

Application Note AN-PAN-1063

Análisis en línea de soluciones de borato y sulfato con espectroscopia Raman

El boro es un semimetal que se encuentra en forma de bórax (tetraborato de sodio) y otros óxidos en la naturaleza.1]. Ácido bórico ($H_3B.O._3$) se deriva del bórax y se utiliza en varias aplicaciones industriales, como la fabricación de vidrio, electrónica, detergentes, conservantes de alimentos y más [2].

El ácido bórico se puede producir a partir del bórax mediante varios procesos. El ácido sulfúrico se utiliza principalmente durante la síntesis de bórax, ya que se considera que tiene un impacto ambiental mínimo.

En 2021, el mercado del ácido bórico se estimó en 706,52 millones de dólares y se espera que alcance los 1.169,89 millones de dólares en 2030 [3]. A medida que crece el mercado, también crece la necesidad de un proceso de producción más rentable y respetuoso con el medio ambiente.

Esta nota de aplicación de proceso muestra el excelente rendimiento del PTRam, el instrumento Raman de un solo canal para el desarrollo de procesos de Metrohm Process Analytics, mientras mide soluciones de ácido bórico y sulfato de sodio en línea en concentraciones bajas (<100 mg/L).

INTRODUCCIÓN

Hay varias formas de fabricar ácido bórico a partir de bórax. Algunos de estos procesos utilizan ácidos fuertes como el ácido nítrico o el ácido clórico; sin embargo, los costos de producción que utilizan estos químicos son altos debido al desgaste del equipo. De estos ácidos, el ácido sulfúrico se utiliza principalmente (Reacción 1) ya que se considera que tiene la menor huella ambiental.

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O$$

borax boric acid

Reacción 1. El ácido bórico se puede producir a partir de la reacción entre bórax y ácido sulfúrico.

Maximizar la eficiencia de producción y reducir los costos en una refinería de ácido bórico es posible monitoreando y controlando el sulfato de sodio (Na_2SO_4) química en la etapa de cristalización (Figura 1). Si las concentraciones de reactivos están fuera de los límites establecidos, la dosificación de químicos no se controla, los desechos aumentan y los costos de producción son mayores.

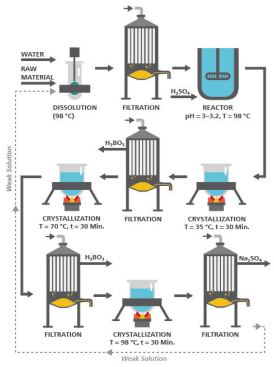


Figura 1. Ilustración esquemática de la producción de ácido bórico a partir de bórax (adaptado de [4]).

El análisis gravimétrico se utiliza tradicionalmente para cuantificar los componentes deseados de productos químicos mixtos o soluciones en peso después de la separación.5]. Este método convencional puede monitorear H_3BO_3 [6] y Na_2SO_4 concentraciones [7]. Sin embargo, surgen desafíos prácticos debido a los laboriosos métodos de preparación de muestras y al análisis manual de datos. Además, el análisis gravimétrico no proporciona a los usuarios información del proceso en tiempo real.

Para una producción óptima de ácido bórico, se

deben monitorear múltiples parámetros de una manera más segura, eficiente y rápida. Esto es posible mediante análisis de procesos en línea con espectroscopía sin reactivos (p. ej., Raman).

Metrohm Process Analytics ofrece el analizador de procesos PTRam (Figura 2) que permite la comparación directa de datos espectrales «en tiempo real» del proceso con un método de referencia (por ejemplo, valoración). Esto permite a los operadores crear un modelo de calibración simple pero indispensable que se utiliza para producir resultados cuantitativos durante el proceso de fabricación de ácido bórico.



Figura 2. El analizador PTRam es adecuado para el análisis cuantitativo de procesos en línea.

APLICACIÓN

Láser utilizado: 785 nm. Muestras de H_3BO_3 y Na_2SO_4

Para este estudio se tomaron soluciones de sal simple y de sal mixta. Sólo se requirió un número mínimo de mediciones de referencia para la calibración y el modelado.

Una de las muchas funciones de la espectroscopia Raman es su uso para la identificación de materiales. La mayoría de los materiales pueden identificarse por su firma Raman, ya que exhiben picos nítidos y distintivos que sirven como huella digital molecular. El espectro contiene información no sólo sobre la composición de la muestra, sino también sobre las concentraciones de sus constituyentes, que son directamente proporcionales a la intensidad del espectro. Debido a las diferencias espectrales, se sabe que los analizadores Raman son capaces de identificar y confirmar sustancias químicas utilizadas en una variedad de industrias (por ejemplo, semiconductores, alimentos, productos farmacéuticos, etc.).

RESULTADOS

En este estudio de aplicación, la sal de ácido bórico y la sal de sulfato de sodio exhiben intensas bandas Raman a 880 cm-1 y 993cm^{-1}, respectivamente (Figura 3). Los límites de detección (LOD) para H_3BO_3 y Na_2SO_4 Las soluciones son de 15 mg/L (15 mg/L BO_3^{3-}) y 10 mg/L (7 mg/L SO_4^{2-}) (Tabla 1). Esto demuestra claramente la capacidad de la espectroscopía Raman en línea para realizar análisis cuantitativos precisos en concentraciones bajas de analito.

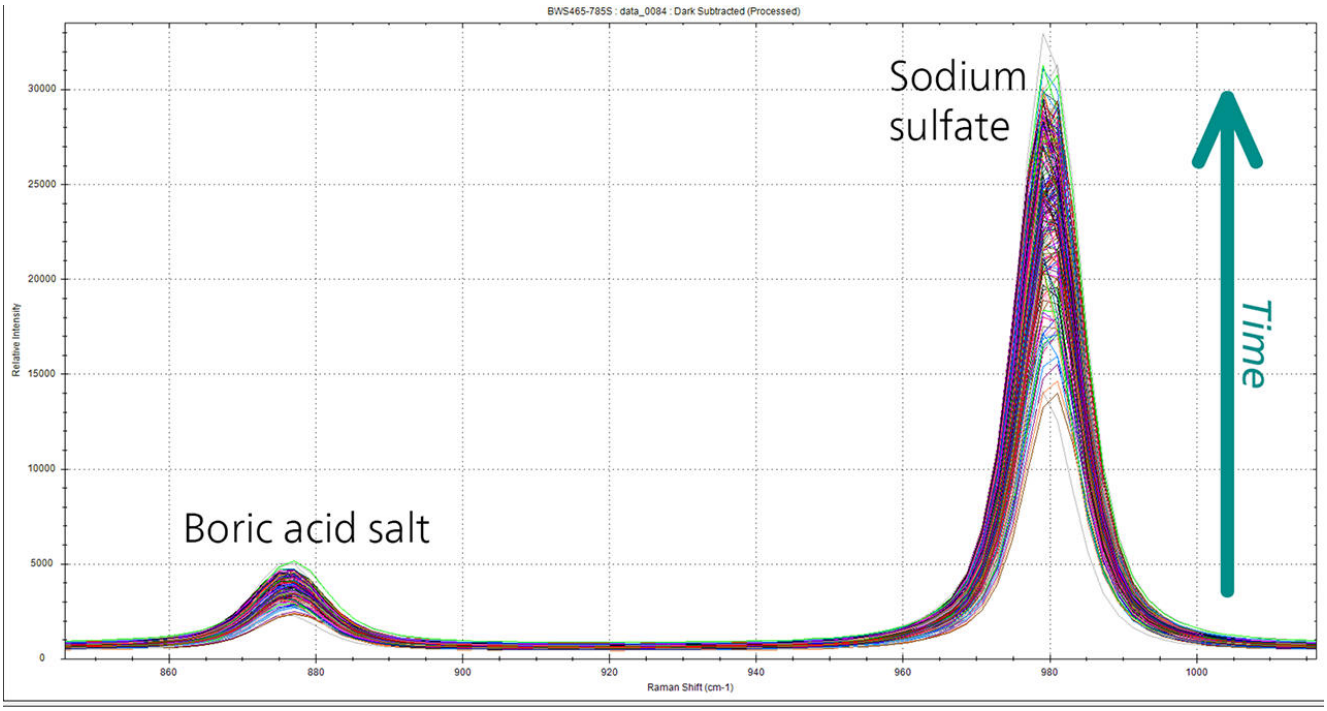


Figura 3. Espectros Raman de la etapa de reacción. La sal de ácido bórico (izquierda) y el sulfato de sodio (derecha) exhiben picos claramente definidos.

Tabla 1. LOD (límite de detección en mg/L) de H3BO3 y soluciones Na2SO4 con espectroscopía Raman en línea.

† Error estándar de predicción sin corrección de sesgo; ‡ H3BO3 y Na2SO4 mg/L; * BO33- y SO42-, mg/L. st: peso de sal. io: peso del ion.

Parámetros	Factores	Rango de concentración (mg/L)	SEP†	LOD_{st}‡	LOD_{io}*
H_3BO_3 solución	2	0–80	4.6	15.2	14.5
Na_2SO_4 solución	2	0–80	3.1	10.2	6.9
H_3BO_3 en 1 g/L Na_2SO_4	2	0–80	10.1	33.3	31.6
Na_2SO_4 en 5 g/L H_3BO_3	2	0–80	3.5	1.6	7.8

CONCLUSIÓN

En conclusión, el uso de espectroscopía Raman para el análisis en línea de soluciones de borato y sulfato presenta ventajas significativas en el contexto de la producción de ácido bórico. A medida que se expande el mercado del ácido bórico, se intensifica la demanda de una producción eficiente y ecológica. El análisis en línea, facilitado por técnicas de espectroscopía sin reactivos como Raman, permite el monitoreo en tiempo real de los parámetros del proceso, como lo demuestra el analizador de procesos PTRam. Al identificar firmas moleculares distintivas y ofrecer resultados cuantitativos precisos, la espectroscopia Raman presenta un enfoque sólido para optimizar la producción de ácido bórico, abordando los desafíos asociados con los métodos tradicionales.

BENEFICIOS DE RAMAN EN PROCESO

- Mayor rendimiento del producto, reproducibilidad, tasas de producción y rentabilidad.
- Obtenga información sobre las reacciones químicas que ocurren en el proceso de fabricación.



REFERENCIAS

1. *Boron | Properties, Uses, & Facts | Britannica.* https://www.britannica.com/science/boron-chemical-element (accessed 2023-08-21).
2. *Boron Mining: Sources And Major Producers | Borates Today.* https://borates.today/boron-mining-sources-and-major-producers/ (accessed 2023-08-21).
3. *Boric Acid Market Size to Worth Around US$ 1,169.89 Million by 2030.* https://www.precedenceresearch.com/boric-acid-market (accessed 2022-07-22).
4. Mergen, A.; Demirhan, M. H.; Bilen, M. Processing of Boric Acid from Borax by a Wet Chemical Method. *Adv. Powder Technol.* 2003, *14* (3), 279–293. https://doi.org/10.1163/156855203606859 47.
5. *Gravimetric analysis | Definition, Steps, Types, & Facts | Britannica.* https://www.britannica.com/science/gravimetric-analysis (accessed 2023-08-21).
6. Childs, M. P. Quantification of Boric Acid Concentration and Losses Due to Vaporization in the PASTA Facility., Texas A&M University, 2016.
7. Sodium Sulphate for Industrial Use — Determination of Sulphates Content — Calculation Method and Barium Sulphate Gravimetric Method, July 1975.

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de
Patricios 1456
1266 Buenos Aires
info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN



PTRam Process Analyzer

El PTRam Process Analyzer es un instrumento de análisis Raman de 785 nm disenado para el uso en el desarrollo de productos y procesos en laboratorios y plantas piloto. Se trata de un sistema Raman de alto rendimiento, preciso, robusto y fiable que cuenta con autocalibración y validación automática del rendimiento para garantizar la validez de cada medida.

Este sistema de un solo canal de muestra incluye una sonda de fibra óptica de laboratorio con un eje sustituible por el usuario. El PTRam Process Analyzer puede montarse en una gradilla de 19". El PTRam Process Analyzer funciona con el software Vision y puede conectarse a un controlador 2060 Human Interface.