

Proceso para producir percarbonato de sodio a escala piloto



María Angélica Jiménez F.

Ingeniera de Procesos, Universidad EAFIT.

Sandra Milena Orrego L.

Ingeniera de Procesos, Universidad EAFIT.

Ana Lucía Orozco G.

Ingeniera de Procesos, Universidad EAFIT.

Jorge E. Devia P.

Ph.D. Doctor en Química, Universidad de Pittsburgh.
Docente del Departamento de Ingeniería de Procesos,
Universidad EAFIT, Medellín, Colombia.
Participantes del Grupo de Investigación DDP.
jdevia@eafit.edu.co

Recepción: 25 de junio de 2008 | Aceptación: 26 de octubre de 2008

Resumen

El proyecto de producir un agente blanqueador con base en percarbonato de sodio, bien conocido en otros países, surge a partir de su aplicación limitada en las industrias colombianas y debido a su alto costo y dificultades para su importación. En tal sentido, se procede a evaluar su demanda actual, las condiciones adecuadas para obtenerlo en el laboratorio, su posible escalamiento y su factibilidad económica.

El estudio de mercado muestra gran variabilidad en la demanda y en el precio de diferentes agentes blanqueadores. Se avalúan los productos de la competencia y se encuentra que el hipoclorito de

sodio es el agente blanqueador más usado, con un 23% del consumo, seguido por el peróxido de hidrógeno (15%).

El diseño experimental permite establecer las relaciones de los componentes de la mezcla reaccionante, para lograr el máximo rendimiento del 52,0% con respecto a la relación estequiométrica. Finalmente, con el análisis financiero se concluye con la viabilidad del proyecto.

Pilot Scale Process to produce Sodium Percarbonate

Abstract

The idea of producing a sodium-percarbonate-based bleaching agent, well known in other countries, emerged from the minimum use of this product found in the Colombian chemical industry due to high cost and importing difficulties. In this sense, a current demand of the product is assessed, as well as the proper conditions to obtain it in the laboratory, the suspected scaling and the economic feasibility.

The market survey resulted in a great variety of both the demand and prices of different bleaching agents. Competitor's products were assessed finding sodium hypochlorite as the most commonly used bleaching agent, 23%, followed by hydrogen peroxide, 15%. The experimental design allows us to establish the connections of the reagent-mixture components to get a maximum yield of 52.0% regarding this stoichiometry connection. Finally, the feasibility of the project is concluded through the financial analysis.

Palabras clave

Percarbonato de sodio
Blanqueador
Detergentes
Peróxido de hidrógeno
Carbonato de sodio

Key words

Sodium percarbonate
Bleach
Detergent
Sodium carbonate
Hydrogen peroxide

Introducción



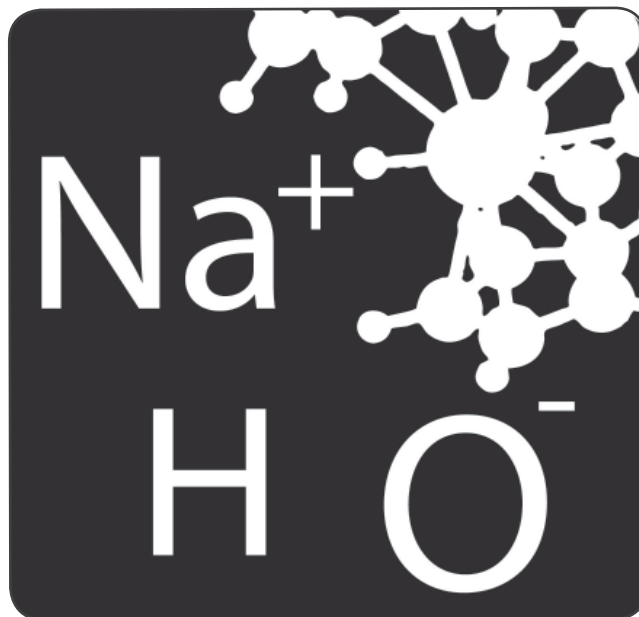
El creciente problema de la contaminación ambiental que se presenta actualmente en el mundo entero plantea propuestas de ecología industrial, producción más limpia y cero emisiones. Para responder a este desafío se deben reemplazar las sustancias contaminantes por otras que representen un mínimo impacto ambiental y que a su vez generen valor agregado al proceso.

En la gama de blanqueadores, el perborato de sodio es una de las materias primas más utilizadas, con el cual se logra obtener productos de buena

calidad, a la vez que tiene un precio favorable (Hill & Kolb, 2000). Sin embargo, es un compuesto a base de boro, con efectos contaminantes y, además del daño ambiental, genera un costo extra a las empresas, porque tendrían que pagar para verterlo en las fuentes de agua.

En consecuencia, el agente blanqueador con base en percarbonato de sodio surge como una alternativa, pues cumple con las características blanqueadoras necesarias para llevar a cabo su función y se degrada en sustancias naturales que no afectan el ambiente (Mckillop & Sanderson, 1995). Se recomienda como el mejor reemplazo del perborato de sodio en la producción de blanqueadores y detergentes (Kotomin *et al.*, 2001).

Aunque la producción de percarbonato de sodio está protegida en los Estados Unidos por varias patentes, en ninguna de ellas figuran los detalles específicos del proceso (Bewersdorf, M. *et al.*, 1996; Bossoutrot & García, 2002; Doetsch *et al.*, 2001; Domke *et al.*, 1997; Dugua, J. 1993; Kim *et al.*, 1998).



Su participación en el mercado se ha incrementado debido a su variedad de usos a escala industrial y por ser un ingrediente con menos impacto sobre el ambiente en relación con otros agentes blanqueadores (p. e., el perborato de sodio).

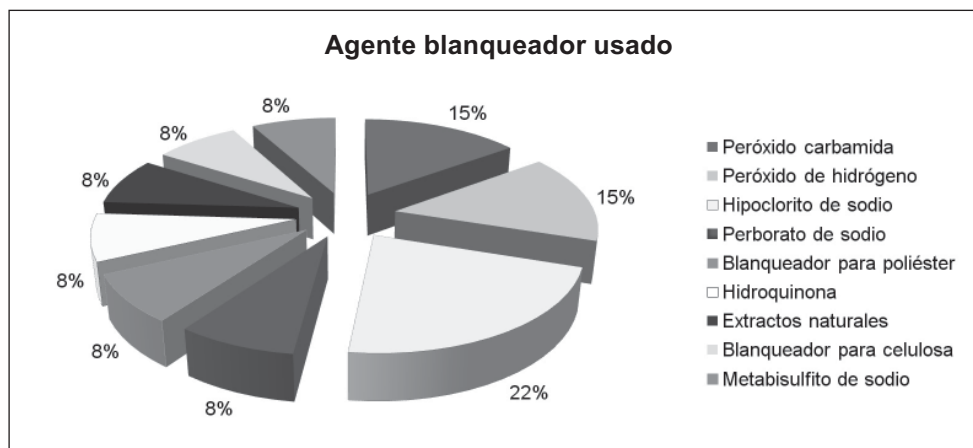
Como se puede apreciar en la gráfica 1, en Colombia, el agente blanqueador más

1. Sondeo del Mercado de Blanqueadores

El percarbonato de sodio se emplea en varios sitios —Europa, Estados Unidos, China y México, entre otros— para la producción de detergentes.

usado es el hipoclorito de sodio, seguido por el peróxido de hidrógeno y el peróxido de carbamida, principales productos, estos últimos, relacionados con el blanqueamiento dental.

Gráfica 1. Agentes blanqueadores empleados en el mercado colombiano



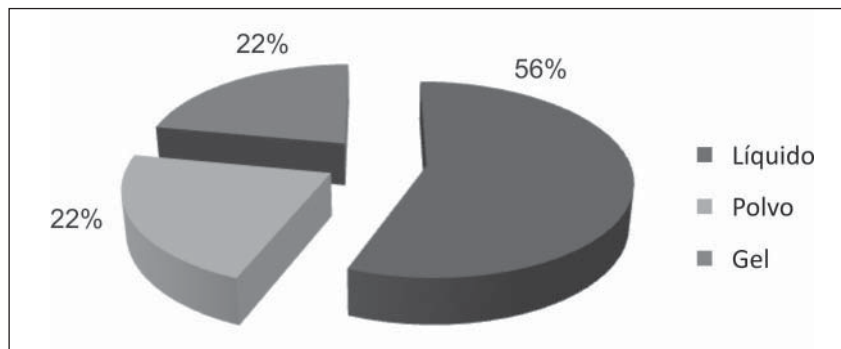
Fuente: Elaboración propia

La diversidad de agentes blanqueadores en el mercado es una oportunidad para el agente blanqueador con base en percarbonato de sodio, porque el nicho de cada uno de ellos es un mercado potencial al que se puede llegar.

Por otro lado, en la gráfica 2 se observa que la presentación del agente blanqueador en forma líquida es la más usada por las empresas encuestadas (56%). Esto se debe a que los blanqueadores más empleados (hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno) se distribuyen de esa forma (Elvers *et al.*, 1989).

La utilización en polvo se hace principalmente en detergentes y cosméticos, y el gel se usa en aplicaciones dentales (Echeverría y Fumarola, 1994).

Gráfica 2. Presentaciones de agentes blanqueadores usados en el mercado colombiano



Fuente: Elaboración propia

En la encuesta de mercado se identificaron también los factores de calidad que responden a las necesidades del cliente: poder limpiador, densidad del sólido, pH, oxígeno activo, humedad y solubilidad.

2. Materiales y métodos

La ruta química que se emplea para la obtención del agente blanqueador con base en percarbonato de sodio es una reacción de adición entre este componente sólido y el peróxido de hidrógeno. La reacción puede expresarse de la siguiente manera (Brown *et al.*, 2004, 885):



Estequiométricamente se muestra que con 2,5 moles de reactivos se obtiene 1 mol de producto.

Para este proyecto se emplearon 0,0266 moles de reactivos y se lograron 0,0055 moles de producto, mientras que teóricamente deben ser 0,0106 moles. La disminución del rendimiento (47,93%) se debe, probablemente, a factores externos como calidad y grado de pureza de la materia prima, condiciones del medio (humedad), entre otros.

Para los ensayos en el laboratorio se emplearon los elementos básicos como vasos de precipitados, filtros con papel y una estufa para secado a baja temperatura (50°C). Éstos se llevaron a cabo en cinco etapas, cuyo diagrama de bloques se muestra en la gráfica 3. Simplemente se disolvió el carbonato de sodio en agua y a esta solución se agregó el peróxido de hidrógeno al 35%p. Durante el proceso se trabajó a 23°C, excepto en la etapa de secado, cuando se estableció una temperatura de 50°C para la estufa. Este proceso se realizó a la presión atmosférica de 0,98 atm.

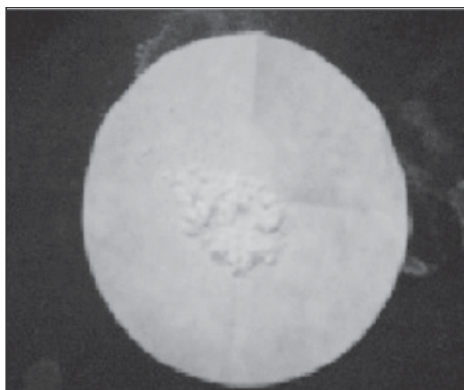
Gráfica 3. Diagrama de bloques del montaje experimental



Fuente: Elaboración propia

El producto, un polvo blanco, que se obtuvo en la etapa de secado, se observa en la gráfica 4.

Gráfica 4. Producto obtenido después de la etapa de secado



Fuente: Elaboración propia

A partir de los ensayos preliminares realizados, se encontró que variables como pH y temperatura del proceso no afectan significativamente el rendimiento de la obtención del agente blanqueador con base en percarbonato de sodio.

La variable más influyente en este experimento fue la relación entre los componentes que participaron en la reacción.

2.1 Diseño de experimentos

Para optimizar la relación de los elementos que intervienen en la reacción, se eligió el diseño de experimentos de mezclas, en el cual los factores son los componentes o ingredientes de la mezcla. El rendimiento depende de las proporciones relativas con las que participen los ingredientes y no de la cantidad absoluta de ellos (Gutiérrez y De la Vara, 2008, 482-500). El tipo de diseño de mezclas que se trabajó fue el *simplex-reticular* (*simplex-lattice*).

Para el desarrollo del diseño de experimentos es necesario tener en cuenta tres restricciones importantes, las cuales se especifican en la tabla 1.

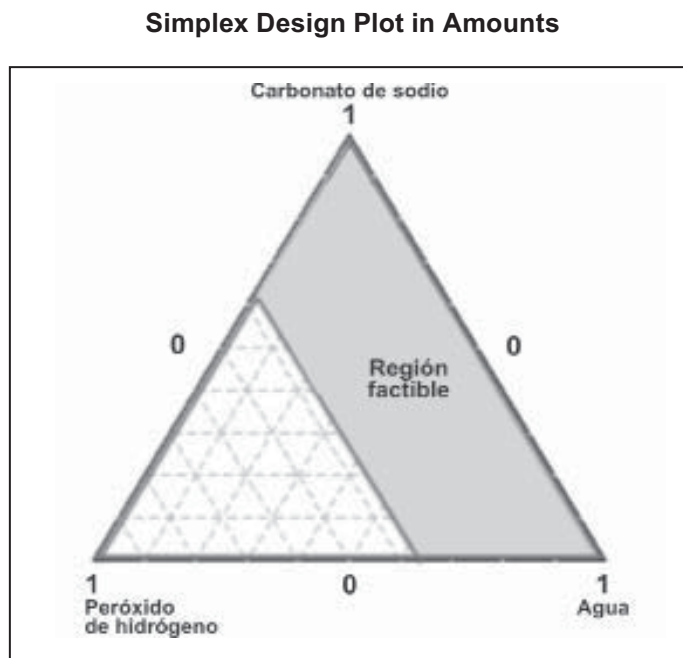
Tabla 1. Restricciones para diseño de experimentos

Componente	Restricción ($x = \%p$)	Motivo
Componente 1 Na_2CO_3	$0 < x_1 < 100$	El carbonato de sodio debe estar siempre presente en la mezcla (con presencia de los otros dos componentes) para que se pueda llevar a cabo la reacción.
Componente 2 H_2O_2	$0 < x_2 < 35$	El peróxido de hidrógeno con el cual se trabaja en el Diseño de Experimentos está al 35%p
Componente 3 H_2O	$0 < x_3 < 100$	El agua siempre debe estar presente en la mezcla para formar la solución inicial con el carbonato de sodio y facilitar la reacción con el peróxido de hidrógeno.

Fuente: Elaboración propia

En la gráfica 5 se muestran las restricciones que delimitan la región experimental factible a una zona o subregión del *simplex*, de acuerdo con las consideraciones de la tabla 1.

Gráfica 5. Región factible para el diseño de experimentos



Fuente: Elaboración propia

3. Resultados y Discusión

En la tabla 2, se presentan las mezclas con las cuales se realizó el diseño de experimentos y el rendimiento de las diferentes reacciones:

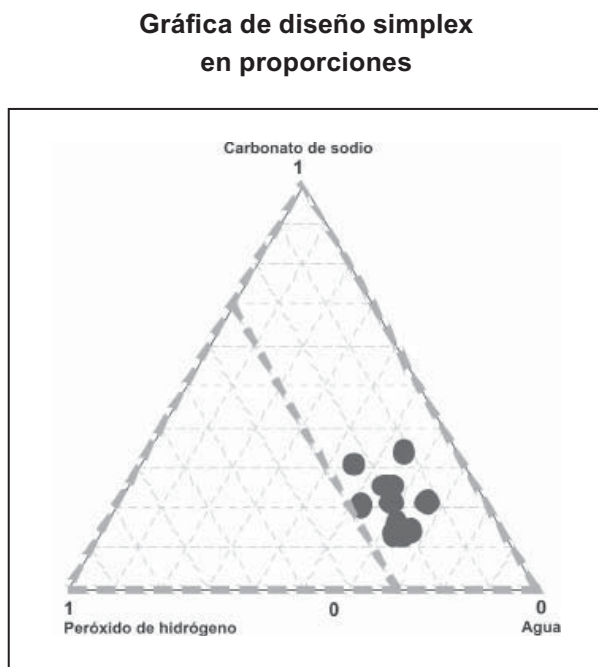
Tabla 2. Mezclas para la obtención del agente blanqueador con base en percarbonato de sodio

Ensayo	Componentes de la mezcla (%p)			Variable de respuesta (Y_1)
	Na_2CO_3 x_1	H_2O_2 x_2	H_2O x_3	Rendimiento de la reacción
1	26.324	19.899	53.777	29.009%
2	14.334	24.094	61.572	12.788%
3	14.187	22.748	63.065	12.844%
4	14.043	21.431	64.527	14.178%
5	26.054	18.597	55.349	32.048%
6	21.967	20.435	57.598	25.294%
7	21.219	27.574	51.208	18.775%
8	15.114	19.634	65.252	19.595%
9	41.546	13.521	44.933	52.062%
10	21.219	27.574	51.208	18.775%
11	22.129	12.503	65.369	33.325%
12	31.722	23.897	44.381	31.562%

Fuente: Elaboración propia

La gráfica 6 ilustra las 12 mezclas ensayadas para el diseño de experimentos de acuerdo con las restricciones mencionadas.

Gráfica 6. Ubicación de las mezclas en la representación geométrica del diseño de experimentos



Fuente: Elaboración propia

Con la ayuda del software MINITAB® se determinó la ecuación predictiva del modelo cuadrático (Freund et al., 2000)

$$Y_1 = 1.702x_1 + 0.839x_2 + 0.206x_3 - 3.877x_1x_2 - 2.057x_2x_3 \quad [2]$$

Donde:

- Y_1 : Rendimiento de la reacción
- x_1 : Carbonato de sodio
- x_2 : Peróxido de hidrógeno
- x_3 : Agua

En la tabla 3 se muestra la estimación de los coeficientes de regresión de los componentes de la mezcla. La primera columna (*Término*) contiene los términos que participan en la regresión, mientras

que en la segunda columna (*Coef*) se presentan los coeficientes de cada término de la regresión y en la tercera columna (*SE Coef*) se encuentran los coeficientes de la suma de cuadrados de cada componente. En la cuarta columna (*P*), se encuentra el valor p cuyo valor prueba si el factor o modelo es significativo o aporta elementos en la explicación de la respuesta al compararlo con el factor o modelo anterior de más bajo orden. (Gutierrez y De la Vara, 2008). El coeficiente de determinación (R^2) establece la proporción de la variación total en Y que puede ser explicada por la variación en X (Freund et al, 2000). En este caso, el coeficiente de determinación indica que la variación en la proporción de los componentes de la mezcla explican el 99.05% de la variación en el rendimiento de la reacción.

Tabla 3. Estimación de los coeficientes de regresión de los componentes de la mezcla

**Regresión para mezclas:
rendimiento vs. carbonato, agua, peróxido**

Coefficientes de regresión estimados para rendimiento (proporciones del componente)			
Término	Coef	SE Coef	P
Carbonato	9.77	4.425	*
Agua	2.10	1.047	*
Peróxido	9.06	4.499	*
Carbonato * agua	-19.01	10.395	0.127
Carbonato * peróxido	-50.91	25.156	0.099
Agua*peróxido	-21.28	10.440	0.097
Carbonato* agua*peróxido	86.46	45.983	0.119
R-cuad. (ajustado) = 99.05%			

Fuente: Elaboración propia

En la tabla 4 se presenta el análisis de varianza para los posibles modelos de regresión. En la primera columna (*Fuente*) se nombran los modelos

de regresión a los cuales se les realizó el análisis estadístico y en la segunda columna (*GL*) se muestran los grados de libertad de cada modelo, que representan el número de parámetros libres. En la columna *SC Adjust* se observa el resultado de la suma de cuadrados correspondiente a cada modelo mientras que en la cuarta columna (*MC*

Adjust) aparece el valor del cuadrado medio para cada modelo. En la quinta columna (*F*) se da el valor de la distribución F (prueba útil para determinar si una población normal tiene una mayor variación que la otra) y, en la última columna (*P*), se muestra el valor p para cada modelo.

Tabla 4. Análisis de varianza para la variable de respuesta

Análisis de varianza para rendimiento (proporciones del componente)					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	6	0.142507	0.023751	191.55	0.000
Lineal	2	0.000665	0.000332	2.68	0.162
Cuadrática	3	0.000922	0.000307	2.48	0.176
Cúbico especial	1	0.000438	0.000438	3.53	0.119
Error residual	5	0.000620	0.000124		
Total	11				

Fuente: elaboración propia

Con el criterio del 'valor p' ($p < 0.05$, porque el nivel de significancia $\alpha = 5\%$ es la probabilidad α de cometer un error), se determina cuales de las interacciones son relevantes para el diseño de experimentos. Así se establece que las interacciones carbonato-agua y carbonato-peróxido-agua tienen un 'valor p' grande (0.119 y 0.127 respectivamente) (tabla 3) en comparación con los valores que se obtienen para las otras dos interacciones, por lo que se excluyen para mejorar el modelo estadístico en términos del valor p, como se observa en la tabla 5.

Tabla 5. Análisis de varianza corregido para la variable de respuesta

Análisis de varianza para rendimiento (proporciones del componente)					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	4	0.142044	0.035511	229.63	0.000
Lineal	2	0.004182	0.002091	13.52	0.004
Cuadrática	2	0.000856	0.000428	2.77	0.130
Error residual	7	0.001083	0.000155		
Total	11				

Fuente: elaboración propia

Una vez encontrada la relación óptima de los componentes en la mezcla (ecuación 2), que maximiza el rendimiento de la reacción, se determinan los factores de calidad para el producto final, los cuales se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Factores de calidad del producto

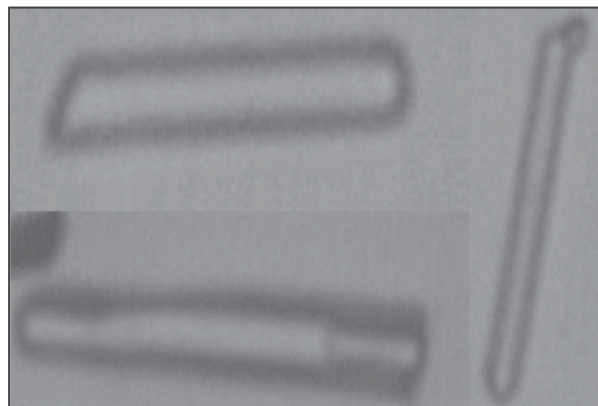
Propiedad	Resultado
Densidad (g/cm ³)	0,7591
PH	10,26
Humedad (%)	1,83
Oxígeno activo (ml)	95,73
Solubilidad (100 gr. de agua) (g/L)	189

Fuente: Laitinen & Harris (1982,115)

3.1 Estructura cristalina

El agente blanqueador obtenido presenta una estructura cristalina acicular, es decir, los cristales tienen forma de agujas, delgadas y alargadas, como se observa en la gráfica 7.

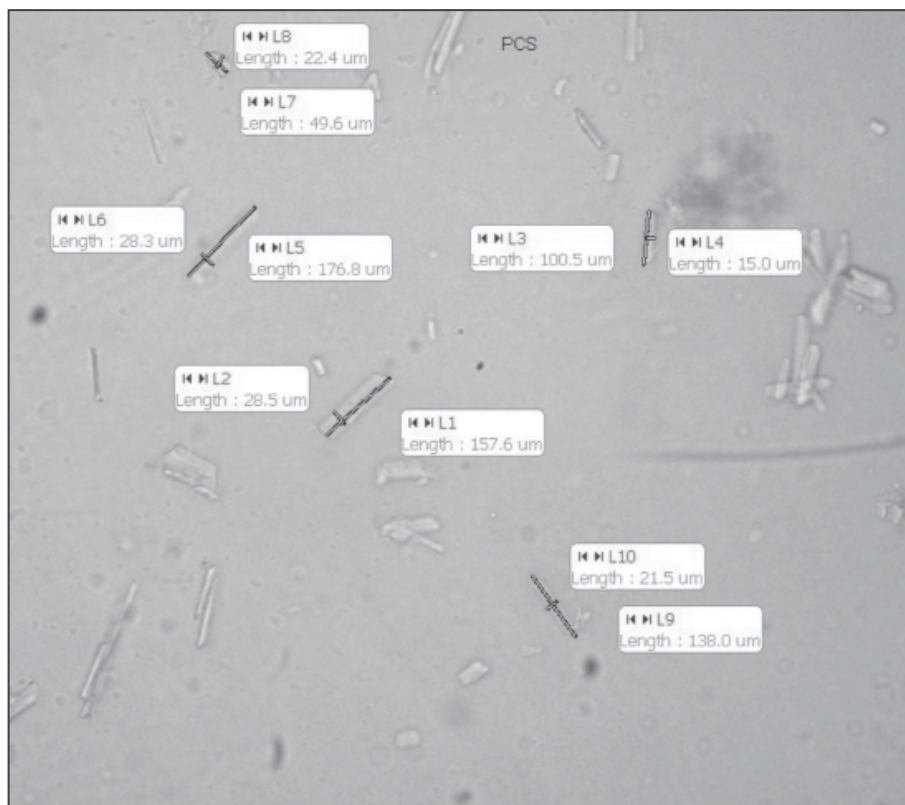
Gráfica 7. Estructura cristalina del producto



Fuente: Elaboración propia

Para el producto conseguido, el tamaño promedio de los cristales es de 124,500 μm , y el de las partículas de los aglomerados es de 406,917 μm . En la gráfica 8 se puede apreciar la fotografía de los cristales del producto tomada en el microscopio.

Gráfica 8. Tamaño de los cristales del producto



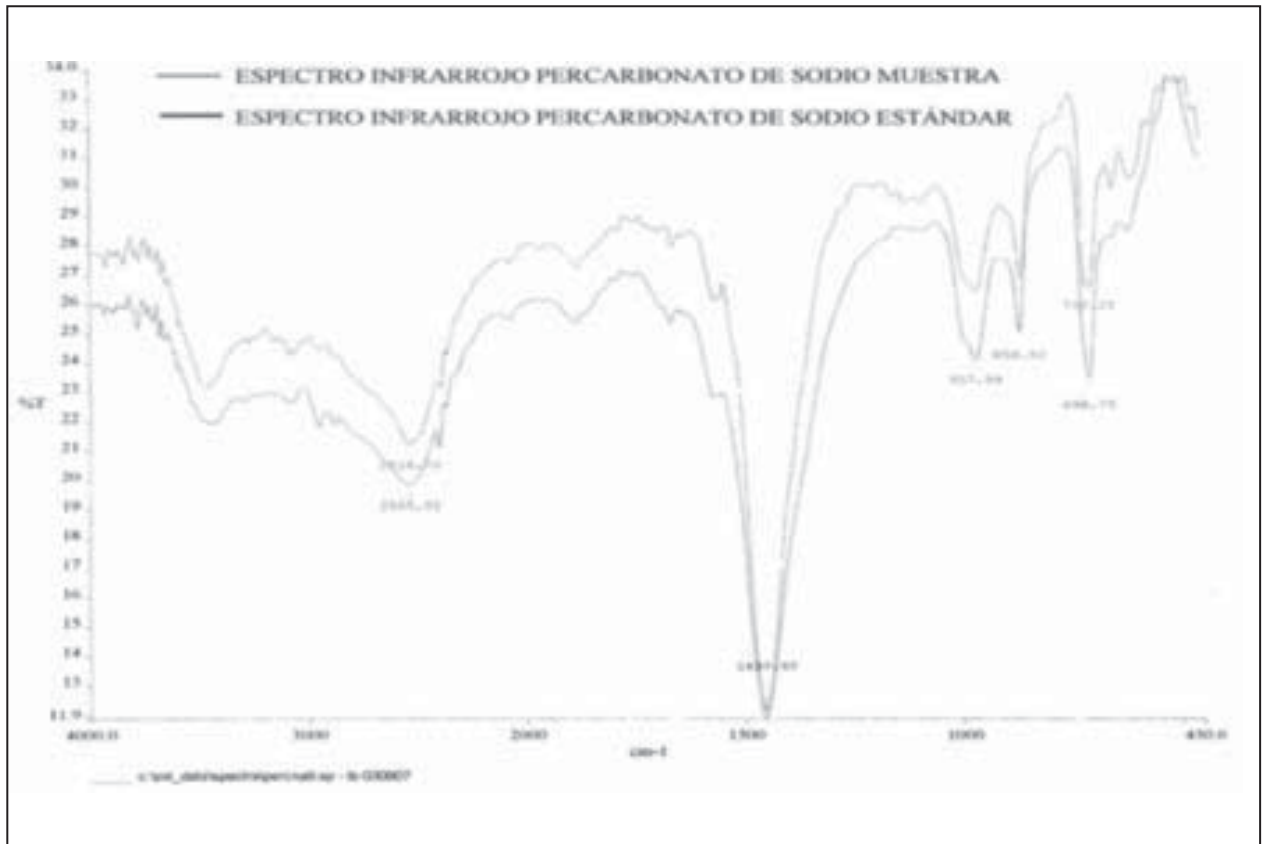
Fuente: Macintyre (1992, 367)

3.2 Espectro infrarrojo

Como se puede ver en la gráfica 9 del espectro infrarrojo, el pico más representativo se encuentra en $1437,87 \text{ cm}^{-1}$, que indica la presencia del grupo

carbonato en el producto. Los espectros infrarrojos del producto alcanzado y del percarbonato de sodio comercial son idénticos (Khanmohammadi & Kargosha, 2005).

Gráfica 9. Comparación entre los espectros infrarrojos del percarbonato de sodio comercial y del agente blanqueador obtenido en el laboratorio



Fuente: Elaboración propia

3.4 Análisis financiero

Para determinar la factibilidad económica del proyecto se escaló el proceso a planta piloto (25 kg/cochada) y se realizó su estudio financiero con los resultados que se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Resumen financiero

TIR (Proyecto) (%)	45.80
TIR (Inversionista) (%)	55.93
VPN (Proyecto)	\$160.951.592
VPN (Inversionista)	\$ 41.595.497

Costo total (\$)	\$165.064.090
Producción (kg/año)	12.000
Costo unitario (\$)	\$13.755
Margen bruto ganancia (%)	50%
Precio (\$/kg)	\$20.633

Fuente: Jiménez, Orrego y Orozco (2008, 87)

A partir de los valores mostrados en la tabla, se puede concluir que el proyecto es financieramente viable para el inversionista potencial.



Conclusiones

Con el estudio de mercado se establecieron las principales características del agente blanqueador con base en percarbonato de sodio, las cuales cumplen con las exigencias del consumidor potencial: calidad y pureza del producto, bajo precio y mínimo impacto ambiental.

De los ensayos preliminares de laboratorio se concluye que la variable más influyente en el proceso de obtención del agente blanqueador con base en percarbonato de sodio es la relación entre los componentes que participan en la reacción, y no existe influencia significativa de la temperatura ni del pH.

El desarrollo del Diseño de Experimentos de Mezclas requiere tener en cuenta tres restricciones que limitan la región factible experimentalmente para el proceso. Tales restricciones se establecen según las propiedades de las materias primas empleadas y las exigencias del proceso.

Para determinar la calidad del producto se llevaron a cabo diferentes pruebas —prueba de blanqueo, densidad, pH, oxígeno activo, humedad, solubilidad— basadas en los factores de calidad derivados del estudio de mercado.

La estructura cristalina del producto obtenido es acicular, en forma de agujas delgadas y largadas, con un tamaño promedio de los cristales de 124,500 μm . Las partículas de los aglomerados mostraron un tamaño de 406,917 μm .

El proyecto para la obtención del agente blanqueador con base en percarbonato de sodio es viable financieramente porque se obtiene una tasa interna de retorno del 45,80%, siendo mayor que el costo promedio ponderado de capital (WACC), el cual tiene un valor de 28,5%.

Bibliografía

- Bewersdorf M. *et al.* (1996). *Method for production of granular sodium percarbonate*. U.S. patent 5,560,896.
- Bossoutrot, J. M. & F. García. (2002). *Sodium percarbonate and process for producing it*. U.S. Patent 6.340.452.
- Brown, L. *et al.* (2004). *Química: La Ciencia central*. México: Pearson Prentice Hall.
- Doetsch, W.; Mathes, M.; Honig, H. & Wasem, G. (2001). *Method for producing Sodium Percarbonate*. U.S. Patent 6,248,701.
- Domke, T. *et al.* (1997). *Enzymatic bleach composition*. U.S. Patent 5.601.750.
- Dugua, J. (1993). *Sodium perborate*. U.S. Patent 5.229.092.
- Echeverría, J. J. y J. Fumarola. (1994). *El Manual de Odontología*. Madrid: Elsevier.
- Elvers, B. *et al.* (1989). *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*, Quinta edición. Vol. 24. New York: VCH.
- Freund, J.E. Miller, I., y Miller, M. (2000). *Estadística matemática con aplicaciones*. Bogotá: Pearson Educación.
- Gutiérrez, H. y R. de La Vara. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*, Segunda edición. México: McGraw Hill.
- Hill, W. & K. Kolb. (2000). *Química para el nuevo milenio*, Octava edición. México: Prentice Hall.
- James, A. P. *et al.* (2001). *Process for producing sodium percarbonate*. US Patent 6,231,828.
- Jiménez, M. A.; Orrego, S. y Orozco, A. L. (2008). *Desarrollo de un proceso, a escala de laboratorio, para la obtención de percarbonato de sodio*. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero de Procesos. Medellín: Universidad EAFIT.
- Khanmohammadi, M. & K. Kargosha. (2005). "Application of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectrometry to the determination of sodium percarbonate in washing powder detergent", *Talanta*, 65(3), 824-827.
- Kim, S. R.; Kwag, C. Y.; Kee, H. H. & Lee, J. P. (1998). *Process for manufacturing granular sodium Percarbonate*. US Patent 5.851.420.
- Kotomin, A. *et al.* (2001). "Optimization of the component concentrations in solutions of synthetic detergents", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74, 2098-2102
- Laitinen, A. y E. Harris. (1982). *Análisis químico: Texto avanzado y de referencia*. Madrid: Reverté.
- Macintyre, J. E. (editor). (1992). *Dictionary of inorganic compounds*. New York: CRC Press.
- Mckillop, A. & Sanderson, W. R. (1995) "Sodium perborate and sodium percarbonate: Cheap, safe and versatile oxidising agents for organic synthesis", *Tetrahedron*, 51 (22), pp. 6145-6166.