



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**REMOCIÓN DE BORO PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES DE UN CAMPO GEOTÉRMICO,
MEDIANTE ESCORIAS DE HIERRO Y COBRE.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

ESPERANZA GIL ARELLANO

ASESORA: DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA



MÉXICO, D.F. ABRIL 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

AGRADECIMIENTOS

El cúmulo de experiencias que adquirí a lo largo de este camino me ha dejado diversas enseñanzas las cuales han involucrado la participación de diferentes personas, y es por ello que agradezco a todos los que estuvieron a mi lado enseñándome, motivándome, apoyándome o tan sólo acompañándome.

A mi madre por inculcarme siempre la puntualidad y el trabajo.

A mi tía Beatriz por cuidar siempre de mí.

A mi padre porque a pesar de la distancia nunca ha dejado de apoyarme ni de estar siempre pendiente de mí.

A mi hermana por haberme alentado a no rendirme y por enseñarme con su ejemplo a ser fuerte en todo momento.

A mis pequeños angelitos Sebastián y Santiago por iluminar mi vida día con día. Gracias también porque con su existencia aprendí el gran valor de la responsabilidad.

A mi esposo por ser parte de mis alegrías y mis tristezas, por sus consejos, sus enseñanzas, su amor pero, sobre todo, por todo lo que hace por mí día a día.

A Yeyo y Teté por brindarme su ayuda incondicional en todo momento y cuando más lo he necesitado.

A mis primas Marce e Iris, mis primos Beto y Gabi por brindarme su cariño, sus consejos, su compañía y su apoyo incondicional siempre.

Muy en especial a mi asesora la doctora Rosa María, porque sin su enorme apoyo tanto moral como académico no hubiese sido posible la culminación de este trabajo. Gracias por haber sido una guía, un ejemplo pero, sobre todo, por haber sido un gran ser humano conmigo.

A mis sinodales por sus valiosas aportaciones, su profesionalismo y su espera.

A mis queridos amigos y compañeros de la UAM y del Instituto de Ingeniería: Miriam, Claudia, Oswaldo y Fabricio por su apoyo, su disposición, sus conocimientos que gentilmente compartieron conmigo y por muchas horas más de esparcimiento.

A mi amigo de tantos años Jesús, por escucharme y hacerme sonreír cuando más me hace falta.

Esta tesis la dedico a la persona que transformó mi vida, a la que amé con todo mi corazón, a la que me motivó a llegar hasta este momento y por la que luché hasta el final, a mi hermana Beyari.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

CONTENIDO

ÍNDICE	1
ÍNDICE DE FIGURAS	3
ÍNDICE DE TABLAS	4
NOMENCLATURA	5
RESUMEN	6
INTRODUCCIÓN	8
OBJETIVO GENERAL	10
OBJETIVOS PARTICULARES	10
HIPÓTESIS	10
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	11
1.1 Energía Geotérmica en México	11
1.2 Características fisicoquímicas del agua residual proveniente de plantas geotérmicas	12
1.3 Generalidades de Boro	13
1.3.1 Boro en la naturaleza	14
1.3.2 Legislación para aguas contaminadas con boro	16
1.3.3 Legislación para boro en agua residual tratada para reúso en riego agrícola	18
1.3.4. Métodos de remoción de boro de aguas residuales	19
1.3.4.1 Comparación de las distintas tecnologías de los métodos de remoción de boro	19
1.3.4.1.1 Precipitación de compuestos poco solubles	19
1.3.4.1.2 Intercambio iónico	20
1.3.4.1.3 Métodos con membranas	23
1.3.4.1.4 Adsorción sobre hidróxidos metálicos	27
1.3.4.1.5 Adsorción sobre arcillas y suelo	28
1.4 GENERALIDADES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	31
1.4.1 Tipos de adsorción	31
1.4.2 Mecanismo del proceso de adsorción	32
1.4.3 Factores de influencia del proceso de adsorción	32
1.5 Escorias	34
1.5.1 Definición de escoria	34
1.5.2 Procesos de producción de escorias	34
1.5.2.1 Escoria de hierro	34
1.5.2.2 Escoria de Cobre	36
1.5.3 Cifras de generación	37
1.5.4 Características fisicoquímicas	39
1.5.5 Aprovechamiento de las escorias	41
1.5.5.1 Panorama internacional	41
1.5.5.2 Situación en México	45
1.5.6 Usos de escorias como adsorbentes	45
1.5.7 Legislación en México	46
1.5.8 Técnicas de caracterización de escorias de hierro y cobre	47
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
2.1 Materiales y reactivos	50
2.1.1 Escorias de hierro y cobre	50
2.1.2 Soluciones empleadas	52
2.2. Cinéticas de adsorción	53
2.3 Diseño experimental para las isothermas del proceso de adsorción de boro	53



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

2.4 Técnica experimental de las Isotermas de adsorción de boro con escorias	56
2.5 Técnicas Analíticas	58
2.5.1 Técnica espectrofotométrica de cuantificación de boratos: Método de Carmín	58
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS	61
3.1 Muestreo y caracterización de aguas residuales de campo geotérmico	61
3.2 Cinéticas de adsorción	63
3.3 Isotermas de adsorción de boro	65
3.4 Análisis de varianza (ANOVA) y gráfico de Pareto	72
3.5 Reacciones químicas involucradas en la adsorción de boro	81
3.6 Estimación económica	82
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	85
REFERENCIAS	87
ANEXO A	94
ANEXO B	95
ANEXO C	97
ANEXO D	98
GLOSARIO	99



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura1. 1. Participación de los estados de la república por mineral en el año 2009.</i>	40
<i>Figura1. 2. Distribución de la producción de escorias de acuerdo al proceso del que provienen.</i>	41
<i>Figura1. 3. Aprovechamiento de escorias de acero en Europa durante al año 2004, en base a un total de 15 millones de toneladas (EUROSLAG, 2004).</i>	44
<i>Figura1.4. Distribución de alternativas de aprovechamiento de escorias de alto horno en Japón durante el 2007 (NSA, 2007).</i>	45
<i>Figura1. 5. Uso de escorias de acero en el año 2007 en Japón.</i>	45
<i>Figura1. 6. Distribución de alternativas de aprovechamiento de escorias de alto horno en Alemania (IBF, 2006).</i>	46
<i>Figura1. 7. Uso de escorias de acero en Alemania durante el 2006.</i>	46
<i>Figura 2. 1. Etapas de la metodología experimental.</i>	52
<i>Figura 2. 2. Condiciones experimentales a 3 diferentes temperaturas para la adsorción de boro con escorias Acer y Cob.</i>	60
<i>Figura 2. 3. Sistema experimental para las pruebas de adsorción (Barnstead Lab-Line, modelo Max Q 4000).</i>	60
<i>Figura 2. 4. Muestra con la solución de ácido sulfúrico y reactivo de boro estándar.</i>	62
<i>Figura 2. 5. Agitador orbital de mesa (Lab-Line Instruments, modelo 4626).</i>	62
<i>Figura 2. 6. Secuenciación de la metodología po método de Carmín para la cuantificación de boro.</i>	63
<i>Figura 3. 1. Promedio de los seis tipos de escorias empleadas en las cinéticas de remoción de boro.</i>	67
<i>Figura 3. 2. Valores promedio de los porcentajes de remoción de boratos para cada escoria evaluada.</i>	67
<i>Figura 3. 3. Porcentajes de remoción de boro a 40°C para escoria Cob.</i>	70
<i>Figura 3. 4. Porcentajes de remoción de boro a 20 °C para escoria Cob.</i>	70
<i>Figura 3. 5. Porcentajes de remoción de boro a 40°C para escoria Acer.</i>	72
<i>Figura 3. 6. Porcentajes de remoción de boro a 20°C para escoria Acer.</i>	72
<i>Figura 3. 7. Cob y Acer a 30°C, pH = 7 y 4.5 h.</i>	73
<i>Figura 3. 8. Gráfico de Pareto estandarizado para remoción de boro con escoria Cob.</i>	78
<i>Figura 3. 9. Gráfico de superficie de respuesta estimada para la escoria Cob.</i>	79
<i>Figura 3. 10. Gráfico de Pareto estandarizado para remoción de boro con escoria Acer.</i>	81
<i>Figura 3. 11. Gráfico de superficie de respuesta estimada para la escoria Acer.</i>	83



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. 1. México en el contexto mundial de generación de energía geotérmica.</i>	14
<i>Tabla 1. 2. Concentración de boro en aguas residuales de varios países.</i>	15
<i>Tabla 1. 3. Concentración de boro en aguas residuales superficiales en el mundo.</i>	18
<i>Tabla 1.4. Sensibilidad al boro en diversos tipos de cultivos.</i>	19
<i>Tabla 1. 5. Criterios para la concentración de boro presente en aguas residuales tratadas para irrigación de cultivos.</i>	20
<i>Tabla 1. 6. Legislación en Estados Unidos y Arabia Saudita para concentraciones máximas de boro en agua de reúso para riego agrícola.</i>	20
<i>Tabla 1. 7. Análisis comparativo de los procesos de remoción de boro de aguas residuales.</i>	32
<i>Tabla 1. 8. Composición típica de escorias (%).</i>	42
<i>Tabla 1. 9. Composición química de la escoria proveniente del proceso con alto horno (%).</i>	42
<i>Tabla 1. 10. Valores de área superficial, volumen de poro y diámetro medio de poro para diferentes adsorbentes.</i>	50
<i>Tabla 1.11. Contenido de óxidos reportados por Huanosta en el 2010.</i>	51
<i>Tabla 1.12. Fases mineralógicas reportadas por Huanosta en el 2010.</i>	51
<i>Tabla 2. 1. Características generales de las escorias.</i>	53
<i>Tabla 2. 2. Contenido de óxidos de las escorias de hierro y cobre en %.</i>	54
<i>Tabla 2. 3. Fases mineralógicas presentes en escorias de hierro y cobre.</i>	54
<i>Tabla 2. 4. Valores reales y codificados de los factores empleados en la remoción de boro con escoria Acer y Cob.</i>	57
<i>Tabla 2. 5. Matriz de experimentos para escoria con clave Cob.</i>	58
<i>Tabla 2. 6. Matriz de experimentos para escoria con clave Acer.</i>	59
<i>Tabla 2. 7. Parámetros fisicoquímicos y su instrumento de medición.</i>	61
<i>Tabla 3. 1. Característica fisicoquímica determinada in situ a las aguas residuales colectadas en tres unidades del complejo geotérmico (primer muestreo).</i>	64
<i>Tabla 3. 2. Características fisicoquímicas determinadas en laboratorio a las aguas residuales colectadas en tres unidades del complejo geotérmico (primer muestreo).</i>	64
<i>Tabla 3. 3. Caracterización fisicoquímica de aguas residuales del campo geotérmico (segundo muestreo)</i>	66
<i>Tabla 3. 4. Matriz de experimentos con valores reales y codificados de las cuatro variables evaluadas, utilizando las escorias Cob y Acer.</i>	69
<i>Tabla 3. 5. Valores más altos de remoción de boro con escoria Cob.</i>	71
<i>Tabla 3. 6. Resumen de las mejores condiciones y el porcentaje máximo removido de boro con escorias Cob y Acer.</i>	75
<i>Tabla 3. 7. Análisis de varianza (ANOVA) con escoria Cob.</i>	76
<i>Tabla 3. 8. Análisis de varianza (ANOVA) con escoria Acer.</i>	80
<i>Tabla 3. 9. Mejores condiciones obtenidas para la remoción de boro con escoria Cob.</i>	85
<i>Tabla 3. 10. Resumen de costos y gastos con escoria Cob.</i>	86
<i>Tabla 4.1. Mejores condiciones experimentales para la remoción de boro con escorias Cob y Acer.</i>	88



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

NOMENCLATURA

Amp	Ampere
B(OH)₃	Ácido Bórico
B(OH)⁻₄	Ión borato
CANIMEX	Cámara Minera de México
CANACERO	Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero
CFE	Comisión Federal de Electricidad
COB	Escoria de cobre proveniente de Alto Horno
°C	Grados Celsius
g/mol	gramo/mol
in situ	En el sitio, en el lugar
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
ISO	Siglas en inglés de International Organization for Standardization
ITN	Instrumento Técnico Normativo
K	Grados Kelvin
Kg	Kilogramo
kJ/mol	kilojoule/mol
kw	Kilowatt
m/s	metro/segundo
m²/g	metro cuadrado/gramo
Me(OH)_x	Hidróxido metálico
mg/L	miligramos/litro
mill/ton	millones/toneladas
MPa	Megapascal
Mw	Megavatios
NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana
OI	Ósmosis Inversa
Pa	Pascal
ppm	Partes por millón
SDT	Sólidos disueltos totales
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
μL	microlitro
μm	micrómetro
μs/cm	microSiemens/centímetro



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

RESUMEN

El objetivo principal del presente trabajo es evaluar la remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico mediante el proceso de adsorción con escorias de hierro y/o cobre.

Este trabajo consta de cinco capítulos los cuales se describen a continuación: en la introducción se presenta la problemática de las aguas residuales que contienen boro. La necesidad de emplear tratamientos de bajo costo, como la utilización de escorias de hierro y cobre, subproducto de la industria metalúrgica, como adsorbentes para la remoción de boro. Además, la recuperación de boro representa una fuente de aprovechamiento como materia prima para diversos usos.

En el Capítulo 1 se presenta un resumen de la información más importante relacionada con el boro como contaminante del agua incluyendo la normatividad, sus usos y diversos compuestos en la naturaleza; el estudio de los diversos procesos de remoción de éste, haciendo un análisis para elegir el más adecuado; las características fisicoquímicas, el destino final, el uso de escorias como adsorbentes y la legislación de las mismas en México. Por último, se incorporan las generalidades del proceso de adsorción; definición, mecanismos, aplicaciones, tipos y factores de influencia en el proceso.

En el Capítulo 2 se detalla la metodología experimental conformada por cuatro etapas que son: 1) muestreo y caracterización del agua residual efectuado en un campo geotérmico, 2) evaluación y selección de los parámetros de influencia que condicionan la remoción de boro con escorias, 3) desarrollo de un diseño de experimentos para los dos tipos de escoria seleccionados y, 4) realización de pruebas de adsorción de boro con escorias de hierro y cobre en reactores batch o a régimen discontinuo. Las pruebas de adsorción se realizaron con base en un diseño de



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

experimentos de tipo central compuesto con cuatro factores (pH, temperatura, dosis de adsorbente y tiempo de contacto) evaluados en tres niveles o valores experimentales. La concentración inicial de boro fue constante en todas las pruebas (600 ppm). Se realizaron 18 experimentos para cada de las escorias con clave ACER y COB, más una réplica de cada experimento, dando un total de 72 pruebas.

En el tercer capítulo se exponen los análisis estadísticos de los resultados respecto al porcentaje de remoción de boro con dos tipos de escoria seleccionados. También se incluyen las reacciones químicas involucradas que dan origen a la formación de un “Metalborato” y, por último, una estimación económica de los principales materiales y reactivos utilizados en el tratamiento seleccionado.

De las dos escorias seleccionadas para la adsorción de boro, Cob fue la que mayor capacidad de remoción de boro presentó. En el proceso de adsorción ejercen un efecto significativo las variables pH, dosis de escoria, temperatura y tiempo de contacto así como la interacción de éstas.

Las escorias utilizadas en este estudio presentaron alta factibilidad técnica y económica para que puedan ser aprovechadas como materiales adsorbentes en procesos de tratamiento de aguas residuales contaminadas con boro.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

INTRODUCCIÓN

Las exigencias sobre la protección del medio ambiente son cada vez mayores ya que el vertido de contaminantes, como el boro al agua, aumenta de forma continua y paralela al desarrollo industrial.

En pleno desarrollo de los estudios ambientales y tecnológicos aplicados al cuidado del entorno, el caso del boro resulta sorprendente ya que su interés industrial es inversamente proporcional al dedicado a la investigación. Existe un escaso interés a la problemática del boro comparado con el furor de preocupación ambiental centrado fundamentalmente en el tratamiento de aguas residuales de origen urbano o industrial (García-Soto, 2000).

Aunque se han propuesto distintas tecnologías para la remoción de boro del agua, éstas no han sido suficientemente desarrolladas. Este trabajo aporta una alternativa para determinar los inconvenientes y las ventajas para remover boro de aguas residuales mediante el proceso de adsorción utilizando adsorbentes económicos como las escorias de hierro y cobre. Además, permite establecer los factores experimentales evaluados, de influencia significativa sobre el proceso y los costos relacionados a dicha metodología aplicada en este caso particular.

En recientes años se ha dedicado considerable atención al estudio de diferentes tipos de materiales de bajo costo disponibles y otros de desecho para adsorción de algunas sustancias tóxicas (Asyhar et al., 2002). Dentro de esos materiales, las escorias metalúrgicas de alto horno se han sugerido como un adsorbente interesante para la remoción de metales presentes en aguas residuales. Las escorias y materiales similares, producidos a partir de las actividades industriales de fabricación de acero, han demostrado propiedades de adsorción en el tratamiento de aguas residuales (Renman



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

et al., 2008). Además Dushina y Aleskovsky (1979) han observado que las escorias son similares a minerales de silicato de calcio y aluminosilicatos.

Se sabe que la adsorción de iones metálicos sobre aluminosilicatos es efectiva en medio alcalino. Es por esta razón por la que los iones OH^- generados por las reacciones crean condiciones de adsorción favorables para iones metálicos presentes en la solución (Dimitrova, 2002).

En México los criterios para el reúso de las escorias de hierro y acero se encuentran en la norma NMX-B-085-CANACERO-2005, que señalan su utilización en la industria de la construcción, caminos, como medio filtrante de aguas residuales y como material neutralizante para la remediación de suelos ácidos.

La aplicación del proceso de adsorción como método de remoción de boro posee las mismas ventajas e inconvenientes que otros tratamientos como: procesos con membranas, intercambio iónico y precipitación de compuestos menos solubles. Además, todos estos procesos dependen de las mismas variables como: pH, temperatura, tiempo de contacto y dosis de adsorbente. Del control de estos factores dependerá el rendimiento del proceso, así como del empleo del adsorbente, el costo y el porcentaje de remoción del contaminante boro (De la Fuente y Muñoz, 2009).

Con base en lo anterior se plantearon los siguientes objetivos de esta investigación, los cuales son mencionados en el siguiente apartado.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

OBJETIVO GENERAL

Remover el ión boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico con escorias de plantas metalúrgicas de hierro y de cobre para la producción de un efluente para el riego de cultivos resistentes.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ✚ Determinar la influencia de los principales factores que condicionan la eficiencia de remoción de boro con escorias de plantas metalúrgicas de cobre y de hierro.*
- ✚ Estimar los valores óptimos de cuatro principales factores que influyen la eficiencia de remoción de boro con escorias de plantas metalúrgicas de cobre y de hierro para la producción de un efluente con una concentración de boro de 600 mg/L, para el riego de cultivos resistentes.*
- ✚ Realizar una estimación de costos de los principales materiales y reactivos del proceso de remoción de boro utilizando la mejor escoria de planta metalúrgica.*

HIPÓTESIS

Los óxidos de las escorias de hierro y de cobre permitirán recuperar eficientemente, mediante el proceso de adsorción, el ión boro presente en altas concentraciones en el agua residual de un campo geotérmico.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Energía Geotérmica en México

Geotermia significa literalmente calor de la tierra, y se refiere al calor y al agua que se han concentrado en ciertos sitios del subsuelo, conocidos como yacimientos geotérmicos. La energía contenida en un yacimiento puede extraerse mediante pozos profundos del orden de dos mil metros a través de los cuales ascienden los fluidos compuestos generalmente por una mezcla de agua salina y vapor de agua. El vapor es separado de la mezcla y transportado hacia las centrales de generación donde mueve los álabes de las turbinas para generar electricidad. El agua se conduce hacia lagunas de evaporación o directamente hacia pozos inyectoros a través de los cuales se regresa al yacimiento con el doble propósito de recargarlo y de impedir cualquier contaminación a los acuíferos someros.

El aprovechamiento del agua residual proveniente de plantas geotérmicas en nuestro país tiene un alto potencial, entre otras razones porque México cuenta con un caudal total de 2,234.6 L/s generado por sus cuatro centrales geotérmicas: Cerro Prieto, Los Azufres, Los Humeros y Tres Vírgenes (Hiriart y Gutiérrez, 2003).

Como los sistemas geotérmicos se forman preferentemente en los bordes entre placas tectónicas, donde también suelen ocurrir fenómenos de vulcanismo y sismicidad, los países ubicados en o cerca de esos sitios son los que poseen más recursos geotérmicos (CFE, 2006).

Una gran cantidad de países utiliza la geotermia de manera directa para diversas aplicaciones (calefacción, balnearios, deshidratación de vegetales, invernaderos, secado de madera, bombas de calor, etc.), pero sólo 24 países, hasta la fecha, la emplean de manera indirecta para generar energía eléctrica (CFE, 2006).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

En el 2010 México ocupó el cuarto lugar a nivel mundial en capacidad de generación geotérmica (Bertani 2012). Además, hay planes para que se desarrolle más la energía geotérmica debido a la riqueza geológica del territorio nacional.

Tabla 1. 1. México en el contexto mundial de generación de energía geotérmica.

<i>País</i>	<i>MW</i>
<i>1.- Estados Unidos</i>	<i>3093.5</i>
<i>2.- Filipinas</i>	<i>1912.2</i>
<i>3.- Indonesia</i>	<i>1197.3</i>
<i>4.- México</i>	<i>958.0</i>
<i>5.- Italia</i>	<i>842.5</i>

1.2 Características fisicoquímicas del agua residual proveniente de plantas geotérmicas

El agua proveniente de plantas geotérmicas se considera agua residual de tipo industrial. Los componentes que puede tener el agua proveniente de una planta geotérmica es una matriz compleja formada por lo general de óxidos (Floyd et al., 1998), sulfatos, nitratos y elementos trazas como el litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio, boro, cloro y bromo (Millot y Négrel, 2007). La temperatura oscila entre los 51-230°C; el pH está en un intervalo de 5.9 a 7.8 (McCarthy et al., 2005) y la conductividad eléctrica en un intervalo de 435-2,650 $\mu\text{S/m}$ (Pennisi et al., 1999). El intervalo de la concentración de boro en diferentes centrales geotérmicas en el mundo es de 0.11 a 358 mg/L (Moldovanyi et al., 1993; Vengosh et al., 1994).

El agua residual de las plantas geotérmicas suele presentar un alto contenido de semimetales (o metaloides), como es el caso de la planta geotérmica ubicada en el estado de Puebla (“Los Humeros”). En el agua residual de esa planta los semimetales que se encuentran en mayor concentración son boro (585.60 mg/L) y arsénico (6.16 mg/L)



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

En la tabla siguiente se incluyen datos de concentración de boro en aguas residuales geotérmicas de algunos países del mundo

Tabla 1. 2. Concentración de boro en aguas residuales de varios países.

País	[B]= mg/L
China (Tibet)	26.74
Turquía (Izmir)	8-9
E.U (Texas)	250

Se observa un intervalo muy amplio desde 8 hasta 250 ppm. Respecto a México, la concentración de boro en el campo geotérmico “Los Humeros” como ya se mencionó es en promedio de 585.60 mg/L de boro en el periodo comprendido del 2000 al 2008 y un valor máximo de 1136 ppm para el mismo periodo.

En México no existe normatividad para regular la concentración de boro en aguas residuales para descarga y para reúso. En los datos mostrados por el campo geotérmico en estudio se tiene un alto contenido de este metaloide (en mg/L) si se compara con los criterios establecidos para agua de riego para diferentes cultivos.

1.3 Generalidades de Boro

El boro nunca se encuentra en su forma elemental en la naturaleza. Ocupa el primer lugar del grupo III-A de la tabla periódica de los elementos, de número atómico igual a 5; es un metaloide relativamente inerte, excepto cuando está en contacto con agentes oxidantes fuertes. Tiene un peso atómico de 10.811g/molal presentarse en la naturaleza dos isótopos estables: el ${}^5\text{B}^{10}$ (19.78%) y el ${}^5\text{B}^{11}$ (80.22%) (Budavari et al., 1989). En el Anexo A se muestran las diferentes propiedades de este elemento.

El boro en su forma elemental es inodoro e insípido; es insoluble en agua, alcoholes y soluciones de álcalis; es soluble en ácido nítrico, sulfúrico y en muchos metales



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

fundidos como el aluminio, el calcio, el cobre, el hierro y el magnesio; el boro no se ve afectado por el aire a temperatura ambiente pero a temperaturas elevadas forma el nitruro de boro (BN) y el óxido de boro (B_2O_3). A temperatura ambiente reacciona con el flúor. Si se calienta reacciona con el cloro, bromo y azufre (De la Fuente, 2000).

Este elemento posee potenciales de ionización muy elevados, siendo muy difícil sustraerle sus electrones de valencia por lo que no existe la química asociada con la especie libre B^{3+} . El estado de oxidación estable es 3+ que presenta una alta carga unida a un tamaño muy pequeño (radio iónico de 0.20 \AA según Pauling, 1960). Esta situación facilita la inmediata polarización de los átomos vecinos y la transferencia de la densidad electrónica hacia el boro. La situación favorecida energéticamente es la compartición electrónica. Por lo tanto, los compuestos de boro son fundamentalmente de naturaleza covalente y se forman debido a que en el estado excitado el átomo desaparea sus electrones ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$) y forma orbitales híbridos sp^2 . Así, se facilita la constitución de tres enlaces covalentes. Al boro le faltan todavía dos electrones ($2p_z^0$), para completar el octeto y formar estructura de gas noble. Al tener un orbital totalmente vacío, tiene tendencia a actuar como aceptor para formar un cuarto enlace para comportarse como un ácido de Lewis (Power y Woods, 1997). Por lo tanto, los compuestos con enlace trivalente pueden formar estructuras tetracoordinadas dotadas de una carga variable según la naturaleza de los ligandos. A temperatura ambiente, su conductividad eléctrica es pequeña, pero es buen conductor de la electricidad a alta temperatura.

1.3.1 Boro en la naturaleza

En la naturaleza, el boro se encuentra en forma de ácido bórico, sal de ácido bórico (H_3BO_3 o $[B(OH)_3]$), y diversos boratos como el bórax ($Na_2B_4O_7$).

Predomina en las rocas sedimentarias. En las rocas ígneas es más abundante en los granitos, bajo la forma de borosilicatos, siendo la turmalina (3 a 4% de boro) el mineral



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

más común. Se encuentra en el suelo en cuatro estados: a) formando parte de la estructura cristalina de los minerales; b) adsorbido o retenido por los coloides del suelo; c) como anión en la solución del suelo y d) asociado a la materia orgánica (Bonilla et al., 1994). El contenido de boro total en los suelos varía de 2 a 200 ppm, del cual la mayor parte no es asimilable por las plantas. En la solución del suelo siempre se encuentra combinado con el oxígeno comportándose como anión (borato) en todas las reacciones.

El anión borato presenta una alta movilidad lo cual permite que se pierda fácilmente por lixiviación. El boro disponible en los suelos pertenece a un ciclo donde una pequeña cantidad proviene de la turmalina y una gran cantidad de la materia orgánica. La materia orgánica se descompone por los microorganismos y libera el boro disponible a la solución del suelo donde es absorbido por las plantas. Una parte puede ser lixiviada por el agua de infiltración y una pequeña parte puede ser fijada o retenida por las arcillas (Berger y Pratt (1994) citados por Bonilla et al., 1997).

En aguas naturales, el boro existe principalmente como ácido bórico disociado con algunos iones borato, $B(OH)_4^-$. Se espera que las reacciones de adsorción-desorción sean el único mecanismo que influya en el destino de boro en el agua (Rai et al., 1986). El grado de adsorción de boro en los suelos y sedimentos depende del pH del agua y la concentración de boro en solución.

El contenido de boratos en aguas superficiales (ríos, lagos, presas) puede incrementarse significativamente como resultado de las descargas de aguas residuales debido a que los compuestos de boro son ingredientes de agentes domésticos de lavado (ISO, 1990). El boro producido naturalmente en el agua subterránea está presente principalmente como consecuencia de la lixiviación de las rocas y suelos que contienen boratos y borosilicatos. Las concentraciones de boro en las aguas



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

subterráneas de todo el mundo tienen una amplia gama que va desde <0.3 a >100 mg/L (OMS, 2009).

La mayoría del suelo que contiene boro son los océanos con una concentración media de 4.5 mg /L (Weast et al., 1985). La cantidad de boro en el agua dulce depende de factores tales como la naturaleza geoquímica del área de drenaje, la proximidad a las zonas costeras marinas, y las aportaciones de los efluentes industriales y municipales (Butterwick et al., 1989).

La concentración de boratos en aguas superficiales varía en gran medida dependiendo la región del mundo en la que nos encontremos, por ejemplo:

Tabla 1. 3. Concentración de boro en aguas residuales superficiales en el mundo

<i>Región y/o país</i>	<i>[B] Aguas superficiales</i>
<i>Pakistán, Rusia y Turquía</i>	<i>0.01– 7 mg/L</i>
<i>Japón</i>	<i>0.01 mg/L</i>
<i>Sudáfrica</i>	<i>0.3 mg/L</i>
<i>Río Arenales (Argentina) y Río Lao (Chile)</i>	<i>4 y 26 mg/L</i>
<i>Canadá y EE.UU.</i>	<i>0.02–360 mg/L</i>

De la tabla anterior se deduce que la concentración de boro en los países del norte de América son indicativos de ricos yacimientos de boro.

Las concentraciones de boro en el agua dependen en gran medida de la lixiviación de éste con base en su entorno geológico y de las descargas de aguas residuales, además el boro no se elimina por métodos de tratamiento convencionales para aguas residuales ni potables (OMS, 2009).

1.3.2 Legislación para aguas contaminadas con boro

Si bien hasta ahora no se ha reportado que el boro presente riesgos significativos para la salud humana, como en el caso de otros elementos, se han establecido normas y criterios internacionales respecto a las concentraciones máximas permisibles en agua



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

potable que van desde los 0.5 mg/L para Arabia Saudita y Uruguay hasta los 5 mg/L para Canadá (Hilal et al, 2011; Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2002).

El intervalo de concentración límite de boro en aguas residuales tratadas para irrigación varía entre 0.3 mg/L para Australia y 15 mg/L para Estados Unidos; estos valores se relacionan con el intervalo de concentración de boro en el agua de riego recomendado según la sensibilidad del tipo de cultivo (Moss y Nagpal, 2003).

La clasificación del grado de tolerancia del boro, así como la concentración límite en el agua utilizada para el riego de algunos cultivos presentada en la tabla. 1.4, en ella no especifican las características del suelo, ni la forma química del boro. Estas concentraciones van de < 0.5 a 15 mg/L dependiendo de la tolerancia del cultivo al boro (Moss y Nagpal, 2003; Grattan, 2002).

Si las aguas residuales geotérmicas con altas concentraciones de semimetales como el boro se utiliza directamente (sin ningún tratamiento) para riego agrícola, hortícola y frutícola afectaría el crecimiento de ciertas especies vegetales (Kelling, 1999).

Tabla 1. 4. Sensibilidad al boro en diversos tipos de cultivos

Tolerancia	[B]=mg/L	Cultivo
Muy sensibles	<0.5	Zarzamora
Sensibles	0.5 a 1	Durazno, cereza, ciruela, uva, frijol, cebolla, ajo, camote, trigo, cebada, girasol, fresa, alcachofa.
Moderadamente sensibles	1 a 2	Pimiento rojo, chícharo, zanahoria, rábano, papa, pepino.
Moderadamente tolerantes	2 a 4	Lechuga, col, apio, nabo, avena, maíz, alcachofa, tabaco, mostaza.
Tolerantes	4 a 6	Sorgo, tomate, alfalfa, perejil, col.
Muy tolerantes	6 a 15	Espárragos, maíz dulce, apio.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

1.3.3 Legislación para boro en agua residual tratada para reúso en riego agrícola

En la Tabla 1.5 se resumen los criterios en cuatro países de la concentración límite de boro en aguas residuales tratadas para irrigación (Moss y Nagpal, 2003; Kretschmer et al., 2003).

Tabla 1. 5. Criterios para la concentración de boro presente en aguas residuales tratadas para irrigación de cultivos

<i>País</i>	<i>Intervalo de concentración</i>
<i>Alemania</i>	<i>0.7–3.0 mg/L</i>
<i>Australia</i>	<i>0.3–2.0 mg/L</i>
<i>Canadá</i>	<i>0.5–6.0 mg/L</i>
<i>Estados Unidos</i>	<i>0.5–10 mg/L</i>

El intervalo de concentración de boro en aguas residuales tratadas para irrigación, en esos cuatro países, va de 0.3 a 10 mg/L; mientras que el intervalo de concentraciones para cultivos que se muestra en la Tabla 1.4 oscila entre <0.5 y 15 mg/L.

En la Tabla 1.6 se presentan los criterios reportados por la EPA para la concentración máxima de boro para aguas residuales tratadas para reúso en riego agrícola.

Tabla 1. 6. Legislación en Estados Unidos y Arabia Saudita para concentraciones máximas de boro en agua de reúso para riego agrícola

<i>País</i>	<i>Intervalo de concentración</i>	<i>Referencia</i>
<i>Estados Unidos</i>	<i>0.75 mg/L–2.0 mg/L</i>	<i>US EPA (1992)</i>
<i>Arabia Saudita</i>	<i>0.5 mg/L</i>	<i>US EPA (1994)</i>

Se observa que los valores establecidos por la EPA son más restringidos (0.75-2.0 mg/L) en comparación con el establecido por Moss y Nagpal en 2003 (0.3-10 mg/L) para cultivos.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

1.3.4. Métodos de remoción de boro de aguas residuales

Aunque se han propuesto distintas tecnologías para la extracción de boro de disoluciones acuosas éstas no han sido suficientemente desarrolladas en el ámbito industrial (García-Soto, 2000).

Los métodos descritos en literatura poseen cada uno sus fundamentos físicos o químicos específicos pero algunos tienen una característica común que es la reactividad del ácido bórico con los cis-poliololes y que también es el fundamento de algunos de los métodos de análisis para determinación de boro en las aguas (De la Fuente, 2000)

1.3.4.1 Comparación de las distintas tecnologías de los métodos de remoción de boro

Con base en el análisis de artículos consultados que presentan procesos para la remoción de boro de los vertidos industriales, se tiene lo siguiente:

- *Precipitación de compuestos poco solubles*
- *Intercambio iónico*
- *Métodos con membranas*
- *Adsorción sobre hidróxidos metálicos*
- *Adsorción sobre arcillas y suelo*
- *Adsorción sobre escorias*

Se describe a continuación los fundamentos, ventajas y desventajas de cada uno de los métodos con relación a la remoción de boro en vertidos industriales.

1.3.4.1.1. Precipitación de compuestos poco solubles

Se basan en la precipitación de los contaminantes en forma de compuestos poco solubles y son bastante eficaces en el caso de altas concentraciones (De la Fuente, 2000).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Es una práctica habitual en la industria por su relativa sencillez de operación y mínima necesidad de equipo especial (Reible, 1998). En dichos tratamientos la adición de un floculante que aglutine los coágulos insolubles acelera la precipitación logrando un efluente de reducida carga contaminante.

En el caso del boro, algunos autores (Rodionov et al., 1991) indican la posibilidad de reducir la concentración de este contaminante mediante la adición de cal apagada o hidróxido de calcio produciéndose la cristalización del borato cálcico. La composición de los boratos $x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dependerá de las condiciones de precipitación como son la temperatura, la cantidad de reactivo, el pH que debe estar en el intervalo de 11.4 ± 0.20 y la presencia de impurezas (De la Fuente, 2000).

Según Rodionov et al., (1991), la coprecipitación de los boratos cálcico y cúprico hace posible remover hasta un 95 % de boro de una disolución que contenga entre 0.2-0.4 % de B_2O_3 (aproximadamente 600-1200 mg/L de B), después de la precipitación la disolución contiene 0.03 % de B_2O_3 (aproximadamente 90 mg/L de B). La utilización de otro tipo de reactivos para producir otros boratos insolubles conduce a cantidades de boro residual en las disoluciones excesivamente elevadas (Keren y Bingham, 1985).

El uso de estos métodos da lugar a una fuerte alcalinización de la disolución depurada siendo necesario realizar una etapa final de neutralización antes del vertido.

Estos métodos requieren una menor inversión. Además, podrían utilizarse en conjunto con otras técnicas (De la Fuente, 2000).

1.3.4.1.2 Intercambio Iónico

Es una operación en la que se utiliza un material, denominado resina de intercambio iónico, que es capaz de retener selectivamente sobre su superficie los iones disueltos en



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

el agua. Los mantiene temporalmente unidos a la superficie y los cede frente a una disolución regenerante (blog.condorchem.com).

Las propiedades que rigen el proceso de intercambio iónico son las siguientes:

- Las resinas actúan selectivamente, de forma que pueden preferir un ión sobre otro con valores relativos de afinidad de 15 o más.
- La reacción de intercambio iónico es reversible.
- En la reacción se mantiene la electroneutralidad.

La débil acidez del H_3BO_3 ($pK=9.2$), no permite una separación adecuada del boro de las aguas residuales mediante el uso de resinas típicamente aniónicas de base fuerte (grupo funcional amino terciario unido a una matriz de base poliamida) como son la Dowex 1 (marca registrada de Dow Chemical Company USA) o Amberlita IRA 400 (marca registrada de Rohm & Hass Company USA). Para los aniones más comunes se puede establecer en orden decreciente de la siguiente manera: $SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > citrato > NO_3^- > AsO_4^{3-} > PO_4^{3-} > acetato > Cl^- > B(OH)_4^-$ siendo el borato, el ion que primero es eluido y por lo tanto el de menor afinidad por la resina (Boltz y Gupta, 1989; Jones et al., 1986; McCrory-Joy, 1986).

La transformación del ion borato a ion tetrafluoroborato aumenta la retención pero sin ser suficiente (Boltz y Gupta, 1989). Por otro lado, el complejo de ácido bórico con manitol puede ser retenido en un intercambiador iónico pero el estudio realizado no aporta valores numéricos de la remoción de boro (Marczenko, 1999). La formación de complejos de boro con compuestos hidroxilados da lugar al incremento de su acidez. La elución de estos compuestos en una resina de intercambio fuertemente aniónica debe ser lenta pero sin dejar de tener un ácido débil que es comparable con el ácido acético que no se retiene adecuadamente en este tipo de resinas (Boltz y Gupta, 1989).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Por lo tanto, se hace necesario el empleo de resinas específicas (Rodionov, et al., 1991; Okay, et al., 1985; Sahin, 1995). Esta resina pertenece al grupo de sorbentes polimerizados con grupos funcionales aminopoliol (sorbitol), como el grupo N-metilglucosamina [$R-CH_2-N(CH_3)-C_6H_8(OH)_5$], unidos a matrices de estireno hidrofóbicas (del tipo poliestireno copolimerizado con divinilbenceno).

Usando estas resinas es posible reducir la concentración de boro hasta valores cercanos a 1 mg/L. Así mismo, se conserva la composición del efluente tratado con estas resinas para todos los otros componentes.

La resina muestra alta selectividad en medios neutros o alcalinos ya que el boro intercambiado debe estar en forma aniónica como $B(OH)_4^-$. En medios ácidos la capacidad de estas resinas disminuye significativamente al estar el boro en forma neutra como $B(OH)_3$. Este aspecto es de gran interés a la hora de evaluar la posible regeneración de la resina una vez agotada su capacidad de intercambio.

El incremento en el contenido de grupos hidroxilo en las resinas aumenta la capacidad de intercambio con respecto al boro.

Algunas desventajas de este procedimiento de separación que limitan su uso son:

- Necesidad de pretratar el agua para eliminar sólidos y grasas que inutilicen la resina.
- La temperatura debe ser menor de 30°C para no dañar resinas comunes. En el caso de una resina específica se toleran temperaturas de hasta 100°C.
- El pH debe ajustarse a un valor fijo aproximadamente igual a 8 para lograr la máxima eliminación.
- La presencia de sales metálicas disminuye la retención (K^+ , Na^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} , etc.).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

- *Capacidad limitada de las resinas, por lo que el método está restringido a efluentes con bajas concentraciones iniciales de boro y débilmente mineralizadas.*
- *Necesidad de reactivos de regeneración de la resina.*
- *Presencia de boro en el líquido residual de la regeneración.*
- *Costos asociados relativamente altos.*

Por el contrario posee ventajas de gran especificidad, altos rendimientos en la remoción, puede ser un método continuo y sobre todo, la viabilidad a nivel industrial.

1.3.4.1.3 Métodos con membranas

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan las fases, impidiendo así un íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua generando un efluente acuoso depurado.

Las características principales de los procesos de separación con membranas se enuncian a continuación:

- *Permiten la separación de contaminantes que se encuentran disueltos o dispersos en forma coloidal.*
- *Eliminan contaminantes que se encuentran a baja concentración.*
- *Las operaciones con membrana se llevan a cabo a temperatura ambiente.*
- *Procesos sencillos y diseños compactos que ocupan poco espacio.*
- *Pueden combinarse con otros tratamientos.*
- *No eliminan realmente el contaminante, únicamente lo concentran en otra fase.*
- *Puede darse el caso de incompatibilidades entre el contaminante y la membrana.*



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

- *Problemas de ensuciamiento de la membrana: necesidad de otras sustancias para llevar a cabo la limpieza, ajustes de pH, ciclos de paro y arranque para limpieza del equipo.*
- *Deficiente escalado: doble flujo-doble de equipos (equipos modulares).*
- *Ruido generado por los equipos necesarios para conseguir altas presiones.*

Existen cuatro procesos con membranas de interés en aplicaciones de control de contaminantes que son:

- 1. Ósmosis inversa (OI)*
- 2. Ultrafiltración (UF)*
- 3. Nanofiltración (NF)*
- 4. Electrodialisis (ED)*

El empleo de la ósmosis inversa se ha disparado en los últimos años en innumerables industrias: alimentarias, recubrimientos superficiales, industria nuclear, etcétera (American Water Works Association, 1990; Matsumoto, et al., 1992; Casey, 1993; Droste., 1997; Reible., 1998; Davis., 1994). Esta técnica consiste en el paso del agua a través de una membrana semipermeable incrementándose la carga contaminante sobre la superficie de la membrana. Para lograrlo se hace necesario aplicar una presión suficiente que es la osmótica más la creciente pérdida de carga provocada por la acumulación de carga sobre la membrana. Estas presiones suelen estar en un intervalo de 2070 a 10350 KPa. El grado de eliminación depende de factores como el tamaño de las moléculas de contaminante que suele estar entre 0.04 a 600 nanómetros ($10^{-3} \mu\text{m}$) y la valencia de los iones.

Esta técnica no presenta ninguna selectividad por el boro y produce agua desmineralizada. El grado de remoción depende de la concentración inicial de boro en la disolución a tratar. Los rendimientos varían entre 25-50 % (Marinas, 1991).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

En el caso del boro es necesario tener un pH adecuado que haga que la especie predominante sean los boratos para lograr una reducción máxima en el contenido de boro. Es a partir de pH 9 cuando se empieza a incrementar la remoción, así el boro removido disminuye del 90 % a pH 11 hasta 30 % a pH 7, por la formación de puentes de hidrógeno, pero no se indica la concentración inicial del ión boro en las disoluciones (De la Fuente, 2000).

Posee ciertas desventajas que encarecen el método, tales como:

- *La necesidad de mantener la estabilidad de las membranas frente a variaciones de pH, temperatura, presencia de oxidantes, etcétera.*
- *La necesidad de pretratar el vertido para alargar la vida útil de la membrana, eliminando aquellos componentes de las disoluciones susceptibles de precipitación como sólidos, sales de hierro o sales cálcicas, o de producir hidrólisis prematura como son los compuestos clorados.*
- *Este tipo de procesos proporciona caudales de vertido depurado relativamente bajos por lo que deben utilizarse módulos en forma de espirales que contengan grandes superficies de membrana para proporcionar caudales adecuados a presiones razonables.*
- *Hay que realizar constantemente un lavado de la membrana con gran caudal de agua, para evitar la formación de capas de contaminantes que pudieran producir obturaciones.*

La ultrafiltración es un método de eliminación de boro compatible con otros procesos de tratamientos de aguas. En esta técnica la separación es bastante análoga a la ósmosis inversa por lo que comparte sus ventajas e inconvenientes (Matsumoto, et al., 1992; Reible, 1998; Davis, 1994). La diferencia más significativa está en el tamaño del soluto que, dependiendo de la porosidad de la membrana utilizada, debe estar en



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

un intervalo de 0.025 a 100 μm (pesos moleculares aproximados entre 500 a 2×10^6 g/mol); las presiones que se utilizan 69-690 KPa.

Las membranas utilizadas en ultrafiltración pueden operar a altas temperaturas y en un intervalo de pH desde 1 a 14.

Las moléculas del ácido bórico o del ion borato son muy pequeñas para ser retenidas en membranas de UF. Esta técnica aprovecha, nuevamente, la reacción de complejación, dependiente del pH, entre el ácido bórico y una macromolécula que contiene grupos diol vecinos para impedir que el boro pase a través de una membrana de ultrafiltración.

La nanofiltración es una técnica de separación con membranas intermedia en el potencial de separación entre la OI y la UF (Matsumoto, et al., 1992; Droste, 1997; Alvarez, et al., 1997). En esta técnica lo que se pretende es la permeación parcial de sales. Este rechazo de sales va a depender de la naturaleza de la membrana y de las interacciones electrostáticas entre los iones de las disoluciones y las cargas fijas situadas sobre la membrana. Otro factor de gran importancia de estas membranas de NF es la selectividad que permite una recuperación separada de sales de elevada pureza.

La electrodiálisis comparte los mismos inconvenientes y desventajas de la OI incluyendo el gasto de energía eléctrica. Los trabajos realizados en este campo tienen como fin recuperar metales valiosos eliminando el boro como consecuencia secundaria. El elevado gasto de energía eléctrica sólo queda justificado por la recuperación de metales valiosos aunque el desarrollo de los materiales poliméricos está haciendo cada vez más habitual su empleo (Droste, 1997; Reible, 1998; Davis, 1994).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

En general estos métodos se utilizan para la desmineralización de las aguas destinadas al consumo humano y la purificación para usos especiales. Por este motivo estos métodos son conocidos también como métodos de afino.

1.3.4.1.4 Adsorción sobre hidróxidos metálicos

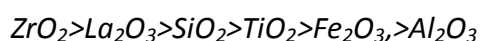
Determinados iones metálicos en un intervalo de pH precipitan en forma de hidróxidos adsorbiendo el boro en forma de boratos (García-Soto., 2000).

Se ha estudiado en mayor o menor medida la adsorción sobre $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Mn(OH)_4$, $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ y $Zr(OH)_4$. El grado de eliminación que puede alcanzarse depende del hidróxido de tal forma que cuanto mayor son las propiedades básicas presenta el reactivo, mayor es el rendimiento de la depuración (Rodionov, et al., 1991; Okay, et al., 1985).

Estos procesos están influenciados por variables como la dosis de adsorbente, la temperatura y el pH.

La presencia de cloruro de sodio y cloruro de litio, promueve la capacidad adsorbente de ciertos hidróxidos metálicos (Zn, Ni, Fe, Al y Sn), mientras que la presencia de aniones nitrato, cloruro y sulfato, disminuye la adsorción. Con el incremento en la concentración inicial la influencia de los aniones disminuye apreciablemente (De la Fuente, 2000).

La eficacia de la captura de boro de disoluciones acuosas por diferentes hidróxidos a un pH entre 8.2-8.3 sigue la siguiente secuencia:



Los reactivos con mayor capacidad sorbente son los de circonio y lantano y que tienen asociados los mayores costos de adquisición.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Con base en los artículos consultados, las concentraciones residuales de boro en las disoluciones tratadas varían entre 10-50 mg/L. Otras desventajas están dadas por la discontinuidad del procedimiento, la inmovilización del vertido y el tamaño de las instalaciones industriales que se requieren en la sedimentación de los sólidos.

En cuanto a las ventajas, se tiene una mínima necesidad de tratamiento y acondicionamiento previo de las disoluciones acuosas, así como la simplicidad del tratamiento (Rodionov, et al., 1991; Okay, et al., 1985).

1.3.4.1.5 Adsorción sobre arcillas y suelo

Las arcillas no son más que mezcla natural de óxidos e hidróxidos de metales como hierro, aluminio y silicio. En cuanto a los suelos, los componentes son, fundamentalmente arcillas, cuarzo y materia orgánica con altos contenidos de ácidos húmicos.

La retención de boro sobre arcillas ha sido estudiada pero no con el objetivo de reducir el contenido de boro en los vertidos líquidos sino para determinar los mecanismos de adsorción de este elemento sobre arcillas del suelo (García-Soto, 2000).

En la literatura consultada se sugiere que se lleva a cabo una reacción de las especies $B(OH)_3$ y $B(OH)_4^-$ con los OH^- de la superficie de las arcillas presentes en los suelos y en esto participan los compuestos de hierro y aluminio. También la materia orgánica, bajo la forma de ácidos húmicos, se sugiere como factor importante en los procesos de adsorción de boro en los suelos debido a la gran presencia de grupos OH (Meyer y Bloom, 1997).

Estos procesos dependen de las siguientes variables: pH, temperatura, concentración inicial de boro, relación sólido-contaminante, tamaño de partícula,



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

tiempo de contacto y material a utilizar para la remoción (resinas, membranas, arcillas, floculantes y demás reactivos).

El tamaño de partícula es un parámetro de gran importancia ya que los rendimientos de eliminación aumentan a medida que disminuye el tamaño de partícula. En la utilización de arcillas, una desventaja son los tratamientos previos para poner a punto estos materiales en cuanto a tamaños de partícula para conseguir una heterogeneidad en sus propiedades y para eliminar posibles recubrimientos superficiales de los puntos activos de la adsorción. Estos tratamientos son en general complejos y consumidores de tiempo a nivel laboratorio, cuanto más a nivel industrial.

En la tabla 1.7 se muestra un análisis comparativo de las técnicas de eliminación de boro. La selección del método más adecuado requiere considerar todos los aspectos mencionados anteriormente, llegando a un punto de equilibrio entre viabilidad económica, tecnológica y ambiental.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Tabla 1. 7. Análisis comparativo de los procesos de remoción de boro de aguas residuales

<i>Método</i>	<i>Tratamiento previo</i>	<i>[B]_i</i>	<i>Eficacia</i>	<i>Sofisticación del equipo</i>	<i>Proceso</i>	<i>Riesgo Ambiental</i>	<i>Aplicación industrial</i>	<i>Costos relativos</i>
<i>Precipitación comp. poco solubles</i>	<i>Bajo</i>	<i>Muy alta</i>	<i>Baja</i>	<i>Baja</i>	<i>Discontinuo</i>	<i>Medio</i>	<i>Baja</i>	<i>Muy bajos</i>
<i>Intercambio iónico</i>	<i>Alto</i>	<i>Baja</i>	<i>Muy alta</i>	<i>Media</i>	<i>Continuo (regeneración)</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alta</i>	<i>Altos</i>
<i>Osmosis inversa</i>	<i>Alto</i>	<i>Baja</i>	<i>Alta</i>	<i>Alta</i>	<i>Continuo (limpieza)</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alta</i>	<i>Altos</i>
<i>Electrodialisis</i>	<i>Alto</i>	<i>Baja</i>	<i>Alta</i>	<i>Alta</i>	<i>Continuo</i>	<i>Bajo</i>	<i>Baja</i>	<i>Altos</i>
<i>Adsorción Me(OH)_x</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alta</i>	<i>Muy alta</i>	<i>Baja</i>	<i>Discontinuo</i>	<i>Medio-bajo</i>	<i>Alta</i>	<i>Bajos</i>
<i>Adsorción sobre Arcillas y Suelo</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alta</i>	<i>Muy alta</i>	<i>Media-baja</i>	<i>Discontinuo</i>	<i>Medio-bajo</i>	<i>Media</i>	<i>Bajos</i>



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

De la tabla anterior, puede concluirse que los métodos de mayor viabilidad industrial son:

- Adsorción sobre hidróxidos metálicos
- Intercambio iónico
- Procesos de membranas

1.4 GENERALIDADES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción explota la capacidad especial que tienen ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie de éstos. De esta forma, pueden separarse algunos componentes de soluciones gaseosas o líquidas (Treybal, 1970).

1.4.1 Tipos de adsorción

Se debe distinguir dos tipos de adsorción: física y química.

La adsorción física es una interacción débil donde la molécula adsorbida mantiene su identidad. En la adsorción química se forma un enlace químico entre la molécula adsorbida y la superficie, así como una alteración química a la molécula adsorbida. Ambos tipos de adsorción se podrían dar al mismo tiempo (Martínez de la Cuesta, 2004).

Entre los tipos de enlace que se dan en el proceso de adsorción física están los de "Van der Waals", fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. Cuando las fuerzas atractivas intermoleculares entre un sólido y un gas son mayores que las existentes entre moléculas del gas mismo, el gas se condensará sobre la superficie del sólido aunque su presión sea menor que la presión de vapor que corresponde a la temperatura predominante (Treybal, 1970).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

El proceso de adsorción global consta de una serie de pasos. Cuando el fluido pasa alrededor de la partícula en un lecho fijo, el soluto primero se difunde desde el volumen del fluido hacia toda la superficie exterior de la partícula. Luego, el soluto se difunde hacia el interior del poro hasta la superficie del mismo. Por último, el soluto se adsorbe sobre la superficie. (Treybal, 1970)

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros en puntos específicos.

1.4.2 Mecanismo del proceso de adsorción

El sólido sobre el que se retiene el componente transferible de la fase fluida, recibe el nombre de adsorbente. El componente transferido recibe el nombre de adsorbato. Existen cuatro pasos fundamentales para completar el proceso de adsorción:

- 1) El transporte de adsorbato del seno de la solución a la proximidad de la interfase – adsorbente.*
- 2) El transporte del adsorbato a través de la interfase.*
- 3) La difusión (porosa y superficial) del adsorbato en el adsorbente.*
- 4) La adsorción en el adsorbato en un sitio energéticamente activo.*

Normalmente el paso limitante de la reacción suele ser el proceso de difusión de partícula por tratarse de procesos de transferencia de masa. Para realizar el estudio del fenómeno de adsorción se pueden realizar pruebas experimentales de cinéticas e isothermas de adsorción (Rouquerol et al., 1999).

1.4.3 Factores de influencia del proceso de adsorción

El proceso de adsorción se ve afectado por diversos parámetros del sistema en cuestión, los cuales son:



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

1. *Características fisicoquímicas del adsorbente*
 - a. *Área superficial: se refiere a la cantidad de sitios disponibles para la adsorción. Entre más grande es el área, mayor es el número de sitios disponibles para la adsorción.*
 - b. *Tamaño de poros: da una idea sobre el tamaño de moléculas que se pueden adsorber.*
 - c. *Dureza: indica la resistencia que presenta el adsorbente al retrolavado y/o regeneración.*
 - d. *Composición química: la selectividad será dependiendo de los grupos funcionales que haya sobre la superficie del adsorbente.*
2. *Características fisicoquímicas del adsorbato*
 - a. *Estructura molecular: los compuestos con estructura lineal son más adsorbibles que los de estructura ramificada.*
 - b. *Masa molecular: entre más grande sea ésta, el compuesto será más adsorbible.*
 - c. *Polaridad: las moléculas no polares son mejor adsorbidas que las polares.*
 - d. *Solubilidad: entre mayor sea este parámetro, se adsorberá una menor cantidad.*
 - e. *Ionización: las moléculas no ionizables son más adsorbibles que las que sí lo son.*
3. *Características de medio*
 - a. *pH: el proceso de adsorción es más eficiente a valores de pH ácido, sin embargo, no se cumple para todos los adsorbatos.*



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

- b. *Temperatura: la cantidad de adsorbato adsorbida es inversamente proporcional a la temperatura, es decir, se puede adsorber una mayor cantidad de adsorbato a menor temperatura.*

1.5 Escorias

1.5.1 Definición de escoria

En términos generales, la escoria es un subproducto en fusión que se separa en la fundición de los metales. Es una combinación de óxidos, fundentes, de carga metálica, ceniza y revestimiento del horno, proveniente de los procesos metalúrgicos (SEMARNAT-CANACERO, 2006).

Las escorias se generan en un volumen aproximado de 100 a 300 kg por tonelada de acero, dependiendo el proceso de producción (SEMARNAT-CANACERO, 2004).

En total el sector siderúrgico en México genera más de 4 millones de toneladas anuales de escorias. Con esta cantidad se puede contribuir a la producción de más del 5 % del cemento mexicano en forma similar a como lo hacen exitosamente en Europa y Estados Unidos (SEMARNAT-CANACERO, 2006).

1.5.2 Procesos de producción de escorias.

La escoria se genera en los siguientes procesos siderúrgicos para la producción de acero (CANACERO 2, 2006; CAMIMEX 2006)

1.5.2.1 Escoria de hierro

El hierro existe en la corteza terrestre en muchos minerales diferentes, como la pirita de hierro (FeS_2), la siderita ($FeCO_3$), la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4), a menudo presentada como $FeO \cdot Fe_2O_3$. De todos ellos la hematita y la magnetita son especialmente útiles para la extracción del hierro (Kirk–Othmer, 1993).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Para la producción de hierro son necesarios cuatro elementos fundamentales:

- 1. Mineral de hierro*
- 2. Coque*
- 3. Piedra caliza*
- 4. Aire*

Los tres primeros se extraen de minas y son transportados y preparados antes de que se introduzcan al sistema en el que se producirá el arrabio.

El arrabio es un hierro de poca calidad. Su contenido de carbón no está controlado y la cantidad de azufre rebasa los mínimos permitidos en los hierros comerciales. Es el producto de un proceso conocido como la fusión primaria del hierro y del cual todos los hierros y aceros comerciales proceden.

A la caliza, el coque (es el residuo que queda después de calentar ciertos tipos de carbón en ausencia de aire) y el mineral de hierro se les prepara antes de introducirse al alto horno para que tengan la calidad, el tamaño y la temperatura adecuada, esto se logra por medio del lavado, triturado y cribado de los tres materiales.

El proceso metalúrgico del hierro implica la reducción química de los minerales con carbón (en forma de coque) en un alto horno. Por la parte alta del horno se introducen la mena concentrada de hierro, piedra caliza (CaCO_3) y coque. Se hace pasar una corriente de aire caliente desde la parte inferior del horno hacia arriba (de aquí el nombre de alto horno). El oxígeno gaseoso reacciona con el carbono del coque para formar principalmente monóxido de carbono y dióxido de carbono. Estas reacciones son muy exotérmicas y, a medida que se elevan los gases calientes, CO y CO_2 reaccionan con los óxidos de hierro en diferentes zonas de temperatura.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Conforme transcurre el tiempo y la mena desciende hacia la parte inferior del horno, la mayor parte ya ha sido reducida a hierro. La temperatura de la parte baja del horno es superior al punto de fusión del hierro impuro, por lo que el hierro fundido que se encuentra en la parte baja del horno se puede drenar hacia un recipiente. Debido a que la escoria es menos densa, forma una capa sobre el hierro fundido y se puede separar en ese momento(http://www.aprendizaje.com.mx/Curso/Proceso1/Temario1_III.html).

1.5.2.2 Escoria de Cobre

El cobre se obtiene a partir de minerales sulfurados (80%) como son bornita (Cu_5FeS_4), calcopirita (CuFeS_2), tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{SbS}_{13}$), tenanita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), y de minerales oxidados (20%) como cuprita (Cu_2O), tenorita (CuO), malaquita ($\text{CuCO}_3 \text{Cu}(\text{OH})_2$), azurita ($2\text{CuCO}_3 \text{Cu}(\text{OH})_3$), brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) (Kirk–Othmer, 1993).

Según sea la mena, el proceso de extracción del cobre será diferente, así tenemos:

- Extracción de cobre a partir de menas sulfuradas (pirometalurgia)
- Extracción de cobre a partir de menas de óxido (hidrometalurgia)
- Extracción de cobre a partir de minerales sulfurados

La extracción tiene cuatro etapas:

1. Concentración por flotación (de la mena)
2. Tostación
3. Fusión de mata
4. Afino

La concentración de la mena es una operación de aglomeración para incrementar el contenido de metal mediante el procedimiento de la flotación. Este último consiste en



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

la adición de productos químicos como el isopropil, el cianuro de sodio y cal, que hacen flotar los sulfuros de cobre y deja los sulfuros de hierro en el fondo.

El tostado se utiliza para oxidar los concentrados de sulfuro y alcanzar las condiciones que permitan su tratamiento en operaciones piro o hidrometalúrgicas.

El producto de tostado en presencia de sílice (fundente) en un convertidor o en un horno Flash de donde se extrae el producto con un 30% a 35% de pureza, a este producto se le denomina mata. La temperatura de fusión es aproximadamente de 1 200 °C. Para lograr esta temperatura se usan quemadores a petróleo y se inyecta aire durante el proceso. Durante el proceso se hace uso del horno del reverbero o bien del horno eléctrico dependiendo de la disponibilidad del combustible (Morral et al., 1982).

Existen dos etapas en las cuales se generan las escorias: en la etapa de fusión y en la de refinación o afino.

En esta etapa la escoria tiene una composición específica como $2n(\text{SiO}_2 \cdot \text{FeO})$, posteriormente esta es colada y extraída (Morral, 1982; Sánchez e Imris, 2002).

En la actualidad las menas que se explotan tienen una concentración muy baja de cobre por lo que es necesario recurrir a otras técnicas de purificación como la lixiviación mediante ácido sulfúrico seguida por la precipitación o por la electrólisis del cobre de la solución (Sancho et al., 2000).

1.5.3 Cifras de generación

A nivel nacional la participación de los estados por mineral en el año 2009, se muestra en la figura 1.1, en la cual se aprecia una participación mayor de Cobre (91%) con respecto a otros minerales, incluyendo el Hierro (87%) (CANIMEX, 2009).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.



Figura 1. 1. Participación de los estados de la república por mineral en el año 2009

En México el volumen estimado de generación de escorias de acero en el 2004 fue de 16.7 millones de toneladas. De estas, 250-300 mil corresponde a Altos Hornos, 150-250 mil a Horno Básico al Oxígeno y 100-250 mil a Horno de Arco Eléctrico (CANACERO, 2006). En la figura 1.2 se observa la distribución en porcentaje de la producción de escorias de acuerdo al proceso de generación. Dicha gráfica permite identificar los procesos (alto horno, horno básico al oxígeno, horno de arco eléctrico y ferroaleaciones) en los cuales la producción de escoria es mayor (Huanosta, 2009).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

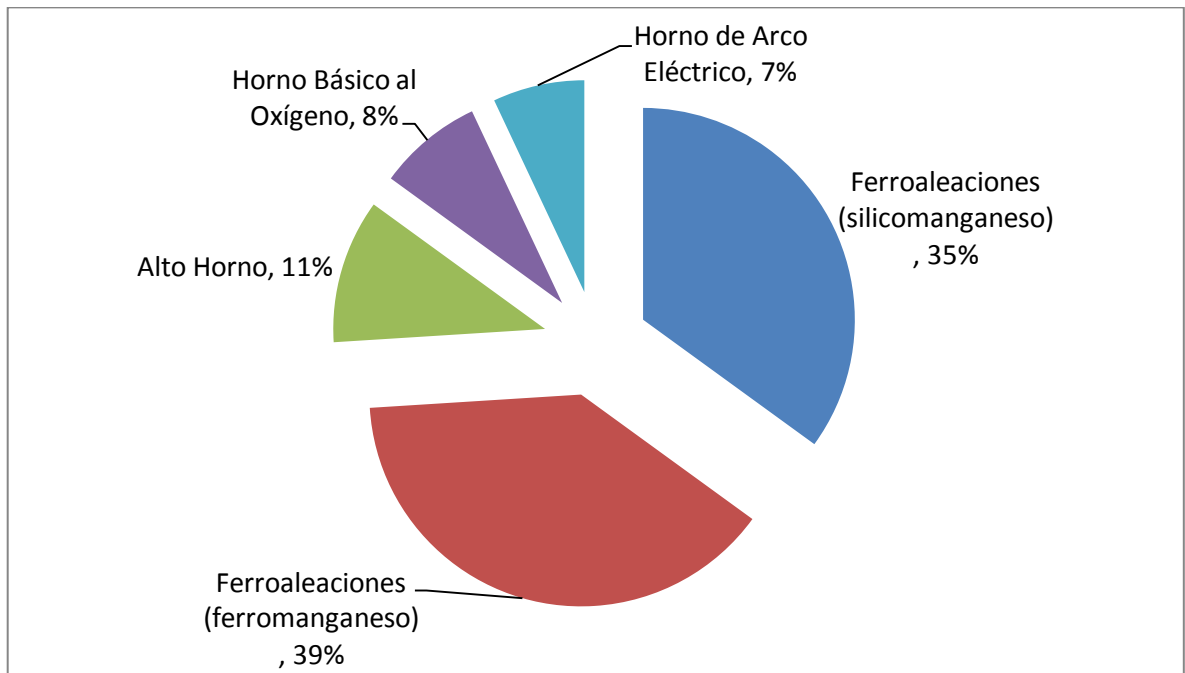


Figura1. 2. Distribución de la producción de escorias de acuerdo al proceso del que provienen

1.5.4 Características fisicoquímicas

La escoria está formada principalmente por óxidos, silicatos, hierro, caliza, magnesio y manganeso, además de cantidades bajas de elementos químicos que son agregados al horno durante el proceso de fusión y refinación del acero (SEMARNAT-CANACERO, 2006).

En la siguiente tabla se detalla la composición típica de diferentes tipos de escorias de acero de acuerdo al tipo de proceso de producción (CANACERO 1, 2006):



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Tabla 1. 8. Composición típica de escorias (%)

Compuesto	Horno arco eléctrico	Alto horno	Horno básico al oxígeno
<i>CaO</i>	13-38	32-48	44-50
<i>SiO₂</i>	8-30	32-42	10-15
<i>Al₂O₃</i>	3-27	7-16	< 2
<i>MgO</i>	4-15	5-15	1-9
<i>Fe₃</i>	10-18	1-1.5	1-20
<i>MnO</i>	0.1- < 6.5	< 1	< 4
<i>P₂O₅</i>	< 1	0.2-1	1-3
<i>Cr₂O₃</i>	< 1		< 1
<i>S</i>	0.02-2	1-2	0.5 - 1
Fe total	16-50		

Fuente: CANACERO 2006

Los resultados obtenidos en estudios realizados para caracterizar escorias provenientes de procesos que utilizan alto horno de diferentes países se muestran a continuación (Korkusuz et al., 2007). En la tabla 1.9, los datos reportados para México corresponden a una de las escorias que se evalúan en este estudio (COB).

Tabla 1. 9. Composición química de la escoria proveniente del proceso con alto horno (%)

Compuesto	Turquía	Suecia	Alemania	Australia	México
<i>FeO</i>	0.64	0.30	0.24	< 1 - 3	-
<i>SiO₂</i>	41.79	35.50	35	32 -37	26.26
<i>MnO</i>	2.35	-	0.42	< 1	0.046
<i>Al₂O₃</i>	12.47	9.6	11.5	13 - 16	4.84
<i>CaO</i>	33.53	35	38.6	38 - 43	0.48
<i>MgO</i>	6.55	13.7	10.3	5 - 8	0.329
<i>S</i>	0.81	1.4	1.5	< 0.1	-
<i>Na₂O</i>	-	-	0.37	< 0.5	0.98
<i>K₂O</i>	1.24	1.3	0.63	< 1	0.09
<i>TiO₂</i>	0.45	1.7	1	-	0.34
<i>Fe₂O₃</i>	-	-	-	-	55.82

Fuente: Korkusuz et al.,(2007); Huanosta (2009).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

En cuanto al área de superficie específica, se encontró que la escoria granular proveniente del alto horno tiene un área específica de $45 \text{ m}^2/\text{g}$, (Murgier et al., 2004) y en otro estudio (Liu y Shih, 2003) se obtuvo un resultado de $140 \text{ m}^2/\text{g}$ utilizando también escoria de alto horno.

1.5.5 Aprovechamiento de las escorias

Hasta hace unos años atrás, las escorias eran confinadas y puestas a disposición en rellenos sanitarios y tiraderos a cielo abierto. Diversos estudios realizados a dichos materiales han demostrado que estos subproductos pueden ser reutilizados en otros procesos industriales (Shi et al., 2008; Riveros y Utigard, 2000; Kiyak et al., 1999; Karamanov et al., 2007).

1.5.5.1 Panorama internacional

En el ámbito internacional, el subproducto ha sido utilizado como aditivo en la fabricación de cemento y concreto (Canadá, Australia y Europa). En Rusia, Zambia, Turquía, Holanda, Austria, y Japón han llevado a cabo experimentos para extraer compuestos ferrosos y no ferrosos reutilizables (cobre, cobalto, níquel, metales preciosos).

Prácticamente la totalidad de producción de escoria granulada de alto horno en Europa se utiliza como aglutinante y/o adición de hormigón. Y en el año 2004 el mayor aprovechamiento de este subproducto con un 45 % del total de 15 millones de toneladas producidas fue para la construcción de carreteras y, en menor grado (1 %), para la producción de cemento (figura 1.3).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

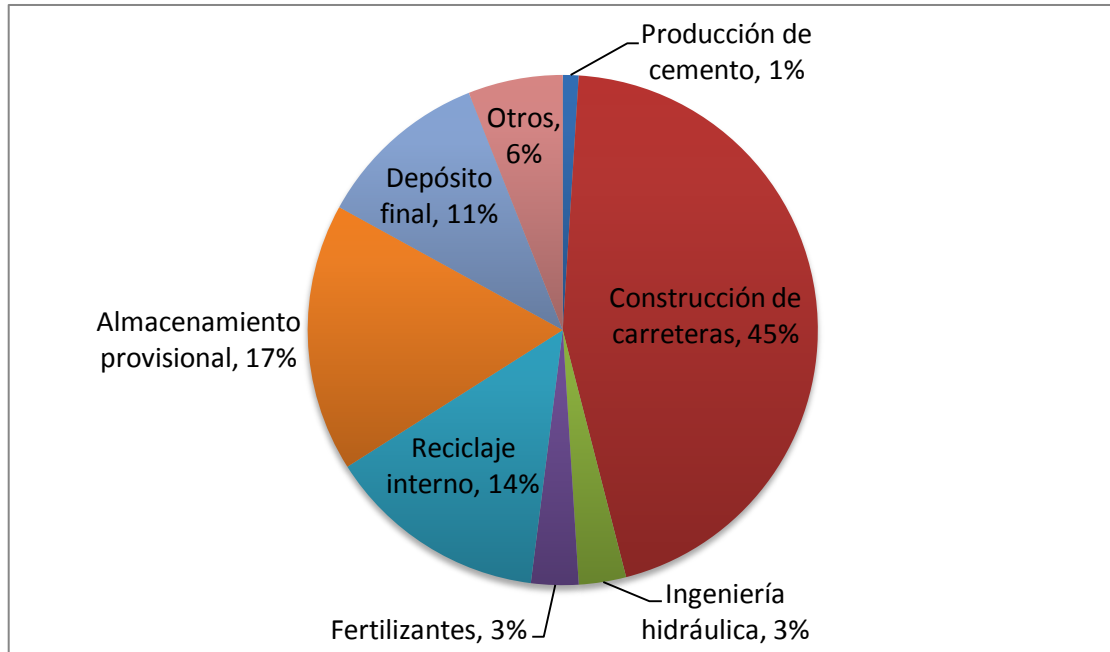


Figura1. 3. Aprovechamiento de escorias de acero en Europa durante al año 2004, en base a un total de 15 millones de toneladas (EUROSLAG, 2004).

En lo que respecta a Japón, durante el año 2007 las escorias de hierro se utilizaron como componente principal del cemento y las de acero como parte del desarrollo de obras civiles (Figuras 1.4 y 1.5).

En Alemania el uso de las escorias de hierro no se asemeja del aprovechamiento de Japón, sin embargo, las escorias de acero fueron mayormente empleadas en materiales para construcción, con una base de 15.74 millones de toneladas producidas en el período de 2006, ver figuras 1.6 y 1.7.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

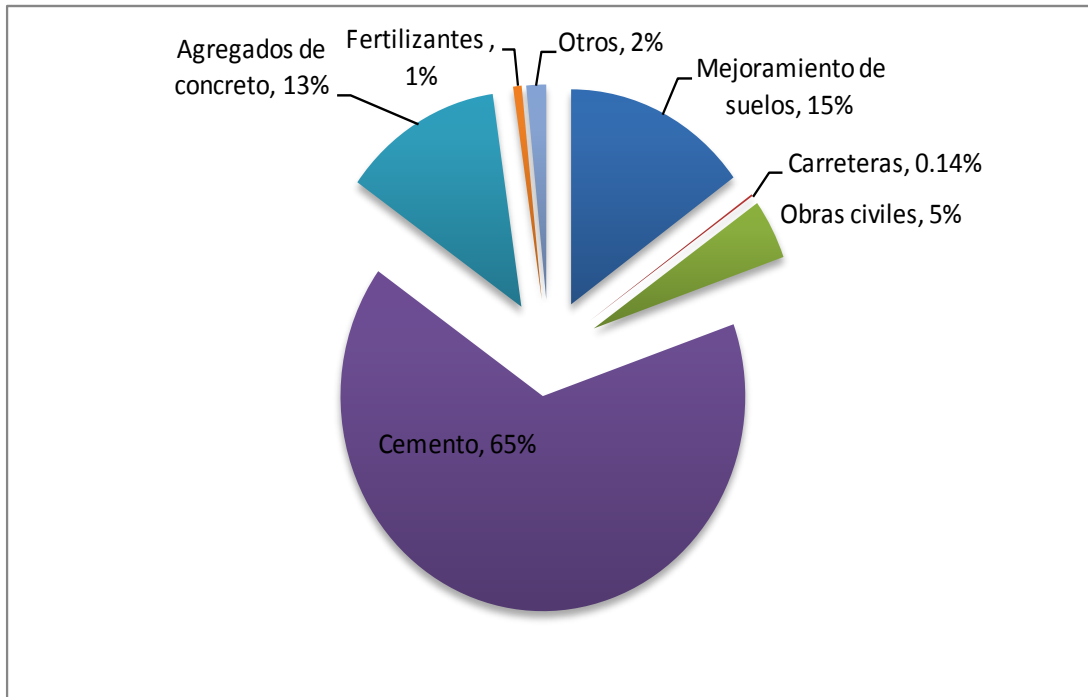


Figura1.4. Distribución de alternativas de aprovechamiento de escorias de alto horno en Japón durante el 2007 (NSA, 2007).

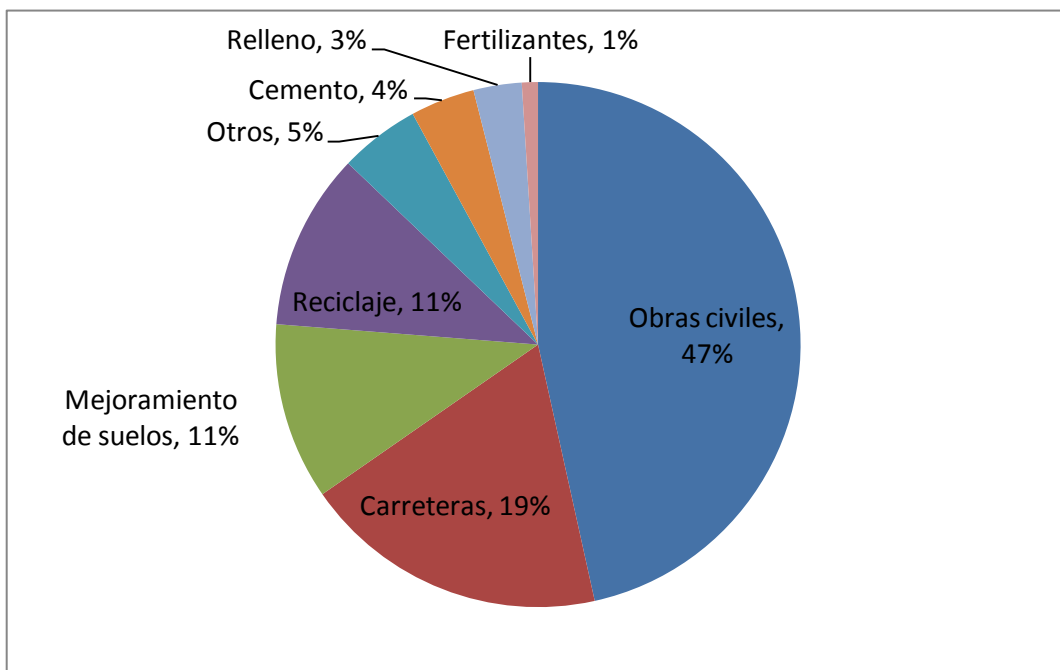


Figura1. 5. Uso de escorias de acero en el año 2007 en Japón



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

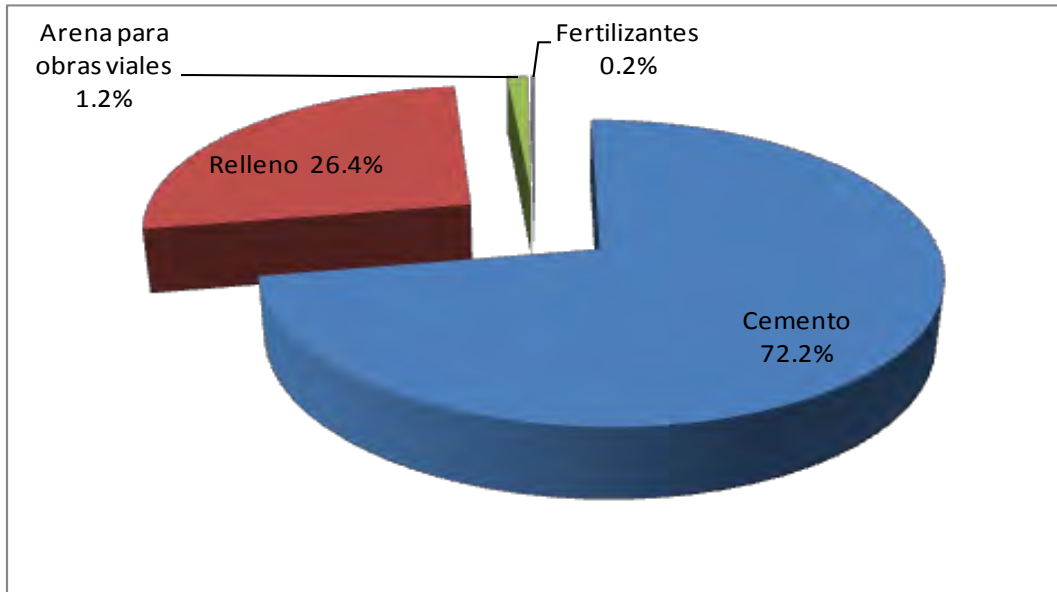


Figura1. 6. Distribución de alternativas de aprovechamiento de escorias de alto horno en Alemania (IBF, 2006)

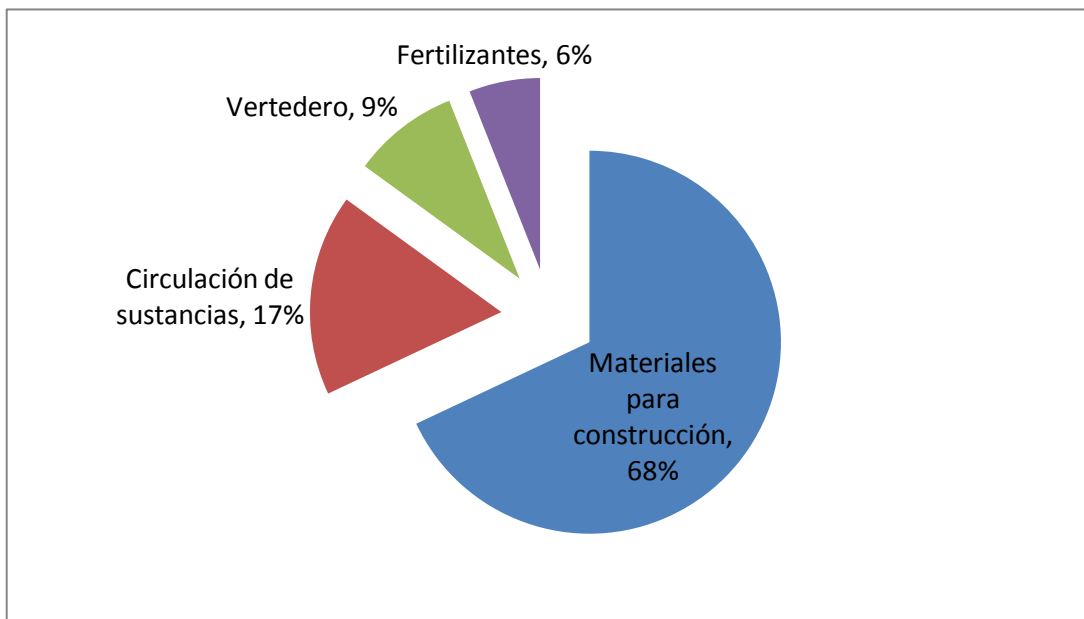


Figura1. 7. Uso de escorias de acero en Alemania durante el 2006



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

1.5.5.2 Situación en México

En nuestro país se menciona el destino final de las escorias y cuánto se genera de acuerdo al tipo de proceso del que provengan. Tal es el caso del Artículo 4 contenido en el Instrumento Técnico Normativo (ITN) suscrito por la Cámara Nacional del Hierro y del Acero, en donde se mencionan sólo algunos usos como son:

- *Fabricación de cemento y agregados de concreto*
- *Base para la pavimentación de caminos y autopistas*
- *Acondicionamiento de suelos así como la recuperación de los que presentan características sulfato-ácidos*
- *Balastro de ferrocarril*
- *Cierre para las celdas en rellenos sanitarios*
- *Aplicaciones agrícolas*
- *Antideslizantes para el control de nieve y hielo*
- *Estabilización de taludes*
- *Bancos de estabilización para controlar la erosión*
- *Materia prima en la construcción*
- *Formación de gaviones, granallado o lijado con chorro de arena (sanblasteo)*
- *Superficie de rodamiento en caminos y estacionamientos*
- *Relleno y nivelación de terrenos*
- *Conformación de terraplenes*
- *Formulación y fabricación de acondicionadores de escorias para procesos metalúrgicos*
- *Lecho filtrante para tratamiento de aguas residuales.*

1.5.6 Usos de escorias como adsorbentes

Las escorias metalúrgicas poseen propiedades de sorción aunque es difícil la aplicación como sorbentes (Dimitrova y Mehanjev, 1994).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Dushina et al., (1973); Yamashita et al., (1983) y Dimitrova, (1999) demostraron la posibilidad de remover metales pesados en solución mediante escorias de hierro. Entre los metales removidos se encuentran: níquel, cromo, plomo, mercurio, plata, cobalto, cadmio, zinc, cobre, entre otros. Se han utilizado distintos tipos de escorias según el proceso de obtención; ya sea en forma granular o no granular, las escorias derivadas del proceso de horno básico al oxígeno o alto horno (BOF y AH).

Dimitrova y Mehanjev (1994) realizaron investigaciones sobre las propiedades fisicoquímicas de diferentes muestras de escorias provenientes de procesos de Alto Horno y encontraron que la presencia de fases bien cristalinas aumenta las actividades de sorción. Las escorias y materiales similares producidos a partir de la fabricación de acero han demostrado potencial como agentes de adsorción de fósforo ya que su carácter alcalino hace que sean materiales adecuados en el encalado agrícola.

Valdés (2008) al igual que Huanosta (2009) efectuaron un estudio en donde valoraron seis tipos de escorias (provenientes de diferentes procesos de producción) para ser utilizadas como adsorbentes de fenol. Las eficiencias de remoción encontradas por Valdés van desde 11 hasta un 25 %, con una dosis de 10 g/L de solución sintética.

1.5.7 Legislación en México

En el ámbito nacional las escorias no se encuentran clasificadas como residuos peligrosos en la NOM-052-SEMARNAT-2005, excepto las escorias provenientes del horno en la producción secundaria de cobre ya que están clasificadas como tóxicas. Es por ello que el 23 de abril de 2003 representantes de la Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero (CANACERO), y de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), firmaron el convenio denominado Instrumento Técnico Normativo (ITN) sobre escorias (y que se aprobó el 19 de Febrero de 2004); elaborado por especialistas de ambas instancias y cuyo principal objetivo es establecer



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

los criterios ambientales complementarios al marco regulatorio con que operarán las industrias del hierro y del acero.

En dicho documento se establecen las actividades para el manejo integral de las escorias generadas en los procesos de producción del hierro y del acero, así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio que define el proceso para el manejo integral de las escorias, el cual contempla las actividades de manejo, reutilización, almacenamiento, valorización, así como el método y los aspectos a considerar al realizar una inspección al manejo integral de las escorias.

En lo relativo a las escorias derivadas de los procesos de producción de hierro y acero (Alto horno (AH), Convertidor básico al oxígeno (BOF), Horno de arco eléctrico (HAE), Horno de arco sumergido (HAS) y Horno de olla (HO)) no se clasifican como residuos peligrosos, y serán consideradas como subproductos para su posible reutilización en otros procesos como los mencionados en el apartado 1.5.5.2.

También en el artículo 1 fracción VII de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos, tiene entre sus objetivos el establecer las bases para fomentar la valorización de residuos, así como el desarrollo de mercados de subproductos. Y en el artículo 17 del mismo documento se menciona que los residuos de la industria minerometalúrgica provenientes del minado y tratamiento de minerales tales como jales, residuos de los patios de lixiviación abandonados, así como los provenientes de la fundición y refinación primarias de metales por métodos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos, son de regulación y competencia federal.

1.5.8 Técnicas de caracterización de escorias de hierro y cobre

En la siguiente tabla se muestran los valores de área superficial, volumen de poro y diámetro medio de poro, extraído de diferentes estudios, basado en algunos adsorbentes entre los cuales dos son de escorias.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Tabla 1. 10. Valores de área superficial, volumen de poro y diámetro medio de poro para diferentes adsorbentes.

<i>Referencia</i>	<i>Material</i>	<i>Área superficial (m²/g)</i>	<i>Vol. de poro (cm³/g)</i>	<i>Diam. medio de poro (nm)</i>
<i>Huanosta, 2010.</i>	<i>Escoria Alto Horno</i>	<i>0.6994</i>	<i>3.2405E-03</i>	<i>18.599</i>
<i>Boyano et al., 2009</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>138</i>	<i>0.006</i>	<i>142</i>
<i>Kim y Metcalf, 2007</i>	<i>ZnO-CuO Soportado en γ-alúmina</i>	<i>56.9</i>	<i>0.184</i>	<i>-</i>
<i>Xue et al., 2009</i>	<i>Escoria Horno Básico al Oxígeno</i>	<i>0.5</i>	<i>3.11</i>	<i>-</i>
<i>Lua y Jia, 2009</i>	<i>Carbón activado de cáscara de aceite de palma</i>	<i>1183</i>	<i>0.69</i>	<i>2.33</i>

En la tabla 1.11 se muestra el contenido de óxidos reportados por Huanosta en el 2010 para el mismo tipo de escoria mostrada en la tabla anterior; así mismo en la tabla 1.12 se reportan las fases mineralógicas.

Tabla 1 11. Contenido de óxidos reportados por Huanosta en el 2010.

<i>Escoria</i>	<i>%P2O5</i>	<i>%SiO2</i>	<i>%TiO2</i>	<i>%Fe2O3</i>	<i>%Al2O3</i>	<i>%MnO</i>	<i>%MgO</i>	<i>%CaO</i>	<i>%Na2O</i>	<i>%K2O</i>
<i>Alto Horno</i>	<i>0.10</i>	<i>26.26</i>	<i>0.345</i>	<i>55.82</i>	<i>4.84</i>	<i>0.046</i>	<i>0.329</i>	<i>0.48</i>	<i>0.98</i>	<i>0.099</i>

Tabla 1 12. Fases mineralógicas reportadas por Huanosta en el 2010.

<i>Escoria</i>	<i>Fases de hierro</i>	<i>Fases asociadas a adsorción</i>
<i>Alto horno</i>	<i>Fe₂SiO₄ fayalita, FeCr₂O₄ cromita, LiCuFe₂O₄ óxido de litio cobre hierro</i>	<i>K₂MgSi₅O₁₂ silicato de potasio magnesio</i>



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se compone de 5 etapas fundamentales que son:

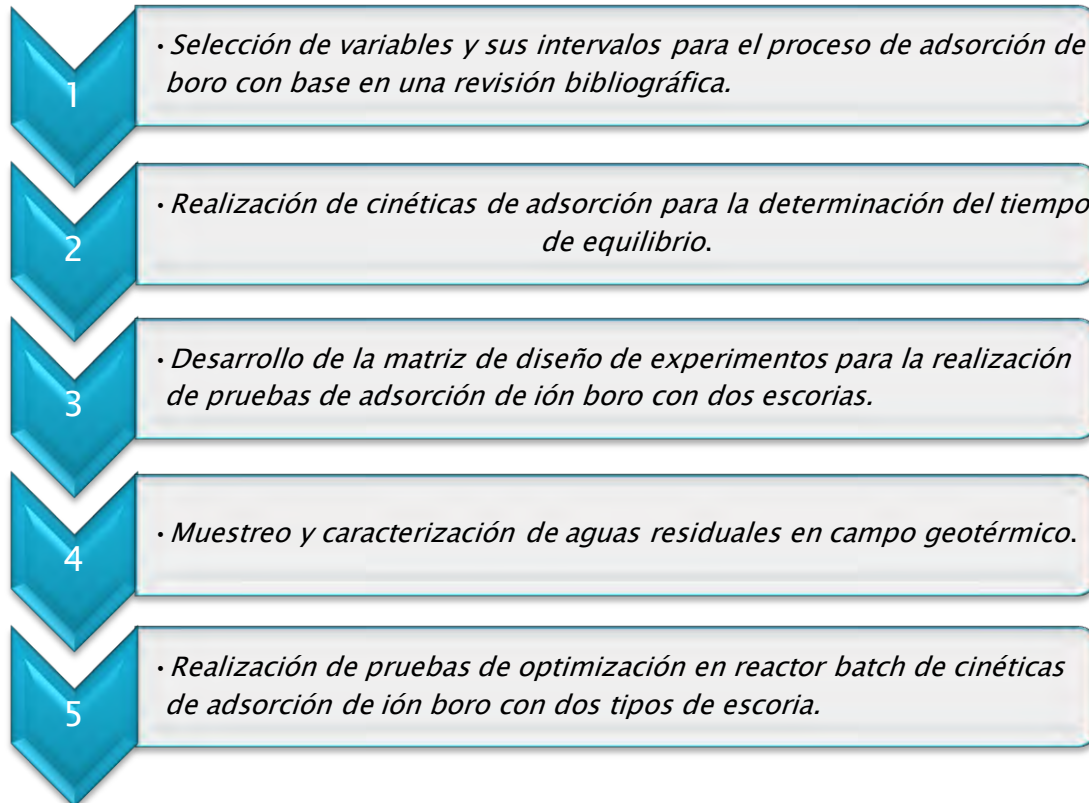


Figura 2. 1. Etapas de la metodología experimental



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

2.1 Materiales y reactivos

2.1.1 Escorias de hierro y cobre

La siguiente tabla muestra los diferentes tipos de escorias empleadas en el proceso experimental.

Tabla 2. 1. Características generales de las escorias

<i>Clave de la escoria empleada</i>	<i>Lugar de procedencia</i>	<i>Tipo de proceso de producción</i>	<i>Presentación de la escoria</i>	<i>Materia prima</i>
<i>AH</i>	<i>Coahuila</i>	<i>Alto Horno</i>	<i>Granular</i>	<i>Hierro esponja y fundente</i>
<i>ACER</i>	<i>Coahuila</i>	<i>Horno Básico al Oxígeno</i>	<i>Granular y arena</i>	<i>Arrabio y fundente de caliza</i>
<i>CR</i>	<i>D.F</i>	<i>Horno de Arco Eléctrico</i>	<i>Mezcla de conglomerado y granular. Predomina granular</i>	<i>Chatarra y escoriador</i>
<i>NAR</i>	<i>D.F</i>	<i>Horno Eléctrico de Inducción</i>	<i>Mezcla de conglomerado y granular</i>	<i>Chatarra y escoriador marca Fosymex en un (0.25%-0.5%)</i>
<i>MIT</i>	<i>Michoacán</i>	<i>Horno de Arco Eléctrico</i>	<i>Conglomerado, piedras de aproximadamente 3 cm de diámetro.</i>	<i>Hierro esponja (90-100%), chatarra (5%), ferroaleaciones y cal.</i>
<i>COB</i>	<i>Sonora</i>	<i>Alto Horno</i>	<i>Granular y polvo fino</i>	<i>CuFeS₂ y sílice</i>



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

El contenido de óxidos de las escorias se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 2. 2. Contenido de óxidos de las escorias de hierro y cobre en %

Tipo de escoria	Clave	Proceso de generación	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
Hierro	Acer	Horno básico al oxígeno	12.57%	39.16%	26.73%	4.34%	9.61 %	1.92%	0.46%	2.74%	0%	0.12%
Cobre	Cob	Alto horno	26.26%	0.48 %	55.82%	4.84%	0.329%	0.10%	0.34%	0.046%	0.98%	0.09%

Para producir una carga positiva sobre la superficie, los óxidos que mayor importancia tienen para el proceso de adsorción de boro según reportes de Cengeloglu., et al., (2007) y Ozturk., et al., (2005), son los que se encuentran en negrita de la tabla anterior. Además de que son los que se encuentran en mayor porcentaje en cada una de las escorias.

De igual manera las fases mineralógicas presentes son las siguientes:

Tabla 2. 3. Fases mineralógicas presentes en escorias de hierro y cobre.

Tipo de escoria	Clave	Proceso de generación	Fases de Fe	Fases de Al, Mg, Ca, Si
Hierro	Acer	Horno básico al oxígeno	Fe ₂ O ₃ hematita, FeO wuestita, Fe ₂ O ₄ magnetita, Ca ₂ Mg _{0.2} AlFe _{0.6} Si _{0.2} O ₅ silicato de calcio magnesio aluminio y hierro	Ca(OH) ₂ hidróxido de calcio CaCO ₃ calcita, SiO ₂ cuarzo γ-Al ₂ O ₃ alúmina, Al(OH) ₃ nordstrandita, Al(OH) ₃ gibbsita, portlandita, P ₂ O ₅ óxido de fósforo
Cobre	Cob	Alto horno	Fe ₂ SiO ₄ fayalita, MgFe ₂ O ₄ magnesioferrita	SiO ₂ Cuarzo, K ₂ MgSi ₅ O ₁₂ silicato de potasio magnesio

Las escorias mostradas en la tabla 2.1 se sometieron a una molienda y separación gravitatoria de partículas (tamizado).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Se utilizó un molino de bolas de acero, marca Vender de 20.32 cm de diámetro y 15.24 cm de altura de paredes. Se requirieron 5 kg de bolas de acero de 2.54 cm. Posteriormente el tamizado se llevó a cabo con mallas 200 y 325 (diámetro de partícula 74 μm y 44 μm , respectivamente).

2.1.2 Soluciones empleadas

- **Agua residual del primer muestreo:** aguas residuales de tres unidades de generación del campo geotérmico en estudio (unidades 2,4 y 8).
- **Agua residual del segundo muestreo:** pozo de re-inyección.
- **Solución sintética:** se preparó una solución de ácido bórico de 600 mg/L de concentración (marca J.T. Baker > 99% de pureza). Para tal solución se pesaron 0.600 g de ácido bórico en una balanza analítica SHIMADZU AUY120. El sólido se disuelve en agua destilada y se afora dando como resultado una solución incolora. Esta solución fue utilizada para obtener la curva de calibración de boro.
- **Solución de HCl 0.5 M:** en un matraz aforado de 100 mL se colocaron 0.56 mL de ácido clorhídrico concentrado (J.T. Baker, 37 % v/v), aforando con agua destilada. Posteriormente se trasvasó a un frasco de vidrio esmerilado.
- **Solución de HCl 1 M:** se añadió 1.2 mL de ácido clorhídrico concentrado (37%) en un matraz aforado de 100 mL y aforando con agua destilada.
- **Solución de NaOH 1.5 M:** se pesaron 5.88 g de hidróxido de sodio (Sigma Aldrich de 98.2 % de pureza), se disolvió con agua destilada y se aforó a 500 mL en un matraz.
- **Solución de NaOH 0.5 M:** de la solución anterior se realizó una dilución, tomando 33.33 mL de sosa para después aforar en un matraz de 100 mL.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

2.2. Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se realizaron para determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción de boratos, así como la capacidad de adsorción de este ión por las escorias. En seis matraces Erlenmeyer de 250 mL se colocó 1g de cada una de las escorias en 150 mL del agua residual del primer muestreo. Las muestras fueron agitadas durante 8 horas en un agitador orbital de mesa (Lab-Line Instruments, modelo 4626) a 250 rpm. Por diferentes intervalos de tiempo (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6, 7 y 8 h) se registraron lecturas de pH y conductividad eléctrica. Además, se tomaron muestras con jeringas estériles desechables (BD Plastipak de 3 mL) y se filtraron con membranas de 0.45 μm (marca Millipore), con ayuda de un swinnex (filtro portable). Del producto filtrado, con ayuda de una micropipeta, 250 μL se aforaron en matraces de 10 mL. Y de la nueva solución se tomó una alícuota de 500 μL , vertiendo ésta en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente, se puso en contacto con 8.75 mL de solución de ácido con boro (pasos 4-6 del método de carmín) previamente preparada. La temperatura fue constante durante la cinética (temperatura ambiente= 23 °C) y el pH osciló de 7.42 a 9.23.

2.3 Diseño experimental para las isotermas del proceso de adsorción de boro

Con base en los resultados de las cinéticas se determinaron las dos escorias con mayor eficiencia, las cuales se utilizaron en las isotermas. Se seleccionó un diseño de experimentos de tipo factorial 2^k+n_c de la metodología de superficie respuesta. El programa estadístico empleado fue Statgraphics, 5.2 para establecer la matriz de experimentos. Los factores evaluados para dicho proceso son:

$X_1 = \text{pH}$

$X_2 = \text{Temperatura (}^\circ\text{C)}$

$X_3 = \text{Dosis de escoria (g/L)}$

$X_4 = \text{Tiempo de reacción (min)}$



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Dichos factores se seleccionaron de acuerdo a una amplia investigación bibliográfica, en donde los procesos de adsorción de boro señalan a éstas como las variables de mayor influencia.

El volumen de agua residual es constante

El número de experimentos se calculó con la siguiente expresión:

$$N = 2^k + n_c$$

Donde;

N = número de experimentos a efectuar

k = número de factores

n_c = número de réplicas del punto central

Para 2 réplicas en el punto central, se tiene la siguiente sustitución:

$N = 2^4 + 2 = 18$ experimentos * 2 escorias a utilizar (Acer y Cob) = $36 * 2$ (1 duplicado por cada escoria, 2 en total)

Se plantean 72 experimentos con 3 niveles para cada factor experimental (-1,0 y 1).

Tabla 2. 4. Valores reales y codificados de los factores empleados en la remoción de boro con escoria Acer y Cob

FACTORES	NIVELES		
	-1	0	1
$X1 = pH$	5	7	9
$X2 = Temperatura (°C)$	20	30	40
$X3 = Dosis de escoria (g/L)$	1 (0.15 g/150mL)	6.7 (1.005g/150mL)	12.4 (1.86g/150mL)
$X4 = Tiempo de reacción (min)$	180	270	360



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

La matriz de diseño experimental para el proceso de adsorción con la escoria Acer y Cob se presenta a continuación.

Tabla 2. 5. Matriz de experimentos para escoria con clave Cob.

COB									
No.Exp	A	B	C	D	% Remoción	pH	Temperatura (°C)	Dosis (g)	Tiempo (min)
1	1	1	-1	1	98.49	9	40	1	360
2	1	1	1	1	80.33	9	40	12.4	360
3	0	0	0	0	98.47	7	30	6.7	270
4	-1	1	-1	1	87.36	5	40	1	360
5	-1	-1	1	1	89.58	5	20	12.4	360
6	-1	1	1	-1	65.16	5	40	12.4	180
7	-1	-1	1	-1	79.22	5	20	12.4	180
8	0	0	0	0	98.47	7	30	6.7	270
9	1	-1	-1	1	87.36	9	20	1	360
10	-1	1	-1	-1	63.31	5	40	1	180
11	1	-1	1	1	85.14	9	20	12.4	360
12	1	-1	1	-1	89.58	9	20	12.4	180
13	-1	1	1	1	92.91	5	40	12.4	360
14	1	1	1	-1	66.64	9	40	12.4	180
15	-1	-1	-1	1	82.55	5	20	1	360
16	1	1	-1	-1	64.79	9	40	1	180
17	1	-1	-1	-1	83.29	9	20	1	180
18	-1	-1	-1	-1	87.73	5	20	1	180



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Tabla 2. 6. Matriz de experimentos para escoria con clave Acer.

ACER									
No. Exp	A	B	C	D	% Remoción	pH	Temperatura (°C)	Dosis (g)	Tiempo (min)
1	1	1	-1	1	54.8	9	40	1	360
2	1	1	1	1	51.47	9	40	12.4	360
3	0	0	0	0	79.22	7	30	6.7	270
4	-1	1	-1	1	54.8	5	40	1	360
5	-1	-1	1	1	68.12	5	20	12.4	360
6	-1	1	1	-1	64.79	5	40	12.4	180
7	-1	-1	1	-1	55.17	5	20	12.4	180
8	0	0	0	0	79.59	7	30	6.7	270
9	1	-1	-1	1	50.73	9	20	1	360
10	-1	1	-1	-1	40.73	5	40	1	180
11	1	-1	1	1	60.35	9	20	12.4	360
12	1	-1	1	-1	78.11	9	20	12.4	180
13	-1	1	1	1	48.51	5	40	12.4	360
14	1	1	1	-1	61.83	9	40	12.4	180
15	-1	-1	-1	1	55.91	5	20	1	360
16	1	1	-1	-1	65.16	9	40	1	180
17	1	-1	-1	-1	59.61	9	20	1	180
18	-1	-1	-1	-1	62.94	5	20	1	180

2.4 Técnica experimental de las Isotermas de adsorción de boro con escorias

Estas pruebas se realizaron en tres bloques a tres temperaturas diferentes: 40°C, 30°C y 20°C (figura 2.2). Se utilizaron reactores tipo batch para el proceso de adsorción con los 2 tipos de escoria seleccionadas (Acer y Cob). Con las condiciones experimentales fijadas en las tablas 2.3 y 2.4 se efectuó el mismo procedimiento descrito en el apartado 3.2.1, así como el método de carmín para la cuantificación de boro. El equipo empleado para mantener constante la temperatura durante el tiempo de reacción fue una Incubadora marca Barnstead Lab-Line, modelo Max Q 4000, figura 2.3.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

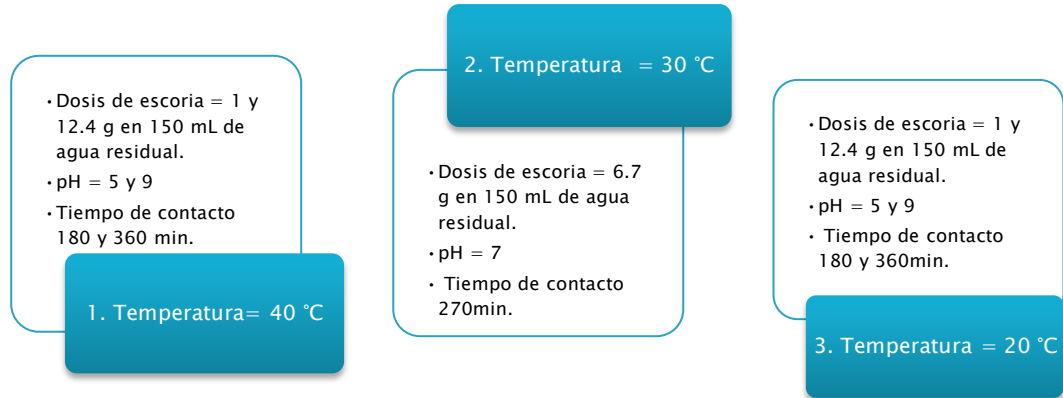


Figura 2. 2. Condiciones experimentales a 3 diferentes temperaturas para la adsorción de boro con escorias Acer y Cob



Figura 2. 3. Sistema experimental para las pruebas de adsorción (Barnstead/Lab-Line, modelo Max Q 4000).

El pH de las muestras se controló con la adición de diferentes cantidades de las soluciones de HCl (0.5 y 1 M) e NaOH (0.5 y 1.5 M).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

2.5 Técnicas Analíticas

En esta sección se presentan las técnicas analíticas aplicadas para la determinación de los diferentes factores que condicionaron la eficiencia de remoción de boro, así como las condiciones óptimas de operación de los mismos con los adsorbentes propuestos (escorias de hierro y cobre).

Con base en los dos muestreos realizados en el campo geotérmico se llevó a cabo la caracterización del agua residual. En la Tabla 2.7 se muestran parámetros fisicoquímicos que se midieron.

Tabla 2. 7. Parámetros fisicoquímicos y su instrumento de medición

<i>Parámetro</i>	<i>Instrumento de medición</i>	<i>Nombre de la técnica estandarizada</i>
<i>pH</i>	<i>Multiparámetros Thermo Scientific Modelo 5 STAR</i>	<i>Standard Method 4500 HB</i>
<i>Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)</i>	<i>Multiparámetros Thermo Scientific Modelo 5 STAR</i>	<i>Standard Method 2510 B</i>
<i>Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)</i>	<i>Termómetro de inmersión parcial de -10 a 100 $^{\circ}\text{C}$</i>	<i>Standard Method 2550</i>
<i>Turbiedad (UNT)</i>	<i>Turbidímetro Model AQ 4500</i>	<i>APHA 2130B</i>
<i>Color (U Pt-Co)</i>	<i>Espectrofotómetro HACH DR 5000</i>	<i>Method 8025 HACH</i>
<i>Concentración de boro (mg/L)</i>	<i>Espectrofotómetro HACH DR 5000</i>	<i>Carmine Method (2 to 14 mg/L)</i>

2.5.1 Técnica espectrofotométrica de cuantificación de boratos: Método de Carmín

Una de las técnicas normalizadas para el análisis de boro en aguas es la espectrofotometría por método de carmín. Dicha técnica fue empleada para este estudio y se describe a continuación:

- ❖ Se preparó una solución con 75 mL de ácido sulfúrico concentrado de 97.7% de pureza (marca J.T. Baker), en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

- ❖ Se vertió en el matraz un sobre del reactivo estándar (Boro Ver[®] 3, HACH Company World Headquarters, cat 14170-99).
- ❖ La solución se dejó homogeneizar perfectamente tornándose un color rojo brillante.
- ❖ Tomando una alícuota de 8.75 mL de ácido se adicionó a 0.5 mL de agua problema, incluyendo el blanco y virando rojo brillante, violeta o azul dependiendo de la concentración de boro presente. El blanco sólo se preparó con 500 μ L de agua destilada.
- ❖ La curva de calibración de boro se presenta en el Anexo D.

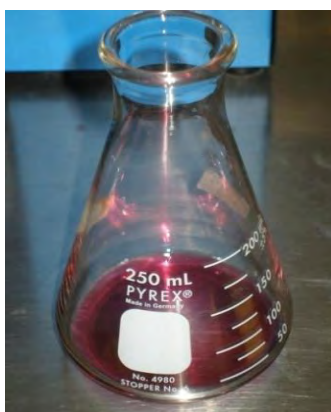


Figura 2.4. Muestra con la solución de ácido sulfúrico y reactivo de boro estándar

- ❖ Las muestras se colocaron en un agitador orbital (Lab-Line Instruments, modelo 4626), durante 25 minutos a 250 rpm.



Figura 2. 5. Agitador orbital de mesa (Lab-Line Instruments, modelo 4626)



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

- ❖ Como último paso, la muestra se vació en una celda de vidrio y se colocó dentro de un espectrofotómetro HACH DR 5000. De esta manera se tomó la lectura de la concentración de boro.

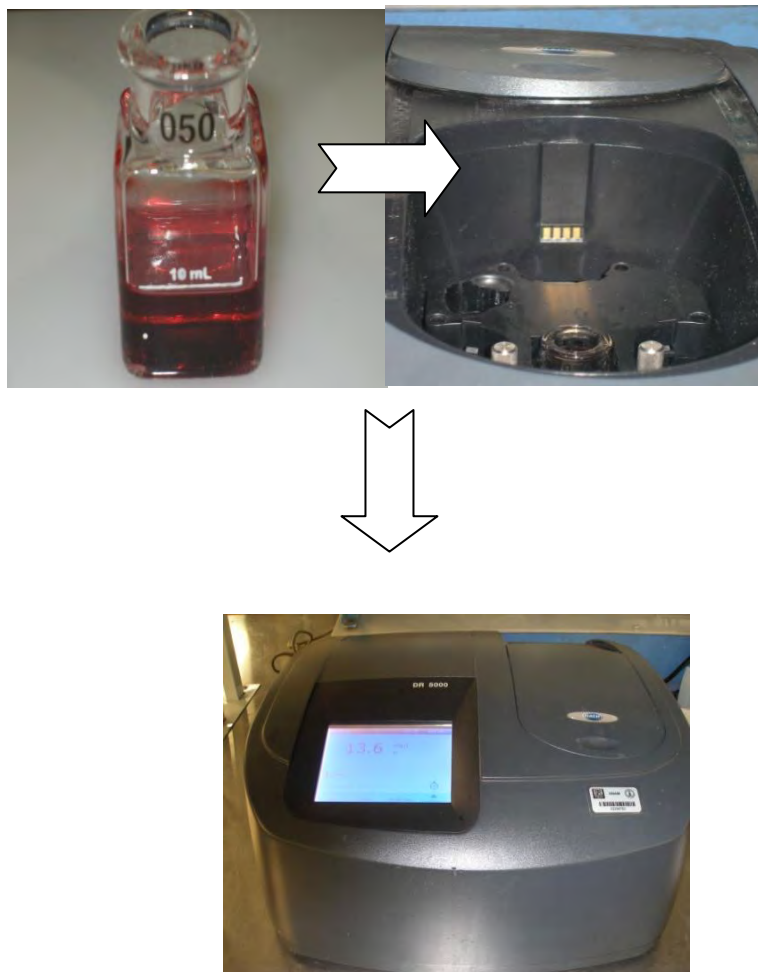


Figura 2. 6. Secuenciación de la metodología por método de Carmín para la cuantificación de boro



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Muestreo y caracterización de aguas residuales de campo geotérmico

Se realizaron 2 muestreos en el campo geotérmico. El primero efectuado en Octubre de 2008 y el segundo en Marzo de 2009. En el primer muestreo se colectó agua de 3 de las 8 unidades de generación de electricidad del campo geotérmico seleccionando una de cada sector general; Norte, Centro y Sur. En cada unidad se tomó agua del separador y de la turbina cuantificando pH, temperatura y presión. Turbiedad color y [B] se cuantificaron en el laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM (Tablas 3.1 y 3.2).

Tabla 3. 1. Característica fisicoquímica determinada in situ a las aguas residuales colectadas en tres unidades del complejo geotérmico (primer muestreo)

IN SITU				
Parámetro	Sector Norte	Sector Centro	Sector Sur	Punto de muestreo
pH	7	7.5	7	Separador
	6	6	7	Turbina

Tabla 3. 2. Características fisicoquímicas determinadas en laboratorio a las aguas residuales colectadas en tres unidades del complejo geotérmico (primer muestreo)

EN LABORATORIO				
Parámetro	Sector Norte	Sector Centro	Sector Sur	
pH	7.17	7.71	7.57	Separador
	6.73	6.63	7.07	Turbina
Turbiedad (UTN)	5.54	4.46	3.28	Separador
	2.86	6.37	8.27	Turbina
Color (U Pt-Co)	30	11	17	Separador
	13	10	11	Turbina
Conductividad ($\mu\text{s/cm}$)	0.92	0.93	0.92	Separador
	0.94	0.92	0.94	Turbina
[B] (mg/L)	1952.88	847.58	882.72	Separador
	759.72	812.43	753.86	Turbina



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

El valor de pH de las muestras tomadas de la turbina y del separador no difiere significativamente.

El pH de la solución tiene un papel importante en procesos de adsorción y particularmente sobre la cantidad adsorbida. Cuando aumenta el pH, a un pH similar al valor de $pK=9.2$, el proceso de adsorción es más eficaz.

La concentración de iones borato aumenta rápidamente y se incrementa la concentración adsorbida a un máximo de $pH=10$; más tarde el incremento de pH aumenta la concentración de iones hidroxilo en relación con la concentración de iones borato y, debido a la competitividad de estas dos especies para los sitios de adsorción el boro adsorbido decrece (Duygu Kavak, 2008). Esto es favorable ya que el valor de pH 7 favorece el proceso de adsorción y además se reduce el costo del proceso en reactivos.

La concentración de boro resultó ser más elevada denle el separador ubicado en el sector norte del campo geotérmico. De todo el proceso, esa zona es la que contiene mayor cantidad de sales después del pozo de extracción.

Segundo muestreo: se colectó agua del pozo de reinyección ya que las concentraciones de boro en el separador y la turbina son similares a las que se tienen en el pozo de reinyección (680.81 mg/L). Se seleccionó el pozo de reinyección como punto de muestreo para realizar las pruebas de optimización de recuperación de boro mediante un diseño experimental. Además no representa un riesgo para la toma de la muestra en comparación con la toma a la salida del separador y de la turbina. Los resultados de la caracterización se muestran a continuación. In situ se midió pH, temperatura y sólidos disueltos totales y, turbiedad, color, y [B] se cuantificaron en el laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM (Tabla 3.3).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Tabla 3. 3. Caracterización fisicoquímica de aguas residuales del campo geotérmico (segundo muestreo)

<i>POZO DE REINYECCIÓN</i>	<i>In Situ</i>	<i>En laboratorio</i>
<i>pH</i>	<i>7.86</i>	<i>7.17</i>
<i>SDT (mg/L)</i>	<i>530</i>	
<i>Temperatura (°C)</i>	<i>33</i>	
<i>Turbiedad (UTN)</i>		<i>5.49</i>
<i>Conductividad (μS/cm)</i>		<i>0.84</i>
<i>Color (U Pt-Co)</i>		<i>19</i>
<i>[B] (mg/L)</i>		<i>680.81</i>

3.2 Cinéticas de adsorción

Con el fin de seleccionar la escoria a evaluar en las pruebas de optimización de remoción de boro o isotermas de adsorción, se realizó previamente pruebas de cinéticas de adsorción con las 6 escorias mostradas en la Tabla 2.1. Se utilizó agua residual del muestreo uno haciendo una mezcla compuesta de las aguas colectadas a la salida de las turbinas de las tres unidades. Las cinéticas se realizaron por duplicado.

A continuación se muestra el promedio de las pruebas de las 6 escorias utilizadas en las cinéticas de adsorción, así como también los porcentajes de remoción para dichas escorias.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

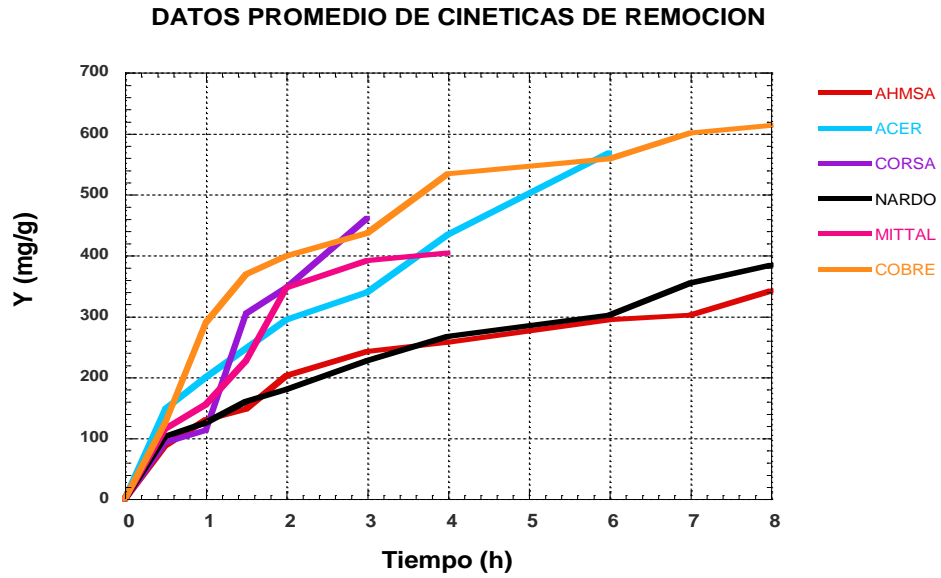


Figura 3.1. Cinéticas de remoción de boro de los seis tipos de escorias empleadas

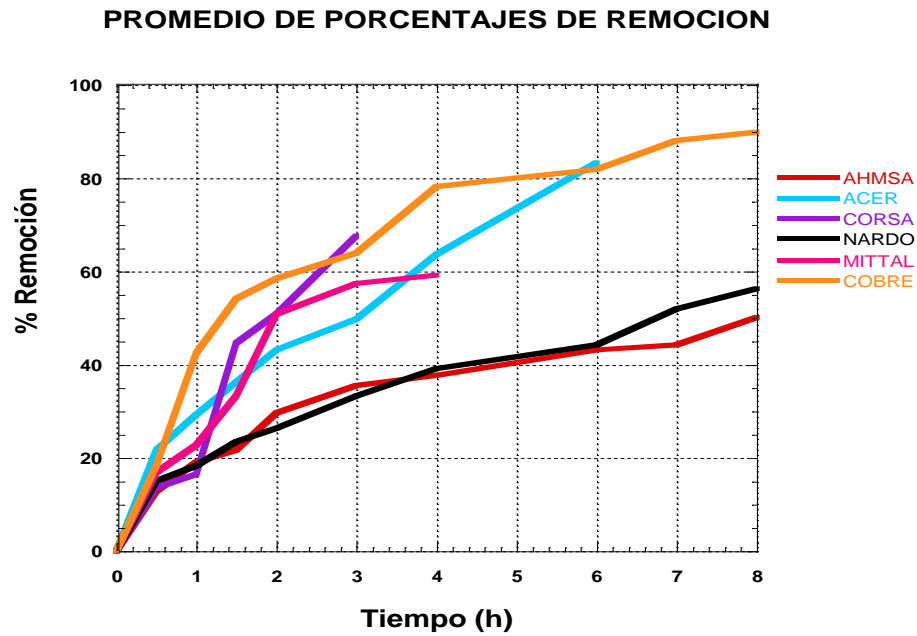


Figura 3.2. Valores promedio de los porcentajes de remoción de boratos para cada escoria evaluada en función del tiempo.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

La gráfica 3.1 representa la masa de boro adsorbida sobre la superficie de la escoria (Y expresada en mg/g) con respecto al tiempo de contacto. Como no se conocía el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio se dejó correr la experimentación durante 8 horas. Pasado este tiempo, los niveles de concentración de boro no logran ser detectados debido al límite de detección del equipo de espectrofotometría.

El tiempo en el que se alcanzó el equilibrio de adsorción en la mayoría de las escorias fue de 180 minutos. De acuerdo con las cinéticas de remoción anteriores, se obtuvo la capacidad de remoción de las mismas para así seleccionar las dos más eficientes en el proceso de adsorción de boro (ver gráfica 3.2)

El resumen de los datos de la gráfica 3.2 se puede consultar en el Anexo E y con base en esta figura, en orden creciente de remoción para los 6 tipos de escoria se tiene: Cob>Acer>Cr>Mit>Nar>Ah. Por lo tanto, la escoria Cob del proceso Alto Horno fue la que presentó el valor más alto con 89.93% de remoción de boro, y la concentración residual de boro para esta escoria es de 68.67 mg/L. Cabe destacar que la concentración residual de la escoria Cob está por encima de la concentración máxima de los cultivos muy tolerantes a boro (6-15 mg/L).

3.3 Isotermas de adsorción de boro

Los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción de boro de un diseño factorial ($2^k + nc$), en las que se evaluaron cuatro variables evaluadas, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), pH, dosis de escoria (g/L) y tiempo de reacción (min) para las escorias que mejor removieron boro en las pruebas de adsorción (COB Y ACER), se muestran en la tabla 3.4. Con ayuda del programa Statgraphics versión 5.2 se pudieron efectuar las diversas combinaciones de los factores involucrados.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Tabla 3. 4. Matriz de experimentos con valores reales y codificados de las cuatro variables evaluadas, utilizando las escorias Cob y Acer

COBRE Y ACER								
No.Exp	A	B	C	D	pH	Temperatura	Dosis	Tiempo (min)
						(°C)	(g/L)	
1	1	1	-1	1	9	40	1	360
2	1	1	1	1	9	40	12.4	360
3	0	0	0	0	7	30	6.7	270
4	-1	1	-1	1	5	40	1	360
5	-1	-1	1	1	5	20	12.4	360
6	-1	1	1	-1	5	40	12.4	180
7	-1	-1	1	-1	5	20	12.4	180
8	0	0	0	0	7	30	6.7	270
9	1	-1	-1	1	9	20	1	360
10	-1	1	-1	-1	5	40	1	180
11	1	-1	1	1	9	20	12.4	360
12	1	-1	1	-1	9	20	12.4	180
13	-1	1	1	1	5	40	12.4	360
14	1	1	1	-1	9	40	12.4	180
15	-1	-1	-1	1	5	20	1	360
16	1	1	-1	-1	9	40	1	180
17	1	-1	-1	-1	9	20	1	180
18	-1	-1	-1	-1	5	20	1	180

Tanto para la escoria Acer como para Cob se efectuaron ocho experimentos a 40 °C con los dos valores de pH ácido (igual a 5) y básico (igual a 8). Ocho experimentos a 20 °C con pH de 9 y 5; y sólo dos pruebas a 30°C y pH de 7. Cabe mencionar que al ser 36 experimentos en total, es decir por ambas escorias, se duplica considerando su réplica.

Teniendo los parámetros definidos y delimitados para efectuar la adsorción de boro con escorias, se presentan los resultados de las cinéticas para el adsorbente con clave Cob el cual presentó la mayor remoción de boro.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

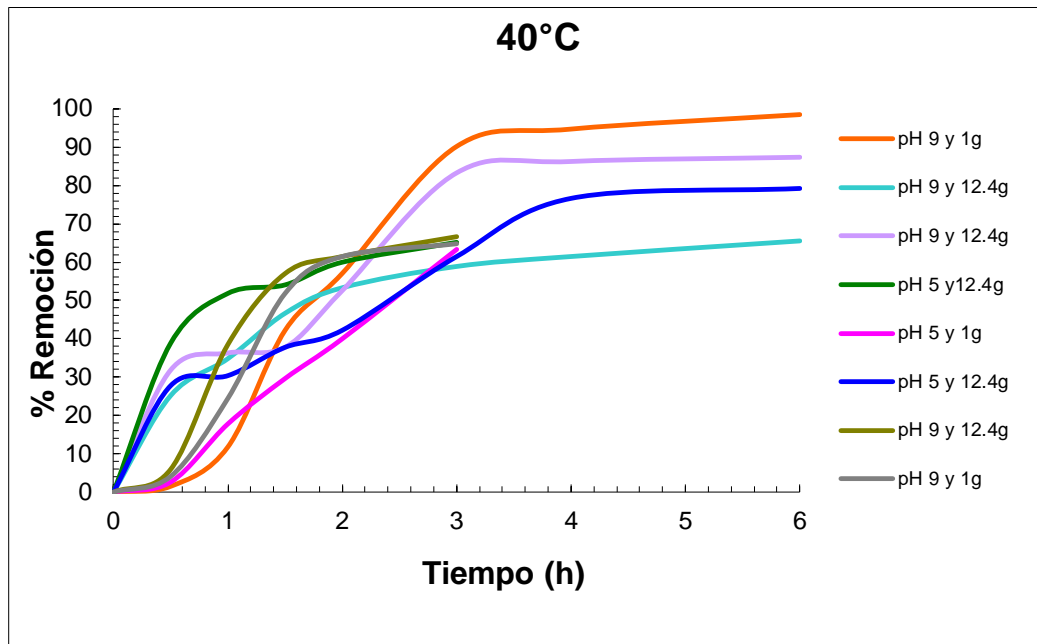


Figura 3. 3. Cinéticas de remoción de boro a 40°C para escoria Cob.

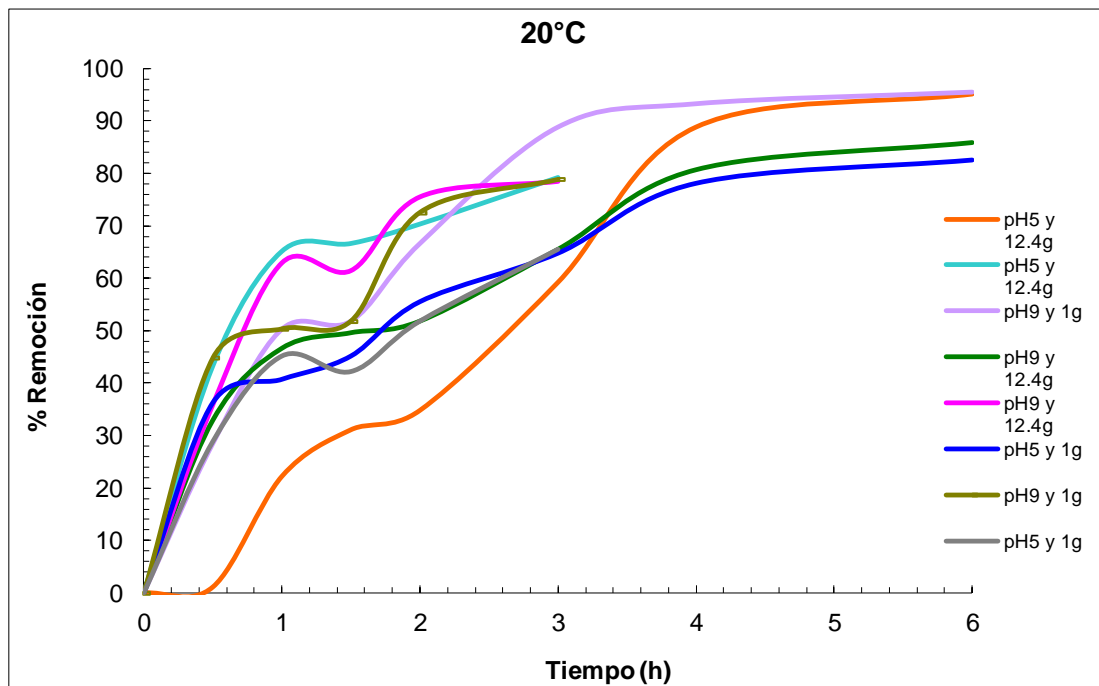


Figura 3. 4. Cinéticas de remoción de boro a 20°C para escoria Cob.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Se muestra claramente en la figura 3.3 que la temperatura más favorable para el proceso de remoción de boro con escoria Cob es de 40°C. El valor más alto de remoción fue de 98.49% a un pH de 9 (ver Tabla 3.5). Al tener presente al boro en forma de iones borato se puede formar un compuesto muy especial que es el Metalborato (la unión de un metal con el boro). Los elementos que participarían en esta reacción son: Al, Mg, Fe, Si y Ca. Estos elementos están presentes en las fases mineralógicas más importantes de esta escoria.

Tabla 3. 5. Valores más altos de remoción de boro con escoria Cob

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>Dosis de escoria</i>	<i>Remoción de boro</i>
40	9	1 g/L	98.49 %
20	9	1 g/L	95.50 %
20	5	12.4 g/L	95.14 %

De la tabla anterior, a un valor inicial de pH 5 se favorece la adsorción de boro con una dosis significativamente más alta de escoria (12.4g/L) respecto a las dosis aplicadas a pH de 9, pero esto se debe a que este parámetro aumenta también con la dosis aplicada.

Para el caso de la siguiente escoria seleccionada (Acer), de igual manera se presenta el promedio de los porcentajes de remoción con las mismas condiciones de temperatura (20y 40°C), pH (5 y 9) y tiempo de reacción (3 y 6 h), ver gráficos 3.5 y 3.6.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

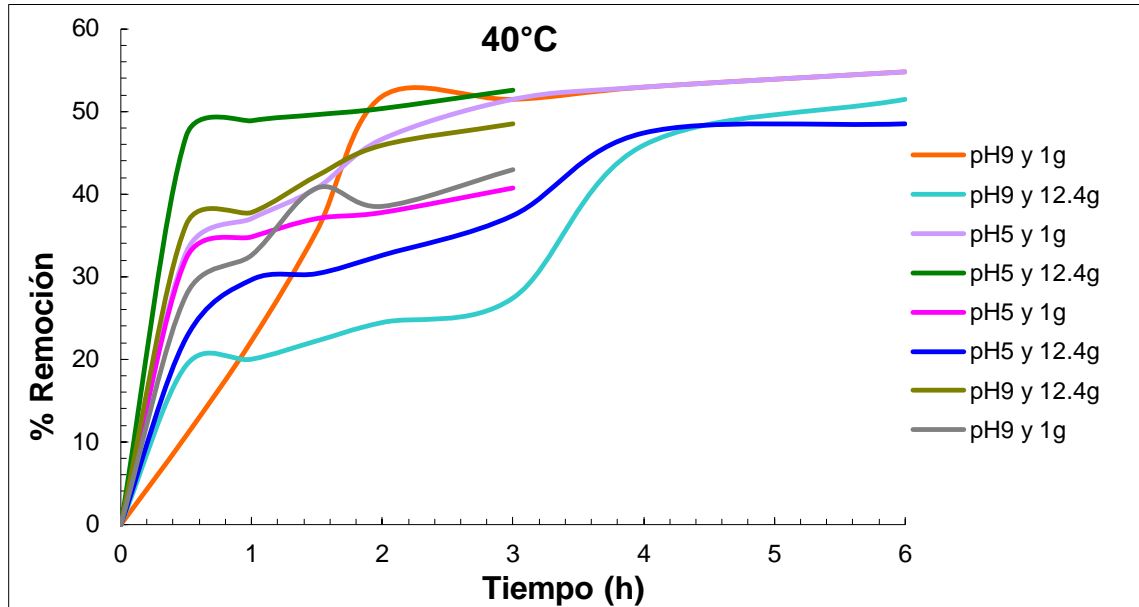


Figura 3. 5. Cinéticas de remoción de boro a 40°C para escoria Acer.

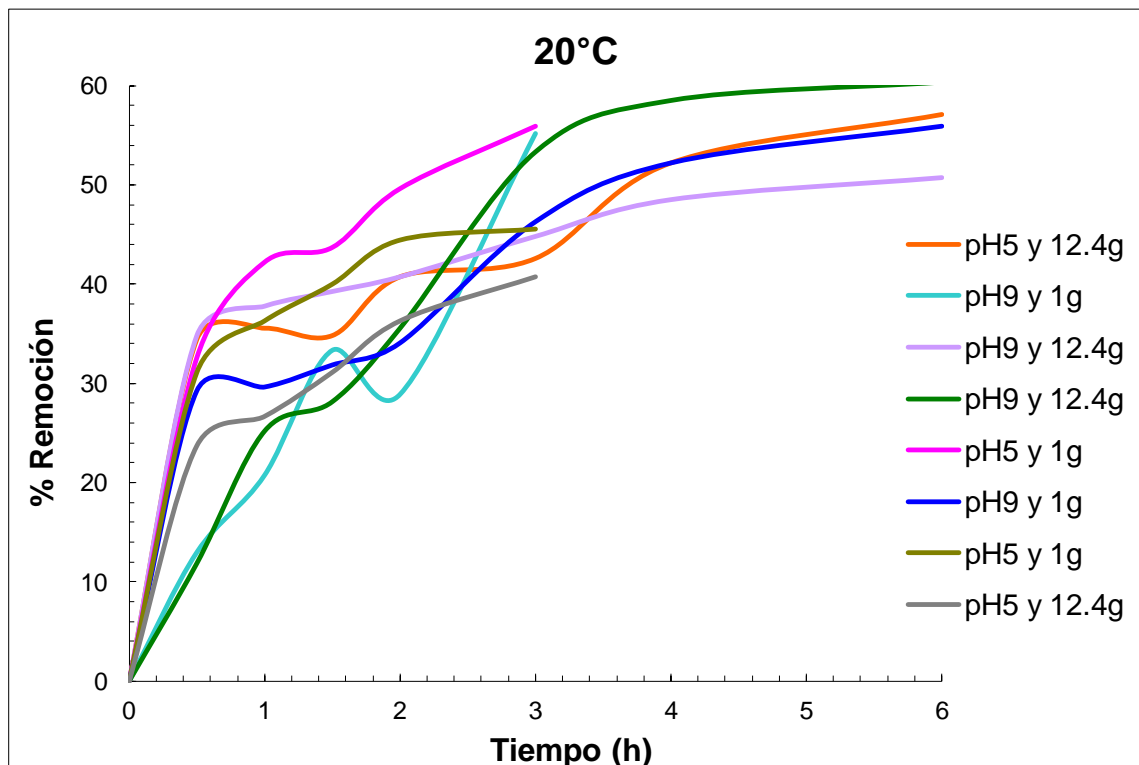


Figura 3. 6. Cinéticas de remoción de boro a 20°C para escoria Acer.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Las gráficas anteriores muestran que el valor más alto de remoción se dio a los 20 °C y a pH 9 con un porcentaje de remoción de 78.11 %. El pH del agua geotérmica es neutro a ligeramente ácido y esto promovería a que también se produjera la formación de un Metalborato por tener fases de hierro, calcio, aluminio, silicio y magnesio presentes en la escoria Acer.

Cabe destacar que este tipo de escoria (de hierro) es muy inestable por su difícil control en cuanto a pH, y más si se controla también la temperatura. Por lo tanto se aprecian muchas fluctuaciones en las gráficas a 20 y 40 °C. Logrando un mayor control de estas dos variables se podrán obtener remociones más altas

A continuación se muestra gráficamente la comparación entre Cob y Acer con base en las combinaciones del diseño experimental utilizado, a 30 °C , pH=7, en un intervalo de tiempo de 0 a 4.5 horas y variando la dosis de escoria empleada.

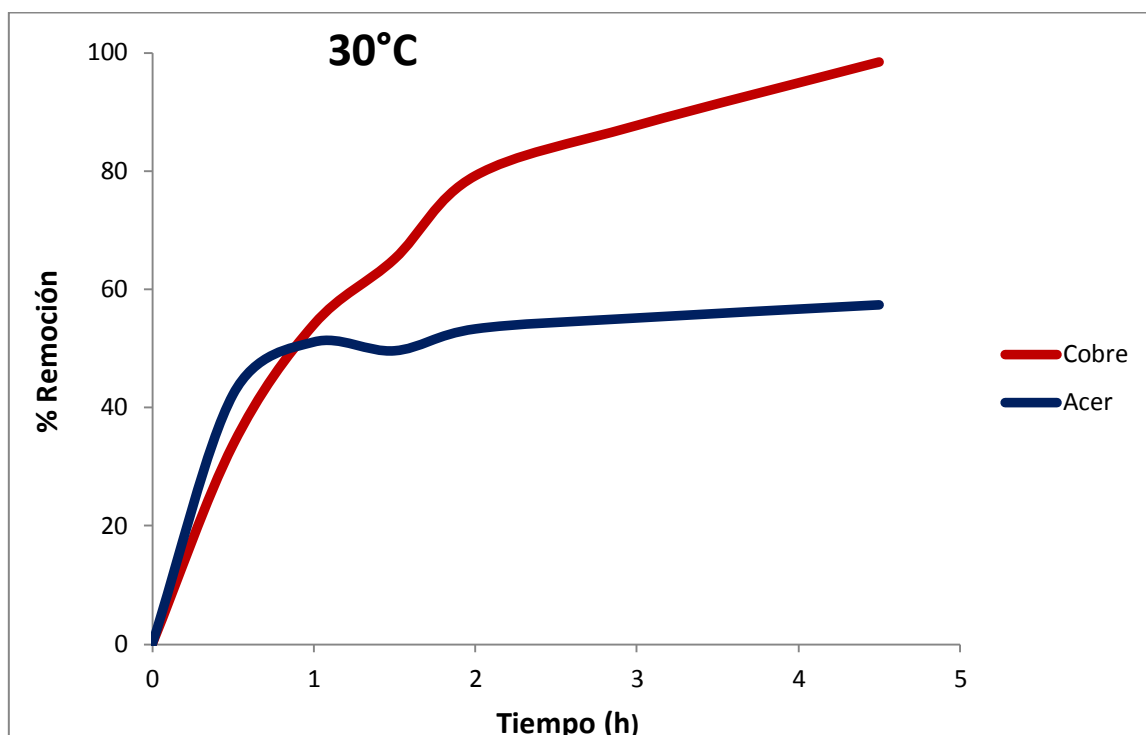


Figura 3. 5. Cob y Acer a 30°C , pH = 7 y 4.5 h



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

De acuerdo a la gráfica anterior, la máxima remoción se dio con la escoria Cob, obteniéndose un 98.47% de remoción de boro en agua residual geotérmica.

Tanto la escoria Cob como Acer se trabajaron a pH neutro, por consiguiente, se tuvo presente la especie ión borato; primero por tener temperatura alta (30 °C) y segundo, porque el pH del agua geotérmica es neutro y, esto ayuda a lograr la estabilidad de la escoria así como a la formación de un Metalborato.

El valor más alto de remoción para toda la experimentación se dio a estas condiciones lo que representa una gran ventaja en cuanto a:

- 1) Ahorro en los costos por la casi nula adición de reactivos (que son los que logran estabilizar la solución)*
- 2) La disminución de energía (poco calentamiento)*
- 3) La rapidez del proceso (ahorro en el tiempo de reacción) porque la especie requerida de boro (ión borato) se tiene a pH 7, 30 °C y 4.5 h.*

Como se menciona en la literatura consultada, una escoria proveniente de un proceso metalúrgico de Alto Horno es de las más favorables para los procesos de adsorción. En este estudio corresponde la escoria con clave Cob.

Determinando los mejores valores de cuatro principales factores que influyen en la eficiencia de remoción de boro con escorias de plantas metalúrgicas de cobre y de hierro, se tiene la siguiente tabla.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Tabla 3. 6. Resumen de las mejores condiciones y el porcentaje máximo removido de boro con escorias Cob y Acer

<i>Clave de la escoria</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Dosis de escoria (g/L)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>pH</i>	<i>Porcentaje de remoción</i>
<i>Cob</i>	40	1	6	9	98.49 %
	30	6.7	4.5	7	98.47 %
<i>Acer</i>	30	6.7	4.5	7	79.59 %

Aunque para la escoria Cob la mayor remoción fue a pH 9, existe muy poca diferencia con su homóloga a pH 7 (diferencia de 0.02%). Por reducción en los costos se podrían elegir las condiciones experimentales a pH 7, 30 °C, 6.7 g/L de escoria y 4.5 h como las ideales para remover boro mediante el proceso de adsorción con el agua geotérmica en estudio.

3.4 Análisis de varianza (ANOVA) y gráfico de Pareto

Se aplicó un análisis de varianza para contrastar los resultados obtenidos por ambas escorias empleadas, es decir comparar los valores de cada escoria para saber si son significativamente distintos a los valores de la otra escoria. Además, para determinar su precisión, la validez, el porcentaje de error y, para conocer los factores que tuvieron mayor influencia sobre la variable de respuesta (% de remoción de boro).

Por lo tanto, se hace la siguiente discusión acerca de la influencia de los factores evaluados en el proceso de adsorción de boro con dos tipos de escorias, una de hierro y otra de cobre.

3.4.1 Análisis con escoria de Cobre (Cob)

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados del análisis de varianza (ANOVA) para los datos de remoción de boro con la escoria de cobre (Cob).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Tabla 3. 7. Análisis de varianza (ANOVA) con escoria Cob.

<i>Factor</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Media de cuadrados</i>	<i>Cociente F</i>	<i>Valor de P</i>
<i>X₄ = D:tiempo</i>	676.0	1	676.0	9.56	0.0074
<i>BD</i>	556.724	1	556.724	7.88	0.0133
<i>Error total</i>	1060.29	15	70.6859		
<i>Total (corr.)</i>	2293.01	17			

$$R^2 = 53.76\%$$

La tabla anterior muestra que las variables más significativas para el proceso de adsorción del ión boro con la escoria de Cobre (Cob) fueron el tiempo y la interacción de éste con la temperatura (interacción BD), en más del 50% de los casos.

Para un nivel de confianza de 90% los valores de P estadísticamente significativos sobre la variable de respuesta (% de remoción de boro) son el tiempo (factor D) y la interacción de éste con la temperatura (interacción BD), ya que son inferiores a 0.1 ($\alpha=0.1$), es decir son significativamente diferentes de cero (ver tabla).

Con base en el valor de P se determinó, que la variación del factor tiempo (P menor a 0.1 o nivel de confianza) tiene un efecto de suma importancia y relevancia sobre el porcentaje de remoción de boro con la escoria de cobre. De este modo la interacción de la temperatura con el tiempo (interacción BD), indica que la modificación de uno varía con respecto al otro y dicha interacción de factores tiene un efecto significativo sobre la variable de respuesta (% de remoción de boro), porque sus valores de P son inferiores a 0.1 ($\alpha=0.1$).

Mediante el paquete estadístico Statgraphics se puede deducir un análisis con los siguientes parámetros:



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

$R^2 = 53.76\%$

R^2 (ajustado para grados de libertad) = 47.5947%

Error estándar del Est. = 8.40749

Error absoluto de la media = 6.16903

Estadístico Durbin-Watson = 2.37 (P=0.7879)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.2152

El estadístico R^2 es relativamente bajo e indica que el modelo ajustado, explica sólo el 53.76% de los datos experimentales de % de remoción de boro, con un nivel de confianza de 90%. El estadístico $R^2_{ajustada}$, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 47.59%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 8.40749. El error medio absoluto (MAE) de 6.16903, es el valor promedio de los residuos. Puesto que el valor-P es mayor al 10%, no hay indicios de autocorrelación serial en los residuos, con un nivel de significancia del 10%.

Para visualizar gráficamente los estimados del proceso en orden decreciente de importancia se utiliza el Diagrama de Pareto (figura 3.8). La línea que atraviesa el gráfico indica el límite del valor del efecto estandarizado, a partir del cual, el factor y/o interacción se considera significativa estadísticamente. Con base en lo anterior se puede apreciar en el diagrama de Pareto que el factor tiempo (D) y la interacción del tiempo con la temperatura (BD) ejercen una influencia significativa para el proceso de remoción de boro con escoria Cob.

También el diagrama de Pareto aporta información sobre el efecto tanto positivo como negativo de cada factor en el proceso, mediante los signos (+,-). Por ejemplo, si se aumenta el valor del factor el efecto será benéfico para el sistema (signo +), por el



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

contrario, el signo negativo indica que si aumenta el valor del factor habrá un impacto negativo para dicho sistema provocando una reducción en la eficiencia del proceso.

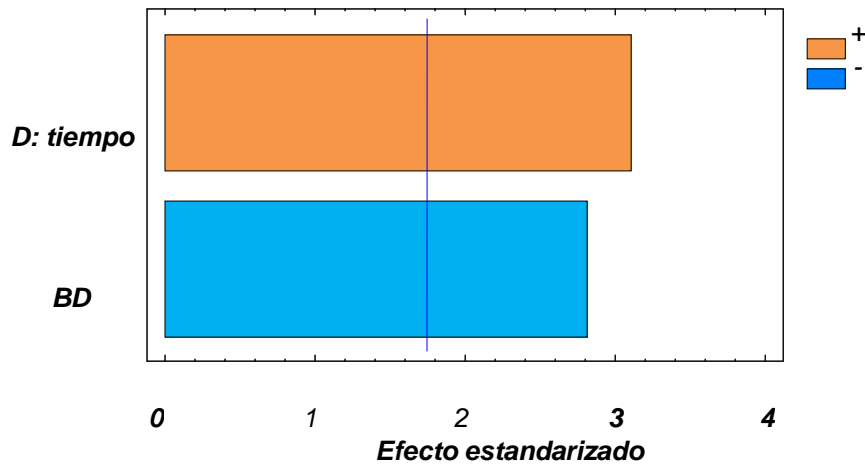


Figura 3. 6. Gráfico de Pareto estandarizado para remoción de boro con escoria Cob.

De acuerdo a lo anterior y al gráfico de Pareto (Figura3.8), el factor más significativo en dicho proceso es el tiempo, mostrando una influencia positiva sobre la remoción de boro con escoria Cob. Es decir, a mayor tiempo de reacción hasta alcanzar el equilibrio se mejora la eficiencia del proceso. Y con lo cual se corrobora que a 6 h se logra obtener uno de los porcentajes más altos para la remoción de boro (Tabla 3.6).

Durante el proceso de remoción de boro con escoria Cob se aprecia una relación muy particular entre el tiempo y la temperatura, ya que con la interacción de ambas variables se obtiene uno de los porcentajes más altos de eficiencia, pero, sin dejar de lado la fuerte dependencia de estas variables con las restantes. Por ende, si se disminuye el valor de los factores de la interacción BD (ver diagrama de Pareto) aumentará su influencia estadística en el proceso.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

En resumen, la eficiencia del sistema depende en gran medida del control del tiempo y de la interacción de éste con la temperatura, por lo que es de vital importancia hacer énfasis en su minucioso control para estudios subsecuentes.

La ecuación de regresión del modelo ajustado para remoción de boro con escoria de Cobre es:

Remoción = 83.35 + 6.5*tiempo + 5.89875*temperatura*tiempo.....Ec. 3.1

Aplicando el modelo matemático desarrollado, la superficie de respuesta que se genera se aprecia en la siguiente figura.

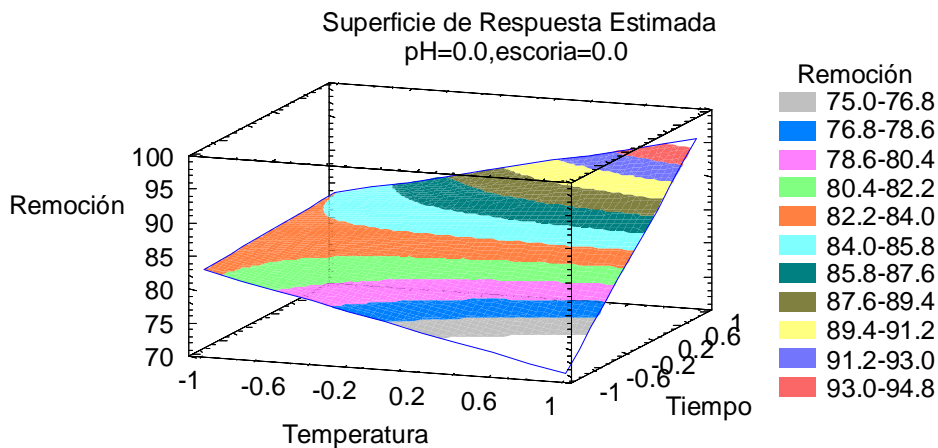


Figura 3. 7. Gráfico de superficie de respuesta estimada para la escoria Cob.

La Figura 3.9 muestra la superficie de respuesta aproximándose a la optimización de remoción de boro con escoria Cob para los factores estadísticamente significativos. En donde se visualiza cada una de las combinaciones entre el tiempo de reacción y la temperatura, manteniendo constante el pH y la dosis de escoria en el valor del punto central (valores codificados). Cada franja pigmentada indica la combinación entre el



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

tiempo (con influencia significativa) y la temperatura, para obtener porcentajes de remoción de boro que van desde 75 hasta 94.8 %.

Del gráfico anterior también se puede observar que la superficie de respuesta no alcanza un valor máximo porque gráficamente no se ve una curvatura en dicha región, que podría parecerse a una montaña. Para obtener esta figura se tendrá que utilizar un diseño experimental de tipo central compuesto o alguno parecido con más puntos experimentales.

3.4.2. Análisis con escoria de Hierro (Acer)

En la tabla siguiente se aprecian los resultados del análisis de varianza (ANOVA) para los datos de remoción de boro con la escoria de Hierro (Acer).

Tabla 3. 8. Análisis de varianza (ANOVA) con escoria Acer.

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Cociente F	Valor de P
$X_2=B$:temperatura	45.8668	1	45.8668	8.81	0.0157
$X_3=C$:escoria	117.668	1	117.668	22.61	0.0010
$X_4=D$:tiempo	165.959	1	165.959	31.89	0.0003
BC	48.3373	1	48.3373	9.29	0.0138
CD	105.216	1	105.216	20.22	0.0015
Falta de ajuste	532.695	3	177.565	34.12	0.0000
Error puro	46.8426	9	5.20474		
Total (corr.)	1062.59	17			

$R^2 = 45.4596\%$



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Según la tabla 3.8 la temperatura, la dosis de escoria y el tiempo de reacción, así como las interacciones entre ambas, son las variables significativas sobre el proceso de adsorción de boro con la escoria de Hierro (Acer) para un poco más del 45% de los casos. Además, de acuerdo a sus respectivos valores de P , todos los factores son estadísticamente significativos sobre la variable de respuesta (% de remoción de boro), ya que α es igual a 0.1 (con un nivel de confianza del 90%).

De acuerdo a la gráfica de Pareto (Figura 3.10), los estimados en orden decreciente de importancia para el proceso de remoción de boro con la escoria de hierro (Acer) son: el tiempo, la dosis de escoria, la interacción dosis de escoria-tiempo, interacción temperatura-dosis de escoria y la temperatura como tal. Sin embargo, los factores que sólo influyen de manera positiva en dicho proceso son los resaltados en color naranja.

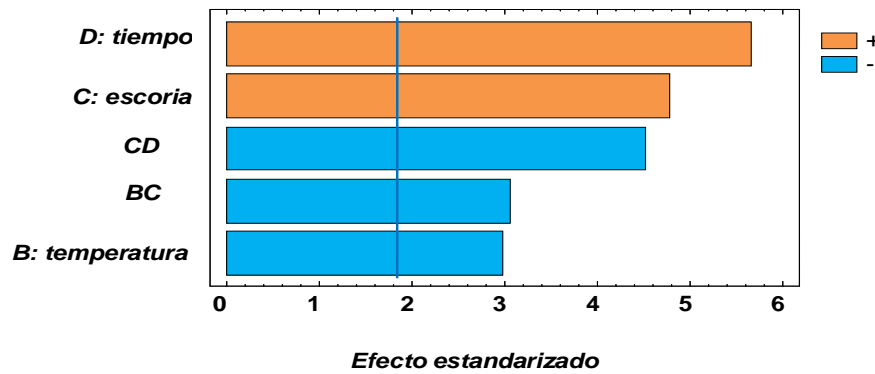


Figura 3. 8. Gráfico de Pareto estandarizado para remoción de boro con escoria Acer.

Es decir, a mayor tiempo de reacción y dosis de escoria aumenta la eficiencia del proceso. Y se comprueba ya que al ir aumentando estas variables se lograron resultados más favorables. De manera contraria la temperatura logra un impacto negativo para la remoción de boro con escoria de hierro (Acer), así como las



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

interacciones CD y BC (dosis de escoria-tiempo y temperatura-dosis de escoria). Debido a que particularmente para este tipo de escoria fue muy difícil mantener estable la temperatura; el mejor resultado fue en el nivel intermedio, 30°C y de ahí el aumento en una unidad desajustaba el control de los demás factores causando un efecto negativo sobre el proceso.

De acuerdo al paquete estadístico Statgraphics, R-cuadrada es el porcentaje de variabilidad en la eficiencia de remoción que puede ser explicada por medio del modelo.

$$R^2 = 45.4596 \%$$

$$R^2 \text{ (ajustada por g.l.)} = 22.7345 \%$$

$$\text{Error estándar del est.} = 2.28139$$

$$\text{Error absoluto medio} = 3.70948$$

$$\text{Estadístico Durbin-Watson} = 1.74218 \text{ (P=0.2790)}$$

$$\text{Autocorrelación residual de Lag 1} = 0.116669$$

El estadístico R^2 es bajo e indica que el modelo así ajustado, explica sólo el 45.45 % de la variabilidad en % de remoción de boro en los datos experimentales, con un nivel de confianza del 90%. El estadístico $R^2_{ajustada}$, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 22.73%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 2.2813. El error medio absoluto (MAE) de 3.70948, es el valor promedio de los residuos. Puesto que el valor-P es mayor al 10%, no hay indicios de autocorrelación serial en los residuos, con un nivel de significancia del 10%.

La ecuación de regresión del modelo ajustado para remoción de boro con escoria de Hierro es:



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

$$\text{Remoción} = 52.8906 - 1.69313 \cdot \text{temperatura} + 2.71188 \cdot \text{escoria} + 3.22062 \cdot \text{tiempo} - 1.73813 \cdot \text{temperatura} \cdot \text{escoria} - 2.56437 \cdot \text{escoria} \cdot \text{tiempo} \dots \dots \dots \text{Ec. 3.2}$$

Aplicando el modelo matemático desarrollado, la superficie de respuesta que se genera se aprecia en la figura 3.11.

La gráfica de superficie respuesta aproximándose a la optimización de remoción de boro con escoria Acer para los factores estadísticamente significativos como son la dosis de escoria y el tiempo; manteniendo constante el pH y la temperatura en el valor del punto central (valores codificados), sólo muestra valores bajos de remoción de boro, los cuales oscilan del 51 hasta el 56.5 % con influencia significativa en el proceso.

Igual que en el caso anterior con la escoria Cob, se puede observar que la superficie de respuesta no alcanza un valor máximo porque gráficamente no se ve una curvatura en dicha región.

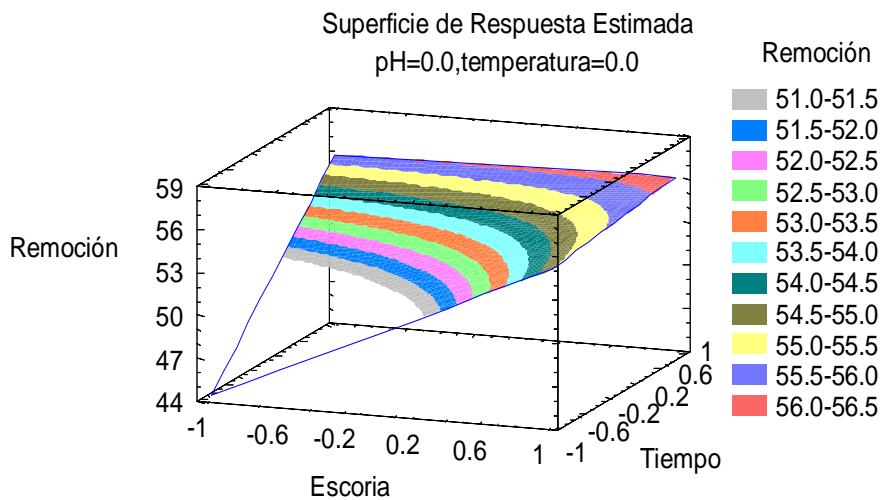


Figura 3. 9. Gráfico de superficie de respuesta estimada para la escoria Acer.

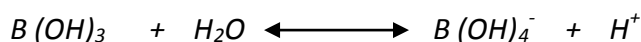


Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

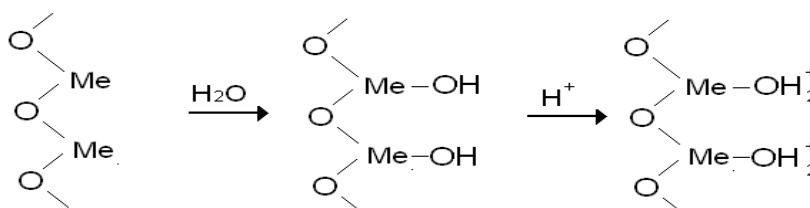
3.5 Reacciones químicas involucradas en la adsorción de boro

Los compuestos de **Fe, Mg, Al, Ca y Si** se encuentran en su mayoría en las fases mineralógicas de las escorias (Cob y Acer) y, de acuerdo a esto, las reacciones que se pueden presentar se desglosan de la siguiente manera:

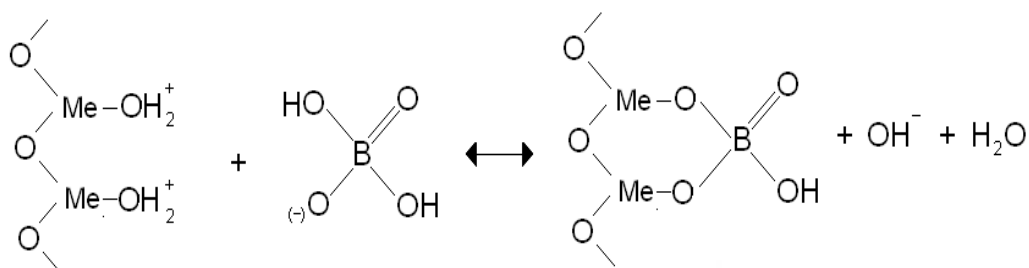
A. Disociación del ácido bórico apoyada por el pH y temperatura:



B. Hidroxilación



C. Adsorción, en donde se concluye que se está llevando a cabo una quimisorción debida a los enlaces covalentes formados en la reacción de complejación. Además es cuando la estructura tetraédrica de boro se hace presente para dicho efecto.



En donde **Me** es cualquiera de los metales antes mencionados (Fe, Al, Ca, Mg y el metaloide Si).

Por lo tanto, la unión del ión borato con cualquiera de los metales antes mencionados da como producto un “**Metalborato**”.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

3.6 Estimación económica

En este apartado se exponen a groso modo los costos derivados del tratamiento de agua residual geotérmica con el objetivo de demostrar que los costos derivados de su gestión serían menores en relación con el beneficio ambiental obtenido.

Para una estimación económica adecuada se seleccionó el adsorbente con el que se logró obtener el mayor porcentaje de remoción de boro y con el cual no se tendrán gastos significativos en cuanto al consumo de soluciones (de HCl o NaOH), ya que el pH que presenta el adsorbente es igual al pH que se necesita en el medio para efectuar la reacción (igual a 7). Por lo tanto, el adsorbente seleccionado para dicha estimación es la escoria de tipo Cobre (clave Cob), en donde las mejores condiciones obtenidas con este subproducto de la industria Metalúrgica para la remoción de boro de aguas residuales geotérmicas se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 3. 9. Mejores condiciones obtenidas para la remoción de boro con escoria Cob.

<i>Clave de la escoria</i>	<i>Tipo</i>	<i>Temperatura</i>	<i>pH</i>	<i>Dosis de escoria</i>	<i>Tiempo de reacción</i>	<i>Remoción de Boro</i>
<i>Cob</i>	<i>cobre</i>	<i>30 °C</i>	<i>7</i>	<i>6.7 g/L</i>	<i>4.5 h</i>	<i>98.47 %</i>

Se propone un equipo para estudio de una columna de adsorción, es decir un equipo a nivel laboratorio para poder controlar de una manera más eficiente las variables del proceso, dicho equipo estaría instalado dentro del campo geotérmico y tendría un costo aproximado de \$ 734,280.00 (cotizado con la empresa Generatoris S.A de C.V.).

Con base en un flujo de agua residual geotérmica de 38,721 m³/año, en la siguiente tabla se resumen los aspectos más importantes en cuanto a la determinación de costos y gastos mensuales que se generarían por tratar dicho flujo en el campo geotérmico "Los Humeros".



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Tabla 3. 10. Resumen de costos y gastos con escoria Cob.

DETERMINACION DE COSTOS Y GASTOS	
MATERIA PRIMA	
Concepto	Costo (mensual)
Escorias	5,754.24
Reactivos químicos	0
TOTAL	\$5,754.24
SERVICIOS AUXILIARES	
Energía eléctrica	664.07
TOTAL	\$664.07
PERSONAL	
Operador (1)	5000
Ing. Químico	16,000
Supervisor de Calidad	12,000
Secretaria	7000
TOTAL	\$40,000.00
GASTOS DE OPERACIÓN	
Renta	15,000
Fletes	54209.4
Servicios	5000
Papelería	2500
Publicidad	1500
Mantenimiento	5000
TOTAL	\$83,209.40
	\$129,627.71
	\$3.35

Con base en la tabla anterior, el costo de agua tratada por metro cúbico al mes sería de 3.35 pesos. El agua residual tratada varía entre \$1.48 a \$ 5.00 por m³ (en el centro y norte de la República Mexicana, incluyendo al estado de Puebla), dependiendo del nivel y tipo de tratamiento. Comparando estos costos con las tarifas promedio de agua potable que fluctúan entre \$4.00 y \$14.00 por m³ (\$12.21 para el caso específico del



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

estado de Puebla). Esto hace viable el reúso del agua residual tratada (Escalante V., et al 2001).

En consecuencia, el costo en cuanto a la adquisición de un equipo para tratar aguas boradas podría parecer alto al inicio, sin embargo, podría significar una valiosa inversión a largo plazo por las siguientes razones:

1. Puebla es uno de los estados en donde más se utiliza el agua residual tratada para riego agrícola.
2. El uso de las escorias de plantas metalúrgicas, que en primera instancia está comprobado que tienen características sorbentes muy importantes en la remoción de metales pesados en solución y, que siendo éstas un subproducto altamente abundante, **de muy bajo costo** y que representan un serio problema ambiental, tuvieron una eficacia de más del 90% en este estudio para la remoción de boro.
3. El enorme ahorro en cuanto a costos que genera la no utilización de reactivos (HCl y NaOH), debido a las condiciones tan convenientes que se requieren para efectuar el proceso en estudio.
4. Se cuenta con una concentración residual de boro dentro de los límites aceptables para cultivos muy tolerantes (6-15 mg/L), lo que hace que con 10 mg/L de boro se pueda reutilizar el agua geotérmica para riego agrícola y así obtener un segundo uso para este tipo de aguas residuales.
5. El beneficio de la imagen como empresa siempre comprometida con el medio ambiente para la industria geotérmica en México, demostrando un mejor conocimiento de nuevas técnicas de tratamiento, y de la normatividad que rige sus vertidos.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De manera general en este estudio se removió con altos porcentajes de eficiencia el ión boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico con escorias de plantas metalúrgicas de hierro y de cobre para la producción de un efluente de riego agrícola de cultivos resistentes. Los mejores resultados permitieron obtener una concentración residual de boro de 10.41mg/L. Este valor se encuentra dentro del intervalo límite para cultivos muy tolerantes a boro (6-15 mg/L).

De manera específica, en base a los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- ✚ De acuerdo al análisis de ANOVA y la gráfica de Pareto, los factores que presentaron mayor influencia en el proceso de adsorción de boro con escorias de plantas metalúrgicas, una de hierro y otra de cobre son:
 - I. El tiempo de adsorción o de contacto es el factor más significativo en la remoción de boro tanto para la adsorción con escoria de Cobre (Cob) como para la adsorción con escoria de Hierro (Acer). La clave en la optimización del proceso está en determinar el tiempo adecuado para la remoción de boro, que oscila en estos dos casos de 4.5 a 6 horas.
 - II. La dosis de escoria es otro factor que influyó positivamente en la remoción de boro con los dos tipos de escorias empleadas. A dosis altas (6.7 g/L) se obtuvieron altos porcentajes de remoción de boro.
 - III. El pH del medio se mantuvo en el punto central para ambos casos, es decir, en el nivel medio que es igual a 7; fue confiable para ambos casos.
- ✚ En la Tabla 4.1 se resumen los valores óptimos de los cuatro factores que influyeron en la remoción de boro con escorias Cob y Acer.

Tabla 4.1. Mejores condiciones experimentales para la remoción de boro con escorias Cob y Acer.

Clave de la escoria	Temperatura (°C)	Dosis de escoria (g/L)	Tiempo (h)	pH	Porcentaje de remoción
Cob	30	6.7	4.5	7	98.47 %
Acer	30	6.7	4.5	7	79.59 %



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

De los valores de la tabla anterior se obtuvieron concentraciones residuales de boro que oscilaron entre 10 a 11 mg/L. Estos valores se encuentran dentro del límite permitido en los cultivos muy tolerantes a boro, por lo que el agua tratada estaría en condiciones de ser reutilizada para riego agrícola en la zona de estudio (Los Humeros, Puebla).

- ✚ De acuerdo al cálculo de costos de la materia prima, materiales, reactivos y mano de obra del proceso de remoción de boro, se estima un costo de agua tratada por metro cúbico en \$3.35 con la mejor escoria de planta metalúrgica (escoria Cob).

En su conjunto se pueden considerar muy superiores los beneficios ambientales obtenidos a los costos propuestos en dicha estimación económica y, es desde este cálculo global de costos y beneficios, donde se debe interpretar la viabilidad técnico-económica y sobretodo ambiental de la presente propuesta de este trabajo de Tesis.

Como recomendación se propone para estudios posteriores lo siguiente:

1. Llevar a cabo pruebas de remoción de otros metales tóxicos como el arsénico, utilizando las escorias evaluadas en este estudio.
2. Proponer un sistema y hacer las pruebas en laboratorio para la recuperación eficiente de boro después de la adsorción, ya que es un material con un alto valor comercial
3. Realizar pruebas en planta piloto en reactor continuo para el escalamiento del proceso y mejor determinación de costos de tratamiento.
4. Un mejor control del pH; ya que en un proceso continuo esta variable es difícil de controlar con gran exactitud.
5. Una opción viable para el tratamiento de escorias es el proceso de solidificación/estabilización, que genera un residuo no peligroso para disponerlo en lugares de confinamiento adecuado (Mercado 2012).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

REFERENCIAS

1. Agnieszka Renman, Gunno Renman, Jon Petter Gustafsson and Lars Hylander. (2008). Metal removal by bed filter materials used in domestic wastewater treatment. *Journal of hazardous materials (impact factor: 4.14)*. 12/2008; 166 (2-3). Pp. 1-10.
2. Alvarez R., Argüello M., Cabero M., Alvarez S., Riera F. Aplicaciones de la nanofiltración. *Ingeniería Química* 6, 183- 193 (1997).
3. American Water Works Association. *Water Quality and treatment*. Ed: Mc Graw-Hill, Inc. (1990).
4. Asuman Korkusuz, Meryem Beklioglu, Goksel N. Demirer. (2006), Use of blast furnace granulated slag as a substrate in vertical flow reed beds: Field application. *Bioresource Technology* 98 (2007). pp. 2089 -2101.
5. Boltz D.F., and Gupta H. *Colorimetric determination of non-metals*. Ed: Interscience (1979).
6. Bonilla C.R., A. García, L.E. Castillo & Ch.F. Salazar (1994). Boro y zinc: dos elementos limitantes en Colombia. *ICA Programa de Suelos, Colombia*.
7. Bonilla, I.; C. Mergold Villasenor, M. E. Campos, N. Sánchez, H. Pérez, L. López, L. Castrejón, F. Sánchez and G. I. Cassab. (1997). The aberrant cell walls of boron-deficient bean root nodules have no covalently bound hydroxyproline-/proline-rich proteins. *Plant Physiol*. 115 (4): 1329–1340.
8. CANACERO 1 Comisión de desarrollo sustentable (2006). "Presentación: Escorias".
9. CANACERO 2 (2006). "Anuario estadístico de la industria siderúrgica mexicana 1999-2004".
10. CANIMEX (2006). "Informe anual 2006: 1906-2006. Centenario de la Cámara Minera de México".
11. CANIMEX 2009. "Informe anual 2009".



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

12. Casey T. J. *Unit treatment processes in water and wastewater engineering*. Ed: Wiley (1993).
13. CFE, 2007, *Geotermoélectrica*. www.cfe.gob.mx
14. Davis M. *Use advanced methods to treat wastewater*. *Hydrocarbon processing*, august, 43-46 (1994).
15. Droste R.L. *Theory and practice of water and wastewater treatment*. Ed: John Wiley & Sons, Inc. (1997).
16. Dushina A, Aleskovski V (1976). *Ion exchange as first stage of the solid substance transformation into electrolytic solutions*. *Journal Appl. Chem*. Pp.49:41–9.
17. Dushina A. I., Aleskovski V. B., Smirnova M. F., Alekseeva I. P. and Simeonova T. A. (1973) *Removal of different metal ions from wastewater using silicate-calcium materials*. In *Inorganic Ion-exchange Materials*, ed.L. P. Nikolski (in Russian).
18. Duygu Kavak (2008). *Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design*. *Journal of Hazardous Materials*. pp. 1-7.
19. Escalante V., Cardoso L., Ramírez E., Moeller G., Mantilla G., Montecillos J., Servín C. y Villavicencio F (2001). *El reúso del agua residual tratada en México*. *Seminario Internacional sobre Métodos Naturales para el tratamiento de Aguas Residuales*. Pp 230-236.
20. Floyd, P.A., Helvacı, C., Mittwebe, S.K., 1998. *Geochemical discrimination of volcanic rocks associated with borate deposits: an exploration tool?*, *Journal of Geochemical Exploration* 60, 185-205.
21. Huanosta Gutiérrez Thalía. (2009), *Aprovechamiento de escorias como adsorbentes y catalizadores para remover Fenol*. *Tesis de Maestría, Instituto de Ingeniería de la UNAM*.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

22. Jones W.R., Heckenberg A.L., Jandik P. Simultaneous employment of ion exclusion and ion exchange for the separation of borate, chloride, nitrate and iodine. *Journal of Chromatography*, 226-233 (1986).
 23. K. Gupta ; Arshi Rastogi ; M. K. Dwivedi ; Dinesh Mohan. (1997), *Process Development for the Removal of Zinc and Cadmium from Wastewater Using Slag—A Blast Furnace Waste Material.*, *Separation Science and Technology*. pp. 2883—2912.
 24. Keren, R.; Bingham, F. T. Boron in water, soils and plants. In *Advances in Soil Science*; Springer-Verlag: New York (1985) 229-276.
 25. Kirk-Othmer (1998). *Encyclopedia of chemical technology* (7). Ed: John Wiley & Sons. pp. 381-425.
 26. Kiyak B., Özer A., Altundogan H.S., Erdem M., Tümen F. (1999). Cr (VI) reduction in aqueous solutions by using copper smelter slag. *Waste Management* 19. pp. 333-338.
 27. L. Curkovic , S . Cerjan-Stefanovic and A. Rastovean-Mioe. (2000), Batch Pb²⁺ and CU²⁺ Removal by Electric Furnace Slag., *Wastet. Research*. Vol. 35, No. 14. pp. 3436–3440, (2001).
 28. Liu C. y Shih S. (2004). "Kinetics of the reaction of iron blast furnace slag/hydrated lime sorbents with SO₂ at low temperatures: effects of sorbent preparation conditions". *Chem. Eng. Sci.* V. 59 (5) pp. 1001-1008.
 29. M. Matsumoto, K. Kondo, M. Hirata, T. Kokubu Hano, T. Takada, Recovery of boric acid from wastewater by solvent extraction. *Separation trations in rivers and water courses*, *Water Res.* 3 (1997) 749.
 30. M.M. de la Fuente García-Soto, E. Muñoz Camacho. (2009) Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide- Modelization and mechanism. *Desalination* 249. Pp. 626-634.
 31. Marczenko. *Spectro-photometric determination of elements*. Ed: Ellis Horwood (1976).
-



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

32. María del Mar de la Fuente García-Soto (2000). *Diseño y desarrollo de un sistema de tratamiento para la eliminación de boro en vertidos industriales. Tesis para obtener el título de Licenciada en Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Madrid, España.*
 33. Marinas B. J. *Reverse osmosis technology for wastewater reuse. Water Science and Technology* 24, (9) 215-227 (1991).
 34. Martínez de la Cuesta P. J., Martínez E. R., (2004), *Operaciones de Separación en Ingeniería Química, Editorial Pearson Prentice Hall, Impreso en España, (345).*
 35. McCarthy, K.T., Pichler, T., Price, R.E., 2005. *Geochemistry of Champagne Hot Springs shallow hydrothermal vent field and associated sediments, Dominica, Lesser Antilles. Chemical Geology* 224, 55-68.
 36. McCrory- Joy C. *Single-column ion chromatography of weak inorganic acids for materials and process characterization. Analytica Chimica Acta* 181, 277-282 (1986).
 37. Método de Carmín, sitio web: www.hach.com
 38. Meyer M.L., and Bloom P.R. *Boric and silicic acid adsorption and desorption by a humic acid. Journal of Environmental Quality* 26, 63-69 (1997).
 39. Millot, R., Négrel, P., 2007. *Multi-isotopic tracing ($d^7\text{Li}$, $d^{11}\text{B}$, $87\text{Sr}/86\text{Sr}$) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France. Chemical Geology* 244, 664-678.
 40. Moldovanyi, E.P., Walter, L.M., Land, L.S. 1993. *Strontium, boron, oxygen, and hydrogen isotope of brines from basal strata of the Gulf Coast sedimentary basin, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2083-2099.
 41. Morral F.R., Jimeno E., Molera P., *Metalurgia General, (1982), Editorial Reverté, Impreso en España, Capítulo 2,4.*
 42. Murgier S., Zanni H. y Gouvenot G. (2004). *"Blast furnace slag cement: a ^{29}Si and ^{27}Al NMR study". Comptes Rendus Chimie. V. 7 (3-4) pp. 389-394.*
-



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

43. O.Okay, H. Güclü, E. Soner and T. Balkas. (1985). Boron pollution in the Simav River, Turkey and various methods of boron removal. *Water Res.* Vol 19, No. 7. Pp. 857-862.
 44. OMS, 2009.
 45. Pennisi, M., Leeman, W.P., Torarini, S., Pennisi, A., Nabelek, P., 1999. Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of groundwaters from MT. Etna (Sicily)-hydrologic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (6), 961-974.
 46. Power, P. and W. Woods. 1997. The chemistry of boron and its speciation in plants. *Plant Soil*, 193 (1-2): 1-13.
 47. Qinghai Guo, Yanxin Wang, Wei Liu. (2008), Hydrogeochemistry and environmental impact of geothermal waters from Yangyi of Tibet, China, *Journal Of Volcanology and Geothermal Research*.
 48. R. Asyhar, H. Wichmann, M. Bahadir, H.K. Cammenga, Equilibrium adsorption studies of activated coke towards phenol and 4-nitrophenol, *Fresenius Environ. Bull.* 11 (2002) 270-277.
 49. Reible D.D. *Fundamentals of environmental engineering*. Ed: Springer (1998).
 50. Riveros G., Utigard T.A. (2000). Disposal of arsenic in copper discharge slags. *Journal of hazardous materials*. V. 77 (241-252).
 51. Rodionov A.I., Voitova O.M., Romanov N. Ya. The current State of the problema of the elimination of boron from waste waters. *Russian Chemical Reviews* 60 (11) 1271-1279 (1991).
 52. Rodríguez, R.A. (2008). Valoración de escorias de acero como adsorbentes para remover compuestos orgánicos presentes en agua. Tesis Licenciatura.
 53. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., (1999), Adsorption by powders and porous solids: principles, methodologies, and applications, Edition Academic Press, 6-25, (118-160).
 54. S. V. Dimitrova, and D. R. Mehanjiev. Interaction of Slag with Heavy Metals in Solution. *Wat. Res.*, (2000):1957-1961.
-



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

55. S.A. Moss y N.K. Nagpal. *Water Protection Section. Ministry of Water, Land and Air Protection. Ambient Water Quality Guidelines for Boron. 2003. Pp 60-75.*
 56. S.V. Dimitrova. *Metal Sorption on Blast-Furnace Slag. Wat. Res. (1996) Vol. 30, No.1, pp. 228-232.*
 57. S.V. Dimitrova., (2002), *Use of granular slag columns for lead removal. Water Research 36 (2002).pp. 4001–4008*
 58. Sami Sahin. (2002). *A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption. Desalination 143. Pp. 35-43.*
 59. Sancho J., Verdeja L. F., Ballester A., (2003), *Metalurgia extractiva: Procesos de obtención, Vol II, Ed. Síntesis, Impreso en España.*
 60. SEMARNAT-CANACERO. *Convenio de concertación SEMARNAT CANACERO “CVSC - ITN 02 -2003; Manejo de escorias”, 2004.*
 61. Shi C., Meyer C., Behnood A. (2008). *Utilization of copper slag in cement and concrete. Resources, Conservation and Recycling. V.52 (1115-1120).*
 62. Treybal E. Robert, *Operaciones de Transferencia de Masa. Hispano Americana. 1970. 815 p.*
 63. US EPA, 1992. *Manual Guidelines for Water Reuse, USA.*
 64. US EPA, 1994. *Guidelines for Water Reuse, USA.*
 65. Valdés Curiel Alejandro. (2008) *Aplicación de escorias de hierro y cobre para remover compuestos fenólicos presentes en agua. Tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico. Facultad de Química, UNAM. México, D.F.*
 66. Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., Chivas, A.R. 1994. *Boron isotope geochemistry of thermal springs from the northern Rift Valley, Israel. Journal of Hydrology 162, 155-169.*
 67. Wood J., and Nicholson K. *Boron determination in water by ion selective electrode. Environment International. 21 (2) 237 (1995).*
 68. www.ambientum.com
 69. www.canacero.org.mx/boletin/informa24/principa.asp
-



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

70. www.es.wikipedia.org
71. www.euroslag.org
72. www.geotermia.org.mx
73. www.blog.condorchem.com
74. Yamashita, K. K., Ikenata, T. T., Tate, K. and Nakahara, K. (1983) Method of removing dissolved heavy metals from aqueous waste liquids. U.S. Patent, 4377483.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

ANEXO A

A.1 Generalidades del boro

Tabla A.1. Propiedades físicas, químicas y generales del boro

PROPIEDAD	VALOR Y/O UNIDAD
<i>Masa atómica</i>	10,811(7) g/mol
<i>Radio medio†</i>	85 pm
<i>Radio atómico calculado</i>	87 pm
<i>Radio covalente</i>	82 pm
<i>Radio de Van der Waals</i>	Sin datos
<i>Estado de oxidación (óxido)</i>	3 (levemente ácido)
<i>Estructura cristalina</i>	Romboédrica
<i>Estado de la materia</i>	Sólido (no magnético)
<i>Radio atómico calculado</i>	87 pm
<i>Radio covalente</i>	82 pm
<i>Radio de Van der Waals</i>	Sin datos
<i>Configuración electrónica</i>	1s ² 2s ² 2p ¹
<i>Estado de oxidación (óxido)</i>	3 (levemente ácido)
<i>Estructura cristalina</i>	Romboédrica
<i>Estado de la materia</i>	Sólido (no magnético)
<i>Punto de fusión</i>	2349 K
<i>Punto de ebullición</i>	4200 K
<i>Entalpía de vaporización</i>	489.7 kJ/mol
<i>Entalpía de fusión</i>	50,2 kJ/mol
<i>Presión de vapor</i>	0.348 Pa a 2573 K
<i>Electronegatividad</i>	2.04 (Pauling) 2.0 (Allred y Rochow)
<i>Electronegatividad</i> <i>Calor específico</i>	2.04 (Pauling) 2.0 (Allred y Rochow) 1+, dezq256026 J/(kg · K)
<i>Conductividad eléctrica</i>	1.0 × 10 ⁻⁴ m ⁻¹ · Ω ⁻¹
<i>Conductividad térmica</i>	27.4 W/(m · K)
<i>1er potencial de ionización</i>	800.6 kJ/mol
<i>Densidad</i>	2460 kg/m ³
<i>Dureza Mohs</i>	9.3



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

ANEXO B

B.1 Técnicas de caracterización de escorias de hierro y cobre

Las técnicas analíticas de caracterización arrojan información acerca de la composición tanto química como mineralógica de cada escoria sometida bajo análisis. Inclusive el área superficial así como también el volumen de poros se puede conocer con el uso de técnicas como:

B.2 Superficie específica, distribución y volumen de poros del sólido. Isotherma de adsorción de Branauer-Emmet-Teller (BET)

La base de la técnica analítica consiste en un tubo evacuado que contiene la muestra a analizar es enfriado hasta temperatura criogénica. La muestra es expuesta a un gas a una serie de presiones controladas. La determinación del número de moléculas de gas adsorbidas por la superficie del sólido, es una combinación entre la presión del gas introducido, la temperatura y el volumen del tubo que contiene la muestra. Por tanto, una vez conocido el número de moléculas adsorbidas a lo largo del rango de presiones útiles, obtenemos una isoterma que, aplicando una serie de métodos de reducción de datos que permiten calcular las características que arroja esta técnica.

B.3 Contenido de óxidos. Fluorescencia de rayos X (FRX)

El fundamento de ésta técnica radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos (xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/FUNDAMENTOS_FRX.pdf).

Se utiliza un equipo espectrofotométrico de fluorescencia de rayos X en donde la muestra es preparada en forma de perlas, con una mezcla 50:50 de tetraborato de



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

litio/metaborato de litio y, son llevadas a base y calcinadas, como tratamiento previo a la lectura (Huanosta 2009).

B.4 Fases mineralógicas. Difracción de rayos X (DRX).

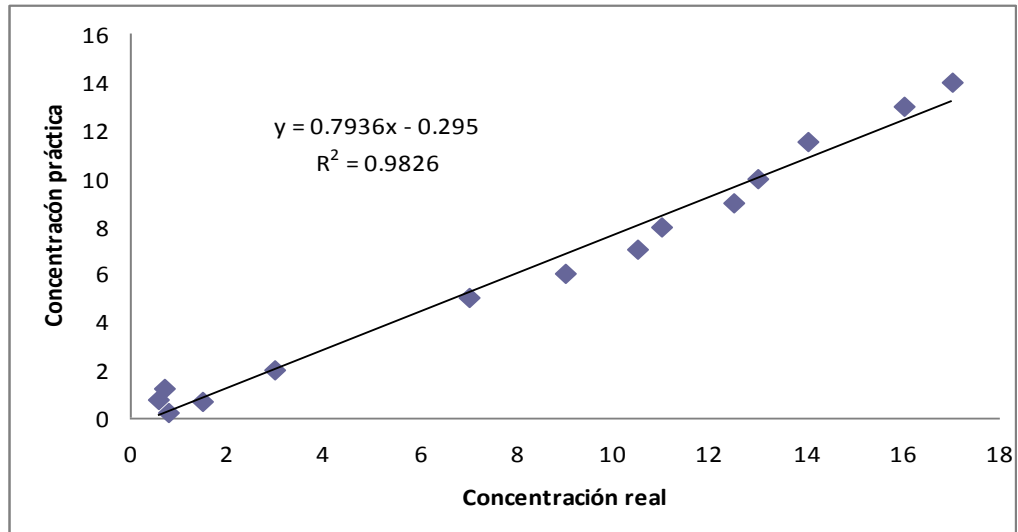
El fenómeno de difracción de rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda (www.wikipedia.com).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

ANEXO C

C.1 Curva de calibración de boro





Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

ANEXO D

D.1 % Remoción y concentración residual de boro para cada tipo de escoria

<i>Escoria</i>	<i>Tipo de escoria</i>	<i>Proceso de obtención</i>	<i>% de Remoción</i>	<i>[B]_r=mg/L</i>
<i>ACER</i>	<i>Hierro</i>	<i>Horno de arco eléctrico</i>	<i>83.36</i>	<i>113.45</i>
<i>AH</i>	<i>Hierro</i>	<i>Alto Horno</i>	<i>50.14</i>	<i>340.04</i>
<i>CR</i>	<i>Acero</i>	<i>Horno de arco eléctrico</i>	<i>67.66</i>	<i>220.60</i>
<i>MIT</i>	<i>Acero</i>	<i>Horno básico al oxígeno</i>	<i>59.26</i>	<i>227.85</i>
<i>NAR</i>	<i>Acero</i>	<i>Horno de arco eléctrico</i>	<i>56.34</i>	<i>297.76</i>
<i>COB</i>	<i>Cobre</i>	<i>Alto Horno</i>	<i>89.93</i>	<i>68.67</i>



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

GLOSARIO

Adsorción: es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son retenidas en la superficie de un material llamado adsorbente.

Electrodiálisis: es una tecnología que permite, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo, extraer sustancias ionizadas disueltas en una disolución acuosa a través de membranas selectivas de intercambio iónico.

Gaviones: en ingeniería los gaviones son contenedores de piedra retenidas con malla de alambre. Se colocan a pie de obra desarmados y, una vez en su sitio, se rellenan con piedras del lugar. Los gaviones se fabrican con mallas (de triple torsión y escuadradas tipos 8x10 cm) de alambre de acero (con bajo contenido de carbono) de 2,7 mm, al que se le da tres capas de galvanizado, con 270 gramos de zinc. Las aristas de los gaviones se refuerzan también con alambre de 3,4 mm También se utiliza alambre para el amarre de las piezas de 2,2 mm.

Granallado: es una técnica de tratamiento de limpieza superficial por impacto con el cual se puede lograr un acabado superficial y simultáneamente una correcta terminación superficial. Consiste en la proyección de partículas abrasivas (granalla) a gran velocidad (65-110 m/s) que, al impactar con la pieza tratada, produce la eliminación de los contaminantes de la superficie. Entre sus usos se encuentra la limpieza de piezas de fundición ferrosa y no ferrosa, piezas forjadas, etc.

Hidrólisis: es una reacción química entre agua y otra sustancia, como sales. Al ser disueltas en agua, sus iones constituyentes se combinan con los iones hidronio u oxonio, H_3O^+ o bien con los iones hidroxilo, OH^- , o ambos. Dichos iones proceden de la disociación o autoprotólisis del agua. Esto produce un desplazamiento del equilibrio de disociación del agua y como consecuencia se modifica el valor del pH.



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Hidrometalurgia: es la rama de la metalurgia que realiza la extracción y recuperación de metales usando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas.

Hormigón: también conocido o denominado concreto en algunos países de Iberoamérica es el material resultante de la mezcla de cemento (u otro conglomerante) con materiales de minería y construcción (grava, gravilla y arena), además de agua.

Mena: es un mineral del que se puede extraer un elemento, un metal generalmente, por contenerlo en cantidad suficiente para ser aprovechado. Así, se dice que un mineral es mena de un metal cuando mediante minería es posible extraer ese mineral de un yacimiento y luego mediante metalurgia obtener el metal de ese mineral.

Nanofiltración: es un proceso de filtración por membranas (0.01-0.001 micras) operadas bajo presión en la que solutos de bajo peso molecular (1000 daltons) son retenidos, pero las sales pasan, total o parcialmente, a través de la membrana con el filtrado. La membrana de NF retiene solutos que la UF pasaría, y deja pasar sales que la OI retendría. En algunas aplicaciones, su selectividad entre moléculas de tamaños similares es la clave del éxito del proceso de separación con membrana.

Ósmosis inversa: proceso que consiste en separar un componente de otro en una solución, mediante las fuerzas ejercidas sobre una membrana semi-permeable (≤ 0.04 micras). El solvente (no el soluto) pasa espontáneamente de una solución menos concentrada a otra más concentrada, a través de una membrana semi-permeable. Entre ambas soluciones existe una diferencia de energía, originada en la diferencia de concentraciones. El solvente pasará en el sentido indicado hasta alcanzar el equilibrio.

Palta: es una planta milenaria cuyo origen se reconoce en América Central y México, éste último que le dio el nombre de aguacate (voz derivada de la palabra nativa aocatl o ahuacatl, que significa testículo).



Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico, mediante escorias de hierro y cobre.

Pirometalurgia: es la rama de la metalurgia y de la electrometalurgia consistente en la obtención y refinación de los metales utilizando calor, como es en el caso de la fundición. La pirometalurgia es la técnica tradicional de extracción de metales. Permite obtener metales a partir de sus minerales o de sus concentrados por medio del calor. Se trata principalmente de extraer el metal del mineral, eliminar la ganga del mineral y purificar los metales.

Sorción: retención de una sustancia por otra cuando están en contacto; incluye las operaciones de adsorción, absorción, intercambio iónico y diálisis.

Terraplén: tierra con que se rellena un terreno para levantar su nivel y formar un plano de apoyo adecuado para hacer una obra.

Ultrafiltración: es el tipo de filtración que utiliza membranas para separar diferentes tipos de sólidos y líquidos. El tamaño de poro (0.1-0.01 micras) no es tan fino como en la Nanofiltración y tampoco requiere tanta energía para efectuar la separación. Es capaz de concentrar sólidos suspendidos, bacterias, algunas proteínas, algunos colorantes y compuestos con peso molecular mayor a 150,000 Daltons.