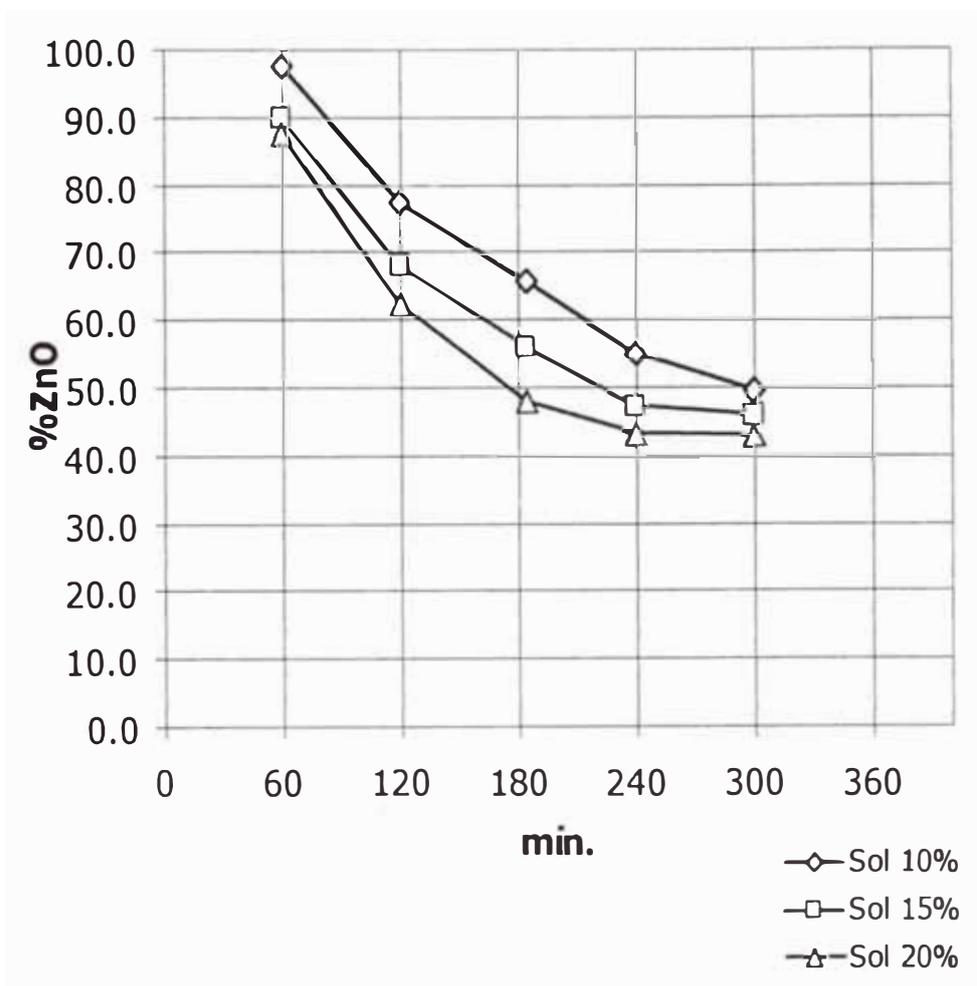
Procedimiento Experimental

En el reactor experimental con, 1700ml de solución de ácido bórico a una determinada concentración, se añade gradualmente una mezcla sólida de 81.4 g de óxido de zinc y 185.5 de ácido bórico durante 60 minutos, el sistema se mantiene a ebullición (101°C) y es agitado constantemente durante 5 horas, es necesario mantener en nivel de la mezcla reaccionante dentro del reactor experimental adicionando constantemente agua DI a un flujo similar a las pérdidas por evaporación.

Se toman muestras de 40 ml de mezcla cada 60 min. , los cristales son separados por filtración, lavado con agua DI caliente y Etanol y finalmente es secado a 80 °C.

Resultados

Del análisis del contenido de óxido de zinc (%ZnO) en la *gráfica 4.1* se puede observar la diferencia que existen entre las diferentes concentraciones de ácido bórico utilizado, a mayor concentración de la solución el contenido de óxido de zinc decrece rápidamente, hecho que favorece a la formación del borato de zinc, ya que la formación de enlaces zinc-oxígeno-boro hace que disminuya el contenido porcentual de óxido de zinc.



Gráfica 4.1 Variación del %ZnO con respecto a la concentración de la solución de ácido bórico.

II. Agentes promotores y catalizadores.

A fin de evaluar la influencia de agentes promotores y/o catalizadores, para la formación del borato de zinc $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se han probado cuatro sistemas de reacción.

Cuadro 4.2 Sistemas de reacción en estudio.

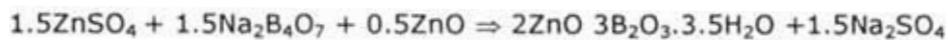
Sistema	Descripción
	Reacción de ácido bórico y óxido de zinc a reflujo en una solución de ácido bórico fresco *.
B	Reacción de ácido bórico y óxido de zinc a reflujo con borato de zinc previamente sintetizado en una solución de ácido bórico fresco.
C	Reacción de ácido bórico y óxido de zinc a reflujo usando cloruro de zinc como catalizador, en una solución de ácido bórico fresco.
D	Reacción de ácido bórico y óxido de zinc a reflujo con borato de zinc previamente sintetizado en una solución de ácido bórico de recicló.

*La solución de ácido de bórico en todos los sistemas consta de una solución de ácido bórico al 20% en agua deionizada.

Procedimiento Experimental

Preparación de la Semilla ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$)

El borato de zinc semilla (*Seed*) ha sido elaborado mediante la reacción de bórax y sulfato de zinc en un reactor experimental de vidrio, provisto de un sistema de agitación, en el cual es introducido óxido de zinc durante la primera hora de reacción.



La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 70 °C por un espacio de 5 horas. El gel formado es filtrado, lavado con agua DI caliente y etanol y finalmente es secado a 80 °C.

Borato de Zinc ($2Z3B2.5H$)

En el reactor experimental con 1500ml de Agua DI en ebullición, añadir 265 g de ácido bórico para obtener una solución al 20%, añadir 10g de borato de zinc (*seed*) y mantener el sistema en agitación. Una mezcla de 81.4 g de óxido de zinc y 185.5 de ácido bórico es adicionado gradualmente durante 60 minutos, el sistema se mantiene a ebullición (101°C) y es agitado constantemente durante 8 horas, es necesario mantener en nivel de la mezcla en el reactor experimental adicionando constantemente agua DI a un flujo similar a las perdidas por evaporación. Los cristales son separados por filtración, lavado con agua DI caliente y Etanol y finalmente es secado a 80 °C.

De igual forma se procede para los demás sistemas de reacción. En el *cuadro* 4.3 se muestra la variación del contenido de óxido de zinc con respecto al tiempo de reacción hasta llegar al valor de especificación.

Cuadro 4.3 Variación del contenido de óxido de zinc en los sistemas de reacción.

Tiempo (min.)	% ZnO en cada uno de los sistemas reaccionates			
	A	B	C	D
60	87.51	76.64	71.42	74.19
120	62.57	57.80	55.27	56.75
180	48.07	41.76	41.72	40.47
240	43.26	39.77	40.31	39.76
300	42.98	38.57	38.66	38.85
360	41.35	38.61	38.02	38.29
420	40.45	38.12	37.21	37.75
480	40.28	37.85	37.50	37.72

Donde:

- A. $B(OH)_3 + ZnO + B(OH)_3(\text{sol fresca})$
- B. $B(OH)_3 + ZnO + ZB_{(\text{seed})} + B(OH)_3(\text{sol fresca})$
- C. $B(OH)_3 + ZnO + ZnCl_2 + B(OH)_3(\text{sol fresca})$
- D. $B(OH)_3 + ZnO + ZB_{(\text{seed})} + B(OH)_3(\text{sol de reciclo})$

Discusión de los gráficos

Gráfica 4.2 Sistema A y B

En esta gráfica se compara el tiempo que demora llegar la concentración del óxido zinc en el producto a la concentración de especificación, se observa la influencia del borato de zinc previamente preparado, en este caso actúa como un agente *promotor* de la reacción, quiere decir, que cataliza la reacción y termina siendo parte del producto final.

El sistema A que no contiene el agente promotor luego de las 8 horas de reacción, aun no llega a la composición requerida, sin embargo el sistema B está más próximo a la composición deseada.

Gráfica 4.3 Sistema B y C

Los iones de zinc provenientes del sulfato de zinc (1.4 g/l), como catalizador, ejercen una influencia rápida en la formación del borato de zinc, luego de 7 horas de reacción se encuentra próximo a la composición de la especificación técnica y está más próximo a la composición estequiométrica que el de los otros sistemas de reacción.

Gráfica 4.4 Sistema B y D

Después de varias pruebas la concentración media de iones zinc en la solución madre del sistema D es de 10 mg /lt aproximadamente, concentración estable del sistema, la influencia en la primera hora de la reacción es notoria comparada con el sistema B, más allá de las tres horas tiene un comportamiento similar al sistema B.

Conclusiones

- De los estudios realizados sobre la influencia de los iones de zinc, en la formación del borato, estos iones tienen influencia durante las 4 primeras horas luego de iniciada la reacción, más allá de este tiempo la influencia es mucho menor tal como se puede observar en las *gráficas* anteriores, donde se muestra las curvas de los sistemas A, B, C y D.
- En el sistema C, la característica del producto formado consiste en una mezcla difícil de filtrar y se ha visto que el tiempo de sedimentación es mucho mayor que el de los otros sistemas de reacción, el producto seco tiene un tamaño de partícula menor y una densidad aparente mucho menor que el producto de los otros.
- La forma óptima de reacción pertenece al sistema **D**, debido a que aparte llegar a la composición de especificación, utiliza una solución de reciclo de ácido bórico, a pesar de la presencia de iones Zn^{+2} ($[Zn^{+2}]_{max} : 10 \text{ mg/l}$). Además, el producto final presenta características buenas para su filtrado y lavado. En el *cuadro 4.4* se muestra la evolución de cada uno de los componentes durante el tiempo de reacción, llegando a la composición del producto final dentro de la especificación técnica.

Poniendo en estudio el sistema D se obtiene la evolución de cada uno de los componentes del borato de zinc durante la reacción.

Cuadro 4.4 Evolución de la composición del Borato de Zinc

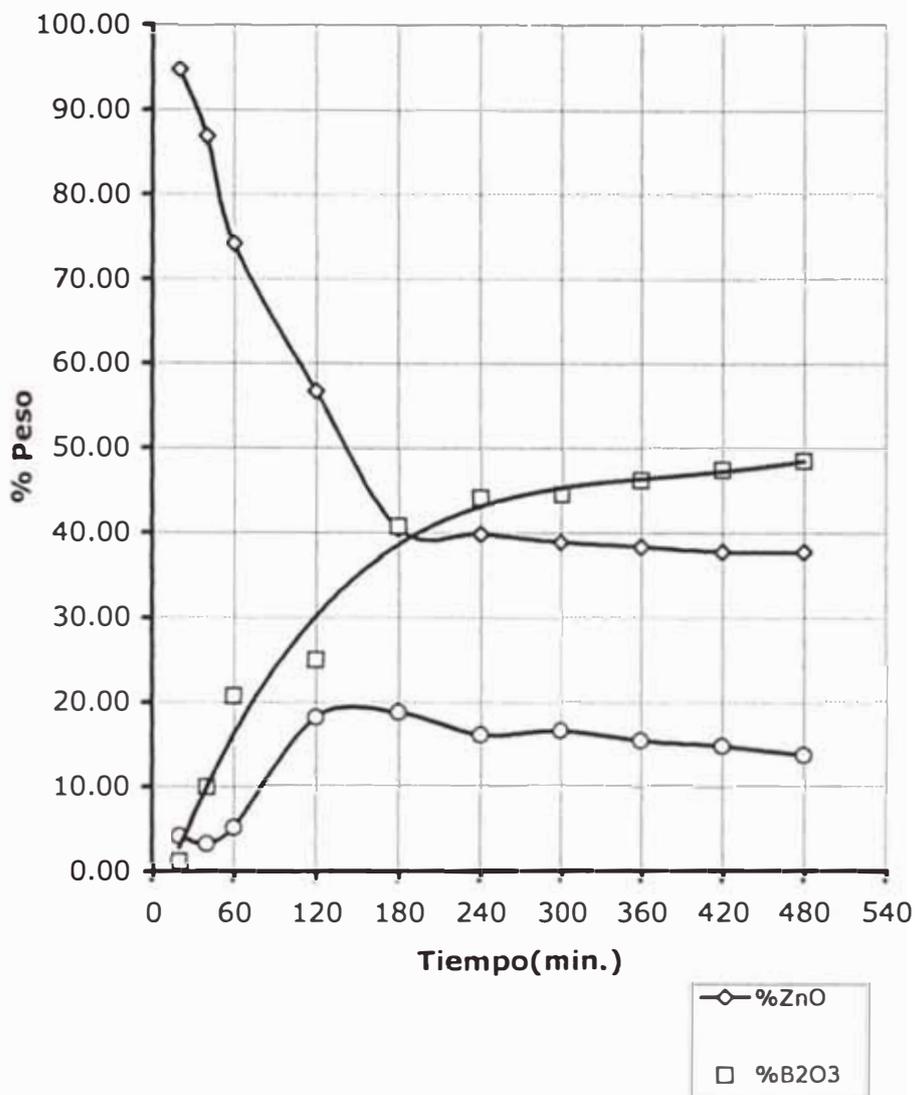
Tiempo (min.)	%ZnO	%B ₂ O ₃	% H ₂ O
20	94.70	1.15	4.14
40	86.81	9.96	3.23
60	74.19	20.70	5.11
120	56.75	25.02	18.23
180	40.47	40.72	18.81
240	39.76	44.08	16.15
300	38.85	44.45	16.70
360	38.29	46.17	15.53
420	37.75	47.42	14.83
480	37.72	48.47	13.81

Discusión de Resultados

Las irregularidades del %B₂O₃ en el borato de zinc, se deben al contenido alto de zinc en la muestra, la interferencia del zinc en el análisis se reduce al mínimo cuando el contenido de óxido de zinc es menor al 60%.

De acuerdo al mecanismo de reacción, al parecer en las cuatro primeras horas se forman los anillos boroxina $Zn^{+2} B_3O_3(OH)_5^{-2}$, que conllevan a un incremento rápido en la concentración de B₂O₃ en el producto final. Más allá de las 4 horas, se da inicio a la formación de enlaces boro-oxígeno de anillo a anillo, el cual involucra la deshidratación tal como se puede observar en el *grafico 1.6*. Los análisis de los cristales muestran una composición en peso de: 37.72% de ZnO 48.47% de B₂O₃ y 13.81% (por diferencia) de H₂O el cual corresponde a la siguiente fórmula empírica:

1.99ZnO 3B₂O₃ 3.3H₂O. y un rendimiento del 98%.



Grafica 4.5 Evolución de los componentes del Borato de Zinc durante el transcurso de la reacción (Sistema D)

4.4.4 Estudio de la Cinética de la Reacción

En general, el estudio de la cinética química o velocidad de las reacciones químicas persigue dos objetivos principales; por una parte, si se utiliza un enfoque básico trata de esclarecer el mecanismo molecular de la transformación de reactivos a productos y, por otra, con una orientación aplicada, procura deducir modelos matemáticos para describir la evolución del proceso químico, evaluar la cantidad de productos en el transcurso del tiempo y aplicar dichos modelos al diseño de equipos industriales. En el presente estudio tiene interés el último aspecto.

Velocidad de la Reacción

La velocidad es la variación de una magnitud específica de la masa o moles de una especie química consumida o formada, por unidad de tiempo; definida así, la velocidad deberá referirse al borato de zinc o a una de sus componentes, para nuestro caso se referirá al contenido de óxido de zinc en el borato debido a la fácil y rápida determinación de este.

Correlación de las Variables de la Reacción

Existe una relación inversa entre la velocidad de formación del borato y el contenido de óxido de zinc, la velocidad de formación del borato de zinc se puede representar mediante la siguiente ecuación⁽³⁴⁾:

$$\frac{\partial(\%ZnO)}{\partial T} = f(\%ZnO, \%B_2O_3, t)$$

Donde:

%ZnO: porcentaje en peso de ZnO

%B₂O₃: porcentaje en peso de B₂O₃

t: tiempo de reacción

Se ha demostrado que la velocidad de formación depende tanto de la concentración de óxido de zinc y de boro formado en el borato de zinc.

$$\frac{\partial(\%ZnO)}{\partial T} = k(\%ZnO).(\%B_2O_3).....(4.1)$$

Examinando la *gráfica 4.6* se puede observar que existe una dependencia entre el contenido de óxido de zinc y de boro.

$$\%B_2O_3=f(\%ZnO)$$

La ecuación que mejor se adapta a los puntos experimentales evaluados es de la siguiente forma:

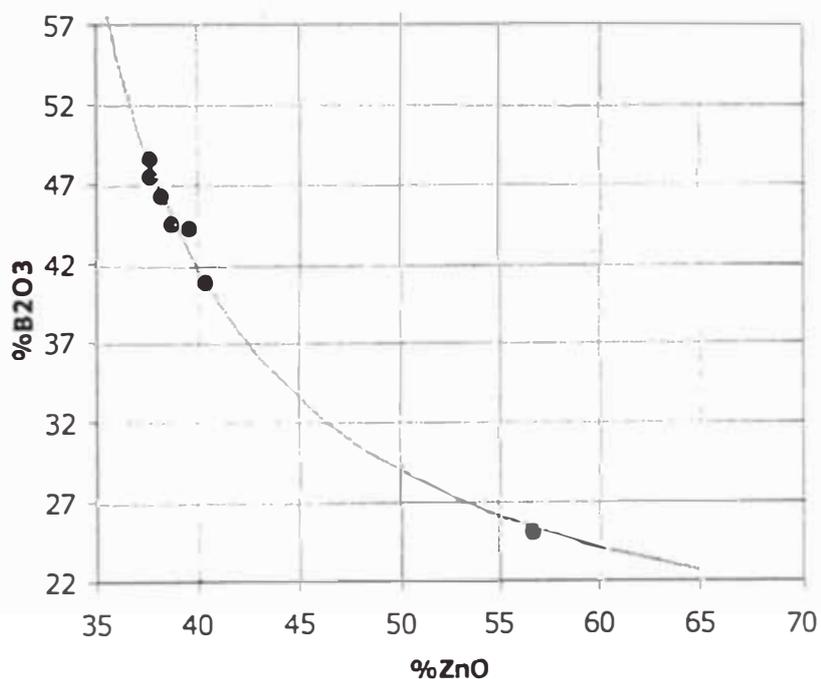
$$Y=a.X/(b+X)$$

Donde a y b son constantes que se deben calcular, para los datos del *cuadro 4.4* se tiene:

$$a = 13.035005$$

$$b = -27.542244$$

Coefficiente de correlación (R): 0.9952477



Gráfica 4.6 Dependencia del %B₂O₃ respecto al %ZnO.

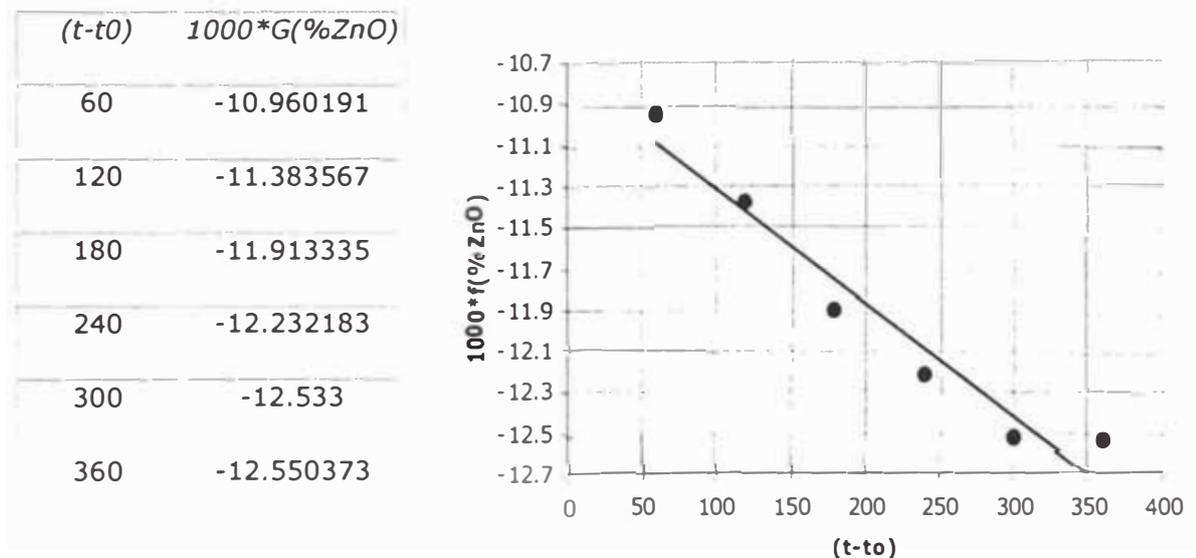
La velocidad de reacción en términos de %ZnO queda expresada como

$$\frac{\partial(\%ZnO)}{\partial T} = k.a. \frac{(\%ZnO)^2}{(b + \%ZnO)} \dots\dots(4.2)$$

La determinación de la constante de la ecuación (k) se realiza por el método de la integral, resolviendo la ecuación (4.2)

$$G = \left(\frac{\ln(\%ZnO)}{a} - \frac{b}{a.\%ZnO} \right) - Ki = k(t - t_0) \dots\dots(4.3)$$

De acuerdo a la confiabilidad de los datos designamos, como $(t-t_0)=0$ para el minuto 120. Evaluando la *ecuación (4.3)*, se tiene $Ki = 0.347063$ (constante de la integral), evaluando el valor de G para los diferentes %ZnO, y gráficamente podemos calcular el valor de k(constante de la reacción).



Gráfica 4.7 Cálculo de la pendiente de la recta $G=k.(t-t_0)$.

Ajustando los datos a una ecuación lineal de la forma $Y=dX+c$

Donde:

$$c = -10.74571$$

$$d = -0.005626$$

Coefficiente de correlación: 0.971280

$$k*1000 = d = -0.005626$$

$$k = -5.62 \cdot 10^{-6}$$

$$k*a = -7.32 \cdot 10^{-5}$$

Remplazando los valores convenientemente, la expresión de la velocidad de reacción es:

$$\frac{\partial(\%ZnO)}{\partial T} = -7.32 \times 10^{-5} \frac{(\%ZnO)^2}{\%ZnO - 27.54}$$

Esta ecuación nos muestra la evolución del borato de zinc formado para un tiempo determinado para el sistema en estudio, la forma de la ecuación permite representar matemáticamente el comportamiento del sistema de reacción; además, permite reproducir el contenido %ZnO y %B₂O₃ en cualquier instante del proceso de reacción, la ecuación será de gran utilidad para estudios posteriores que tengan que ver con la simulación y control del proceso.

Síntesis del Borato de Zinc (4ZBH)

Se ha realizado una prueba adicional para la obtención del borato $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ de acuerdo al procedimiento realizado por *David M. Schubert*⁽⁴¹⁾. En el reactor experimental con 1500ml de Agua DI en ebullición, añadir 244 g de óxido de zinc y mantener el sistema en ebullición y agitación. Añadir 14 g de borato de zinc (seed) y añadir gradualmente 48.7g de ácido bórico durante 10 min. Después de 2.5 horas añadir gradualmente 48.7 g de ácido bórico durante 10 min. y mantener la reacción 2.5 horas adicionales, es necesario mantener en nivel de la mezcla en el

reactor experimental adicionando constantemente agua DI a un flujo similar a las pérdidas por evaporación. Los cristales son separados por decantación, filtración, lavado con agua DI caliente, etanol y finalmente es secado a 80°C. El análisis químico de los componentes del borato muestran los siguientes resultados: 78.87% de ZnO 16.15% de B₂O₃ y 4.98% (por diferencia) de H₂O, los cuales corresponden a la siguiente fórmula empírica: **4.18ZnO B₂O₃ 1.19H₂O**. y un rendimiento del 96.17%.

4.5 Análisis de Boratos de Zinc

4.5.1 Análisis Químico de Boratos de Zinc

Los análisis de los componentes del borato de zinc se ha realizado mediante titulación con EDTA y NaOH para los óxidos de zinc y boro respectivamente. Los boratos de zinc presentan características especiales, el contenido de B₂O₃ no pueden ser analizados directamente como en el caso de los boratos de sodio o calcio, debido a que mucho antes de llegar al punto final de la titulación se forma un precipitado blanco que enmascara la determinación del punto final por la formación de hidróxido de zinc (Zn(OH)₂) y zincatos [Zn(OH)₃(H₂O)]⁻. Por tal motivo, se ha desarrollado un nuevo método para el análisis de los componentes borato de zinc.

El análisis modificado consiste inicialmente en determinar la cantidad de EDTA utilizada para determinar el contenido de zinc y luego a una nueva muestra se añade una cantidad de EDTA equivalente al contenido de zinc para formar complejos de zinc dentro de la solución, de esa manera evitamos la formación de interferentes. Siguiendo los procedimientos de análisis para cada componente descritos en el *anexo 1*, muestran los siguientes resultados:

Resultados

En resumen, los resultados de análisis químico para los boratos **2Z3B3.5H** y **4ZBH** preparados se muestran en el siguiente cuadro.

Cuadro 4.5 Composición de los Boratos de Zinc
(Expresados en Porcentaje en Peso)

% Peso	2Z3B3.5H (STQ)	2Z3B3.5H (S)	2Z3B3.5H (R)	4ZBH (STQ)	4ZBH (S)
% ZnO	37.44	37.85	37.72	78.79	78.87
% B ₂ O ₃	48.05	46.16	48.47	16.85	16.15
% H ₂ O	14.51	15.99	13.81	4.36	4.98

STQ: Composición Estequiométrica del Borato de Zinc.

S: Borato de Zinc obtenido con una solución nueva de B(OH)₃

R: Borato de Zinc obtenido mediante recirculación de Solución Madre de B(OH)₃.

4.5.2 Análisis Termogravimétrico.

En un análisis termogravimétrico continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o de porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

En líneas generales las pruebas termogravimétricas fueron realizadas de modo que las muestras de borato fueron colocadas en un crisol de material refractario y calentados en un horno eléctrico a temperaturas que van desde 100 °C hasta 1200 °C

por un tiempo de 30 min. para cada temperatura de prueba, seguidamente enfriadas para evaluar la pérdida de peso de la muestra.

Este análisis sirvió para caracterizar el producto final y además confirmar el % H₂O en el borato sintetizado; además, los análisis termogravimétricos de los productos muestran la temperatura de deshidratación de los cristales antes que ocurra la sublimación de uno de sus componentes.

Cuadro 4.6 Análisis termogravimétrico de Boratos de Zinc.

Pérdida de Peso	Temperatura	
	2Z3B2.5H	4ZBH
1%	202	410
5%	271	419*
10%	327	-
Deshidratado	400	500

* Específicamente el 4.8% en peso

En la *gráfica 4.8* muestra el termograma del borato **2Z3B2.5H** que se ha obtenido al aumentar la temperatura del borato de zinc.

1. El primer cambio en la masa se presenta alrededor de 200 °C y culmina alrededor de 400 °C. En esta etapa ocurre la deshidratación del borato de zinc bajo la siguiente ecuación:



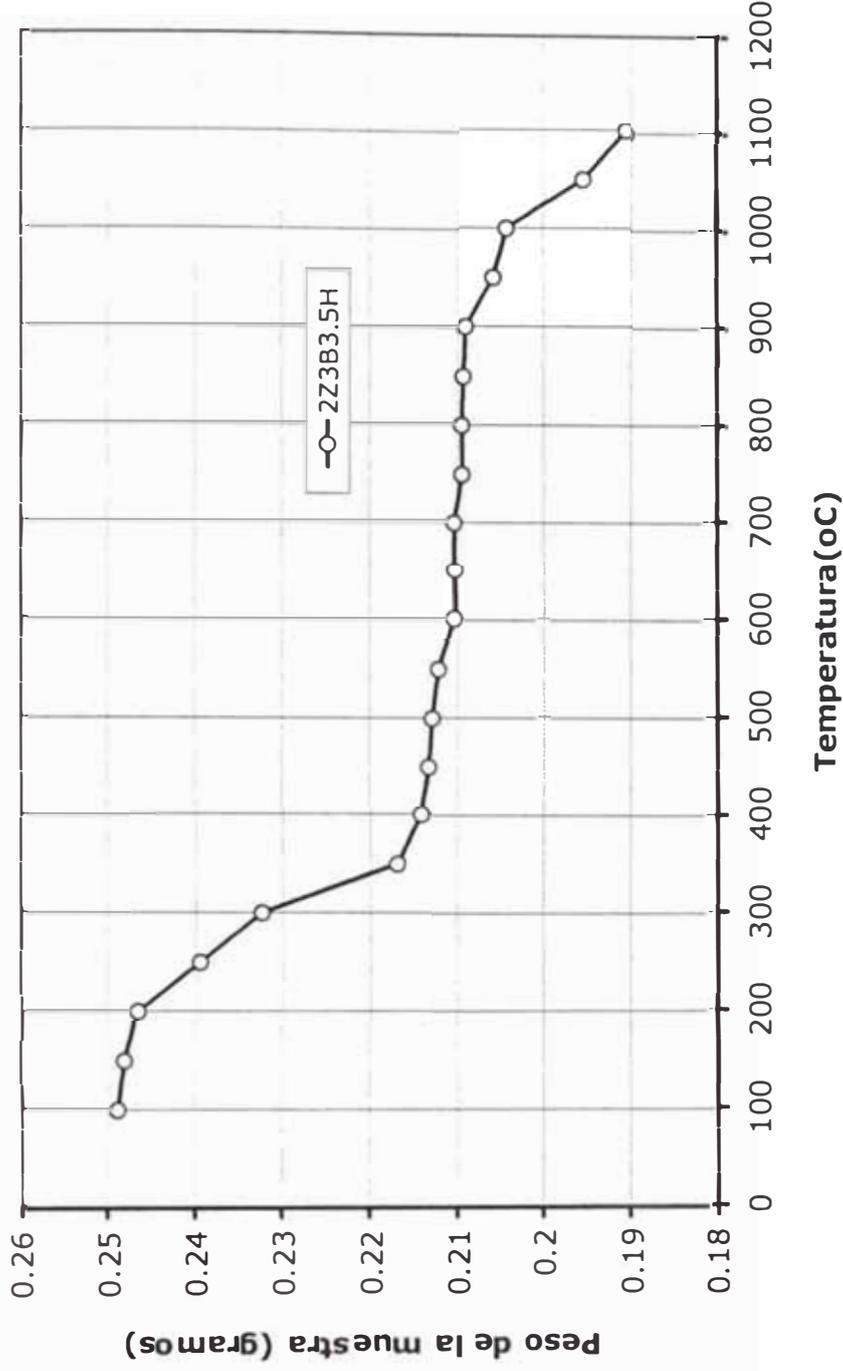
La pérdida de masa registrada corresponde aproximadamente al contenido de agua determinado por el análisis químico.

2. El producto formado de la deshidratación por calcinación del borato de zinc presenta un aspecto vidrioso.

3. El cambio progresivo que ocurre a temperaturas mayores que 900 oC corresponde a la sublimación del B_2O_3 .

Para obtener boratos de zinc deshidratados **$2ZnO.3B_2O_3$** y **$4ZnO.3B_2O_3$** se calcinan los boratos hidratados a temperaturas 400 °C y 500 °C respectivamente, por un espacio de 3-5 horas. Los productos obtenidos son no higroscópicos y ofrecen resistencia a la hidratación inclusive en condiciones elevadas de humedad.

Muestra de Borato de Zinc		
T (oC)	Gramos	% perdida
100	0.2488	0.00
150	0.248	0.32
200	0.2466	0.88
250	0.2395	3.74
300	0.2323	6.63
350	0.2168	12.86
400	0.2141	13.95
450	0.2132	14.31
500	0.2128	14.47
550	0.2121	14.75
600	0.2104	15.43
650	0.2103	15.47
700	0.2103	15.47
750	0.2094	15.84
800	0.2095	15.80
850	0.2093	15.88
900	0.209	16.00
950	0.2059	17.24
1000	0.2043	17.89
1050	0.1955	21.42
1100	0.1905	23.43



Gráfica 4.8 Termograma del Borato de Zinc $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$

4.5.3 Análisis por Difractometría de Rayos X

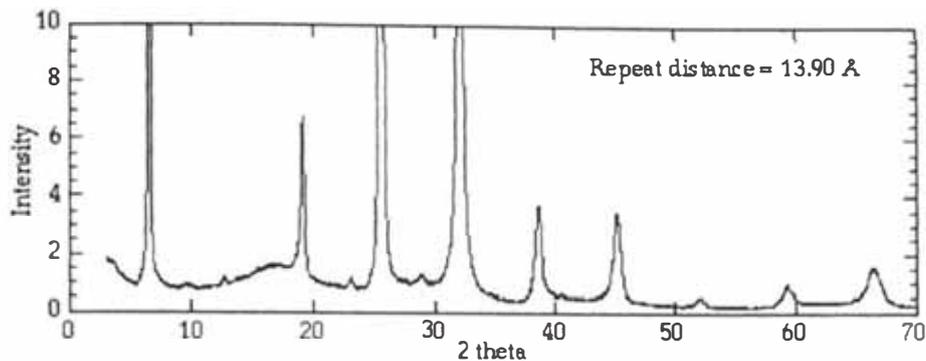
Método del polvo policristalino

Es el único procedimiento de difracción de rayos X, que en cierta medida, permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se presentan o no es posible obtener en forma de mono cristales. El estado habitual de estas especies es el agregado o polvo policristalino, abundando en una amplísima gama de sustancias que van desde metales y aleaciones, hasta una gran mayoría de los minerales y los productos químicos de síntesis.

El difractómetro de polvo

El difractómetro es un instrumento específicamente concebido con la finalidad de sustituir el sistema de registro fotográfico del espectro de difracción por un sistema equivalente de registro trazado sobre una banda de papel. Esta gráfica o difractograma, se obtiene de forma análoga aunque con un muy distinto fundamento geométrico.

Existe un detector electrónico de radiaciones que está dotado de un sistema de movimiento continuo y uniforme, que le permite deslizarse a lo largo del intervalo angular donde se producen las reflexiones de Bragg en la cámara de Debye-Scherrer. El difractograma, sencillamente, aparece formado por una serie de máximos de intensidad distribuidos en función de los valores angulares, 2θ (ver *gráfica 4.9*), de las reflexiones.



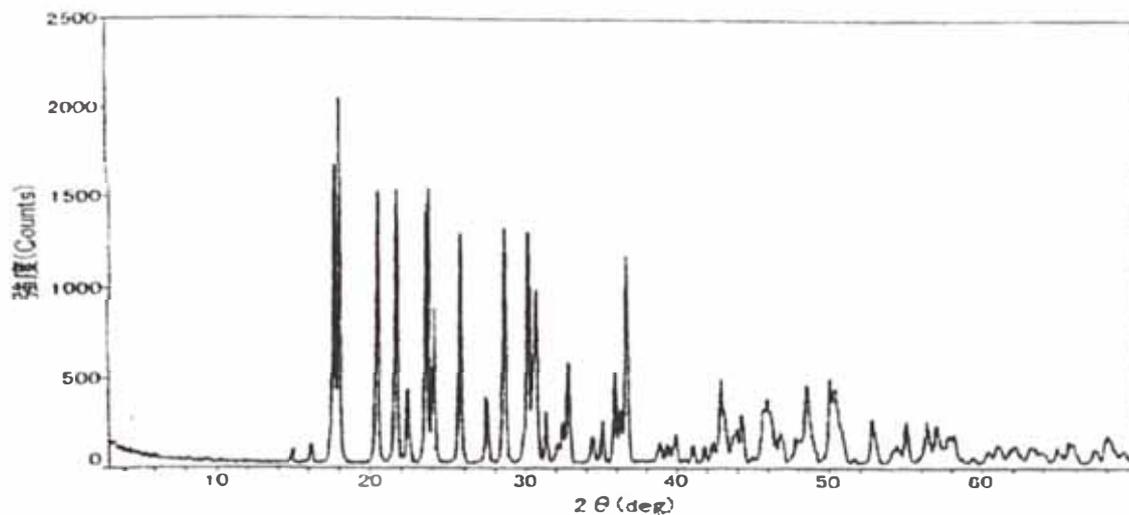
Gráfica 4.9 Difractograma de Rayos X

El rayo X más comúnmente usado es emitido por cobre (Cu-K alfa) cuya longitud de onda es $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Los posiciones de los picos en el registro pueden leerse fácilmente para un 2θ determinado, y los espacios d de los planos atómicos que los han originado pueden ser determinados mediante la ecuación $n\lambda = 2d \cdot \text{Sen}(\theta)$, donde todas las reflexiones se consideran de primer orden.

Análisis de Rayos X del Borato de Zinc (2Z3B3.5H)

Si bien los análisis químicos nos dan la composición de los componentes del borato de zinc, no proporciona información de los cristales formados, para complementar el análisis anterior es necesario realizar el análisis mediante difracción de Rayos X, el cual mediante la cuantificación de parámetros de red cristalina permite identificar con certeza la especie química formada.

El borato de zinc, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, presenta el patrón de difracción de Rayos X mostrado en la *gráfica 4.10*; d representa la distancia en Amstrongs entre cada plano cristalino y I/I_0 las intensidades relativas de los picos del difractograma.

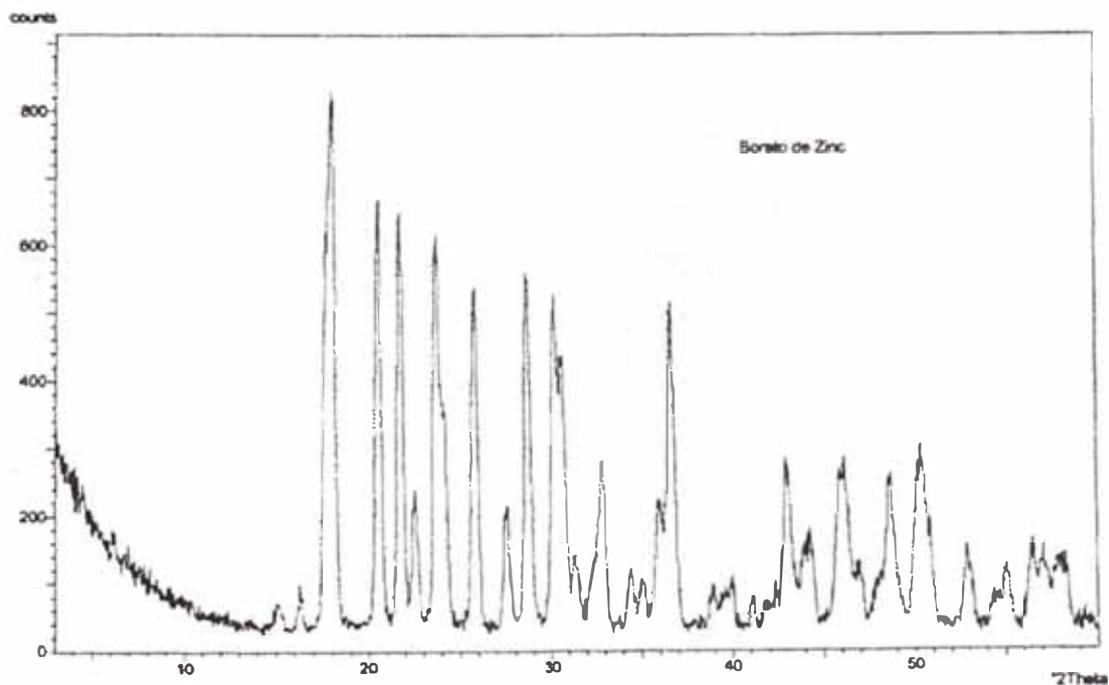
Gráfica 4.10 Difractograma de los cristales de $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.Cuadro 4.7 Valores de intensidad relativa para los cristales de $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

d,Å	I/I _o	d,Å	I/I _o
5.480	11	2.600	14
5.000	70	2.496	23
4.900	100	2.473	19
4.310	81	2.446	55
4.080	78	2.100	32
3.950	21	2.045	16
3.750	70	1.980	21
3.690	40	1.966	27
3.450	59	1.940	11
3.230	26	1.869	23
3.100	64	1.808	25
2.950	51	1.730	15
2.910	44	1.667	11
2.850	15	1.630	
2.790	11	1.613	15
2.725	26	1.585	14

Fuente: Nelson P. Nies and Richard W. Hulbert, US Pat. No 3549316,
Zinc Borate of low hydration and method for preparing same.

Se ha estudiado la estructura del borato de zinc con un difractómetro de Rayos-X Philips Pw3050 con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056\text{\AA}$). Los cristales de $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ sintetizados presentan el siguiente patrón de difracción (ver difractograma).

Gráfica 4.11 Difractograma de los cristales de $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ sintetizado



Difractómetro de Rayos-X Philips Pw3050 con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056\text{\AA}$)

(Facultad de Ciencias-Universidad Nacional de Ingeniería)

Cuadro 4.8 Valores de intensidad relativa para los cristales de $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ sintetizado.

d,Å	I/I _o	D,Å	I/I _o
5.440	7	2.601	10
5.025	59	2.494	23
4.905	100	2.448	63
4.310	82	2.254	10
4.078	81	2.102	33
3.946	27	2.046	19
3.745	74	1.967	33
3.675	42	1.936	11
3.446	67	1.871	28
3.236	22	1.808	31
3.108	68	1.731	16
2.954	62	1.666	11
2.914	52	1.628	17
2.851	14	1.613	13
2.724	33	1.582	9

Difractómetro de Rayos-X Philips Pw3050 con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056\text{\AA}$)

De los estudios de Rayos X se establece que los cristales sintetizados corresponden a los cristales de $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, además el producto no presenta los picos de difracción que evidencien la presencia de óxido de zinc no reaccionado y ácido bórico.

4.6 Parámetros de Diseño de Reactor

Los parámetros obtenidos de laboratorio son resumidos en los siguientes cuadros para cada uno de los boratos.

Cuadro 4.9 Parámetros de Diseño de Reactor para la Síntesis del Borato de Zinc
 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.

Balance de Materia

Medio de reacción	Moles	Gramos
$\text{B}(\text{OH})_3$	6.07	375.00
$\text{H}_2\text{O DI}$	83.29	1500.00
% $\text{B}(\text{OH})_3$	6.79	20.00
$[\text{B}(\text{OH})_3]$	0.07	0.25

Volumen de solución(ml) 1700.00 ml

Reactantes	Moles	Gramos
ZB(Seed)	0.02	10.00
ZnO	1.00	81.38
$\text{B}(\text{OH})_3$	3.00	185.49

Productos

ZB(stq)	0.50	217.34
ZB(real)	0.51	223.34
ZB(Prod)	0.49	213.34
H_2O	2.75	49.53

Volumen final (ml) 1800.00 ml

Tiempo de reacción 8.00 hr

Temperatura del sistema 101.0 °C

Rendimiento 98.16 %

Observaciones:

La mezcla de ácido bórico y óxido de zinc, es añadida por espacio de 60 min. sobre la solución que se encuentra en ebullición.

Cuadro 4.10 Parámetros de Diseño de Reactor para la Síntesis del Borato de Zinc $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Balance de Materia

Medio de reacción	Moles	Gramos
$\text{B}(\text{OH})_3$	0.50	30.61
$\text{H}_2\text{O DI}$	83.29	1500.00
% $\text{B}(\text{OH})_3$	0.59	2.00
$[\text{B}(\text{OH})_3]$	0.01	0.02

Volumen de solución(ml) 1500.00 ml

Reactantes	Moles	Gramos
ZnO	3.00	244.14
ZB (Seed)	0.03	14.00
$\text{B}(\text{OH})_3\text{-I}$	0.75	46.37
$\text{B}(\text{OH})_3\text{-II}$	0.75	46.37

Productos	Moles	Gramos
ZB(stq)	0.75	309.86
ZB(real)	0.76	312.00
ZB(Prod)	0.72	298.00
H_2O	1.50	27.02

Volumen final (ml) 1700.00 ml

Tiempo de reacción 8.00 hr

Temperatura del sistema 101.0 °C

Rendimiento 96.17 %

Observaciones:

- I. La primera porción de ácido bórico ($\text{B}(\text{OH})_3\text{-I}$) es añadido al inicio de la reacción por espacio de 30 min.
- II. La otra porción. de ácido bórico ($\text{B}(\text{OH})_3\text{-II}$) es añadida luego de transcurrido 3 horas de la reacción por espacio de 30 min..

Capítulo 5

DISEÑO DEL PROCESO

5.1 Proceso Químico

El objetivo del programa de investigación y desarrollo aquí considerado consiste en el desarrollo de un proceso económico para el que pueda justificarse la inversión de capital en una planta comercial. De aquí en adelante, el término *proceso* se empleará para describir la técnica para fabricar el borato de zinc de grado técnico a partir de óxido de zinc y ácido bórico.

Sobre la base de la experiencia acumulada en el laboratorio y luego de complementar con un balance de materia del proceso en mención, se plantea la siguiente disposición de operaciones para la obtención de boratos de zinc (*diagrama 5.1 y diagrama 5.2*).

Diagrama 5.1 Diagrama de flujo del proceso para la producción de Borato de Zinc ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$).

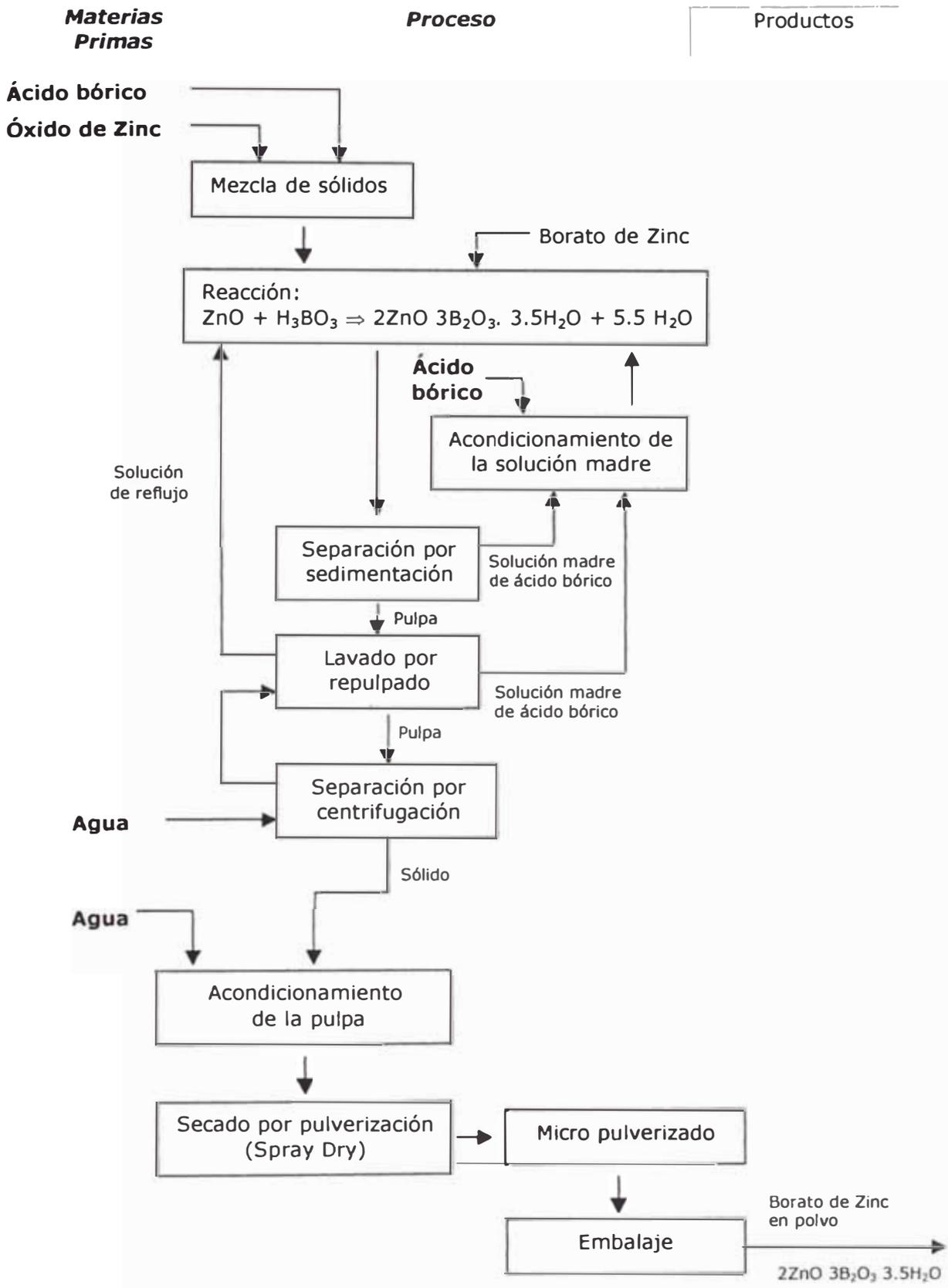
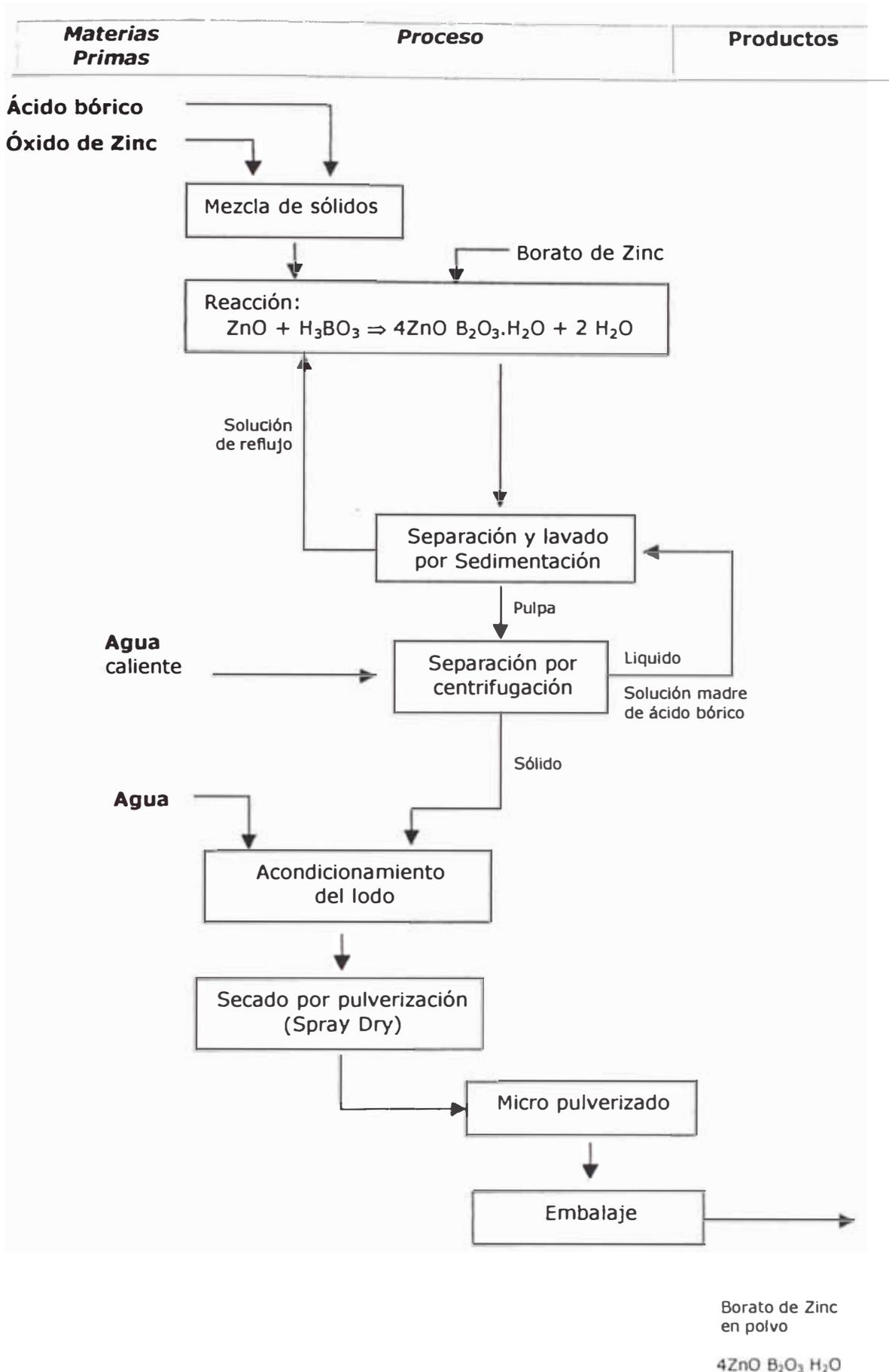


Diagrama 5.2. Diagrama de flujo del proceso para la producción de Borato de Zinc ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).



5.2 Enfoque y Base de Diseño

Para la evaluación de proceso se diseñará una planta con un nivel de producción de **2000** TM por año. La evaluación del proceso se realizará basándose en el Borato de Zinc 2Z3B3.5H, debido a que es el producto más usado de todos los boratos de zinc, sin embargo el proceso se puede adaptar fácilmente para la producción de borato de zinc 4ZBH y otros boratos con un manejo adecuado de las corrientes en el proceso.

El proceso sugerido para la producción de borato de zinc es esencialmente continuo, a pesar de que la etapa de reacción opera en forma semicontinuo. Sin embargo, las otras partes del proceso operan mejor continuamente, previniendo un almacenamiento suficientemente grande entre cada etapa con el objeto de regular el proceso. A fin de confirmar y ajustar la factibilidad técnica y establecer un acercamiento económico del esquema propuesto, nos conduce a plantear una operación de capacidad de *2000 toneladas métricas* anuales.

La unidad de proceso posee una capacidad real de *2000 TM/año*, lo que significa la producción durante el periodo (Días operativos) en que la unidad opera a plena capacidad. Las generalmente las plantas químicas no operan durante los 365 días del año debido a las paradas para inspección o mantenimiento que se programa en forma anual, esto origina que la producción real sea superior a la capacidad nominal.

Factor de servicio: 0.95 (Lo que se estima 20 días de para de planta)

Nº días operativos: 345 Días/año

Producción nominal: 5.48 TM/DC

Producción real: 5.80 TM/DO

5.3 Descripción del Proceso Propuesto

La producción de los boratos de zinc consiste básicamente en la reacción de óxido de zinc y ácido bórico en una solución de ácido bórico a temperaturas de ebullición. Por la forma como se ha planteado y desarrollado, el proceso es esencialmente semicontinuo.

En la preparación del borato de zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ se comprende: La mezcla sólida de H_3BO_3 y ZnO , con la composición de 69.5% y 30.5% en peso respectivamente, la mezcla es alimentado en el reactor continuamente durante una hora, el reactor inicialmente contiene una solución a ebullición de H_3BO_3 (3.279 Kg. solución /Kg. Mezcla de Reactivos) al 20% y 3.279 Kg. ZB (Seed) /Kg. Mezcla de Reactivos. La reacción se lleva a cabo en un reactor atmosférico revestido internamente de vidrio a una temperatura de 101 °C durante 8 horas. La corriente de producto debe presentar el siguiente análisis en base húmeda: 10.4% de $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, 17.5% de H_3BO_3 , 72.1% de H_2O , se ha comprobado que no existen indicios de óxido de zinc sin reaccionar. La corriente de producto es descargada en un espesador en el cual es separada la solución madre de ácido bórico (19.5%) de los sólidos, la pulpa espesada pasa a un lavado por repulpado en el cual se logra retirar en la mayor cantidad el ácido bórico que acompaña la pulpa de alimentación, la solución remanente es dirigido al mismo tanque de la solución madre en la que es precalentado para ingresar nuevamente a los reactores, la pulpa espesada de 30% en peso es lavada finalmente en un separador centrifugo donde se retira completamente el ácido bórico que la acompaña, la torta centrifugada pasa directamente al tanque acondicionador provisto de un sistema de agitación que mantiene suspendido a las partículas sólidas del borato los cuales serán dirigidos a la unidad de secado por aspersion, es necesario micropulverizar el producto para llevar de acuerdo a la especificación técnica para el uso que se le quiere dar.

5.4 Diagramas de Flujo Constructivo

De acuerdo a las operaciones del diagrama de flujo de proceso (*diagrama 5.1*), se plantea la siguiente disposición de equipos para la obtención del Borato de Zinc **2Z3B3.5H**. Para obtener una organización sistemática del balance de materiales para el proceso, se ha elaborado un diagrama de flujo esquemático (*diagrama5.3*). Se ha indicado con un número cada operación y una letra que corresponde al tipo de equipo Ejm. **B**-Equipos de contacto Sólido-Gas; **C**-Molinos (Incluye micropulverizadores); **E**-Intercambiadores de calor; etc.

5.5 Diagrama de Balance de Materia y Energía

Se ha seleccionado la operación en forma semicontinua debido a que no se pueden obtener mediante un proceso continuo los rendimientos y la calidad óptima del producto, a causa del problema del mecanismo y velocidad de reacción que con lleva a un largo tiempo de residencia del material en el reactor, a su vez una operación de este tipo se puede usar fácilmente para varios productos de la misma especie.

Se presentan dos diagramas de flujo de balance de materiales. Los cálculos del balance de materiales se llevaron a cabo en forma de cantidades de flujo a la entrada y a la salida de cada uno de los equipos con su número de clave.

- I. Diagrama de flujo del balance de materiales (*diagrama 5.4*). Producción de 726 Kg. de borato de zinc de grado técnico correspondiente a un batch de 9 horas. Todos los valores se dan en kilogramos.

- II. Diagrama de flujo del balance de materiales (*diagrama 5.5*). Producción de 5.8 TM de borato de zinc de grado técnico por día de 24 horas. Todos los valores se dan en kilogramos.

Después de elaborado el balance de materiales, las cantidades de masa se utilizan para determinar el balance de energía de acuerdo a las propiedades térmicas de cada corriente, los resultados del balance están expresados en KiloJolues por día (KJ/día) (*diagrama 5.6*).

Diagrama 5.4 Diagrama de Flujo del Balance de Materia

Base: 1 Batch (9 horas)
726.4 kg

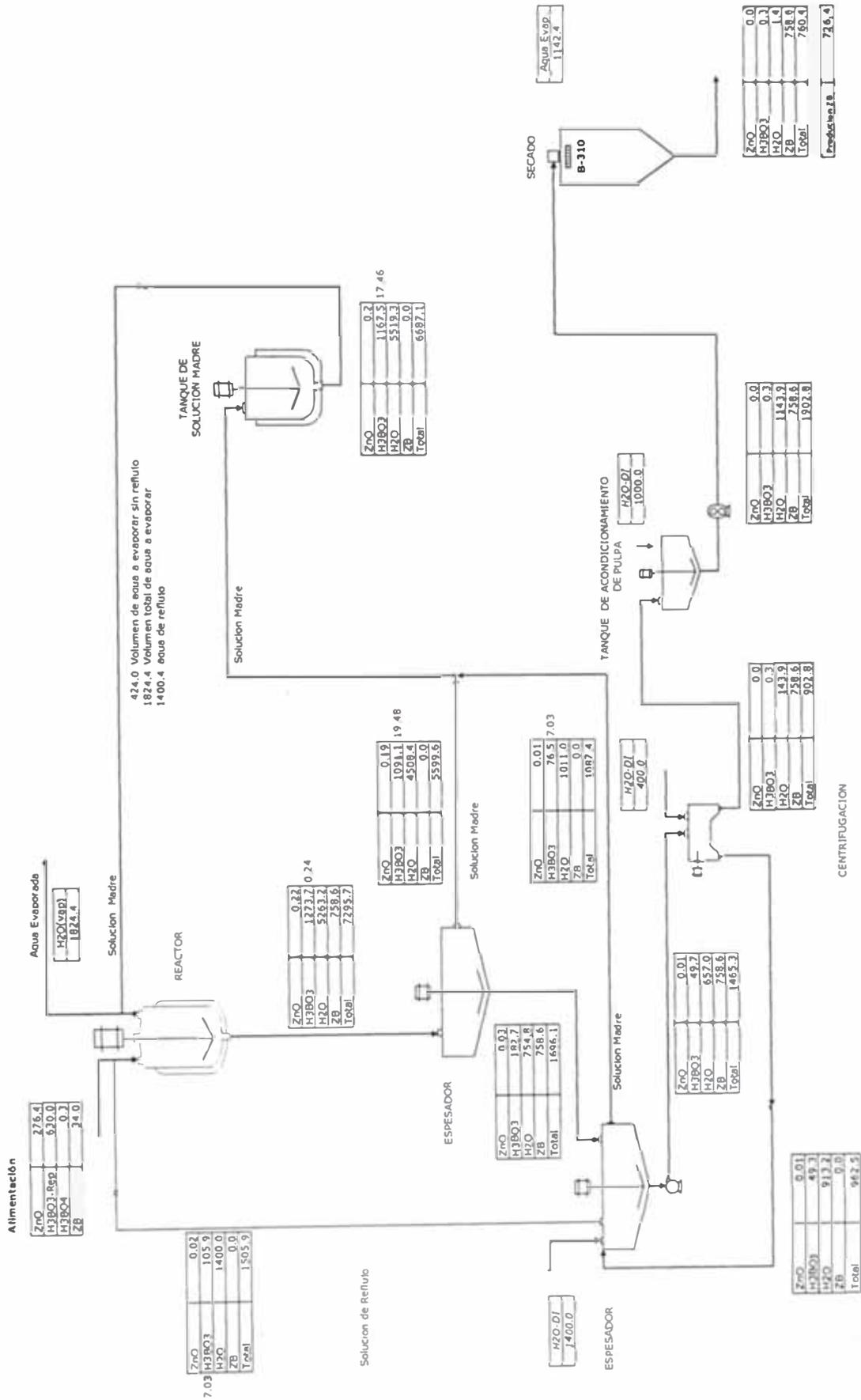
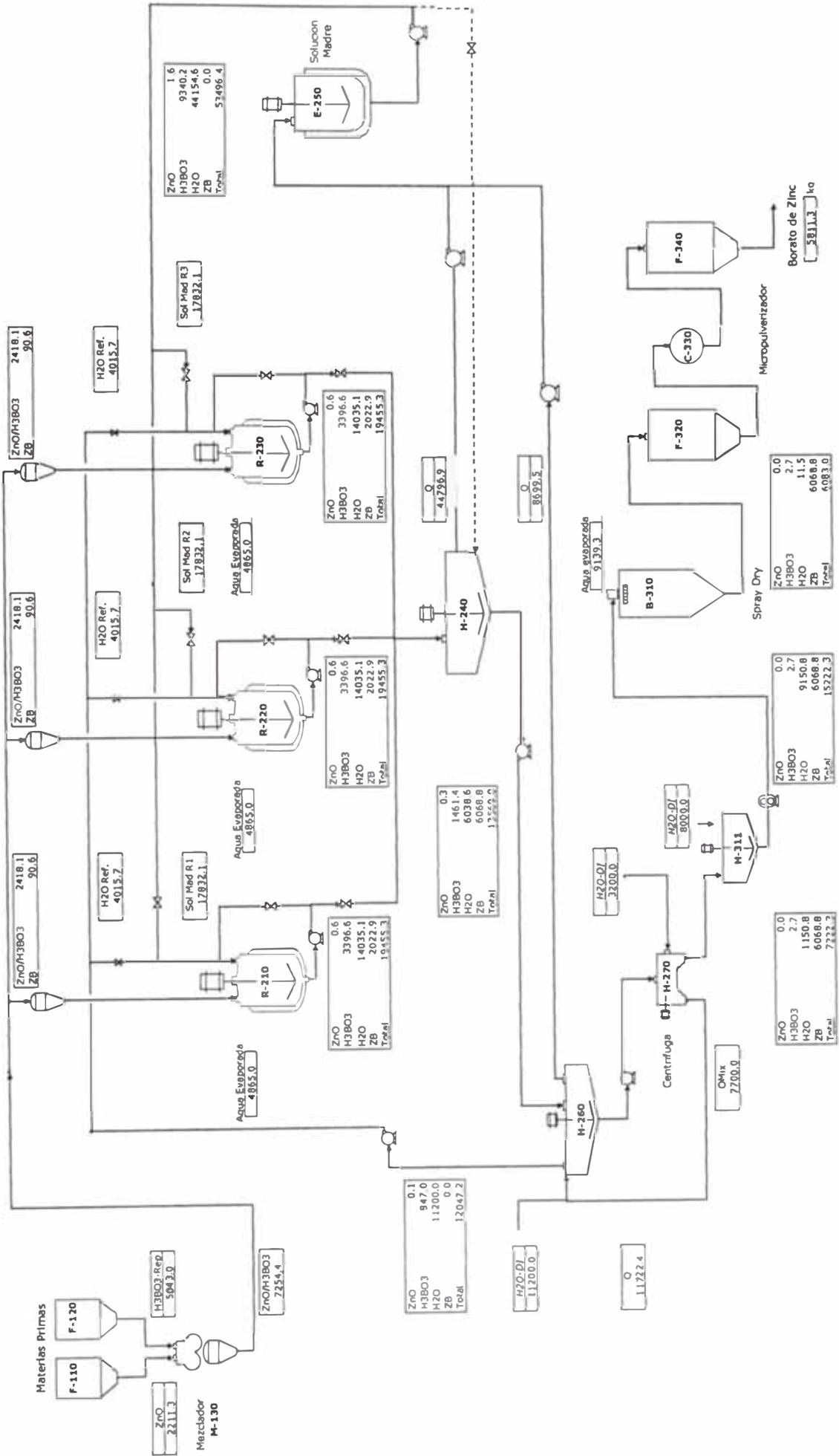


Diagrama 5.5 Diagrama de Flujo del Balance de Materia

Base: kg / 24 hr
 Numero de Lotes: 5.0



5.6 Diseño, Selección y Distribución de Equipos

Para el diseño y la selección del equipo se ha optado por equipos estándar debido a que presentan varias ventajas, unas de ellas es que se puede encontrar de todas las dimensiones, ofrecen mayores garantías en cuanto a la operación, el costo de mantenimiento es relativamente bajo y finalmente tienen menor costo.

En esta evaluación del proceso, el diseño del equipo involucra la determinación de su tamaño en términos de volumen de flujo másico (masa circulante por unidad de tiempo) o del flujo másico específico (masa circulante por unidad de tiempo y por unidad de superficie) para la estimación preliminar del costo del equipo.

5.6.1 Diseño y Selección del Reactor

El objetivo de esta sección será determinar el tamaño del reactor, los requerimientos de energía térmica y mecánica para asegurar el volumen de producción planteada y la conversión alcanzada en las pruebas de laboratorio. De acuerdo a la naturaleza del proceso y al volumen de producción, el reactor no opera en estado estable. El comportamiento semicontinuo se produce después de iniciada la operación, en el cual por espacio de una hora se añade gradualmente los reactantes, a la vez se añade continuamente durante el transcurso del proceso una solución diluida de ácido bórico (parte del reciclaje) que ingresa constantemente para mantener el volumen del sistema del reactor.

Parámetros de diseño

En este tipo de reactores se puede perfectamente trasladar a escala industrial solo por aumento de la capacidad del recipiente. Se disponen en el mercado reactores vidriados (*Glass Lined Reactor*) de 2000 galones americanos (ver especificación técnica del reactor – *Anexo 10*).

Se desea asegurar una producción de 2898.6 kg de Borato de Zinc por día operativo, la cinética de la reacción muestra que la operación se debe realizar por lo menos durante 480 minutos (8 hr) para alcanzar la especificación del producto y el rendimiento alcanzado en el laboratorio. Un arreglo de tres reactores que operan en paralelo con el programa de operación (*Diagrama 5.7*), permite alcanzar la producción deseada.

Volumen de cada reactor

<i>Para una producción de:</i>	2900	<i>kg/DO</i>
<i>Números de lotes:</i>	8	<i>LT/ Día</i>
<i>Producción por Batch:</i>	726.4	<i>Kg.</i>
<i>Relación producto-volumen del sistema:</i>	0.1188	<i>Kg. ZB/ Litros</i>
<i>Volumen del reactor:</i>	6113.9	<i>Litros (1757.6 US Gal.)</i>

Factor de seguridad de 20% como máximo, el cual nos permite operar sin dificultad ni limite de restricción en el reactor.

<i>Volumen final del reactor necesario:</i>	2000	<i>US Gal.</i>
---	------	----------------

US Gal.: Galones Americanos (3.785 litros)

Horas de Operación

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

Equipo

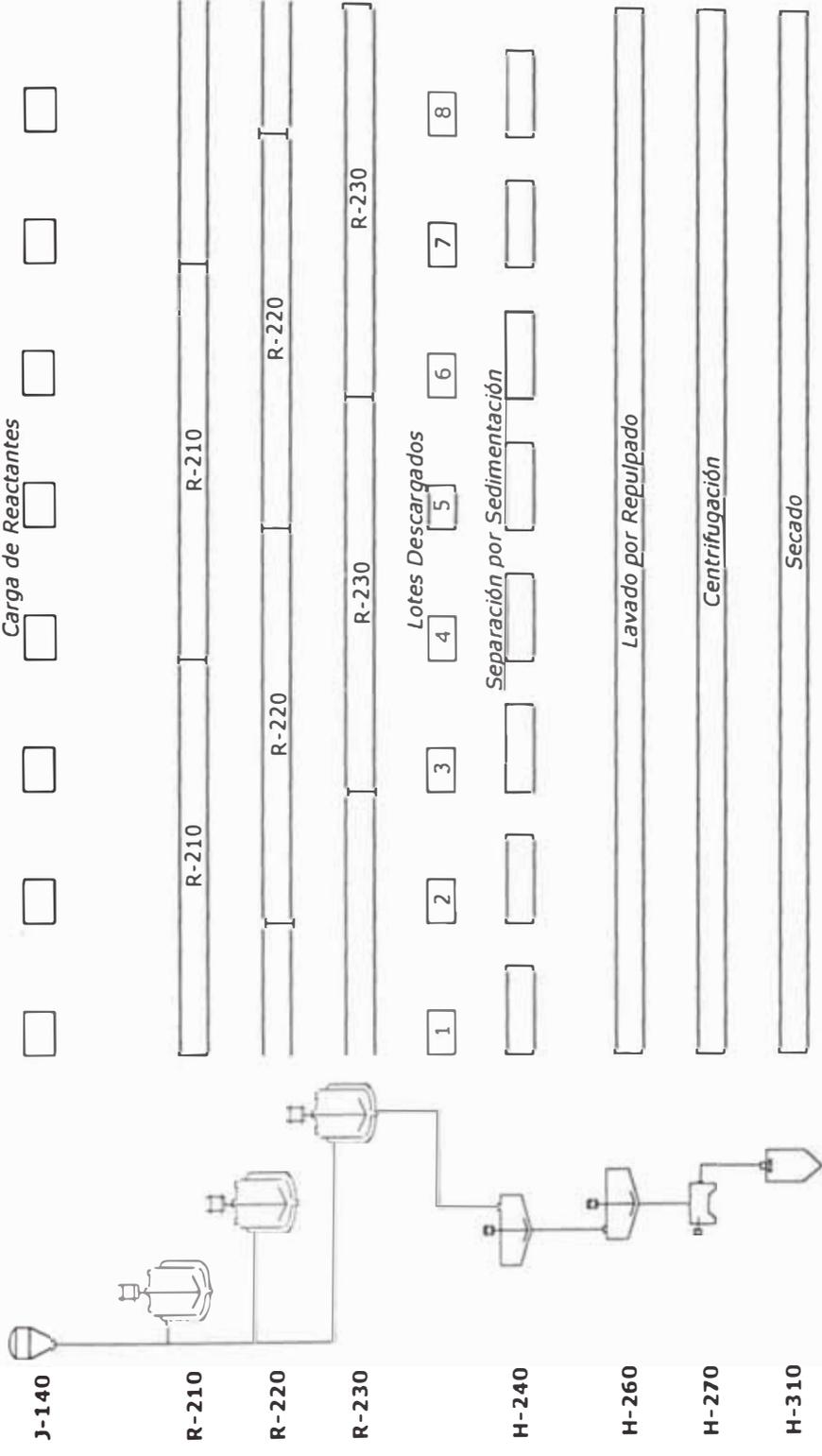


Diagrama 5.7 Secuencia de Operación de los Equipos

Especificaciones estándar del reactor

Marca: Pfaudler RS-78 series Reactors (Data Sheet DS81-500-1)

Capacidad del reactor	2000	US Gal.
Capacidad de la chaquetas	301	US Gal.
Superficie de calentamiento	191	pies ²
Altura del reactor	13	pies
Diámetro del reactor	6.3	pies
DA/DT	0.5	
Tiempo máximo de descarga	30	min.

Requerimiento de energía mecánica.

Sistema de agitación

En este caso la función principal de un agitador es de mantener en suspensión los sólidos dentro del sistema de reacción. El mantener los sólidos en suspensión se caracteriza esencialmente por dos parámetros.

Tamaño de la partícula d_p

Densidad de la partícula ρ_p

Hence Zwietering⁽³⁴⁾ desarrolló la siguiente ecuación para determinar el número mínimo de revoluciones del agitador (N_{RM}) para mantener los sólidos en suspensión.

$$N_{RM} = \Psi \left(\frac{D_T}{D_A} \right)^a \frac{g^{0.5} (\rho_p - \rho_L)^{0.45} \cdot \mu^{0.1} \cdot d^{0.2} \cdot W^{0.13}}{D_A^{0.85} \cdot \rho_L^{0.55}}$$

En unidades del SI

Donde:

ψ :	1.5 (Para turbinas)
α :	1.4 (Para turbinas)
μ :	Viscosidad de líquido
d :	Tamaño de la partícula
g :	Gravedad 9.81 Kg/m.s ²
ρ_L :	Densidad del líquido
ρ_p :	Densidad de la partícula
D_T :	Diámetro del tanque
D_A :	Diámetro del impulsor
W :	Relación de peso de Sólido/Líquido expresado en %

Cálculo del número de revoluciones

<i>Diámetro medio de partícula</i>	0.000037	<i>m</i>
<i>Densidad de la partícula</i>	2700	<i>Kg/m³</i>
<i>Densidad del líquido</i>	1103	<i>Kg/m³</i>
<i>Viscosidad del líquido</i>	0.00125	<i>kg/m.s</i>
<i>Diámetro del Tanque</i>	1.93	<i>m</i>
<i>Diámetro del Impulsor</i>	0.97	<i>m</i>
<i>Relación en peso sólido / líquido*100</i>	10.4	<i>%</i>
	1.5	<i>Adimensional</i>
α	1.4	<i>Adimensional</i>
<i>g(gravedad)</i>	9.8	<i>kg/m.s²</i>
<i>Número de revoluciones</i>	0.603	<i>rps</i>
	(36.0 rpm)	

Potencia del impulsor

La potencia (**P**) necesaria para hacer marchar el impulsor, se puede determinar mediante la siguiente ecuación⁽³⁴⁾:

$$N_p = \frac{P}{\rho \cdot N_R^3 \cdot D_N^5}$$

El número de potencia (N_p) se puede estimar mediante la siguiente ecuación

$$N_p = C \cdot (Re)^a \cdot (Fr)^b \quad \text{o} \quad \phi = N_p / (Fr)^b = C \cdot (Re)^a$$

donde ϕ es generalmente llamado Número de Potencia. Para sistemas equipados de paletas contra flujo, en el cual el vortice no se puede desarrollar, b tiende a cero.

$$\phi = N_p$$

Para el impulsor del tipo *Pfaudler* y para $N_{re} > 10^5$

$$N_p = 0.73$$

Potencia de agitación.

<i>Nrpm</i>	100	<i>rpm</i>
<i>Nrps</i>	1.667	<i>rps</i>
<i>Densidad mezcla</i>	1195	<i>Kg/m³</i>
<i>Viscosidad</i>	0.0029	<i>Kg/m.s</i>
<i>Diámetro del impulsor</i>	0.97	<i>m</i>
<i>Nre</i>	9.21E+05	<i>Adimensional</i>
<i>Np</i>	0.73	
<i>Potencia requerida</i>	8409.6	<i>Watts</i>
<i>factor de seguridad</i>	1.1	<i>Adimensional</i>
<i>Potencia necesaria</i>	11.3	<i>hp</i>

Para mantener en suspensión los sólidos dentro del sistema de reacción se requieren como mínimo 31 RPM y una potencia mínima de agitación de 9.3 kW (11.3 hp).

Además, se desea mantener la circulación de reciclo dentro del reactor durante el tiempo de operación del reactor, para evitar la sedimentación de los sólidos dentro del y mantener la correcta operación del sistema de descarga.

<i>Flujo de descarga</i>	<i>40.43 GPM</i>
<i>Carga hidráulica</i>	<i>4 m</i>

La contribución en la carga hidráulica debido a los sólidos(Según la gráfica de Lc Levain y Cave - Para flujo de pulpas Anexo 15) y la resistencia que ofrecen los accesorios, son prácticamente nulos.

Los requerimientos de bombeo para una carga hidráulica equivalente de 5 metros de agua y un flujo de descarga 65 gpm son una bomba de 2 hp, con un diámetro de entrada y de descarga de 4" y 3" respectivamente.

Requerimientos de energía

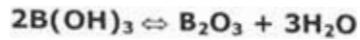
Los requerimientos de energía en el sistema de reacción se deben a:

- Calor de reacción.
- Calor de evaporación.

Cálculo del calor de reacción

Para la reacción mostrada no se tiene disponible el calor de formación del borato de zinc, sin embargo, para estimar el calor de requerido, se puede utilizar la proporción equivalente de óxido de boro que contiene el borato de zinc, se debe tener

en cuenta que el calor de formación de este óxido es mayor que al calor de formación de muchos boratos.



Los calores de formación para cada uno de los componentes son:

Componente	$\Delta H_{f a 25^\circ \text{C}}$ Kcal/gmol
B(OH)_3	-260.0
B_2O_3	-297.6
H_2O	-68.32

Fuente: *Chemical engineer's Handbook Perry. 7th Edition.*

Empleando los calores de formación, se calcula el calor de reacción:

$$\text{Calor de reacción} = (-297.6 + 3 * (-68.32)) - (2 * -260) \text{ kcal/gmol.}$$

$$\Delta H_{R \times N} = 17.44 \text{ kcal/gmol.}$$

$$73.017 \text{ kJ/gmol}$$

El calor latente de vaporización del agua 40.3 kJ/gmol

Requerimientos de Energía Térmica por "Batch"

<i>ZB reaccionado</i>	726.4	kg
<i>Agua evaporada</i>	1824.4	kg

Calor de Reacción

<i>Entalpía de Reacción</i>	73.0	<i>kJ/gmol B2O3</i>
	219.1	<i>kJ/gmol ZB Aprox</i>
	503.95	<i>kJ/kg</i>
<i>Calor de Reacción por Lote</i>	366071.1	<i>kJ</i>

Calor de Vaporización del Agua

<i>Calor Latente de Vaporización</i>	40.3	<i>kJ/gmol H2O</i>
	2234.9	<i>kJ/kg</i>
<i>Calor de vaporización por lote</i>	4077244.0	<i>kJ</i>

5.6.2 Selección de Equipos de Manejo y Disposición de Sólidos

Las materias primas(óxido de zinc-polvo, ácido bórico-granular) y los productos son sólidos cuyas propiedades físicas permiten almacenarlos en silos con fondos inclinados (Angulo recomendado 60°). Es necesario almacenar en silos las materias primas para asegurar una dosificación continua y segura, para la operación de mezclado y transporte hacia los reactores.

Descripción	Ácido Bórico	Oxido de Zinc	
<i>Densidad Bulk</i>	0.8593	0.4629	<i>g/cm3</i>
<i>Gasto por Batch</i>	630.4	276.4	<i>Kg</i>
<i>Gasto por Dia</i>	5043.1	2211.3	<i>Kg</i>
<i>Número de lotes</i>	56	56	<i>LT's</i>

<i>Número de días programado</i>	7	7	<i>Días</i>
<i>Peso total programado</i>	35.30	15.48	<i>TM</i>
<i>Volumen total programado</i>	41.1	33.4	<i>m3</i>
<i>Factor de seguridad</i>	1.10	1.10	
<i>Volumen de nominal</i>	45.19	36.78	<i>m3</i>
	1595.7	1298.9	<i>pie3</i>

El mercado se puede encontrar *Silos* estándar de diferentes capacidades. Para nuestro requerimiento se debe tener un *silo* de:

<i>Diámetro</i>	8	<i>pie</i>
<i>Altura</i>	42	<i>pie</i>
<i>Capacidad</i>	1765	<i>pie3</i>

(Advanced Bulk & Conveying-www.advancedbulk.com)

El almacenamiento externo de las materias primas y productos se llevan acabo en ambientes cerrados, asegurando un suministro por lo menos de 15 días.

5.6.3 Movimiento de Materiales

Un método que se utiliza ampliamente para el transporte de materiales ligeros y gruesos es el transporte neumático, en este sistema el material se transporta en suspensión en una corriente de aire. Existen una gran variedad de sistemas, pero todos ellos precisan de una bomba o ventilador para producir la corriente de aire y un receptáculo donde se separa el aire y el polvo en suspensión. Para nuestro caso los materiales sólidos se mueven por medio de transportadores neumáticos (sistemas de

fluidificación), debido a su fácil operación, de acuerdo a la disposición que se muestra en el diagrama de flujo constructivo.

El flujo másico en la unidad J-111 se ha determinado previniendo una operación continua para una semana, mientras las unidades J-141-142-142 asegura una alimentación por cada batch.

J-111	J-141-142-142
Masa: 50.78 TM	Masa: 0.906 TM
Tiempo de descarga: 8 horas	Tiempo 30 min.
Flujo de transporte: 7.6 TM/hr	Flujo de transporte: 2.2 TM/hr

5.6.4 Mezcla de Materiales Sólidos

La carga al reactor ingresa como una mezcla estequiométrica de ácido bórico y óxido de zinc, los cuales son mezclados previamente. Para polvos finos, el transportador de tornillo frecuentemente efectúa a satisfacción la mezcla durante el transporte del material; en este caso no se precisa ni equipo ni potencia adicional.

Los equipos *Forberg XE* de *Dynamic Air* brindan una gama de mezcladores estándar; del volumen de mezcla y la especificación técnica de los mezcladores se puede determinar la potencia del equipo.

Densidad de la mezcla:	0.683 g/cm ³
Peso de la mezcla:	906.8 kg
Volumen:	1.33 m ³ (46.9 pie ³)
Energía requerida:	30 hp

5.6.5 Alimentadores

Un tipo importante de transportador para materiales sólidos finamente divididos es el transportador de tornillos sin fin. Este transportador consiste esencialmente en una hélice de acero montado en un eje colocado en el fondo de una artesa en forma de U. La potencia necesaria para su operación puede estimarse con la siguiente ecuación⁽²⁾:

$$HP = \frac{CLWF}{4.500}$$

Descarga en 60 min.

C (capacidad en-m³/min.)=0.022

L (Longitud-m)=1.8

W(Densidad aparente del material-kg/m³)= 683

F(Factor adimensional*)= 3

HP=0.018x2 (factor de corrección)

HP=0.036 hp mínimo.

**Tomado de los encabezamientos de las columnas de la tabla 16-6 ref 2.*

5.6.6 Selección de las operaciones de separación Sólido-Líquido

Las principales operaciones que involucran de separación sólida-líquido son:

- a. Separación por sedimentación
- b. Lavado por repulpado
- c. Centrifugación

Las operaciones de separación estudiadas se limitan a conseguir parte de la fase líquida y obtener, al mismo tiempo, una pulpa espesada.

a. Separación por Sedimentación

En esta operación se trata de conseguir la solución de ácido bórico caliente antes que este cristalice, el cual será conducido al tanque de solución madre, además permite obtener una pulpa con un contenido de 30% sólidos, el cual será derivado al tanque de lavado.

Las pruebas de sedimentación se realizaron en caliente (80 °C) para evitar la cristalización del ácido bórico; en el *grafico 5.1* se puede observar el comportamiento de las suspensiones. En una operación de sedimentación discontinua permite obtener una pulpa adecuada de 35% en peso en menos de 10 min.

Recomendaciones: la temperatura de la solución de ácido bórico debe ser superior a la temperatura de cristalización (80 °C), se puede mantener esta temperatura intercambiando la solución caliente del tanque de la solución madre.

Dimensionamiento del espesador

Volumen de suspensión: 53.8 gpm

Volumen mínimo Total: 1613 US Gal.

Por razones de operabilidad y seguridad, la capacidad del espesador debe ser doble del volumen requerido.

Volumen estándar del equipo 3000 US Gal.

Torque: 7800

Potencia: 0.25 hp

Altura: 8 pies (2.4 m)

Diámetro: 8 pies

Alimentación

Flujo de alimentación: 203.5 l/min

% sólidos: 10.4 % en peso

Descarga

Tiempo máximo de descarga Total:	1	hora
Flujo de descarga de la solución madre(19%):	84.6	l/min
<i>H₃BO₃/H₂O: 0.24 (Temperatura de cristalización: 80 °C)</i>		
Flujo de descarga pulpa(45%en solidos insolubles):	22.3	l/min

b. Operación de Lavado por Repulpado

La operación de lavado debe retirar el ácido bórico de la pulpa espesada y además estabilizar el sistema para una alimentación constante al equipo de centrifugación. De aquí en adelante el proceso funciona continuamente, para ello el tiempo de residencia de los productos del reactor debe ser mayor a 2 horas. Un espesador con dimensiones similares al equipo anterior es capaz de operar satisfactoriamente para esta operación.

Carga al espesador

Flujo de pulpa de alimentación:	11.1 l/min.
Flujo de agua fresca:	11.7 l/min.
Flujo de agua de lavado de la centrífuga:	7.86 l/min.

Descarga del espesador

Flujo de la solución de reflujo:	12.2 l/min.
Agua madre diluido:	8.8 l/min.
Pulpa espesada:	10.7 l/min

Se han realizado pruebas de sedimentación para los boratos de zinc 2Z3B3.5H y 4ZBH, el cual se muestran en la *gráfica 5.1*. El comportamiento de la sedimentación del borato de zinc 2Z3B3.5H en una solución de ácido bórico al 20% (en caliente) y una solución de ácido bórico al 7% (a 30 °C) presenta la misma característica.

El borato de zinc 4ZBH demora en sedimentar, sin embargo, el contenido de ácido bórico libre en la solución es bajo el cual permite derivar directamente al tanque de lavado y posteriormente una centrifugación.

c. Filtración Centrífuga.

La alimentación contiene partículas sólidas que sedimentan rápidamente, las partículas no se pueden mantener en suspensión y la torta formada no se adhiere a la superficie del medio filtrante. En este caso podemos utilizar un filtro de Banda o una centrífuga. Para nuestro caso se ha elegido una centrífuga, debido a que la inversión en este tipo de equipos es mucho menor que una unidad de filtración de banda. Una centrífuga es un aparato que utiliza la fuerza centrífuga para separar los líquidos de los sólidos. Esencialmente es un desarrollo de un filtro de gravedad en el que la fuerza que actúa sobre el líquido en lugar de ser la de la gravedad, se incrementa enormemente utilizando la fuerza centrífuga. La operación de lavado en la centrífuga se efectúa con el fin de reducir aún más la concentración de ácido bórico existente en la pulpa, el equipo permite hacer un lavado continuo, para este fin se emplea agua DI a la temperatura del ambiente (30 °C).

La operación de centrifugas intermitentes es cara, debido a la mano de obra necesaria y el gran consumo de potencia. La inercia de la cesta y de la carga es grande y el consumo de potencia necesario para llevar la maquina a la velocidad de rotación máxima es varias veces la potencia requerida para mantener la velocidad una vez alcanzada, es por eso que es conveniente usar equipos continuos.

Para el objetivo de diseño preliminar y de la estimación de costos se resumen algunas características típicas del equipo y la operación:

<i>Fuerza centrífuga:</i>	<i><4000g</i>	
<i>Intervalo de temperatura de operación:</i>	<i>-90 a 260</i>	<i>oC</i>
<i>Tamaño de partícula:</i>	<i>dependiendo del medio filtrante</i>	
<i>Alimentación de sólidos secos:</i>	<i>0.4-4</i>	<i>kg/s (24-240 kg/min)</i>
<i>Líquidos de lavado:</i>	<i>0.04-0.4</i>	<i>kg/s</i>
<i>% en peso de los sólidos de descarga:</i>	<i>80-95</i>	

Un equipo estándar presenta las siguientes especificaciones técnicas:

Potencia: 7.5 hp

Capacidad: 2.2 ton cortas/hr

Dimensiones:

Ancho: 3'6"

Largo: 4'4"

Alto: 1'10"

(B&P Pusher centrifuge specifications Model S-200)

5.6.7 Disposición de la Solución Madre

Las soluciones de ácido bórico de los espesadores son llevadas a un tanque de calentamiento en el cual se mezclan las corrientes de solución madre y precalienta la solución que debe ingresar al reactor para evitar cambios bruscos en las paredes del reactor y además permite intercambiar calor con la solución madre que se encuentra en el espesador, evitando de esa manera que se produzca la cristalización del ácido bórico en el espesador.

Dimensionamiento del Tanque

El tiempo mínimo de residencia de la solución en el tanque: 120 min .

El tiempo de descarga máximo: 30 min.

Flujo de descarga: 205.4 l/min.

Volumen: 6163.1 l (1628 US Gal.)

Volumen de diseño: 3000 US Gal.

5.6.8 Selección del Equipo de Secado.

La consideración en la selección de un secadero es su facilidad de operación, el equipo ha de ser capaz de obtener el producto deseado en la forma y la velocidad especificada. De acuerdo a las características del producto, el secado por pulverización es el más adecuado, debido a que el producto se puede deteriorar si se opera a temperaturas superiores a 200°C (pierde las moléculas de agua), es adecuado para suspensiones y la capacidad de operación hace que sea viable la elección de esta forma de secado. Otra ventaja es que el producto está expuesto a los gases calientes durante tiempos cortos y la evaporación del líquido en la aspersion mantiene la temperatura del producto a un nivel bajo aun en presencia de gases muy calientes.

El rendimiento de un secadero por pulverización depende de gran manera de la disminución de tamaño producido por el atomizador y de la forma en que las gotas entran en contacto con el gas, por tanto, es muy importante el estudio de los diversos tipos y diseño de atomizadores para realizar una selección adecuada.

Balance térmico

Tomando como hipótesis de ser despreciables las pérdidas de calor, la condición del aire según va pasando sobre el sólido, describirá una línea de enfriamiento adiabático. Esta aproximación puede utilizarse para determinar las entalpías de aire que son necesarias.

Temperatura máxima del gas de entrada:	200 °C
Flujo de alimentación:	634.3 Kg/hr
Agua Evaporada:	380.8 Kg /hr

Los ensayos pueden llevarse a cabo con equipo de laboratorio, pero no puede hacerse con precisión el cambio de escala, pues el producto de una prueba a pequeña escala no tiene necesariamente las mismas propiedades físicas que el obtenido con un equipo grande. Se debe tener en cuenta que los secaderos por pulverización no son los muy eficaces. Generalmente pierde calor en los gases de expulsión, si embargo la característica del producto obtenido justifica su elección.

5.6.9 Selección del equipo de micro pulverización y disposición final del producto

a. Operación de Reducción de Tamaño (micro pulverización)

La reducción de tamaño del producto final se debe realizar con el molino Micronizer (*Sturtevant mill co.*) que consta de una cámara de molienda circular de poca profundidad en donde el material que se va a pulverizar se somete a la acción de varios chorros de fluidos gaseosos que salen de orificios espaciados entorno ala periferia de la cámara . El gas rotatorio debe descargarse en el centro, arrastrando con el los finos, en tanto las partículas de mayor tamaño se lanzan hacia la pared en donde se someten a una reducción posterior por impacto de las partículas contenidas en los chorros aplicados. La salida de la cámara de molienda conduce directamente a un recolector centrífugo del producto.

Estos molinos se construyen en nueve tamaños estándar cuyos diámetros van de 5 a 107 cm, con capacidades de 250g/hr a 1.8 Mg/hr. La capacidad mínima que debe tener es de 56.8 kg/hr , el tamaño adecuado es el de 20'' y el fluido a usar debe ser aire comprimido a 100psia y temperatura de 60°C, la potencia del necesaria para es de 100 HP. El tamaño promedio de partícula que se puede obtener va de 2 hasta 6 *um* de acuerdo a las especificaciones técnicas del producto final.

b. Disposición Final del Producto

El producto pulverizado debe almacenarse previamente en depósitos para luego ser empaquetados en bolsas de polipropileno (*Polypropylene bag with a polyethylene liner*) de 25 Kg. Los productos sólidos almacenados en silos pueden ser directamente

empacados en bolsas de 25 kg mediante equipos de Pesado y llenado, que operan automáticamente.

Descripción	Borato de zinc	
<i>Densidad Bulk</i>	0.3621	<i>g/cm³</i>
<i>Producción por Día</i>	5811.28	<i>Kg</i>
<i>Número de días programado</i>	1	<i>Dias</i>
<i>Peso total programado</i>	5.8	<i>TM</i>
<i>Volumen total programado</i>	16.05	<i>m³</i>
Volumen de nominal	17.5	m³ (1.1 factor de seguridad)

5.7 Materiales de construcción de los equipos

Material vidriado

El vidrio tiene una excelente resistencia a la corrosión en medios ácidos. Es particularmente adecuado cuando se trata de procesos con niveles de contaminación críticos. Los principales inconvenientes se deben a su fragilidad y a la escasa resistencia a variaciones bruscas de temperatura.

Según las especificaciones técnicas del reactor, si se desea mantener a una temperatura de 100 °C de la mezcla reaccionante, se debe tener en cuenta que la temperatura máxima en las chaquetas del reactor debe ser 285 °C y el máximo cambio de temperatura en la mezcla reaccionante debe ser 27 °C.

Recipientes Metálicos y Equipos

El acero 316 presenta buena resistencia química al ácido bórico y el costo del material hace favorable el uso de este.

5.8 Requerimiento de Energía Térmica

El vapor es el medio más útil de calentamiento de los reactores. El vapor suministrado por una caldera estándar piro tubular de 30 Bhp (1035 lbs/hr) es suficiente para todo el circuito de calentamiento, además la ventaja de estos calderos es que requieren bajos costos de inversión y alcanzan elevadas eficiencias (> 80%) de operación.

Especificación Técnica del Caldero (60 hp)

<i>Tamaño de caldero:</i>	60	hp
<i>Salida de vapor:</i>	2078	lbm /hr
<i>Consumo máximo de combustible(D2):</i>	18	US gal/hr

Dimensiones

Longitud: 10 pies

Altura: 5 pies

Ancho: 4.5pies

5.9 Requerimientos de Servicios Auxiliares.

Agua de Proceso

El uso del agua en estas operaciones es como solvente de ácido bórico, el cual se usan en los reactores y en las operaciones de lavado, la necesidad de contar con agua deionizada es primordial ya que se evita contaminar el producto y además modificar las propiedades de solubilidad del ácido bórico, aunque no se ha evaluado las propiedades catalíticas dentro de la reacción.

Agua de Alimentación de Calderas

Las calderas requieren agua purificada, el cual es realizado por intercambio iónico. Un tratamiento ulterior, necesario, para asegurar una operación satisfactoria de la caldera y del sistema de distribución de vapor, debe incluir:

Tratamiento ácido o tratamiento por agentes orgánicos tenso activos para evitar depósitos de carbonato de calcio y de fosfato de calcio en las líneas de alimentación de las calderas.

Eliminación de aceite para evitar depósitos carbonosos y formación de espuma.

Desaeración para eliminar gases corrosivos.

Combustibles

Los combustibles se usan para la generación de vapor y gas de seco para la operación de secado, para este último es necesario contar con un combustible cuyo gases de combustión no contengan residuos carbónicos que contaminen al producto final. Se ha elegido el diesel D2, Debido a que por ser un destilado medio, es un combustible limpio, con mínimo contenido de cenizas, sin humedad ni sedimentos y un bajo contenido de azufre; además por su accesibilidad y su bajo costo.

Energía eléctrica

La electricidad es la fuente primaria de potencia se usa para accionar bombas, compresoras, y otros equipos mecánicos como accionamiento de instrumentos y alumbrado. Se dispone en nuestro medio terminales trifásicos de cuatro hilos de 300 voltios. La energía total entregada a la planta se calcula a través de la potencia consumida de los equipos durante las horas de operación.

5.10 Distribución de Equipos.

Los aspectos referidos a seguridad y de la expansión futura de la planta dependen parcialmente de la disposición de las diferentes unidades y de la localización del equipo. Por esta razón se plantea la disposición de equipos y servicios de la planta que se muestra en el *diagrama 5.9*. Al planear la distribución del equipo se ha suministrado el espacio suficiente para los cambios necesarios en las corrientes, para la producción de diferentes boratos de zinc, así como la rápida y fácil instalación de los equipos. La distribución de aire, agua, vapor y electricidad se ha propuesto, previniendo la facilidad de operación, mantenimiento y seguridad. Los almacenes para las materias primas y los productos terminados, están situados en áreas adyacentes al proceso sin generar ningún obstáculo para la expansión futura de la planta. Como resultado de esta distribución se determinó que un terreno de 1200 m² será suficiente para contener los equipos diseñados más las necesarias para una expansión en su capacidad.

5.11 Localización de Planta.

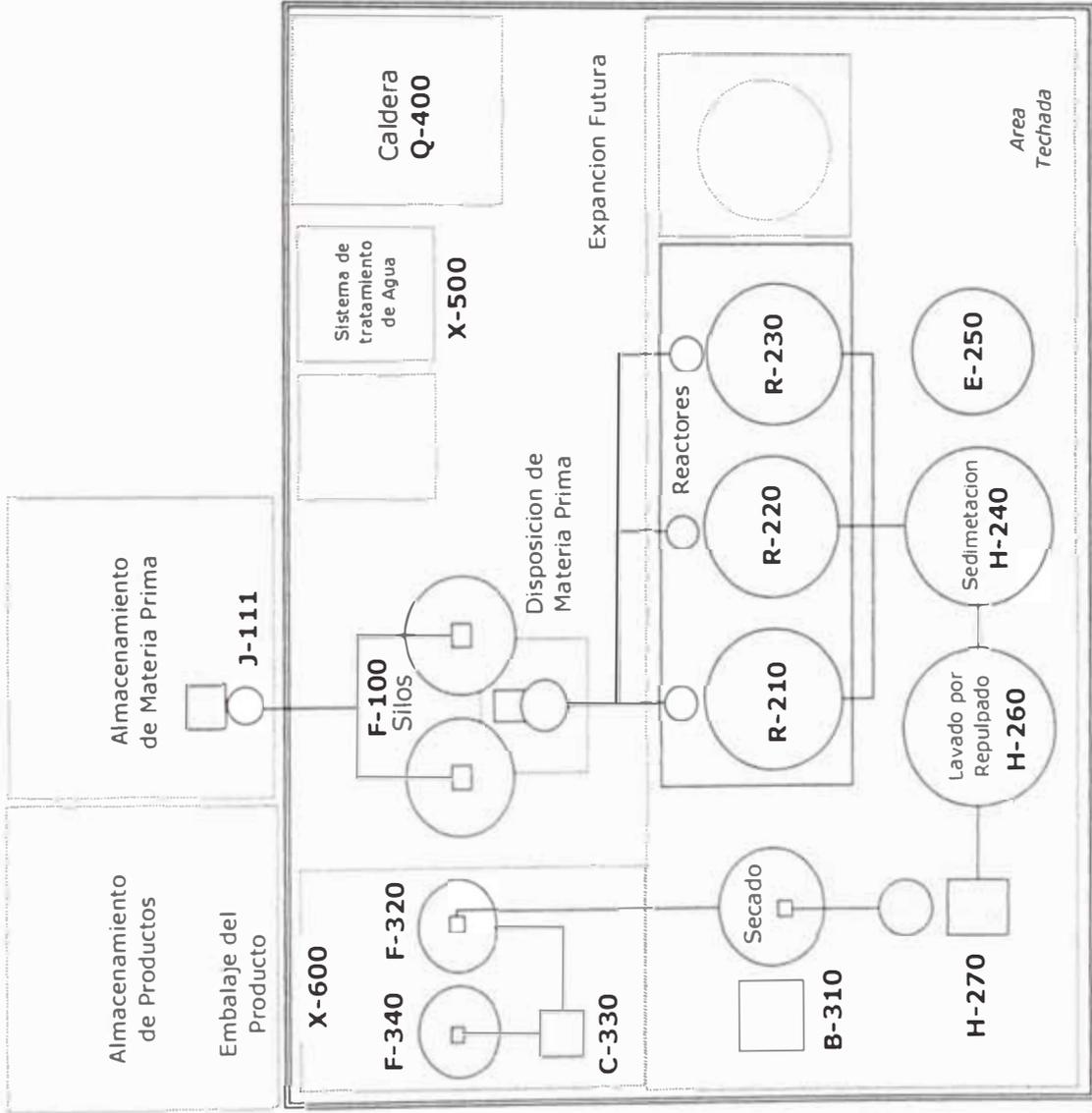
La selección debe basarse en un estudio muy detallado en el que deben tomarse en cuenta todos los factores tanto como sea posible. La selección final del lugar donde se va instalar la planta supone generalmente una presentación de los factores económicos de varios lugares igualmente atractivos.

El lugar debe contar con un suministro de:

Agua:	672 m ³ / mes
Electricidad:	trifásico de 4 hilos-330 voltios
Combustible (D2):	990 US gal/mes.

Materias primas

Óxido de Zinc:	33.2 TM / 15 días
Ácido Bórico:	75.6 TM / 15 días



Item	Descripción
B-310	Equipo de Secado *
C-320	Equipo de Micropulverizacion
E-250	Tanque de Solucion Madre
F-100	Silos de Almacenamiento ZnO y B(OH) ₃
F-330	Silo de Almacenamiento ZB 37um
F-320	Silo de Almacenamiento ZB 2um
H-240	Equipo de Sedimentacion
H-260	Equipo de Sedimentacion
H-270	Separador Centrifugo
J-111	Sistema de Transporte Neumatico *
Q-400	Unidad de Generacion de vapor *
X-500	Sistema de tratamiento de Agua *
X-600	Unidad de llenado y enpaquetado

* Modulo Completo

El presente diseño no reproducirlo, ni copiarlo, ni prestarlo, ni disponer directo o indirectamente de su uso para cualquier otro propósito para el cual específicamente fue ideado.

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y MANUFACTURERA**

Diagrama	Proyecto:	PLANTA DE BORATO DE ZINC ZnO 3Bx03. 3.5 H2O
5.9	Plano:	DISTRIBUCION DE PLANTA
	Diseñado por: F. Castillejo M.	

Cuadro 5.1 Capacidad de los Equipos

Título: **Planta de Boratos de Zinc**
 Capacidad: **2000 TM/ año**

Ítem	Descripción	Capacidad	Consumo de energía	hr's OP
B-310	Spray Dry	470 Kg. agua/hr		24
C-330	Micro pulverizador	127 kg/hr	100	16
E-250	Intercambiador de calor tanque agitado	3000 US Gal.	15	24
F-110	Silo de almacenamiento de Oxido de Zinc	1600 pie ³		
F-120	Silo de almacenamiento de Ácido Bórico	1600 pie ³		
F-320	Silo de almacenamiento Borato de Zinc 45um	650 pie ³		
F-340	Silo de almacenamiento Borato de Zinc 2 um	650 pie ³		
H-240	Tanque de sedimentación revestido	4000 US Gal.	0.25	24
H-260	Tanque de sedimentación	4000 US Gal.	0.25	24
H-270	Separador Centrifugo	240 kg/min	7.5	24
H-311	Tanque acondicionador de pulpa	500 US Gal.	0.25	24
J-140	Impulsor del transportador neumático	2.4 ton/hr-70pies	100	8
J-111	Impulsor del transportador neumático	8.4 ton/hr-70 pies	100	1.1
J-141	Receptor del transportador neumático	2.4 ton/hr		
J-142	Receptor del transportador neumático	2.4 ton/hr		
J-143	Receptor del transportador neumático	2.4 ton/hr		
J-211	Alimentador	6 pies	0.25	2.7
J-212	Alimentador	6 pies	0.25	2.7
J-213	Alimentador	6 pies	0.25	2.7
L-211	Bomba centrifuga	65 gpm	1	24
L-221	Bomba centrifuga	65 gpm	1	24
L-231	Bomba centrifuga	65 gpm	1	24
L-241	Bomba centrifuga	27gpm	0.5	24
L-242	Bomba centrifuga	7 gpm	0.5	24
L-251	Bomba centrifuga	65 gpm	1	24
L-261	Bomba centrifuga	3 gpm	0.5	24
L-262	Bomba centrifuga	3 gpm	0.5	24
L-263	Bomba centrifuga	4 gpm	0.5	24
L-312	Bomba de desplazamiento positivo	5 gpm	1	24
M-130	Mezclador de Sólidos	53 pie ³	30	8
R-210	Reactor	2000 US Gal.	15	24
R-220	Reactor	2000 US Gal.	15	24
R-230	Reactor	2000 US Gal.	15	24
Q-400	Caldero de vapor	2070 lb vapor/hr	60	
X-500	Llenador automático	4x25/PaqsKg/min		
X-600	Desmineralizados de Agua	28 m ³ /día		

5.12 Aspectos Económicos

Para demostrar que el proceso es rentable, como se menciono anteriormente, los datos requeridos para evaluar procesos son:

1. La inversión en la planta tanto en capital fijo como capital de trabajo. El capital necesario para proveer los equipos e instalaciones de la planta se denomina inversión de capital fijo, mientras que el capital necesario para la operación de la planta se denomina capital de trabajo.
2. El costo de fabricación por Kg. de producto manufacturado, convenientemente desglosado para incluir rendimientos, servicios, etc.

Se debe tener en cuenta que los procedimientos de estimación de los costos de adquisición e instalación de los equipos presentan un margen de error del + 20%.

Nota aclaratoria:

Para el presente estudio se designara PROYECTO a la instalación de una planta de Borato de Zinc de 2000 TM por año.

5.12.1 Estructura de la Inversión.

Origen de Equipos

Como en todos los procesos químicos, uno de los costos más altos es el de los equipos. En muchos de los casos se han seleccionado equipos estándar de tanques, reactores químicos y otros con el cual se puede lograr una reducción de considerable costos.

Inversión de Capital Fijo

Este tipo de inversión se realiza en la etapa de pre-operación del proyecto e involucra todos los costos incurridos durante la preinversión y construcción hasta completar el último detalle que permita la operación segura y confiable de la planta.

Debido a su accesibilidad y exactitud, se emplea el índice de costo de planta de M&S (*Marshal & Swift*) reportado el valor de 904 para Enero de 1990 , la actualización de los costos son realizados mediante el índice de costo M&S publicado en la revista *Chemical Engineering* de junio del 2001, Índice (CI-2002-1Q) = 1094.9 para el primer trimestre del año 2001, algunos datos de costos han sido complementados con los índices de costos de CI (*Chemical Engineering*) publicados en la misma revista.

Inversión de Capital de Trabajo

El capital de trabajo es la inversión necesaria e indispensable para garantizar y asegurar el normal desarrollo del proceso productivo, en el *cuadro 5.2* se muestra la estructura de la inversión total.

Depreciación de Activo Fijo y Amortización de Intangibles.

La depreciación es un cargo a los costos cuyo valor en términos monetarios nos permite recuperar el capital invertido en activos fijos e intangibles sujetos a deterioro, envejecimiento, desgaste, agotamiento u obsolescencia al final de la vida económica de estos. Puesto que la depreciación es uno de los cargos fijos mayores en los costos totales de los productos, las regulaciones del gobierno del Perú, establece una depreciación anual del 20% del capital fijo.

Depreciación anual: 352.9 MUS\$

Para el cálculo se empleado el método lineal y se ha depreciado en 5 años toda la inversión en activo fijo e intangibles, excepto el valor del terreno.

5.12.2 Justificación Económica

Para la evaluación económica del proceso se ha considerado 12%/año como tasa real de descuento, esta tasa es relativamente exigente si consideramos que la tasa corriente de interés es el orden del 10%/ año (equivalente a 6-7% en términos reales). Lo que significa que la tasa de descuento utilizada es superior en más de 5 puntos reales.

Rentabilidad del Proceso

Los siguientes indicadores nos muestran la rentabilidad intrínseca del proyecto para un escenario conservador *gráfica 5.2*.

Valor actual neto (VAN)

Viene a ser los flujos netos de fondo descontados al 12% al año 0

$$\mathbf{VAN = 2939.83 MUS\$ del año 0}$$

Según este indicador se aprecia que el proceso es sumamente rentable y permite después de recuperar la inversión inicial (1804.0 MUS\$) obtener ganancias cercanas a 1.6 veces de dicha inversión en capital fijo.

Tasa Interna de retorno (TIR)

Es la tasa que hace que el VAN sea cero, se entiende como el equivalente a la tasa de interés que nos proporcionaría el proceso.

$$\mathbf{TIR = 45.4 \%}$$

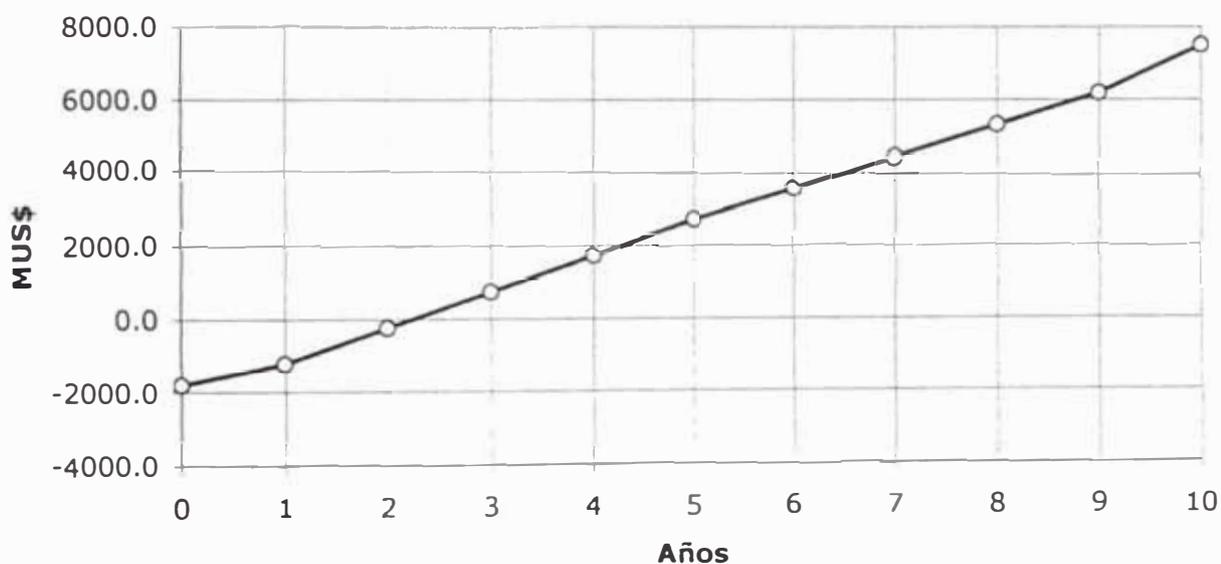
Se aprecia que el proyecto nos proporciona un rendimiento cercano a 3.78 veces al valor mínimo exigido (12%) y cercano a 6.5 veces la tasa de interés pagada por el sistema financiero.

Cuadro 5.4 Flujo Neto de Fondos (FNF) y FNF Acumulados

Expresado en MUS\$ del año 0

Periodo	Inversión (INV)	Ingreso por ventas (IV)	Gastos de producción (GP-D)	Depreciación D	Ingreso después de Impuestos	FNF	FNF ac
0	1804.0					-1804.0	-1804.0
1	410.5	4811.8	3563.6	352.9	626.6	569.1	-1234.9
2		4811.8	3563.6	352.9	626.6	979.6	-255.3
3		4811.8	3563.6	352.9	626.6	979.6	724.3
4		4811.8	3563.6	352.9	626.6	979.6	1703.9
5		4811.8	3563.6	352.9	626.6	979.6	2683.4
6		4811.8	3563.6		873.7	873.7	3557.1
7		4811.8	3563.6		873.7	873.7	4430.8
8		4811.8	3563.6		873.7	873.7	5304.5
9		4811.8	3563.6		873.7	873.7	6178.2
10		4811.8	3563.6		873.7	1323.5	7501.7

Grafica 5.2 Flujo Neto de Fondos (Acumulado)



Indicadores Económicos en el Escenario Esperado

VPN	2,939.83
TIR	45.4%
Beneficio	27,187.50
Costo	19,113.80
B/C	1.42240
VAN	2,939.83
VAN INV	1,937.94
IVP	1.5170
PR	2.3

Relación Beneficio-Costo

Este indicador es muy importante ya que nos permite determinar cuantos dólares ingresa al proyecto por cada dólar que sale de este. Nos proporciona la generación de dinero por cada dólar de egreso.

$$**B/C = 1.422**$$

Se observa que por cada dólar de egreso del proyecto ingresa 1.422, dejando una utilidad efectiva alrededor del 40%.

Índice de valor presente (IVP)

Este indicador nos señala cuantos dólares de rentabilidad (VAN) se obtiene por cada dólar invertido a lo largo de la vida del proyecto.

$$**IVP = 1.52**$$

Se aprecia que cada dólar invertido genera una rentabilidad alrededor del 150%, confirmando la alta rentabilidad del proyecto.

Periodo de recupero (PR)

Nos indica en cuanto tiempo se recupera toda la inversión a partir de dicho periodo los flujos netos de fondos son exclusivamente rentabilidad.

$$**PR = 2.3 años**$$

Análisis de sensibilidad

Los principales variables determinantes de la rentabilidad del proyecto son el precio de venta del producto y el precio de las materia primas. El precio de los Boratos de Zinc depende fundamentalmente del comportamiento del mercado y del crecimiento del mercado por lo que es una variable exógeno al proyecto.

Sensibilidad al precio de venta

El precio de venta utilizado en el escenario esperado es de 2400US\$/1000kg de borato de zinc, este valor es bastante conservador y existe una alta probabilidad que el precio real se mantenga al esperado.

En la *gráfica 5.3* se muestra el resultado del análisis de sensibilidad para la evaluación económica, en ellas se aprecia la variación de la rentabilidad con el precio. Se encuentra que el precio deberá reducirse a menos de 1960 US\$ / TM (82%) para que el proyecto deje de ser rentable, escenario con poca probabilidad de ocurrencia.

Sensibilidad al precio de las materias primas

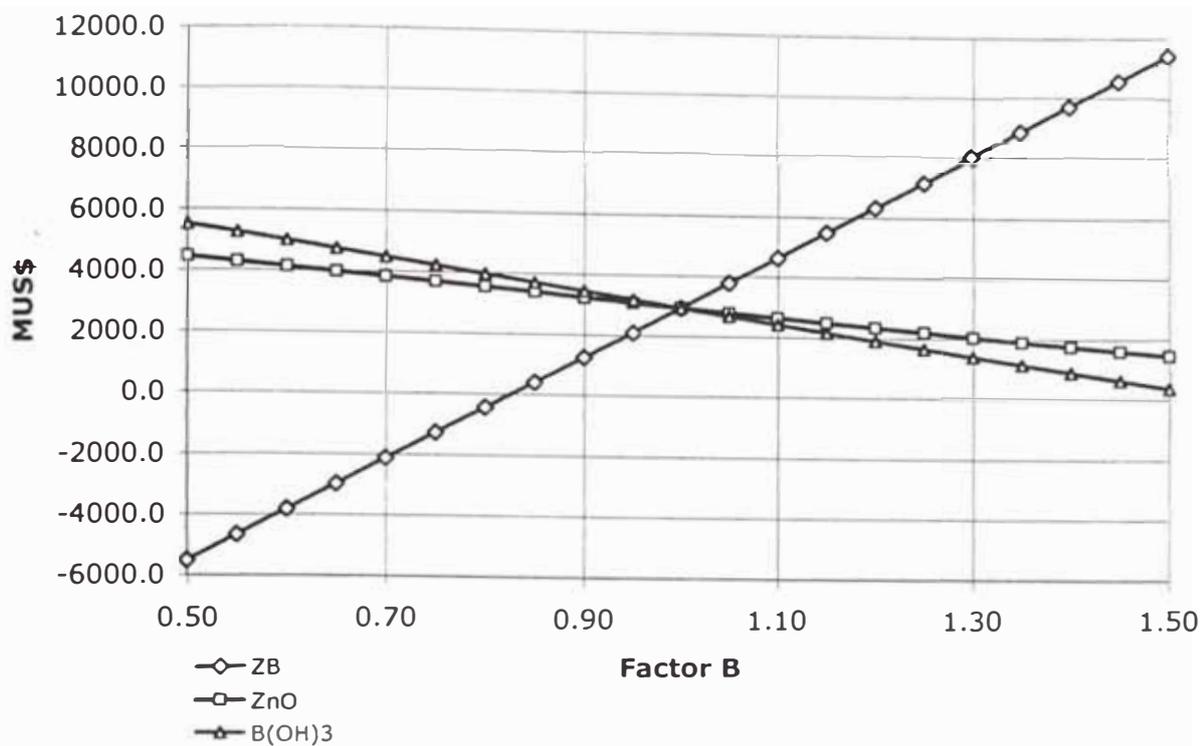
El precio de las materias utilizado en el escenario esperado es de 830 y 1100 US\$ por tonelada métrica para el ácido bórico y el óxido de zinc respectivamente, estos valores son bastantes conservadores, aunque en años anteriores se han reportado precio del ácido bórico y óxido de zinc 30% menos que el valor actual para ambos productos.

En la *gráfica 5.3* se muestra el resultado del análisis de sensibilidad para la evaluación económica, en ellas se aprecia la variación de la rentabilidad con el precio de las materias primas.

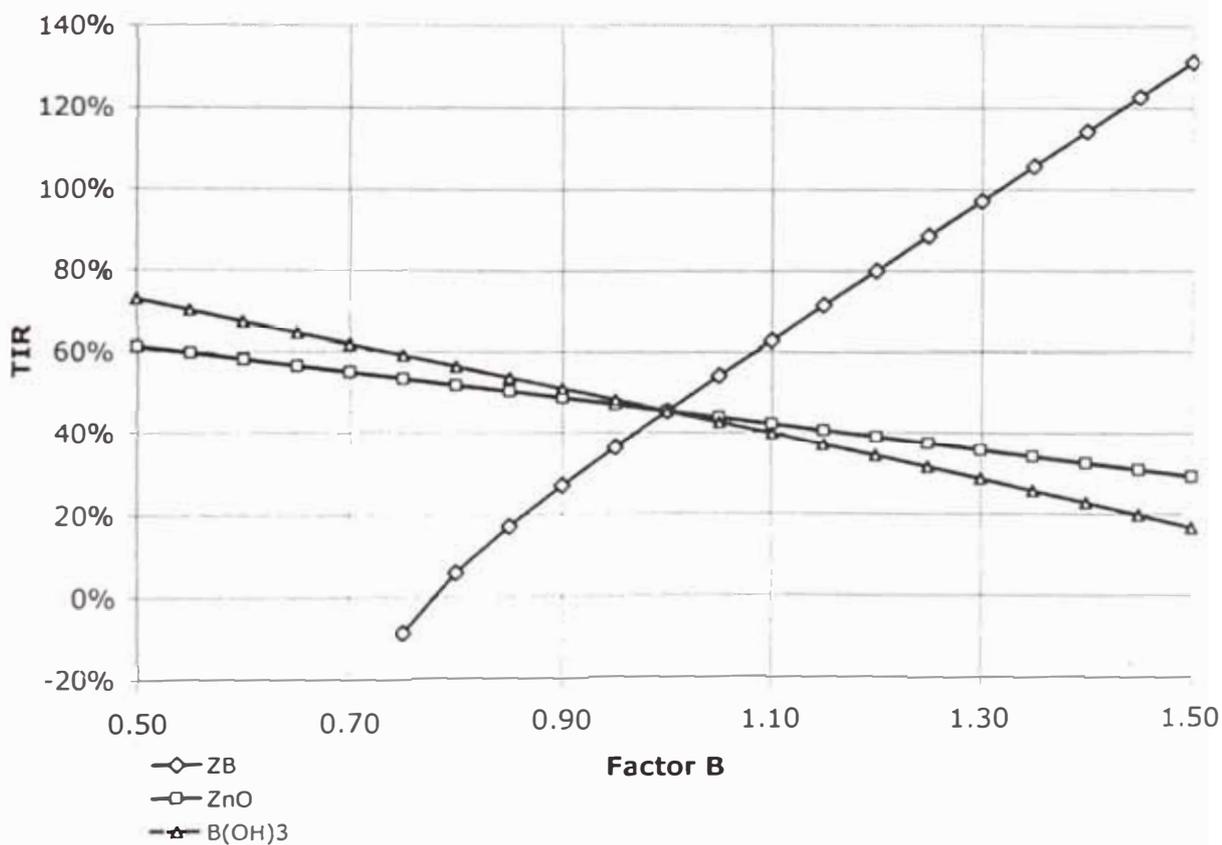
Se encuentra que el precio del ácido bórico deberá aumentar a más de 1477 US\$ (78%) para que el proyecto deje de ser rentable, escenario con mínima o nula probabilidad de ocurrencia.

Además se encuentra que el precio del óxido de zinc deberá aumentar a más de 2420.US\$ para que el proyecto deje de ser rentable, escenario con mínima o nula probabilidad de ocurrencia. Se concluye que las variables precio de las materias primas no presenta ningún riesgo y que la rentabilidad esta asegurada con relación a estas variables.

Grafica 5.3 Análisis de Sensibilidad - VPN



Grafica 5.4 Análisis de Sensibilidad -TIR



Capítulo 6

ASPECTOS SANITARIOS E IMPACTO AMBIENTAL

6.1 Consideraciones Sanitarias y de Seguridad

6.1.1 Aspectos Generales.

Una de las permanentes preocupaciones de todos los nuevos procesos que se desarrollan es la referida a los accidentes por el manejo y uso de los productos químicos involucrados en el proceso.

En esta sección se presenta información pertinente acerca de los agentes químicos involucrados en el proceso y los posibles riesgos a la salud que pueden ocasionar en el ambiente de trabajo.

De acuerdo a su estado físico, los agentes químicos involucrados en el proceso son: el borato de zinc, óxido de zinc y ácido bórico; y a su vez están clasificados en Particulados (Polvos).

Polvos: están formados por partículas sólidas producidas por desintegración, ya sea trituración, pulverización o impactos, etc. el tamaño de las partículas de polvo, es generalmente menor de 100 micras, siendo las más importantes desde el punto de vista higiénico aquellas menores de 100 micras, y que son

las que penetran hasta las porciones terminales del tracto respiratorio del trabajador.

Toxicología ocupacional

Estudia los efectos producidos por las sustancias químicas tóxicas del ambiente de trabajo sobre la salud del hombre.

DL₅₀.- Estimación estadística de la dosis mínima necesaria de la sustancia química para provocar la muerte del 50% de una población de individuos (animales experimentales) bajo condiciones controladas de los parámetros en el laboratorio.

Se expresan en mg. de sustancia química / kg de peso corporal, con indicación de la especie, sexo y edad de los animales usados en la experimentación.

DL₅₀ Aguda Oral La dosis de la sustancia química que es administrada vía oral.

DL₅₀ Aguda Dérmica La dosis de la sustancia química con un contacto con la piel desnuda e intacta durante 24 horas

CL₅₀ por inhalación. Estimación estadística de la concentración mínima de la sustancia química en el aire respirado durante una hora, capaz de matar, dentro de lapso de 14 días , el 50% de una población compuesta de por lo menos 10 individuos, incluyendo la indicación de la especie, sexo y edad de los sujetos. Se expresa en μg de sustancia química/ dm^3 del vehículo utilizado, o en ppm.

Límites máximos permisibles (LMP)

El limite permisible de una sustancia, es la concentración de esta, el ambiente atmosférico de un lugar de trabajo, por debajo de la cual existe una razonable seguridad de que un trabajador podrá desempeñar su labor indefinidamente, cumpliendo una jornada de 8 horas diarias y 40 horas por semana, durante toda su vida laboral, sin sufrir molestias ni daño a la salud.

Los límites máximos permisibles de exposición, deben ser utilizados como una guía de control de los riesgos y no ser considerados como límites fijos entre condiciones seguras y peligrosas. Las concentraciones atmosféricas de los agentes químicos y los límites permisibles correspondientes, se expresan de acuerdo a su naturaleza en:

Proporción volumétrica

Peso de agentes químicos por unidad de volumen de aire.

Número de partículas por unidad de volumen de aire.

Así, los agentes particulados como polvo, humos metálicos, se expresan miligramos del agente químico por metro cúbico de aire.

Cabe notar, que estos límites permisibles están sujetos a revisiones periódicas de acuerdo a estudios o normas técnicas que determinan una modificación en los valores de aquellos.

Mutagénesis. Es la capacidad de algunas sustancias químicas de modificar el material genético en el núcleo de la célula. El cambio puede ser ya sea una transformación química de un gen individual, un reordenamiento o una ganancia o pérdida de partes de un cromosoma.

Una sustancia se considera **Carcinogénica** si induce la producción de tumores, tanto en exposición aguda como crónica. Si bien es cierto que no se puede dar una definición precisa de cáncer, se puede reconocer ciertos principios en las que se puedan observar este efecto.

6.1.2 Efectos tóxicos de las sustancias involucradas en el proceso.

A. Borato de Zinc (Polvo)

DL₅₀ Aguda oral en ratas – La DL₅₀ en ratas (machos) se ha encontrado que es grande, 10g/kg. El borato de zinc no produce signos severos de toxicidad en ratas.

DL₅₀ Aguda dérmica (LD₅₀) – La DL₅₀ fue estimada en 10g/kg (valor grande). en conejos albinos hembras y machos.

Irritación en los ojos – El borato de zinc mostró que irrita los ojos produciendo ligero conjuntivitis en los conejos albinos.

Irritación / corrosividad en conejos albinos – El índice de irritación del borato de zinc se encontró que es cero. En consecuencia, no es considerado como irritante o corrosivo.

Los datos de pruebas de toxicidad dérmica y oral, ubican en la categoría III y IV de toxicidad química, respectivamente. El borato de zinc no mostró evidencia de efectos dérmicos adversos.

Efectos mutagénicos

Este compuesto no induce ningún efecto genotóxico o aberración cromosomal en estudios mutagenéticos. Las pruebas realizados en la Salmonela, el borato de zinc no provoca ninguna respuesta mutagénica

Existe poca información disponible acerca del borato de zinc. En el organismo el borato de zinc se descompone rápidamente en óxido de zinc y ácido bórico un estudio más profundo del efecto de los componentes se detallan en *Tóxicological risk of select flame-retardants chemicals*

B. Ácido Bórico (Granular y en solución)

Inhalación.

Causa irritación a las membranas mucosas del tracto respiratorio. El organismo puede absorber el ácido bórico de las membranas mucosas y dependiendo de la exposición podría desarrollarse en náuseas, vómitos, diarrea, somnolencia, sarpullidos, dolor de cabeza, disminución de la temperatura corporal, presión baja, lesiones renales, coma y muerte.

Ingestión.

Con síntomas paralelos a la absorción por inhalación se han reportado la dosis fatal en adultos que van de 5 a 30 g/Kg.

Contactos con la piel.

No hay absorción significativa a través de la piel intacto, sin embargo, es rápidamente absorbida a través de la piel dañada o quemada, los síntomas que se presentan son paralelos a la inhalación e ingestión.

Contacto con los ojos.

Causa irritación, enrojecimiento y dolor.

Exposiciones crónicas.

Una prolongada absorción causa pérdida de peso, vómitos, diarrea, sarpullidos, convulsiones y anemia. El hígado y particularmente los riñones pueden ser susceptibles. No han sido evidenciados efectos tóxicos en el sistema reproductor, estudios en perros y ratas no han mostrado infertilidad.

Medidas de Primeros Auxilios.

Inhalación	Trasladar al aire libre. Si no respira dar respiración artificial. Si respira con dificultad, suministrar oxígeno. Llamar al médico.
Ingestión	Inducir inmediatamente al vomito, dirigido por un personal medicó.
Contactos con la piel	Remover la prenda contaminada. Lavar la piel con jabón o detergentes suaves y agua durante 15 minutos. Dar atención médica si la irritación persiste.
Contacto con los ojos	Lavar inmediatamente con abundante agua durante 15 minutos. Dar atención médica inmediatamente.

Control de exposición y protección personal.**Límites de exposición**

LMP (OSHA):

15 mg/m³.

LMP (ACGIH):

10 mg/m³. Polvo que no contiene asbestos y el porcentaje de silicio menor que el 1%**Protección de la piel**

Guantes y mandil u overol.

Protección de los ojos

Usar gafas de seguridad.

Información tóxica*DL₅₀ agudo oral* : 2660 mg/kg**C. Óxido de Zinc (Polvo)****Vías de exposición:**

La exposición del óxido de zinc ocurre a través de la inhalación, ingestión y contacto con los ojos o la piel.

Control de exposición y protección personal.

Límites de exposición

Según la Administración de Seguridad Ocupacional y Salud (OSHA), el límite máximo permisible para el óxido de zinc es 15 mg del polvo total /m³ de aire y 5mg/m³ de aire para la fracción respirable en 8 hr. TWA

El Instituto Nacional para la Seguridad Ocupacional y Salud (NIOSH), ha establecido el límite máximo permisible para el óxido de zinc es de 5mg/m³ de aire para un TWA superior a 10hr de trabajo por día.

Información toxicológica

Efectos en humanos

La exposición a altas concentraciones pueden resultar efectos en el sistema respiratorio. La inhalación voluntaria de 600 mg/m³ de polvo de óxido de zinc por 10 minutos se ha visto que decrece la capacidad vital, tos, alta irritación en el tracto respiratorio y dolor. Estudios han reportado que la exposición de concentraciones superiores a 430 mg/m³ de óxido de zinc resultando dolores de pecho.

Exposiciones repetidas de óxido de zinc por contacto con la piel muestran erupciones en zonas sensibles. Estudios epidemiológicos desarrollados en trabajadores de refinерías de zinc, no se han encontrado correlación entre la exposición de zinc y cáncer a los pulmones u otros órganos.

Signo y síntomas de la exposición

La exposición aguda al óxido de zinc pueden resultar en una irritación del tracto respiratorio, resfrió, fiebre, náusea y vomito.

La exposición crónica al óxido de zinc por contacto con la piel puede resultar en erupciones en la piel sensible.

Procedimientos de higiene personal

Si el óxido de zinc entra en contacto con la piel, debe lavarse el área afectado con agua, jabón o detergente. La ropa contaminada con óxido de zinc deberá ser removida inmediatamente.

6.2 Impacto Ambiental

Los datos disponibles sobre el destino y transporte del borato de zinc en el medio ambiente no son aplicables, debido a que no hay descarga directa o indirecta en la producción de este compuesto químico. El objetivo del presente capítulo permite estimar los efectos que podría causar sobre el medio ambiente.

1. De acuerdo al uso de este producto químico, no hay descarga directa o indirecta en el medio ambiente.
2. La solubilidad en agua del borato de zinc a 23 oC (temperatura media del ambiente en condiciones naturales) es muy bajo (0.1 g/100g de agua a pH 5 y 7, y 0.03g/100g de agua a pH 9). El borato de zinc es incorporado en la

matriz sintética de los polímeros para actuar como aditivo retardante y como agente funguicida, es efectivo por mucho tiempo; el producto químico no es propenso a la solubilización ni a lixiviación de la matriz; algún movimiento del compuesto fuera de la matriz ocurre debido a la abrasión.

3. El borato de zinc, al incorporarse químicamente en productos terminados pierde su identidad química.

4. En la transformación química del borato de zinc pueden formar compuestos de óxido de zinc y boro. Ocurren naturalmente en los suelos; y son micronutrientes esenciales para las plantas. Además el zinc y el boro son usados extensivamente en la agricultura.

Características ecológicas.

Los estudios en la dieta de las aves, el valor CL_{50} en gansos es mayor que 5,620 ppm, no ha ocurrido muertes de aves en pruebas de grupos. La leve reducción del peso en el cuerpo fue observado a una concentración de 6,520 ppm durante un periodo de exposición. Las pruebas mostraron que no hay efectos en el consumo para las concentraciones evaluadas.

La toxicidad del borato de zinc en peces, fueron probados bajo condiciones estáticas a una concentración media de 94, 137, 182, 248, y 335 ppm. El $CL_{50-96hr}$ para los peces mostraron valores grandes que 335 ppm. Estos resultados indican que el borato de zinc es prácticamente no tóxico para los especies probados.

Beneficios

El borato de zinc tiene toxicidad relativamente baja, no ha demostrado efectos adversos en la salud pública en el uso de cómo retardante de flama en alfombras, cubiertas para paredes, etc.

El borato de zinc es un fungicida de amplio espectro el cual no ha demostrado efectos adversos al medio ambiente. Este compuesto químico provee protección a una amplia variedad de productos plásticos y puede disminuir la carga de pesticidas tóxicos al medio ambiente ya que puede actuar como una alternativa para la protección de plásticos.

La EPA (*EPA pesticide fact sheet-Number: 225.1*) no ha establecido tolerancias o excepciones en productos agrícolas o alimentos procesados y productos alimenticios.

Capítulo 7.

CONCLUSIONES

1. Los resultados a nivel laboratorio empleando ácido bórico y óxido de zinc como materiales de partida y a las condiciones de operación han demostrado que es posible obtener los boratos de zinc de diferentes grados de hidratación, los cuales son obtenidos convencionalmente a partir del bórax.
2. La concentración del medio de reacción (solución del ácido bórico al 20% en peso) y la temperatura de operación del reactor (101 °C) permiten obtener el borato de zinc en un tiempo de reacción de 8 horas, por referencias el tiempo mínimo de reacción en otros sistemas de reacción son superiores a 12 horas.
3. Los estudios de Rayos X y los análisis termogravimétricos confirman la existencia de los cristales de borato de zinc $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ sintetizados en el laboratorio los cuales están exentos de óxido de zinc sin reaccionar (ver anexo 2 y 3).
4. Se ha sintetizado el mismo borato de zinc con una solución madre de ácido bórico al 20%, lográndose obtener el mismo borato de zinc con similares características al borato de zinc formado en una solución fresca de ácido bórico al 20%, la temperatura de operación y el tiempo de reacción para la formación del borato son 101 °C y 8 horas respectivamente.

5. La estrategia de separación planteada permiten obtener el borato de zinc técnicamente puro, evitando la cristalización de ácido bórico en los procesos de separación Sólido-Líquido.
6. La fabricación de borato de zinc de acuerdo al método propuesto permitirá obtener el borato de manera segura para el operador de planta y para el medio ambiente ya que actualmente los equipos de separación Sólido-Gas han desarrollado métodos de recolección de polvos ultra finos muy eficientes y bajo costo, además el borato de zinc en el ambiente se descompone biológicamente en boro y zinc, ambos micro nutrientes para las plantas.
7. El mercado mundial se muestra sumamente atractivo para el de borato de zinc, con una demanda creciente, conforme se vayan sustituyendo los aditivos tóxicos en la industria de los polímeros.
8. El proceso propuesto es altamente rentable desde el punto de vista económica con una tasa real interna de retorno de más de 45%.
9. Durante la evaluación económica se ha tenido el cuidado de medir a través de ratios específicos, que muestran una evidente solidez.
 - La generación de utilidades es sumamente relativamente alta, siendo la utilidad neta superior al 42% del ingreso por ventas.
 - El proyecto es sensible al precio de venta del producto, sin embargo esta variable no representaría ningún riesgo ya que se reduciría apreciablemente si los encargados en desarrollar el proyecto fuero uno de las dos empresas que suministran las materias primas al proceso. El

precio mínimo para el proyecto deje de ser rentable es 1960 US\$ /TM, escenario con poca probabilidad de ocurrencia.

Del análisis de sensibilidad se concluye que existe ventajas económicas si las empresas dedicadas a la fabricación de óxido de zinc o ácido bórico ambos de grado técnico ejecutaran el proyecto, donde se pueden obtener rentabilidades superiores a los valores presentados, llegando a traspasar los valores de TIR de 55 % y 62% para las empresas dedicadas a la fabricación de óxido de zinc y ácido bórico respectivamente.

10. Con esta tecnología propuesta se puede obtener el borato de zinc $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ a partir de insumos de grado técnico que lo hace particularmente favorables a empresas que obtienen ácido bórico directamente de los minerales de boratos como boratos de sodio y calcio, boratos de calcio y borsilicatos de calcio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Arne J. Myhren** and **Earl W. Nelson**, US Pat. No 2405366, Manufacture of Zinc Borate.
2. **Akihico Kajinami, Yasushi Harada, Shinsuke Inoue, Shigehito Deki** and **Norimasa Umesaki**, The Structural Analysis of Zinc borate Glas by Laboratory EXAFS and X-Ray Difrraction Measurements, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) Suppl. 38-1, pp. 132-135.
3. **Badger Walter L. , Banchemo Julius T.** Introducción a la Ingeniería Química, Editorial MacGraw-Hill de México, S.A. DE C.V, 1970, P. 710.
4. **Charlene Crabb**, Flame Retardants Still Under Fire, Chemical Engineering, Vol-108, No.3, March 2001.
5. **Charlotte Schubert**, Burned by Flame Retardants?, Science News, vol 160, No. 15, Oct.13, 2001, P. 238.
6. **Commission on Life Sciences**, Tóxicological Risks of Selected Flame-Retardant Chemicals (2000), publisher for The National Academy, www.nap.edu.
7. **Cotton F. Albert**, Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa S.A.,Primera edición, México 1986.
8. **Danish Environmental Protection Agency**, Brominated Flame Retardants-Substance Flow Analysis and Assesmente of Alternatives, June 199.
9. **Earl L. Mutterties**, The Chemistry of Boron and its Compounds, Jhon Wiley & Sons inc. New York, 1976.
10. **Environment Canada**, A technical & socio- economic comparison of options. Part 2- Polyvinyl Chloride, Chapter 10 – PVC products and markets, January 19, 1998, Web site: <http://www.on.ec.gc.ca>
11. **F. Bermejo**, Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental, editorial Paraninfo, Madrid 1991. Vol 1.

12. **Frank Stuer-Lauridsen**, Comments on report on Alternatives to brominated flame retardants, Danish Environmental Protection Agency, Working Report No.18
13. **Gael D. Ulrich**, Diseño y Economía de los Procesos de Ingeniería Química, MacGraw- Hill Interamericana de México, México 1998.
14. **George I. Smith**, Continental Borate Deposits of Cenozoic Age, U.S. geological Survey, USA.
15. **Greiner Environmental Inc**, Environmental, Health and Safety issues in the coated wire and cable industry, Mássachusetts Toxics use reduction institute, April 2001.
16. **Gomez I. Jacobo** , Elementos Encadenados, Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. Washington DC-1978.
17. **H. Remy and J.S.Anderson**, Treatise on Inorganic Chemistry, Alsevier Publishing Company,1959.
18. **International Programme on Chemical Safety**, Flame Retardants, World Health organization, 1997.
19. **J C Bailar ,H J Emeleus and R Nyholm**, Comprehensive Inorganic Chemistry, Editorial Board, New York-1973.
20. **Joaquín Bermúdez-Polonio**, Métodos de difracción de Rayos X, Ediciones pirámide S.A, Madrid 1984.
21. **John Emsley and Jeremy S. Lucas**, The formation of $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ from H_3BO_3 and KF in Aqueous Solution, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983 , Page 1811. Copyright 1983 by The Royal Society of Chemistry.
22. **José Maria Cabanillas**, Tendencias de mercado de los plásticos, Congreso Latinoamericano de la industria del plástico, Brasil 1999, www.plastico.com.
23. **JurgenH. Troitzsch**, Overview of Flame Retardants, Chimica Oggi / Chemistry Today, volume 16, January / February 1998.
24. **Kunihico Takeda**, Present Status and Future Trend of Flame Retardancy in Japan, Shibaura Institute of Technology.

25. **L. Máscia**, Los efectos de los aditivos en los plásticos, Editorial Index, Madrid Barcelona 1974.
26. **Larry W. Canter**, Manual de Evaluación de Impacto Ambiental, MacGraw- Hill Interamericana de España, Madrid 1998.
27. **L.G. Wade, JR.** Química orgánica, Segunda edición, Prentice-Hall Hispanoamericana S.A. Mexico 1993.
28. **Marshal and Swift Equipment Cost Index**, Chemical Engineering, Vol-109, No.6, June 2002.
29. **Max S. Peters**, Plant design and economics for chemical engineers, fourth edition, Mac Graw- Hill inc. United States of America 1991.
30. **Nakamura Senichi**, Hydrated Borates, (Agency of Industrial Sciences and Technology) Jpn. Kokai Tokkio Koho 79 80,300 (Cl. C01B35/04), 26 Jun 1979, Appl. 77/148,400 10 Dec 1977; 5 pp.
31. **Nies Nelson and Hulbert Richard W**, Zinc borate of low hydration and method for preparing same, Application for United States Borax and Chemical Corporation, Los Angeles 1972. US Patents No.3549316/3649172.
32. **Phyllis A. Lyday**, Boron- 2000, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook- 2000. Page. 14.1.
33. **Philip A. Schweitzer**, Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, MacGraw-Hill Book Company, United States of America 1979.
34. **Pierre Trambouze**, Chemical Reactors, Gulf Publishing Company, Houston-Texas 1988.
35. **Raimond B. Seymour**, Química de los Polímeros, Editorial Reverte S.A. España 1995.
36. **Robert J. Doyle, Jr**, Hig Molecular Weigth Boron Oxides in the Gas Phase, J. Am. Chem.. soc.,Vol. 110. No. 13, 1998. published 1988 by the American chemical Society.
37. **Rodolfo V. Caneda** , Cinética Química, Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. Washington DC-1978.

38. **Roskill information services Ltd.** The economics of Boron, 8th Edition, England, April 1995.
39. **Roskill information services Ltd.** The economics of Boron, 9th Edition, England, April 1999.
40. **Schubert, David M,** Process of making zinc borate and fire retarding composition Thereof. Los Angeles, CA, 1994. US Patents No.5342553.
41. **Schubert, David M,** Zinc borate, - Los Angeles, CA. 1995. US Patents No.5472644.
42. **SHI Xichang, ZHAO Ruirong, QIN Yihong, SHEN Ningyi ,** PREPARATION OF ZINC BORATE USING $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. (Inst. Metall. Phy. Chem., Central South Univ. Technol., Changsha 410083, China) EC&M . Volume 20 Number 1 Jan. 1999.
43. **Thane R. Brown,** Estimating Products Cost, Chemical Engineering, August 2000.

www.on.ec.gc.ca/glimr/data/clor-alkali/chap10.htm (PVC report)

www.chemicalequipment.com (Equipos para la Industria Química)

www.epa.gov/ttn/atw/index.html (Air Toxic Website)

www.mst.dk/news/07050000.htm (Brominated Flame Retardant)

www.geocities.com/fcastillejom/introfc.htm (Enlaces para Ingeniería Química)