

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE BORO EN AGUA CON COMPUESTOS DE MAGNESIO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

P R E S E N T A

ILEANA ROSALBA AGUILLÓN CAMPERO



CDMX

AÑO 2017





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: Profesora. María Del Rosario Covarrubias Herrera

SECRETARIO: PROFESOR: LUIS GERARDO MARTÍNEZ JARDINES

1° SUPLENTE: PROFESORA: OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ

2° SUPLENTE: Profesora: Carolina Flores Ávila

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

SUSTENTANTE:

ILEANA ROSALBA AGUILLÓN CAMPERO

ÍNDICE

DUCCIÓN 1	1. INTR		
2. OBJETIVOS 3			
SIS 3	3. HIPÓ		
ICACIÓN4	4. JUST		
EDENTES	5. ANTE		
Boro	5.		
5.1.1. Química del boro en disoluciones acuosas 6			
5.1.2. Boro en las plantas			
5.1.3. Toxicidad del boro9			
Procesos de eliminación de boro 11	5.		
5.2.1. Ósmosis inversa 12			
5.2.2. Electrocoagulación 12			
5.2.3. Intercambio iónico			
Adsorción 14	5.		
5.3.1. Isotermas de adsorción 15			
Cinética química	5.		
5.4.1. Velocidad de reacción 18			
5.4.2. Orden de reacción 19			
Magnesio	5.		
5.5.1. Óxido de magnesio			
5.5.2. Carbonato de magnesio			

6. METODOLOGÍA	26
6.1. Equipo y material	28
6.2. Reactivos	28
6.3. Preparación de disoluciones	29
6.4. Cuantificación del boro	30
6.4.1. Tratamiento de las muestras	31
6.4.2. Método de análisis	31
6.5. Remoción de boro	33
6.5.1. Activación del óxido de magnesio	33
6.5.2. Eliminación de boro con compuestos de magnesio	34
6.5.3. Influencia del pH	35
6.6. Selección del material más adecuado	36
6.6.1. Optimización del tiempo de contacto	36
6.6.1.1 Análisis de la activación del MgO	37
6.6.2. Pruebas de relación sólido-líquido	37
6.6.3. Influencia de la fuerza iónica	38
6.7. Aplicación a muestras reales	39
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
7.1. Tratamiento de las muestras	40
7.2. Cuantificación de boro	41
7.2.1. Método de análisis	43
7.3. Remoción de boro	47

7.3.1. Eliminación de boro con compuestos de magnesio	47
7.3.2. Influencia del pH	48
7.4. Selección del material más adecuado	51
7.4.1. Optimización del tiempo de contacto	51
7.4.2. Análisis de la activación del MgO	54
7.4.3. Relación sólido-líquido	58
7.4.4. Influencia de la fuerza iónica	61
7.4.5. Aplicación a muestras reales	65
7.5. Cinética química	67
8. Conclusiones	76
9. Bibliografía	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1. Clasificación de las plantas de acuerdo con su sensibilidad	
al boro	9
Tabla 6.1. Materiales utilizados en el estudio de variación	
del pH	35
Tabla 6.2. Cantidad de NaCl pesada para la preparación de las	
disoluciones que ajustaron la fuerza iónica de la disolución de boro	
de 10 ppm	38
Tabla 7.1. Determinación de la cantidad de boro a diferentes tiempos	S
de calentamiento	40
Tabla 7.2. Resultados obtenidos de las determinaciones de boro de	
las disoluciones elaboradas a partir de bórax y ácido bórico de	
diferentes concentraciones	43
Tabla 7.3. Concentraciones y porcentajes de remoción de boro.	
Disolución de boro inicial de 12.47 ppm	47
Tabla 7.4. Concentración de boro en ppm después de la remoción	
con diferentes compuestos de magnesio variando el pH	49
Tabla 7.5. Porcentaje de remoción con diferentes materiales de	
magnesio a diferentes pH's	49

Tabla 7.6. Concentraciones y porcentajes de remoción de boro			
variando el tiempo de contacto con el MgO recién activado 52			
Tabla 7.7. Porcentajes de remoción de boro con respecto al tiempo			
de activación del MgO	56		
Tabla 7.8. Resultados de las remociones de boro variando la relación			
entre el material y la muestra	59		
Tabla 7.9. Resultados de la remoción y conductividad de las muest	ras		
de boro variando la fuerza iónica	62		
Tabla 7.10. Resultados de las remociones de boro en agua del			
pozo 2	66		
Tabla 7.11. Resultados obtenidos para determinar el orden de			
reacción y cálculo de q_t	69		
Tabla 7.12. Resultados obtenidos para el cálculo de la constante de			
reacción (k_r) a partir de q_t	73		

ÍNDICE DE FIGURAS Y GRÁFICOS

Figura 5.1. Estructuras del ácido bórico y borato	6
Figura 5.2. Diagrama de distribución de ácido bórico y ion borato en	
disolución en función del pH	8
Figura 5.3. Deficiencia de boro en una planta de pimiento	10
Figura 5.4. Clorosis en geranios	10
Figura 6.1. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo	
en este trabajo	27
Figura 6.2. Estructura del sorbitol	32
Figura 7.1. Reacción de la formación de ésteres a partir de ácido	
bórico y un polialcohol	42
Gráfica 7.1. Curva de titulación de una disolución de boro de 9.84	
ppm (teóricos) con sosa	44
Gráfica 7.2. Gráfica correspondiente a la primera derivada de la curv	а
de titulación de la disolución de boro de 9.84 ppm	45
Figura 7.2. Escala de acidez con las especies del ácido bórico y	
del ácido carbónico	45
Gráfica 7.3. Porcentajes de remoción de boro utilizando compuestos	
de magnesio a diferentes pH's	50
Gráfica 7.4. Comparación de los porcentajes de remoción obtenidos	

al poner en contacto el material con la muestra a diferer	ites
tiempos	52
Gráfica 7.5. Porcentaje de remoción de boro variando el tiempo de	
contacto con el material	53
Gráfica 7.6. Comparación de los porcentajes de remoción de boro,	
variando el tiempo de activación de MgO a diferentes tiempos	
de contacto	55
Gráfica 7.7. Remoción del boro en función del tiempo de activación de	le
MgO	56
Gráfica 7.8. Tendencia que sigue el comportamiento de	
la activación de MgO	58
Gráfica 7.9. Porcentajes de remoción de boro de acuerdo con la	
relación sólido-líquido	59
Figura 7.3. Representación de los grupos superficiales hidroxilo del	
MgO	62
Gráfica 7.10. Remoción de boro en función de la fuerza iónica	63
Gráfica 7.11. Concentración de boro en ppm con respecto al tiempo	
para ver el comportamiento de la reacción y determinar el orden	
de reacción	70
Figura 7.4. Gráficas teóricas de orden de reacción	71
Gráfica 7.12. t/q_t vs tiempo. Comportamiento lineal para el cálculo	
de <i>q_e</i> y k _r	73

1. INTRODUCCIÓN

Menos del 3 % del agua del planeta puede ser utilizada de una forma fácil para las actividades humanas. Según la CONAGUA, el 77 % de los recursos hídricos del país son destinados para usos agrícolas. Es por ello que los esfuerzos por desarrollar tecnologías capaces de remediar y eliminar contaminantes se incrementen.

El boro es un elemento no metálico encontrado en varias partes del mundo, no es posible encontrarlo en su forma elemental en la naturaleza ya que su concentración es muy baja (10 mg/kg en la corteza terrestre y 30 mg/kg en el suelo). En el agua se encuentra en forma de ácido bórico y boratos, en el agua de mar se tiene una concentración aproximada de 4.5 ppm y en el agua subterránea esta concentración se encuentra entre 0.3 y 100 mg/L. Está presente prácticamente en toda la superficie terrestre. Es un micronutriente esencial para las plantas y animales, es usado ampliamente en la industria (cerámicos, cosméticos, electrónicos, insecticidas, productos de limpieza).

Debido a su uso frecuente, existe un aumento en los residuos, generando problemas en las plantas (por su exceso en ellas) y en la salud. El uso de fertilizantes es la causa principal de la contaminación de boro en agua.

No es posible eliminar boro del agua por tratamientos convencionales, ya que en ocasiones al aplicarlos se pierden nutrientes y minerales que la planta necesita para su crecimiento. Los métodos más utilizados son la ósmosis inversa y el intercambio iónico, siendo este último más accesible aunque un poco más inestable. Ambos métodos tienen costos elevados y no son suficientes para el abastecimiento del sector agrícola.

Se han realizado estudios con diferentes materiales que ayudan a llevar a cabo la adsorción de boro para removerlo, debido a que esta técnica es simple y puede utilizarse en medios acuosos con una baja concentración de boro, buscando la eliminación o máxima reducción de éste como contaminante de acuerdo con los límites establecidos en cada caso; regulando así la concentración.

Dentro de estos materiales encontramos óxidos alcalinos que son buenos catalizadores y adsorbentes, resinas quelantes, arcillas, polisacáridos, óxidos, en los que destacan los compuestos de calcio y magnesio, hierro, escorias metalúrgicas, ladrillo rojo; siendo el óxido de magnesio (MgO) el material más eficiente, reportando porcentajes de remoción mayores a 95 % para concentraciones de boro que se encuentran entre 50 y 500 mg/L, y de 80 a 90 % para concentraciones entre 1 y 3.5 mg/L.

En un estudio anterior realizado en nuestro laboratorio, se desarrolló un proceso utilizando óxido de magnesio grado técnico, sin embargo, debido a la premura de la empresa Hortalizas Argaman, empresa para la cual se desarrolló el proceso, no se pudieron estudiar otros compuestos de magnesio, y tampoco se pudieron optimizar las condiciones de uso del óxido de magnesio (Calderón, 2015).

Como consecuencia, el estudio con compuestos de magnesio para la eliminación de boro en la adsorción resulta ser de gran interés para el grupo de trabajo. De esta manera, el presente trabajo establece las bases para las mejores condiciones del compuesto elegido.

2. OBJETIVOS

Objetivo general

 Eliminar boro de disoluciones acuosas, evaluando los compuestos de magnesio utilizados para llevar a cabo la eliminación del boro y optimizar el proceso de remoción, además de aplicar las mejoras sugeridas al proceso de remoción en muestras reales de agua empleada para el riego y cultivo de plantas.

Objetivos particulares

- Elegir el método más adecuado para cuantificar boro.
- Seleccionar el material más adecuado y con mayor eficiencia para llevar a cabo la remoción de boro.
- Estudiar el comportamiento del material seleccionado.
- Establecer condiciones de pH, tiempo de contacto, relación sólidolíquido y fuerza iónica, óptimas para lograr la mayor remoción.

3. HIPÓTESIS

Se logrará una mayor remoción de boro con óxido de magnesio.

Al aumentar el pH, el tiempo de contacto y la cantidad de material se espera obtener una mayor remoción.

Si la fuerza iónica aumenta, la remoción será menor debido a la disminución de la actividad de las especies.

4. JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua ocasionada por el desarrollo de las actividades antropogénicas es un problema mundial preocupante debido a la degradación de los medios naturales. Se han desarrollado nuevas tecnologías para la eliminación de contaminantes en las últimas décadas, algunas de ellas a partir de la adaptación de métodos convencionales como la adsorción, con la finalidad de minimizar costos de inversión para que sean accesibles a comunidades pequeñas y de escasos recursos.

Muchos estudios han demostrado que las fuentes de exceso de boro en las aguas superficiales y los sistemas de agua subterráneas poco profundas son: contaminación natural de boro en aguas superficiales, fertilizantes, herbicidas e insecticidas (siendo la mayor fuente de exceso de boro, ya que son elaborados a base de ácido bórico), las aguas y los residuos mineros, residuos de detergentes y productos de limpieza, liberados en las aguas superficiales.

Al tener una concentración de boro en agua, utilizada principalmente en riego, los cultivos de plantas y hortalizas se ven afectados, cuya tolerancia es específica para cada una de las plantas, ocasionando problemas en su crecimiento.

Por estos motivos es necesario tener un control de concentración de boro en el agua, esto puede lograrse con ciertos compuestos que permitan una adsorción alta para su remoción como los de magnesio.

5. ANTECEDENTES

5.1 Boro

El boro es un elemento químico perteneciente a la familia 13 en la tabla periódica, con número atómico 5 y masa atómica de 10.81 uma. Presenta una química similar al silicio (familia 14).

Es el elemento más electronegativo en su familia, con un comportamiento intermedio entre los metales y no metales. De acuerdo con su estructura electrónica, usualmente forma tres enlaces, al mismo tiempo muestra también una fuerte tendencia a formar un cuarto enlace para completar el octeto.

En la naturaleza se encuentran dos isótopos, ¹⁰B (80.18 %) y ¹¹B (19.82 %). El ácido bórico y sus sales (boratos y borosilicatos) son las formas principales. Ocupa el décimo lugar en abundancia en sales oceánicas con una media de 4.6 mg/L.

Se encuentra presente en las aguas subterráneas como resultado de la lixiviación de rocas y suelos. Los valores de la concentración varían de 0.017 a 1.9 mg/L. Se atribuye a las características de ubicación intrínsecas como la proximidad al mar, la actividad geotérmica, la presencia de minerales ricos en boro o lodos de aguas residuales.

Las principales fuentes de boro en altas concentraciones en aguas superficiales son los residuos urbanos ricos en detergentes y productos de limpieza, así como desechos industriales y productos químicos usados en la agricultura.

El boro se ha utilizado ampliamente en muchas industrias, tales como vidrio (la más grande), cerámica, porcelana, cosméticos, semiconductores, alfombras y telas. Se usa en fertilizantes, soldaduras, productos de limpieza, combustibles y catalizadores.

5.1.1. Química del boro en disoluciones acuosas

El boro en disolución acuosa se disuelve en diferentes especies según su concentración. En concentraciones altas se tienen varias especies de boro como $B_2O(OH)_6^{2-}$, B_3O_3 , anillos como $B_3O_3(OH)_4^{-}$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ y $B_5O_6(OH)_4^{-}$. En concentración menor a 290 mg/L éstas son despreciables. De forma natural las especies que encontramos en el agua son el ácido bórico $[H_3BO_3]$ y borato $[B(OH)_4^{-}]$.

Figura 5.1. Estructuras del ácido bórico (izquierda) y borato (derecha).

En disoluciones acuosas y neutras, el ácido bórico es la especie dominante. Es un sólido soluble en agua, con solubilidad de 55 g/L a 25 $^{\circ}$ C. Tiene un pK_a de 9.15 (ácido débil de Lewis), lo que permite que acepte electrones de acuerdo con la reacción (5.1):

$$B(OH)_3 + H_2O \Leftrightarrow B(OH)_4^- + H^+$$
 (5.1)

La disociación del ácido bórico se lleva a cabo formándose el ion borato (forma tetraédrica). La presencia de grupos hidroxilo (OH⁻) favorece la formación del mismo dando lugar a la reacción 5.2.

$$B(OH)_3 + OH^- \Leftrightarrow B(OH)_4^- \qquad pK_b = 4.85$$
 (5.2)

Por tanto la concentración total de boro se expresa de la siguiente forma:

$$[B]_{total} = [B]_{B(OH)3} + [B]_{B(OH)4}$$

A continuación se muestra en las siguientes reacciones la disociación del ácido bórico comportándose como ácido débil de Lewis:

$$H_3BO_3 \Leftrightarrow H_2BO_3^- + H^+ \qquad pK_{a1} \sim 9.15$$
 (5.3)

$$H_2BO_3^- \Leftrightarrow HBO_3^{2-} + H^+ \qquad pK_{a2} \sim 12.74$$
 (5.4)

$$HBO_3^{2-} \Leftrightarrow BO_3^{3-} + H^+ \qquad pK_{a3} \sim 13.8$$
 (5.5)

A pH mayor de 10 y en presencia de electrolitos fuertes la especie predominante es el anión metaborato B(OH)₄, cuyo comportamiento es importante para los procesos de eliminación de boro por la tendencia a formar ésteres estables con compuestos orgánicos como polialcoholes. Se forman complejos fuertes cuando los polialcoholes tienen el grupo hidroxilo orientado de tal manera que coincidan con precisión los parámetros estructurales requeridos por el boro coordinado tetraédricamente.

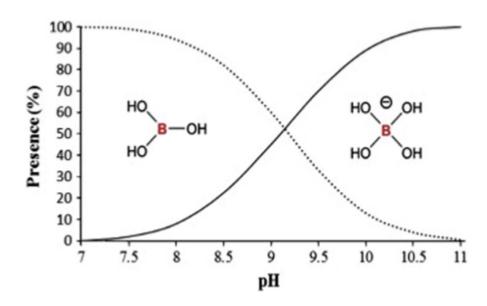


Figura 5.2. Diagrama de distribución de ácido bórico y ion borato en disolución en función de pH (Guan, 2015).

5.1.2. Boro en plantas

El boro es reconocido como un micronutriente esencial para los animales y las plantas con un intervalo muy estrecho entre su deficiencia y su exceso. Para las plantas es un componente de la pared estructural, jugando un papel importante en la estabilidad para la formación y lignificación. Afecta a la germinación del polen, la reacción enzimática, el metabolismo del fenol y de hidratos de carbono, la síntesis del ácido nucleico y el transporte de membrana.

La sensibilidad al boro no es la misma para todas las plantas, mientras que en unas la concentración es tóxica, para otras puede ser deficiente. Las plantas se pueden clasificar en seis grupos de acuerdo con sus necesidades (Blevins 1998), muy sensibles, sensibles, moderadamente sensibles,

moderadamente tolerantes, tolerantes y muy tolerantes. En la tabla 5.1. se puede observar la clasificación.

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

Tabla 5.1. Clasificación de las plantas de acuerdo con su sensibilidad al boro (Moss y Nagpal, 2003; Grattan, 2002).

5.1.3. Toxicidad de boro

Hoy en día la concentración de boro aumenta en aguas subterráneas de manera natural y antropogénica. Debido al uso de productos con boro, los residuos son un problema grave. Este elemento tiene una alta volatilidad cuando es descargado en el medio ambiente al formar de nuevo el ácido y

precipitando a la tierra depositándose en el suelo y siendo absorbido por las plantas. Con el tiempo contamina el agua potable y conduce a una serie de problemas en el medio ambiente y la salud.

La ausencia de boro en algunas plantas provoca brotes secos, entrenudos cortos, deformaciones, baja viabilidad del polen y desarrollo inhabitado de semillas. El exceso ocasiona necrosis en los puntos de crecimiento que progresa hacia el centro de las hojas cayendo y dando muerte a la planta, inhibe la fotosíntesis, amarillenta las hojas y da menos frutos.

En las figuras 5.2. y 5.3. se muestra la deficiencia y el exceso de boro en las plantas.



Figura 5.3. Deficiencia de boro en una planta de pimiento.



Figura 5.4. Clorosis en geranios.

La abundancia de boro en el medio ambiente provoca enfermedades endémicas en los humanos y el ganado. Curiosamente, las bacterias que se emplean en algunos de los tratamientos para la eliminación del boro no se ven afectadas por la presencia de hasta 20 mg/L de boro (Calderón, 2015).

Los datos publicados de estas enfermedades a nivel mundial son escasos y vagos, por lo que las normas que regulan son diversas, dependiendo de la institución de referencia. De manera generalizada, los límites de boro en agua potable se han establecido de 0.5 a 5 mg/L. La Organización Mundial de la Salud ha sugerido que el valor límite de boro en el agua de consumo diario sea de 2.4 mg/L. Por otra parte, las observaciones de las causas en la salud proponen que sea de 0.5 mg/L (Hilal et al., 2011).

Para las corrientes de agua utilizadas para riego de plantas sensibles, es necesario reducir el valor de la concentración de boro a 0.3 mg/L. También deben ponerse en práctica acciones contra la acumulación en el suelo (Gupta et al., 1985). Es una situación preocupante en regiones áridas por la baja lixiviación del suelo y en caso de un uso extensivo del agua de mar desalada o aguas residuales en la agricultura.

5.2. Procesos de eliminación de boro

Entre los procesos de remoción de boro, encontramos procesos físicos, destacando la ósmosis inversa. Dentro de los procesos químicos están la electrocoagulación, el intercambio iónico y la adsorción.

5.2.1. Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es un proceso que se utiliza para eliminar iones del agua. Se aplica una presión superior a la presión osmótica de una disolución salina, el agua pasa a través de una membrana semipermeable separando de esta manera a las sales que contiene.

Para la remoción de boro mediante ósmosis inversa, existen diversos factores que afectan como la concentración inicial, la temperatura, el pH, la fuerza iónica, el flujo de entrada (Hilal, 2011).

Las especies químicas del boro son la principal interferencia en el porcentaje de remoción de este elemento mediante la ósmosis inversa. Si se tiene un pH bajo se encuentra el ácido bórico de forma neutra, al tener hidrógenos ácidos y sin carga, forma enlaces con los grupos activos de las membranas mediante puentes de hidrógeno (Sagiv, 2004), disminuyendo el porcentaje de remoción de boro.

5.2.2. Electrocoagulación

Recientemente las tecnologías electroquímicas se han utilizado para el tratamiento de aguas.

Los procesos electroquímicos son métodos de tratamiento eficaces y se utilizan ampliamente para la eliminación de contaminantes. Su principio se basa en la capacidad de las partículas de agua para reaccionar con un campo eléctrico fuerte en una reacción redox (Ezechi, 2015).

Uno de estos procesos es la electrocoagulación, que tiene varias ventajas: es sencilla, confiable y con un funcionamiento rentable.

Implica la disolución del metal que está en el ánodo con la formación simultánea de iones hidroxilo y la generación de gas hidrógeno en el cátodo, que puede ser recuperado utilizándose como fuente de energía o como reactivo para otras aplicaciones industriales (Deghles, 2016).

Es una tecnología de baja producción de lodos; los flóculos de la electrocoagulación son relativamente grandes, contienen menos agua ligada, más estable y susceptibles de filtración.

La elección apropiada de los materiales de los electrodos para llevar a cabo este proceso es esencial, por lo general son de aluminio y hierro. Son baratos, de fácil disponibilidad y han demostrado ser eficaces (Deghles, 2016).

5.2.3. Intercambio iónico

Este proceso sucede en la superficie de los sólidos. Se basa en cambiar o desplazar uno o más iones por otro de la misma carga por medio de interacciones electrostáticas. Es una transferencia de materia fluido-sólido. Es un proceso rápido y reversible.

Se usa previo a la ósmosis inversa, mejorando las resinas en las condiciones óptimas para su funcionamiento y el acoplamiento con la ósmosis inversa (Mercado, 2013).

Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, donde los más utilizados se basan en resinas sintéticas. Existen resinas artificiales donde los iones sujetos a la superficie deben ser lábiles para que sean intercambiados más fácilmente por los iones que contaminan el agua, éstos deben mantener siempre la carga. La hidratación es inversamente proporcional al radio iónico, los de menor radio son más retenidos.

Otro proceso importante es la adsorción, que se desarrollará como subtema del presente trabajo.

5.3. Adsorción

Es un proceso que permite un ahorro de energía para tener cuidado en el medio ambiente (Ghazy, 2015). Es ampliamente utilizado para la remoción de boro. En este proceso las moléculas se retienen en la superficie de un material.

Es la acumulación de una sustancia sobre una interfase como resultado del campo de fuerzas en la superficie del adsorbato y el adsorbente, de esto depende la afinidad del material por el adsorbato.

Si la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se debe sólo a las fuerzas de Van der Waals, se trata de una adsorción física. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie, los calores de adsorción son bajos, por lo que el aumento de la temperatura disminuye considerablemente la adsorción.

Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, el proceso es una *adsorción química*. En este caso se rompen y forman enlaces (Castellan, 1998).

5.3.1. Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción permite describir la relación de la adsorción de un material en una superficie a una temperatura constante. Las más utilizadas son la isoterma de Freundlich y la isoterma de Langmuir.

Isoterma de Freundlich. Fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida (q_e) con la concentración del material en la disolución (C_e) .

Asume que el proceso ocurre en superficies heterogéneas y se utiliza ampliamente en fijación de metales pesados. Se representa por la ecuación (empírica), donde las constantes no tienen interpretación física (Chiken, 2015):

$$q_e = C_e^{1/n} K_F \tag{1}$$

Donde:

 K_F : es la constante de Freundlich.

1/n: es el exponente de Freundlich.

Varios estudios encontraron que este modelo describe mejor los datos experimentales (Guan, 2015).

Isoterma de Langmuir. Es un modelo muy descriptivo de la adsorción, ha sido empleada ampliamente en sistemas de tipo sólido-líquido. Cuando el proceso de adsorción o concentración se produce sobre una superficie sólida, la isoterma de adsorción se construye a partir del balance del material de la fase fluida y el sólido en contacto. Para la adsorción en fases fluidas se utiliza la ecuación de adsorción de Gibbs a través de la medición de tensión superficial o interfacial (Sandoval-Ibarra, 2015).

El modelo de Lagmuir establece tres postulados que describen la adsorción:

- I. Formación de una monocapa de moléculas adsorbidas.
- II. Todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados.
- III. No hay interacción entre moléculas adsorbidas.

Predice un calor de adsorción independiente de la fracción de la superficie cubierta en el equilibrio de adsorción (Castellan, 1998). La velocidad de adsorción es proporcional a la concentración de las moléculas en la fase líquida o gaseosa. Puede presentarse en la siguiente ecuación linealizada presentando la cantidad adsorbida (q_e) sobre la concentración del material en la disolución (C_e) (Chiken, 2015):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{q_L}{K_L} C_e \tag{2}$$

Donde:

 q_L : Constante de Langmuir relacionada con la entalpía de adsorción

 K_L : Constante de equilibrio de Langmuir

5.4. Cinética química

La cinética química estudia la velocidad o rapidez con que se lleva a cabo una reacción. La velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos, temperatura y presencia de catalizadores. En ocasiones la concentración de los productos también influye.

La cinética se puede aplicar para la optimización de las condiciones de procesos, también para la determinación y control de estabilidad de diversos productos, principalmente farmacéuticos.

Se tienen modelos teóricos para estudiar la cinética química.

Teoría de colisiones: Permite calcular el número de colisiones por unidad de tiempo, frecuencia de colisión. Para que una colisión entre moléculas vaya seguida de una reacción, debe haber una redistribución de energía para que sea suficiente en la ruptura de ciertos enlaces (energía de activación).

La velocidad de una reacción depende de la probabilidad de choques frecuentes entre una molécula con energía cinética suficiente para reaccionar (a mayor energía de activación, menor fracción de colisiones). La orientación es un factor importante que también influye en la colisión (Petrucci, 2003).

Teoría del estado de transición: Esta teoría se sitúa en una especie hipotética que se cree existe en un estado intermedio entre el estado de los reactivos y los productos. El estado intermedio es el estado de transición, la especie hipotética el complejo activado.

El complejo activado se forma en las colisiones, se disocia en los reactivos nuevamente o forma los productos.

El principal interés de las teorías de velocidades es ayudar a interpretar los datos obtenidos experimentalmente, pues el hecho de predecir las constantes teóricamente aún no ha tenido mucho éxito.

5.4.1. Velocidad de reacción

El cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo (en unidades de M/s), se refiere a la velocidad de reacción (Chang, 2010).

Teniendo una reacción:

$$A \rightarrow B$$

Se entiende entonces que la velocidad de reacción se puede expresar como:

$$velocidad = -\frac{d[A]}{dt}$$
 (3) o $velocidad = \frac{d[B]}{dt}$ (4)

Y con otra expresión (Petrucci, 2003):

$$velocidad = k[A]$$
 (5)

Donde:

[A]: es la concentración de A, en M.

k: es la constante de reacción.

La constante de proporcionalidad k, relaciona la velocidad de una reacción con las concentraciones de los reactivos y es la *constante de velocidad de reacción*. Su valor depende de la reacción y la temperatura, además de un catalizador, si es que existiera.

Entre más grande sea el valor de k, más rápido se llevará a cabo la reacción. Las unidades dependen del orden de reacción.

A partir de la ecuación de velocidad de reacción se puede calcular la velocidad de la reacción si se conocen las concentraciones de los reactivos, también se puede obtener una ecuación que permita expresar la concentración de un reactivo en función del tiempo.

5.4.2. Orden de reacción

El orden de reacción puede ser de orden cero, primer orden, segundo orden y tercer orden.

Si la concentración de un reactivo se duplica y las concentraciones de los otros permanecen constantes:

- Orden cero: la velocidad de reacción inicial no cambia.
- Primer orden: la velocidad de reacción inicial se duplica.
- Segundo orden: la velocidad de reacción inicial se multiplica por cuatro.
- Tercer orden: la velocidad de reacción inicial se multiplica por ocho.

Reacción de orden cero

La ecuación de velocidad de reacción para este orden tiene una suma de exponentes (m + n + ...) igual a cero. Teniendo la reacción:

$$A \rightarrow B$$

La ecuación de velocidad de reacción es:

$$velocidad = k[A]^0 = k = constante$$
 (6)

Las características de este tipo de orden de reacción son (Petrucci, 2003):

- El gráfico concentración-tiempo es una línea recta de pendiente negativa.
- La velocidad de reacción que es igual a k y permanece constante en el transcurso de la reacción, la pendiente es la que cambia de signo.
- Las unidades de k son las mismas que las de la velocidad de reacción (mol L⁻¹ s⁻¹ o M s⁻¹).

Al tener un gráfico de tiempo *vs* [A], y conociendo la ecuación de la línea recta:

$$y = mx + b \tag{7}$$

Sustituimos (obteniendo la ecuación integrada):

$$[A]_t = -kt + [A]_0 (8)$$

Donde:

 $[A]_t$: es la concentración de A para un tiempo cualquiera t, en M.

-k: es la constante de reacción.

t: es el tiempo en s.

 $[A]_0$: es la concentración inicial de A al tiempo 0, en M.

Reacción de primer orden

Para estas reacciones la suma de exponentes (m + n + ...) es igual a 1. Si consideramos la reacción:

$$A \rightarrow B$$

La velocidad de reacción está dada por las concentraciones iniciales de A.

$$velocidad = k[A] (9)$$

A partir de la forma diferencial:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \tag{10}$$

Se obtiene la ecuación integrada:

$$ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$
 (11) o $ln[A]_t = -kt + ln[A]_0$ (12)

Donde:

 $[A]_t$: es la concentración de A para un tiempo cualquiera t, en M.

-k: es la constante de reacción.

t: es el tiempo en s.

 $[A]_0$: es la concentración inicial de A al tiempo 0, en M.

Las unidades de k son de tiempo⁻¹.

Nota

Vida media: en una reacción es el tiempo necesario para consumir la mitad de un reactivo. La ecuación para este tipo es:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \tag{13}$$

Reacción de segundo orden

La suma de exponentes (m + n + ...) es igual a 2. Volviendo a considerar la reacción:

$$A \rightarrow B$$

La velocidad de reacción global es:

$$velocidad = k[A]^2$$
 (14)

A partir de la forma diferencial:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \tag{15}$$

Se obtiene la ecuación integrada:

$$-\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \tag{16}$$

Donde:

 $[A]_t$: es la concentración de A para un tiempo cualquiera t, en M.

-k: es la constante de reacción.

t: es el tiempo en s.

 $[A]_0$: es la concentración inicial de A al tiempo 0, en M.

Las unidades de k deben ser el inverso de la concentración dividida por el tiempo M^{-1} s⁻¹.

Nota

Vida media para reacción de segundo orden:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \tag{17}$$

5.5. Magnesio

El magnesio es un elemento químico con número atómico 12 y símbolo Mg. Tiene una masa relativa de 24.305 uma. Es el séptimo elemento en la tabla periódica y pertenece a la familia 2. En la naturaleza se encuentra en forma de óxidos y sales insolubles. En su forma elemental no es posible encontrarlo.

Es un metal de color blanco plateado, que al igual que el calcio reacciona con el agua a temperatura ambiente desprendiendo gases altamente inflamables.

Algunos óxidos e hidróxidos de iones metálicos son sorbentes comunes en aplicaciones industriales y ambientales, teniendo una gran capacidad de adsorción. Varios estudios utilizan estos óxidos e hidróxidos para la adsorción de boro (Guan, 2015).

5.5.1. Óxido de magnesio

Uno de los compuestos más destacados como fuente principal de magnesio es el óxido de magnesio; utilizado como un adsorbente para la eliminación de boro, reportando buenos resultados.

Magnesia es el nombre más común de este material (MgO). Es un sólido blanco higroscópico. Compuesto por un enrejado de iones Mg²⁺ y iones O²⁻ unidos por enlaces iónicos.

En presencia de agua se forma hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), como se presenta en la siguiente reacción:

$$MgO_{(s)} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Mg(OH)_{2 (s)}$$
 (5.6)

A temperatura ambiente esta reacción puede ser reversible, dejando desactivado al óxido de magnesio.

Se utiliza principalmente en fertilizantes, tratamiento de aguas residuales, abrasivos, sales de magnesio, procesos industriales, en la industria farmacéutica. En su forma hidratada se usa como antiácido, agente de secado, refractario y aislante.

5.5.2. Carbonato de magnesio

El carbonato de magnesio es un sólido blanco que se encuentra en la naturaleza como mineral, en forma de sal anhidra (magnesita, MgCO₃); existen diferentes formas del carbonato de magnesio (di, tri y penta hidratos). A altas temperaturas se descompone en óxido de magnesio y dióxido de carbono, como se muestra en la reacción 5.7.

$$MgCO_{3(s)} + Calor \Leftrightarrow MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$$
 (5.7)

Tiene una densidad relativa de 2.160 g/cm³, no inflamable.

Se utiliza principalmente para la obtención de magnesio en el cuerpo, en la manufactura de papel, fabricación de pinturas y resinas, así como de sal y jabón. Además de ser un buen adsorbente.

Si se mezcla con ácido bórico y almidón en polvo resulta un buen emoliente.

6. METODOLOGÍA

En este estudio se trabajó en el desarrollo y optimización del método más adecuado para la determinación del boro en agua. La determinación se realizó por titulación potenciométrica midiendo el pH. En esta tesis se realizaron pruebas para comparar dos metodologías de cuantificación de boro, la primera por reajuste de pH, la segunda por monitoreo de la curva de titulación.

Para la eliminación del boro se trabajó con tres compuestos de magnesio, óxido de magnesio, carbonato de magnesio y óxido de magnesio recién activado. En estos materiales se varió el pH para ver si el porcentaje de remoción mejoraba. A partir de los resultados obtenidos se hizo la selección del material más adecuado. Para poder utilizar MgO es necesario activarlo; se relacionó el tiempo transcurrido (en días) desde la activación, con la capacidad de adsorción del material, por ello se establece que los materiales empleados son óxido de magnesio ya activado y óxido de magnesio recién activado.

Una vez realizadas las pruebas de pH, se seleccionó el material más adecuado y se hicieron pruebas en donde se varió el tiempo de contacto entre la muestra y el material, la relación sólido-líquido y la fuerza iónica, para determinar las condiciones más favorables para la remoción.

Ya teniendo las condiciones óptimas, se analizaron muestras de agua con boro utilizadas para riego de plantas y cultivos observando si las condiciones establecidas son aplicables a problemas reales.

A continuación se describe la metodología utilizada en cada uno de los estudios mencionados.

En la figura 6.1. se presenta un diagrama que muestra la metodología general.

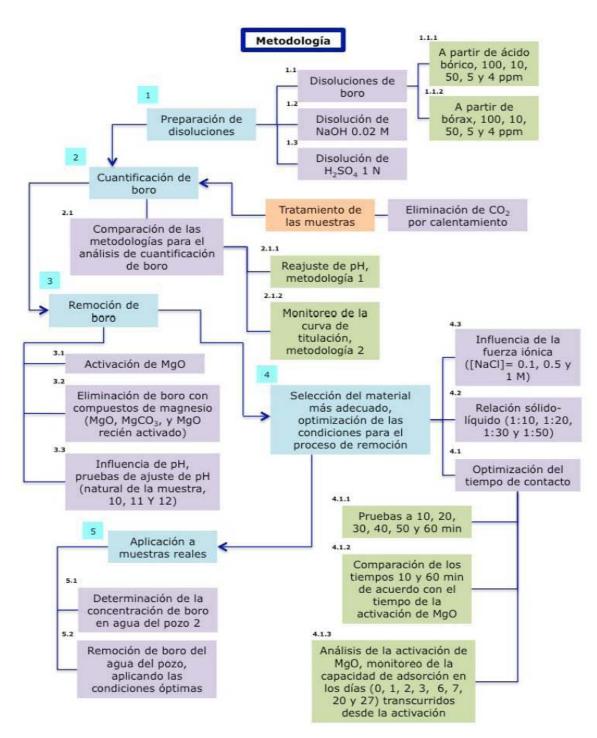


Figura 6.1. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo en este trabajo.

6.1. Equipo y material

Equipo

- Parrilla de calentamiento con agitación magnética marca Thermolyne, modelo Nuova II
- Balanza analítica marca Explorer con precisión 0.1~mg marca Orion Research, sensibilidad $\pm~0.01~\text{a}~0.05$ de escala expandida
- pHmetro marca lonalyzer, modelo 701A
- Multiagitador marca Lab-Line, modelo LR19314
- Conductímetro marca Oaktton RS 232

Material

- Material volumétrico de vidrio clase A
- Barra de agitación magnética

6.2. Reactivos

- Bórax marca J.T. Baker, pureza 94 %
- Ácido bórico
- Hidróxido de sodio en lentejas marca J.T. Baker, pureza 98 %
- Biftalato de potasio marca Merck, pureza 99.8 %
- Ácido clorhídrico marca J.T. Baker, pureza 36.5-38 %
- Sorbitol marca Aldrich, pureza 97 %
- Ácido sulfúrico marca Merck, pureza 95-98 %
- Óxido de magnesio marca Quirey, grado industrial
- Carbonato de magnesio marca J.T. Baker
- Cloruro de sodio marca Merck, pureza 99.5 %

6.3 Preparación de disoluciones

Disolución de boro 100 ppm

- Ácido bórico. El porcentaje de boro en el ácido bórico es de 17.49 %, para una disolución de 100 mg/L se deben pesar 0.0572 g y aforarse a 100 mL con agua destilada.
- Bórax. Pesar 0.0882 g de bórax y aforar a 100 mL con agua destilada, que corresponderán a una disolución de 100 mg/L.
 Para el bórax decahidratado el porcentaje correspondiente de boro es de 11.33 %.

Disolución de boro 10 ppm

- Ácido bórico. Pesar 0.0572 g y aforar a 1 000 mL con agua destilada.
- **Bórax.** Pesar 0.0882 g y aforar a 1 000 mL con agua destilada.

Disolución de boro 50 ppm

A partir de la disolución estándar de 100 ppm de boro (de ácido bórico o bórax), tomar 50 mL y aforar a 100 mL con agua destilada.

Disolución de boro 5 ppm

A partir de la disolución estándar de 100 ppm de boro (de ácido bórico o bórax) tomar 5 mL y aforar a 100 mL con agua destilada.

• Disolución de boro 4 ppm

A partir de la disolución estándar de 100 ppm de boro (de ácido bórico o bórax) tomar 4 mL y aforar a 100 mL con agua destilada.

Disolución NaOH 0.02 M

Se pesaron aproximadamente 0.8~g de NaOH y se aforaron a 1~000~mL de agua destilada, para tener una concentración aproximada de 0.02~M. Esta disolución se normalizó con biftalato de potasio. La normalización de la sosa se realizó por triplicado pesando aproximadamente 0.0204~g de $C_8H_5KO_4$ que se disolvieron en 40~mL de agua destilada.

Ácido sulfúrico 1 N

Tomar 2.6 mL de ácido sulfúrico concentrado y aforar a 100 mL con agua destilada.

6.4. Cuantificación del boro

La cuantificación de boro se basa en un método de análisis potenciométrico por titulación ácido-base (monitoreo de pH) con sosa en presencia de sorbitol. El CO₂ interfiere en esta determinación ya que forma ácido carbónico en medio ácido y consume sosa en la titulación, por lo que es necesario someter a las muestras a un tratamiento previo para eliminar CO₂.

Para realizar el estudio del método se partió de la disolución estándar de boro de 100 ppm, tanto de ácido bórico como de bórax, y se hicieron disoluciones de 50, 10, 5 y 4 ppm de boro.

6.4.1. Tratamiento de las muestras

La presencia de CO₂ en las muestras interfiere en la determinación de boro, por lo que es necesario eliminarlo.

Se ensayaron varios tiempos de calentamiento y agitación para la eliminación del CO₂. Los tiempos ensayados fueron 30, 45 y 60 minutos.

Se toma una alícuota de 50 mL de la muestra que contiene boro y se coloca en un vaso de precipitados de 100 mL. Se adicionan unas gotas de ácido sulfúrico 1 N (generalmente las disoluciones de boro empleadas tienen pH 6.7–7.2), el pH baja hasta 2 ó 3, formando ácido carbónico, la muestra se pone en calentamiento y agitación (400 rpm) a diferentes tiempos; posteriormente se tapa con un vidrio de reloj y se pone en un baño de hielo para disminuir la temperatura (temperatura ambiente).

6.4.2. Método de análisis

La determinación del boro se realizó basándose en las metodologías señaladas en dos normas, la NMX-AA-063-1981 ya cancelada y la norma NMX-AA-063-SCFI-2001.

En la metodología de la primera norma, después del tratamiento de eliminación de CO₂ de la muestra, ésta se lleva a pH 7.8, una vez alcanzado el pH se agrega un gramo de sorbitol (que provoca una disminución del pH), y se titula con la disolución de NaOH 0.02 M hasta llegar nuevamente a pH de 7.8 registrando el volumen gastado.

La adición de sorbitol es para la formación del complejo ácido del borato que a su vez libera protones que son titulados con NaOH, el volumen gastado es proporcional a la concentración de boro (Figura 7.1. página 42). Se puede utilizar cualquier polialcohol, pero el sorbitol es de fácil acceso y bajo costo.

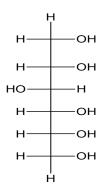


Figura 6.2. Estructura del sorbitol

El sorbitol es uno de los mejores polioles que tiende a formar ésteres más estables así como complejos con el boro.

Esta metodología se utilizó en estudios anteriores (Calderón, 2015), por lo que se aplicó en las muestras de 100, 50, 10, 5 y 4 ppm, sin embargo, en este trabajo al hacer estudios de repetibilidad por triplicado se obtuvieron resultados poco satisfactorios.

Considerando los resultados obtenidos, se procedió a una segunda metodología, que consiste en el trazo de la curva de titulación completa de la disolución de boro, una vez que la muestra se sometió al tratamiento de eliminación de CO₂, se lleva a pH neutro con sosa (la concentración de la disolución de NaOH no afecta el resultado). Se añade un gramo de sorbitol y

se procede a ir agregando 0.02 mL de la disolución de sosa 0.02 M hasta pH 9. Ya que el punto de equivalencia se obtiene entre pH 6.5 y 7.8.

La determinación del volumen gastado de sosa en cada titulación se realizó por el método de la primera derivada.

6.5. Remoción de boro

Todas las pruebas llevadas a cabo en la remoción de boro se hicieron con la disolución de 10 ppm de boro preparada a partir de bórax. Se trabajó con esta concentración debido a que se espera aplicar la optimización a muestras reales (Calderón, 2015).

Para evaluar la remoción se hizo variar el pH entre 10 y 12, ajustando el pH con una disolución de hidróxido de sodio.

Para la remoción del boro se ensayaron tres compuestos de magnesio. Los tres materiales ensayados fueron óxido de magnesio, carbonato de magnesio y óxido de magnesio activado.

6.5.1. Activación del óxido de magnesio

La activación del óxido de magnesio consiste en poner en contacto el óxido de magnesio con el agua con el fin de formar el hidróxido de magnesio, que es quien en realidad interactúa con el boro para retenerlo.

Para la activación se pusieron en contacto aproximadamente 40 g de óxido de magnesio con 50 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer

de 250 mL en agitación durante 90 minutos a 300 rpm. Se filtró y se dejó secar por tres días (tiempo de secado donde se logra la mayor remoción de boro, ver el punto 6.6.1.).

Debido a que la estequiometría de reacción del óxido de magnesio con agua es 1:1, se colocó más cantidad de agua para asegurar la activación completa del MgO.

6.5.2. Eliminación de boro con compuestos de magnesio

La remoción se realizó con óxido de magnesio y carbonato de magnesio. A pesar de que sólo se utilizaron dos materiales, se consideraron tres, debido a que el MgO debe ser activado para que se pueda llevar a cabo la remoción. Esta activación permitió la clasificación de los materiales en óxido de magnesio ya activado y óxido de magnesio recién activado, para ver la eficiencia de la activación y cómo influye en la eliminación de boro.

Para la remoción de boro se pusieron en contacto 50 mL de muestra con 2.5 g de material (relación 1:20 sólido-líquido) en un matraz Erlenmeyer de 250 mL en agitación por 60 minutos a 200 rpm. El tiempo de contacto se tomó de trabajos anteriores, en donde se realizaron pruebas con otros materiales, donde inclusive se duplicó el tiempo de contacto (120 minutos), y no se observó un aumento en el porcentaje de remoción de boro.

Después de terminado el tiempo de contacto, se filtró la muestra para eliminar el compuesto de magnesio y se procedió a la determinación del boro por el método antes descrito, después de realizar el tratamiento de la muestra para eliminar el CO₂.

6.5.3. Influencia del pH

Para evaluar la influencia del pH en la fijación del boro se realizaron pruebas con los tres materiales seleccionados en función del pH en el intervalo de 10 a 12. A 50 mL de una disolución de boro de aproximadamente 10 ppm se le fijó el pH con una disolución de NaOH aproximadamente 0.02 M, añadiendo gota a gota para llegar a los pH's de 10, 11 y 12. Las pruebas se realizaron por triplicado.

A estas disoluciones se les adicionó 2.5 g de cada uno de los materiales (MgO activado, MgCO₃ y MgO recién activado) por separado, en un matraz Erlenmeyer y en agitación por 60 minutos a 200 rpm. Después de transcurrido el tiempo la muestra se filtró y se le dio el tratamiento para finalmente analizarla.

La tabla 6.1. muestra los materiales empleados en los diferentes pH que se ajustaron para la remoción de boro.

рН	Natural (pH de la muestra)	10	11	12
Materiales	- MgO activado	- MgO activado	- MgO activado	- MgO activado
	- MgCO ₃	- MgCO ₃	- MgCO ₃	- MgCO ₃
	- MgO recién	- MgO recién	- MgO recién	- MgO recién
	activado	activado	activado	activado

Tabla 6.1. Materiales utilizados en el estudio de variación del pH. Las pruebas se hicieron por triplicado.

6.6. Selección del material más adecuado

Después de estudiar la influencia del pH se seleccionó el material que dio el mejor comportamiento para remover boro, así como el valor del pH más adecuado para la retención del boro. El material que tuvo el mejor comportamiento y eficiencia para retener el boro es el óxido de magnesio recién activado. Con el fin de optimizar la eliminación de boro del agua con este material, se analizaron diferentes parámetros que afectan la adsorción del boro, tales como el tiempo de contacto, la relación sólido-líquido empleada y la fuerza iónica.

6.6.1. Optimización del tiempo de contacto

Como se ha mencionado, para las pruebas de eliminación de boro, para asegurar que la mayor cantidad de boro fuera adsorbido por el material, se pusieron en contacto durante 60 minutos. Anteriormente se observó el comportamiento del tiempo de contacto, haciendo una comparación entre un tiempo de 60 y 120 minutos, sin lograr un aumento en la remoción.

Dado lo anterior, se llevó a cabo un monitoreo a tiempos menores a 60 minutos. Teniendo tiempos de 20 a 60 minutos con intervalos de 10 minutos. Se trabajó con 50 mL de muestra y 2.5 g de MgO recién activado, después de transcurrido el tiempo se filtró y se dio el tratamiento de la muestra para su posterior análisis. En todos los experimentos se utilizó una agitación de 200 rpm.

6.6.1.1. Análisis de la activación del MgO

A partir de los resultados obtenidos en el monitoreo de la optimización del tiempo, se hizo un análisis del comportamiento y eficiencia de la activación del óxido de magnesio.

Para la activación de MgO se pesaron 50 g de óxido de magnesio, se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se agregaron 70 mL de agua destilada. Se dejó en agitación por 90 minutos a 300 rpm.

Ya activado el material, se llevó a cabo la remoción, con una relación 1:20 (sólido-líquido), se pesaron 2.5 g de MgO, después de filtrarlo (día 0) se puso en contacto con la disolución de boro en un matraz Erlenmeyer de 50 mL en agitación por 40 minutos a 200 rpm. Lo mismo se hizo para los días 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 20 y 27 (tiempo de activación transcurrido del material).

6.6.2. Pruebas de relación sólido-líquido

Se varió la cantidad de material que se puso en contacto con el agua que contenía boro y se comparó con la relación utilizada hasta el momento con todas las pruebas (1:20, sólido-líquido).

Para estas pruebas se pusieron en contacto 1 g de material por cada 10, 20, 30 y 50 mL de muestra, teniendo las siguientes relaciones:

- 1:10
- 1:20
- 1:30
- 1:50

Una vez activado el MgO y dejando que secara, se utilizó en su tercer día de activación. De acuerdo con cada relación, se pesaron 5 g (1:10), 2.5 g (1:20), 1.67 g (1:30) y 1 g (1:50) de óxido de magnesio recién activado, ya que las alícuotas de muestra fueron de 50 mL. Se puso en agitación por 40 minutos a 200 rpm en cada prueba por triplicado. Se filtraron y se les dio el tratamiento para su análisis.

6.6.3. Influencia de la fuerza iónica

Una vez determinado el pH, el material, el tiempo de contacto y la relación sólido-líquido óptimos para realizar la mayor remoción, se estudió la influencia de la fuerza iónica.

Al igual que con el pH, se hicieron experimentos con la fuerza iónica natural de la muestra, 0.1, 0.5 y 1 M de NaCl. Para ajustar la fuerza iónica se prepararon disoluciones de 200 mL utilizando la disolución de boro de 10 ppm y añadiendo NaCl. En la tabla 6.2. se observan las cantidades correspondientes utilizadas.

Disolución NaCl	g NaCl pesados para
(M)	200 mL de disolución
0.1	1.169
0.5	5.8425
1	11.6095

Tabla 6.2. Cantidad de NaCl pesada para la preparación de las disoluciones que ajustaron la fuerza iónica de la disolución de boro de 10 ppm.

Posteriormente se midió la conductividad de cada disolución, se pesaron aproximadamente 2.5 g de MgO que se pusieron en contacto con 50 mL de muestra y en agitación por 40 minutos a 200 rpm. Finalmente, después de tratar la muestra se determinó la cantidad de boro total.

6.7. Aplicación a muestras reales

Al establecer las condiciones más favorables para obtener una mejor adsorción de boro, éstas se pusieron en práctica con muestras reales.

Muestra del pozo 2. El agua de este pozo pertenece a una compañía de producción de hortalizas, Hortalizas Argaman, cuya agua sirve para el riego, donde se cultiva principalmente pimiento morrón con sensibilidad al boro. La compañía tiene cuatro pozos, siendo el pozo 2 el que contiene agua con altos niveles de boro, debido a sus características particulares, diferentes a los otros tres pozos (profundidad de extracción, dureza, conductividad, temperatura y apariencia).

Para estas muestras primero se hizo la determinación de boro contenido en ellas con el método seleccionado. Se llevaron a cabo las pruebas de remoción con los parámetros establecidos. El pH de la muestra se dejó al valor natural, se pesaron 2.5 g de MgO recién activado para poner en contacto con 50 mL de muestra en agitación a 200 rpm por 40 minutos, tratamiento de la muestra y finalmente cuantificación del boro contenido.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Tratamiento de las muestras

El CO_2 interfiere en la determinación del boro por titulación potenciométrica con sosa, para eliminarlo es necesario realizar un tratamiento, donde un factor que influye es el tiempo de calentamiento con agitación. Se ensayaron tiempos entre 30 y 60 minutos de calentamiento a 300 rpm.

En la tabla 7.1. se muestran los resultados del promedio de las determinaciones de una disolución de boro de 9.99 ppm teóricos. [NaOH]= 0.0204 M para diferentes tiempos de calentamiento.

Tiempo de	ppm B
calentamiento (min)	
30	10.14
45	9.98
60	6.79

Tabla 7.1. Determinación de la cantidad de boro a diferentes tiempos de calentamiento

Se determinó que 45 minutos es el tiempo adecuado para la eliminación del CO_2 de la muestra, ya que con 30 minutos no se alcanza a eliminar todo el CO_2 y con 60 minutos existe pérdida del analito.

Es importante señalar que la determinación de las muestras se hizo con disolución de bórax puesto a secar durante un día en estufa. El tratamiento de muestras fue la primera prueba llevada a cabo en este trabajo, por lo tanto los resultados son de disoluciones recién preparadas. El reactivo utilizado, así como su tiempo de secado, son importantes, como se mostrará en la sección 7.2.1. (página 43).

7.2. Cuantificación de boro

Para calcular la concentración de boro de las muestras se empleó el siguiente modelo matemático:

$$\frac{mg}{L}\ boro = \frac{\left(V_{NaOHmuestra} - V_{NaOHtestigo}\right)\left(C_{NaOH} * 10820\right)}{V_{alicuota}}$$

Donde:

 $V_{NaOHmuestra}$: Es el volumen en mL de sosa gastado en la titulación de la muestra.

 $V_{NaOHtestigo}$: Es el volumen en mL de sosa gastado en la muestra testigo. El testigo se hizo con 50 mL de agua destilada, sometiéndolo al tratamiento y análisis que se le dio a las muestras.

 C_{NaOH} : Es la concentración (M) de la sosa.

 $V_{alicuota}$: Es el volumen en mL de la alícuota titulada.

10820. Es el factor de relación, la masa equivalente de boro multiplicado por 1 000.

Si a una disolución que contiene ácido bórico o algún ion borato se le agrega un polialcohol, se forma un complejo de boro y protones. Los protones son titulados con una disolución diluida de sosa; el volumen gastado de NaOH será proporcional a la cantidad de boro (Calderón, 2015). A partir de este principio, se utiliza el modelo matemático ya mencionado.

Los polialcoholes aumentan el carácter ácido del ácido bórico, ya que el anión borato se estabiliza por la formación de ésteres (Deutch, 1949). Existe una disminución del pH debido a la liberación de protones durante la complejación; la cantidad de protones producida al agregar el polialcohol es proporcional a la formación de éster de borato (Geffen, 2006).

En la figura 7.1. se muestra la reacción de formación del complejo de boro (éster) y protones partiendo de ácido bórico y un polialcohol.

Figura 7.1. Reacción de la formación de ésteres a partir de ácido bórico y un polialcohol (Geffen, 2006).

Este principio, también ayuda en la explicación de la sección 7.2.1., gráfica 7.1., páginas 43, 44, 45 y 46.

7.2.1. Método de análisis

A continuación se muestra una tabla comparativa (tabla 7.2.) con las disoluciones de boro utilizadas en este trabajo para seleccionar la metodología más adecuada para la determinación de boro. Se muestran pruebas de disoluciones elaboradas a partir de ácido bórico y bórax de aproximadamente 100, 50, 10, 5 y 4 ppm. Las determinaciones se realizaron con una disolución de sosa de concentración 0.0198 M.

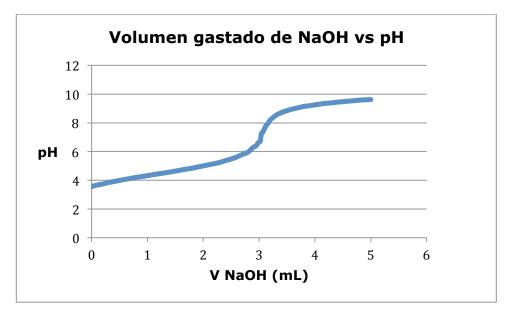
Concentración teórica de la alícuota (ppm)	Disolución elaborada a partir de bórax o ácido bórico	Determinación de boro (ppm) Metodología 1 (Estudiada	Determinación de boro (ppm) Metodología 2 (Monitoreo de
		en trabajos previos)	la curva de titulación)
92.76	Bórax	86.98	92.44
	<u>,</u>		
95.31	Ácido bórico	79.26	84.62
46.38	Bórax	42.02	46.27
47.66	Ácido bórico	38.62	41.99
9.28	Bórax	8.51	8.84
9.53	Ácido bórico	6.50	7.70
4.64	Bórax	4.11	4.42
4.76	Ácido bórico	3.40	4.20
3.71	Bórax	3.02	3.69
3.81	Ácido bórico	2.60	3.32

Tabla 7.2. Resultados obtenidos de las determinaciones de boro de las disoluciones elaboradas a partir de bórax y ácido bórico de diferentes concentraciones.

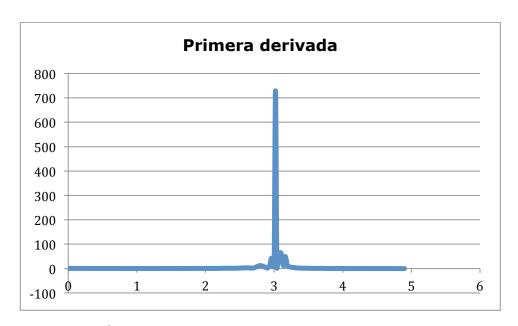
Al observar los resultados de la tabla 7.2. se aprecia que las determinaciones de boro de las disoluciones preparadas a partir de bórax dan resultados más cercanos a los valores de las concentraciones teóricas calculadas. Examinando los resultados obtenidos por ambas metodologías, es posible apreciar que al monitorear la curva de titulación ácido-base se obtienen mejores resultados, por lo que se decidió trabajar con disoluciones preparadas a partir de bórax monitoreando la curva de titulación.

Las gráficas 7.1.y 7.2. son ejemplos de las curvas de titulación de la determinación de boro empleadas para todas las pruebas llevadas a cabo en esta tesis.

Después de analizar la muestra por monitoreo de la curva de titulación, se saca la primera derivada para determinar el punto de equivalencia y se obtiene la concentración de boro en la muestra.



Gráfica 7.1. Curva de titulación de una disolución de boro de 9.84 ppm (teóricos) con sosa.



Gráfica 7.2. Gráfica correspondiente a la primera derivada de la curva de titulación de la disolución de boro de 9.84 ppm (teóricos) con sosa.

A partir de los resultados de las gráficas 7.1. y 7.2. se tiene un punto de equivalencia en pH 6.72, con un volumen gastado de 3.02 mL. La concentración de la sosa utilizada es 0.0201 M, por lo tanto la concentración de la disolución de boro es igual a 12.91 ppm.

Considerando que el pK_{a2} del ácido carbónico es de 6.35 y pK_{a1} es de 10.32, como se muestra en la escala de acidez:

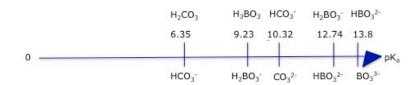


Figura 7.2. Escala de acidez con las especies del ácido bórico y del ácido carbónico.

y que el punto de equivalencia de la titulación se encuentra en 6.72 en la gráfica presentada, se descarta que la reacción de titulación sea entre la NaOH y ácido cárbonico, así como de ácido bórico.

Este punto de equivalencia indica la reacción entre la sosa y los protones liberados de la formación del complejo de boro (figura 7.1., página 42). Que como ya se ha mencionado, el volumen gastado es proporcional a la cantidad de boro de la disolución.

La concentración de boro en la muestra es mayor a la que se esperaba. Esta disolución se preparó a partir de 0.0217 g de bórax. Haciendo los cálculos como bórax decahidratado (11.34 % de boro) se espera una concentración teórica de 9.84 ppm de boro; sin embargo, si se realizan los cálculos como bórax pentahidratado (14.84 % de boro), la concentración teórica esperada es de 12.88 ppm teóricos, concentración que está muy cercana a la obtenida experimentalmente.

El bórax se secó en una estufa, por lo tanto, al dejarlo más de una semana, perdió parte de las moléculas de aguas de hidratación, pasando de decahidratado a pentahidratado. Al observar esta deshidratación se puso a secar en un desecador obteniendo los mismos resultados que en la estufa.

Para preparar las disoluciones de boro y llevar a cabo las demás pruebas, se determinó que las condiciones fueran:

- Disoluciones preparadas a partir de bórax.
- Monitoreo de la curva de titulación.
- Si el bórax lleva una semana en secado, se hacen cálculos considerando bórax pentahidratado.

7.3. Remoción de boro

Para llevar a cabo la remoción de boro se utilizó óxido de magnesio, carbonato de magnesio y óxido de magnesio recién activado. Se hizo una comparación preliminar para observar el comportamiento de los tres materiales. Posteriormente se varió el pH, determinando cuál es el material más eficiente para realizar la remoción.

7.3.1. Eliminación de boro con compuestos de magnesio

En este trabajo se hicieron pruebas de manera comparativa con los tres materiales para obtener una visión general del comportamiento que éstos tienen. Se empleó una relación 1:20 sólido-líquido, con tiempo de contacto de 120 minutos para asegurar la máxima remoción. Los resultados se muestran en la tabla 7.3. Se muestra el promedio de los experimentos realizados por triplicado.

Material	Masa (g)	B (ppm)	%
			Remoción
MgO	2.5086	10.12	18.83
MgCO₃	2.5013	12.03	3.5
MgO recién	2.5077	8.48	32.01
activado			

Tabla 7.3. Concentraciones y porcentajes de remoción de boro. Disolución de boro inicial de 12.47 ppm. [NaOH]= 0.0201M.

Al comparar los porcentajes de eliminación de los tres materiales, se distingue fácilmente que el óxido de magnesio recién activado tiene un mejor comportamiento para remover boro, siendo el carbonato de magnesio el menos eficiente.

La activación del óxido de magnesio influye de manera importante en la remoción de boro. Durante la activación del óxido de magnesio aumenta la temperatura, el óxido de magnesio a temperatura ambiente vuelve a estar inactivo, por esta razón se observa que el MgO recién activado remueve mejor, y el MgO activado con anterioridad disminuye la capacidad de remoción. En el caso del MgCO₃, su poca eficiencia para eliminar boro puede deberse a la carencia de grupos hidroxilo, ya que esto permite que se forme el complejo del boro con el sorbitol, de tal manera que la remoción de boro no se lleva a cabo.

El tiempo de contacto del material con la muestra fue de 120 minutos, sin embargo, en los experimentos posteriores se optó por disminuir a 60 minutos, ya que en estudios anteriores (Calderón, 2015) a los 120 minutos la remoción no aumentaba más.

7.3.2. Influencia del pH

En las tablas 7.4. y 7.5. se presentan los resultados obtenidos de las concentraciones (ppm) y los porcentajes de remoción de boro en función del pH. Con un tiempo de agitación de 60 minutos, 200 rpm y una relación sólido-líquido 1:20 del material. Con la finalidad de aclarar los resultados, se muestran las concentraciones y porcentajes de remoción respecto al pH obtenido después de poner en contacto el material y filtrar la muestra.

Los pH 10-12 para los tres materiales después del contacto con la muestra no variaron. La única muestra que mostró un cambió en el pH después del contacto, fue la que no tuvo ajuste, a pH natural.

pH inicial de la muestra	pH después de la muestra despué	
	del contacto con el material	
6.9 - 7.2	9	
10	10	
11	11	
12	12	

Esto indica que si se trabaja con pH menor a 9 en la muestra, sin ponerla en contacto con un material, después de dicho contacto, el pH subirá a 9, porque está impuesto por los compuestos de magnesio.

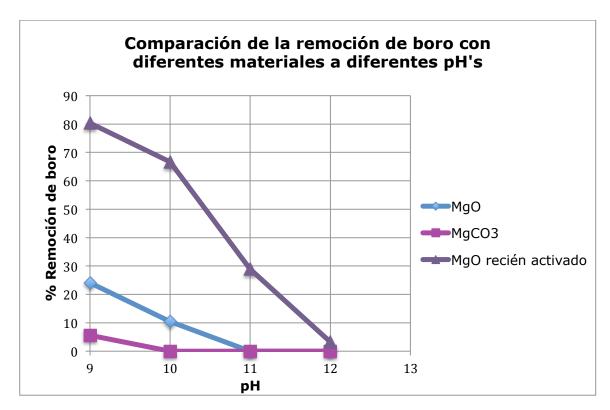
	Conce	Concentración de boro (ppm)		
	después de la remoción			
рН	MgO	MgCO₃	MgO recién activado	
9	7.23	8.99	1.88	
10	8.53	9.53	3.18	
11	9.53	9.53	6.77	
12	9.53	9.53	9.22	

Tabla 7.4. Concentración de boro en ppm después de la remoción con diferentes compuestos de magnesio variando el pH (Disolución de boro inicial de 9.53 ppm, [NaOH]= 0.0201 M).

% Remoción de boro			
pН	MgO	MgCO₃	MgO recién activado
9	24.09	5.62	80.32
10	10.44	0	66.67
11	0	0	28.92
12	0	0	3.21

Tabla 7.5. Porcentajes de remoción con diferentes materiales de magnesio a diferentes pH's.

En la gráfica 7.3 se presenta una comparación del comportamiento de la remoción de boro empleando los tres compuestos de magnesio con pH de 9 a 12. Es importante señalar que el pH de 9 corresponde al pH obtenido después de poner en contacto el material con la muestra a pH natural.



Gráfica 7.3. Porcentajes de remoción de boro utilizando compuestos de magnesio a diferentes pH's.

Comparando los resultados de la gráfica 7.3., es evidente que la remoción de boro disminuye conforme aumenta el pH para los tres compuestos empleados en este trabajo. El MgCO₃ deja de adsorber boro desde pH 10, para el MgO y el MgO recién activado se nota una disminución clara desde este pH.

Para descartar la posibilidad de la existencia de interferencias en la determinación de boro en las muestras, se hizo un estudio de ajuste de pH

con blancos. Estos resultados demostraron que no existen dichas interferencias, ya que al llevar a cabo la titulación de la muestra no hay gasto del titulante.

Para ajustar el pH de las muestras se utilizó NaOH, de acuerdo con los trabajos de Calderón, 2015, el ajuste de pH se realizó con cal viva, siendo éste un posible motivo por el cual se obtenían mejores porcentajes de remoción, ya que también actúa como adsorbente. Al ser compuestos de magnesio éstos intervienen en el comportamiento de la adsorción a pH's básicos (a pH 10 se tiene un valor mayor al pka del ácido bórico).

De acuerdo con los resultados se descartaron dos materiales, seleccionando al MgO recién activado como el material más eficiente para la adsorción de boro.

7.4. Selección del material más adecuado

Una vez determinado el mejor material se realizaron pruebas de tiempo de contacto, relación de la cantidad del material e influencia de la fuerza iónica.

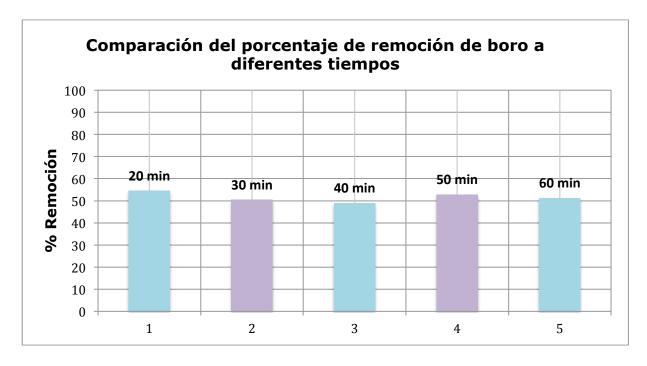
7.4.1. Optimización del tiempo de contacto

En los experimentos de optimización de tiempo de contacto se trabajó con intervalos de 10 minutos de 20 a 60 minutos, a pH natural (6.9 – 7.2), debido a que es el pH óptimo de acuerdo con los resultados obtenidos de la selección del material. Los resultados se muestran en la tabla 7.6. así como en las gráficas 7.4. y 7.5.

Los resultados corresponden al promedio de las muestras realizadas por triplicado con una disolución de boro de 13.01 ppm de boro, [NaOH] = 0.0204 M. El pH de trabajo es el natural de las muestras, de 6.9 -7.2, con una agitación de 200 rpm. Los pHs obtenidos después de la agitación de las muestras con el material se encuentran entre 9 y 9.55.

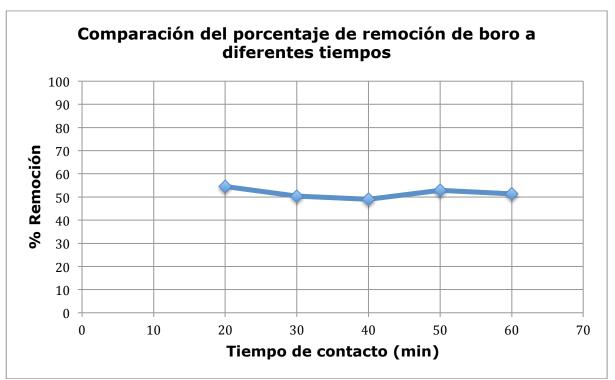
Muestra	Tiempo (min)	ppm B	% Remoción
1	20	5.92	54.54
2	30	6.45	50.43
3	40	6.64	49.01
4	50	6.13	52.88
5	60	6.34	51.29

Tabla 7.6. Concentraciones y porcentajes de remoción de boro variando el tiempo de contacto con el MgO recién activado.



Gráfica 7.4. Comparación de los porcentajes de remoción obtenidos al poner en contacto el material con la muestra a diferentes tiempos.

En la gráfica 7.4. se puede ver que al poner en contacto el material por 10 minutos se alcanza una remoción muy alta. De manera general la remoción para los tiempos de 20 a 60 minutos se encuentra aproximadamente alrededor del 50 %, esto permite destacar que aunque el tiempo de contacto entre el material y la muestra aumente, la remoción ya no se incrementa, de cierto manera puede decirse que es constante.



Gráfica 7.5. Porcentaje de remoción de boro variando el tiempo de contacto con el material.

Con los resultados obtenidos se determinó que el tiempo de contacto óptimo para hacer la remoción sería de 30 minutos, ya que no se observa una desorción al considerar que ésta puede ser afectada por el pH de las muestras

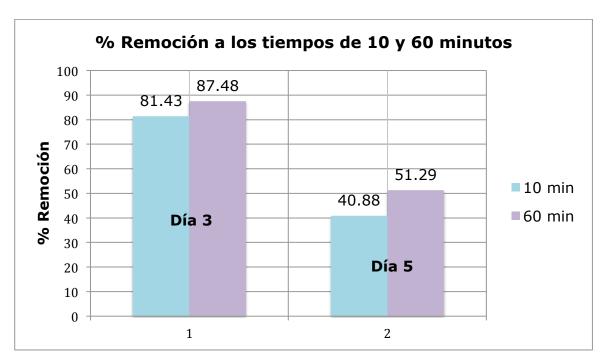
También se escogió 30 minutos como tiempo de contacto óptimo debido a que se pretende emplearlo en procesos industriales; al usar tiempos de contacto menores a 20 minutos en ese tipo de procesos, no es suficiente para lograr una adsorción máxima entre el material y el analito de interés; por otra parte, a los 60 minutos no hay aumento del porcentaje de adsorción, por lo tanto se considera que no es necesario agitar a más de 30 minutos.

7.4.2. Análisis de la activación del MgO

Previo a realizar el comportamiento de la activación del óxido de magnesio, se hizo una comparación del porcentaje de remoción a 10 y 60 minutos de acuerdo con el tiempo de activación transcurrido del óxido de magnesio en los días 3 y 5.

Día de activación	Prueba 1	Prueba 2
de MgO	Tiempo de contacto	Tiempo de contacto
Día 3	10 minutos	60 minutos
Día 5	60 minutos	10 minutos

En la gráfica 7.6. se muestran los resultados de las pruebas realizadas a los 10 y 60 minutos con MgO con tres y cinco días de activación. Se observa que en el tercer día de activación ambas pruebas tienen un mayor porcentaje de remoción que en el quinto día.



Gráfica 7.6. Comparación de los porcentajes de remoción de boro, variando el tiempo de activación de MgO a diferentes tiempos de contacto.

En el tercer día de activación, los porcentajes de remoción son muy favorables, aumentando en un 8 % del tiempo de contacto de 10 minutos a 60 minutos, al quinto día de activación, la remoción disminuye por la mitad mostrando el mismo comportamiento entre los 10 y 60 minutos, aumenta en un 11%.

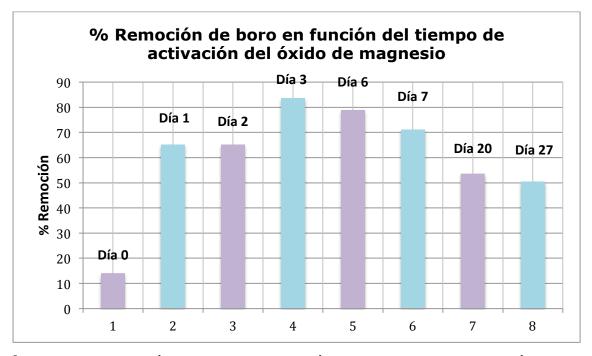
Después de esta comparación de tiempos de contacto, se hizo el análisis del comportamiento con respecto al tiempo de activación del óxido de magnesio.

El análisis de la activación del óxido de magnesio consistió en poner en agitación 70 g de MgO con 100 mL de agua destilada por 90 minutos. Se filtró y se pesaron 2.5 g del material (día 0 de la activación) para llevar a cabo la remoción. Posteriormente, conforme pasaron los días, se llevaron a cabo las remociones, observando el comportamiento de la activación. Los

resultados obtenidos a partir de una disolución de boro de 9.02 ppm se muestran en la tabla 7.7. y las gráficas 7.7. y 7.8. El tiempo de contacto entre el material y la muestra fue de 30 minutos a 200 rpm.

Día	ppm B	% Remoción
0	7.75	14.07
1	3.15	65.11
2	3.14	65.25
3	1.48	83.57
6	1.90	78.92
7	2.61	71.07
20	4.18	53.66
27	4.47	50.42

Tabla 7.7. Porcentajes de remoción de boro con respecto al tiempo de activación del MgO. [NaOH]= 0.0182M.



Gráfica 7.7. Remoción del boro en función del tiempo de activación de MgO.

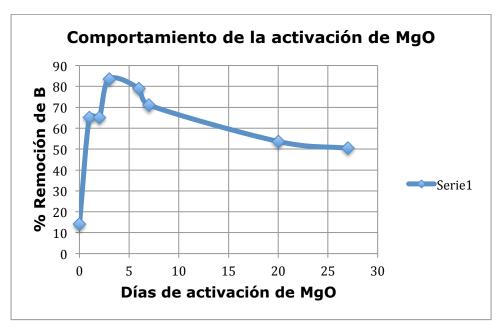
El día 0 de activación no presenta una buena eliminación de boro, probablemente a que se pesó el MgO activado recién filtrado y sin secar, aún con agua, pesando menor cantidad de MgO. En los días uno y dos de activación aumenta considerablemente la remoción, sin embargo, al no ser el porcentaje más alto, es probable que el MgO aún no estuviera completamente seco.

En el tercer día de activación se obtiene el mayor porcentaje de remoción, más del 80 %, en este punto se ha logrado secar el óxido de magnesio (el MgO se pone a secar en un mortero cubierto por un vidrio de reloj, permitiendo el paso de aire), por tanto, lo que se pesa es mayor cantidad de material, aumentando la adsorción.

En el sexto día, existe una pequeña disminución de la capacidad de adsorción del material, y gradualmente esta capacidad va disminuyendo conforme pasa el tiempo.

Cuando se activa óxido de magnesio con agua, se forma hidróxido de magnesio $(Mg(OH)_2)$, a mayor temperatura o temperatura ambiente esta reacción puede ser reversible, perdiendo activación y por consecuencia la capacidad para adsorber y remover boro.

Con este análisis del comportamiento del material, es posible explicar por qué se obtiene una mayor remoción al utilizar MgO recién activado. La mayor capacidad de remoción se encuentra entre los días 3 y 5 de activación.



Gráfica 7.8. Tendencia que sigue el comportamiento de la activación de MgO.

En la gráfica 7.8. se muestra el comportamiento de la activación del óxido de magnesio. Primero se observa un aumento en la retención del boro al paso de los días, pero conforme pasan los días la capacidad de adsorción disminuye.

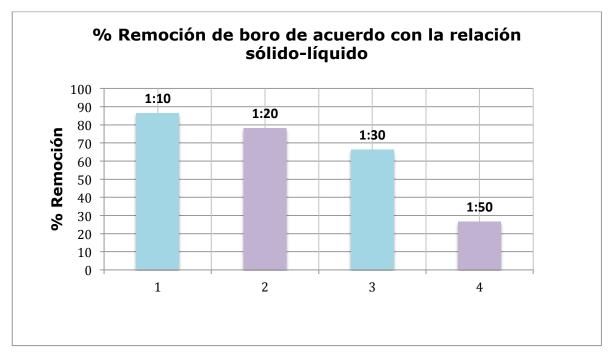
7.4.3. Relación sólido-líquido

Una vez determinado que el tiempo óptimo de activación de material para la adsorción es entre el tercer y quinto día, con pH natural de la muestra y un tiempo de contacto de 30 minutos, se procedió a estudiar el efecto de la relación de la cantidad de material puesto en contacto con la muestra.

Los resultados se presentan en la tabla 7.8. y se obtuvieron a partir de una disolución de boro de 9.51 ppm.

Relación	ppm B	% Remoción
01:10	1.22	86.48
01:20	1.97	78.15
01:30	3.04	66.26
01:50	6.62	26.62

Tabla 7.8. Resultados de las remociones de boro variando la relación entre el material y la muestra. [NaOH]= 0.0186 M.



Gráfica 7.9. Porcentajes de remoción de boro de acuerdo con la relación sólido-líquido. Los resultados presentados corresponden a los valores de la tabla 7.8.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 7.8. y la gráfica 7.9., al aumentar la cantidad de material por mililitro de analito, la adsorción aumenta.

En este trabajo la mayoría de las pruebas se han realizado con una relación sólido-líquido 1:20, al comparar con la relación 1:10, esta última aumenta considerablemente el porcentaje de remoción.

La sobresaturación es un factor que afecta la adsorción, debido a que las colisiones entre el adsorbente y el adsorbato son menores, sin embargo, al activar el óxido de magnesio éste forma hidróxido de magnesio, el cual es insoluble con p $K_s=1.2 \times 10^{-11}$.

Al ser insoluble existe mayor interacción entre el material y el boro, lo que permite que éste sea adsorbido en mayor cantidad, explicando los resultados obtenidos, la solubilidad del adsorbente influye más que la saturación.

Además, al agregar menor cantidad de adsorbente, no es posible remover más analito, debido a que no hay suficiente MgO recién activado de acuerdo con la concentración de boro.

Para optimizar el proceso de remoción de boro es necesaria una relación sólido-líquido de 1:10 (1 g de material por 10 mL de analito).

7.4.4. Influencia de la fuerza iónica

Conforme se fueron realizando las pruebas de optimización del proceso de remoción, las mejores condiciones se fueron aplicando a las pruebas posteriores. Para las pruebas de fuerza iónica, las condiciones de la muestra fueron pH natural (6.9 – 7.2), con un tiempo de contacto de 30 minutos, MgO en el tercer día de activación y 1 g de material por 10 mL de alícuota de muestra.

La fuerza iónica se define como un medio de la sumatoria de la concentración (molar o molal) de cada tipo de ion multiplicado por el cuadrado de la carga del ion.

A continuación se presenta la ecuación 18 como expresión matemática de la fuerza iónica.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} c_{i} z_{i}^{2} \tag{18}$$

Donde:

I: Fuerza iónica.

 c_i : Concentración del ion i en M o m.

 z_i : Carga del ion i.

La variación de la fuerza iónica es de gran importancia, debido a la carga superficial y las reacciones de adsorción que pueden llevarse a cabo, además de la influencia sobre la solubilidad del MgO.

Como se ha mencionado, al activar MgO éste reacciona formando Mg(OH)₂, cuyo comportamiento cambia debido a la carga, siendo un buen complejante, junto con el sorbitol, para remover boro.

$$\underbrace{\text{Mg}}_{\text{OH}} + \underbrace{\text{Ho}}_{\text{HO}} = \underbrace{\text{Ho}}_{\text{OH}} + \underbrace{\text{Ho}}_{\text{OH}} = \underbrace{\text{Ho}}_{\text{OH}} + \underbrace{\text{Ho}}_{\text{2O}} = \underbrace{\text{Ho}}_{\text{OH}} = \underbrace{\text{Ho}}_{$$

Figura 7.3. Representación de los grupos superficiales hidroxilo del MgO.

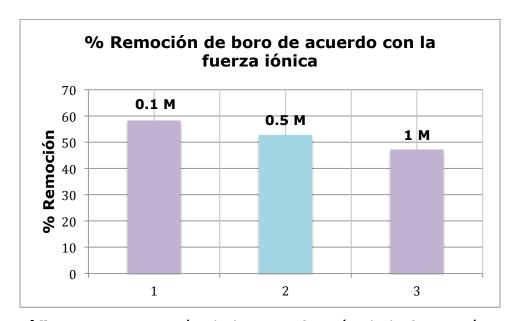
En la tabla 7.9. y gráfica 7.10. se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de variación de fuerza iónica. La conductividad de la disolución de boro de 9.22 ppm antes de agregar NaCl era de 81.8 μ S (0.0818 mS). Todos los datos son el promedio de las pruebas realizadas por triplicado.

[NaCl] (M)	% Remoción	ppm B	Conductividad (mS)
0.1	58.28	3.76	9.48
0.5	52.70	4.27	32
1	47.12	4.77	43.2

Tabla 7.9. Resultados de la remoción y conductividad de las muestras de boro, variando la fuerza iónica. [NaOH]= 0.0175 M, para llevar a cabo la titulación de las muestras.

La fuerza iónica está relacionada con la conductividad, al aumentar una aumenta la otra, debido a que la concentración de iones es mayor.

En la tabla 7.9. los valores experimentales de conductividad aumentan de acuerdo con la fuerza iónica. Esto permite comprobar que efectivamente las pruebas de las disoluciones de boro se realizaron a diferentes concentraciones de NaCl.



Gráfica 7.10. Remoción de boro en función de la fuerza iónica.

Αl aumentar la fuerza iónica la remoción disminuye considerablemente hasta 47 %, en la gráfica 7.10. se muestran los resultados de las pruebas a las que se les agregó NaCl, la disminución de la remoción respecto al aumento de NaCl no presenta un cambio importante entre una muestra y otra, el cambio es gradual. Sin embargo, al comparar la remoción sin alterar la fuerza iónica de la muestra se obtiene un 80.82 %. Esto indica que aunque la concentración de NaCl no sea muy alta, afecta inmediatamente en la adsorción de boro, y al ir aumentando la concentración de iones disminuye poco a poco la capacidad de adsorción.

Esto se debe a la actividad, a mayor fuerza iónica menor actividad. La actividad está dada por:

$$a_X = [X]\gamma_X \tag{19}$$

Donde:

 a_X : Es la actividad de la especie X.

[X]: Es la concentración molar de la especie X.

 γ_X : Es el coeficiente de actividad de la especie X, adimensional.

Cuando la fuerza iónica aumenta, el coeficiente de actividad disminuye. Se acerca a la unidad cuando la fuerza iónica se acerca a cero. Si el coeficiente de actividad se acerca a 1 la fuerza iónica disminuye.

También se tienen iones con un radio pequeño (Na⁺ y Cl⁻), entre más pequeño es el radio más afecta a la actividad. Si la carga del ion aumenta el coeficiente de actividad se aleja de 1.

La fuerza iónica afecta en la adsorción de boro, ya que la actividad disminuye por la concentración de iones, que presentan solvatación y compiten por la adsorción de boro en disolución.

Para lograr una buena remoción es necesario que la fuerza iónica sea baja. Si es posible que no existan iones que se vean involucrados en la muestra, debido a que con un incremento de la concentración de estos iones, el porcentaje de remoción se ve afectado

considerablemente. Al trabajar con muestras reales, se reportan conductividades de μS (Calderón, 2015); comparando con los resultados de este trabajo, se puede considerar que la conductividad es baja, descartando la influencia de la fuerza iónica para la remoción.

Sin embargo, no siempre la conductividad de muestras reales será baja, en algunos casos existirá salinidad en las muestras, cuya concentración de iones interferirá en la remoción de boro disminuyendo el porcentaje de adsorción.

7.4.5. Aplicación a muestras reales

La mayoría de las aguas subterráneas son explotadas por medio del uso de pozos perforados en la zona saturada. El uso y mal uso tiene implicaciones ambientales.

Al extraer agua de los pozos, la vecindad presenta un nivel freático descendiente, creando una zona de depresión; agotando el agua severamente y menguando los niveles de la superficie del terreno. Las extracciones fuertes pueden dar lugar a la infiltración de contaminantes (Manahan, 2011). En este caso el boro que se encuentra en exceso a partir de las excavaciones profundas.

En este trabajo se realizaron pruebas de remoción en muestras reales, empleando las condiciones establecidas en la optimización del proceso de remoción de boro: pH natural de la muestra (pH= 6.92 para el agua del pozo 2), tratada para la eliminación de CO₂ relación sólido-líquido 1:10 de óxido de magnesio recién activado, con un tiempo de contacto de 30

minutos a 200 rpm y sin incremento de fuerza iónica. Los resultados se muestran a continuación.

Muestra	ppm B	% Remoción
Concentración del agua de pozo	1.85	
1.1	0.27	82.80
1.2	0.48	76.93
1.3	0.41	78.61
Promedio	0.39	79.45

Tabla 7.10. Resultados de las remociones de boro en agua del pozo 2. [NaOH] = 0.0175 M. Conductividad 1050 $\mu\text{S.}$

Observando los resultados de la tabla 7.10. nos damos cuenta que las remociones obtenidas son muy favorables, alrededor del 80 %, esto permite comprobar que las condiciones establecidas en la optimización del proceso son las más adecuadas para tratar muestras reales.

A pesar de que se establecen las condiciones para tener una mayor eficiencia de adsorción, con los resultados de todas las pruebas realizadas no se obtienen porcentajes de remoción mayor al 80 %, aunque no hay desorción, la capacidad del MgO recién activado no permite que el porcentaje sea mayor.

Si bien la eliminación de boro por medio de adsorción con MgO no es total, este material se puede considerar una opción muy favorable para adsorber el boro en agua utilizada en el riego de plantas.

Se han realizado estudios donde se ha reutilizado el material, donde se llevan a cabo ciclos de remoción lavando y no lavando el MgO. Los resultados reportados muestran que el MgO alcanza porcentajes de remoción alrededor del 70 % a los 10 ciclos de uso, lavando y no lavando el material (Calderón, 2015). Este material es de fácil acceso ya que se encuentra en forma de mineral en la naturaleza, reduciendo costos para el tratamiento.

7.5. Cinética química

Con la finalidad de conocer la cinética de la reacción, se hicieron pruebas de remoción de boro a diferentes tiempos, con la disolución de 13.01 ppm de boro ([NaOH]= 0.0204 M).

Recordando que la velocidad de reacción está dada por las ecuaciones (3) y (5) visto en la sección 5.4.1., página 18:

$$velocidad = -\frac{d[A]}{dt}$$
 (3) o $velocidad = k[A]$ (5)

Se realizan los cálculos teóricos para conocer la constante de velocidad de reacción (k_r). Para llevar a cabo estos cálculos de K_r , se recurre a uno de los modelos más ampliamente usados, modelo de Langergren (Del Moral, 2017).

A continuación se muestran los modelos de Langergren para reacciones de primer y segundo orden.

Primer orden:

$$\frac{dq}{dt} = K_r(q_e - q) \tag{20}$$

Donde:

 K_r : Es la constante de velocidad de adsorción de Langergren, en min⁻¹.

q: Cantidad del analito adsorbida.

 q_e : Cantidad del analito adsorbida al equilibrio.

Segundo orden

$$\frac{dq}{dt} = K_r (q_e - q_t)^2 \tag{21}$$

Donde:

 K_r : Es la constante de velocidad de adsorción de Langergren, en min⁻¹.

 q_t : Cantidad del analito adsorbida al tiempo t.

 q_e : Cantidad del analito adsorbida al equilibrio.

Como se observa en la ecuación 20 y 21, para utilizar el modelo de Langergren, es necesario conocer la capacidad de adsorción \boldsymbol{q} . En la tabla 7.11. se muestran los resultados de las concentraciones de boro a determinado tiempo, los cuales se grafican (gráfica 7.11.) mostrando el comportamiento del tipo de orden de reacción.

t (min)	ppm B	Cantidad de sorbente (g)	Concentración de soluto adsorbido (ppm)	Concentración de soluto adsorbido por g de adsorbente (ppm)	q_t
0	13.01	0	0.00	0	0.00
10	7.69	2.5203	5.32	2.11	0.11
20	6.69	2.5151	6.32	2.51	0.13
30	6.53	2.5084	6.48	2.58	0.13
40	6.49	2.5094	6.52	2.60	0.13
50	6.29	2.5032	6.72	2.68	0.13
60	6.13	2.5035	6.88	2.75	0.14

Tabla 7.11. Resultados obtenidos para determinar el orden de reacción y cálculo de q_t .

Para poder realizar el cálculo de la constante de reacción es necesario conocer la capacidad de adsorción (q_t) :

$$q_t = \frac{\left([A]_0 - [A]_t\right) v_{alicuota(mL)}}{g_{soluto}}$$

Donde:

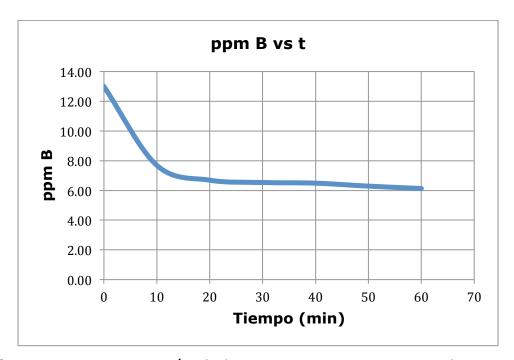
 $[A]_0$: es la concentración de boro al tiempo 0, en ppm.

 $[A]_t$: es la concentración de boro al tiempo t, en ppm.

La capacidad de adsorción es a su vez una constante (empleada en las isotermas de Langmuir y Freundlich que indica una saturación monomolecular. Un buen adsorbente debe tener una gran capacidad de adsorción, así como una rápida velocidad de adsorción).

Orden de reacción y cálculo de k_r

Observando el cálculo de q_t se detecta que no varía ampliamente, llegando a ser constante hasta 0.14.



Gráfica 7.11. Concentración de boro en ppm con respecto al tiempo para ver el comportamiento de la reacción y determinar el orden de reacción.

Al comparar con gráficas teóricas, experimentalmente se obtiene una reacción de segundo orden, de acuerdo con la figura 7.2., pues la gráfica tiene un comportamiento descendente en las concentraciones de los primeros tiempos y posteriormente empieza a ser constante sin llegar a cero.

Esto puede compararse con las condiciones establecidas en la optimización del proceso de remoción de boro, donde no se obtienen

porcentajes de adsorción mayores al 88 %. Se alcanza la máxima capacidad de adsorción.

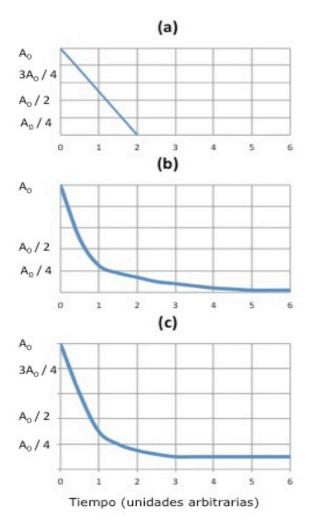


Figura 7.4. Gráficas teóricas del orden de reacción. (a) Orden de reacción cero (b) Reacción de primer orden, (c) Reacción de segundo orden.

Sabiendo que la cinética de reacción es de segundo orden gracias a la gráfica 7.11. se procede a realizar el cálculo de la constante de velocidad de reacción (k_r) , siguiendo con el modelo de Langergren, se utiliza la ecuación 21, que es para reacciones de segundo orden (Del Moral, 2017).

$$\frac{dq}{dt} = K_r (q_e - q_t)^2 \tag{21}$$

Integrando se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_r)q_e^2} + \frac{1}{q_e}t\tag{22}$$

Donde:

 K_r : Es la constante de velocidad de adsorción de Langergren, en min $^{-1}$.

 q_t : Cantidad del analito adsorbida al tiempo t.

 q_e : Cantidad del analito adsorbida al equilibrio.

t: El tiempo, en minutos.

Este modelo considera que la velocidad inicial de reacción está dada por:

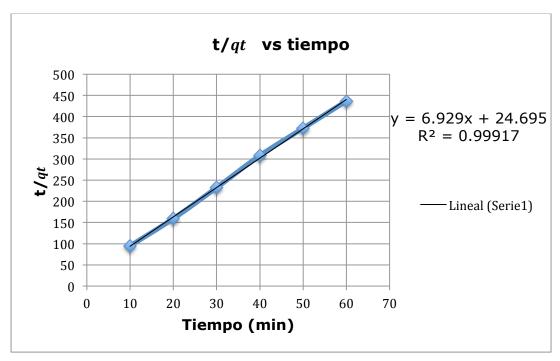
$$h = K_r q_e^2 \tag{23}$$

En la tabla 7.12. se muestran los resultados obtenidos a partir de q_t . Al calcular la constante de capacidad de adsorción, se puede calcular una constante al equilibrio (q_e) como se muestra en la tabla 7.12. y la gráfica 7.12., la cual permite obtener la constante de velocidad de reacción de la adsorción de boro con óxido de magnesio. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la adsorción de boro con respecto al tiempo.

t (min)	Concentración de boro (ppm)	Cantidad de sorbente (g)	q_t	t/q _t
10	7.690	2.5203	0.106	94.75
20	6.690	2.5151	0.126	159.18
30	6.530	2.5084	0.129	232.26
40	6.490	2.5094	0.130	307.90
50	6.290	2.5032	0.134	372.50
60	6.130	2.5035	0.137	436.66

Tabla 7.12. Resultados obtenidos para el cálculo de la constante de reacción (k_r) a partir de q_t .

Al graficar t/q_t con respecto al tiempo se obtienen los valores de la pendiente y b, donde la pendiente es $1/q_t$, x corresponde al tiempo y la ordenada al origen es $\frac{1}{(k_r)q_e^2}$, como se muestra en la gráfica 7.12.



Gráfica 7.12. t/q_t vs tiempo. Comportamiento lineal para el cálculo de q_e y $\mathrm{k_r}.$

Al observar los valores de la línea recta vemos un valor de $r^2 = 0.99917$, valor muy aceptable para calcular k_r a partir de la pendiente. A continuación se muestra el cálculo de q_e :

$$m = 1/q_{e} = 6.929$$

$$q_e = m^{-1} = 6.929^{-1} = \mathbf{0}.\mathbf{1443}$$

Al comparar el valor de q_e obtenido a partir de la pendiente con respecto a los valores de q_t de la tabla 7.11., es posible apreciar que efectivamente la reacción es de segundo orden.

Al ser una reacción de segundo orden significa que la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración de la especie. Esto implica la adsorción máxima se lleva a cabo en los primeros minutos de contacto entre el boro y el óxido de magnesio.

Conociendo el valor de q_e se puede calcular el valor de k_r .

$$q_e = 0.1443$$

$$q_{\rho}^2 = 0.0208$$

Por consiguiente k_r es:

$$b = \frac{1}{(k_r)q_o^2} = 24.695$$

$$\mathbf{k}_r = (b \ q_e^2)^{-1} = (24.695(0.0208))^{-1} = \mathbf{1.9442}$$

Al graficar la concentración de boro con respecto al tiempo se logra obtener una noción del orden de reacción, sin embargo, para comprobar que efectivamente se trata de una reacción de segundo orden se recurrió a calcular la capacidad de adsorción (q_t) de cada uno de los tiempos, para calcular teóricamente q_e , que es la capacidad de adsorción al equilibrio de la reacción.

Los cálculos se hicieron directamente para este orden de reacción, obteniendo un valor aproximado. Esto permitió calcular el valor de la constante de reacción $k_r = 1.9442$.

8. CONCLUSIONES

- La metodología más adecuada para determinar la cantidad de boro presente en una muestra por titulación potenciométrica con sosa es monitoreando el pH y trazando la curva de titulación completa y no sólo por reajuste de pH.
- A mayor pH hay una menor capacidad y eficiencia de remoción de boro con compuestos de magnesio. El pH más favorable para llevar a cabo la adsorción es el natural de la muestra, entre 6.9 y 7.5.
- El óxido de magnesio recién activado es el material más eficiente para llevar a cabo la adsorción de boro, ya que al activarlo se tiene hidróxido de magnesio, que tiene grupos hidroxilo, favoreciendo la formación del complejo de boro.
- Para que el óxido de magnesio pueda remover boro con mayor eficiencia, no debe ser utilizado antes del tercer día, ya que aún contiene agua y no debe exceder el tiempo de activación de cinco días, debido a que la reacción de formación de hidróxido de magnesio (activación de MgO) es reversible a temperatura ambiente.
- A menor cantidad de adsorbente, menor remoción, debido a que no es suficiente para adsorber todo el analito. La relación sólido-líquido encontrada en este trabajo para optimizar la adsorción es 1:10.
- A mayor fuerza iónica, menor actividad y por lo tanto menor remoción.
- Las condiciones óptimas para la remoción de boro con óxido de magnesio recién activado son:

- No ajustar pH a la muestra si se encuentra menor a 9, ya que al ponerlo en contacto con el óxido de magnesio este impone el pH.
 Si la muestra tiene un pH mayor a 9, puede ajustarse a pH neutro para obtener mejores remociones.
- El tiempo más eficiente para utilizar óxido de magnesio recién activado como adsorbente es en los días 3 y 5.
- La cantidad de material para la adsorción óptima (relación sólido-líquido) es 1 g de adsorbente por 10 mL de analito.
- Es preferible que las muestras no contengan iones que aumenten la fuerza iónica.
- Las condiciones establecidas para la optimización del proceso de remoción de boro son aplicables para muestras reales.
- El porcentaje de remoción de boro que se alcanza con la optimización del proceso es de 80 %.
- La cinética de reacción en la adsorción de boro con óxido de magnesio es de segundo orden.
- La constante de velocidad de reacción (k_r) es de 1.9442.

9. BIBLIOGRAFÍA

Avery, H., Cinética química básica y mecanismos de reacción. Reverté, España, 1982.

Calderón, D., Reducción de boro en agua de pozos. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2015.

Castellan, G., W., Fisicoquímica, Pearson, Addison Wesley, 1998, 452-459, Cap. 32.

Chang, R., Química, Mc Graw Hill, China, 2010. Cap. 13.

Chiken, A., Eliminación de cadmio con quitosano, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2015.

Chillón, A. M., Reducción de boro en aguas procedentes de la desalación, Tesis doctoral, Universidad de Alicante, 2009.

CONAGUA.

De la Fuente M.M., Muñoz, C. E., Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide – Modelization and mechanism, Desalination, 249, 2009, 626-634.

Del Moral, M., Remoción de boro en disolución acuosa mediante la técnica de biosorción usando semilla de tamarindo. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2017.

Deghles, A., Kurt, U., Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodyalisis process, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 104, 2016, 43-50.

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

Ezechi, E.H., Isa, M.H., Rahaman, S., Kutty, M., Ahmed, Z., Electrochemical removal of boron from produced water and recovery, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 2015, 1962-1973.

Ficha de datos de seguridad, SIGMA-ALDRICH, 227668. Carbonato de magnesio.

Ficha de datos de seguridad SIGMA-ALDRICH, 254118. Magnesio.

Ficha de datos de seguridad SIGMA-ALDRICH, 529699. Óxido de magnesio.

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.

Ghazy, M., Harby, K., Askalany A.A., Saha, B. B., Adsorption isotherms and kinetics of activated carbon/Difluoroethane adsorption pair: Theory and experiments, International Journal of Refrigeration, 70, 2015, 196-205.

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

Guan, Z., Lv, J., Bai, P., Guo, X., Boron removal from aqueous solutions by adsorption- A review, Desalination, 383, 2015, 29-37.

Gupta, V.K., Hwang, S., Krantz, W., Greenberg, A., Characterization of nanofiltration and reverse osmosis membrane performance for aqueous SALT solution using irreversible thermodynamics. Desalination 208, 2007, 82-90.

Hilal, N., Kim, G. J., Somerfield, C., Boron removal from saline water: A comprehensive review, Desalination, 273, 2011, 23-35.

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

Manahan, S., Introducción a la Química Ambiental, Editorial Reverté UNAM, 2011, 268-271.

Martínez, R., Almazán, L., Valenzuela, J., Capacidad de adsorción y despojamiento de cobre presente en solución acuosa, utilizando la resina quelante, Dowex M-4195. Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora.

Mercado, B., Remoción de boro y arsénico presentes en altas concentraciones en agua mediante escorias metalúrgicas, Tesis doctoral, UNAM, Instituto de Ingeniería, 2013.

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

Petrucci, R., Química General, Prentice Hall, 2003, Cap. 15.

Rozalén, M., Brady, P., V., Huertas, F., J., Influencia de la fuerza iónica y la temperatura en la química superficial de la esmectita, MACLA, 6, 2006, 427-429.

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

Sandoval-Ibarra, F., D., López-Cervantes, J., L., Gracia-Fadrique, J., Ecuación de Lagmuir en líquidos simples y tensoactivos, Educación Química, 26, 2015, 307-313.

Skoog, D., Fundamentos de Química Analítica, CENGAGE Learning, 2010, 320,321, 324, 887-896.

Tablas de constantes, Universidad Ibero, Ciudad de México, http://www.ibero.mx/campus/publicaciones/quimanal/pdf/tablasconstantes. pdf 30 de marzo, 2017.

Tagliabue, M., Reverberi, A., Bagatin, R., Boron removal from water: needs, challenges and perspectives, Journal of Cleaner Production, 77, 2014, 56-64.

Wang, B., Guo, X., Bai, P., Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions – A review, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 444, 2014, 338-344.

Zeebe R., E., Sanyal A., Ortíz J., D., Wolf-Gladrow D., A., A theoretical study of the kinetics of the boric acid-borate equilibrium in seawater, Marine Chemistry, 73, 2001, 113-124.