



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**REDUCCIÓN DE BORO EN AGUA DE POZOS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**DANIEL CALDERÓN MALDONADO**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

**VOCAL:** Profesor: MARÍA DEL ROSARIO COVARRUBIAS HERRERA

**SECRETARIO:** Profesor: SILVIA CITLALLI GAMA GONZÁLEZ

**1er. SUPLENTE:** Profesor: OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ

**2º SUPLENTE:** Profesor: CAROLINA FLORES ÁVILA

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**EDIFICIO B. LABORATORIO 104. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA. DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

## **SUSTENTANTE:**

DANIEL CALDERÓN MALDONADO

# ÍNDICE

1. RESUMEN	01
2. JUSTIFICACIÓN	03
3. INTRODUCCIÓN	04
4. GENERALIDADES	06
4.1. LA QUÍMICA DEL BORO	06
4.1.1. Boro presente en agua	07
4.1.2. Efecto del boro en las plantas	10
4.2. PROCESOS DE REMOCIÓN DE BORO	13
4.2.1. Procesos físicos	13
4.2.2. Procesos químicos	14
4.2.3. Tecnologías emergentes	15
4.3. ADSORBENTES NO CONVENCIONALES PARA LA ADSORCIÓN DE BORO	16
4.3.1. Óxido de magnesio	17
4.3.2. Cal viva	18
4.3.3. Carbonato de magnesio	19
4.4. MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE BORO	19
4.4.1. Método del manitol	20
4.4.2. Método de la curcumina	21
5. OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN	23
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
6.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE LOS POZOS	25

6.1.1. Sistemas y técnicas de caracterización	25
6.2. CUANTIFICACIÓN DE BORO PRESENTE EN EL AGUA	26
6.2.1. Método de la curcumina	27
6.2.1.1. Equipos y materiales	27
6.2.1.2 Reactivos y patrones	27
6.2.1.3. Desarrollo del método conforme a la norma	28
6.2.1.4. Modificaciones al método	30
6.2.2. Método del manitol	31
6.2.2.1. Equipos y materiales	31
6.2.2.2. Reactivos y patrones	32
6.2.2.3. Desarrollo del método conforme a la norma	32
6.2.2.4 Modificaciones al método	33
6.3. PRUEBAS DE ELIMINACIÓN DE BORO CON MATERIALES NO CONVENCIONALES	35
6.4. ELIMINACIÓN DE BORO CON MgO y CAL	37
6.5. OPTIMIZACIÓN Y CICLOS DE USO DEL MgO y CAL PARA LA ELIMINACIÓN DE BORO	38
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
7.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE LOS POZOS	40
7.1.1. Parámetros generales	40
7.1.2. Elementos traza	41
7.1.3. Iones mayores	42

7.2 CUANTIFICACIÓN DE BORO PRESENTE EN EL AGUA	43
7.2.1. Método de la curcumina	44
7.2.1.1 Curva de calibración y tratamiento de muestras conforme a la norma	45
7.2.1.2. Curva de calibración y tratamiento de muestras con modificaciones al método	50
7.2.1.3. Comparación de resultados	53
7.2.2. MÉTODO DEL MANITOL	56
7.2.2.1. Tratamiento de muestras y titulación ácido-base conforme a la norma	57
7.2.2.2. Tratamiento de muestras y titulación ácido-base con modificaciones al método	59
7.2.2.3. Comparación de resultados globales	63
7.3. ELIMINACIÓN DE BORO PRESENTE EN EL AGUA DE LOS POZOS	65
7.3.1. Pruebas preliminares con residuos mineros y ladrillo rojo	65
7.3.1.1. Influencia del pH sobre la remoción de boro	68
7.3.2. Pruebas preliminares de eliminación de boro con compuestos de calcio y de magnesio	70
7.3.3. Comparación de resultados obtenidos por los adsorbentes no convencionales	75
7.4. CICLOS DE ADSORCIÓN DE BORO CON ÓXIDO DE MAGNESIO Y CAL VIVA	77
7.4.1 Ciclos de adsorción con óxido de magnesio	77
7.4.1.1 Ciclos de adsorción con óxido de magnesio sin lavado	77

7.4.1.2 Ciclos de adsorción con óxido de magnesio con lavado	81
7.4.2 Ciclos de adsorción con cal viva	84
7.4.2.1. Ciclos de adsorción con cal viva sin lavado	84
7.4.2.2 Ciclos de adsorción con cal viva con lavado	87
7.4.3. Comparación de la efectividad del óxido de magnesio y la cal viva	89
7.5. Características finales del agua tratada con MgO	91
8. CONCLUSIONES	94
REFERENCIAS	98

# 1. RESUMEN

El boro es esencial para el crecimiento de las plantas, pero un exceso de éste en el agua afecta el desarrollo de las mismas. Algunas plantas presentan problemas en su crecimiento cuando las concentraciones de boro son muy pequeñas (por lo general menores a 0.5 mg/L), pero existen también aquellas que son muy sensibles al boro y no toleran concentraciones elevadas de boro en agua (entre 1 y 2 mg/L).

Existe una delgada línea entre nutrición y toxicidad, por ello se requiere mantener la concentración de boro dentro de los límites establecidos por las normas mexicanas. Existen diversos métodos para remover el boro del agua y así disminuir su concentración, pero dichos métodos eliminan además sales y minerales que son de suma importancia para el crecimiento y desarrollo de los vegetales.

El objetivo general de la investigación fue estudiar materiales para lograr la remoción de boro presente en agua de pozos utilizada para riego. En el trabajo se contempló la adsorción de boro utilizando distintos materiales **conocidos como "no convencionales"**, con características específicas, que son de fácil acceso e inclusive algunos de ellos son considerados residuos no deseados de compañías mineras. Se compara su capacidad de retención contra reactivos de grado industrial, que de igual manera se consideran adsorbentes no convencionales. También se estudiaron los métodos establecidos en las normas mexicanas NMX-AA-063-SCFI-2001 y NMX-AA-063-1981 para cuantificar el boro presente en agua. Estos métodos se analizaron con detalle para su optimización.

Los materiales que se estudiaron para la remoción de boro fueron 9, denominados como: 1) Terrero. Material residuo de compañías mineras dedicadas a la extracción de magnetita principalmente. 2) Jalisco. Gravilla desperdicio de caleras. 3) Oxihidróxido de hierro. Escoria de minas de hierro. 4) Ladrillo rojo. Abundante en minerales de hierro y magnesio. 5) Escorias metalúrgicas, que son un subproducto de la industria minero-metalúrgica 6) Cal viva. 7) Óxido de magnesio, de fórmula MgO. 8) Hidróxido de magnesio, con fórmula  $Mg(OH)_2$  y 9) Carbonatos de calcio y magnesio.

Se estudió más a profundidad el material más eficiente (MgO) para reducir la cantidad de boro en el agua, realizando ciclos de lavado y regeneraciones del mismo, así como variaciones en el pH y el tiempo de contacto, para comparar la adsorción en diferentes condiciones.

Otro proceso de la investigación que se presenta de manera **importante es la cuantificación de Boro. Se estudió el "método de la curcumina" y el "método del manitol".** Ambos presentan interferencias y discrepancias en las metodologías y se optó por modificar algunas variables tanto externas como internas de cada método para lograr hacerlos confiables (exactos, precisos y prácticos).

## 2. JUSTIFICACIÓN

En un predio ubicado en la carretera Santa Rosa – La Barca, km 31.5, en el municipio de Poncitlán, Jalisco, a 15.5 kilómetros del lago de Chapala; se encuentran 4 pozos de una Compañía de producción de hortalizas conocida como *Hortalizas Argaman*®, cuya agua sirve para el riego de las hortalizas, donde se cultiva principalmente pimiento morrón, que presenta sensibilidad al boro.

El agua proveniente **del denominado “Pozo 2” presenta una** concentración de boro mucho más elevada que la recomendable para el tipo de cultivos que se producen y de acuerdo con los análisis realizados por diversos laboratorios catalogan el agua como no apta para el riego por su contenido de boro.

Además de presentar alto contenido de boro, el agua del Pozo 2 presenta características especiales que lo hacen diferente a los otros 3 pozos que existen en el predio, como por ejemplo, profundidad de extracción, dureza, conductividad, temperatura y apariencia.

### **3. INTRODUCCIÓN**

Existen diversos métodos para reducir la concentración de boro en agua, tales como la ósmosis inversa y el intercambio iónico. Estos métodos han sido estudiados y en la actualidad son los más utilizados.

El problema de éstos radica en que son métodos de elevado costo y no tienen el alcance suficiente para abastecer de una forma importante al sector agrícola.

En el caso de la ósmosis inversa la inversión monetaria no es la única limitante, sino además, se considera un método ineficiente para obtener agua útil para el sector agrícola. Por ejemplo, el agua procedente de la desalación de agua de mar mediante dicho método, presenta una elevada concentración de boro. Las aguas de mar contienen cantidades de boro que rondan los 4.5 mg/L. Una vez llevada a cabo la desalación mediante ósmosis inversa, estos valores se reducen a 0.8 – 1.5 mg/L, dependiendo de las condiciones de trabajo y de las membranas empleadas en el proceso.

El rechazo de boro por parte de las membranas de ósmosis inversa se produce en porcentajes notablemente inferiores a la de otras especies disueltas en el agua. El motivo por el que el boro es rechazado en tan baja proporción por las membranas, es que en las aguas naturales el boro se encuentra en forma de ácido bórico y al tener hidrógenos ácidos y no tener carga, es capaz de formar enlaces con los grupos activos de las membranas mediante puentes de hidrógeno.

Además de lo anterior, los minerales y nutrientes que necesita la planta para su óptimo crecimiento, se ven reducidos de manera

importante al tratar el agua por ósmosis inversa, es decir, se eliminan otros nutrientes que son importantes para las plantas.

Existen otros procedimientos que se han estudiado con este fin y han dado buenos resultados: Proceso de membranas (ultrafiltración y electrodiálisis) y procesos de adsorción (con compuestos de hidrocalcita, con compuestos de carbón y con cenizas volantes).

## **4. GENERALIDADES**

### **4.1. QUÍMICA DEL BORO**

El boro es un metaloide que pertenece al grupo IIIA de la tabla periódica junto con el aluminio, galio, indio y talio. Cabe destacar que el boro es el único metaloide de la familia, los elementos restantes se consideran como metales bastante blandos. Su número atómico es 5 y su masa atómica es 10.81 g/mol (IUPAC 1998).

En la naturaleza existen dos isótopos estables de boro: el  $^{11}\text{B}$  y el  $^{10}\text{B}$ . El primero se encuentra en un porcentaje de 80.18 % y el segundo en un 19.82 %.

El boro se encuentra en la naturaleza, principalmente, en forma de boratos. Está ampliamente distribuido, tanto en el medio acuático como en el medio terrestre. La concentración en la que se puede encontrar es muy variada, oscilando desde los 10 mg/kg en la corteza terrestre hasta los 4.5 mg/kg en los océanos y no superando, normalmente, los 7 mg/L en las aguas continentales (WHO, 2006). En las aguas continentales superficiales depende de factores como la naturaleza geoquímica de la superficie de drenaje, la proximidad a regiones costeras y de la incorporación de aguas residuales de industrias y ciudades.

El boro entra en contacto con el medio ambiente a través de dos vías:

- Natural.
  - a. Atmósfera. El boro puede entrar en contacto con la atmósfera en forma de partículas, provenientes de la meteorización de las

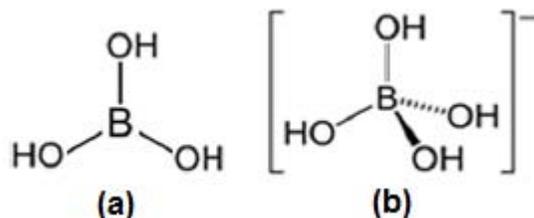
rocas, por la volatilización del agua del mar y la actividad volcánica.

- b. Medio acuático o terrestre. La incorporación del boro se produce fundamentalmente por meteorización.
- Antropogénica.
  - a. Atmósfera. Las emisiones a la atmósfera son debidas a las operaciones de extracción, de fabricación de vidrio y cerámica, a la quema de productos agrícolas y basura, tratados o con restos de productos que contienen boro y a las centrales eléctricas de carbón y petróleo.
  - b. Medio acuático y terrestre. La entrada de boro se produce a través de las aguas residuales generadas en la limpieza de los hogares e industrias, que utilizan productos que contienen boratos/perboratos, y lixiviados procedentes del tratamiento de papel y madera.

El boro es absorbido por las partículas del suelo, esto depende de las características del mismo, por ejemplo, pH, salinidad, contenido en materia orgánica, arcilla, óxidos de hierro y aluminio.

#### **4.1.1. Boro presente en agua**

El boro presente en el agua se encuentra, de forma natural, como ácido bórico  $[H_3BO_4]$  y borato  $[B(OH)_4^-]$ , formando un equilibrio en el que la especie predominante es el ácido bórico, con independencia de que la fuente de boro sea el ácido bórico o uno de los boratos. Esto debido a que el ácido bórico es un ácido muy débil con un  $pK_a = 9.15$ . A pH superior a 10, el anión metaborato comienza a ser la especie dominante.



**Figura 4.1.** Estructura del ácido bórico (a) y borato (b). (Kabay, 2007).

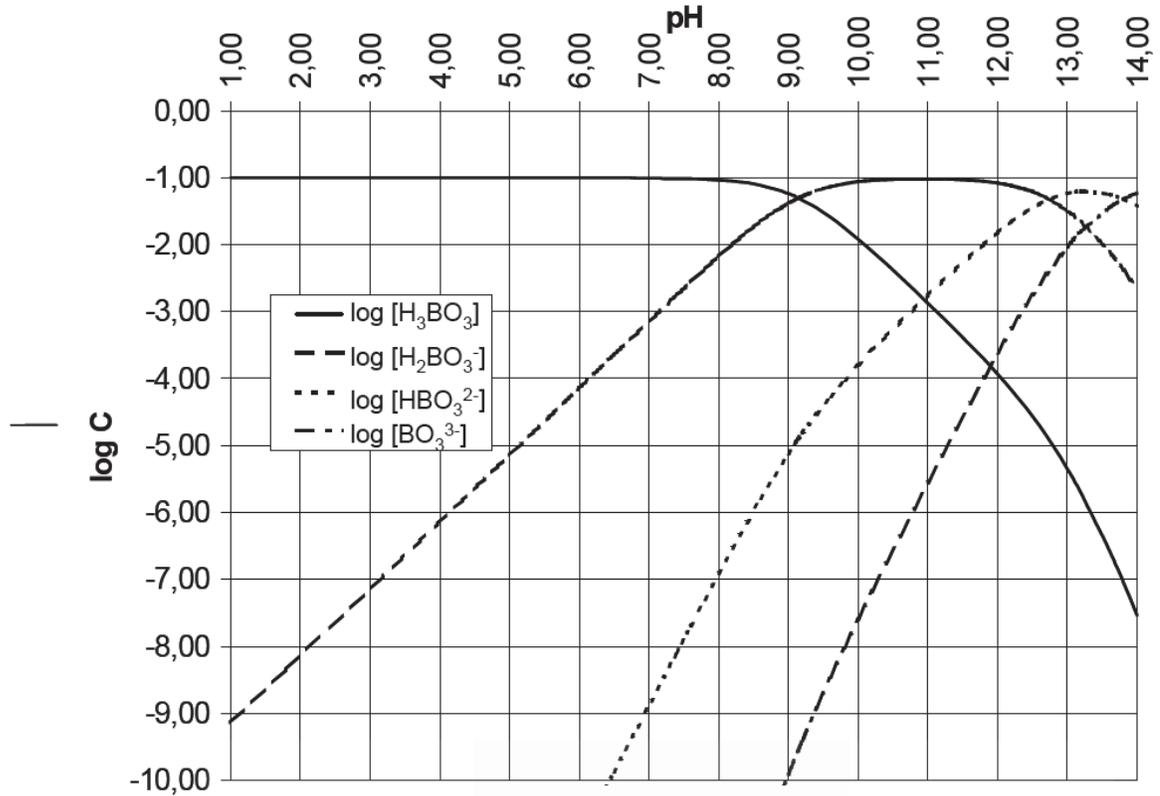
El ácido bórico en agua se comporta como un ácido de Lewis. El ion hidróxido reacciona con el ion hidrógeno. El ácido bórico actúa entonces como tal mediante la aceptación de un par de electrones provenientes del ion  $\text{OH}^-$ . En esta reacción, el boro pasa de hibridación  $\text{sp}^2$  a  $\text{sp}^3$  en el producto final.

El boro presente en los océanos contribuye al balance alcalino de los mismos, modificando las propiedades del agua de mar. El borato ( $\text{B(OH)}_4^-$ ) representa sólo un 5 % de la alcalinidad total de un agua de mar a pH 8.2, pero los compuestos de boro se deben tener en cuenta en el cálculo cuantitativo de la alcalinidad (Zeebe, 2001).

La disociación del ácido bórico, comportándose como ácido de Lewis, se lleva a cabo de acuerdo con las siguientes reacciones:



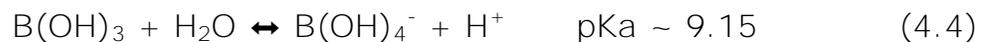
En la figura 4.2 se muestra la distribución de las diferentes especies de boro en función del pH.



**Figura 4.2.** Distribución de las diferentes especies de boro. (Rodríguez, 2001).

Al pH en el que usualmente se encuentra el agua de mar, así como las aguas naturales, la concentración de  $HBO_3^{2-}$  y  $BO_3^{3-}$  es despreciable.

Como se ha comentado, en medio acuoso, la disociación del ácido bórico se lleva a cabo formándose el ion borato en su forma tetraédrica. La presencia de grupos hidroxilo ( $OH^-$ ) favorece la formación del mismo. La reacción (4.4) se puede reescribir como se muestra a continuación, dando lugar al mismo tiempo a la reacción (4.5).

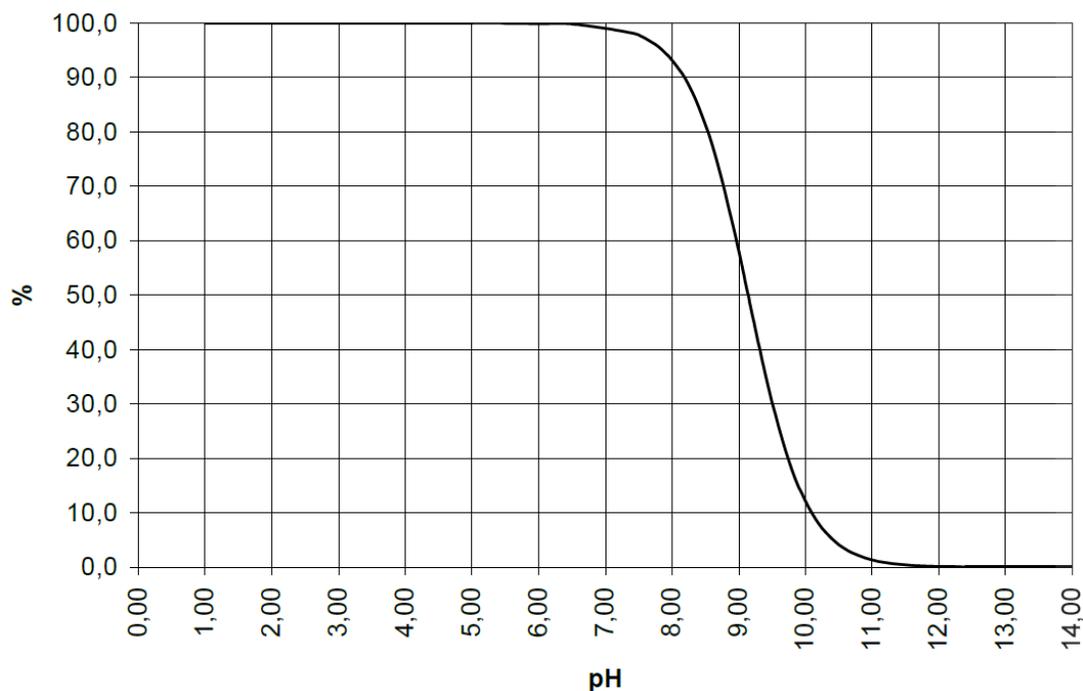


La concentración total del boro se puede resumir, de forma simple, como la suma de las dos especies.

$$[B]_t = [B]_{B(OH)_3} + [B]_{B(OH)_4^-}$$

El resto de las posibles especies se encuentran en concentraciones suficientemente bajas, por lo tanto son despreciables.

La figura 4.3 muestra el porcentaje de boro en forma de ácido bórico en función del pH.



**Figura 4.3.** Porcentaje de ácido bórico en función del pH. (Rodríguez, 2001).

#### **4.1.2. Efecto del boro en las plantas**

El conocimiento acerca de la presencia de boro en plantas se adquirió a principios del siglo XX con los estudios de Agulhon al demostrar la influencia beneficiosa de la adición de fertilizantes con boro sobre ciertos cultivos. Sin embargo, fueron los estudios de Warington los que probaron la esencialidad del boro en plantas (concretamente en leguminosas) y la necesidad de un aporte continuo de boro a los cultivos para un crecimiento óptimo (Warington, 1923).

El boro como micronutriente interviene en la división, el metabolismo, la estructura y la función de las membranas de las células. En forma de borato se encuentra presente en las frutas, las nueces y las hortalizas.

En el caso de las plantas existe una delgada línea entre el boro como micronutriente y como tóxico (absorción excesiva). Las concentraciones de boro en agua de riego alrededor de 0.70 mg B/L suelen ser beneficiosas para las plantas, en cambio, los valores comprendidos entre 1.0 y 4.0 mg B/L producen necrosis celular, siendo inadecuadas para la mayoría de las plantas (Martínez, 1999).

El boro es absorbido por las plantas en forma de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) cuya deficiencia en suelos está relacionada no sólo con su ausencia, sino con su disponibilidad, que depende de (Goldberg, 1997):

a) pH del suelo: El ácido bórico en suelos con pH mayor a 10 se encuentra en su forma alcalina ( $B(OH)_4^-$ ), especie que las plantas no son capaces de absorber.

b) Textura del suelo: En suelos de tipo arcilloso, el ácido bórico se encuentra adsorbido al mismo, no estando por tanto disponible para la planta.

c) Humedad del suelo: En suelos con una humedad restringida, las plantas presentan problemas de deficiencia al no tener suficiente agua para transportar el ácido bórico a su interior.

d) Temperatura del suelo: Existe una relación directa entre la temperatura y la adsorción del ácido bórico al suelo, incrementándose la adsorción con el descenso de la temperatura en suelos cristalinos. Por el contrario, en suelos amorfos el incremento de la temperatura favorece ligeramente la adsorción del ácido bórico.

No todas las plantas muestran la misma sensibilidad al boro, de hecho las concentraciones que en algunas son tóxicas pueden ser insuficientes para otras. De esta manera, se pueden clasificar a las plantas en cinco grupos, de acuerdo con sus necesidades de boro (Blevins, 1998).

La clasificación del grado de tolerancia al boro, así como la concentración límite en el agua utilizada para el riego de algunos cultivos se presentan en la Tabla 4.1, en ella no se especifican las características del suelo, ni la forma química del boro. Estas concentraciones van de <0.5 a 15 mg/L dependiendo de la tolerancia del cultivo al boro (Moss y Nagpal, 2003; Grattan, 2002).

**Tabla 4.1.** Sensibilidad al boro de diferentes cultivos (Moss y Nagpal, 2003; Grattan, 2002).

<b>Tolerancia</b>	<b>mg B/L</b>	<b>Ejemplos de cultivo</b>
Muy sensibles	< 0.5	Zarzamora y limón
Sensibles	0.5 a 0.75	Durazno, cereza, ciruela, frijol, cebolla, ajo, camote, trigo, cebada, girasol, fresa, alcachofa, aguacate, toronja, naranja, cacahuete, ajonjolí, papa dulce, nogal, uva y albaricoque
Moderadamente sensibles	1 a 2	Pimiento rojo, chícharo, zanahoria, papa, pepino, brócoli, rábano y lechuga
Moderadamente tolerantes	2 a 4	Col, nabo, avena, coliflor, tabaco, berenjena, melón y mostaza
Tolerantes	4 a 6	Perejil, tomate, alfalfa y sorgo
Muy tolerantes	6 a 15	Apio, algodón, espárrago y maíz dulce

## **4.2 PROCESOS DE REMOCIÓN DE BORO**

A continuación se presenta un análisis de los estudios sobre la remoción de boro de agua, empleando diferentes métodos.

### **4.2.1 Procesos físicos.**

Ósmosis inversa. La ósmosis inversa es el proceso más frecuentemente utilizado para eliminar diversos iones del agua a tratar; este método generalmente va acoplado a procesos previos como lo son la adsorción o el intercambio iónico. Su fundamento consiste en aplicar a una solución salina una presión superior a su presión osmótica, con el fin de forzar al agua a pasar a través de una membrana semipermeable, separándola así de las sales que contiene (Fariñas y Crovetto, 1983).

Existen numerosos factores que afectan la remoción de boro por ósmosis inversa como la temperatura, la presión, el pH, el flujo de entrada, la fuerza iónica y la concentración inicial (Hilal, 2011).

El rechazo de boro por parte de las membranas de ósmosis inversa se produce en porcentajes bajos. Estos porcentajes de rechazo son notablemente inferiores a los de otras especies disueltas en el agua.

El factor interferente que causa que el porcentaje de eliminación de boro no sea el esperado, radica en las especies químicas del elemento en cuestión. A pH bajo, la especie principal es el ácido bórico en forma neutra; éste, al tener hidrógenos ácidos y no tener carga, es capaz de formar enlaces con los grupos activos de las membranas mediante puentes de hidrógeno (Sagiv, 2004). De la misma forma, el rechazo de la especie no ionizada es bajo debido a su menor tamaño y a la falta de carga eléctrica, la forma disociada por el contrario, será

completamente hidratada, lo que resulta en un radio mayor y un aumento en la carga del ion. Esto se traduce en un mayor rechazo, tanto por el tamaño de exclusión como por la carga de repulsión de la membrana con carga negativa. Si se requiere mejorar la remoción de boro por ósmosis inversa, es necesario hacerlo a pH básico, por lo que se requiere agregar hidróxido de sodio (NaOH) (Kabay, 2010).

#### **4.2.2 Procesos químicos.**

Electrocoagulación. Es un tratamiento que se aplica a las aguas residuales geotérmicas con una concentración inicial de boro de 100 a 1000 mg/L. La remoción de boro alcanza un porcentaje mayor a 95 % considerando un intervalo de pH entre 4 y 10 (Yilmaz, 2007).

Intercambio iónico. Es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas (Nevárez, 2009). Este proceso es muy usado previo al proceso de ósmosis inversa; hay diversos estudios que reportan mejorías en las resinas utilizadas, en las condiciones óptimas para su funcionamiento y el acoplamiento con la ósmosis inversa (Mercado, 2013).

En el mercado podemos encontrar resinas fabricadas específicamente para la remoción de boro; estas resinas son de una matriz de poliestireno amberlita o de N-metil-D-glucamina con una amina terciaria en un extremo y un poliol en el otro (Li, 2011). El porcentaje de eliminación que se obtiene con este tipo de resinas varía

entre 60 y 90 % para un intervalo de pH 6-9 y  $[B]_0$  3-1 000 mg/L. (Mercado, 2013).

Adsorción. Es un fenómeno puramente superficial que se puede definir como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la región entre dos fases, conocida como interfase o capa interfacial, en donde la composición interfacial es diferente a las composiciones correspondientes al seno de las fases. En el presente contexto, una de las fases es un sólido, el adsorbente; y la fase móvil un fluido, que puede ser gas o líquido. El compuesto que se concentra en la superficie se denomina adsorbato, y la sustancia en la fase fluida capaz de ser adsorbida es el adsorbible (Ovín, 2003). En los procesos de adsorción hay dos aspectos fundamentales que deben ser considerados: El efecto de la adsorción sobre la energía interfacial del sistema en el equilibrio (termodinámica) y la rapidez del proceso de adsorción (cinética).

De igual manera que el intercambio iónico, la adsorción es un proceso ampliamente empleado para eliminar boro con concentraciones iniciales de 1 a 600 mg/L. Tomando en cuenta que la dosis de adsorbente puede variar desde 1 hasta 12.5 g/L, el tiempo de contacto entre 0.5 y 72 horas, da como resultado un porcentaje de eliminación que está entre 60 y 90 % (Mercado, 2013).

#### **4.2.3 Tecnologías emergentes.**

Como consecuencia de la búsqueda de una alternativa capaz de eliminar contaminantes minimizando los costos de inversión, operación y mantenimiento, se han desarrollado nuevas tecnologías que se centran en procesos a pequeña escala y tratamientos locales en poblaciones aisladas. Algunas de estas tecnologías adaptan los métodos

convencionales (como adsorción e intercambio iónico), con materiales menos costosos y por lo tanto, más accesibles en pequeñas comunidades.

Para el proceso de adsorción, se han estudiado diversos materiales conocidos como “no convencionales”, dentro de éstos se presentan subproductos de diferentes industrias como son el barro rojo neutralizado, cenizas volantes, las turbas y las escorias metalúrgicas (SEMARNAT-CANACERO, 2004).

#### **4.3 ADSORBENTES NO CONVENCIONALES PARA LA ADSORCIÓN DE BORO**

Se considera que el factor que gobierna la disponibilidad del boro en el suelo es la lixiviación. Sin embargo, la absorción del boro por las plantas depende de su concentración en la solución del suelo. Ésta a su vez, depende de las reacciones de adsorción del boro con los materiales activos del suelo como son los óxidos de hierro, aluminio, calcio y magnesio, minerales arcillosos, hidróxido de magnesio y carbonato de calcio (Goldberg, 1993). Tomando como fundamento lo anterior, se han realizado estudios acerca de la adsorción de boro con los compuestos antes mencionados, arrojando resultados favorables y hoy en día se consideran una alternativa (en desarrollo) útil y económica para reducir la concentración de boro en el agua.

A manera de antecedente, se mencionan los adsorbentes utilizados para esta investigación y sus características.

### 4.3.1 Óxido de magnesio.

El óxido de magnesio, comúnmente llamado magnesia (MgO), es un mineral sólido higroscópico blanco que se produce naturalmente como periclasa y es la fuente principal de magnesio. Se compone de un enrejado de iones  $Mg^{2+}$  y los iones  $O^{2-}$  se mantienen unidos por enlaces iónicos. En presencia de agua, la magnesia forma hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ), tal como se muestra en la reacción (4.6).



El óxido de magnesio es considerado como un compuesto con características especiales para el tratamiento de aguas, pues ha demostrado reducir la concentración de boro de las aguas naturales y residuales. La adsorción con óxido de magnesio fue elegida como tecnología de eliminación, ya que hay poca necesidad de monitorización del proceso y el método es simple (Wörlén, 2008). Se han llevado a cabo experimentos utilizando altas concentraciones de boro ( $50 \text{ mg/L} < [B] < 500 \text{ mg/L}$ ), bajo diferentes condiciones, llegando a una eliminación mayor a 95 % (De la Fuente, 2006). Para concentraciones pequeñas ( $1 \text{ mg/L} < [B] < 3.5 \text{ mg/L}$ ), el porcentaje de eliminación se encuentra entre 80 y 90 %. En ambos estudios la influencia de la cantidad del reactivo, el tiempo de contacto, la temperatura y el pH afectan significativamente la adsorción (Konstantinou, 2006).

La adsorción sobre el óxido de magnesio es totalmente dependiente del pH de la solución y del tiempo de contacto. Para alcanzar tasas de eliminación cercanos al 100 %, se requiere al menos 10 horas de contacto a pH 10 (Xu, 2008). La fuerza iónica del agua que contiene boro, es también un factor interesante en la adsorción del boro,

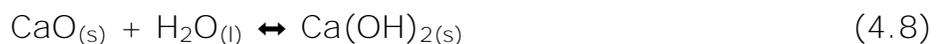
ya que se crea una competencia con el boro para los sitios de adsorción (Konstantinou, 2006).

Un inconveniente resaltante es el hecho de que la magnesia no se puede regenerar para su reutilización (Xu 2008).

### **4.3.2 Cal viva**

Se mencionó anteriormente que las cenizas volantes son de gran utilidad para la adsorción de boro, puesto que facilitan que el proceso de eliminación de boro se lleve a cabo. Las cenizas son residuos sólidos que se obtienen en las centrales termoeléctricas, este tipo de cenizas contienen un alto contenido de óxidos de calcio, hierro y aluminio (Öztürk, 2005). A partir de este antecedente, se presume que los óxidos de calcio, hierro y aluminio por separado, pueden presentar propiedades de adsorción (Korkusuz, 2007).

La cal viva es un término que designa todas las formas físicas en las que puede aparecer el óxido de calcio (CaO). Conforme se muestra en la reacción (4.7), el óxido de calcio se obtiene como resultado de la calcinación (a una temperatura aproximada de 900 °C) de las rocas calizas, estas últimas se caracterizan por guardar un alto contenido en carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>). Adicionalmente, existe la posibilidad de añadir agua a la cal viva para obtener hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), denominado comúnmente como cal apagada, como se describe en la reacción (4.8) (Miller, 2010).



Para el óxido de magnesio existen suficientes estudios acerca de su capacidad como adsorbente, especialmente en aguas con alta

concentración de boro. En el caso del óxido de calcio no existe tal grado de investigación; sin embargo, las similitudes físicas y químicas entre el óxido de calcio y el óxido de magnesio, nos abren la posibilidad de tener porcentajes de adsorción de boro similares entre sí y abren la oportunidad de estudiar al óxido de calcio como un adsorbente no convencional nuevo y útil.

### **4.3.3 Carbonato de magnesio**

Las formas más comunes de carbonato de magnesio son la sal anhidra llamada magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) y el di, tri y penta hidratos conocidos como barringtonita, nesquehonita y lansfordita, respectivamente. A altas temperaturas el carbonato de magnesio se descompone en óxido de magnesio y dióxido de carbono, como se representa en la ecuación (4.9) (Patnaik, 2003).



## **4.4 MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE BORO**

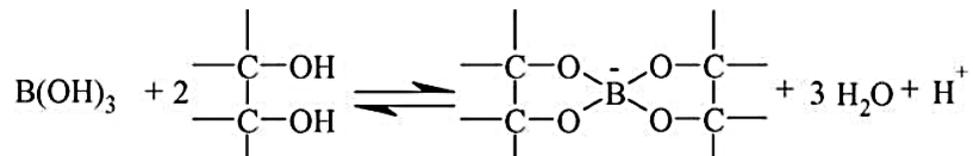
Existen metodologías recientes para la cuantificación del boro que muestran resultados de alta confianza y muy precisos, como lo es la Espectroscopía de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP), pero este método resulta de elevado costo en comparación con los que se mencionan en las normas mexicanas. Dentro de estas normas dedicadas a la cuantificación de boro en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, se encuentran los dos métodos más comunes para dicho propósito: El método del manitol y el método de la curcumina.

A continuación se dará una breve introducción de cada uno de los dos métodos más comunes para determinar la concentración de boro en el agua.

#### 4.4.1 Método del manitol

También conocido como método potenciométrico, el método del manitol es aplicable en aguas naturales y residuales, en un intervalo de concentración de 0.10 a 5.00 mg B/L (NMX-AA-063-1981).

Es bien conocido que los polialcoholes como el manitol, la glicerina, incluso el azúcar común, etc., aumentan el carácter ácido del ácido bórico, ya que se estabiliza el anión borato por formación de ésteres (figura 4.4) (Deutch, 1967). Debido a la liberación de protones durante la complejación, hay una disminución del pH; la cantidad de acidificación producida tras la adición del polialcohol será proporcional al grado de formación de éster de borato (Geffen, 2006).



**Figura 4.4.** Reacción de formación de ésteres con boro (Geffen, 2006).

Cuando a una solución que contiene ácido bórico o un borato se le agrega manitol o algún otro polialcohol, se produce un complejo de boro y protones (Figura 4.4), éstos se pueden titular con una solución diluida de hidróxido de sodio. La cantidad de boro será proporcional al volumen de la solución de hidróxido de sodio (NaOH) necesario para regresar al pH inicial de la solución.

A partir de este principio y con el siguiente modelo matemático se puede obtener la concentración de boro en mg/L (NMX-AA-063-1981).

$$\frac{mg}{L} \text{ de boro} = \frac{(A - C)(M)(10820)}{mL \text{ de muestra}}$$

En donde:

A= Volumen de la solución de NaOH utilizado en la titulación de la muestra, en mL.

C= Volumen de la solución de NaOH utilizado en la titulación del blanco (testigo), en mL.

M= Molaridad de la solución de hidróxido de sodio.

10820= Masa equivalente del boro multiplicada por 1000.

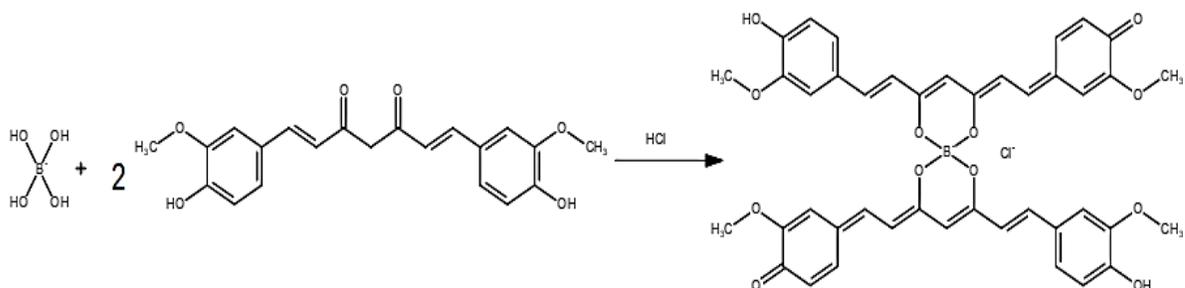
#### **4.4.2 Método de la curcumina**

El método de la curcumina es un método de prueba espectrofotométrico utilizado con el fin de determinar boro en un intervalo de concentraciones entre 0.1 y 1.0 mg B/L.

Con este método sólo se determina boro disuelto, ya que se requiere que las muestras de agua se filtren a través de una membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  antes del análisis.

Se basa en la medición espectrofotométrica a partir de la formación de un compuesto rojo denominado rosocianina, complejo compuesto por el boro de la muestra con la curcumina y el ácido clorhídrico (figura 4.5). La reacción se lleva a cabo a 55 °C y

posteriormente se lleva a sequedad. El residuo se disuelve con alcohol isopropílico y se mide espectrofotométricamente a 540 nm (NMX-AA-063-SCFI-2001).



**Figura 4.5** Reacción de formación de rosocianina (Abd, 2012).

Para realizar la determinación se requiere trazar una curva de calibración precisa y confiable controlando las variables posibles como el pH, volumen, tiempo de evaporación, temperatura, etc.

Dado que se trata de un método espectrofotométrico, la absorbancia dependerá de la concentración de rosocianina en el sistema, cuando se tiene una absorbancia alta, tenemos que la cantidad de complejo formado es mayor y por lo tanto se deduce que la concentración de boro en el agua es elevada (Abd, 2012).

## **5 OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN**

Debido a que la agricultura es esencial para el desarrollo humano, así como gran parte del sustento de numerosas familias, es necesario mantener los campos de riego en excelentes condiciones y cabe mencionar que el agua con la que se riega a cada uno de los cultivos, debe encontrarse limpia y sus características deben de conservarse dentro de las establecidas en las normas mexicanas. Por ello es necesario reducir la concentración de boro en el agua del Pozo 2 utilizada para riego, con el fin de cumplir con los criterios de calidad establecidos.

Los métodos que más se han estudiado para la reducción de boro son la ósmosis inversa y el intercambio iónico, sin embargo, son procesos muy costosos. Se estudian posibles alternativas que permitan la reducción de boro de la forma más rentable.

Considerando esto, el **objetivo general** de la presente investigación es evaluar materiales abundantes en óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio y hierro; obteniendo posteriormente un método accesible para cuantificar boro en una cantidad extensa de muestras, en poco tiempo, de modo económico y obteniendo resultados confiables y precisos. Para ello se han planteado los siguientes **objetivos específicos**:

Comparar entre dos métodos de análisis (NMX-AA-063-SCFI-2001 y NMX-AA-063-1981) para la cuantificación de boro en agua.

Optimizar los métodos de análisis conocidos (método de la curcumina y método del manitol).

Comparar entre cinco materiales "**naturales**" para la remoción de boro en agua de pozo.

Comparar entre cuatro materiales de grado industrial para disminuir la concentración de boro en aguas de pozo.

Determinar y estudiar a profundidad el material más eficiente para reducir la concentración de boro en el agua, es decir, el material que pueda adsorber la cantidad adecuada del elemento problema.

## **6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

La metodología experimental se dividió en 5 etapas: 1) caracterización general del agua de los pozos; 2) aplicación del método señalado en la NMX-AA-063-SCFI-2001 y modificaciones al método; 3) aplicación del método señalado en la NMX-AA-063-1981 y modificaciones al método; 4) estudio de la adsorción de boro sobre los materiales no convencionales elegidos y 5) optimización de condiciones y reutilización de los materiales más eficientes para la eliminación de boro.

### **6.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE LOS POZOS.**

Se realizó la caracterización del agua de los 4 pozos mencionados en la justificación. El agua de estos pozos se utiliza para el regadío de cultivos. Se sabe que el Pozo 2 presenta una alta concentración de boro que sobrepasa los límites establecidos para su uso, por ello se practicaron análisis a cada una de las muestras extraídas de los pozos para caracterizar el agua que almacenan.

#### **6.1.1. Sistemas y técnicas de caracterización.**

Los parámetros generales determinados a cada muestra de agua de los pozos son los siguientes:

Medidos en campo: conductividad eléctrica (CE), pH, sólidos totales disueltos (STD) y temperatura.

Medidos en laboratorio: La determinación de la concentración de iones mayores se realizó por cromatografía iónica. La determinación de elementos traza se hizo por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES). Estas determinaciones se realizaron en el Instituto de Geología de la UNAM, en el laboratorio de Biogeoquímica Ambiental del Dr. Francisco M. Romero.

Las determinaciones se realizaron en su totalidad para las muestras de agua de los Pozos 2 y 3 ya que el Pozo 3 fue similar en su composición a los dos pozos restantes (1 y 4).

La determinación de dureza se realizó por titulación con EDTA utilizando Negro de Eriocromo T como indicador de acuerdo con la norma NMX-AA-072-SCFI-2001.

## **6.2. CUANTIFICACIÓN DE BORO PRESENTE EN EL AGUA.**

La cuantificación de boro se hizo mediante las dos técnicas más comunes: El método de la curcumina y el método del manitol, señalados en la NMX-AA-063-SCFI-2001 y la NMX-AA-063-1981, respectivamente.

Como se verá a continuación, aunque estos métodos son los más utilizados para determinar la cantidad de boro presente en el agua, presentan discrepancias y deficiencias para cierto tipo de muestras que afectan considerablemente el resultado final. Por ello, se hicieron algunas modificaciones a las técnicas establecidas para optimizar el método.

### **6.2.1 Método de la curcumina.**

A continuación se hace mención de los materiales, equipos y reactivos que se utilizaron para desarrollar el método propuesto en la NMX-AA-063-SCFI-2001.

#### **6.2.1.1 Equipos y materiales.**

- Balanza analítica "Explorer" con precisión de 0.1 mg
- Baño de agua caliente con capacidad de control de temperatura
- Espectrofotómetro "Spectronic 21D" equipado con celdas de 1 cm de paso óptico de luz
- Micropipeta de 10 – 50  $\mu\text{L}$
- Micropipeta de 100 – 1 000  $\mu\text{L}$
- Cápsulas de evaporación de porcelana con capacidad de 100 a 150 mL
- Membranas de filtración de 0.45 y 0.2  $\mu\text{m}$
- Material común de laboratorio

Todo el material volumétrico utilizado fue de clase A.

#### **6.2.1.2 Reactivos y patrones.**

Los reactivos que a continuación se mencionan son de grado analítico y cuando se hable de agua se debe entender como agua destilada y exenta de boro.

- Ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )
- Ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Curcumina ( $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ )

- Alcohol isopropílico ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ )
- Ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ )
- Ácido clorhídrico concentrado ( $\text{HCl}$ )
- Disolución patrón de boro (1.00 mL de disolución estándar = 1.00 mg de Boro). Secar alrededor de 1 g de ácido bórico en un desecador que contenga sílica gel (desecante) por 24 h. Pesar 0.5719 g de ácido bórico seco, transferir a un matraz volumétrico de 100 mL y aforar con agua.
- Disolución intermedia de boro (1.00 mL de disolución intermedia = 10  $\mu\text{g}$  de boro). Tomar una alícuota de 1.0 mL de la disolución patrón de boro, transferir a un matraz volumétrico de 100 mL y aforar con agua.
- Disolución de curcumina. Pesar 40 mg de curcumina y 5.0 g de ácido oxálico, diluir en 80 mL de alcohol isopropílico. Adicionar 4.0 mL de ácido clorhídrico concentrado y aforar a 100 mL con alcohol isopropílico (la disolución es estable por varios días si se mantiene a 4 °C).

### **6.2.1.3 Desarrollo del método conforme a la norma**

Las muestras obtenidas del Pozo 2 y el Pozo 3 se preservaron con ácido nítrico a  $\text{pH} < 2$  y en refrigeración (aproximadamente 4 °C), como lo señala la norma.

Dado que es un método espectrofotométrico, fue necesario elaborar una serie de estándares para trazar la curva de calibración correspondiente y un blanco. Para este fin, se preparó una disolución patrón de boro con una concentración de 1 000 mg de B/L. Una vez obtenida la solución anterior, se hizo una dilución para obtener una solución intermedia de 10 mg de B/L, de la cual se tomaron cuatro

alícuotas asegurando una cantidad de boro entre 0.10 y 1.00  $\mu\text{g}$ . Las alícuotas se transfirieron a una cápsula de evaporación y se les agregó agua destilada hasta alcanzar 1 mL de volumen.

Para desarrollar el color de los estándares, a las cápsulas de evaporación se les adicionó 4 mL de la solución de curcumina previamente preparada y después de una ligera agitación, se evaporó la disolución hasta llegar a sequedad, esto fue posible utilizando el baño de agua caliente a 55 °C por 20 minutos aproximadamente. La rosocianina (complejo de color rojo) se forma en el fondo de la cápsula de evaporación; se vertió isopropanol para recuperar el complejo y posteriormente se transfirió a un matraz volumétrico de 25 mL, finalmente se llevó al aforo con el alcohol.

Para cuantificar el boro en las muestras de interés, se hicieron diluciones con agua destilada (puesto que el método se aplica para la determinación de boro en un intervalo de concentraciones entre 0.1 y 1.0 mg B/L) de la siguiente manera: Para diluir el agua del Pozo 2, en un matraz volumétrico de 50 mL se vertieron 10 mL de agua de pozo y se llegó al aforo con agua destilada. Para la dilución del agua correspondiente al Pozo 3, se tomaron 25 mL de la muestra (agua del Pozo 3), se transfirieron a un matraz volumétrico de 50 mL y se llegó al aforo con agua destilada. Posteriormente las muestras se filtraron con una membrana de 0.45  $\mu\text{m}$ , se tomó una alícuota de 1 mL y se les practicó el desarrollo de color indicado anteriormente para los estándares.

La absorbancia se midió en el espectrofotómetro a 540 nm en celdas de 1 cm de paso óptico.

#### **6.2.1.4. Modificaciones al método.**

Debido a discrepancias e interferentes que se observaron durante el desarrollo del método de la curcumina, fue necesario modificar el método experimental.

Las modificaciones más importantes que se hicieron son las siguientes:

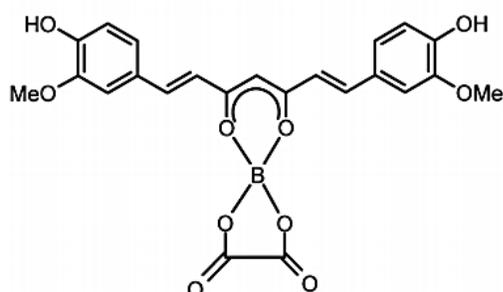
1) La norma menciona como interferente a los nitratos en concentración mayor a 20 mg/L, es por ello que se evitó agregar ácido nítrico a la muestra para su preservación y sólo se mantuvo en refrigeración para su posterior análisis.

2) Fue indispensable filtrar el agua de los pozos con una membrana de 0.20  $\mu\text{m}$  en vez de una de 0.45  $\mu\text{m}$ . Las partículas coloidales presentes en el agua del Pozo 2 tienen un diámetro tan pequeño que pueden atravesar la membrana que tiene un mayor tamaño de poro, en cambio con la membrana de 0.20  $\mu\text{m}$  se tiene una mejor retención de partículas.

3) Además de la primera filtración, fue necesario hacer una segunda con una membrana de 0.20  $\mu\text{m}$  justo antes de leer la absorbancia en el espectrofotómetro, ya que al observar al microscopio la solución resultante, se podía contemplar una gran cantidad de partículas suspendidas que posiblemente correspondían a la curcumina que no se pudo solubilizar y a partículas coloidales que se encontraban en la matriz o por la dureza elevada de las muestras.

4) En publicaciones recientes se ha encontrado que la reacción entre curcumina, ácido oxálico, ácido clorhídrico y el boro, favorecen la formación de un complejo rojo intenso similar a la rosocianina llamado rubrocurcumina (figura 6.1), la cual tiene su máximo de absorbancia a

556 nm (Quing, 2009), gracias a este antecedente se procedió a hacer un barrido espectrofotométrico, desde 300 hasta 600 nm, para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia.



**Figura 6.1.** Estructura de la rubrocurcumina (Quing, 2009).

### 6.2.2. Método del manitol.

Todos los materiales, equipos y reactivos que se utilizaron para la realización del método potenciométrico se enlistan en el siguiente apartado.

#### 6.2.2.1. Equipos y materiales.

- Parrilla de calentamiento con agitación magnética "Thermolyne"
- Barra de agitación magnética
- Potenciómetro "Orion Research" con sensibilidad de  $\pm 0.01$  a  $0.05$ , de escala expandida
- Electrodo de vidrio
- Microbureta de 5 mL (graduada cada 0.02 mL)
- Material común de laboratorio

Todo el material utilizado fue de clase A.

### **6.2.2.2. Reactivos y patrones.**

Las características del agua y de los reactivos utilizados para este método son las mismas que se especifican en la sección 6.2.1.2.

- Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ )
- Hidrogenoftalato de potasio ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ )
- Carbonato de calcio anhidro ( $\text{CaCO}_3$ )
- Manitol ( $\text{C}_6\text{H}_8 (\text{OH})_6$ )
- Sorbitol ( $\text{C}_6\text{H}_8 (\text{OH})_6$ )
- Solución de ácido sulfúrico 1.0 M. Diluir 2.8 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado en 100 mL de agua.
- Solución de hidróxido de sodio 1.0 M. Pesar 3.99 g de  $\text{NaOH}$ , transferir a un matraz aforado de 100 mL y llegar al aforo con agua exenta de  $\text{CO}_2$ .
- Solución de hidróxido de sodio 0.02 M. De la solución anterior de hidróxido de sodio tomar 2 mL y diluir a 100 mL con agua exenta de  $\text{CO}_2$ .

### **6.2.2.3 Desarrollo del método conforme a la norma**

El método potenciométrico descrito en la NMX-AA-063-1981, quedó cancelado por la NMX-AA-063-SCFI-2001, pero debido a las incongruencias encontradas en el método espectrofotométrico (adición de nitratos, filtración con membranas de 0.45  $\mu\text{m}$  y lectura del compejo en el espectrofotómetro a 540 nm), se retomó la titulación potenciométrica.

Con el fin de desarrollar el procedimiento tal como lo dicta la norma, se tomaron 250 mL de cada una de las muestras (del Pozo 2 y

Pozo 3) y un blanco. A cada una de estas muestras se les adicionó ácido sulfúrico 1 M hasta llegar a un  $\text{pH} < 5$ , se sometió a calentamiento a ebullición y con agitación para eliminar el  $\text{CO}_2$ , ya que es un interferente en la titulación phmétrica del boro. Después de enfriar, se añadió hidróxido de sodio 1 M hasta tener un pH de 5 aproximadamente y con la solución de NaOH 0.02 M se ajustó el  $\text{pH} = 7$ , se le agregaron 5 g de manitol y consecuentemente se formó el complejo ácido que ocasionó el descenso del pH de la muestra; en seguida se tituló la solución con hidróxido de sodio (0.02 M) hasta regresar a  $\text{pH} = 7.0$ . Los mL de hidróxido de sodio gastados para titular las muestras son proporcionales a la cantidad de boro en el agua.

La solución de hidróxido de sodio se normalizó utilizando hidrogenoftalato de potasio como patrón primario.

#### **6.2.2.4. Modificaciones al método.**

Este procedimiento proporcionó resultados más coherentes y confiables; aunque fue necesario optimizar el método pues los resultados de repetibilidad no eran los esperados. Para lograr este objetivo, se modificaron algunas condiciones del procedimiento descrito en la norma, las más importantes se mencionan a continuación.

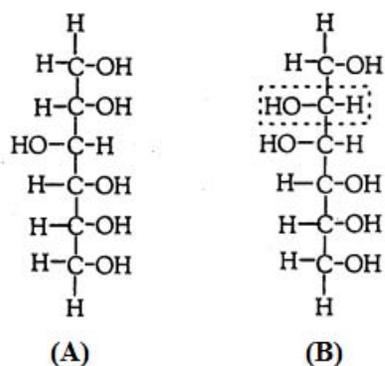
1) Para fines económicos y de proceso, se redujo el tamaño de muestra de 250 mL a 50 mL. Con esta decisión y después de haber realizado un estudio teórico **de la variación de  $\text{pka}' = f(\text{p}[\text{Manitol}])$** , se redujo la cantidad del polialcohol adicionado para formar el complejo.

2) El calentamiento de la muestra para eliminar el  $\text{CO}_2$  se hizo sin llegar al punto de ebullición con el fin de evitar pérdidas del analito por arrastre y conservar el sistema en su mejor condición. Se practicó lo

anterior por 50 minutos y agitación constante, haciéndola más vigorosa en los últimos 5 minutos del calentamiento.

3) Al testigo se le agregó carbonato de calcio anhidro con el fin de impartirle dureza semejante al agua de los pozos. De esta manera se obtuvo el volumen necesario para titular el complejo ácido, haciendo a un lado la interferencia por dureza y carbonatos.

4) De acuerdo con referencias bibliográficas encontradas, se puede formar el complejo ácido del boro con cualquier polialcohol, se menciona al sorbitol (figura 6.2) como una opción viable dado que es de bajo costo y de fácil acceso, además de que es uno de los mejores polioles que tienden a formar ésteres más estables con el boro bajo las condiciones de trabajo establecidas, incluso forma complejos más estables con el boro que los que forma el manitol (Springsteen, 2002).



**Figura 6.2.** A) Sorbitol, estereoisómero de B) Manitol

5) La norma dicta ajustar el pH a 7.0 para agregar el polialcohol, y posteriormente titular con hidróxido de sodio; sin embargo, al indagar en experimentos a pH cercano a 7.8, se dieron resultados más repetibles que los obtenidos a pH = 7.0.

6) Al utilizar un potenciómetro con un electrodo de pH, se omitió el uso de indicadores evitando de esta manera el error de indicador que,

por tener cantidades pequeñas de analito en la muestra, podía afectar de manera importante el resultado final.

7) Se menciona en la norma una ecuación para calcular la cantidad de boro en mg/L. En esta ecuación, se considera al número 10820 como la masa equivalente del boro multiplicado por 1 000; en cambio, la masa atómica del boro es 10.811 g/mol, por consiguiente se cambió el factor 10820 por 10811 en la ecuación correspondiente.

### **6.3. PRUEBAS DE ELIMINACIÓN DE BORO CON MATERIALES NO CONVENCIONALES**

Los jales mineros son apilamientos de rocas molidas que quedan después de que los minerales de interés han sido extraídos de las rocas que los contienen. Este tipo de residuos se consideran contaminantes que representan un alto riesgo para la salud humana y el ecosistema (De la Peña, 2012).

Se realizaron pruebas de eliminación de boro con los materiales que se mencionan en seguida, son considerados desperdicios mineros y se utilizaron en la presente investigación.

Terrero. Se denominó terrero a un material gris oscuro, poco quebradizo y de dureza considerable. Es sabido que este sólido es un remanente de minas explotadas para la obtención de minerales abundantes en hierro, especialmente magnetita. Estas minas tienen origen en Peña Colorada, Colima.

Gravilla de Jalisco. Nombrado así por su lugar de obtención, Poncitlán Jalisco. Son los desechos de la industria calera, su tamaño es considerablemente mayor que el tamaño de partícula de la cal viva. Es

un sólido blanquizco, rígido y poco poroso. Dado su origen, se prevé que contenga altos niveles de óxidos, hidróxidos y carbonatos de calcio (Korkusuz 2007).

Residuos de oxihidróxidos de hierro. En su estado natural el oxihidróxido de hierro se conoce como goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), es de color rojo amarillado. Contiene aproximadamente 63 % de hierro, y además, puede encontrarse hasta un 5 % de manganeso (Hurlbut, 1985). Los sobrantes de la extracción de este mineral pueden conservar parte del oxihidróxido que es eficaz para la remoción de contaminantes en agua, específicamente arsénico (De la peña, 2012). De ser probada su eficiencia como adsorbente de boro, se reduciría aún más este tipo de contaminación.

Ladrillo rojo. La arcilla con la que se elaboran los ladrillos es un material sedimentario de partículas muy pequeñas de silicatos hidratados de alúmina, además de minerales como el caolín (con la composición química  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , la illita  $((\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})])$  y la montmorillonita (hidroxisilicato de magnesio y aluminio) (Deer, 1992). Debido a los minerales ricos en aluminio, hierro y magnesio que contiene el ladrillo rojo, se puede pensar en utilizar este material como un buen adsorbente de boro.

Escorias metalúrgicas. Las escorias metalúrgicas son un subproducto de la industria minero-metalúrgica, clasificadas como residuos peligrosos. Se constituyen de óxidos, de fundentes, de carga metálica, de ceniza y de revestimiento del horno industrial. Debido a sus propiedades físicas (área superficial, área específica y diámetro de poro) y a los compuestos químicos que las constituyen (mayoritariamente  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), se pronostica que estos residuos industriales

pueden reducir la cantidad de boro en el agua por adsorción (Mercado, 2013).

Las pruebas de eliminación de boro con estos materiales, se hicieron de la siguiente manera:

En matraces Erlenmeyer de 250 mL se mantuvieron en contacto 3.5 g de material y 70 mL de agua proveniente del Pozo 2 y Pozo 3. Sin ajustar el pH y durante una hora, el sistema se conservó en agitación constante en un agitador oscilatorio (Barnstead/Lab-Line) a 350 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Acto seguido, la mezcla se separó con la ayuda de papel filtro (Whatman 40); la fase líquida se recaudó en recipientes de polietileno limpios. La determinación de boro se realizó utilizando 50 mL de muestra líquida y se hizo por el método de titulación con NaOH para determinar la cantidad de boro que permanece en la muestra.

Con el fin de optimizar la eliminación de boro en los materiales no convencionales, se estudió el efecto del pH. Para ello, el contacto entre el adsorbente y el agua de los pozos se hizo a pH 9.5, 10 y 10.5 durante 50 minutos.

#### **6.4. ELIMINACIÓN DE BORO CON MgO Y CAL.**

Al igual que en el caso de los materiales anteriores, se realizaron pruebas de eliminación de boro con MgO y CaO.

En matraces Erlenmeyer de 250 mL, se mantuvieron en contacto 3.5 g de material y 70 mL de agua proveniente del Pozo 2 y Pozo 3. Sin ajustar el pH, el sistema se conservó en agitación constante durante una hora en un agitador oscilatorio (Barnstead/Lab-Line) a 350 rpm a

temperatura ambiente (25 °C). Acto seguido, la mezcla se separó con la ayuda de papel filtro (Whatman 40); la fase líquida se recaudó en recipientes de polietileno limpios. La determinación de boro se realizó utilizando 50 mL de muestra líquida y se hizo por el método de titulación con NaOH para determinar la cantidad de boro que persiste en la muestra.

De la misma manera que para los jales mineros, se hizo una optimización de las condiciones de retención de boro en función del pH.

## **6.5. OPTIMIZACIÓN Y CICLOS DE USO DEL MgO Y CAL PARA LA ELIMINACIÓN DE BORO.**

Para evaluar si estos materiales se pueden utilizar varias veces para eliminar el boro y establecer la eficiencia en los ciclos de uso, se realizaron los ciclos de uso de ambos en dos diferentes condiciones:

1. Los materiales se utilizaron 10 veces continuas. El agua (140 mL) del Pozo 2 se sustituía cada vez que terminaba su tiempo de adsorción; en cambio, el adsorbente era reutilizado en cada ciclo. En resumen, los 7 g de adsorbente tuvieron contacto con 1 400 mL de agua con boro, manteniendo cada vez la proporción sólido: líquido 1:20.

2. Los materiales se utilizaron 10 veces discontinuas. El procedimiento fue similar al anterior, la variante se obtuvo al lavar el material adsorbente con 20 mL de agua destilada inmediatamente después de haber sido sometido al agua con boro. En otras palabras, los 7 g de adsorbente tuvieron contacto con 1 400 mL de agua con boro y 200 mL de agua destilada.

Al terminar de estar en contacto se determina la cantidad de boro remanente en el agua por titulación con sosa y se grafica rendimiento en función del ciclo de uso de cada material.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE LOS POZOS

#### 7.1.1. Parámetros generales.

En la Tabla 7.1 se pueden observar los valores de los parámetros generales de las muestras de agua de los Pozo 1, 2, 3 y 4. Estos parámetros fueron tomados en campo.

**Tabla 7.1.** Parámetros generales de los Pozos 1, 2, 3 y 4 tomados en campo.

Pozo	CE $\mu\text{S}/\text{cm}$	STD, mg/L	T °C	pH
<b>Pozo 1</b>	739	523	25.9	7.46
<b>Pozo 2</b>	1050	744	31.7	8.08
<b>Pozo 3</b>	721	513	25.7	7.41
<b>Pozo 4</b>	835	592	26.5	7.43

(STD= Sólidos totales disueltos)

El agua de los pozos 1, 3 y 4 presentan a grandes rasgos las mismas características, incluso físicamente, por ejemplo, la transparencia e incoloridad y la temperatura. El pH de las muestras de agua es similar y ligeramente alcalino. El agua del Pozo 2 presenta valores de conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales, pH y temperatura más elevados en comparación con los obtenidos para los Pozos 1, 3 y 4.

Los valores de conductividad eléctrica y sólidos disueltos totales del Pozo 2 más elevados; indican una mayor cantidad de iones disueltos, producto de la disolución de mayor cantidad de minerales, esto puede

ser debido a la temperatura más elevada del agua del Pozo 2. Sin embargo, es importante señalar que la dureza del agua del Pozo 2 es prácticamente 3 veces menor que la de los pozos restantes. La dureza del agua se determinó por titulación complejométrica con EDTA y los valores que se obtuvieron para el pozo 1, 3 y 4 resultaron muy similares, registrándose valores de 183.76, 173.55 y 159.26 mg de CaCO<sub>3</sub>/L, respectivamente, mientras que para el pozo 2 fue de 53.08 mg de CaCO<sub>3</sub>/L (NMX-AA-072-SCFI-2001).

### 7.1.2. Elementos traza.

La tabla 7.2 contiene las concentraciones de los elementos traza analizados en las muestras de agua de los Pozos 2 y 3. Estas concentraciones se determinaron utilizando la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES).

**Tabla 7.2.** Concentración de elementos traza en agua de los Pozos 2 y 3.

Elemento	Be	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Ti	Tl	V	Zn	Al
	(µg/L)																
<b>Pozo 3</b>	LD	13	1.8	LD	3	LD	136	69	LD	LD	LD	3.1	LD	LD	1.1	LD	LD
<b>Pozo 2</b>	LD	LD	6.4	LD	6	191	127	39	LD	1.0	LD	6.2	LD	LD	LD	LD	LD

(LD=Debajo del límite de detección)

Se determinó la concentración de elementos traza únicamente para estos pozos dado que el Pozo 2 es el pozo que muestra problemas en cuanto a la concentración de boro; y el Pozo 3 es muy similar en los parámetros generales a los Pozos 1 y 4.

Las concentraciones de los elementos traza son, en general, **relativamente bajas (del orden de partes por billón “µg/L”) e inferiores a los límites establecidos en la normatividad ambiental.**

Vale la pena resaltar que en el agua del Pozo 2 se observa una concentración de Fe superior a la del agua del Pozo 3, lo que pueda ser la explicación de la coloración amarillenta del agua del Pozo 2, además de presentar partículas coloidales. La concentración de hierro en el agua de los pozos se encuentra dentro de los valores permitidos, no superando los 0.3 mg/L establecidos en la norma NMX-AA-051-SCFI-2001.

### **7.1.3. Iones mayoritarios.**

En la tabla 7.3 se muestran las concentraciones de los iones mayoritarios en el agua de los pozos 1, 2, 3 y 4, determinados por Cromatografía Iónica.

**Tabla 7.3.** Concentración de iones mayores en el agua de los 4 pozos.

<b>Muestra</b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>
	<b>mg/L</b>								
<b>Pozo 1</b>	49.0	8.3	38.8	10.4	0.5	18.6	28.0	17.7	234.5
<b>Pozo 2</b>	116.3	6.4	7.4	5.8	2.3	57.3	LD	0.6	318.2
<b>Pozo 3</b>	45.4	6.8	40.3	15.4	0.6	10.5	38.2	12.4	234.5
<b>Pozo 4</b>	62.6	8.0	34.3	13.6	0.7	28.4	25.5	19.1	244.5

Es evidente la diferencia que existe en la composición de los iones mayores del agua del Pozo 2 y de los pozos restantes; esto es un indicativo de que el Pozo 2 pertenece a otro grupo hidrogeoquímico y

posiblemente a otro sistema acuífero, distinto al que alimenta a los otros tres pozos, aunque esto no es parte del objetivo del presente trabajo.

Cabe señalar que las muestras de los pozos se enviaron al Instituto de Geología en donde se determinaron por el método mencionado los elementos traza y los iones mayores.

## 7.2. CUANTIFICACIÓN DE BORO EN EL AGUA DE POZO.

Las técnicas descritas en las NMX-AA-063-SCFI-2001 y NMX-AA-063-1981 se desarrollaron inicialmente al pie de la letra y posteriormente con algunas modificaciones. Adicionalmente y para tener un valor de referencia, se utilizó la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES). La tabla 7.4 contiene los resultados obtenidos por ICP-OES correspondientes a la cuantificación de boro en el agua de los pozos 2 y 3, a diferentes condiciones (no filtradas, filtradas y aciduladas). De acuerdo con la literatura la determinación de boro por esta técnica no presenta interferencias.

**Tabla 7.4.** Concentración de boro en las muestras de agua del Pozo 2 y Pozo 3 por ICP-OES.

Muestra	Pozo 2	Pozo 3
	mg/L	
Muestra original (Sin filtrar y sin acidular)	2.63	0.74
Muestra filtrada con membrana de 0.45 $\mu\text{m}$	2.68	0.78
Muestra filtrada con membrana 0.20 $\mu\text{m}$	2.86	0.79
Muestra acidulada	2.95	0.77

Los análisis se realizaron en muestras filtradas con membranas de 0.45  $\mu\text{m}$ , 0.20  $\mu\text{m}$  y sin filtrar. Los resultados obtenidos en las diferentes condiciones son similares para ambos pozos, lo que indica que las partículas coloidales presentes en las muestras de agua no contienen boro.

Cabe destacar que la confianza que se le da a los resultados alcanzados por este método es muy alta y esto se debe a que los análisis para determinar la concentración de boro en el agua de los pozos se realizaron en el *Laboratorio de Geoquímica Ambiental de la UNAM*. Este laboratorio cuenta con las siguientes características:

- Uso de estándares certificados y materiales de referencia de calidad probada.
- Personal altamente calificado para el uso del equipo ICP-OES.
- Debido al prestigio que ha alcanzado, se encuentra en proceso de ser nombrado Laboratorio Nacional.

Por esta razón, los resultados cosechados por espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado se tomaron como referencia para todos los análisis que se presentan a continuación.

### **7.2.1. Método de la curcumina.**

El método espectrofotométrico entró en vigencia con la NMX-AA-063-SCFI-2001. Es la técnica utilizada en la mayoría de los laboratorios mexicanos para la cuantificación de boro. Al establecer como vigente esta norma, el método potenciométrico quedó obsoleto en cuanto a regulaciones técnicas.

Por ser la norma vigente, primero se estudió este método para la cuantificación del boro.

### **7.2.1.1 Curva de calibración y tratamiento de muestras conforme a la norma.**

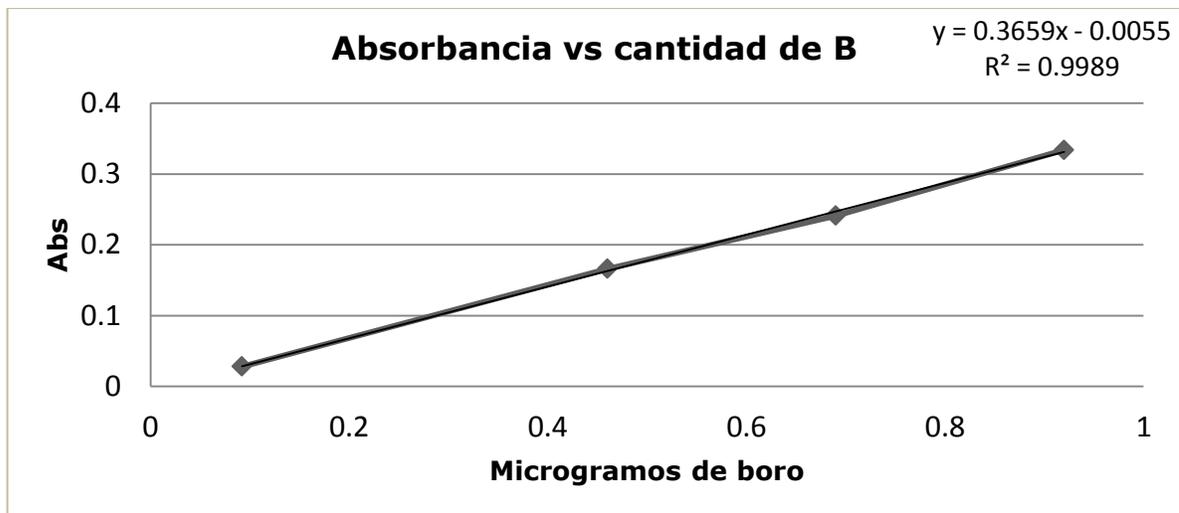
Como paso inicial fue necesario construir una curva de calibración correspondiente al análisis de boro. Se siguió al pie de la letra la técnica señalada en la norma oficial mexicana, cuidando cada aspecto descrito, así como las condiciones de trabajo que se recomiendan.

En la tabla 7.5 se muestra la absorbancia obtenida para 4 estándares. Estos estándares se obtuvieron tomando alícuotas de una solución estándar intermedia de boro de 9.29 mg/L; ésta a su vez se produjo por dilución (1:100) de la solución estándar de 929 mg de boro por cada litro de agua (929 ppm).

**Tabla 7.5.** Absorbancia de los estándares para la curva de calibración.

<b>Vol. de solución intermedia (µL)</b>	<b>Cantidad de boro (µg)</b>	<b>Absorbancia</b>
10	0.092	0.028
50	0.464	0.166
75	0.696	0.241
100	0.929	0.334

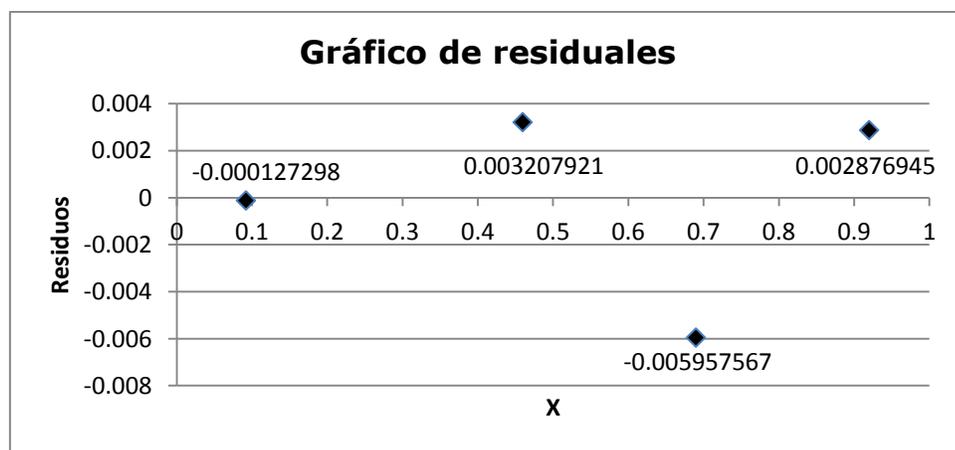
El gráfico que corresponde a la relación que guarda la absorbancia y la cantidad de boro de la tabla anterior, se encuentra en la figura 7.1, en donde se muestra la curva resultante, la ecuación de la recta y el coeficiente de determinación de la misma.



**Figura 7.1.** Curva de calibración del boro

Se obtiene un comportamiento lineal en el intervalo de concentraciones estudiado, el coeficiente de determinación tiene un valor de 0.9989, con este valor podemos afirmar que la curva de calibración es aceptable, nos indica que existe una correlación positiva y directa entre la absorbancia y la concentración, es decir, cuando la concentración de boro aumenta, la absorbancia también lo hace en proporción casi constante.

Para complementar el análisis de los resultados obtenidos y reflejados en la figura 7.1, se presenta también el gráfico de residuales en la figura 7.2.



**Figura 7.2.** Gráfico de residuales

En el análisis de los residuales podemos observar las desviaciones (tres positivas y una negativa) o los errores que existen entre la línea de tendencia y los datos graficados de la tabla 7.5. Se puede notar que aunque el tercer punto tiene un error mucho mayor a los calculados para los puntos restantes, estas desviaciones son muy pequeñas (del orden de  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$ ) y esto nos da un argumento más para poder afirmar que en nuestra curva de calibración obtenemos un comportamiento lineal en el intervalo de concentraciones que nos interesan. En cuanto a la normalidad de nuestros datos podemos apreciar que efectivamente cuentan con esta característica.

Una vez establecida la ecuación de la recta por regresión lineal correspondiente al gráfico "absorbancia vs microgramos **de B**", las muestras de los pozos 2 y 3 se diluyeron para asegurar que la concentración de éstas se encontraran dentro del límite propio de la técnica. Para el Pozo 2, el pozo que contiene la mayor concentración de boro (aproximadamente 2.6 mg/L), se realizó una dilución 1:5 y para el agua perteneciente al Pozo 3 se realizó una dilución 1:2.

La ecuación (4.1) que se obtuvo de la recta fue la siguiente:

$$y = 0.3659x - 0.0055 \quad (7.1)$$

Reacomodando y definiendo a "x" y "y", la ecuación 7.1 se representa de la siguiente manera:

$$\mu g \text{ de B} = \frac{Abs + 0.0055}{0.3659} \quad (7.2)$$

Con la ecuación 7.2 se pudo determinar la cantidad de boro de las muestras conforme a la absorbancia observada. A continuación se muestra la ecuación general (7.3) considerando el volumen de la muestra y el factor de dilución ( $F_D$ ) correspondiente.

$$[B](mg/L) = \frac{(\mu g \text{ de } B \text{ determinados})(F_D)}{Vol. \text{ de muestra (mL)}} \quad (7.3)$$

De esta manera se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 7.6 para los Pozos 2 y 3, además en un apartado de la misma tabla se exhibe la concentración obtenida por ICP-OES para los mismos pozos.

**Tabla 7.6.** Cuantificación de boro para los pozos 2 y 3 obtenidos por el método de la curcumina.

<b>Muestra</b>	<b>Dilución</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>[B] (mg/L)</b>	<b>[B] (mg/L) por ICP-OES</b>
<b>Pozo 2</b>	1:5	0.1326	1.8871	2.63
<b>Pozo 3</b>	1:2	0.0790	0.4618	0.74

Si bien los resultados arrojados por ICP-OES no se pueden considerar como los valores reales, si nos dan mayor confiabilidad acerca de la concentración del agua de cada pozo y por ello los tomamos como referencia.

Los resultados obtenidos por el método espectrofotométrico están por debajo de lo esperado. La diferencia obtenida para la muestra correspondiente al Pozo 2 es aproximadamente de 0.8 mg/L con respecto al análisis por plasma. En cuanto al Pozo 3, la diferencia que existe entre el método de la curcumina y el método de espectrometría óptica por plasma, es aproximadamente de 0.3 mg/L.

Estas diferencias aunque son pequeñas en valor relativo, son considerables y es necesario tener una mayor certeza de la cantidad de boro que hay en el agua puesto que, como se mencionó anteriormente, existe una pequeña diferencia entre el boro como nutriente y como tóxico para las plantas.

La norma menciona un interferente muy importante: Los nitratos. Este tipo de compuestos en concentración mayor a 20 mg/L producen una interferencia que no se puede despreciar. El primer paso explicado en la norma establece que la muestra debe preservarse al momento de tomarla agregando ácido nítrico hasta obtener un pH menor a 2. Al bajar el pH con ácido nítrico, dañamos irreversiblemente la muestra, por lo tanto se torna no apta para el método de la curcumina.

Por otro lado, la norma también señala que para tener resultados confiables, la dureza total de la muestra debería de encontrarse por debajo de los 100 mg/L, de no ser así, se producen resultados más altos debido a la turbiedad que se provoca dada la poca solubilidad de estos iones en alcohol isopropílico y alcohol etílico. La dureza del Pozo 3 está alrededor de los 150 mg/L, por lo que indudablemente produce una interferencia considerable; el agua del Pozo 2 reporta una dureza aproximada de 50 mg/L, pero de la misma manera se sabe que guarda una concentración de STD (744 mg/L), por arriba del pozo 3 y que a diferencia de los demás pozos, el Pozo del problema además contiene partículas coloidales con una coloración amarillenta, dicha coloración es también un interferente en la medición espectrofotométrica (según lo menciona la NMX-AA-063-SCFI-2001), además de que estas partículas permanecen en el medio incluso después de la filtración con membrana de 0.45  $\mu\text{m}$ .

Por otro lado, la curcumina es muy poco soluble en agua, esta especie que está en exceso y no reacciona con el boro para formar rubrocurcumina, se encuentra en el medio acuoso, esta nueva interferencia también modifica considerablemente la absorbancia de la muestra.

Por lo referido con anterioridad, se realizaron las modificaciones al proceso de la norma que se especifican en la metodología experimental sección 6.2.1.1 del presente trabajo.

### **7.2.1.2. Curva de calibración y tratamiento de muestras con modificaciones al método**

Para construir la curva de calibración eliminando la mayoría de las interferencias del método, se utilizó la misma solución intermedia y se tomaron volúmenes entre 10 y 75  $\mu\text{L}$  para asegurar que la cantidad de boro en los estándares se encontrara dentro de los límites del procedimiento.

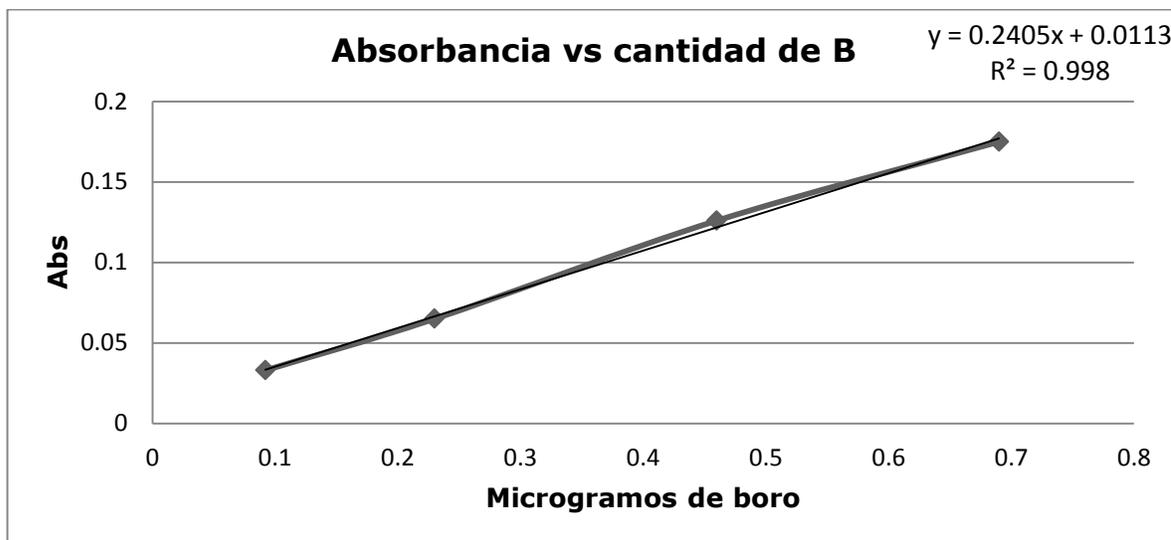
Las interferencias más importantes se eliminaron haciendo caso omiso al paso de acidular la muestra, filtrando la muestra con una membrana de 0.20  $\mu\text{m}$  y filtrando la solución final de rubrocurcumina con una membrana del mismo tamaño de poro que la anterior.

En la tabla 7.7 se presentan las absorbancias medidas de los estándares que conforman la curva de calibración suprimiendo las interferencias posibles.

**Tabla 7.7.** Absorbancia de los estándares para la curva de calibración

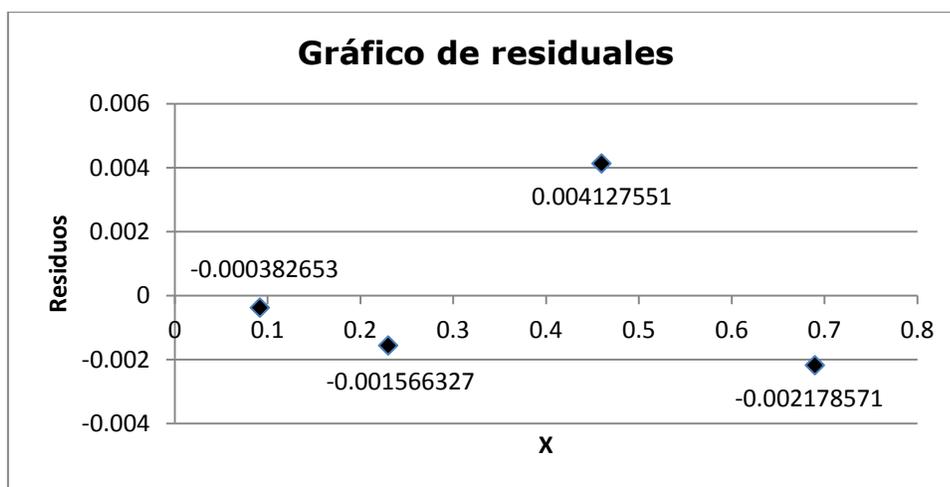
<b>Vol. de solución intermedia (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>Cantidad de boro (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Absorbancia</b>
10	0.092	0.033
25	0.230	0.065
50	0.460	0.126
75	0.690	0.175

En seguida se exhibe la curva de calibración obtenida (Figura 7.3) con los datos de la tabla 7.7.



**Figura 7.3.** Curva de calibración del boro con correcciones al procedimiento

La gráfica de los residuales que nos ayudará a complementar lo observado en la figura 7.3, se muestra en seguida (figura 7.4).



**Figura 7.4.** Gráfico de residuales con correcciones al procedimiento

Cambiando la metodología con las variaciones señaladas para eliminar las interferencias, se obtuvo una curva de calibración admisible con un coeficiente de determinación de 0.998. Al igual que la curva anterior, esto nos indica que cuando la concentración de boro en la

disolución aumenta, la absorbancia también lo hace en forma proporcional.

Para éste análisis, el gráfico de los residuales nos demuestra que también existen desviaciones entre la línea de tendencia y los resultados graficados en la figura 7.3. Las desviaciones en esta oportunidad son en su mayoría negativas (3) y se tiene sólo una positiva; y del mismo modo que el análisis de residuales anterior, los errores que se calcularon fueron del orden de  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$ . Si hacemos una comparación entre los residuales obtenidos para el método de la curcumina y los obtenidos por el método modificado, podremos contemplar que las desviaciones que se obtienen para éste último, son menores.

Conforme a lo anterior, podemos sostener que el comportamiento lineal mejora haciendo las modificaciones correspondientes al método de la curcumina.

Después de obtener la curva de calibración junto con el coeficiente de determinación, la ecuación de la recta obtenida por regresión lineal y asegurar que existe un comportamiento lineal dentro del intervalo de concentraciones que nos interesan, se sometieron las muestras al análisis espectrofotométrico; para este fin, se diluyó 4 veces la muestra del Pozo 2 y 2 veces la muestra del Pozo 3, se realizó de esta manera dado que hipotéticamente consideramos como reales las concentraciones de boro dadas por ICP-OES, si la muestra del Pozo 2 tiene 2.6 ppm y hacemos una dilución 1:4, la absorbancia quedaría alrededor de 0.15 y con un factor de dilución igual a 4. Para el caso del Pozo 3, al diluir la muestra 2 veces, nos arrojaría una absorbancia cercana a 0.09 y el factor de dilución sería de 2, estas absorbancias se encuentran dentro de los límites de lectura del método.

La ecuación de la recta (7.4) se definió como:

$$y = 0.2405x + 0.0113 \quad (7.4)$$

Reacomodando la ecuación 7.4 y definiendo a las variables "x" y "y", obtuvimos la ecuación 7.5:

$$\mu g \text{ de } B = \frac{Abs - 0.0113}{0.2405} \quad (7.5)$$

Finalmente utilizamos la ecuación 7.3 para calcular la concentración de boro en el agua de los pozos:

$$[B](mg/L) = \frac{(\mu g \text{ de } B \text{ determinados})(F_D)}{Vol. \text{ de muestra (mL)}} \quad (7.3)$$

Los resultados se presentan en la tabla 7.8.

**Tabla 7.8.** Cuantificación de boro para los pozos 2 y 3.

<b>Muestra</b>	<b>Dilución</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>[B] (mg/L)</b>	<b>[B] (mg/L) por ICP-OES</b>
<b>Pozo 2</b>	1:4	0.1590	2.4565	2.63
<b>Pozo 3</b>	1:2	0.0960	0.7043	0.74

### 7.2.1.3. Comparación de resultados

Para una mejor visualización, en la tabla 7.9 se vaciaron los resultados provenientes de 3 tipos de análisis: El método de la curcumina conforme a la norma, el método de la curcumina eliminando interferencias posibles y la Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado.

**Tabla 7.9.** Comparación de resultados del método de la curcumina, método de la curcumina modificado e ICP-OES

<b>Muestra</b>	<b>Método Curcumina (mg/L)</b>	<b>Método Curcumina modificado (mg/L)</b>	<b>ICP-OES (mg/L)</b>
<b>Pozo 2</b>	1.88	2.45	2.63
<b>Pozo 3</b>	0.46	0.70	0.74

La técnica de ICP-OES nos sirvió como valor de referencia para comparar los resultados de los análisis hechos con curcumina. Podemos observar que es indiscutible la mejora de los resultados cuando se han eliminado las interferencias: Nitratos, turbiedad y color causados por coloides y curcumina no disuelta.

Al eliminar las interferencias para el Pozo 2, que es el que contiene la mayor concentración de boro, la cantidad de boro cuantificada pasa de 1.88 mg/L a 2.45 mg/L, es decir, comparado con el análisis por plasma, el porcentaje de error se reduce de 28.51 a 6.84 %. En el caso del Pozo 3, la concentración de boro medida sin eliminar interferencias es de 0.46 mg/L, mientras que cuando se han suprimido las interferencias el valor arrojado es de 0.70 mg/L, equiparando estos resultados con ICP-OES, el porcentaje de error del primero es de 37.83 %, y para el método mejorado es de 5.40 %.

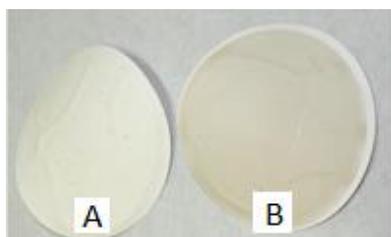
En el método sin modificar, es claro que para el Pozo 3 el porcentaje de error sea mayor que el calculado para el Pozo 2, esto se debe a que la concentración de boro en la muestra del Pozo 3 es relativamente baja, por lo que alguna diferencia minúscula del valor obtenido comparado con el valor real puede causar un porcentaje de error considerable.

Es interesante ver como los porcentajes de error para cada metodología empleada son similares entre sí (28.51 y 37.83 % para el

método sin eliminar interferentes y 6.84 y 5.40 % en el caso de eliminar interferencias), por ello hacemos hincapié en que efectivamente se necesita tratar a la muestra y a los estándares de una manera distinta y más cuidadosa de lo que nos dicta el procedimiento fijado en la NOM-AA-063-SCFI-2001.

Como resultado de estas modificaciones cabe remarcar lo siguiente:

Es necesaria la filtración de las muestras con una membrana de **0.20  $\mu\text{m}$  en vez de una de 0.45  $\mu\text{m}$ . Las partículas coloidales presentes** en el agua tienen un diámetro tan pequeño que pueden atravesar la membrana que tiene un mayor tamaño de poro, en cambio con la **membrana de 0.20  $\mu\text{m}$  se puede apreciar una mejor retención de partículas** (figura 7.5).



**Figura 7.5.** Membranas correspondientes a la filtración del agua del Pozo 2. A) Membrana de 0.45  $\mu\text{m}$ . B) membrana de 0.20  $\mu\text{m}$ .

Además de la primera filtración, es necesario hacer una segunda con una membrana de 0.20  $\mu\text{m}$  justo antes de leer la absorbancia en el espectrofotómetro.

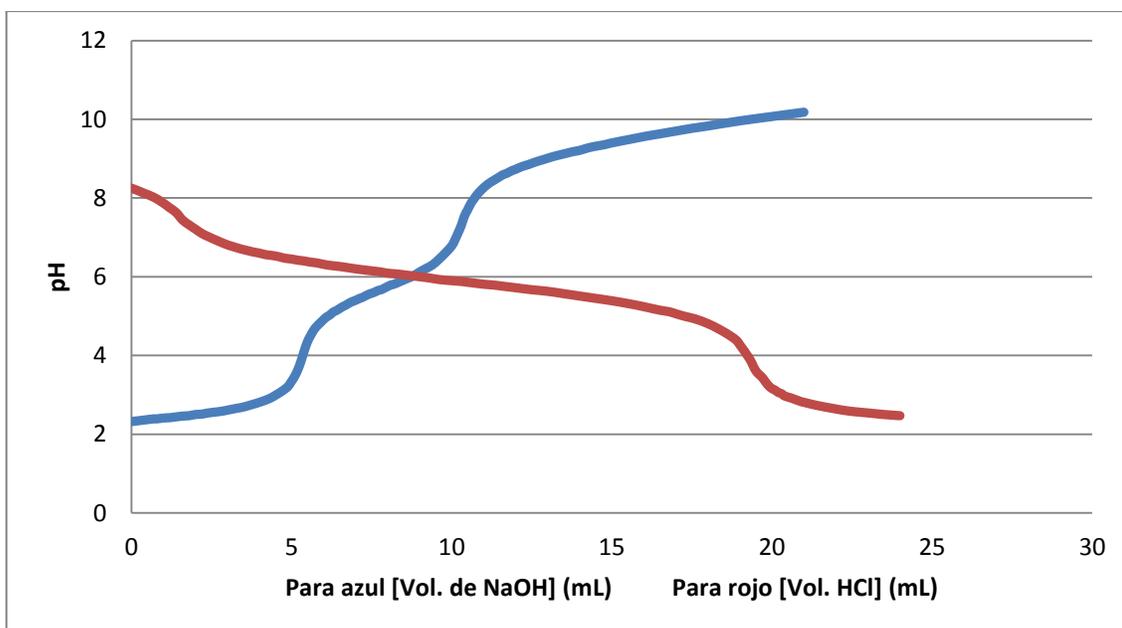
El trazo del espectro de la rosocianina para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia da un valor de 556 nm, por lo tanto se modificó la lectura en el espectrofotómetro ajustando a esta nueva longitud de onda.

### 7.2.2. Método del manitol

El método espectrofotométrico resultó eficaz cuando se decidió hacer modificaciones en su procedimiento, pero el tiempo necesario para analizar una muestra es elevado, y sobre todo, las variables externas e internas del proceso deben de ser exhaustivamente controladas. Igualmente los reactivos utilizados son menos amigables para el ambiente y es un método de análisis más costoso.

Dado lo anterior se optó por abordar el método potenciométrico, mejor conocido como el método del manitol.

Dado que se trata de un método potenciométrico con una titulación ácido-base, las muestras se acidularon y se sometieron a calentamiento y agitación constante, con el fin de eliminar los carbonatos existentes en el agua de los Pozos. En la figura 7.6 se observa las curvas de titulación del agua del Pozo 2, a partir del pH original de la muestra hacia pH ácido y posteriormente de regreso, a partir del pH registrado al final de la titulación ácida.



**Figura 7.6.** Titulación ácido-base del agua del pozo 2.

La curva en rojo corresponde a la titulación del agua del Pozo 2 con ácido clorhídrico, en la cual se observan 2 disminuciones bruscas de pH, que corresponden a la titulación, primero del carbonato y después del bicarbonato presentes en la muestra y la curva en azul corresponde a la titulación con hidróxido de sodio de la disolución obtenida en la curva en rojo. En la curva en azul se muestran 2 saltos en el pH, el primero corresponde al exceso de ácido clorhídrico agregado y el segundo corresponde a la cantidad de ácido carbónico presente en la muestra. Cabe señalar que la señal del ácido carbónico interfiere en la señal del ácido bórico y por lo tanto en la determinación de este último.

Debido a lo anterior, antes de someter las muestras al análisis, es necesario llevar la muestra a un pH menor a 5 y eliminar el CO<sub>2</sub> disuelto en el agua, haciendo esto, la interferencia por ácido carbónico es eliminada y los resultados de la titulación se vuelven confiables.

#### **7.2.2.1. Tratamiento de muestras y titulación ácido-base conforme a la norma**

En la tabla 7.10 se presentan los tipos de muestras, los valores de pH antes y después de agregar manitol ( $p[\text{Man}]=0.95$ ), el volumen de hidróxido de sodio gastado para titular las muestras, la concentración de boro calculada con el método y la comparación con el valor obtenido por ICP-OES.

**Tabla 7.10.** Cuantificación de boro para los pozos 2 y 3 por el método potenciométrico.

Muestra	pH ajustado	pH después de manitol	Volumen NaOH gastado (mL)	[B] (mg/L)	[B] ICP-OES (mg/L)
<b>250 mL de muestra y 5 g de Manitol</b>					
<b>Blanco</b>	7.01	6.65	0.25	_____	_____
<b>Pozo 2</b>	7.07	3.88	6.40	2.84	2.63
<b>Pozo 3</b>	7.01	4.32	2.65	1.11	0.74

*Nota: [NaOH]= 0.0107 M*

Era de esperarse que al agregar manitol al sistema, el pH de la muestra del Pozo 2 disminuyera más que el pH de la muestra del Pozo 3, esto se explica por efecto de la formación del complejo ácido entre el borato y el polialcohol; mientras mayor es la concentración de boro en el agua, el pH disminuye en mayor proporción y por ende, el volumen utilizado de la solución de hidróxido de sodio para regresar al pH de inicio mayor (6.40 mL para el Pozo 2 y 2.65 mL para el Pozo 3).

La concentración de boro en las muestras se obtuvo mediante el siguiente modelo matemático (7.7):

$$\frac{mg}{L} \text{ de boro} = \frac{(A - B)(0.0107)(10820)}{250} \quad (7.7)$$

En donde:

A= Volumen de la solución de NaOH utilizado en la titulación de la muestra, en mL.

B= Volumen de la solución de NaOH utilizado en la titulación del blanco, en mL.

10820= Masa equivalente del boro multiplicado por 1000.

En la ecuación 7.8 se muestra el cálculo realizado para determinar la cantidad de boro del Pozo 2:

$$\frac{mg}{L} \text{ de boro} = \frac{(6.40 - 0.25)(0.0107)(10820)}{250} = 2.84 \quad (7.8)$$

Sustituyendo el volumen de NaOH gastado para la titulación del Pozo 3 en la ecuación 4.7, se obtuvo (7.9):

$$\frac{mg}{L} \text{ de boro} = \frac{(2.65 - 0.25)(0.0107)(10820)}{250} = 1.11 \quad (7.9)$$

Aunque los resultados que se obtuvieron se pueden considerar buenos, existe aún una diferencia que no se puede despreciar con respecto a los resultados de los dos métodos antes trabajados. Esto nos lleva a profundizar en este procedimiento cuidando los volúmenes de las muestras y de los testigos, así como sus características.

#### **7.2.2.2. Tratamiento de muestras y titulación ácido-base con modificaciones al método**

En la tabla 7.11 se recopilan 4 tipos de muestras analizadas: Un blanco de agua destilada que nos auxilia como testigo, un blanco con dureza (similar a la de los pozos en estudio) y las muestras procedentes de los Pozos 2 y 3.

El polialcohol que se utilizó esta vez no fue manitol, sino sorbitol. Se reporta al sorbitol como un compuesto que tiende a formar ésteres más estables con el boro, incluso superando la efectividad del manitol (Wang, 2008). El p[Sorb] se mantuvo idéntico que el p[Man]=0.95, con esta concentración aseguramos una excelente cuantitatividad sin gastar excesivamente el reactivo.

Como se puede apreciar en los resultados de la tabla, el volumen de hidróxido de sodio (0.0222 M) gastado para titular el blanco con dureza, es 5 veces mayor que el volumen que se necesita para regresar el pH del blanco sin dureza.

La dureza del blanco correspondiente a las muestras de los pozos se logró agregando  $\text{CaCO}_3$  anhidro. Si bien la dureza del agua del Pozo 3 (150 mg/L) es 3 veces mayor a la del Pozo 2 (50 mg/L), en la titulación de un testigo con 150 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  y la de un testigo con 50 mg/L del mismo compuesto, se gasta prácticamente el mismo volumen de NaOH para ambos problemas, es por ello que se utilizó un solo blanco de 150 mg/L en equivalentes de carbonato de calcio para ambos pozos.

Para medir el volumen de sosa agregado se utilizó la bureta de alta precisión de 5 mL graduada cada 0.02 mL. Aunque el volumen necesario para la titulación del testigo con dureza es muy pequeño, podemos señalar dos importantes suposiciones:

1. La dureza del agua puede intervenir en la titulación del NaOH y el manitol.

2. El carbonato agregado a la muestra interviene en la titulación ácido-base a pesar de haber disminuido el pH y exponer a calentamiento; es decir, parte del  $\text{CO}_2$  no se puede eliminar en su totalidad de la muestra, aun calentando y agitando con mayor intensidad.

Con fundamento en lo anterior, y sabiendo que la masa atómica del boro es de 10.811 g/mol, podemos reescribir el modelo matemático para calcular la concentración de boro:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de boro} = \frac{(A - 0.10)(0.0222)(10811)}{50} \quad (7.10)$$

En donde A representa el volumen de la solución alcalina necesario en la titulación de la muestra (en mL), y el factor 10811 es la masa atómica del boro multiplicado por 1000.

Sustituyendo los resultados arrojados por el método modificado en el modelo anterior, obtenemos lo siguiente:

Para el Pozo 2:

$$\frac{mg}{L} \text{ de boro} = \frac{(0.63 - 0.10)(0.0222)(10811)}{50} = 2.54 \quad (7.11)$$

Para el Pozo 3:

$$\frac{mg}{L} \text{ de boro} = \frac{(0.26 - 0.10)(0.0222)(10811)}{50} = 0.76 \quad (7.12)$$

Los valores de la concentración de boro en las muestras, se pueden apreciar en la tabla que está a continuación:

**Tabla 7.11.** Resultados de boro por el método del manitol modificado

Muestra	pH ajustado	pH después de sorbitol	Volumen NaOH gastado (mL)	[B] (mg/L)	[B] ICP-OES (mg/L)
<b>50 mL de muestra y 1 g de Sorbitol</b>					
<b>Blanco S/D</b>	7.84	7.41	0.02	---	---
<b>Blanco C/D</b>	7.84	6.40	0.10	---	---
<b>Pozo 2</b>	7.81	6.37	0.63	2.54	2.63
<b>Pozo 3</b>	7.87	7.05	0.26	0.76	0.74

*Nota: [NaOH]=0.0222 M*

Sin objeción se puede asegurar que con las modificaciones que se llevaron a cabo y las pruebas pertinentes, se llegó a un resultado cercano al que se obtuvo por el método de ICP-OES.

Se siguió trabajando con 50 mL de muestra, 1 g de Sorbitol ( $p[\text{Sorb}]=0.95$ ) y el pH ajustado cercano a 7.8, la variable que se modificó fue el tiempo de agitación y el calentamiento, esta vez se hizo durante una hora, con una mayor intensidad.

La tabla 7.12 contiene los resultados correspondientes a la concentración del Pozo 2, mientras que en la tabla siguiente (7.13) están los resultados del Pozo 3. Al igual que en los experimentos anteriores, cada una de las muestras se trabajó por triplicado, teniendo las variables lo más controladas posible, la concentración de la solución de NaOH más favorable para la titulación y el pH ajustado con la mayor precisión posible.

Es importante mencionar que el hidróxido de sodio con el que se elaboraron las repeticiones se preparó y se valoró justo antes y después de haber llevado a cabo el procedimiento, dando una concentración igual a 0.01884 mol/L en ambos casos.

**Tabla 7.12.** Resultados del Pozo 2 con el método afinado por triplicado.

Muestra	Volumen inicial (mL)	pH ajustado	pH después de sorbitol	Volumen NaOH gastado (mL)	[B] (mg/L)
<b>Blanco</b>	50	7.77	7.58	0.08	_____
<b>Pozo 2-1</b>	50	7.79	4.92	0.68	2.44
<b>Pozo 2-2</b>	50	7.77	4.70	0.68	2.44
<b>Pozo 2-3</b>	50	7.78	4.46	0.68	2.44

*Nota: [NaOH]= 0.01884 M*

**Tabla 7.13.** Resultados del Pozo 3 con el método afinado por triplicado.

<b>Muestra</b>	<b>Volumen inicial (mL)</b>	<b>pH ajustado</b>	<b>pH después de sorbitol</b>	<b>Volumen NaOH gastado (mL)</b>	<b>[B] (mg/L)</b>
<b>Blanco</b>	50	7.79	7.58	0.08	_____
<b>Pozo 3-1</b>	50	7.80	7.13	0.26	0.73
<b>Pozo 3-2</b>	50	7.78	7.17	0.26	0.73
<b>Pozo 3-3</b>	50	7.79	7.09	0.27	0.77

*Nota: [NaOH]= 0.01884 M*

Cabe recalcar que el método potenciométrico con las variaciones adecuadas y bien controladas es muy preciso. Los resultados de las 3 muestras que se analizaron para el Pozo 2 son iguales: 2.44 mg de B/L. En lo que respecta al Pozo 3, se puede decir que los volúmenes utilizados para la titulación de las 3 muestras son prácticamente iguales, dando como concentración media 0.74 mg de B/L. Estos resultados eran de esperarse puesto que las 3 muestras de cada pozo se trabajaron bajo las mismas condiciones, tratando de cuidar cada aspecto de la metodología empleada; pero además, ahora el método nos brinda mayor confianza que la que se tenía al inicio (procedimiento conforme a la norma).

### **7.2.2.3. Comparación de resultados globales**

Finalmente se hace una comparación de resultados en la tabla 7.14, exponiendo lo logrado con el método espectrofotométrico, sin modificar y modificado, el método potenciométrico sin modificar, modificado y afinado y en la última columna, los resultados obtenidos por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado.

**Tabla 7.14.** Comparación de resultados de los métodos utilizados y sus modificaciones.

Muestra	Espectrofotométrico		Potenciométrico			ICP-OES
	S/Modificar	Modificado	S/Modificar	Modificado	Afinado	
	<b>[B] (mg/mL)</b>					
<b>Pozo 2</b>	1.82	2.45	2.84	2.54	2.44	2.63
<b>Pozo 3</b>	0.44	0.70	1.11	0.76	0.74	0.74

El porcentaje de error que mantienen los últimos resultados del análisis potenciométrico (afinado) con respecto al análisis por plasma es de 7.22 % para el Pozo 2 y 0 % para el Pozo 3. Ahora bien, el porcentaje de error que hay entre el método de la curcumina y el método del manitol es de 0.4 % y 5.7 % para las muestras de los Pozos 2 y 3, respectivamente.

Considerando esto último, se consideró como la concentración real de boro a aquellas que mantienen un porcentaje de error nulo o casi nulo entre sí; es decir, se considera para el Pozo 2 una concentración de boro "real" de 2.44 mg/L (determinada en el método optimizado de la curcumina y el método ajustado del manitol) y para el Pozo 3 una concentración "real" de 0.74 mg de B/L (calculada por el método potenciométrico ajustado y por ICP-OES).

Por todo lo anterior, se adoptó como método de análisis el método potenciométrico con sorbitol dado que es accesible para cuantificar boro en una cantidad extensa de muestras, en poco tiempo, de modo económico y se obtienen resultados confiables y precisos.

### **7.3. ELIMINACIÓN DE BORO PRESENTE EN EL AGUA DE LOS POZOS**

Con el fin de abordar el objetivo principal de la investigación: Reducir el boro del agua de los pozos (especialmente del Pozo 2), se procedió a estudiar la eliminación del boro con materiales no convencionales, los cuales son económicos y algunos de ellos representan contaminación y toxicidad para las empresas que los desechan.

#### **7.3.1. Pruebas preliminares de remoción de boro con residuos mineros y ladrillo rojo**

Se realizaron pruebas de retención de boro con diversos materiales utilizando las muestras de agua de los Pozos 2 y 3. En estos experimentos se probaron los 5 materiales referidos en la metodología experimental e identificados como Terrero, Jalisco, Escoria metalúrgica, Fe-Oxihidróxido y ladrillo rojo.

Las condiciones de las pruebas fueron las siguientes:

- Relación sólido: líquido = 1:20
- Tiempo de agitación = 1 hora.

Los resultados se presentan en la Tabla 7.15.

**Tabla 7.15.** Pruebas de retención de boro disuelto en diferentes materiales.

Clave	Tiempo de agitación (h)	pH inicial	pH final	B inicial (mg/L)	B final (mg/L)	% B eliminado
<b>Agua del Pozo 2</b>						
<b>Terrero</b>	1	7.9	8.6	2.44	2.40	1.63
<b>Jalisco</b>	1	7.9	8.3	2.44	2.44	0
<b>Escoria</b>	1	7.9	12.2	2.44	1.63	33.19
<b>Fe-Oxihidróxido</b>	1	7.9	7.8	2.44	2.29	6.14
<b>Ladrillo</b>	1	7.9	8.1	2.44	2.41	1.22
<b>Agua del Pozo 3</b>						
<b>Terrero</b>	1	7.5	7.9	0.74	0.76	0
<b>Jalisco</b>	1	7.5	7.7	0.74	0.76	0
<b>Escoria</b>	1	7.5	12.2	0.74	0.48	35.10
<b>Fe-Oxihidróxido</b>	1	7.5	7.6	0.74	0.72	2.70
<b>Ladrillo</b>	1	7.5	7.0	0.74	0.74	0

Los resultados presentados en la Tabla 7.15 indican poca eficiencia de retención del boro disuelto con los cinco materiales utilizados en las pruebas.

Sin embargo, con la escoria se observó una eficiencia del orden del 33 % para el Pozo 2 y 35 % para el Pozo 3.

Es importante señalar que uno de los principales compuestos de la escoria utilizada es el hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ) (Hurlbut, 1985), y que el pH de la prueba fue de 12.2; lo que parece indicar la afinidad química entre el hidróxido de magnesio y el boro y que su retención

depende del pH. A partir de esto, se deduce que el sistema de magnesio está amortiguando el pH alcalino y esto favorece la absorción del borato.

En los Fe-oxihidróxidos (compuesto  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), la eficiencia de la retención de boro fue de 2.7 % (Pozo 3) y 6.1 % (Pozo 2). En el caso de los terreros, Jalisco y el ladrillo rojo, donde el principal compuesto es el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), la eficiencia fue de 1.6, 0 y 1.2 %, respectivamente en las pruebas para el Pozo 2 y del 0 % para los tres materiales en el caso del agua del Pozo 3.

Estos resultados nos indican que no hay una afinidad química entre los Fe-oxihidróxidos, el carbonato de calcio y el boro; y que a pH entre 7.0 y 8.3 no se lleva a cabo la remoción del boro disuelto en el agua.

La química del boro indica que éste se encuentra en forma de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) a estos valores de pH, por lo tanto es una molécula eléctricamente neutra en un amplio intervalo de valores de pH (pH = 0 – 9.2); por lo que no es fácil removerlo del agua ya que no es posible atraerlo hacia los sólidos cargados eléctricamente (Kabay, 2007).

De acuerdo con el pKa reportado para el ácido bórico/borato (pKa = 9.2) se infiere que para obtener al menos un 50 % de boro en forma de boratos, se deben tener condiciones básicas, es decir, valores de pH por arriba de 9.2; lo que explica la relativa buena eficiencia de la escoria (a pH = 12.2) en la retención del boro en comparación con los otros materiales donde el pH final de las pruebas varió entre 7.6 y 8.8.

Bajo condiciones reductoras y oxidantes en el intervalo de pH entre 0 y 9.2, el boro se encuentra como una molécula eléctricamente neutra y no puede ser retenido por adsorción por superficies sólidas con cargas eléctricas. Sin embargo, cuando se alcanzan valores de pH

mayores a 9.2, el ácido bórico se disocia y adquiere cargas negativas que pueden ser retenidas por sólidos con cargas positivas (Kabay, 2011).

### 7.3.1.1. Influencia del pH sobre la remoción de boro

Con los resultados obtenidos, se puede pensar que la fijación del boro se puede incrementar si se aumenta el pH de los experimentos (pH ~ 11), para evaluar la efectividad del adsorbente teniendo la mayor cantidad de boro en forma de boratos.

En la tabla 7.16 se muestran las condiciones en las cuales se trabajó el agua del Pozo 2 y los resultados arrojados para el mismo. Cabe señalar que en estas pruebas ya no se trabajó con la escoria, ya que ésta nos había dado desde el inicio un pH más básico.

**Tabla 7.16.** Pruebas de retención de boro disuelto en diferentes materiales a pH ~ 11.

Clave	Tiempo de agitación (h)	pH inicial	pH final	B inicial (mg/L)	B final (mg/L)	% B eliminado
<b>Agua del Pozo 2</b>						
<b>Terrero</b>	1	7.9	10.76	2.44	1.87	23.36
<b>Jalisco</b>	1	7.9	11.06	2.44	2.22	9.01
<b>Fe-Oxihidróxido</b>	1	7.9	10.72	2.44	1.89	22.54
<b>Ladrillo</b>	1	7.9	11.27	2.44	1.84	24.59

Para llegar al pH deseado se agregó cal viva a las muestras hasta lograr el objetivo. Es evidente la mejora que mantiene el material de adsorción al aumentar el pH del sistema, aunque no se puede hacer a

un lado la posibilidad de que dicho efecto pueda deberse a que la cal agregada al sistema adsorbe al boro por sí misma.

Para poder visualizar mejor los resultados de la adsorción de los materiales a diferentes valores de pH, en la tabla 7.17 se hace una comparación de los resultados obtenidos.

**Tabla 7.17.** Comparación de resultados de remoción del boro del Pozo 2 en función del pH.

Clave	B inicial (mg/L)	pH sin modificar			pH modificado		
		pH	B final (mg/L)	% B eliminado	pH	B final (mg/L)	% B eliminado
<b>Terrero</b>	2.44	8.6	2.40	1.63	10.7	1.87	23.36
<b>Jalisco</b>	2.44	8.3	2.44	0	11.0	2.22	9.01
<b>Fe-Oxihidróxido</b>	2.44	7.8	2.29	6.14	10.7	1.89	22.54
<b>Ladrillo</b>	2.44	8.1	2.41	1.22	11.2	1.84	24.59

Aunque se consiguió retener más boro a pH más alcalino con los materiales no convencionales, no fue suficiente para mejorar la calidad del agua; por ejemplo, para el caso del Terrero tenemos que a pH 8.6 la adsorción es casi nula pero a pH 10.7 se elimina el 23.36 % y el agua queda con una concentración de 1.87 ppm, algo similar sucede con los 3 materiales siguientes (Jalisco, oxihidróxido y ladrillo). Si bien se puede mejorar la adsorción del material a pH aproximado de 11, los materiales con los que se trabajó no resultaron eficientes para reducir el boro en el agua del Pozo problema, dado que se necesita tener una concentración final aproximada a 1 mg de B/L, para de esta forma asegurar que el agua tratada sea apta para utilizarse en los cultivos.

### 7.3.2. Pruebas preliminares de eliminación de boro con compuestos de calcio y de magnesio

En vista de que los diferentes materiales provenientes de residuos metalúrgicos no presentan una capacidad de adsorción adecuada, se optó por trabajar con compuestos de calcio y de magnesio grado industrial. Los reactivos utilizados representan un costo económico pero se siguen considerando como materiales de adsorción no convencionales.

Sabiendo que la adsorción del elemento en cuestión depende del pH del sistema, se probó la eficiencia de los materiales a 3 diferentes valores de pH: 9.5, 10 y 10.5 (Nótese que los 3 valores se encuentran por arriba del pka del ácido bórico).

A continuación se muestra una tabla (7.18) que contiene las condiciones de trabajo, así como los resultados que se obtuvieron de cada experimento.

Cabe señalar que a partir de este punto, se trabajó únicamente con el agua del Pozo 2 (2.44 ppm), por ser el agua con alto contenido de boro.

**Tabla 7.18.** Adsorción a pH 9.5, 10 y 10. 5 con materiales de grado industrial.

Material	pH inicial	pH fijado	pH después de filtrar	[B] inicial (mg/L)	[B] final (mg/L)	% B Retenido
<b>3 g de material en 70 mL de agua. 50 minutos de agitación</b>						
<b>Carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>)</b>	7.9	9.55	9.24	2.44	1.73	29.09
	7.9	10.01	9.60	2.44	1.73	29.09
	7.9	10.53	9.87	2.44	1.62	33.60
<b>Carbonato de magnesio (MgCO<sub>3</sub>)</b>	7.9	9.51	9.30	2.44	1.68	31.14
	7.9	10.01	9.72	2.44	1.41	42.21
	7.9	10.51	10.10	2.44	1.24	49.18

<b>Cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>)</b>	7.9	9.50	8.65	2.44	0.00	100
	7.9	10.01	9.35	2.44	0.05	97.95
	7.9	10.49	9.62	2.44	0.00	100
<b>Cal viva</b>	7.9	11.61	8.63	2.44	0.70	71.31

Como podemos observar, se tienen ciertos materiales que presentan porcentajes de retención de boro muy elevados. Estos resultados abren un panorama interesante para la remoción de boro con reactivos de calcio y magnesio.

En el caso del carbonato de calcio, el porcentaje de boro retenido es similar al que se retiene utilizando los residuos mineros; es decir, aun con las variaciones de pH a las que se sometió, su efectividad no es suficiente para considerarlo un buen adsorbente. A pH 10.5 mejora un poco su comportamiento comparándolo con las muestras que están a pH 9.5 y 10, sin embargo, no se alcanza la concentración de boro que se necesita para los cultivos.

El carbonato de magnesio se puede considerar como un adsorbente regular cuando se trabaja a pH 10.5. La cantidad de boro en la muestra se reduce casi al 50 %, dejando la nueva concentración en 1.24 mg de B/L. Esta concentración, aunque es baja comparándola con la concentración original, no se puede considerar como aceptable para los fines a los que se quiere destinar el agua del Pozo 2. La adsorción que se logra a pH 9.5 y 10 no es muy conveniente, si bien se puede apreciar una mejora con respecto a los residuos mineros, el ladrillo y el carbonato de calcio; no es suficiente para considerarlo como adsorbente regular a los valores de pH en los que se realizaron las pruebas.

Hasta el momento no hay reportes que indiquen la adsorción de contaminantes con cloruro de magnesio, ni mucho menos la adsorción

de boro con este reactivo, sin embargo, es un reactivo presuntamente eficiente al 100 % para eliminar el boro del agua. Para los valores de pH de 9.5 y 10.5, se tiene un porcentaje de boro retenido igual a 100 %, para un pH de 10 la retención es de 97.9 %. La variación de pH que se hace es poco útil en este caso puesto que se podría trabajar a pH= 9.5, obteniendo resultados sobresalientes y gastando menor cantidad de reactivos para aumentar el pH. Cabe señalar que en realidad al agregar el cloruro de magnesio y al aumentar el pH se forma el hidróxido de magnesio, que es quien realmente está fijando al boro.

La cal viva, que consta de todas las formas físicas en las que puede aparecer el óxido de calcio, se probó puesto que al añadir agua a la cal viva se obtiene hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), el cual se considera como un adsorbente no convencional de muy buen desempeño (Miller, 2010). Al agregar los 3.5 g de cal a la solución, el pH ascendió hasta 11.61, por ende se trabajó sólo a este valor de pH. Los resultados obtenidos son muy favorables, el porcentaje de retención de boro fue de 71.31 %, dejando la concentración de boro en el agua en 0.7 mg/L.

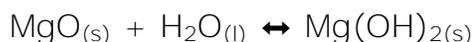
Con todos estos resultados se puede afirmar que el cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ) es el adsorbente más efectivo para la eliminación total de boro presente en el agua. Sin embargo, para formar el hidróxido de magnesio a partir del cloruro es necesario agregar una gran cantidad de sosa, por lo que, para los fines a los cuales está destinada la presente investigación, el cloruro de magnesio no es apto para adsorber al boro del agua del Pozo 2.

Por lo anterior se consideró a la cal viva y a los reactivos que contienen magnesio como opciones viables para resolver el problema del Pozo 2, y se continuaron las pruebas de adsorción con reactivos de magnesio.

Para generar hidróxido de magnesio, se hizo reaccionar cloruro de magnesio con hidróxido de sodio de acuerdo con la siguiente ecuación:



Este reactivo se utilizó recién sintetizado, también se usaron hidróxido de magnesio y óxido de magnesio grado industrial, es sabido que este último al entrar en contacto con agua forma hidróxido de magnesio.



En la siguiente tabla se presentan los resultados que se obtuvieron con los 3 reactivos de magnesio que se mencionan y su porcentaje de retención.

**Tabla 7.19.** Remoción de boro a pH 9.5, 10 y 10.5 con reactivos conteniendo magnesio

Material	Cantidad (g)	pH inicial	pH fijado	pH después de filtrar	[B] inicial (mg/L)	[B] final (mg/L)	% B Retenido
<b>70 mL de agua. 50 minutos de agitación</b>							
<b>Hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>) Producido</b>	2.0	7.9	9.69	9.61	2.44	0.32	86.88
	2.0	7.9	10.02	9.82	2.44	0.37	84.83
	2.0	7.9	10.50	10.48	2.44	0.54	77.86
<b>Hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>) Reactivo</b>	3.5	7.9	9.53	9.38	2.44	0.97	60.24
	3.5	7.9	10.00	9.86	2.44	0.86	64.75
	3.5	7.9	10.50	11.13	2.44	1.30	46.72
<b>Óxido de magnesio (MgO)</b>	3.5	7.9	9.80	9.60	2.44	0.65	73.36
	3.5	7.9	10.04	9.84	2.44	0.62	74.59
	3.5	7.9	10.50	10.20	2.44	0.46	81.14

La efectividad de la adsorción que se contempló para los 3 tipos de compuestos de magnesio es similar entre sí, manteniéndose la mayoría entre 60 y 80 %.

Por razón de disponibilidad de hidróxido de magnesio producido en el laboratorio, se trabajó con solo 2 g del reactivo para cada prueba, guardando una relación sólido:líquido 1:35. Aun teniendo este inconveniente, el hidróxido de magnesio producido mantuvo un comportamiento excelente y retuvo el 86.88 % de boro a pH= 9.69, el cual se ajusta agregando únicamente el reactivo a la solución con boro. De haber agregado en mayor proporción el  $Mg(OH)_2$  producido, posiblemente la cantidad de boro en el agua se hubiera reducido aún más.

El óxido de magnesio y el hidróxido de magnesio producidos demostraron mayor efectividad que el  $Mg(OH)_2$  grado industrial. Aunque se puede decir que los 3 funcionan a la perfección para retener la cantidad de boro adecuada.

De los 3 compuestos estudiados, el óxido de magnesio fue el más convincente, si bien la proporción de eliminación de boro es menor que cuando se utiliza el hidróxido de magnesio producido, permite que la concentración de boro en el agua sea ideal para los cultivos, pues se reduce la concentración de 2.44 a 0.65 a pH 9.8, a 0.62 a pH 10.04 y a 0.46 mg de B/L a pH 10.5. Igualmente es más económico y práctico de utilizar.

La proporción sólido-líquido del sistema de adsorción estudiada con óxido de magnesio es 1:20.

### 7.3.3. Comparación de resultados obtenidos por los adsorbentes no convencionales

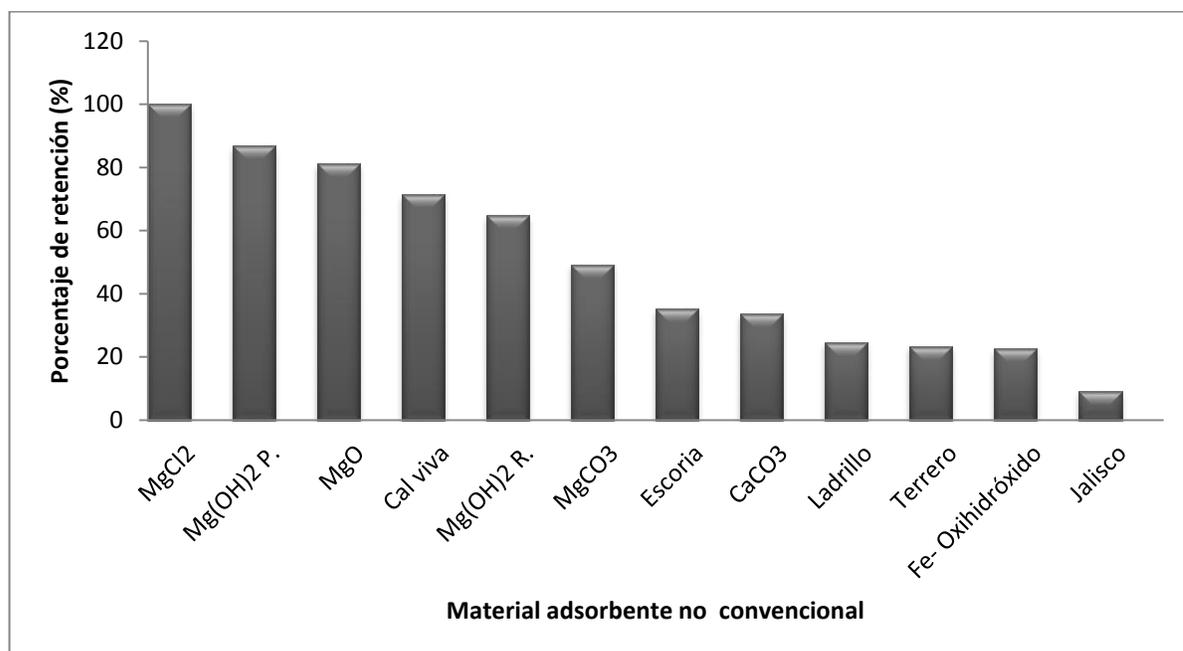
Una vez recabada la información de todas las pruebas, se hizo una comparación de su efectividad en cuanto a la reducción de boro, los datos se presentan en la tabla 7.20.

En la tabla 7.20 se presenta la cantidad de material adsorbente utilizado, el pH del agua del Pozo 2, el pH al cual se ajustó la solución, la concentración de boro original, el porcentaje de boro que se eliminó del agua y la concentración de boro después de haber aplicado el tratamiento.

**Tabla 7.20.** Comparación de adsorción con los materiales no convencionales ensayados.

<b>Material</b>	<b>Cantidad (g)</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH fijado</b>	<b>[B] inicial (ppm)</b>	<b>B % Retenido</b>	<b>[B] final (ppm)</b>
<b>Terrero</b>	3.5	7.9	10.70	2.44	23.36	1.87
<b>Jalisco</b>	3.5	7.9	11.00	2.44	9.01	2.22
<b>Escoria</b>	3.5	7.9	12.20	2.44	35.10	1.63
<b>Fe-Oxihidróxido</b>	3.5	7.9	10.70	2.44	22.54	1.89
<b>Ladrillo</b>	3.5	7.9	11.20	2.44	24.59	1.84
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	3.5	7.9	10.53	2.44	33.60	1.62
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	3.5	7.9	10.51	2.44	49.18	1.24
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	2.0	7.9	9.62	2.44	100	0.00
<b>Cal viva</b>	3.5	7.9	11.61	2.44	71.31	0.70
<b>Mg(OH)<sub>2</sub> P.</b>	3.5	7.9	9.69	2.44	86.88	0.32
<b>Mg(OH)<sub>2</sub> R.</b>	3.5	7.9	10.00	2.44	64.75	0.86
<b>MgO</b>	3.5	7.9	10.50	2.44	81.14	0.46

Para una mejor visualización y comparación entre los adsorbentes que se analizaron durante la investigación, se acomodaron los materiales en un gráfico presentado en la figura 7.7, presentando los materiales en función de su capacidad de remoción del boro (de mayor a menor).



**Figura 7.7.** Porcentaje de remoción de boro con los materiales no convencionales utilizados.

Como se mencionó anteriormente, el cloruro de magnesio es el compuesto con mayor capacidad para eliminar el boro del agua, pero el agua resultante no es útil para cultivos. En segundo lugar se encuentra el hidróxido de magnesio preparado en el laboratorio con MgCl<sub>2</sub> y NaOH, su síntesis requiere cantidades considerables de los reactivos mencionados y el tiempo para llevar a cabo la reacción y el secado del material es también un inconveniente, por ende el costo del procedimiento se eleva. En tercer y cuarto lugar está el óxido de magnesio y la cal viva, respectivamente; los adsorbentes mencionados mantienen la concentración de boro en agua entre 0.46 y 0.7 ppm; por lo tanto el agua tratada con éstos es idónea para el fin establecido para

el agua del Pozo 2. Además, la cal y el óxido de magnesio son materiales de fácil acceso y relativamente económicos.

#### **7.4. CICLOS DE ADSORCIÓN DE BORO CON ÓXIDO DE MAGNESIO Y CAL VIVA**

Con el propósito de disminuir los gastos por uso de materiales y a su vez reducir la cantidad de residuos generados, se realizó un estudio de reuso de los materiales más adecuados para la reducción de boro y establecer los ciclos útiles de adsorción de los sólidos: El óxido de magnesio y la cal viva. Dicho estudio buscaba contemplar hasta qué punto es útil el sólido con el que se trabaja y posteriormente hacer una comparación entre ellos para definir cuál sería el material más rentable y que produjera menor contaminación.

Los ciclos se hicieron sin lavar y lavando el reactivo después de haberse llevado a cabo un proceso de adsorción de boro.

##### **7.4.1 Ciclos de adsorción con óxido de magnesio**

###### **7.4.1.1 Ciclos de adsorción con óxido de magnesio sin lavado**

Se realizaron los ciclos de adsorción trabajando con el óxido de magnesio. Primeramente se optó por hacerlo ciclo tras ciclo, es decir, sin darle un tratamiento al reactivo después de haber sido sometido a un ciclo de adsorción.

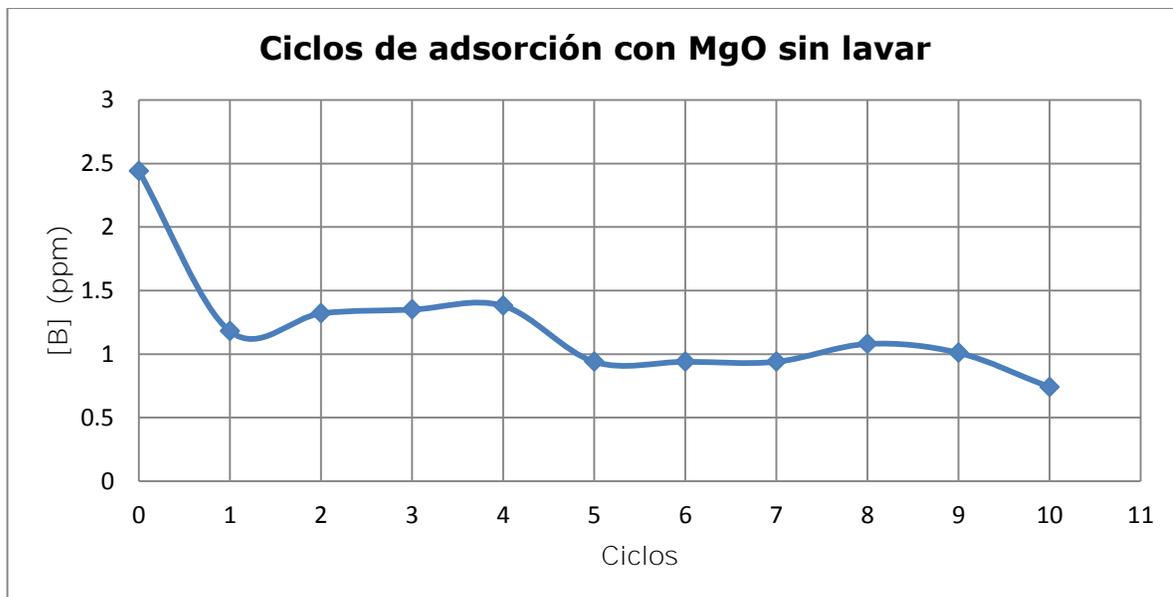
La proporción sólido:líquido se conservó tal y como se hizo en las pruebas preliminares (1:20). El tiempo de agitación fue de 50 minutos.

En la tabla 7.21 se presentan los valores obtenidos de la adsorción de boro con 7 g de MgO en 140 mL de agua por cada ciclo. El tiempo de contacto fue de 50 minutos con agitación constante.

**Tabla 4.21.** Ciclos de adsorción con óxido de magnesio sin lavar.

<b>Muestra</b>	<b>pH disolución</b>	<b>[B] inicial (ppm)</b>	<b>Vol. NaOH gastado (mL)</b>	<b>[B] final (ppm)</b>	<b>% B retenido</b>
<b>140 mL de agua y 7.0 g de MgO</b>					
<b>Agua sin tratamiento</b>	7.86	2.44	0.72	2.44	0
<b>Ciclo 1</b>	9.86	2.44	0.35	1.18	51.38
<b>Ciclo 2</b>	9.95	2.44	0.39	1.32	45.83
<b>Ciclo 3</b>	10.00	2.44	0.40	1.35	44.44
<b>Ciclo 4</b>	10.03	2.44	0.41	1.38	43.05
<b>Ciclo 5</b>	9.94	2.44	0.28	0.94	61.11
<b>Ciclo 6</b>	10.01	2.44	0.28	0.94	61.11
<b>Ciclo 7</b>	9.98	2.44	0.28	0.94	61.11
<b>Ciclo 8</b>	10.02	2.44	0.32	1.08	55.55
<b>Ciclo 9</b>	10.01	2.44	0.3	1.01	58.33
<b>Ciclo 10</b>	10.00	2.44	0.22	0.74	69.44

La figura 7.8 ilustra la cantidad de boro que queda en cada disolución después de haberse llevado a cabo el tratamiento correspondiente; en otras palabras, la efectividad del óxido sin lavar después de varios tratamientos de adsorción.



**Figura 7.8.** Efectividad del óxido de magnesio sin lavar.

El gráfico presentado en la figura 7.8 nos ayuda a comprender lo registrado en la tabla 7.21 y a analizar el comportamiento del óxido de magnesio después de haber sido utilizado 10 veces.

El primer punto que se observa proviene de la concentración de boro que existe en la muestra original, esto para tener una referencia con la cual podamos comparar la concentración final de cada una de las alícuotas del agua del Pozo 2 después del tratamiento de adsorción.

En el ciclo número 1 la concentración que se tiene en el agua después del tratamiento de adsorción es de 1.18 ppm, esto se logró con el óxido de magnesio nuevo, es decir, en su primer ciclo. Posteriormente se puede percibir que la concentración de las muestras que se tratan después, sube gradualmente hasta el ciclo 4 del óxido, esto último es lógico puesto que el adsorbente se va saturando en su superficie. En el ciclo número 5 ocurre algo interesante, el porcentaje de boro que se retiene es mayor que el que se registra para los tratamientos anteriores; esto pudo ocurrir por la formación de hidróxido de magnesio a partir del

contacto que hay entre el agua y el óxido de magnesio, mientras más tiempo estuvo en contacto el óxido con el agua, se produjo una mayor cantidad de hidróxido, el cual tiene la capacidad de adsorber al boro en mayor proporción, como se vio en la sección 4.3.3. A partir de ahí, la retención de boro vuelve a disminuir en cada ciclo que pasa y en el periodo número 9 vuelve a subir el porcentaje de boro retenido por el adsorbente, lo mismo que en el décimo ciclo.

Hay que señalar que en el ciclo número 8 el sólido cambió totalmente su apariencia física. En cada ciclo que pasaba, el óxido se iba deformando, tomando la apariencia de un lodo color café y por ende era más tardada la filtración que se hacía para separar el sólido del líquido. El cambio de color y de consistencia nos hace pensar que no sólo se está adsorbiendo boro, sino que también se están adsorbiendo contaminantes e impurezas presentes en las muestras de agua, como por ejemplo los compuestos de hierro que le otorgan el color amarillento al agua del Pozo 2.

Es indispensable tener en cuenta que la concentración de las muestras después de haberlas puesto en contacto con el compuesto de magnesio va desde 0.74 hasta 1.38 mg/L. Si juntamos toda el agua tratada con el reactivo y promediamos la concentración de boro que se obtuvo para cada una de ellas, la concentración final de las 10 muestras juntas (1.4 L) sería de 1.088 ppm, por lo cual se puede considerar que con 7.0 g de MgO se pueden tratar 1.4 L de agua con boro en exceso para tornarla en agua con una concentración adecuada para los cultivos.

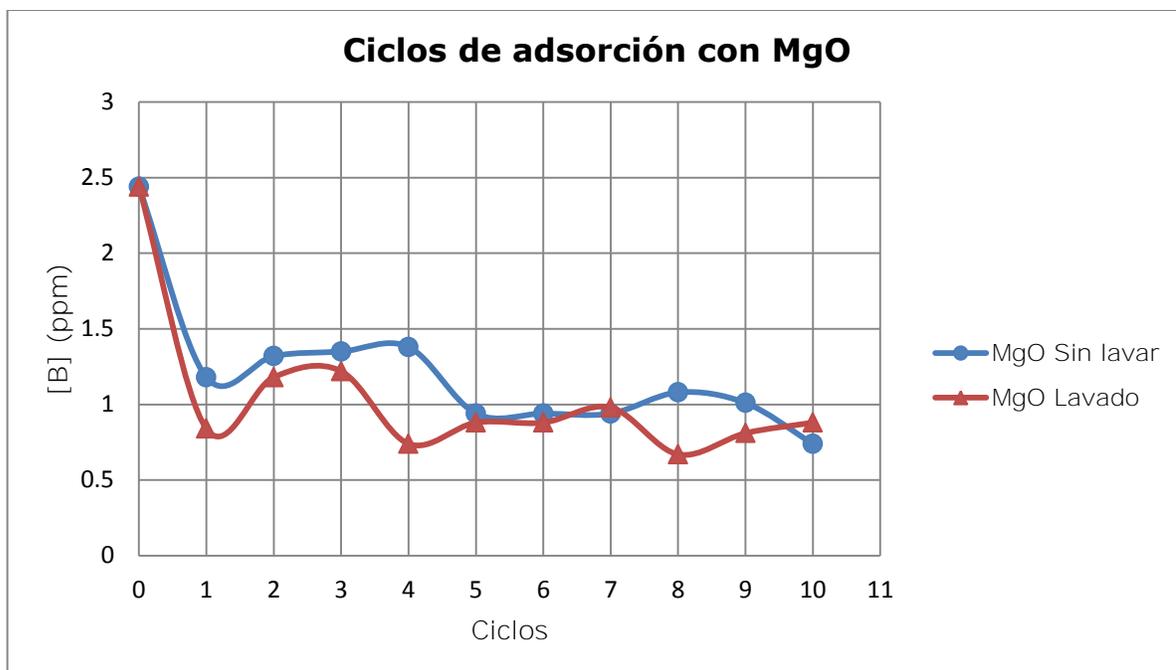
### 7.4.1.2 Ciclos de adsorción con óxido de magnesio con lavado

Utilizar el óxido de magnesio 10 veces consecutivas con el propósito de liberar al agua de boro y otros contaminantes, dejó resultados alentadores. Poniendo lo anterior como antecedente, decidimos continuar con un estudio acerca de ciclos de adsorción con el mismo reactivo sólo con una diferencia: Lavando el óxido de magnesio con 20 mL de agua destilada después de cada ciclo de adsorción.

En la tabla 7.23 se reportan los resultados correspondientes a los 10 ciclos de adsorción con óxido de magnesio previamente lavado, esto es, lavado con 20 mL de agua destilada entre cada ciclo de adsorción, esto con el fin de aumentar la adsorción en los ciclos posteriores. Adicionalmente se registra el gráfico (figura 7.9) que contiene el análisis de la tabla 7.23 (ciclos vs [B] final) comparado con los resultados cosechados con el óxido de magnesio sin lavar.

**Tabla 7.23.** Ciclos de adsorción con óxido de magnesio lavado antes de cada ciclo.

Muestra	pH disolución	[B] inicial (ppm)	Vol. NaOH gastado (mL)	[B] final (ppm)	% B retenido
<b>140 mL de agua y 7.0 g de MgO</b>					
<b>Agua sin tratamiento</b>	7.86	2.44	0.72	2.44	0
<b>Ciclo 1</b>	9.86	2.44	0.25	0.84	65.27
<b>Ciclo 2</b>	9.91	2.44	0.35	1.18	51.38
<b>Ciclo 3</b>	10.01	2.44	0.36	1.22	50.00
<b>Ciclo 4</b>	9.94	2.44	0.22	0.74	69.44
<b>Ciclo 5</b>	9.98	2.44	0.26	0.88	63.88
<b>Ciclo 6</b>	9.99	2.44	0.26	0.88	63.88
<b>Ciclo 7</b>	10.00	2.44	0.29	0.98	59.72
<b>Ciclo 8</b>	10.00	2.44	0.20	0.67	72.22
<b>Ciclo 9</b>	10.01	2.44	0.24	0.81	66.66
<b>Ciclo 10</b>	9.98	2.44	0.26	0.88	63.88



**Figura 7.9.** Comparación entre la efectividad del óxido de magnesio sin lavar (azul) y el óxido de magnesio lavado entre cada ciclo (rojo).

A simple vista se puede observar una ligera mejoría en cuanto a los resultados desde el primer ciclo, aunque la tendencia que siguen ambas curvas es parecida. La curva azul representa la concentración del agua tratada sin haber lavado el sólido antes de cada ciclo, de lo cual ya se hizo un análisis y se demostró que utilizar el adsorbente sin lavarlo entre ciclos es útil y con resultados favorables hasta 10 ciclos. La línea en color rojo muestra la concentración de boro resultante de cada ciclo después de haber tratado el agua del Pozo 2.

La evidencia registrada en la tabla 7.23 y complementada en la figura 7.9, nos muestra una ligera mejora en cuanto a la adsorción de boro en el material estudiado. Ambas curvas presentan similitudes en cuanto a la cantidad de boro que se cuantifica en el agua tratada de cada ciclo con el óxido de magnesio. Resulta interesante ver lo ocurrido en el ciclo 4 y el ciclo 8 en donde la cantidad de boro que queda en el

primer ciclo mencionado es mayor para el agua puesta en contacto con el reactivo de magnesio sin lavar que el agua que se trató con el óxido lavado; sin embargo, los siguientes tres ciclos (5, 6 y 7) presentan casi la misma concentración en ambas condiciones, el ciclo 8 guarda una diferencia de aproximadamente 0.4 ppm de boro entre el estudio del sólido lavado y sin lavar, siendo el más efectivo para este caso el sólido lavado. Existe la posibilidad de que el fenómeno presente en el ciclo 4 y 8 se deba al equilibrio que existe entre el óxido de magnesio y el agua para formar hidróxido de magnesio; entre más tiempo se encuentre el óxido de magnesio en contacto con el agua, la formación del hidróxido correspondiente será mayor y este último compuesto es el que adsorbe de manera significativa al boro en el agua.

Al igual que los ciclos 2, 3, 5, 6, y 7, las últimas dos series de adsorción (9 y 10) guardan una similitud notable para ambas condiciones de adsorción. A grandes rasgos, aunque existen diferencias en cada uno de los puntos presentes en el gráfico para ambas pruebas, la concentración de boro que queda en el agua es semejante, por lo cual; en términos económicos, conviene utilizar el óxido de magnesio sin lavar.

Es relevante destacar que en esta ocasión, la apariencia del óxido de magnesio cambió al igual que lo hizo en el estudio anterior, pero esta vez el aspecto de sólido lodoso comenzó a ser dominante en el ciclo número 6, dos ciclos antes de cuando ocurrió en el análisis con el óxido sin lavar con agua destilada. La filtración se hacía cada vez más lenta y complicada por motivo de la condición del sólido, por ello se realizaron únicamente 10 ciclos de adsorción con los 7.0 g de óxido de magnesio predispuestos.

Al igual que se hizo para los ciclos con el óxido de magnesio sin lavados, se determinó el promedio de la concentración de boro del agua de los 10 ciclos con lavado dando un resultado de 0.908 ppm de B.

Un punto que no se puede ignorar es el hecho de que el pH de la disolución para asegurar la adsorción del boro, se ajusta aproximadamente en 10 con solamente agregar el óxido de magnesio al agua, a este valor de pH observamos que la cantidad de boro en el agua del Pozo 2 disminuye exitosamente.

Existe un antecedente que nos advierte que la magnesia presenta un inconveniente: No se puede regenerar (Xu 2008). Los estudios realizados nos demostraron que evidentemente no es posible regresar el sólido a su estado inicial, sin embargo, sí es posible reutilizarlo mínimo hasta 10 veces y obtener resultados aceptables aún con las impurezas atraídas en ciclos anteriores.

#### **7.4.2 Ciclos de adsorción con cal viva**

El precio del óxido de magnesio grado industrial es casi 10 veces mayor que el de la cal viva. Con el objetivo de aminorar los costos de la aplicación de este método para reducir boro, se hicieron análisis de adsorción con cal viva bajo las mismas condiciones y etapas a las cuales se trabajó con el óxido de magnesio.

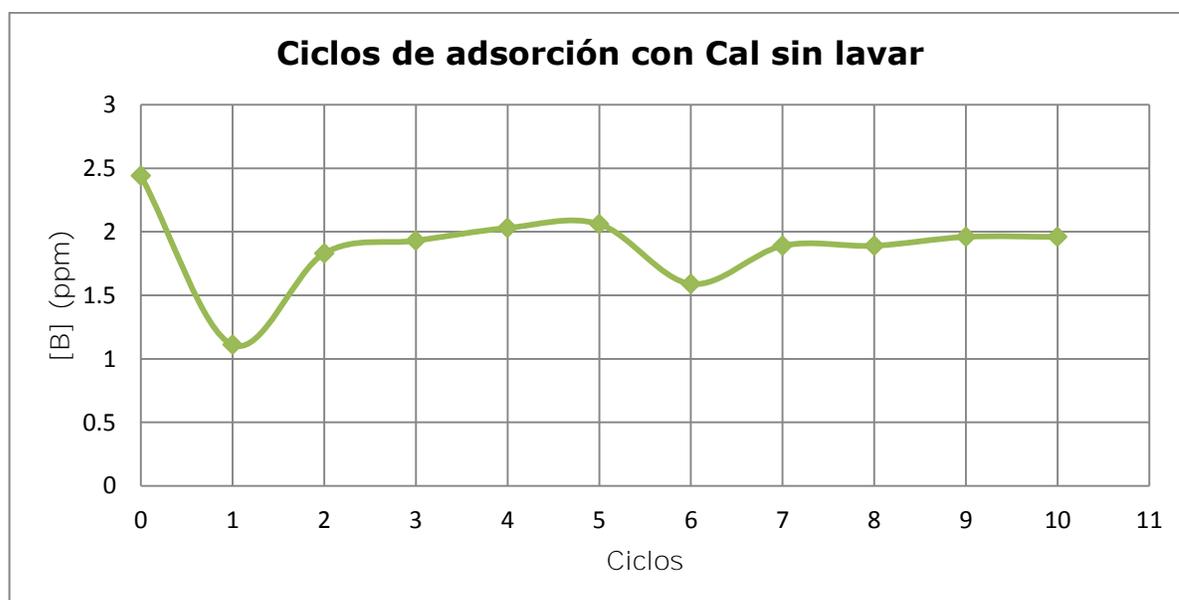
##### **7.4.2.1. Ciclos de adsorción con cal viva sin lavado**

En principio se utilizó la cal viva de la misma manera como se comenzó a usar el óxido de magnesio, es decir, sin lavar el sólido entre los ciclos de adsorción.

En la tabla 7.22 se presentan los resultados obtenidos para dicho análisis y también se complementa con un gráfico que muestra la concentración de boro en las alícuotas del agua del Pozo 2 (en ppm) debida al proceso de adsorción con la cal viva sin lavar.

**Tabla 7.22.** Ciclos de adsorción con cal viva sin lavar.

Muestra	pH disolución	[B] inicial (ppm)	Vol. NaOH gastado (mL)	[B] final (ppm)	% B retenido
<b>140 mL de agua y 7.0 g de Cal viva</b>					
<b>Agua sin tratamiento</b>	7.86	2.44	0.72	2.44	0
<b>Ciclo 1</b>	11.67	2.44	0.33	1.11	54.16
<b>Ciclo 2</b>	11.62	2.44	0.54	1.83	25.00
<b>Ciclo 3</b>	11.62	2.44	0.57	1.93	20.83
<b>Ciclo 4</b>	11.62	2.44	0.60	2.03	16.66
<b>Ciclo 5</b>	11.62	2.44	0.61	2.06	15.27
<b>Ciclo 6</b>	11.63	2.44	0.47	1.59	34.72
<b>Ciclo 7</b>	11.65	2.44	0.56	1.89	22.22
<b>Ciclo 8</b>	11.66	2.44	0.56	1.89	22.22
<b>Ciclo 9</b>	11.68	2.44	0.58	1.96	19.44
<b>Ciclo 10</b>	11.68	2.44	0.58	1.96	19.44



**Figura 7.10.** Efectividad de la cal sin lavar.

De acuerdo con los datos de la tabla 7.22, al agregar la cal al agua, el carácter alcalino del adsorbente hace que el pH de la solución aumente llegando a valores de 11.6. A este pH se espera obtener una buena adsorción del elemento causante del problema.

Apoyándonos en la figura 7.10, se puede entrever como el primer ciclo de lavado fue el más efectivo de los diez que se hicieron obteniendo una concentración de 1.11 mg de B/L. Las muestras de los siguientes 4 ciclos rondan los 2 mg de B/L, lo que nos indica que la efectividad de la cal como adsorbente continuo no es favorable. En el ciclo número 6 hay una disminución en la concentración de boro del agua tratada, obteniendo una concentración de 1.59 ppm de boro. El agua de los últimos 4 ciclos (7, 8, 9 y 10) al igual que las fases 3, 4 y 5, se acerca a los 2 mg de B por cada litro de solución.

Cabe señalar que el sólido reutilizado no toma el aspecto sucio que se forma en el óxido de magnesio, aunque la filtración de la cal también se vuelve lenta conforme pasan los ciclos. El estudio podría haberse finalizado a los 5 ciclos, al ver que la concentración de boro que guardaban las muestras era impropia, pero se continuó la secuencia hasta 10 ciclos con el fin de comparar los resultados de esta sección con los registrados para el óxido de magnesio.

Si calculamos el promedio de la concentración de las muestras propias de cada ciclo, el resultado es de 1.83 mg de B/L, lo que indica que 7.0 g del compuesto de calcio no son suficientes para remover al boro excedente en 1.4 L de agua del Pozo 2.

Con estos resultados nos atrevemos a decir que la adsorción con cal viva sin lavar con agua destilada entre ciclos se puede hacer efectivamente solamente una vez. Después de utilizar 7.0 g de cal para adsorber el boro de 140 mL de agua del Pozo 2, el sólido queda inútil

para conseguir una segunda disolución con la cantidad de boro correcta para los fines correspondientes.

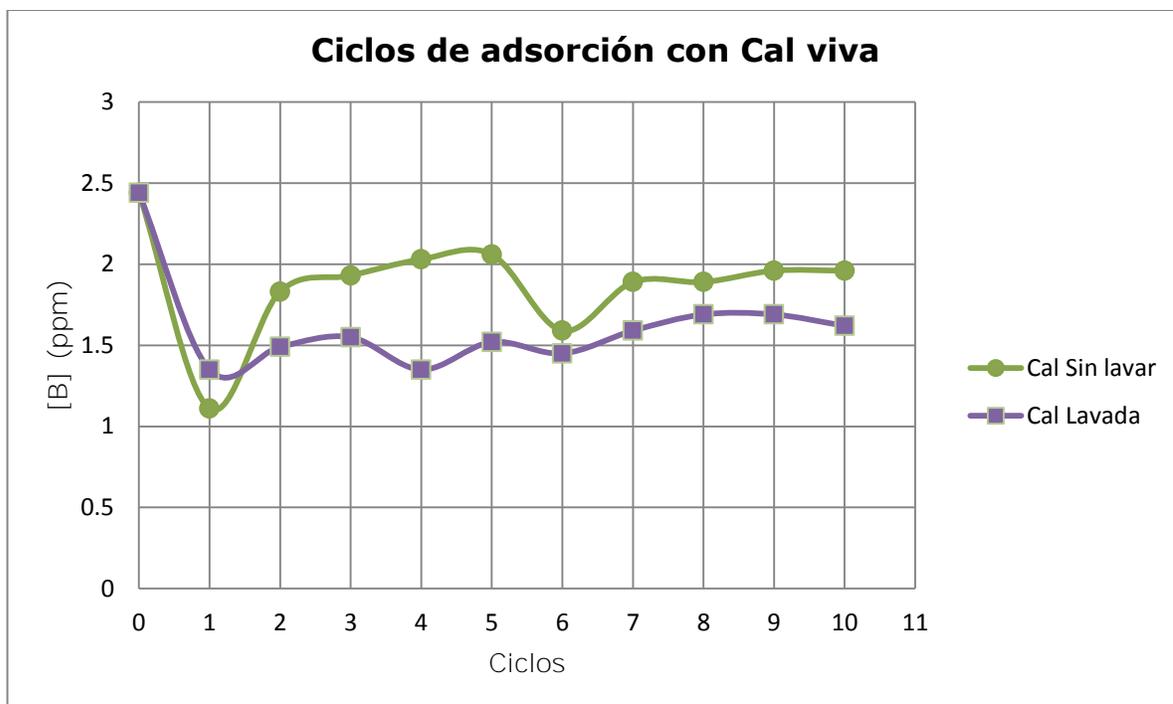
#### 7.4.2.2 Ciclos de adsorción con cal viva con lavado

Dado que el análisis anterior no arrojó buenos resultados, se decidió hacerle lavados a la cal justo como se hizo con el óxido de magnesio: Después de cada etapa, el sólido se lavó con 20 mL de agua destilada y el tiempo de contacto entre el sólido y el líquido contaminado fue de 50 minutos.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 7.24 y en la figura 7.11, en donde además de que se traza la curva concerniente al análisis de los ciclos de adsorción con la cal lavada, también se hace una comparación de la efectividad para adsorber boro entre la cal sin lavar y la cal lavada con agua destilada.

**Tabla 7.24.** Ciclos de adsorción con cal viva lavada antes de cada ciclo.

<b>Muestra</b>	<b>pH disolución</b>	<b>[B] inicial (ppm)</b>	<b>Vol. NaOH gastado (mL)</b>	<b>[B] final (ppm)</b>	<b>% B retenido</b>
<b>140 mL de agua y 7.0 g de Cal viva</b>					
<b>Agua sin tratamiento</b>	7.86	2.44	0.72	2.44	0
<b>Ciclo 1</b>	11.61	2.44	0.40	1.35	44.44
<b>Ciclo 2</b>	11.58	2.44	0.44	1.49	38.88
<b>Ciclo 3</b>	11.58	2.44	0.46	1.55	36.11
<b>Ciclo 4</b>	11.59	2.44	0.40	1.35	44.44
<b>Ciclo 5</b>	11.61	2.44	0.45	1.52	37.50
<b>Ciclo 6</b>	11.59	2.44	0.43	1.45	40.27
<b>Ciclo 7</b>	11.61	2.44	0.47	1.59	34.72
<b>Ciclo 8</b>	11.60	2.44	0.50	1.69	30.55
<b>Ciclo 9</b>	11.63	2.44	0.50	1.69	30.55
<b>Ciclo 10</b>	11.65	2.44	0.48	1.62	33.33



**Figura 7.11.** Comparación entre la efectividad de la cal viva sin lavar (verde) y la cal viva lavada (morado).

El pH al cual se trabajó (~11.6) fue impuesto de manera natural por la cal añadida a las muestras, asegurando así tener al boro mayoritariamente en forma de boratos y hacer la adsorción más eficiente.

La línea que corresponde al análisis del adsorbente sin lavar se caracteriza por un color morado. Esta línea muestra que la cantidad de boro que quedó en el agua después del tratamiento es poco menor que la que se da en el proceso de la cal sin lavar (representada por la curva verde). El volumen de hidróxido de sodio gastado para el primer ciclo del proceso de la cal sin lavar fue menor que el utilizado para el ciclo número uno utilizando cal lavada, por ende se determinó que la porción de boro en el agua disminuyó más en el primer estudio que en el segundo. A partir de ahí, la cal lavada tiene ventaja por encima de la cal que no se lavó, puesto que la cantidad de boro que logra retener es

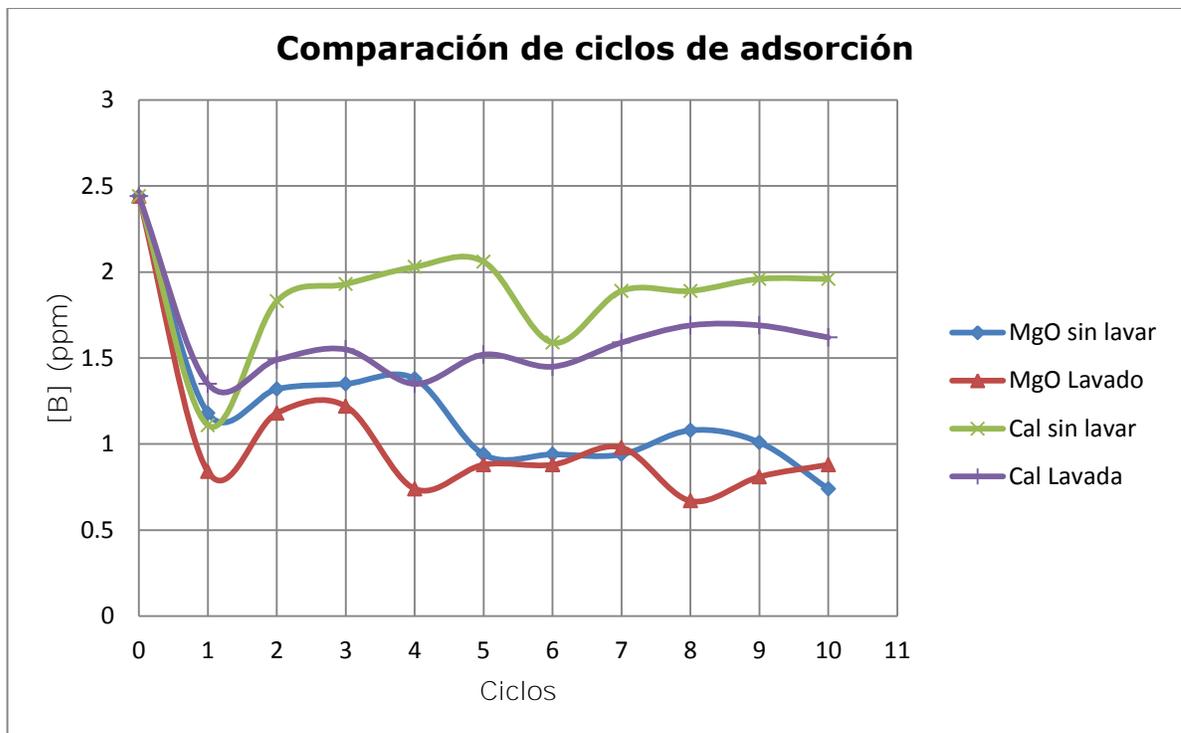
mayor a la que se retuvo en el primer análisis. Aun con esta ventaja, el agua resultante no es lo suficientemente buena como para poder utilizarla en el campo destinado. La concentración de boro ronda los 1.5 mg de B/L y determinando el promedio de la concentración de los 10 ciclos nos da un resultado igual a 1.53 ppm.

Sólo la primera muestra mostró una remoción adecuada del boro, tanto para el caso de utilizar el adsorbente lavado y sin lavar.

Con lo anterior podemos afirmar que la cal viva no puede ser reutilizada y tampoco se puede regenerar. Para asegurar la adsorción necesaria de boro con este material se debe usar una sola vez en proporción sólido: líquido 1: 20.

#### **7.4.3. Comparación de la efectividad del óxido de magnesio y la cal viva**

Una vez recabados los resultados de los cuatro distintos ciclos de adsorción, se procedió a hacer una comparación de resultados auxiliándonos de las curvas que representan la concentración de boro que queda en el agua después de haber utilizado el adsorbente idóneo. En la figura 7.12 se presentan las curvas mencionadas para hacer más clara la comparación.



**Figura 7.12.** Comparación entre la efectividad del óxido de magnesio sin lavar (azul), lavado (rojo); cal viva sin lavar (verde) y lavada (morado).

Es evidente que el óxido de magnesio lavado (curva roja) es el material que durante más etapas conserva su cualidad de adsorbente, esto se afirma al observar que la cantidad de boro que queda en las muestras del Pozo 2 es mucho menor en todos los ciclos que la que se da en los ciclos de adsorción de la cal viva.

En la tabla 7.25 se presentan los promedios de la concentración de boro medida en cada estudio, siendo el promedio más aceptable aquel que pertenece a los ciclos de adsorción con óxido de magnesio lavado con 0.90 ppm, seguido del óxido de magnesio sin lavar obteniendo un promedio muy cercano al anterior (1.08 ppm) y muy alejados continúan los promedios correspondientes a los experimentos con cal viva.

**Tabla 7.25.** Promedios de las concentraciones derivadas del tratamiento con distintos materiales de los ciclos de adsorción.

<b>Material</b>	<b>MgO sin lavar</b>	<b>MgO lavado</b>	<b>Cal viva sin lavar</b>	<b>Cal viva lavada</b>
<b>[B] promedio en ppm</b>	1.08	0.90	1.82	1.53
<b>% Retención promedio</b>	55.73	63.11	25.40	37.29

Es preciso señalar que la dureza del agua que se trata con estos adsorbentes aumenta al someterse a los lavados por efecto de la solubilidad; sin embargo, el promedio de dureza que se obtiene cuando se utiliza MgO es de 360 ppm, mientras que cuando se hacen los lavados con cal, el promedio de dureza asciende hasta 1 720 ppm; es decir, 5 veces más que cuando se utiliza óxido de magnesio.

Se ratifica que el óxido de magnesio es el mejor adsorbente no convencional para retener boro de las aguas de pozo estudiadas, reduce aproximadamente el 63.11 % al lavarlo entre ciclos y 55.73 % si no se lava; esto nos asegura que el agua del Pozo 2 contiene la cantidad adecuada de boro y una dureza aceptable para los cultivos a los cuales está destinada el agua de este pozo.

### **7.5. Características finales del agua tratada con MgO**

Para determinar la conveniencia del agua del Pozo 2 obtenida después del tratamiento de adsorción con óxido de magnesio, se realizó una caracterización final. En la tabla 7.26 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 7.26.** Características e iones mayoritarios del agua después del tratamiento.

	pH	C.E.	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		μS/cm	ppm								
Agua tratada	9.3	1285	198.41	10.04	21.79	77.04	0.19	63.34	16.15	1.49	915

La empresa utiliza el agua de los 4 pozos en una cierta proporción, por lo que para su uso, el agua tratada se mezcló con el agua de los otros 3 pozos y se practicó la caracterización correspondiente, la cual se puede observar en la tabla 7.27.

**Tabla 7.27.** Características e iones mayoritarios de la mezcla del agua de los 4 pozos.

	pH	C.E.	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		μS/cm	ppm								
Mezcla	8.8	973	131.1	10.54	22.42	40.14	0.43	33.44	1.68	9.32	610

La compañía utiliza el agua para los cultivos a un valor de pH alrededor de 6, por esta razón se ajustó el pH con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se analizó. Los resultados se presentan en la tabla 7.28.

**Tabla 7.28.** Características e iones mayoritarios de la mezcla del agua de los 4 pozos a pH= 6.

	pH	C.E.	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		μS/cm	ppm								
Mezcla pH~ 6	6.04	813	135.82	17.06	26.26	41.14	0.41	33.09	0.43	26612	25

Finalmente, se determinó la concentración de boro y la dureza de la mezcla final del agua de los pozos, obteniéndose así las siguientes concentraciones (Tabla 7.29):

**Tabla 7.29.** Concentración de boro y dureza de la mezcla final del agua de los 4 pozos.

	<b>[B] (ppm)</b>	<b>[CaCO<sub>3</sub>] (ppm)</b>
<b>Mezcla final (pH=6)</b>	0.97	241

El agrónomo de la compañía evaluó las características del agua y concluyó que ésta es adecuada para los cultivos de su interés.

Con esto podemos señalar que considerando las condiciones a las cuales la compañía utiliza el agua, el tratamiento propuesto para disminuir el contenido de boro en el agua del Pozo 2 es aplicable y adecuado para los fines de la compañía.

## **8. CONCLUSIONES**

A partir de los ensayos realizados y del tratamiento y discusión de resultados se pueden establecer las siguientes conclusiones:

### **1. Determinación de la cantidad de boro en agua.**

Como punto de partida se determinó la concentración de boro del agua del Pozo 2 y Pozo 3 por espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado, dando como resultado 2.63 mg de B/L y 0.74 mg de B/L, respectivamente. Estos resultados se consideraron como confiables dadas las características del laboratorio que realizó los análisis (Laboratorio de Geoquímica Ambiental de la UNAM), es por ello que se tomaron dichas concentraciones como la cantidad más aproximada de boro en el agua de los pozos, y a partir de aquí se llevaron a cabo las comparaciones con los resultados que iban surgiendo de los análisis. Reiteramos, con esto no se afirma que la concentración encontrada en el análisis por plasma fuera la real, sino la más aproximada.

El método establecido en la norma mexicana NMX-AA-063-SCFI-2001, también conocido como el método de la curcumina, presenta una serie importante de discrepancias que terminan por afectar el resultado final, ya sea por interferencias o por mal empleo de los recursos. La concentración de boro encontrada en esta etapa fue de 1.88 mg/L para el Pozo 2 y 0.46 mg/L para el Pozo número 3.

Es importante eliminar los pasos causantes de interferencias en el método espectrofotométrico, por ejemplo, la adición de ácido nítrico a las muestras para su preservación; y asegurarse de tener una muestra libre de partículas coloidales.

Al optimizar el método de la curcumina, se pueden obtener resultados mucho más confiables, repetibles y reproducibles. En este caso los resultados se asemejan más a los determinados en el análisis por plasma obteniéndose 2.45 y 0.70 ppm de B para los Pozos 2 y 3, respectivamente.

Aunque la NMX-AA-063-1981 quedó cancelada al entrar en vigor la NMX-AA-063-SCFI-2001, el método que se pone a disposición (método del manitol) es un procedimiento de fácil aplicación y con mayor tolerancia a los desvíos de variables como la temperatura de trabajo. Aun con esto, los resultados obtenidos al seguir el método al pie de la letra (2.84 ppm de B para el Pozo 2 y 1.11 ppm en el caso del Pozo 3), son regulares en comparación con los dados por el método de la curcumina, sin embargo, tampoco son aceptables.

Al perfeccionar y afinar la técnica del manitol, sin alterar el principio del método, los resultados cosechados para los Pozos 2 y 3 son 2.44 y 0.74 ppm de B, respectivamente.

Se lograron optimizar exitosamente los métodos puesto que los resultados recabados por ambos métodos son aceptables y confiables. El método del manitol (ahora del sorbitol), fue elegido como la técnica más viable para determinar boro en el agua de los pozos y en las muestras estudiadas. Se seleccionó el análisis ácido-base por la practicidad y facilidad con la que se puede llevar a cabo la técnica, además de que se puede montar en cualquier laboratorio sin la necesidad de un instrumento de elevado costo y los reactivos que se utilizan son accesibles y económicos.

## **2. Remoción de boro en el agua de los pozos.**

La reducción de la concentración de boro con los materiales no convencionales depende totalmente del pH al cual se está trabajando, es conveniente fijar el pH de la disolución mayor a 9.2 puesto que a niveles menores de ese pH, el boro se encuentra como una molécula eléctricamente neutra y no puede ser retenido por adsorción, por superficies sólidas con cargas eléctricas. Sin embargo, cuando se alcanzan valores de pH mayores a 9.2, el ácido bórico se disocia y adquiere cargas negativas que pueden ser retenidas por sólidos con cargas positivas.

Los residuos mineros, la escoria y el ladrillo rojo lograron retener entre el 35 y 10 % del boro total disuelto en el agua a pH aproximado a 11, sin embargo, esto no fue suficiente para mejorar el agua del Pozo 2 (2.44 mg de B/L).

De los 5 materiales grado industrial utilizados para la reducción de la concentración de boro, el cloruro de magnesio demostró eliminar el 100 % del boro disuelto a pH= 9.5 y 10.49, y 97.95 % a pH=10.0. El cloruro de magnesio es el adsorbente con mayor capacidad de remoción del boro del agua de los pozos, no obstante, el agua que se necesita para los cultivos requiere de cierta concentración de boro para el crecimiento óptimo de las plantas. Por lo anterior, el óxido de magnesio y la cal viva se eligieron como los adsorbentes no convencionales ideales para la reducción de boro del agua del Pozo 2, obteniéndose una nueva concentración poco menor a 1.0 ppm, lo cual la hace ideal para su debido destino.

Con el fin de reducir los costos y los residuos de la reducción de boro, se reutilizó el óxido de magnesio y la cal 10 veces continuas, sin lavar e intentando regenerar el sólido. Aunque los sólidos no se pueden

renovar, el óxido de magnesio se puede reutilizar sin lavar hasta 10 veces en proporción sólido:líquido 1:20 disminuyendo la concentración del agua del Pozo 2 de 2.44 ppm a 1.09 ppm, mientras que para obtener buenos resultados con la cal viva, se debe usar solamente una vez en proporción 1:20.

Cuando el agua tratada con óxido de magnesio (proveniente del Pozo 2) se combina con el agua de los 3 pozos restantes y se ajusta el pH a un valor de 6, las características que alcanza dicha mezcla se definen como adecuadas para el propósito de la compañía ***Hortalizas Argaman®***.

## REFERENCIAS

Abd H. A., Abu B. A., Boron Removal from Aqueous Solutions Using Curcumin-Aided Electrocoagulation, *Middle-East Journal of Scientific Research*, [11], (2012), 583–588.

Aznárez A. J., Bonilla P.A. y Mir M.J., Nuevos métodos de determinación de boro por espectrometría de absorción UV-Visible y por fluorescencia molecular. (1979), 510-518.

Castro V. S., Adsorción de boro en continuo mediante perlas de alginato y alginato con óxido de magnesio. Tesis, Universidad Politécnica de Cataluña, Depto. Ingeniería Química, (2012).

Chillón A. M., Reducción de boro en aguas procedentes de la desalación. Tesis doctoral., Universidad de Alicante, Depto. Ingeniería Química, (2009).

De la Fuente G. S., Diseño y desarrollo de un sistema de tratamiento para la eliminación de boro en vertidos industriales, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Depto. Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente, (2000).

De la Fuente M. M., García. S., Muñoz C. E., Separation and Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide. *Separation and Purification Technology*, 48, (2006), 36-44.

De la Peña T. A., Cano R. I., Aguilera A. A., Adsorción y desorción de arsénico en oxihidróxidos de fierro sintéticos como modelo de estudio para explicar uno de los mecanismos de su lixiviación de jales mineros, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11, (2012), 495-503.

Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., An introduction to the rock-forming minerals, 2<sup>a</sup> ed., (1992).

Deutch. A., Osoling S., Polymeric boronic acid derivatives and their use for papermaking, Journal American Chemistry Society, 71, (1949), 1637.

Fariñas M., Crovetto J. M., Desalación de agua por ósmosis inversa. Capítulo 1. Los principios de la ósmosis inversa. Ingeniería química, Junio, (1983), 33-40.

Fariñas M., Ósmosis inversa. Fundamentos, tecnología y aplicaciones, Ed. McGraw-Hill, (1999).

Geffen N., Semiat R., Eisen M. S., Balazs Y., Katz I., Dosoretz C. G. Boron removal from water by complexation to polyol compounds, Elsevier, 286, (2006), 45-51.

Grattan S. R., Irrigation water salinity and crop production, The farm water quality planning (FWQP), EUA, (2002).

Goldberg, S., Chemistry and mineralogy of boron in soils. In: Gupta, U. C. (ed.). Boron and its role in crop production, (1997), 3-44.

Hilal N., Kim G. J., Simerfield C., Boron removal from saline water: A comprehensive review., Desalination 273, (2011), 23-25.

Hurlbut, Cornelius S.; Klein, Cornelis., Manual of Mineralogy, 20th ed., (1985).

IUPAC. Isotopic compositions of the elements 1997. Pure and Applied Chemistry, 70, (1998), 217-235.

Kabay N., Sarp S., Yüksel M., Arar Ö., Bryjak M., Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins. Reactive and functional Polymers, 67, (2007), 1653-1650.

Kabay N., Güller E., Bryjak M., Boron in seawater and methods for its separation –A review., *Desalination* 261, (2010), 212-17.

Konstantinou M., Kassetta G., Pashalidis I., Boron adsorption on alumina and magnesia in aqueous solution., *International Journal of Environmental Technology and Management*, 19, (2006), 970-977.

Korkusuz E. A., Beklioglu M., Demirer G. N., Use of blast furnace granulated slag as a substrate in vertical flow reed beds: Field application, *Bioresource Technology*, 98, (2007), 2089-2101.

Li X., Liu R., Wu S., Lui J., Chen D., Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica-polyallylamine composites and its adsorption mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, (2011), 232-237.

Martínez J. L., De la Fuente M. M., Muñoz E. El boro en los vertidos industriales, *Ingeniería Química*, 9, (1999), 163-169.

Mercado, B. Remoción de boro y arsénico presentes en altas concentraciones en agua mediante escorias metalúrgicas., Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, (2013).

Miller M. M., Lime, *Minerals Yearbook, Metals and minerals 2008*, (2010), 43.1.

Moss S. A., Nagpal N. P., Ambient water quality guidelines for boron, *Environment Management Act.*, (2003), 1-113.

Nevárez, R.M., Optimización del proceso de regeneración de resinas de intercambio iónico para ser utilizadas en el desmineralizador de agua de refinería estatal esmeraldas, (2009), 46-47.

NMX-AA-051-SCFI-2001, Análisis de agua. Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-063-1981, Análisis de agua. Determinación de boro. Método potenciométrico.

NMX-AA-063-SCFI-2001, Análisis de agua. Determinación de boro en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.

NMX-AA-072-SCFI-2001, Análisis de agua. Determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.

Ovín A. M., Depuración de efluentes industriales con carbón activado. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente, Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, Depto. Química Física y Analítica, (2003).

Öztürk N., Kavak D., Boron removal from aqueous solution by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design, *Desalination*, (2008), 106-112.

Patnaik P., *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York: McGraw Hill. (2003).

Quing G. Z., Studies on prospect of curcumin as an analytical reagent for aluminium, (2009), 14-16.

Rahman I., Removal of boron from produced water by co-precipitation / adsorption for reverse osmosis concentrate, Thesis, Faculty of California Polytechnic State University, San Luis Obispo, (2009).

Ringbom A., Formación de complejos en química analítica., Alhambra, (1979), 195.

Rodríguez P. M., Ferrandiz Ruiz A., Chillón M. F., Prats R. D., Influence of pH in the elimination of boron by means of reverse osmosis, Desalination, 140, (2001), 145-142.

Sagiv A., Semita R., Analysis of parameters affecting boron permeation through reverse osmosis membrane, Journal of Membrane Science, 243, (2004), 79-87.

SEMARNAT-CANACERO., Convenio de concertación SEMARNAT-CANACERO "CVSC-ITN 02-2003; Manejo de escorias". (2004).

Springsteen G., Wang B., A detailed examination of boronic acid-diol complexation, Tetrahedron, 58, (2002), 5291-5300.

Wang J., Wang T., Burken J. G., Chusuei C. C., Ban H., Ladwing K., Huang C. P., Adsorption of arsenic (V) onto fly ash: A speciation-based approach, Chemosphere, 72, (2008), 381-388.

WHO. Guidelines for drinking water quality, Geneva, (2006).

Wörlén C., Co-precipitation. Adsorption of boron for treatment of produced water at the Arroyo Grande Oil Field, California. Thesis San Luis Obispo: Dept. of Civil and Environmental Engineering, Cal Poly, San Luis Obispo, (2008).

Xu Y., Jian J., Technologies for boron removal. Industrial and Engineering Chemistry Research, 47, (2008), 16-24.

Yilmaz E., Boncuckcoglu R., Kocakerim M. A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal

from boron-containing solution. *Journal of Hazardous Materials*, 149, (2007), 475-481.

Zeebe R., Sanyal A., Ortíz J., Wolf-Gladrow D., A theoretical study of the kinetics of the boric acid-borate equilibrium in seawater, *Marine Chemistry*, (2001), 113-124.