



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

REMOCIÓN DE BORO EN DISOLUCIÓN  
ACUOSA MEDIANTE LA TÉCNICA DE  
BIOSORCIÓN USANDO SEMILLA DE  
TAMARINDO.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**QUÍMICA**

**P R E S E N T A**

**MARY CARMEN DEL MORAL  
HERNÁNDEZ**

**TUTOR DE TESIS**

**DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ  
CHÁVEZ**



Cd. Universitaria Cd. Mx. 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

PRESIDENTE PROF: JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

VOCAL PROF: MARÍA DEL ROSARIO COVARRUBIAS HERRERA

SECRETARIO PROF: MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS

1er. SUPLENTE PROF: OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ

2do. SUPLENTE PROF: CAROLINA FLORES ÁVILA

ESTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, LABORATORIO 104, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

---

Dr. José Luz González Chávez  
ASESOR DEL TEMA

---

M. en C. Luis Gerardo Martínez Jardines  
SUPERVISOR TÉCNICO

---

Mary Carmen Del Moral Hernández  
SUSTENTANTE

# ÍNDICE DE CONTENIDO

---

ÍNDICE DE CONTENIDO .....	I
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES, GRÁFICOS Y TABLAS .....	III
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
2.1 OBJETIVO GENERAL .....	4
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES .....	4
<b>3. HIPÓTESIS .....</b>	<b>5</b>
<b>4. ANTECEDENTES .....</b>	<b>6</b>
<b>4.1 AGUA .....</b>	<b>6</b>
4.1.1 Abundancia .....	6
4.1.2 Uso agrupado del agua en el país .....	6
<b>4.2 BORO .....</b>	<b>7</b>
4.2.1 Reseña histórica .....	7
4.2.2 Propiedades físicas y químicas .....	8
4.2.3 Fuentes naturales .....	11
4.2.4 Fuentes de contaminación .....	11
4.2.5 Papel y toxicidad en los seres vivos .....	12
4.2.6 Técnicas de remoción de boro .....	15
<b>4.3 BIOSORCIÓN .....</b>	<b>17</b>
4.3.1 Definición y características .....	17
4.3.2 Naturaleza del adsorbente (semilla de tamarindo) .....	19
<b>4.4 ADSORCIÓN HETEROGÉNEA (SÓLIDO-LÍQUIDO) .....</b>	<b>20</b>
4.4.1 Isotermas de adsorción .....	22
4.4.2 Cinética química .....	27
4.4.3 Mecanismo de adsorción .....	29
<b>5. METODOLOGÍA .....</b>	<b>31</b>
<b>5.1 REACTIVOS Y EQUIPO. ....</b>	<b>31</b>
5.1.1 Reactivos .....	31
5.1.2 Equipo .....	31
<b>5.2 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES Y BIOMASA. ....</b>	<b>32</b>
5.2.1 Preparación de disoluciones .....	32
5.2.2 Preparación de la biomasa .....	32
<b>5.3 CUANTIFICACIÓN DE BORO. ....</b>	<b>33</b>
5.3.1 Determinación de boro mediante titulación ácido-base utilizando sorbitol .....	34
<b>5.4 CARACTERIZACIÓN DE LA SEMILLA DE TAMARINDO. ....</b>	<b>35</b>
5.4.1 Caracterización por acidimetría .....	35
5.4.2 Determinación de la carga superficial .....	37
5.4.3 Caracterización FTIR .....	37
<b>5.5 BIOSORCIÓN DE BORO CON SEMILLA DE TAMARINDO. ....</b>	<b>38</b>
5.5.1 Influencia del pH y de la cantidad de biosorbente .....	38
5.5.2 Influencia de la concentración de boro en disolución .....	39
5.5.3 Influencia del tiempo de contacto .....	40

5.5.4	<i>Determinación de la carga superficial.</i>	41
5.5.5	<i>Caracterización FTIR</i>	42
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>43</b>
<b>6.1</b>	<b>CUANTIFICACIÓN DE BORO.</b>	<b>43</b>
6.1.1	<i>Determinación de boro mediante titulación ácido-base utilizando sorbitol.</i>	43
<b>6.2</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE LA SEMILLA DE TAMARINDO.</b>	<b>47</b>
6.2.1	<i>Caracterización por acidimetría.</i>	47
6.2.2	<i>Determinación de la carga superficial.</i>	52
6.2.3	<i>Caracterización FTIR.</i>	53
<b>6.3</b>	<b>BIOSORCIÓN DE BORO CON SEMILLA DE TAMARINDO.</b>	<b>55</b>
6.3.1	<i>Influencia del pH y de la cantidad de biosorbente.</i>	55
6.3.2	<i>Influencia de la concentración de boro en disolución.</i>	60
6.3.3	<i>Isotermas de adsorción.</i>	61
6.3.4	<i>Influencia del tiempo de contacto.</i>	64
6.3.5	<i>Cinética de adsorción.</i>	66
6.3.6	<i>Mecanismo de adsorción.</i>	69
6.3.7	<i>Determinación de la carga superficial.</i>	70
6.3.8	<i>Caracterización FTIR</i>	71
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>77</b>
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>80</b>

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES, GRÁFICOS Y TABLAS

---

### ILUSTRACIONES

ILUSTRACIÓN 1. FORMACIÓN DE QUELATOS DE BORO CON DIOLES. ....	10
ILUSTRACIÓN 2. A LA IZQUIERDA SE MUESTRA UNA HOJA CON NECROSIS. DERECHA ILUSTRAS LAS MANCHAS DE LIGNINA EN LOS FRUTOS. ....	15
ILUSTRACIÓN 3. REPRESENTACIÓN BÁSICA DE LA ESTRUCTURA XG.....	20
ILUSTRACIÓN 4. REPRESENTACIÓN DE LOS CINCO TIPOS DE ISOTERMAS SEGÚN LA CLASIFICACIÓN DE BRUNAUER. DONDE $C_{\text{ADS}}$ ES LA CANTIDAD ADSORBIDA Y $C_{\text{G}}$ ES LA CONCENTRACIÓN DE GAS. ....	23
ILUSTRACIÓN 5. COLORACIÓN DE LA SEMILLA DE TAMARINDO EN DISOLUCIÓN A DIFERENTE $pH$ .....	33
ILUSTRACIÓN 6. ESPECTRO DE FTIR MEDIO DE LA SEMILLA DE TAMARINDO. ....	54
ILUSTRACIÓN 7. ESPECTRO DE FTIR LEJANO DE LA SEMILLA DE TAMARINDO MOLIDA. ....	55
ILUSTRACIÓN 8. DETERMINACIÓN DEL RADIO MOLECULAR DEL ÁCIDO BÓRICO EN AVOGADRO.INK. ....	64
ILUSTRACIÓN 9. ESPECTRO DE FTIR MEDIO DEL ÁCIDO BÓRICO (ROJO) Y EL BÓRAX PENTRAHIDRATADO (NEGRO). ....	72
ILUSTRACIÓN 10. ESPECTRO DE FTIR LEJANO DEL ÁCIDO BÓRICO (ROJO) Y EL BÓRAX PENTRAHIDRATADO (NEGRO). ....	73
ILUSTRACIÓN 11. ESPECTRO DE FTIR MEDIO DE LA SEMILLA DE TAMARINDO ANTES (AZUL) DESPUÉS DE LA REMOCIÓN (ROJO). ....	74
ILUSTRACIÓN 12. ESPECTRO DE FTIR LEJANO DE LA SEMILLA DE TAMARINDO ANTES (AZUL) Y DESPUÉS DE LA REMOCIÓN (ROJO). ....	75

### GRÁFICOS

GRÁFICO 1. COMPARACIÓN DE LAS CURVAS DE TITULACIÓN $pH = f(VNaOH)$ DE UNA MUESTRA SIN Y CON SORBITOL, EN LA DETERMINACIÓN DE BORO.....	43
GRÁFICO 2. COMPARACIÓN DE LA PRIMERA DERIVADA $\Delta pH/\Delta VNaOH = f(VNaOH)$ DE LAS CURVAS DE TITULACIÓN DE UNA MUESTRA SIN Y CON SORBITOL, EN LA DETERMINACIÓN DE BORO. ....	44
GRÁFICO 3. COMPARACIÓN DE LAS CURVAS DE TITULACIÓN $pH = f(VNaOH)$ DE UNA MUESTRA CON 0.5 Y 1 GRAMO DE SORBITOL, EN LA DETERMINACIÓN DE BORO.....	44
GRÁFICO 4. COMPARACIÓN DE LA PRIMERA DERIVADA $\Delta pH/\Delta VNaOH = f(VNaOH)$ DE LAS CURVAS DE TITULACIÓN DE UNA MUESTRA CON 0.5 Y 1 GRAMO DE SORBITOL, EN LA DETERMINACIÓN DE BORO. ....	45
GRÁFICO 5. CURVA DE TITULACIÓN $pH = f(VNaOH)$ Y PRIMERA DERIVADA DE LA CURVA DE TITULACIÓN $\Delta pH/\Delta VNaOH = f(VNaOH)$ DE UNA MUESTRA DE BORO CON CONCENTRACIÓN APROXIMADA DE 500 mg /L. ....	46
GRÁFICO 6. TITULACIÓN DE LA SEMILLA DE TAMARINDO SIN FILTRAR $pH = f(VNaOH)$ Y LA PRIMERA DERIVADA DE LA CURVA DE TITULACIÓN $\Delta pH/\Delta VNaOH = f(VNaOH)$ . ....	47
GRÁFICO 7. TITULACIÓN DEL FILTRADO DE LA SEMILLA DE TAMARINDO $pH = f(VNaOH)$ Y LA PRIMERA DERIVADA DE LA CURVA DE TITULACIÓN $\Delta pH/\Delta VNaOH = f(VNaOH)$ . ....	48
GRÁFICO 8. COMPARACIÓN DE LAS CURVAS DE TITULACIÓN $pH = f(VNaOH)$ DEL FILTRADO DE LA SEMILLA DE TAMARINDO Y LA SEMILLA DE TAMARINDO SIN FILTRAR. ....	49
GRÁFICO 9. COMPARACIÓN DE LAS GRÁFICAS DE TITULACIÓN $pH = f(VNaOH)$ DEL FILTRADO DE SEMILLA DE TAMARINDO SIN Y CON CALENTAMIENTO. ....	50

GRÁFICO 10. TITULACIÓN DE LA SEMILLA DE TAMARINDO $pH = f(VNaOH)$ Y LA PRIMERA DERIVADA DE LA CURVA DE TITULACIÓN $\Delta pH/\Delta VNaOH = f(VNaOH)$ .....	51
GRÁFICO 11. DETERMINACIÓN DE $pK_a$ DE LA SEMILLA DE TAMARINDO. ....	51
GRÁFICO 12. CARGA SUPERFICIAL DE LA SEMILLA DE TAMARINDO OBTENIDA POR EL MÉTODO DE DIFERENCIA DE $pH$ ( $\Delta pH = f(pH_i)$ ). ....	53
GRÁFICO 13. PORCENTAJES DE REMOCIÓN DE BORO A PARTIR DE UNA DISOLUCIÓN STOCK DE CONCENTRACIÓN CERCANA A 9.59 mg /L CON UN $pH$ INICIAL DE 10, CON UNA CANTIDAD DE BIOSORBENTE DE 50, 250 Ó 500 mg, CON UN TIEMPO DE CONTACTO DE 30 MINUTOS. ....	57
GRÁFICO 14. TENDENCIA DE ADSORCIÓN DE LAS DIFERENTES CANTIDADES DE BIOSORBENTE EN LOS VALORES DE $pH$ CON MAYOR REMOCIÓN. ....	58
GRÁFICO 15. VALORES DE $pH$ DESPUÉS DE LA REMOCIÓN PARA DIFERENTES CANTIDADES DE SEMILLA DE TAMARINDO, PARA LOS VALORES DE $pH$ INICIAL DE 9, 10 Y 11. ....	59
GRÁFICO 16. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA SEMILLA DE TAMARINDO PARA 50, 250 Y 500 mg DE BIOMASA EN FUNCIÓN DEL $pH$ INICIAL. ....	59
GRÁFICO 17. FORMA LINEALIZADA DEL MODELO DE FREUNDLICH.....	61
GRÁFICO 18. FORMA LINEALIZADA DEL MODELO DE LANGMUIR. ....	62
GRÁFICO 19. VALORES DE $pH$ DESPUÉS DE LA REMOCIÓN PARA LOS DIFERENTES TIEMPOS DE CONTACTO. ....	65
GRÁFICO 20. CINÉTICA DE SEUDO PRIMER ORDEN PARA LA ADSORCIÓN DE BORO CON SEMILLA DE TAMARINDO.....	66
GRÁFICO 21. CINÉTICA DE SEUDO SEGUNDO ORDEN PARA LA ADSORCIÓN DE BORO CON SEMILLA DE TAMARINDO.....	67
GRÁFICO 22. CINÉTICA DE ADSORCIÓN USANDO EL MODELO CINÉTICO DE DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA. 69	
GRÁFICO 23. CARGA SUPERFICIAL DE LA SEMILLA DE TAMARINDO EN CONTACTO CON BORO, OBTENIDA POR EL MÉTODO DE DIFERENCIAS DE $pH$ ( $\Delta pH = f(pH_i)$ ).....	71

## TABLAS

TABLA 1. LÍMITE MÁXIMO DE METALES PESADOS O METALOIDES, ESPECIFICADOS EN LA NOM-201-SSA1-2002.....	13
TABLA 2. CLASIFICACIÓN DE LOS CULTIVOS EN FUNCIÓN DE SU SENSIBILIDAD AL BORO. LAS CONCENTRACIONES ESTÁN DADAS EN PPM DE BORO.....	15
TABLA 3. COMPARACIÓN DE DIFERENTES TECNOLOGÍAS PARA LA REMOCIÓN DE BORO.....	17
TABLA 4. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE BORO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO A PARTIR DEL MOMENTO DE LA PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN STOCK DE BORO A LO LARGO DE DOS SEMANAS. ....	45
TABLA 5. COMPARACIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE BORO POR EL MÉTODO DE TITULACIÓN ÁCIDO-BASE UTILIZANDO 1 GRAMO DE SORBITOL EN MUESTRAS DE CONCENTRACIÓN CERCANA A 10 Y 500 mg /L. ....	47
TABLA 6. VALORES OBTENIDOS DE LA MEDICIÓN DE $pH$ INICIAL Y FINAL PARA EL CÁLCULO DE $\Delta pH$ PARA LA DETERMINACIÓN DE CARGA SUPERFICIAL DE LA SEMILLA DE TAMARINDO. ....	52
TABLA 7. ASIGNACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN LA SEMILLA DE TAMARINDO MOLIDA EN EL IR MEDIO. ....	54
TABLA 8. REMOCIÓN DE BORO A PARTIR DE UNA DISOLUCIÓN STOCK DE CONCENTRACIÓN 9.59 mg /L CON 500 mg DE SEMILLA DE TAMARINDO CON UN TIEMPO DE CONTACTO DE 30 MIN.....	56
TABLA 9. REMOCIÓN DE BORO A PARTIR DE UNA DISOLUCIÓN STOCK DE CONCENTRACIÓN 9.59 mg /L CON 250 mg DE SEMILLA DE TAMARINDO. ....	56

TABLA 10. REMOCIÓN DE BORO A PARTIR DE UNA DISOLUCIÓN STOCK DE CONCENTRACIÓN 9.59 mg /L CON 50 mg DE SEMILLA DE TAMARINDO. ....	57
TABLA 11. REMOCIÓN DE BORO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE BORO.....	60
TABLA 12. PARÁMETROS DE LA LINEALIZACIÓN DEL MODELO DE FREUNDLICH PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS. ....	61
TABLA 13. PARÁMETROS DE LA LINEALIZACIÓN DEL MODELO DE LANGMUIR PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS. ....	63
TABLA 14. FRACCIÓN CUBIERTA POR UNA MONOCAPA DE MOLÉCULAS PARA CADA CONCENTRACIÓN INICIAL DE BORO ( $C_i$ ). ....	63
TABLA 15. REMOCIÓN DE BORO A PARTIR DE UNA DISOLUCIÓN STOCK DE CONCENTRACIÓN DE 9.69 mg /L CON 500 mg DE SEMILLA DE TAMARINDO A DIFERENTES TIEMPOS DE CONTACTO.....	65
TABLA 16. PARÁMETROS OBTENIDOS A PARTIR DEL MODELO CINÉTICO DE SEUDO PRIMER ORDEN. ....	67
TABLA 17. PARÁMETROS OBTENIDOS A PARTIR DEL MODELO CINÉTICO DE SEUDO SEGUNDO ORDEN....	68
TABLA 18. COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LOS MODELOS CINÉTICOS PARA LA BIOSORCIÓN...	68
TABLA 19. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD INICIAL DE ADSORCIÓN.....	69
TABLA 20. VALORES DE CARGA SUPERFICIAL DE LA SEMILLA DE TAMARINDO EN CONTACTO CON UNA DISOLUCIÓN STOCK DE BORO, OBTENIDOS POR DIFERENCIAS DE $pH$ (INICIAL Y FINAL). ....	70
TABLA 21. SEÑALES CARACTERÍSTICAS DEL B EN DOS SALES DIFERENTES EN FTIR MEDIO.....	72
TABLA 22. SEÑALES CARACTERÍSTICAS DEL B EN DOS COMPUESTOS EN FTIR LEJANO. ....	73
TABLA 23. SEÑALES QUE CAMBIARON AL REMOVER BORO EN LA SEMILLA DE TAMARINDO EN FTIR MEDIO. ....	75
TABLA 24. SEÑALES QUE CAMBIARON AL REMOVER BORO EN LA SEMILLA DE TAMARINDO EN FTIR LEJANO. ....	76

## 1. INTRODUCCIÓN

---

El impacto ambiental por la degradación y contaminación de los recursos naturales es uno de los aspectos más preocupantes a nivel mundial. En la actualidad, el incremento en la contaminación del agua debido principalmente a actividades antropogénicas, ha dado como resultado sobrepasar los niveles de concentración tolerables de compuestos y elementos al aumentar la disponibilidad de éstos, convirtiéndolos en tóxicos para los seres vivos. Por lo que surge la necesidad de desarrollar tecnologías alternativas para la remoción de contaminantes.

El boro es un elemento esencial a bajas concentraciones para los seres vivos al ser considerado un oligoelemento (<0.01 %) que se encuentra naturalmente en el cuerpo humano y un micronutriente para las plantas con funciones estructurales bien establecidas. Sin embargo, tiene efectos nocivos tanto en su deficiencia como en su exceso.

En plantas, el intervalo entre los niveles de concentración adecuada y tóxica es muy estrecho, aunque varían sus niveles de tolerancia según el tipo de planta.

La alta solubilidad de los minerales de boro en agua y su capacidad de acumularse en los tejidos animales y vegetales representa un riesgo en grandes cantidades.

La OMS recomienda 0.5 mg/L como límite de boro en agua potable, en México la NOM-201-SSA1-2002 establece las disposiciones y especificaciones sanitarias que deben cumplir el agua y hielo para consumo humano envasados y a granel, excepto la que es consumida directamente de los sistemas de abastecimiento, esta norma especifica el límite máximo de contaminantes disueltos, en la que se cita al boro en el inciso 6.4.1 Metales pesados o metaloides, con un límite máximo de 0.3 mg/L.

Los dos sectores más afectados en la contaminación por boro en agua son el abastecimiento público y el sector agrícola, con una distribución de volumen concesionado del 14.65 y 75.72 %, respectivamente, que representan un

90.37 % del volumen total de agua utilizada en el país, tanto superficial como subterránea.

La disponibilidad del boro en aguas naturales y residuales aumenta debido al incremento en la demanda de productos como el vidrio, detergentes y pesticidas, por mencionar algunos, así como por actividad volcánica y tectónica, por lo que la comunidad científica se ha esforzado en encontrar materiales y métodos que eliminen el boro en disolución.

En las últimas décadas se han aplicado numerosos procesos fisicoquímicos para la remoción de boro de disoluciones acuosas, los más utilizados son la adsorción y el intercambio iónico. Entre algunos de los procesos también utilizados están la electrocoagulación, coagulación-floculación, ósmosis inversa y electrodiálisis.

Para la remoción de boro por adsorción se han desarrollado materiales comerciales específicos que tienen la desventaja de ser costosos. Una opción para aumentar la viabilidad del proceso de adsorción es usar materiales más económicos respecto a los de tipo comercial, como son los subproductos de diversos procesos industriales y del sector agrícola. Estas nuevas tecnologías para la remoción de contaminantes buscan minimizar los costos de inversión y por lo tanto ser accesibles en pequeñas comunidades.

La biosorción es un proceso que permite la captación de iones, debido a la propiedad que diversas biomasas poseen para enlazar o acumular contaminantes por diferentes mecanismos de adsorción: física, complejación y/o intercambio iónico.

Al ser rica en polioles la materia orgánica es perfecta para la remoción de boro, ya que se han estudiado los complejos de boro con diferentes polioles, aunque no están reportadas las mejores condiciones de adsorción considerando factores como el pH, tiempos de contacto, concentración de boro y cantidad de biomasa.

Las semillas de tamarindo son ricas en polioles, principalmente del tipo xiloglucanos, los cuales forman quelatos con el boro. La interacción de los xiloglucanos con el bórax forma una goma, mientras que con boratos forma un gel muy débil que termina convirtiéndose en un líquido viscoso.

Para el análisis de biosorción de boro en disolución acuosa con materia orgánica, es necesario tener una metodología analítica sensible a bajas concentraciones de boro, eficaz y confiable.

La norma mexicana NMX-AA-063-SCFI-2001 establece el método de prueba para la determinación de boro en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

En esta norma se señala un método colorimétrico, sin embargo, los métodos espectrofotométricos presentan interferencias que se deben a la presencia de partículas coloidales formadas por los residuos solubles de la semilla, además de dar éstas una coloración a la disolución.

Para solucionar este problema se recurre al método de titulación ácido-base, presentado en la norma ya cancelada NMX-AA-063-1981, utilizando sorbitol como complejante en la determinación de boro.

## 2. OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo general

- Desarrollar una tecnología emergente para remover boro que nos permita asegurar la calidad del agua para consumo humano y su utilización como agua de riego, utilizando un material económico como la semilla de tamarindo.

### 2.2 Objetivos particulares

- Caracterización de la semilla de tamarindo.
- Determinar las condiciones óptimas para la remoción considerando las variables: pH, cantidad de biomasa, concentración de boro y tiempo de contacto.
- Establecer la isoterma y la cinética característica de la adsorción de boro con semilla de tamarindo.
- Proponer un mecanismo de adsorción de boro en las semillas de tamarindo.

### 3. HIPÓTESIS

---

- La semilla de tamarindo es rica en polioles del tipo xiloglucanos que pueden formar quelatos por medio de reticulación de la cadena polimérica a través del ion borato, por lo que se espera una alta remoción de boro en disolución.
- La formación de los quelatos de boro con polioles se produce cuando el boro en disolución se encuentra en forma de borato, por lo que se espera que haya una mayor remoción a un pH mayor o igual al pKa del ácido bórico.
- Se espera que la variación de la cantidad de biomasa afecte el pH de la disolución debido a las características ácidas de la semilla de tamarindo.

## 4. ANTECEDENTES

---

### 4.1 AGUA

#### 4.1.1 *Abundancia*

La disponibilidad anual promedio de agua en el mundo es de aproximadamente 1 386 billones de  $\text{hm}^3$ , de los cuales sólo el 2.5 % es agua dulce. De esta cantidad casi el 70 % no está disponible para consumo humano ya que se encuentra en casquetes polares, glaciares y nieve.

Del agua disponible para consumo humano, una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos poco profundos, cuya renovación es producto de la filtración y precipitación fluvial. Mucha de esta agua se encuentra lejos o poco accesible para las zonas pobladas, lo cual refleja la importancia de la utilización y reutilización efectiva del agua.

Al triplicarse la población en el siglo XX, las extracciones de agua se sextuplicaron, lo que aumentó el grado de presión sobre los recursos hídricos.

A nivel mundial la OMS estimó que en el 2011 las enfermedades relacionadas con el agua y saneamiento ocasionaron la muerte de dos millones de personas y cuatro mil millones de episodios de enfermedad, por lo que es de suma importancia el saneamiento que asegure la calidad del agua.

#### 4.1.2 *Uso agrupado del agua en el país*

El agua es un recurso imprescindible para la vida y el funcionamiento de los ecosistemas. Los seres humanos utilizamos el agua en múltiples actividades, ya sea para subsistir o producir e intercambiar bienes y servicios. La demanda de agua potable incrementa a un ritmo acelerado, debido al aumento demográfico, la industrialización y el requerimiento de alimentos de calidad, por mencionar algunos factores.

El Registro de Derechos de Agua la clasifica, agrupándola por sus usos, en usos agrupados que pueden ser consuntivos (agrícola, abastecimiento público, Industria autoabastecida y energía eléctrica, excluyendo la hidroelectricidad) y no consuntivo (hidroeléctrico).

El porcentaje del agua utilizada para uso consuntivo, considerando la fuente de la que provienen es el siguiente: 62.8 % proviene de fuentes superficiales (51.28 miles de millones de m<sup>3</sup>) y el 37.2 % restante proviene de fuentes subterráneas (30.37 miles de millones de m<sup>3</sup>).

Es importante destacar que el mayor volumen asignado para usos consuntivos lo representa el uso agrupado agrícola (61.82 miles de millones de m<sup>3</sup>), principalmente para riego. La distribución de volúmenes concesionados por usos agrupados consuntivos en el 2013 se dio en los siguientes porcentajes: 5.55 % energía eléctrica, 4.09 % industria autoabastecida, 14.65 % abastecimiento público y el 75.72 % uso agrícola.

## **4.2 Boro**

### *4.2.1 Reseña histórica*

El elemento boro como tal fue aislado hasta 1808 contemporáneamente por Joseph Louis Gay Lussac, Louis Jacques Thénard (Paris, Francia) y Sir Humphrey Davy (Londres, Inglaterra), siendo aceptada la simultaneidad del descubrimiento, haciendo actuar potasio metálico con el óxido de boro. En 1909, Weintraub obtuvo por primera vez boro fundido, al calentar una mezcla de BCl<sub>3</sub> y H<sub>2</sub> con un arco de corriente alterna.

Los compuestos de boro se conocen desde hace miles de años, su presencia en yacimientos superficiales originó que su existencia fuera conocida por civilizaciones antiguas. En Egipto y en Mesopotamia eran utilizados con propósitos medicinales y como ingrediente en fórmulas para embalsamar y momificar, usando el natrón, un mineral que contenía boratos y otras sales comunes, en Roma se usaron para la fabricación de vidrio.

Se cree que en China se usaban ya cristales de bórax hacia el año 300 a. C. para la vitrificación de porcelanas. Los persas y los árabes también lo conocieron y lo utilizaron.

La explotación de compuestos de boro en la era moderna se puede decir que comenzó a mediados del siglo XIX en los yacimientos de Chile, Perú y Turquía.

Su nombre deriva del árabe “*burag*” y del persa “*burah*”, en sánscrito se denomina “tincana” y en la actualidad la palabra tincal es sinónimo de bórax.

#### 4.2.2 Propiedades físicas y químicas.

El boro encabeza el grupo 13 de la tabla periódica (B, Al, Ga, In, Tl), como ocurre en algunos grupos el carácter metálico de los elementos aumenta al ir bajando en la columna, siendo éste un metaloide con la electronegatividad más alta de su grupo, los demás elementos del grupo son metales. Existen dos alótropos, el boro amorfo, que es un polvo marrón y el boro metálico, que es un sólido negro, brillante, inodoro e insípido; se presenta pocas veces en su forma pura, la forma metálica posee un punto de fusión muy alto (2 300 °C) y es muy reactivo. Aunque es sumamente duro (9.3 en la escala de Mohs), es demasiado quebradizo. Su comportamiento es intermedio entre los metales y los no metales. Se le atribuye una masa atómica de 10.811 uma al presentarse en la naturaleza dos isótopos estables: el  ${}^5\text{B}^{10}$  (19.78 %) y el  ${}^5\text{B}^{11}$  (80.22 %) (*D. M. Del La Fuente G. S., 2000*). La estructura electrónica del boro se describe como  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Posee potenciales de ionización muy elevados, por lo que no existe química asociada con la especie libre  $\text{B}^{3+}$ .

Su estado de oxidación más estable  $3+$  y su radio iónico de 0.20 Å (una carga alta unida a un tamaño muy pequeño), facilita la polarización de los átomos vecinos y la transferencia de la densidad electrónica hacia el boro, que forma orbitales híbridos  $sp^2$  ( $1s^1 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ). Por lo que tiene un orbital p totalmente vacío ( $2p_z^0$ ) que le da una tendencia a actuar como aceptor y formar un cuarto enlace, dando a los compuestos de boro una naturaleza covalente. Lo que explica su capacidad similar a la del carbono de formar redes moleculares estables de átomos unidos covalentemente (*Ying Qin, 2013*). Cuando el boro

forma tres enlaces covalentes, éstos están dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero en el mismo plano que el boro. Cuando se forma un cuarto enlace, la disposición en el espacio es tetraédrica.

La alta afinidad por el oxígeno es una característica dominante del boro, que forma la base de la extensa química de los boratos y los complejos relacionados.

El ácido bórico  $B(OH)_3$ , también llamado ácido ortobórico, puede reaccionar por la adición de agua sobre su anhídrido,  $B_2O_3$ , pero este proceso es muy lento debido a la poca solubilidad del  $B_2O_3$ . Al ser calentado a unos  $100\text{ }^\circ\text{C}$  se deshidrata parcialmente con pérdida de una molécula de agua por molécula de  $BO_3H_3$  y forma el ácido metabórico,  $BO_2H$ . Mediante un proceso de deshidratación, pueden perder dos moléculas de agua por dos moléculas de ácido bórico simultáneamente y formar ácido dimetabórico,  $B_2O_4H_2$ . Se conocen otros ácidos polibóricos, en su mayoría mediante sus sales. Una deshidratación ulterior de los ácidos metabóricos forma al ácido tetrabórico, cuya sal de sodio decahidratada es conocida como bórax y la tetrahidratada como Kernita. Estos compuestos de boro son ácidos débiles que al estar hidrolizados en disolución acuosa forman boratos solubles.

Las especies acuosas de boro se encuentran en aguas naturales, incluidos los lagos de sal, agua de mar, hidrotermales y agua proveniente de pozos geotérmicos, profundos o alcalinos, así como agua residual (*Peiming Wang, 2013*).

Los principales factores que controlan la especiación del boro en disolución son el pH y la concentración. A bajas concentraciones ( $<0.02\text{ M}$ ), el boro está presente principalmente como especies mononucleares,  $B(OH)_3$  y  $B(OH)_4^-$ . El ácido bórico es un ácido débil de Lewis, con un pka de 9.2 a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :



El carácter ácido del equilibrio del boro en disolución puede ser modificado al reaccionar con ciertos compuestos, en general, se busca que su acidez aumente. Así, los polioles con grupos  $OH^-$  en posición cis forman con el  $B(OH)_3$  ésteres con gran facilidad. Estos ésteres pueden considerarse quelatos aniónicos (Ilustración 1) (*Yoshinobu Miyazaki, 2013*).

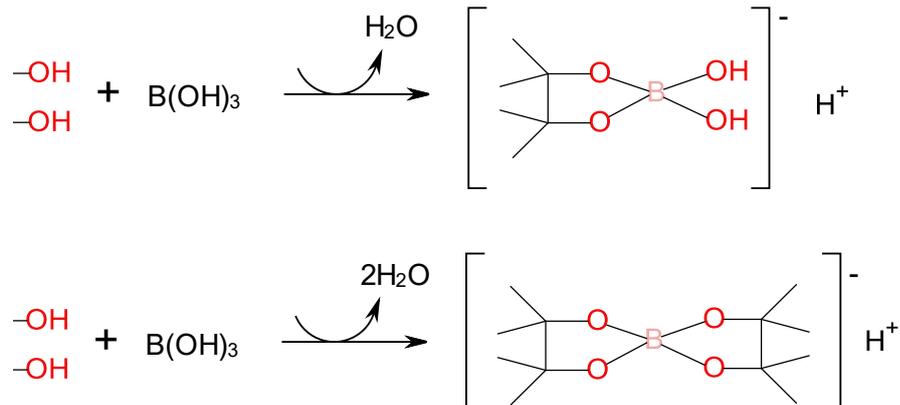


Ilustración 1. Formación de quelatos de boro con dioles.

Es bien conocido que la adición de compuestos polihidroxilados (polioles) neutros, tales como el manitol, es efectiva en la valoración ácido-base de ácido bórico en titulaciones por una disolución de hidróxido de sodio. El ácido bórico actúa como un ácido más fuerte con la adición del poliol, formando quelatos a través de la condensación de deshidratación entre los iones borato y polioles (Piotr Dydo et al., 2012).

A concentraciones altas (0.025-0.6 M), en un intervalo de pH de 6 a 10, se encuentran presentes los iones poliborato como  $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_4O_5(OH)_4^{-2}$  y  $B_5O_6(OH)_4^-$ .

La formación de estos iones polinucleares se atribuye a la interacción del ácido bórico y los iones borato en disolución de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



El aumento de pH genera como resultado la formación de boratos superiores, pero a  $pH > 10$  se forma principalmente  $B(OH)_4^-$ . Hay que señalar que la formación de iones poliboratos en disolución acuosa es insignificante a concentraciones de boro  $< 290$  mg/L.

#### 4.2.3 Fuentes naturales

El boro es un constituyente en más de 80 minerales y representa el 0.001 % de la corteza terrestre, no se encuentra en forma elemental en la naturaleza; siendo los compuestos más notables el bórax, el ácido bórico  $H_3BO_3$ , los boratos y silicatos (Ying Qin, 2013).

Los grandes yacimientos con boro en el mundo son formados por un grupo de boratos hidratados de calcio y sodio, depositados en ambientes sedimentarios continentales con relación a la actividad volcánica y en escenarios tectónicos activos asociados con límites de placas. Los principales minerales en este tipo de depósitos son: bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), colemanita ( $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ ), ulexita ( $NaCa_2B_5O_9 \cdot 8H_2O$ ) y kernita ( $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ ), los cuales son precipitados en un ambiente lacustre a partir de disoluciones procedentes de hidrotermalismo, exhalaciones volcánicas y/o por la lixiviación superficial de las rocas circundantes. Una forma más sencilla en la que se presenta el boro es como ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), presente en las emanaciones gaseosas volcánicas, es un sólido blanco lo suficientemente volátil para ser arrastrado por la corriente de vapor.

Existen otros tipos de depósitos de boratos menos comunes, en los cuales hay formaciones de silicatos de boro asociados a minerales de óxidos de hierro, y aún menos comunes están los depósitos de boratos asociados con óxidos de magnesio relacionados con sedimentaciones marinas.

#### 4.2.4 Fuentes de contaminación

Una sustancia que se encuentra en un medio al cual no pertenece o sobrepasa los niveles normales causando efectos adversos para la salud humana y/o al medio ambiente es considerada un contaminante. El boro es necesario en cantidades relativamente pequeñas, es tóxico cuando sobrepasa los niveles tolerables para los seres vivos.

Las aguas superficiales pocas veces contienen niveles tóxicos de boro, pero los brotes de agua y las aguas de pozos pueden contener concentraciones tóxicas, principalmente en las cercanías de fallas sísmicas y áreas geotérmicas,

movilizándose fácilmente durante las interacciones agua-roca (Wolska et al., 2013).

La contaminación por boro en el medio ambiente aumenta a causa de diversas fuentes naturales y las actividades antropogénicas. Por lo tanto, el problema de la eliminación de boro del agua se convierte en una preocupación en todo el mundo debido a su toxicidad y efectos crónicos sobre las plantas, los animales y la salud humana (O. Can Türker et al., 2014).

Diversos estudios reportan que las fuentes de boro en las aguas superficiales y los sistemas de aguas subterráneas poco profundas son:

- Contaminación natural de boro en aguas superficiales.
- Fertilizantes, herbicidas e insecticidas.
- Las aguas y los desechos mineros.
- Residuos de detergentes y productos de limpieza, liberados en las aguas superficiales a través de las aguas residuales tratadas y sin tratar.

#### *4.2.5 Papel y toxicidad en los seres vivos.*

El boro es un elemento esencial para los seres vivos, sin embargo, la contaminación del medio ambiente y los problemas de salud aumentan a causa de las diversas aplicaciones del boro, aumentando la disponibilidad de este elemento a los ecosistemas. La alta solubilidad de los minerales de boro en agua y su capacidad de acumularse en los tejidos animales y vegetales representa un riesgo en grandes cantidades.

El boro es considerado un oligoelemento (<0.01 %) que se encuentra naturalmente en el cuerpo humano. Los oligoelementos ayudan al crecimiento, reproducción y mantenimiento del cuerpo, por su parte, el boro contribuye en la formación del cerebro y los huesos, facilita la absorción y utilización de minerales como el calcio, magnesio y fósforo. También se cree que desempeña un papel en la capacidad del cuerpo para generar energía.

Para los seres humanos y los animales, el boro también se asocia a funciones inmunes, su deficiencia podría causar baja eficiencia de absorción de elementos como nutrientes. Su potencial de causar efectos teratogénicos ha planteado la preocupación mundial sobre este elemento para consumo humano. Por lo tanto, la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda 0.5 ppm de boro en agua potable (*Hilal et al., 2011*).

En México la NOM-201-SSA1-2002 establece las disposiciones y especificaciones sanitarias que deben cumplir el agua y hielo para consumo humano envasados y a granel, excepto la que es consumida directamente de los sistemas de abastecimiento. Esta norma especifica el límite máximo de contaminantes disueltos, en la que se cita al boro en el inciso 6.4.1 Metales pesados o metaloides (Tabla 1).

Elemento	Límite máximo (mg/L)
Arsénico	0.025
<b>Boro</b>	<b>0.3</b>
Cadmio	0.005
Fluoruros	1.5
Níquel	0.02
Plata	0.1
Plomo	0.01
Selenio	0.01

Tabla 1. Límite máximo de metales pesados o metaloides, especificados en la NOM-201-SSA1-2002.

Aunque el boro es considerado como micronutriente esencial con funciones biológicas bien establecidas y los efectos antioxidantes del ácido bórico son controvertidos (*Raymon et al., 1948*), al ser un micronutriente importante que se requiere para el crecimiento normal de las plantas, es esencial a baja concentración, convirtiéndose en tóxico a concentraciones mayores; sin embargo, el intervalo entre los niveles de concentración adecuados y tóxicos es estrecho (*Giampietro Diana et al., 2010*).

La fertilización de cultivos es una práctica común en la gestión de la agricultura; sin embargo, la disponibilidad de boro se puede reducir por altos niveles de nitrógeno (N) y la materia orgánica, mientras que la adsorción de boro en las partículas del suelo se incrementa en valores de pH mayores a 8 y por lo tanto disminuye la disponibilidad para las plantas. Cuando es liberado de la materia orgánica durante la mineralización, o cuando se añade con los fertilizantes, una parte permanece en la disolución del suelo y una parte es adsorbido por las partículas del suelo (Giampietro Diana et al., 2010).

La cantidad de boro adsorbido por los suelos se ve afectada por varios factores, como el pH de la disolución del suelo, textura del suelo, el hierro (Fe) y el aluminio (Al), óxidos, carbonatos, contenido de materia orgánica, la mineralogía de arcilla y la gestión del suelo. Sin embargo, los problemas de toxicidad se producen más frecuentemente a causa del boro contenido en el agua que el boro del suelo.

En las plantas el boro participa en múltiples funciones como en el metabolismo de carbohidratos, translocación del azúcar y del calcio, influencia en la fertilidad y germinación del polen, participación en la síntesis de proteínas y síntesis de ácido nucleico, actúa sobre la lignificación de tejidos vegetales, interviene en la permeabilidad de las membranas de las células vegetales. Tanto la deficiencia como el exceso de boro disponible pueden causar efectos nocivos.

La deficiencia de boro puede causar una serie de daños en las plantas tales como retraso en el crecimiento de la raíz, división de los tallos y hojas, en las reacciones enzimáticas y la fotosíntesis de las hojas, incluso puede conducir a la muerte de la planta.

Por otro lado, el aumento en la disponibilidad de boro puede causar la proliferación de las células entre el xilema y el floema de los tallos, crecimiento más lento, hojas deformadas, brotación basal y no apical en brotes jóvenes, necrosis en las hojas y manchas de lignina en los frutos (Ilustración 2).



*Ilustración 2.* A la izquierda se muestra una hoja con necrosis. Derecha ilustra las manchas de lignina en los frutos.

A continuación, se presenta una clasificación de los cultivos de acuerdo con su sensibilidad al boro:

CLASE	CULTIVOS SENSIBLES	CULTIVOS SEMISENSIBLES	CULTIVOS TOLERANTES	CULTIVOS MUY TOLERANTES
EXCELENTE	<0.33	<0.67	<1	<6
BUENA	0.33 a 0.67	0.67 a 1.33	1 a 2	6 a 9
PERMISIBLE	0.67 a 1	1.33 a 2	2 a 3	9 a 12
PROBLEMÁTICA	1 a 1.25	2 a 2.5	3 a 3.75	12 a 15
INADECUADA	>1.25	>2.5	>3.75	>15
EJEMPLO DE CULTIVOS	Manzano Cerezo Naranja Peral Aguacate Vid Higuera	Cebada Zanahoria Calabaza Espinaca Tabaco Olivo Tomate	Pepino Menta Tulipán Remolacha Arándano Haba	Espárrago Maíz dulce Algodón Apio

*Tabla 2.* Clasificación de los cultivos en función de su sensibilidad al boro. Las concentraciones están dadas en ppm de boro.

#### 4.2.6 Técnicas de remoción de boro

En las últimas décadas se han aplicado numerosos procesos fisicoquímicos para la eliminación de boro a partir de disoluciones acuosas, entre éstos está la electrocoagulación, coagulación-floculación, intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis y adsorción, por mencionar algunos. Entre los más utilizados están la adsorción y el intercambio iónico.

Algunas de las características en la remoción de boro de los procesos ya mencionados son:

**Electrocoagulación.** Es un proceso aplicado para el tratamiento de agua residual geotérmica con [B] de 100 a 1 000 mg/L. Con remociones altas > 95 %, en un intervalo de pH de 4-10.

**Coagulación-Floculación.** Las remociones logradas son alrededor de 25 % con una concentración inicial de boro de 100 mg/L, a pH 10 y usando sulfato de aluminio como coagulante.

**Intercambio iónico.** Ampliamente usado previo al proceso de ósmosis inversa, se tiene un gran número de reportes que investigan las mejores resinas, las condiciones óptimas para su funcionamiento y el acoplamiento con la ósmosis inversa (*Mercado Borrayo et al., 2013*).

Existen resinas fabricadas específicamente para la remoción de boro. La remoción que se obtiene con este tipo de resinas es muy elevada > 95 %.

**Adsorción.** Al igual que el intercambio iónico es un proceso ampliamente utilizado para la remoción de boro en concentraciones iniciales que van de 1 a 600 mg/L, dosis de adsorbente de 1 a 12.5 g/L, tiempo entre 0.5 y 72 horas, porcentajes de remoción entre 60 y 99 % (*Mercado Borrayo et al., 2013*).

Para la remoción de boro por adsorción se han desarrollado materiales comerciales específicos que tienen la desventaja de ser costosos. Una opción para aumentar la viabilidad del proceso de adsorción es usar materiales más económicos respecto a los de tipo comercial, como son los subproductos de diversos procesos industriales y del sector agrícola. Entre estos materiales se encuentran las cenizas volantes, arcillas, cáscaras de frutas y escorias de la industria metalúrgica. Estas nuevas tecnologías para la remoción de contaminantes buscan minimizar los costos de inversión y por lo tanto ser accesibles en pequeñas comunidades.

La utilización de desechos orgánicos como adsorbente es una técnica de biorremediación, específicamente llamada biosorción.

Existen varios factores que afectan la remoción como la temperatura, presión, pH, la fuerza iónica y la concentración inicial. Por lo que los intervalos de cada técnica varían de acuerdo con la interacción y/o afinidad por el boro.

A continuación se muestra la eficiencia de eliminación con diferentes técnicas de tratamiento para la remoción de boro (Tabla 3):

TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO PARA LA REMOCIÓN DE BORO				
MÉTODOS	TIPO DE AGUA	EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN	COMENTARIO	REFERENCIA
Adsorción	Disolución acuosa	Hasta el 50 %	Utilizando cenizas con una remoción máxima a pH 2 y 25 °C.	N. Öztürk, D. Kavak, 2005.
Adsorción con carbón activado	Agua residual sintética	Hasta el 90 %	Dosis altas de carbono (25 g/L)	Choi and Chen, 1979.
Coagulación	Agua potable	Hasta el 28 %	Eliminación típica <10 %	Simonnot et al., 2000
Electrocoagulación	Agua geotérmica	Hasta el 95 %	Mayor eliminación a pH 8.0	Yilmaz et al., 2008.
Electrodiálisis	Aguas residuales industriales	Hasta el 85 %	El pH 11.2 y 12	Turek et al., 2008.
Intercambio iónico	Aguas permeadas	Hasta el 99 %	pH de las aguas producidas <4.5 por 600 volúmenes del lecho	Nadav, 1999.
Ósmosis inversa	Disolución acuosa	Hasta el 90 %	-----	Domínguez-Tagle et al., 2011.

Tabla 3. Comparación de diferentes tecnologías para la remoción de boro.

## 4.3 Biosorción

### 4.3.1 Definición y características.

El término biorremediación se utiliza para describir una variedad de sistemas que utilizan el potencial metabólico de organismos vivos y propiedades fisicoquímicas de la materia orgánica para captar por diversos mecanismos los contaminantes y así limpiar ambientes contaminados.

La biosorción se encuentra dentro de las técnicas de biorremediación, se basa en la captación por adsorción de contaminantes, aprovechando las propiedades que tienen algunos tipos de biomasa viva e inactiva, para enlazar y acumular a estos elementos por diferentes mecanismos, adsorción física, complejación y/o intercambio iónico.

La utilización favorable de biomateriales en el tratamiento de disoluciones con contaminantes se debe principalmente a sus bajos costos y su eficacia para eliminarlos.

El proceso de biosorción incluye una fase sólida llamada sorbente y/o biosorbente y una fase líquida (disolvente, que es normalmente agua), que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas. La afinidad del biosorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida.

Los sistemas que utilizan células vivas pueden emplear tanto una mezcla de microorganismos como de plantas superiores, las desventajas de usar biomasa microbiana (viva) en suspensión, incluyen su tamaño de partícula tan pequeño, su baja resistencia mecánica y la dificultad de separar la biomasa del efluente. Sin embargo, el uso de partículas de biomasa inerte (muerta) disminuye estas desventajas.

Las ventajas del uso de biomasa inerte frente al uso de biomasa viva son:

- No necesita nutrientes en la disolución de alimentación.
- Los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas.
- Son muy rápidos y eficientes en la remoción de contaminantes.
- Los contaminantes pueden ser liberados fácilmente y recuperados.

En la fijación de contaminantes por biosorción se han sugerido una serie de mecanismos que explican la retención o secuestro por diferentes partes del adsorbente. Así, puede ocurrir vía:

- *Complejación o quelación*: el contaminante se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.

- *Adsorción física:* Fenómenos asociados a interacciones moleculares. En este caso la biosorción es rápida y reversible.
- *Intercambio iónico:* Hay intercambio de iones en disolución y los propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible.
- *Precipitación:* Este mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

Las características principales que se deben tener en un material biosorbente son dureza, porosidad, tamaño adecuado de partícula y un amplio intervalo de temperatura y pH en el que pueda llevar a cabo su función como adsorbente (Crini, 2005).

#### 4.3.2 Naturaleza del adsorbente (semilla de tamarindo).

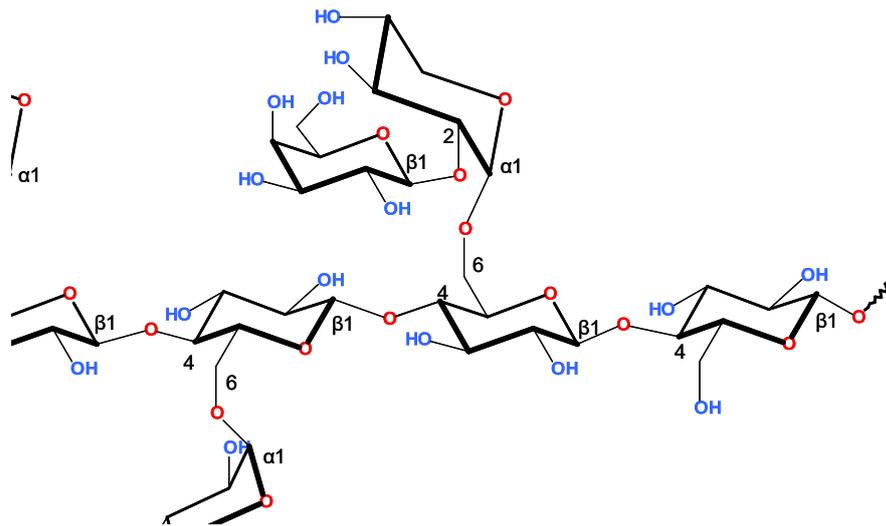
El cultivo de *tamarindus indica*, también llamado tamarindo, se extendió de África (de donde es originario) a Asia, donde alcanzó su mayor desarrollo. A América fue introducido en el siglo XVI y las plantas americanas difieren en ciertos caracteres de las asiáticas.

El tamarindo es un árbol de hoja perene que pertenece a la familia de las leguminosas y cuyos frutos son grandes vainas dehiscentes, con mesocarpio pulposo, que contienen de 4 a 12 semillas.

Se cultiva principalmente por su pulpa carnosa y ácida, en la industria se elaboran pastas para concentrados que se utilizan en la preparación de bebidas, dulces y helados. La semilla es un subproducto de la industria de la pulpa de tamarindo, que es utilizado principalmente como agente de revestimiento o alisado en la industria del papel, del cartón y en la industria textil, así como gelificante en presencia de azúcares, en un amplio intervalo de pH.

Las semillas contienen principalmente polisacáridos en un 50-60 %, los que en su mayoría son xiloglucanos, entre los componentes en menor proporción están las grasas, agua, proteínas, taninos y aminoácidos en proporción mínima.

Los xiloglucanos o también llamados galactoxyloglucanos (XG) es el término general que se tiene para los polisacáridos no amiláceos compuestos de un esqueleto celulósico de unidades de D-glucosa unidas entre sí por enlaces  $\beta$  1-4 con ramificaciones  $\alpha$  1-6 de unidades de D-xilosa, las cuales a su vez pueden presentar sustituciones con unidades de  $\beta$  1-2 de D-galactosa. Una estructura representativa de XG se muestra en la ilustración 3 (Buckeridge M.S., 2010).



*Ilustración 3.* Representación básica de la estructura XG.

Los xiloglucanos confieren propiedades mecánicas a la pared celular vegetal, permitiendo la expansión y previniendo la ruptura de la célula en el caso de que ocurra algún cambio en la presión osmótica, como es el caso de los xiloglucanos contenidos en las semillas. Las variaciones en los grados de sustitución o ramificación determinan la solubilidad, la funcionalidad y las propiedades fisicoquímicas de dichos compuestos.

#### **4.4 Adsorción heterogénea (sólido-líquido)**

Cuando una fase sólida de gran superficie se expone a un volumen limitado de un fluido (gaseoso o líquido), puede que una cantidad importante de las

sustancias disueltas del fluido o del mismo fluido queden adsorbidas en la superficie del sólido. Al sólido generalmente se le llama adsorbente y a las especies adsorbidas se les llaman adsorbato.

La adsorción en un sistema heterogéneo líquido-sólido ocurre como resultado de la interacción del sistema disolvente-soluto-sólido, actuando una o la combinación de las propiedades fisicoquímicas características de los componentes del sistema.

La fuerza impulsora primaria de la adsorción puede ser una consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad al disolvente) del soluto respecto al disolvente particular, o una afinidad elevada del soluto por el sólido. Puede considerarse el “grado” de solubilidad como el grado de compatibilidad química entre un soluto y un disolvente.

La segunda fuerza impulsora para la adsorción proviene de la afinidad específica del soluto por el sólido. Para la mayoría de los sistemas encontrados en el tratamiento del agua residual, la adsorción tiene lugar por una acción combinada de las dos fuerzas.

Las sustancias adsorbidas pueden estar retenidas en la superficie por fuerzas de distinta naturaleza, según la naturaleza del sistema. Si estas fuerzas son análogas a la atracción coulombica de iones de carga opuesta o formación de enlaces de tipo coordinado o covalente el proceso se llama adsorción química. En estos casos,  $\Delta H$  es comparable a las energías del enlace químico y el proceso a menudo es irreversible, la adsorción se limitará usualmente a una monocapa enlazadas en la superficie (M. T. Toral, 1973).

Pero hay otros casos en que las fuerzas que originan el fenómeno son fuerzas más débiles, como fuerzas de dispersión London-van der Waals y entonces se trata de adsorción física. En estos casos,  $\Delta H$  es pequeño, hay formación de multicapas de moléculas adsorbidas, el proceso a menudo es reversible, no tiene sitios activos y el adsorbato conserva su identidad.

#### 4.4.1 *Isotermas de adsorción.*

Los estudios de la adsorción implican la medida de la extensión de la adsorción (concentración de gas adsorbido) o la fracción de cobertura de superficie en función de la presión del gas reactante (que también es aplicable a líquidos) a una temperatura específica en una superficie. Esta variación a una temperatura fija se llama isoterma de adsorción (J.M. Smith, 1986).

Brunauer clasificó las isotermas de adsorción según los cinco tipos característicos de los cuales se conocen ejemplos (D.J. Shaw, 1977).

Tipo I: (p. ej., amoníaco sobre carbón a 273 K). Se conocen con el nombre de isotermas de Langmuir y son las que se obtienen cuando la adsorción está restringida a una monocapa. Por este motivo, las isotermas de quimisorción son aproximadamente de esta forma. También se han encontrado para adsorción física de sólidos que tienen una estructura porosa muy fina.

Tipo II: (p. ej., nitrógeno sobre gel de sílice a 77 K) se obtiene con frecuencia y representa una adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos. Para este tipo de sólidos el punto B representa la formación de una monocapa adsorbida. La adsorción física en sólidos con microporos también puede dar isotermas de este tipo. En este caso el punto B representa la adsorción de una monocapa en la superficie en conjunto con la condensación en los poros pequeños. El resto de la curva representa la adsorción de multicapas como para los sólidos no porosos.

Tipo III y V: (p. ej., bromo sobre gel de sílice a 235 K y p. ej., vapor de agua sobre carbón a 373 K, respectivamente). No muestran una toma inicial rápida de gas y aparecen cuando las fuerzas de adsorción en la primera monocapa son relativamente pequeñas. Estas isotermas son poco frecuentes.

Tipos IV: (p. ej., benceno sobre gel de óxido férrico a 320 K). Dejan de crecer cerca de la presión de vapor de saturación y se cree que reflejan la condensación capilar en sólidos porosos con diámetros de poro efectivos generalmente entre 2 y 20 nm. El límite superior de adsorción viene regido principalmente por el volumen total de los poros.

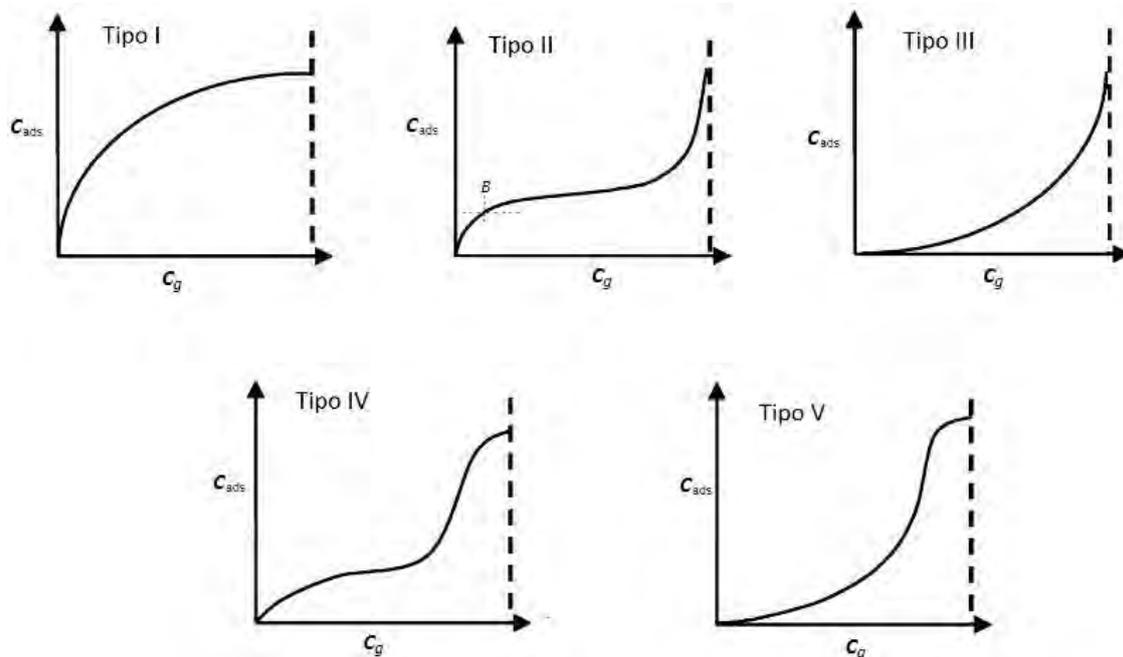


Ilustración 4. Representación de los cinco tipos de isothermas según la clasificación de Brunauer. Donde  $C_{ads}$  es la cantidad adsorbida y  $C_g$  es la concentración de gas.

En el campo de la adsorción de contaminantes es ampliamente difundido el uso de isothermas de adsorción, y por ende la determinación del parámetro " $q_e$ ", que mide la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente (expresado en mg de adsorbato/g de adsorbente) y el parámetro " $C_e$ ", que expresa la cantidad de adsorbato en la disolución después de alcanzar el equilibrio en el proceso de adsorción.

$q_e$  se calcula con la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m}$$

Donde:

$$q_e = \text{Capacidad de adsorción} \left[ \frac{mg}{g} \right].$$

$V = \text{Volumen de la disolución} [L].$

$m = \text{cantidad de masa de adsorbente} [g].$

$C_i$  y  $C_e = \text{Concentración inicial y al equilibrio del adsorbato} \left[ \frac{mg}{L} \right].$

Entre las isotermas más aceptadas están:

○ La *isoterma de Freundlich* que fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la disolución. La siguiente ecuación representa al modelo mencionado.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Donde:

$$q_e = \text{Capacidad de adsorción} \left[ \frac{mg}{g} \right].$$

$$C_e = \text{Concentración al equilibrio del adsorbato} \left[ \frac{mg}{L} \right].$$

$k_F$  = Constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción.

$\frac{1}{n}$  = Exponente de Freundlich relacionado con la intensidad de adsorción.

Midiendo  $q_e$  como una función de  $C_e$  y graficando  $\log q_e$  en función de  $\log C_e$ , se obtiene una recta con ordenada al origen  $\log k_F$  y pendiente  $\frac{1}{n}$ .

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_F$$

La pendiente  $\frac{1}{n}$  es una medida de la intensidad de adsorción o heterogeneidad de la superficie, su valor se acerca a 0 cuando es más heterogéneo. Se considera que un valor de  $n < 1$  implica la existencia de quimisorción, si el valor de la pendiente es  $> 1$  es indicativo de adsorción cooperativa (K.Y. Foo and B.H. Hameed. 2010). La constante  $k_F$  nos habla de la capacidad de adsorción. Asimismo, debe considerarse que la isoterma de Freundlich falla si la concentración es muy alta.

○ La *isoterma de Langmuir*, en general, es más acertada para la interpretación de los datos que la de Freundlich, siempre que se forme una monocapa, formada gracias al equilibrio adsorción-desorción, en donde las velocidades de adsorción y desorción son iguales en la superficie del adsorbente (Castellan G. 1998). Asimismo, parte de la idea de que la superficie del sólido tiene sitios equivalentes que pueden ser ocupados por las moléculas del adsorbato.

El modelo plantea que las velocidades de adsorción ( $v_a$ ) y desorción ( $v_d$ ) involucran un número de posiciones totales  $N$ , posiciones disponibles  $(1 - \theta)N$  y  $\theta$ , que representa la fracción cubierta por la monocapa.

La velocidad de adsorción está en función de la presión  $P$  o en el caso de una disolución de la concentración al equilibrio del adsorbato  $C_e$ , así como de las posiciones disponibles de la monocapa. Entonces tenemos que la expresión para la velocidad de adsorción es:

$$v_a = k_a \cdot P \cdot (1 - \theta)N, \text{ donde } k_a \text{ es la constante de velocidad de adsorción.}$$

La velocidad de desorción se expresa como función del número de posiciones de adsorción totales y de la fracción cubierta por la monocapa, como se muestra en la siguiente expresión:

$$v_d = k_d \cdot N\theta, \text{ donde } k_d \text{ es la constante de velocidad de desorción.}$$

El modelo plantea que:

$$v_a = v_d$$

$$K_L = \frac{k_a}{k_d}$$

$$\theta = \frac{\text{No. moléculas adsorbidas}}{\text{No. posiciones de adsorción}} = \frac{\text{No. posiciones ocupadas}}{\text{No. posiciones de adsorción}}$$

Por lo que podemos igualar las ecuaciones que expresan  $v_a$  y  $v_d$ , entonces la expresión queda como:

$$k_a \cdot P \cdot (1 - \theta)N = k_d \cdot N\theta$$

Factorizando

$$K_L = \frac{\theta}{(1 - \theta)P}$$

Al despejar  $\theta$  el modelo es representado con la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{K_L \cdot P}{1 + K_L \cdot P}$$

Si nos referimos a la adsorción de una sustancia de la disolución, la ecuación anterior es válida si se sustituye  $P$  por la concentración al equilibrio  $C_e$ .

La cantidad de sustancia adsorbida  $q_e$ , será proporcional a  $\theta$  para un adsorbente específico, de manera que  $q_e = b\theta$ , donde  $b$  es una constante. Entonces

$$q_e = \frac{b' \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ linealizando, resulta } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot b'} + \frac{C_e}{b'}$$

Donde:

$$q_e = \text{Capacidad de adsorción } \left[ \frac{mg}{g} \right].$$

$$K_L = \text{Constante de equilibrio de Langmuir } \left[ \frac{L}{mg} \right].$$

$$C_e = \text{Concentración al equilibrio del adsorbato } \left[ \frac{mg}{L} \right].$$

$$b' = \text{Cantidad adsorbida por gramo de adsorbente en la monocapa } \left[ \frac{mg}{g} \right].$$

Graficando  $\frac{C_e}{q_e}$  en función de  $C_e$ , se determinan las constantes  $b'$  y  $K_L$  a partir de la pendiente y de la ordenada al origen respectivamente, al conocer  $K_L$  podemos calcular la fracción de superficie cubierta  $\theta$ .

Con los datos obtenidos de la linealización del modelo de Langmuir se puede calcular el área superficial del adsorbente como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\Sigma = b' N_A \sigma$$

Donde:

$$\Sigma = \text{Área superficial específica del adsorbente} \left[ \frac{m^2}{g} \right].$$

$$b' = \text{Cantidad adsorbida por gramo de adsorbente en la monocapa} \left[ \frac{mol}{g} \right].$$

$$N_A = \text{Número de Avogadro } 6.022 \times 10^{23} \left[ \frac{molécula}{mol} \right].$$

$$\sigma = \text{Área molecular del adsorbato} \left[ \frac{m^2}{molécula} \right].$$

#### 4.4.2 Cinética química

El estudio de los procesos de adsorción mediante las isothermas nos permite determinar para un sistema soluto-adsorbente dado, características marcadas según el tipo de comportamiento mostrado. Sin embargo, para el desarrollo del modelo de la adsorción es necesario poder establecer la velocidad de la adsorción (tiempo necesario de adsorción o desorción).

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio.

Uno de los modelos ampliamente usados para predecir la cinética de adsorción es el *modelo cinético de pseudo primer orden*, dado por Lagergren y definido como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{eq} - q)$$

Integrando con respecto a las condiciones límite:

$$q = 0 \text{ a } t = 0 \text{ y } q_t = q_{eq} \text{ a } t = t.$$

Se obtiene

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \frac{k_1}{2.303} t$$

Donde:

$k_1$  = constante de velocidad de adsorción de Lagergren [ $\text{min}^{-1}$ ].

$q_{eq}$  y  $q_t$  = cantidad adsorbida al equilibrio y al tiempo  $t$  respectivamente [ $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ].

$t$  = tiempo [ $\text{min}$ ].

Si graficamos  $\log(q_{eq} - q_t)$  en función del tiempo, podemos obtener de la intersección de la recta  $\log(q_{eq})$  y de la pendiente  $k_1$ .

La concordancia en los valores de  $q_{eq}$  obtenidos experimentalmente y los obtenidos por el modelo, nos muestra que la adsorción se ajusta al modelo cinético.

El modelo cinético de pseudo segundo orden basado en la adsorción de equilibrio se expresa como (Y.S. Ho et al., 1999).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \text{ separando las variables } \frac{dq}{(q_{eq} - q_t)^2} = k_2 dt$$

Integrando con respecto a las condiciones límite

$$q = 0 \text{ a } t = 0 \text{ y } q_t = q_{eq} \text{ a } t = t.$$

Se obtiene

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

Donde:

$k_2 =$  constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden [ $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ].

$q_t$  y  $q_{eq} =$  cantidad adsorbida a un tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente.

$t =$  tiempo [min].

La gráfica lineal de  $\frac{t}{q_t}$  en función del tiempo, tiene como pendiente  $\frac{1}{q_{eq}}$  y como ordenada al origen  $\frac{1}{k_2 q_{eq}^2}$ .

El modelo de pseudo segundo orden considera que la velocidad inicial de adsorción  $h$  ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ ) está dada por la siguiente ecuación.

$$h = k_2 q_{eq}^2$$

Donde

$k_2 =$  Constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden.

$q_{eq} =$  cantidad adsorbida en el equilibrio.

#### 4.4.3 Mecanismo de adsorción.

Los mecanismos por los que se lleva a cabo la adsorción no son identificados por los modelos cinéticos, para conocer la forma como se realiza la adsorción se usan modelos como el de difusión intrapartícula.

El modelo de difusión intrapartícula se basa en la teoría propuesta por Weber y Morris. Ésta es una relación empírica común, ya que ésta varía proporcionalmente con  $t^{1/2}$  más que con el tiempo de contacto  $t$ . De acuerdo con esta teoría se tiene

$$q_t = k_{pi} t^{1/2} C_i$$

Donde

$k_{pi}$  = Parámetro de velocidad para cada etapa  $i$  [ $mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$ ].

$C_i$  = Es el intercepto de la capa  $i$ , da una idea del grosor de la capa límite.

Al graficar  $q_t$  en función de  $t^{1/2}$ , de la pendiente podemos obtener  $k_{pi}$ . Si la difusión intrapartícula ocurre, el comportamiento de la gráfica será lineal. Si la gráfica pasa por el origen, entonces el proceso que limita la velocidad sólo se debe a la difusión intrapartícula. De lo contrario está involucrado otro mecanismo junto con la difusión intrapartícula (Alexander P. Vasco and Mariluz V. Betancur, 2014).

Las etapas de la difusión intrapartícula son:

- Etapa 1

Se debe a una adsorción instantánea o adsorción en la superficie externa, donde el adsorbato viaja hacia la superficie externa del adsorbente.

- Etapa 2

En esta etapa ocurre una adsorción gradual donde la difusión intrapartícula es la limitante de la velocidad, es decir, el adsorbato viaja dentro de los poros del adsorbente.

- Etapa 3

En algunos casos se presenta esta etapa y representa el equilibrio final, donde la difusión intrapartícula comienza a disminuir debido a la baja concentración del adsorbato.

## 5. METODOLOGÍA

---

### 5.1 Reactivos y equipo.

#### 5.1.1 Reactivos

- Perlas de hidróxido de sodio (NaOH) bajo en carbonatos.  
CAS: 1310-73-2. J.T. Baker. 98.0 %.
- Biftalato de potasio (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>) para análisis. CAS: 877-24-7.  
Merck. 99.8 %.
- Tetraborato de sodio (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) decahidratado en polvo. Bórax.  
CAS: 1303-96-4. J.T. Baker. Ensayo: 105 %.
- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). CAS: 7664-93-9. Mallinckrodt. Ensayo: 98 %.
- Papel Filtro J. C. Binzer papierfabrik K. G. No.: 15, Ø 11 cm.  
Especificación: De poro medio abierto, delgado, filtración medio rápida.
- Biomasa. Semillas de tamarindo compradas en mercado local.

#### 5.1.2 Equipo

- Balanza Analítica. Marca: OHAUS Corporation. Modelo: Explorer;  
d=0.1 mg, max 110 g.
- Multiagitador. Marca: Lab-Line. Modelo: LR19314.
- Material común de laboratorio. Material volumétrico clase A.
- pHmetro. Marca: Ionalyzer. Modelo: 701A.
- Estufa. Marca: Rios.Rocha S.A. Modelo: E0-51.
- Molino. Marca: SPEX Industries. INC. Edison. N. J. U. S. A.  
Modelo: 8000-115.

## 5.2 Preparación de disoluciones y biomasa.

### 5.2.1 Preparación de disoluciones.

Disoluciones de boro.

- Las disoluciones Stock de boro que se utilizaron en los experimentos se prepararon a partir de tetraborato de sodio decahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) en polvo, el cual se dejó en el desecador por cinco días, para la preparación de las disoluciones se consideró la deshidratación en el medio ambiente del compuesto, teniendo así borato de sodio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Se prepararon las siguientes concentraciones de boro: 10, 50, 100, 200 y 500 mg/L, utilizando agua destilada para aforar.

Disoluciones de NaOH.

- Para preparar la disolución de NaOH se pesó la cantidad necesaria para obtener una concentración aproximada a 0.022 y 0.55 M. En ambas se utilizó agua destilada para aforar.

La normalización de estas disoluciones se realizó con biftalato de potasio como patrón primario y fenolftaleína como indicador.

Disolución de ácido sulfúrico.

- A partir de ácido sulfúrico concentrado se preparó una disolución 1 N, se utilizó agua destilada para aforar.

### 5.2.2 Preparación de la biomasa.

Semillas de tamarindo.

- Las semillas de tamarindo se trozaron con un martillo y se lavaron con agua destilada. Se metieron en la estufa a 60 °C durante cuatro días, para después triturarlas en el molino en intervalos de 40 segundos para

una mayor homogeneidad en el tamaño de partícula, pasado el tiempo de molienda se tamizó la semilla, regresando a molienda las partículas más grandes y repitiendo el proceso de molienda. La semilla molida se metió a la estufa a 60 °C por tres días antes de su utilización.

### 5.3 Cuantificación de boro.

La norma mexicana NMX-AA-063-SCFI-2001 establece el método de prueba para la determinación de boro en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. El método se basa en la medición espectrofotométrica del complejo rojizo formado a 55 °C por la curcumina, el boro y el ácido clorhídrico. Con este método sólo se determina el boro disuelto, ya que el método requiere la filtración de la muestra con una membrana de 0.45 µm antes del análisis. Este método se aplica para la determinación de boro en un intervalo de concentraciones entre 0.1 y 1.0 mg/L.

Las muestras a cuantificar son de concentraciones >1.0 mg/L, por lo que se recurre al método de titulación ácido-base, utilizando como referencia el método utilizado en la norma mexicana ya cancelada NMX-AA-063-1981.

Otra de las interferencias en el método espectrofotométrico es la presencia de residuos de semilla de tamarindo que le confieren coloración a la disolución, aumentando la tonalidad de la coloración al aumentar el pH (Ilustración 5).

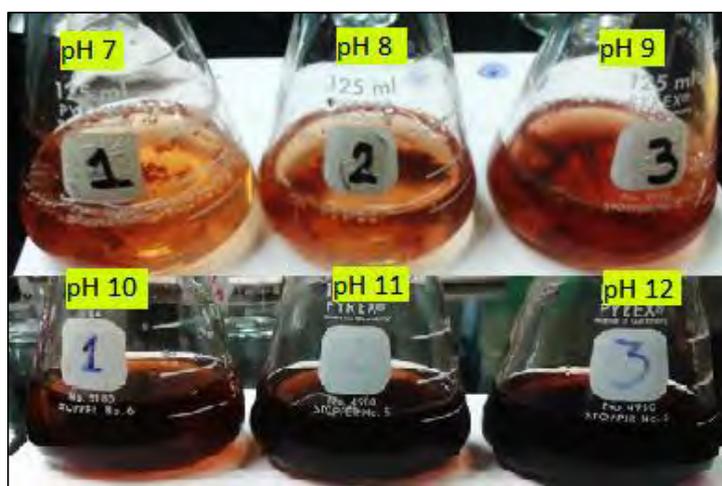


Ilustración 5. Coloración de la semilla de tamarindo en disolución a diferente pH.

### 5.3.1 Determinación de boro mediante titulación ácido-base utilizando sorbitol.

La determinación de boro en las disoluciones Stock y en las muestras de remoción con un volumen de muestra de 50 mL cada una, se hicieron mediante monitoreo de pH usando como titulante disoluciones de sosa de concentración conocida y como agente complejante 1 g sorbitol.

A cada disolución se le realizó un tratamiento para la eliminación de CO<sub>2</sub> previo a la determinación de boro. Este proceso consiste en un ajuste de pH < 5 utilizando una disolución 1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para después calentar la muestra sin llegar a ebullición con agitación durante 30 minutos. Terminado el tiempo de calentamiento la muestra se tapa con un vidrio de reloj y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Para la determinación de boro se realiza un segundo ajuste de pH a un valor de 7, para después agregar 1 gramo de sorbitol, se registra el pH resultante que corresponde a un volumen de 0 mL de NaOH, para después titular la disolución con NaOH. En cada adición de NaOH se registra el pH y el volumen total agregado.

Para las disoluciones de boro de 10 y 50 mg/L se utilizó la disolución de NaOH de concentración cercana a 0.022 M, mientras que para las de 100, 250 y 500 mg/L de boro se analizaron con la disolución de NaOH con concentración cercana a 0.55 M.

Con los datos obtenidos en la titulación se realiza un análisis gráfico para la determinación del punto de equivalencia, éste consiste en graficar  $pH = f(V_{NaOH})$  y  $\Delta pH / \Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$ . El volumen de NaOH en el punto de equivalencia ( $V_{NaOH-B}$ ) es determinado por los métodos gráficos.

La concentración de boro en disolución se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{(V_{NaOH-B} - V_{NaOH-T})[NaOH]}{V_{Muestra}} \cdot 10811 = x \text{ mg B/L}$$

Donde:

$V_{NaOH-B}$  : Volumen gastado en la muestra de boro [L].

$V_{NaOH-T}$  : Volumen gastado en la muestra de agua destilada [L].

$[NaOH]$  : Concentración de NaOH [M].

$V_{Muestra}$  : Volumen de la muestra [L].

10811 : Factor de relación para pasar de mol/L de NaOH y obtener ppm de B.

*NOTA 1: Se determinó experimentalmente la cantidad adecuada de sorbitol necesaria para las determinaciones, realizándose pruebas con 0.5 y 1 gramo. Los resultados muestran que la cantidad óptima en la determinación es de 1 gramo.*

*NOTA 2: En las muestras de la disolución Stock de boro se observó que en las disoluciones con un tiempo de preparación menor a dos semanas la concentración de boro era mucho menor a la esperada, por lo que se dejaron madurar por dos semanas, después de este tiempo se volvieron a determinar, el valor de concentración obtenido fue cercano al esperado.*

## **5.4 Caracterización de la semilla de tamarindo.**

### *5.4.1 Caracterización por acidimetría.*

La caracterización ácido-base de la semilla de tamarindo se hizo con 50, 250 y 500 mg en 50 mL de agua destilada, esto con la finalidad de establecer si la semilla de tamarindo presenta propiedades ácido-base, la existencia de grupos funcionales con estas características y sus valores de pKa, asimismo considerar los posibles interferentes en la determinación de boro en disolución después de la remoción.

Para esta caracterización se realizaron tres pruebas que se describen a continuación. Cada prueba se realizó por triplicado.

- En la primera prueba se evaluó el comportamiento ácido-base en disolución acuosa de la semilla y del filtrado de la semilla (el filtrado se realizó después de la agitación). Para esta prueba se pesaron 50 mg de la semilla que se pusieron en contacto con 50 mL de agua destilada, se agitaron durante 30 minutos a 200 rpm, después de la agitación, se monitoreó el pH de las muestras durante su titulación con una disolución de NaOH de concentración cercana a 0.022 M.
  
- La segunda prueba consistió en el estudio de la descomposición del filtrado de la semilla de tamarindo con el calentamiento, ya que, en la metodología para la determinación de boro en disolución acuosa, las muestras se calientan para la eliminación de CO<sub>2</sub>, después de haber terminado la remoción y de haber sido filtradas.  
 Para esto se realizaron dos pruebas, una sin calentamiento y una con calentamiento de 30 minutos con agitación sin llegar a ebullición. Se pesaron 500 mg de la semilla que se pusieron en contacto con 50 mL de agua destilada, se agitaron durante 30 minutos a 200 rpm, después de la agitación, se filtraron y se calentaron (sólo para las muestras con calentamiento) durante 30 minutos sin llegar a ebullición, se dejaron enfriar a temperatura ambiente para después monitorear el pH de las muestras durante su titulación con una disolución de NaOH de concentración cercana a 0.022 M.
  
- Para la determinación del(los) valor(es) de pKa de los componentes de la semilla con propiedades ácido-base, se pesaron 250 mg de la semilla de tamarindo molida, que se pusieron en contacto con 50 mL de agua destilada, se agitaron durante 30 minutos a 200 rpm, para después monitorear el pH de las muestras durante su titulación con una disolución de NaOH de concentración cercana a 0.022 M.

Con los datos obtenidos en las titulaciones se realizó un análisis gráfico para la determinación del(los) punto(s) de equivalencia presente(s) en la semilla, este análisis consiste en graficar  $pH = f(V_{NaOH})$  y/o  $\Delta pH / \Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$ .

En el caso de la determinación del(los) valor(es) de pKa, se incluyó además el gráfico  $pH = f\left(\log \frac{x}{1-x}\right)$  donde  $x$  representa el avance de la reacción, esto para los valores antes del punto de equivalencia. De esta gráfica podemos obtener el valor de la ordenada al origen que corresponde al pKa del material.

#### *5.4.2 Determinación de la carga superficial.*

Debido a que la semilla de tamarindo molida se conglera al estar en el agua, no fue posible determinar la carga superficial con el equipo Zeta-meter 3.0+, ya que éste necesita partículas muy pequeñas (no más de 25 micras). Por tal motivo la determinación de la carga superficial de la semilla se realizó midiendo el pH antes y después del contacto de la semilla con el agua destilada a diferentes valores de pH. Se utilizaron 250 mg de la semilla molida, ésta se puso en contacto durante 30 minutos con 50 mL de agua destilada de  $pH_i$  conocido ( $pH_i = 2, 4, 6, 8, 10$  y  $12$ ), este ajuste de  $pH_i$  se realizó con las siguientes disoluciones: ácido sulfúrico 1 N y NaOH 0.02 y 0.6 M.

Después del tiempo de contacto se midió nuevamente el pH a la disolución, para así obtener el  $pH_f$ .

Con los datos obtenidos se traza la gráfica  $\Delta pH = f(pH_i)$  para determinar el pH de carga 0.

#### *5.4.3 Caracterización FTIR.*

La semilla de tamarindo se caracterizó mediante un análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), las muestras se analizaron en el infrarrojo medio y lejano. La finalidad de este análisis es comparar el cambio de las bandas antes y después de la remoción de boro y de ser posible ver grupos funcionales presentes.

Se envió a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM, una muestra de 500 mg de semilla molida para el trazo de los espectros de FTIR medio y lejano.

## **5.5 Biosorción de boro con semilla de tamarindo.**

Los experimentos de biosorción de boro se realizaron evaluando la influencia del pH inicial de la disolución de boro, de la cantidad de biosorbente, de la concentración de boro en disolución y del tiempo de contacto, para lo cual se realizaron los siguientes experimentos.

### *5.5.1 Influencia del pH y de la cantidad de biosorbente.*

Por las características ácidas del biosorbente y el pKa del par ácido bórico/borato (9.2) en disolución acuosa, los experimentos de remoción de boro se realizaron por triplicado en un intervalo de pH de 7 a 12.

La variación de pH inicial de la disolución Stock se realizó con 50, 250 y 500 mg de biomasa.

En las pruebas de biosorción de boro se trabajó con un volumen de 50 mL de disolución Stock de boro de concentración cercana a 10 mg/L, los valores de pH en los que se evaluó la remoción fueron 7, 8, 9, 10, 11 y 12.

Sin embargo, con la finalidad de verificar si la remoción de boro también ocurre a valores de pH ácidos se realizó una prueba a pH 2.5 y 5 con 500 mg de biomasa.

El ajuste de pH de las disoluciones Stock de boro se hizo con NaOH 0.022 y 0.55 M, así como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N.

Después de ajustar el pH a la disolución se agregó el biosorbente y el matraz se puso en agitación durante 30 minutos a 200 rpm. Pasado el tiempo de agitación se filtró la muestra. Terminada la filtración se realizó el proceso de determinación de boro antes mencionado.

Con los datos obtenidos de biosorción se traza el gráfico de porcentaje de remoción en función del pH, asimismo de la capacidad de adsorción del biosorbente en función del pH, para lo cual se calculó " $q_e$ " para cada una de las cantidades de biosorbente.

### 5.5.2 Influencia de la concentración de boro en disolución.

Se estudió la remoción de boro con semilla de tamarindo variando la concentración inicial de las disoluciones Stock de boro, las disoluciones utilizadas tenían concentraciones cercanas a 10, 50, 100, 200 y 500 mg/L.

El proceso de remoción fue el mismo realizado anteriormente, bajo las siguientes condiciones; 500 mg de biomasa, pH inicial de 10 y volumen de disolución de 50 mL, esto durante 30 minutos de contacto a 200 rpm.

Con los datos obtenidos se hizo un análisis termodinámico para conocer un poco más sobre el comportamiento y el mecanismo de adsorción de boro en la semilla de tamarindo. Para lo que se determinaron previamente los parámetros " $q_e$ ", que mide la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y " $C_e$ ", que expresa la concentración de adsorbato en la disolución después de alcanzar el equilibrio en el proceso de adsorción.

Para el tratamiento termodinámico de los datos experimentales se usaron dos modelos isotérmicos Freundlich y Langmuir. A continuación, se describe el tratamiento de los datos para estos modelos.

- A partir del modelo de Freundlich, cuya expresión matemática es  $q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$ , se graficó  $\log q_e$  en función de  $\log C_e$ , de esta recta se puede obtener de la ordenada al origen y de la pendiente, respectivamente, los valores de las siguientes constantes:

$k_F$  = Constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción.

$\frac{1}{n}$  = Exponente de Freundlich relacionado con la intensidad de adsorción.

- A partir del modelo de Langmuir, cuya expresión matemática es  $q_e = \frac{b \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ , se graficó  $\frac{1}{q_e}$  en función de  $\frac{1}{C_e}$ , de donde se pueden determinar a partir de los valores de la pendiente y la ordenada al origen respectivamente, las siguientes constantes:

$$K_L = \text{Constante de equilibrio de Langmuir} \left[ \frac{L}{mg} \right].$$

$$b' = \text{Cantidad adsorbida por gramo de adsorbente en la monocapa} \left[ \frac{mol}{g} \right].$$

### 5.5.3 Influencia del tiempo de contacto.

Se evaluó por triplicado, para cada tiempo de contacto, bajo las condiciones óptimas de mayor remoción antes determinadas; concentración y pH de la disolución Stock cercana a 10 mg/L y 10, respectivamente y con 500 mg de semilla de tamarindo molida, los tiempos de contacto fueron 5, 15, 30, 60, 120 y 180 minutos a 200 rpm.

Con el tratamiento cinético de los datos anteriores se determinó la velocidad de adsorción estableciéndose el tiempo en que se alcanza el equilibrio, para nuestros datos experimentales esto ocurrió a los 60 minutos de contacto.

Se determinó previamente el parámetro " $q_{eq}$ ", que mide la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente al equilibrio.

- A partir del modelo cinético de pseudo primer orden definido como  $\log(q_{eq} - q) = \log(q_{eq}) - \frac{k_1}{2.303} t$ , se graficó  $\log(q_{eq} - q_t)$  en función del tiempo (t), de esta linealización se obtuvieron de la ordenada al origen y de la pendiente los valores de  $q_{eq}$  y  $k_1$ , respectivamente.
- A partir de la expresión matemática  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$ , que corresponde al modelo cinético de pseudo segundo orden, se obtiene de la gráfica lineal

$\frac{t}{q_t}$  en función del tiempo (t), los valores de  $q_{eq}$ , y  $k_2$ , para este modelo a partir de la pendiente y de la ordenada al origen, respetivamente.

Asimismo, con los datos obtenidos del modelo lineal de pseudo segundo orden se calculó la velocidad inicial de adsorción  $h$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) dada por la expresión  $h = k_2 q_{eq}^2$ .

Los modelos cinéticos, al no identificar los mecanismos de cómo se realiza la adsorción, se proponen modelos como el empleado a continuación.

El modelo de difusión intrapartícula se expresa como  $q_t = k_{pi} t^{1/2} C_i$ , de acuerdo con esta expresión se graficó  $q_t$  en función de  $t^{1/2}$ , de la que además de conocer a partir de la pendiente el parámetro de velocidad para cada etapa  $k_{pi}$ , por su comportamiento es posible saber si el mecanismo de difusión intrapartícula es el proceso que limita la velocidad o si están involucrados otros mecanismos cooperativamente con la difusión intrapartícula.

#### *5.5.4 Determinación de la carga superficial.*

La carga superficial de la semilla de tamarindo molida en contacto con boro se determinó midiendo el pH de la disolución Stock de una concentración cercana a 10 mg/L antes y después del contacto con la semilla.

La determinación se realizó con 250 y 500 mg de semilla, ésta se puso en contacto durante 30 minutos a 200 rpm con 50 mL de la disolución Stock de  $\text{pH}_i$  conocido ( $\text{pH}_i = 2.5, 5, 7, 8, 9, 10, 11$  y 12). Después del tiempo de contacto se midió nuevamente el pH a la disolución, para así obtener el  $\text{pH}_f$ .

Con los datos obtenidos se traza la gráfica  $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$  para determinar el pH de carga 0.

### 5.5.5 Caracterización FTIR

Con la finalidad de identificar las bandas características del boro en espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) medio y lejano, se analizaron dos sales que contienen boro para comparar el espectro de FTIR de la biomasa antes y después de haber removido boro.

Las dos sales que se analizaron fueron ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) y borato de sodio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

También se caracterizó mediante FTIR la semilla de tamarindo molida después de la remoción de boro, las muestras se analizaron en el infrarrojo medio y lejano. La finalidad de este análisis es comparar el cambio de las bandas antes y después de la remoción de boro y de ser posible ver grupos funcionales presentes.

Se utilizaron 500 mg de semilla molida que se pusieron en contacto con 50 mL de una disolución de boro de concentración cercana a 500 mg/L a un pH de 10.

Después de la agitación por 30 minutos a 200 rpm se filtró la muestra, el residuo de semilla que se quedó en el papel filtro se dejó secar a temperatura ambiente, para después disgregar en un mortero los conglomerados formados. Posteriormente se analizó por FTIR.

Las muestras resultantes se enviaron analizar por FTIR a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química de la UNAM.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Cuantificación de boro.

La cuantificación del boro de las diferentes disoluciones se realizó mediante titulación ácido-base, por lo cual se estudió previamente el método de determinación.

#### 6.1.1 Determinación de boro mediante titulación ácido-base utilizando sorbitol.

El ácido bórico es un ácido débil, por lo que su determinación por acidimetría requiere de un ligante que aumente su carácter ácido. Esto permite tener una reacción más cuantitativa y por lo tanto una mejor determinación del punto de equivalencia en la curva de titulación con sosa.

Con los datos obtenidos en las titulaciones con monitoreo de pH se trazaron las gráficas siguientes:  $pH = f(V_{NaOH})$  y  $\Delta pH / \Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$ , es decir, la primera derivada del primer gráfico. Lo que nos permite determinar el volumen de NaOH gastado para llegar al punto de equivalencia y así conocer la concentración de boro en cada muestra.

En el gráfico 1,  $pH = f(V_{NaOH})$  se muestra la comparación de la titulación de dos muestras de disolución Stock de una concentración cercana a 10 mg/L cada una, en ausencia y en presencia de 0.5 gramos sorbitol, utilizando como titulante una disolución de sosa de concentración cercana a 0.022 M.

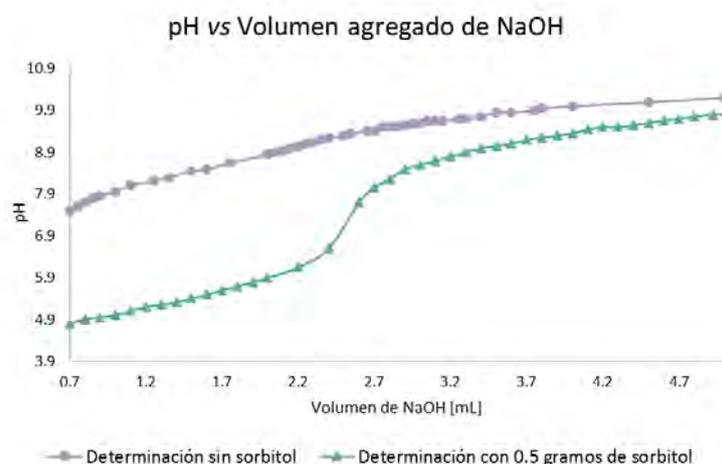


Gráfico 1. Comparación de las curvas de titulación  $pH = f(V_{NaOH})$  de una muestra sin y con sorbitol, en la determinación de boro.

Al graficar  $\Delta pH/\Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$  se determina con mayor precisión el volumen de NaOH que se requiere para llegar al punto de equivalencia.

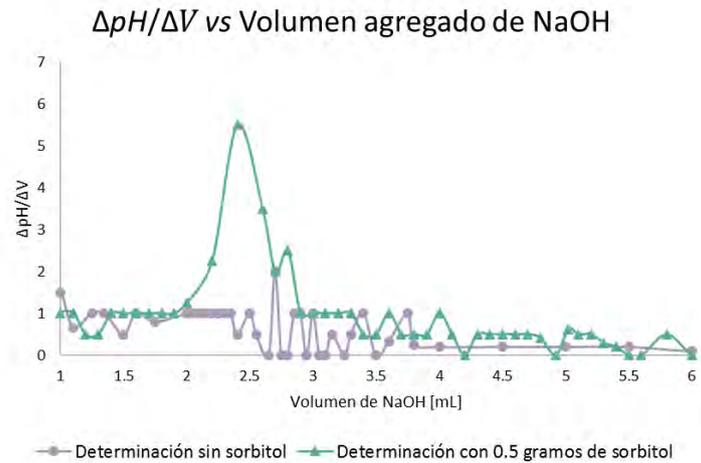


Gráfico 2. Comparación de la primera derivada  $\Delta pH/\Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$  de las curvas de titulación de una muestra sin y con sorbitol, en la determinación de boro.

Como podemos observar en los gráficos 1 y 2, es notable la diferencia cuando se trabaja en presencia de sorbitol, la determinación de boro sin sorbitol por el método de titulación no es cuantificable.

Experimentalmente se realizaron pruebas con dos diferentes cantidades de sorbitol en la determinación de boro a partir de una disolución Stock de concentración cercana a 10 mg/L, los resultados se muestran en el siguiente gráfico ( $pH = f(V_{NaOH})$ ) para 0.5 y 1 gramos de sorbitol.

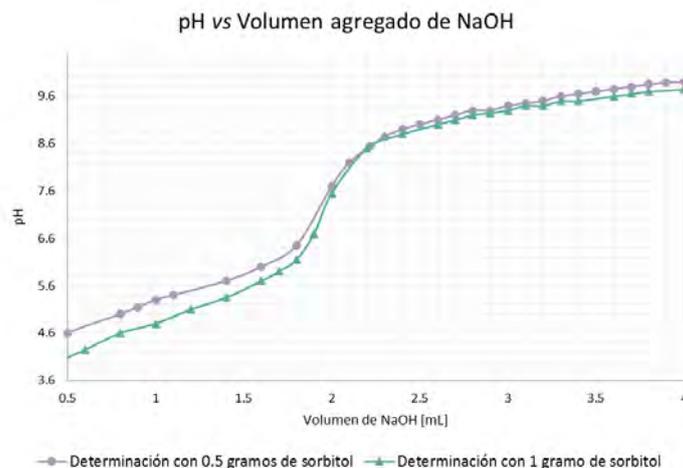
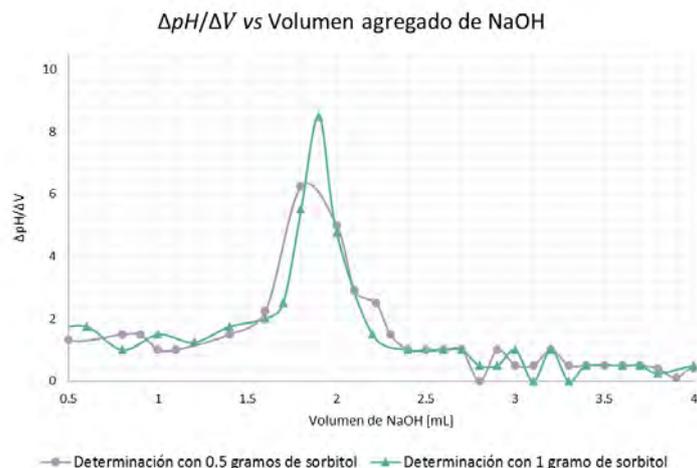


Gráfico 3. Comparación de las curvas de titulación  $pH = f(V_{NaOH})$  de una muestra con 0.5 y 1 gramo de sorbitol, en la determinación de boro.

Al graficar  $\Delta pH/\Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$  para estas dos titulaciones obtenemos:



**Gráfico 4.** Comparación de la primera derivada  $\Delta pH/\Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$  de las curvas de titulación de una muestra con 0.5 y 1 gramo de sorbitol, en la determinación de boro.

Al comparar las curvas podemos observar en los gráficos 3 y 4 que es más marcado el punto de equivalencia usando un gramo de sorbitol, por lo que se trabajó con esta cantidad.

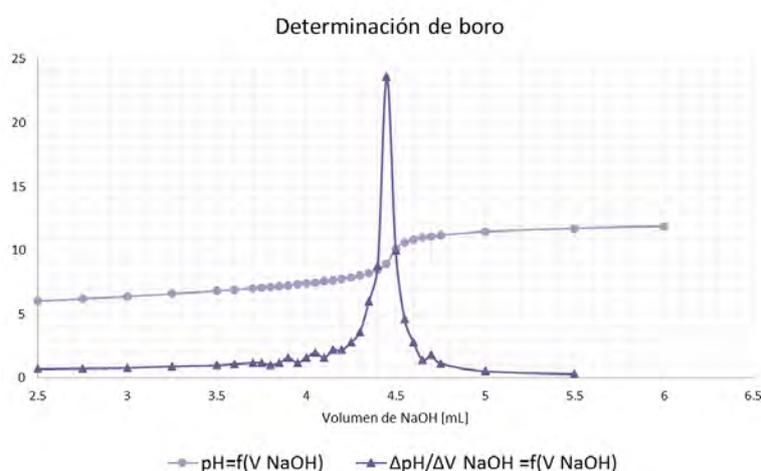
Debido a que se observaron valores no reproducibles al analizar boro después de varios días de su preparación, se realizaron pruebas de determinación de boro en función del tiempo después de haber preparado la disolución stock de boro. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.

Concentración calculada de boro [mg/L]	
9.61	
Días después de la preparación de la muestra	Concentración promedio de las muestras analizadas [mg/L]
0	8.26
3	8.81
7	9.46
14	9.52

**Tabla 4.** Resultados de la determinación de boro en función del tiempo a partir del momento de la preparación de la disolución stock de boro a lo largo de dos semanas.

De acuerdo con los resultados obtenidos, las concentraciones obtenidas a los 14 días de haber sido preparadas las disoluciones son las más confiables, por lo que las disoluciones Stock que se prepararon se dejaron reposar durante dos semanas antes de ser utilizadas para la biosorción.

Conociendo la condición de reposo de la disolución Stock, se analizó con el mismo método las disoluciones de mayor concentración, que corresponden a una concentración aproximada de 500 mg/L.



*Gráfico 5.* Curva de titulación  $pH = f(V_{NaOH})$  y primera derivada de la curva de titulación  $\Delta pH / \Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$  de una muestra de boro con concentración aproximada de 500 mg/L.

Con este método de determinación de boro mediante titulación ácido-base utilizando un gramo de sorbitol, se obtuvieron buenos resultados tanto para concentraciones en el orden de 10 mg/L como para 500 mg/L. En la siguiente tabla se muestran los resultados de las determinaciones en las condiciones previamente establecidas, es decir, en presencia de 1 gramo de sorbitol y 14 días después de haber preparado la disolución stock de boro.

Concentración de boro	Cercana a 10 mg/L	Cercana a 500 mg/L
<b>Calculada</b>	9.62	519.61
<b>Experimental</b>	9.52	514.78
<b>% Error<sub>rel</sub></b>	1.04	0.93

Tabla 5. Comparación en la determinación de boro por el método de titulación ácido-base utilizando 1 gramo de sorbitol en muestras de concentración cercana a 10 y 500 mg/L.

El método de determinación de boro en disolución acuosa por titulación ácido-base resultó ser un método confiable, pues los resultados obtenidos experimentalmente al ser comparados con los calculados marcaron un porcentaje de error relativo cercano a 1 % para ambas concentraciones.

## 6.2 Caracterización de la semilla de tamarindo.

### 6.2.1 Caracterización por acidimetría.

**Primera prueba:** Comportamiento ácido-base en disolución acuosa de la semilla y del filtrado de la semilla (el filtrado se realizó después de la agitación).

Los resultados de la titulación con sosa de la semilla de tamarindo molida se muestran en el gráfico 6.

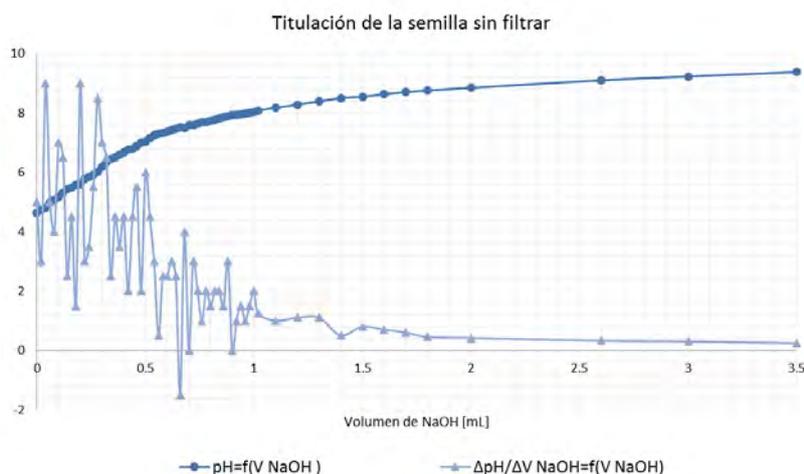


Gráfico 6. Titulación de la semilla de tamarindo sin filtrar  $pH = f(V_{NaOH})$  y la primera derivada de la curva de titulación  $\Delta pH / \Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$ .

La semilla de tamarindo tiene carácter ácido, ya que las suspensiones de ésta en agua presentan valores de pH que van de 4.8 a menores de 7. Sin embargo, se observa que el carácter ácido no es tan pronunciado, ya que la titulación con sosa consume muy poco volumen de ésta.

La titulación con sosa del filtrado obtenido de la suspensión de la semilla de tamarindo se presenta en el gráfico 7. El monitoreo se realizó mediante la medida de pH de la disolución en función del volumen de sosa adicionado.

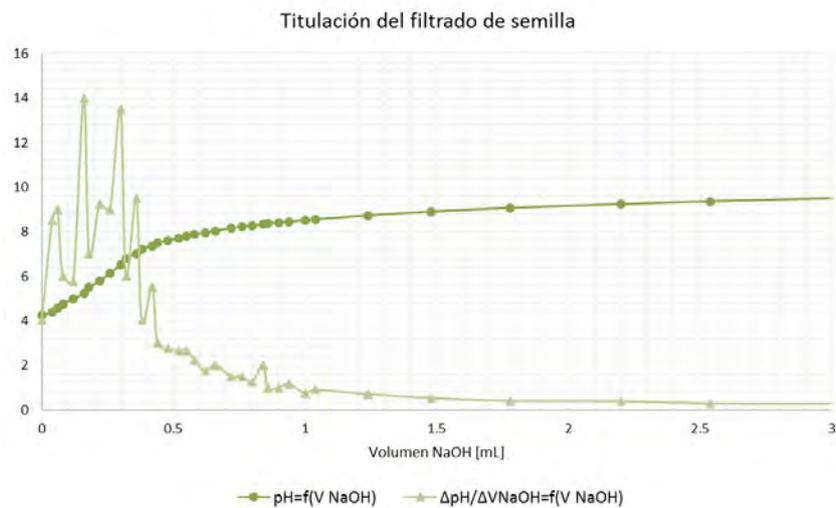


Gráfico 7. Titulación del filtrado de la semilla de tamarindo  $pH = f(V_{NaOH})$  y la primera derivada de la curva de titulación  $\Delta pH / \Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$ .

Comparando los gráficos anteriores podemos ver que el filtrado de semilla tiene menos componentes ácidos que reaccionen con la sosa, aunque las curvas que se obtienen son muy parecidas.

Si se hace un acercamiento y se comparan las curvas de titulación podemos observar que las pendientes son diferentes (gráfico 8).

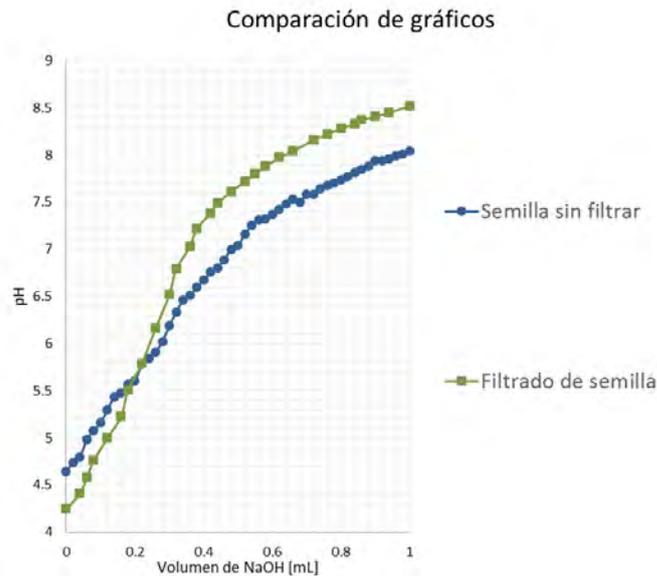


Gráfico 8. Comparación de las curvas de titulación  $pH = f(V_{NaOH})$  del filtrado de la semilla de tamarindo y la semilla de tamarindo sin filtrar.

El estudio del comportamiento ácido-base de la semilla de tamarindo y del filtrado de la semilla muestra que hay componentes que permanecen en disolución, sin embargo, es menor la cantidad de componentes presentes con carácter ácido después de haber sido filtrada la disolución. En el caso de la titulación del filtrado, la pendiente es más pronunciada y la reacción es más cuantitativa, probablemente porque en la semilla parte de la reacción se da con un sólido. En la literatura (Buckeridge M.S., 2010) se reporta que el mayor componente de la semilla de tamarindo son las hemicelulosas, que están compuestas principalmente de residuos de glucosa.

**Segunda prueba:** Descomposición del filtrado de la semilla de tamarindo con el calentamiento.

El proceso de determinación de boro lleva como etapa, antes de la determinación, el calentamiento de la muestra para la eliminación de  $CO_2$ , por lo que es necesario conocer el comportamiento ácido-base de la semilla después del calentamiento, para ver si ha sufrido algún cambio.

Para esto se tituló el filtrado de la semilla, pero una vez que se ha aplicado el calentamiento para la eliminación del  $CO_2$ . La curva de titulación obtenida se presenta a continuación.

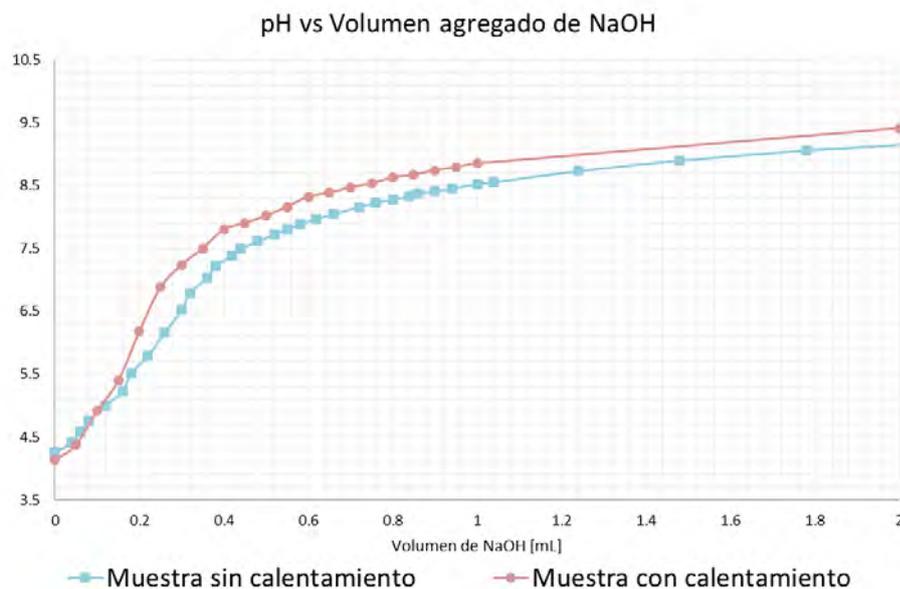


Gráfico 9. Comparación de las gráficas de titulación  $pH = f(V_{NaOH})$  del filtrado de semilla de tamarindo sin y con calentamiento.

En las curvas que se presentan en el gráfico 9 se puede observar el cambio de pendiente cerca del punto de equivalencia de la muestra sin calentamiento con respecto a la que se calienta, esta última tiene una pendiente mayor y el gasto de sosa es menor. Aunque existe esta diferencia, podríamos decir que el efecto del calentamiento es despreciable.

**Tercera prueba:** Determinación del(los) valor(es) de pKa presente(s) en los componentes de la semilla de tamarindo.

Para la determinación del(los) valor(es) de pKa se realizó la titulación de la semilla de tamarindo con sosa y ésta se monitoreó a través del pH. La curva obtenida se presenta en el gráfico 10.

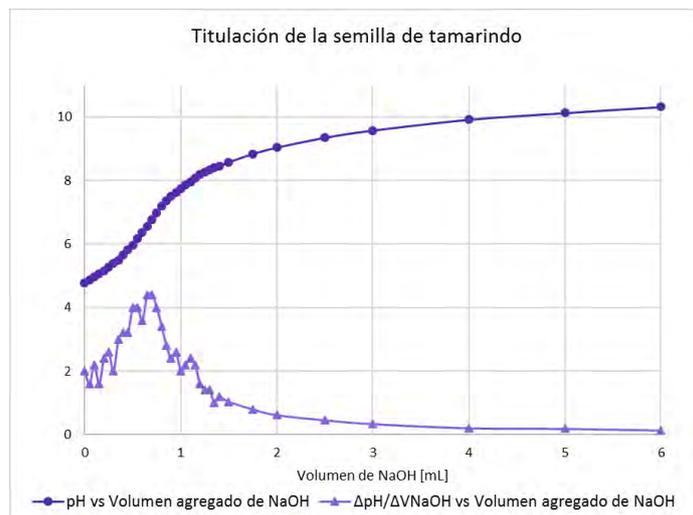


Gráfico 10. Titulación de la semilla de tamarindo  $pH = f(V_{NaOH})$  y la primera derivada de la curva de titulación  $\Delta pH/\Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$ .

Al hacer el estudio teórico de la titulación, con los valores experimentales del pH en función del volumen agregado de sosa aplicado para los valores de antes de punto de equivalencia, y transformando los valores de volumen a valores de  $x$  (grado de avance de la titulación), se traza la gráfica  $pH = f\left(\log \frac{x}{1-x}\right)$ , donde  $x$  representa el avance de la reacción, podemos obtener el valor de la ordenada, el cual corresponde al pKa del material. La gráfica obtenida se presenta a continuación.

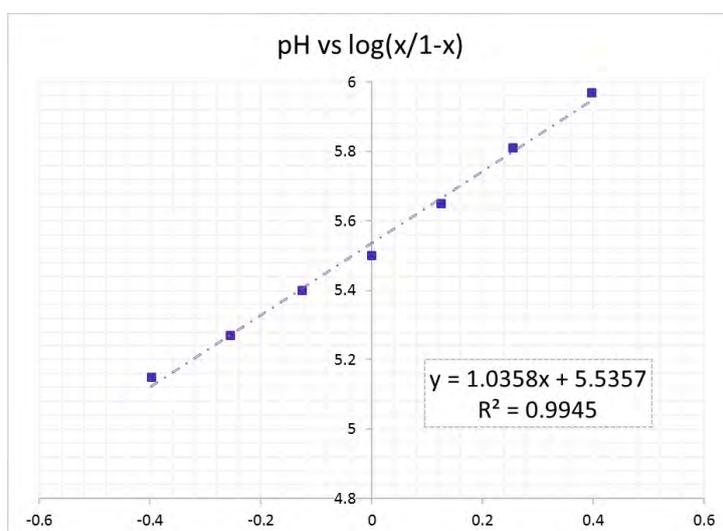


Gráfico 11. Determinación de pKa de la semilla de tamarindo.

El pKa de la semilla de tamarindo obtenido en el gráfico es de 5.54, comparando con el ácido bórico con un pKa de 9.2, podemos decir que la semilla de tamarindo presenta un carácter más ácido.

### 6.2.2 Determinación de la carga superficial.

Como se indicó en la parte experimental, se prepararon disoluciones a diferentes pH's y se agregó la semilla para medir los valores de pH inicial y final. Los valores obtenidos experimentalmente se presentan en la tabla siguiente.

<i>pH Inicial</i>	<i>pH Final</i>	$\Delta pH$
2	2.05	0.05
4.23	4.94	0.71
6.29	5.12	-1.17
8.07	5.38	-2.69
10.04	9.13	-0.91
12	11.7	-0.3

Tabla 6. Valores obtenidos de la medición de pH inicial y final para el cálculo de  $\Delta pH$  para la determinación de carga superficial de la semilla de tamarindo.

Con los valores obtenidos se traza la gráfica  $\Delta pH = f(pH_i)$ , de ésta se determina cuando el material presenta un punto de carga 0, esto se cumple cuando  $y=0$ .

El gráfico obtenido se presenta en seguida.

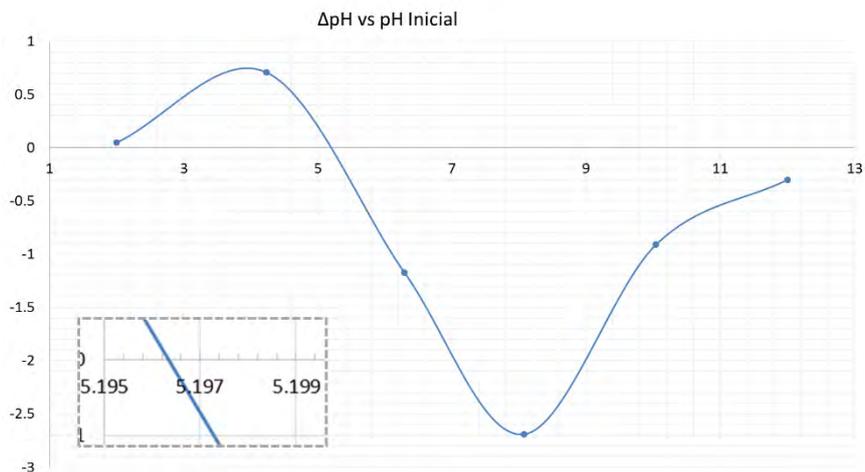


Gráfico 12. Carga superficial de la semilla de tamarindo obtenida por el método de diferencia de pH  $\Delta pH = f(pH_i)$ .

La semilla de tamarindo molida presenta un punto de carga 0 aproximadamente a pH 5.196, para coloides el punto de carga 0 lleva como resultado la conglomeración de las partículas, sin embargo, al aumentar el pH se observa un aumento en la carga negativa del material, lo que implica la existencia de repulsiones electrostáticas y por lo tanto la estabilización de una suspensión.

A pH 8.07 la semilla presenta un mínimo que nos indica el punto en el que la semilla se encuentra con una carga más negativa.

En resumen, podemos decir que la semilla tiene una carga promedio superficial positiva por debajo de pH 5.2 y negativa por arriba de este valor de pH.

Este valor es cercano al valor de pKa determinado con anterioridad.

### 6.2.3 Caracterización FTIR.

Con la finalidad de identificar grupos funcionales presentes en la semilla de tamarindo se realizó un análisis FTIR medio y lejano.

A continuación, se muestra el espectro de FTIR de la semilla de tamarindo.

## FTIR medio

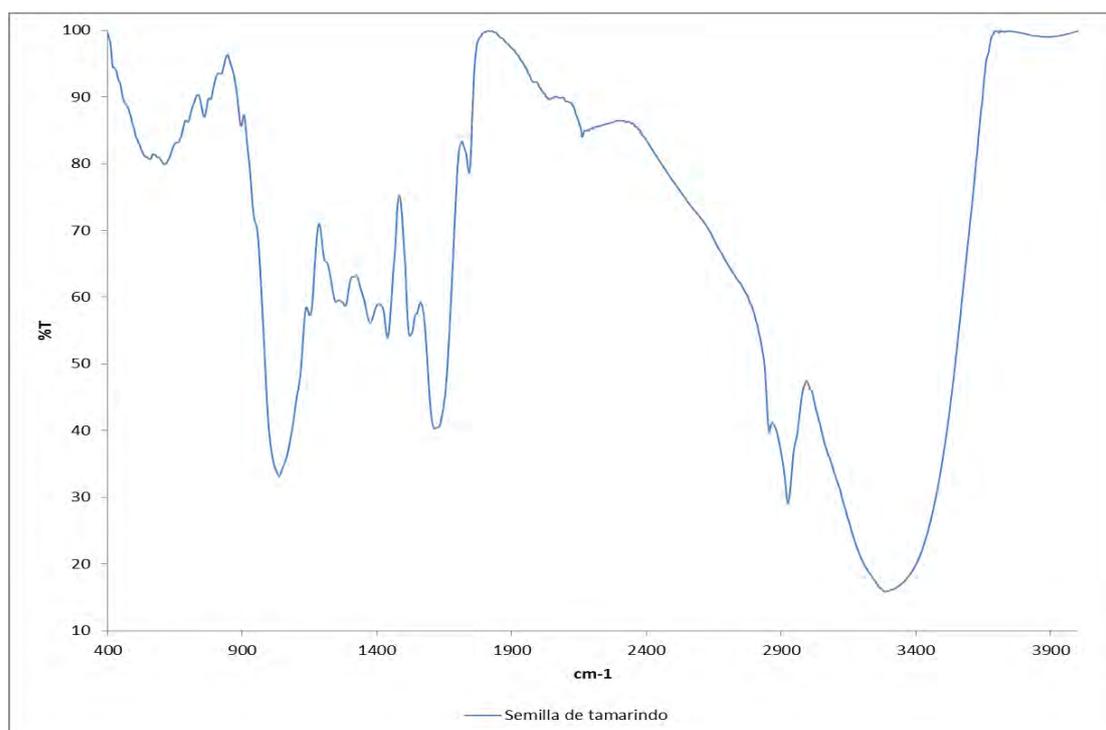


Ilustración 6. Espectro de FTIR medio de la semilla de tamarindo.

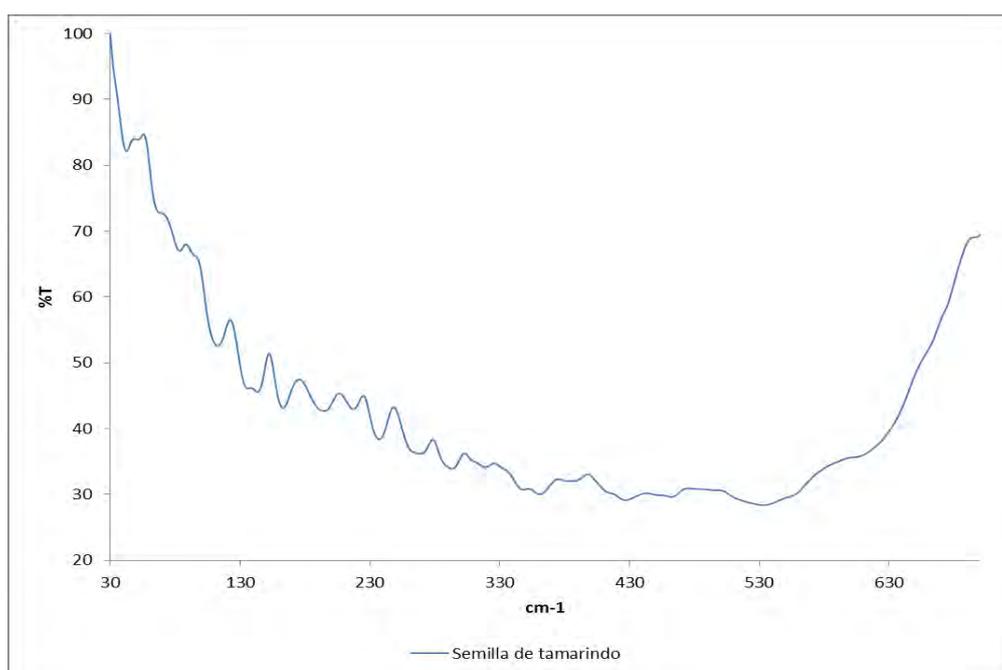
La asignación de vibraciones que se obtuvieron del espectro de infrarrojo medio para la semilla de tamarindo se muestra en la tabla siguiente.

Número de onda $\text{cm}^{-1}$	Asignación
3287.69	Presencia de grupos $\text{-OH}$
2924.78	Estiramiento asimétrico de $\text{-CH}$
2855.48	Estiramiento simétrico de $\text{-CH}_2$
1741.50	Ácidos carboxílicos y sus derivados $=\text{O}$
1614.81	Estiramiento de $=\text{O}$
1521.12	Estiramiento C-O
1281.46	
1438.45	Flexión en el plano $\text{-COH}$
1150.53	Estiramiento $\text{-CN}$
1035.85	Estiramiento de alcoholes y ácidos carboxílicos $\text{-CO}$
758.47	Twisting en aminas secundarias $\text{-NH}$

Tabla 7. Asignación de grupos funcionales presentes en la semilla de tamarindo molida en el IR medio.

En el infrarrojo lejano ( $400-10\text{ cm}^{-1}$ ) el tipo de vibraciones de transición energética son las vibraciones de esqueleto y rotacionales, la información que proporcionan son principalmente para el estudio de compuestos inorgánicos. Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). El espectro FTIR lejano obtenido se presenta a continuación:

### FTIR lejano



*Ilustración 7. Espectro de FTIR lejano de la semilla de tamarindo molida.*

## 6.3 Biosorción de boro con semilla de tamarindo.

### 6.3.1 Influencia del pH y de la cantidad de biosorbente.

Para conocer la influencia del pH y de la cantidad de biomasa se realizó la remoción de boro de una disolución Stock con una concentración de boro cercana a 10 mg/L. Los valores de pH a los que se ajustaron las disoluciones para la evaluación de la capacidad de remoción del biosorbente fueron 7, 8, 9,

10, 11 y 12, y se trabajó con 50, 250 y 500 mg del biosorbente. También se realizó la remoción a pH 2.5 y 5, con el objetivo de evaluar la remoción de boro en pH ácido, utilizando 500 mg de biosorbente.

En las siguientes tablas se muestran los promedios de los datos obtenidos experimentalmente para la remoción de boro con biomasa.

#### 500 mg de biomasa.

<i>pH</i>	<i>[B] mg/L en disolución Stock</i>	<i>[B] mg/L en disolución después de la remoción</i>	$\pm \sigma$	<i>%Remoción</i>
2.5	9.59	9.10	0.46	4.62
5		9.02	0.20	5.46
7		8.20	0.34	13.05
8		8.03	0.11	14.73
9		7.95	0.23	13.89
<b>10</b>		<b>6.53</b>	<b>0.20</b>	<b>31.89</b>
11		7.23	0.20	23.16
12		7.95	0.22	15.57

Tabla 8. Remoción de boro a partir de una disolución Stock de concentración 9.59 mg/L con 500 mg de semilla de tamarindo con un tiempo de contacto de 30 min.

Como se observa, la remoción de boro no se ve favorecida a pH 2.5 y 5 con un porcentaje de remoción cercano al 5 %, para pH 7, 8 y 9 el porcentaje de remoción es cercano al 14 %, a pH 10 hay un mayor porcentaje de remoción de (31.89 %), muy por encima de los demás valores de pH. Los siguientes dos experimentos se realizaron en un intervalo de pH de 7 a 12.

#### 250 mg de biomasa.

<i>pH</i>	<i>[B] mg/L en disolución Stock</i>	<i>[B] mg/L en disolución después de la remoción</i>	$\pm \sigma$	<i>%Remoción</i>
7	9.59	8.65	0.2	9.84
8		8.28	0.22	13.71
9		8.36	0.11	12.88
<b>10</b>		<b>6.72</b>	<b>0.22</b>	<b>29.97</b>
11		7.33	0.22	23.64
12		8.12	0.11	15.36

Tabla 9. Remoción de boro a partir de una disolución Stock de concentración 9.59 mg/L con 250 mg de semilla de tamarindo.

En este caso como en el anterior, el mayor porcentaje de adsorción es a pH 10. En los demás valores de pH <10, la cercanía de sus porcentajes de remoción sugiere que se considere el mismo porcentaje de remoción. Para valores de pH >10 no se puede generalizar el porcentaje de remoción.

### 50 mg de biomasa.

<i>pH</i>	<i>[B] mg/L en disolución Stock</i>	<i>[B] mg/L en disolución después de la remoción</i>	$\pm \sigma$	<i>%Remoción</i>
7	9.59	9.54	0.11	0.54
8		9.22	0	3.85
9		7.98	0.11	16.85
<b>10</b>		<b>7.90</b>	<b>0.11</b>	<b>17.68</b>
11		8.22	0.11	14.37
12		9.46	0.20	1.37

Tabla 10. Remoción de boro a partir de una disolución Stock de concentración 9.59 mg/L con 50 mg de semilla de tamarindo.

Comparando los resultados de la remoción de boro a los diferentes valores de pH a los que se ajustaron las disoluciones y la cantidad de biomasa, se encontró que a pH 10 se observa un mayor porcentaje de remoción con las tres cantidades de biosorbente, como se ilustra en el siguiente gráfico.

### % de remoción a pH 10

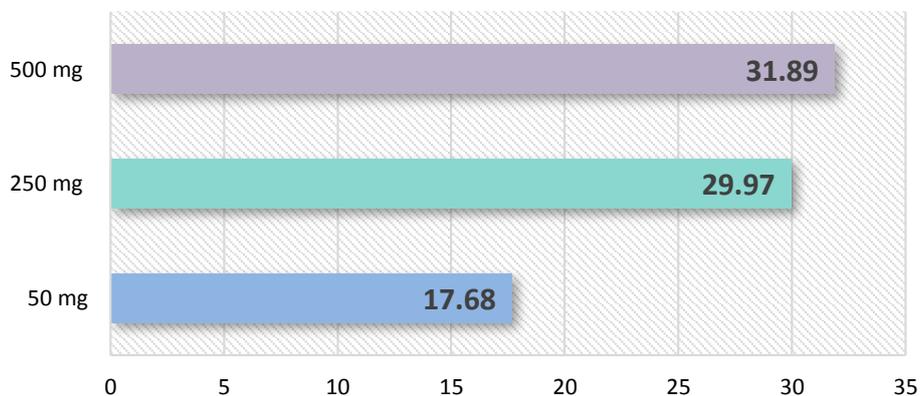
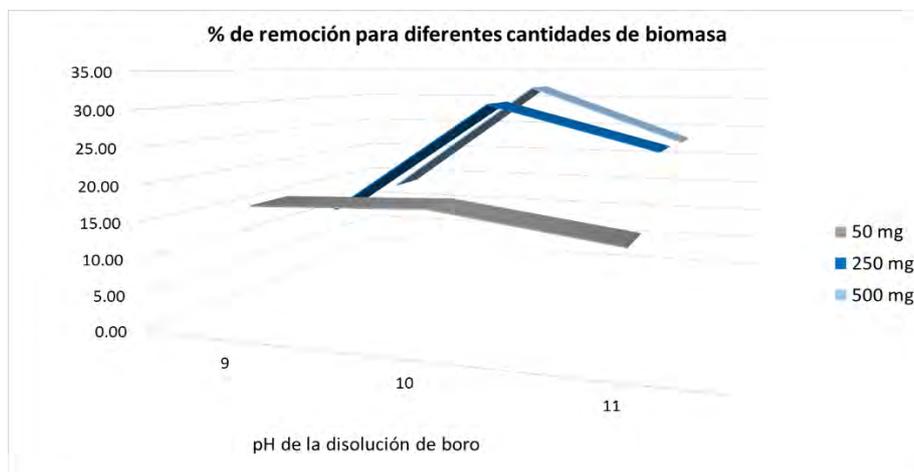


Gráfico 13. Porcentajes de remoción de boro a partir de una disolución Stock de concentración cercana a 9.59 mg/L con un pH inicial de 10, con una cantidad de biosorbente de 50, 250 ó 500 mg, con un tiempo de contacto de 30 minutos.

En los valores de pH 9, 10 y 11, donde existe una mayor adsorción, la cantidad de biomasa es determinante, puesto que al aumentar la cantidad de biomasa es más notoria la diferencia en el porcentaje de adsorción entre los valores de pH antes mencionados. En el gráfico 14 se ilustra este comportamiento en la biosorción de boro con semilla de tamarindo.



*Gráfico 14.* Tendencia de adsorción de las diferentes cantidades de biosorbente en los valores de pH con mayor remoción.

La cantidad de biomasa es un punto importante, por lo que es considerable el desplazamiento del equilibrio de adsorción al tener menor masa, favoreciendo la biosorción.

El comportamiento en la biosorción al aumentar la cantidad de biosorbente mostrado en el gráfico anterior podría justificarse también con las características ácidas de la semilla de tamarindo, puesto que se observa que a mayor cantidad de biosorbente utilizado para la remoción de boro, el pH final de la disolución es menor, y como se vio anteriormente, el pH más adecuado es el de 10.

A continuación, se ilustra el pH final de las muestras de remoción a pH 9, 10 y 11 para las diferentes cantidades de biomasa.

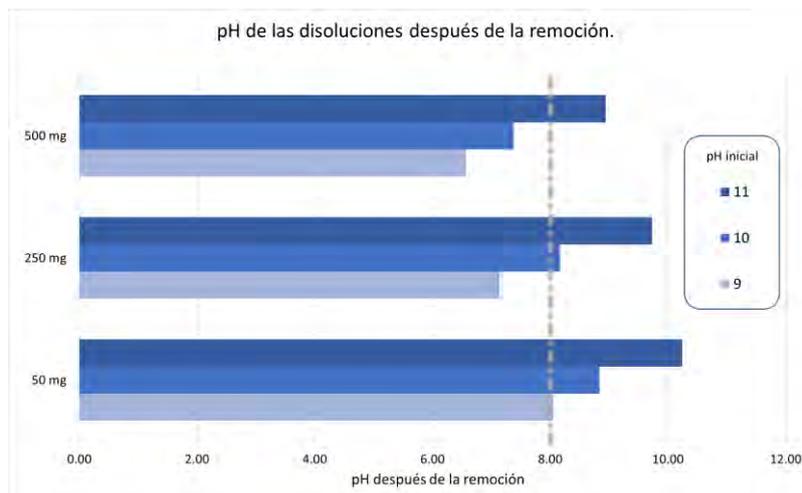


Gráfico 15. Valores de pH después de la remoción para diferentes cantidades de semilla de tamarindo, para los valores de pH inicial de 9, 10 y 11.

Es importante notar que con 50 mg de biomasa los porcentajes de biosorción varían muy poco entre los valores iniciales de pH 9, 10 y 11 de la disolución de boro, esto podría deberse al hecho de que en la biosorción el pH varía en un intervalo cercano al pKa del ácido bórico y por encima de pH 8. En comparación con las cantidades de 250 y 500 mg donde se observa que el intervalo se aleja de este valor.

Con los datos obtenidos se calcularon los valores de “ $q_e$ ” (capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente) y se graficaron en función del pH inicial. Los resultados se presentan en el siguiente gráfico.

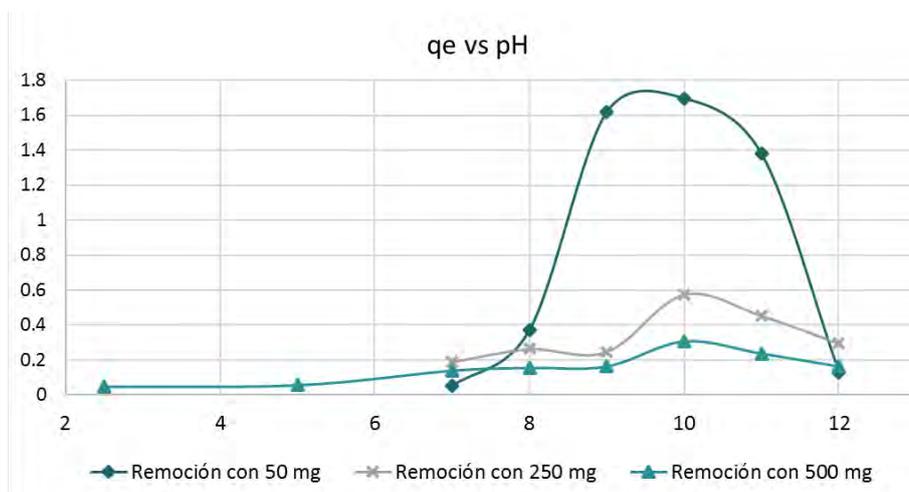


Gráfico 16. Capacidad de adsorción de la semilla de tamarindo para 50, 250 y 500 mg de biomasa en función del pH inicial.

Se observa que para cualquier cantidad de biosorbente, la máxima capacidad de adsorción de la semilla de tamarindo se encuentra a pH 10, sin embargo, los valores de  $q_e$  más elevados se obtienen con 50 mg de biosorbente.

Aunque el porcentaje de mayor remoción se encuentra a pH 10 y 500 mg de biosorbente.

### 6.3.2 Influencia de la concentración de boro en disolución.

Se estudió la remoción variando la concentración inicial de boro de la disolución Stock en muestras con un volumen de 50 mL cada una, las concentraciones utilizadas fueron cercanas a 10, 50, 100, 200 y 500 mg/L, bajo las condiciones que mostraron un mayor porcentaje de remoción considerando el pH (10) y cantidad de biosorbente (500 mg). El tiempo de contacto fue de 30 minutos a 200 rpm.

En la siguiente tabla se muestran los resultados.

pH	[B] mg/L en disolución Stock	[B] mg/L en disolución después de la remoción	%Remoción
10	9.59	6.53	31.89
	46.22	34.67	24.99
	104.00	80.89	22.22
	208.00	173.33	16.67
	514.78	428.02	16.85

Tabla 11. Remoción de boro en función de la concentración inicial de boro.

Comparando las remociones realizadas con 500 mg a pH 10, utilizando diferentes concentraciones iniciales de boro, se observa una disminución en el porcentaje de remoción al aumentar la concentración inicial de la disolución Stock utilizada.

El desplazamiento del equilibrio al variar la cantidad de biomasa queda expuesto en la disminución del porcentaje de remoción al aumentar la concentración inicial de boro.

### 6.3.3 Isotermas de adsorción.

A partir de los datos anteriores se hizo el análisis a temperatura constante para cuantificar la adsorción en función de la concentración inicial de boro, para lo que se calculó la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente utilizado, lo cual se conoce como “ $q_e$ ”. Se graficaron los datos según el modelo matemático linealizado de las isotermas estudiadas: isoterma de Freundlich y Langmuir.

#### ○ *Isoterma de Freundlich*

El comportamiento de los datos experimentales utilizando el modelo de la Isoterma de Freundlich se presentan en el siguiente gráfico.

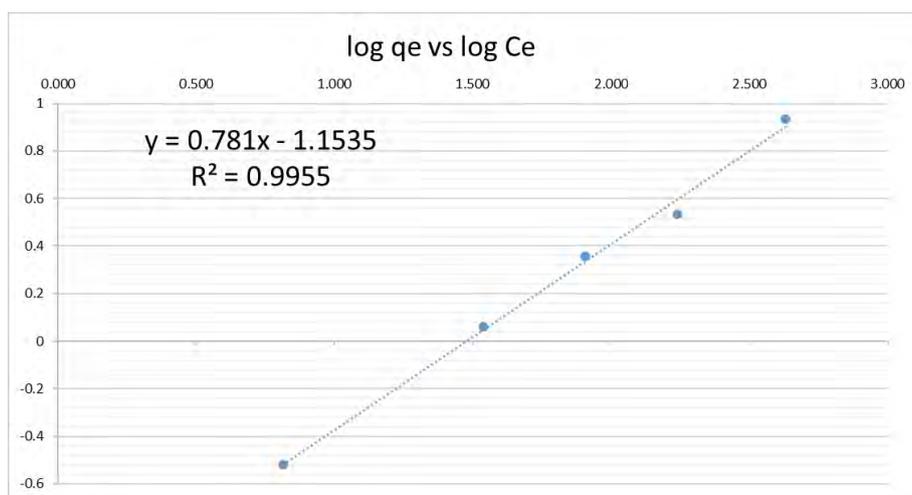


Gráfico 17. Forma linealizada del modelo de Freundlich.

Con los datos obtenidos de la linealización del modelo de Freundlich se construyó la siguiente tabla.

Modelo	Forma linealizada	Parámetros			
		y	m	m	n
Freundlich	$\log q_e = 1/n \log C_e + \log k_F$	log q <sub>e</sub>	1/n	0.781	1.28
		x	b	b	k <sub>F</sub>
		log C <sub>e</sub>	log k <sub>F</sub>	-1.153	0.07

Tabla 12. Parámetros de la linealización del modelo de Freundlich para los datos experimentales obtenidos.

El valor de la pendiente obtenida aplicando el modelo linealizado de Freundlich es la constante que nos habla de la cantidad de sitios máximos y de la afinidad del biosorbente por el adsorbato, por lo que es de esperar una pendiente positiva, la cual tiene un valor de 0.781. La flexibilidad de este modelo isotérmico a concentraciones bajas permite la concordancia con otros modelos isotérmicos.

La expresión de la isoterma de Freundlich queda de la siguiente forma:

$$q_e = 0.07[(C_e)]^{\frac{1}{1.28}}$$

Considerando lo anterior podemos decir que este modelo es cercano al comportamiento de biosorción del boro con semilla de tamarindo con un coeficiente de correlación de 0.9955 y un valor de n superior a la unidad, lo que nos indica una adsorción cooperativa.

Este modelo considera que el calor de adsorción varía exponencialmente al aumentar el recubrimiento de la superficie, el cuál no tiene un límite, lo que supone una adsorción multimolecular.

#### ○ *Isoterma de Langmuir*

Utilizando el modelo de la Isoterma de Langmuir el comportamiento de los datos experimentales se presentan en el siguiente gráfico.

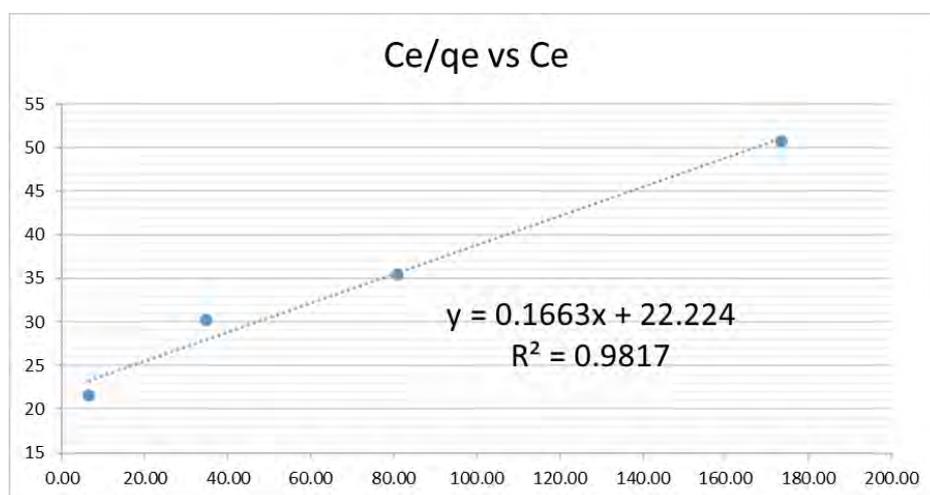


Gráfico 18. Forma linealizada del modelo de Langmuir.

Con los datos de la linealización del modelo de Langmuir se construyó la tabla siguiente.

Modelo	Forma linealizada	Parámetros			
		y	m	m	b'
Langmuir	$C_e/q_e = 1/K_L \cdot b' + C_e/b'$	$C_e/q_e$	$1/b'$	0.1663	6.013
		x	b	b	$K_L$
		$C_e$	$1/K_L \cdot b'$	22.224	$7.48 \times 10^{-03}$

Tabla 13. Parámetros de la linealización del modelo de Langmuir para los datos experimentales obtenidos.

El valor de la ordenada al origen está relacionado con la constante de equilibrio de Langmuir cuyo valor es 0.00748 L/mg, lo que indica un mayor valor de la constante de desorción ( $k_d$ ) con respecto a la constante de adsorción ( $k_a$ ).

El valor del coeficiente de correlación obtenido de la linealización de los datos es de 0.9817. Considerando esto podemos decir que los datos experimentales obtenidos en el proceso de biosorción de boro utilizando semilla de tamarindo son próximos al modelo isotérmico de Langmuir.

A partir de la constante  $b'$  obtenida anteriormente podemos obtener la fracción cubierta por una capa monomolecular de moléculas adsorbidas  $\theta$  para cada  $C_i$ .

$$\theta = \frac{q_e}{b'}$$

A continuación se muestran los resultados para cada concentración inicial.

$C_i$ [mg/L]	$\theta$
9.59	0.050
46.22	0.191
104	0.379
208	0.568

Tabla 14. Fracción cubierta por una monocapa de moléculas para cada concentración inicial de boro ( $C_i$ ).

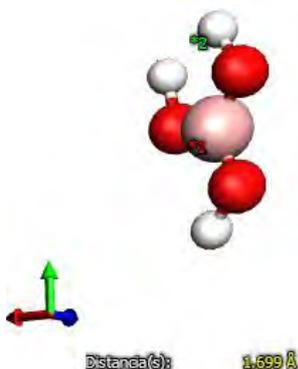
A mayor concentración inicial de boro se observa que la fracción recubierta por la monocapa aumenta hasta llegar a un máximo de 0.568.

Otro dato útil que se puede obtener del modelo es el cálculo del área superficial específica del adsorbente, calculado como se muestra a continuación:

$$\Sigma = b' N_A \sigma$$

$$\Sigma = \left( \frac{6.013 \frac{mg}{g}}{\left(61.83 \frac{g}{mol}\right) \left(\frac{1000 mg}{1 g}\right)} \right) \left(6.022 \times 10^{23} \frac{molécula}{mol}\right) \left(2.88 \times 10^{-20} \frac{m^2}{molécula}\right) = 1.69 \frac{m^2}{g}$$

$\sigma$  ( $\sigma = \pi r^2$ ) se obtuvo a partir del radio molecular del adsorbato ( $r$ ) con el programa Avogadro.Ink. El radio molecular del ácido bórico fue de 1.699 Å como se muestra en la siguiente ilustración.



*Ilustración 8.* Determinación del radio molecular del ácido bórico en Avogadro.Ink.

#### 6.3.4 Influencia del tiempo de contacto.

Teniendo optimizadas las condiciones de mayor remoción considerando las tres variables antes estudiadas, pH, cantidad de biomasa y concentración de boro, se evalúa la biosorción de boro con 500 mg de biomasa en una disolución Stock con un pH inicial de 10 y de concentración inicial de boro cercana a 10 mg/L, para cada tiempo de contacto se realizaron muestras por triplicado bajo las condiciones antes mencionadas, haciendo variar ahora los tiempos de contacto, los tiempos estudiados fueron 5, 15, 30, 60, 120 y 180 minutos.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tiempo de contacto [min]	[B] mg/L en disolución Stock	[B] mg/L en disolución después de la remoción	$\pm\sigma$	%Remoción
5	9.69	6.98	0.22	27.95
15		6.74	0.11	30.45
30		6.5	0.2	32.95
<b>60</b>		<b>6.01</b>	<b>0.11</b>	<b>37.96</b>
120		6.26	0.11	35.45
180		6.50	0.2	32.95

Tabla 15. Remoción de boro a partir de una disolución Stock de concentración de 9.69 mg/L con 500 mg de semilla de tamarindo a diferentes tiempos de contacto.

En los resultados mostrados en la tabla 14 se puede observar que la máxima adsorción se obtiene a los 60 minutos de contacto. Como se vió anteriormente el pH es determinante en la adsorción, por lo que en el siguiente gráfico se muestra cómo varía el pH de la disolución después de la remoción. En todos los casos el pH inicial es de 10.

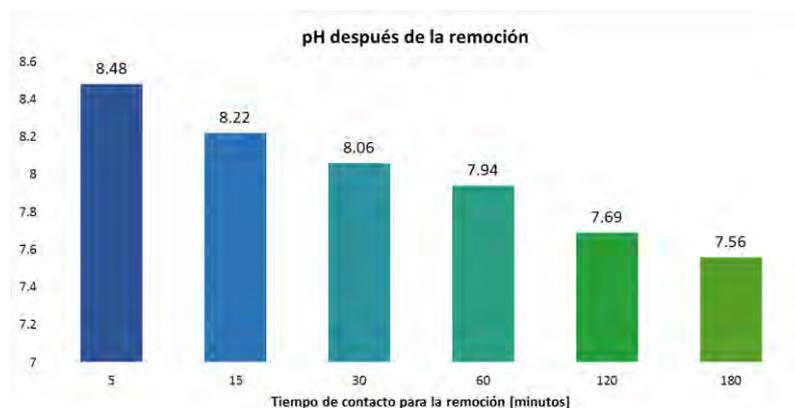


Gráfico 19. Valores de pH después de la remoción para los diferentes tiempos de contacto.

El pH después de 60 minutos de contacto disminuye por debajo de 8, para los tiempos de 120 y 180 minutos el pH disminuye aún más y también se observa una disminución en el porcentaje de adsorción. Esto es debido probablemente a la disminución del pH, sabiendo que el pH óptimo es cercano a 10.

### 6.3.5 Cinética de adsorción.

Para el estudio de la cinética de adsorción se trabajó con los datos utilizados en el trazo de las isotermas de adsorción. Para determinar la capacidad de adsorción al equilibrio " $q_{eq}$ ", se usó la misma ecuación que usamos para determinar la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente " $q_e$ ".

Para el cálculo de  $q_{eq}$  sólo se tomaron en cuenta los valores de concentración del adsorbato en la disolución después de haber llegado al equilibrio en el proceso de adsorción y la masa de adsorbente utilizada en la máxima adsorción mostrada por la semilla de tamarindo. En este caso se dio a los 60 minutos de contacto.

$$q_{eq}=0.348$$

Con los datos experimentales se estudia el comportamiento de la biosorción para determinar si el modelo cinético de pseudo segundo o primer orden se ajustan al comportamiento de la biosorción y obtener la " $q_{eq}$ " en cada caso, que será nuestro parámetro para determinar la cinética por comparación de la calculada y la obtenida por el modelo.

#### ○ *Modelo cinético de pseudo primer orden.*

Utilizando el modelo cinético de pseudo primer orden para los datos experimentales se obtiene el siguiente gráfico.

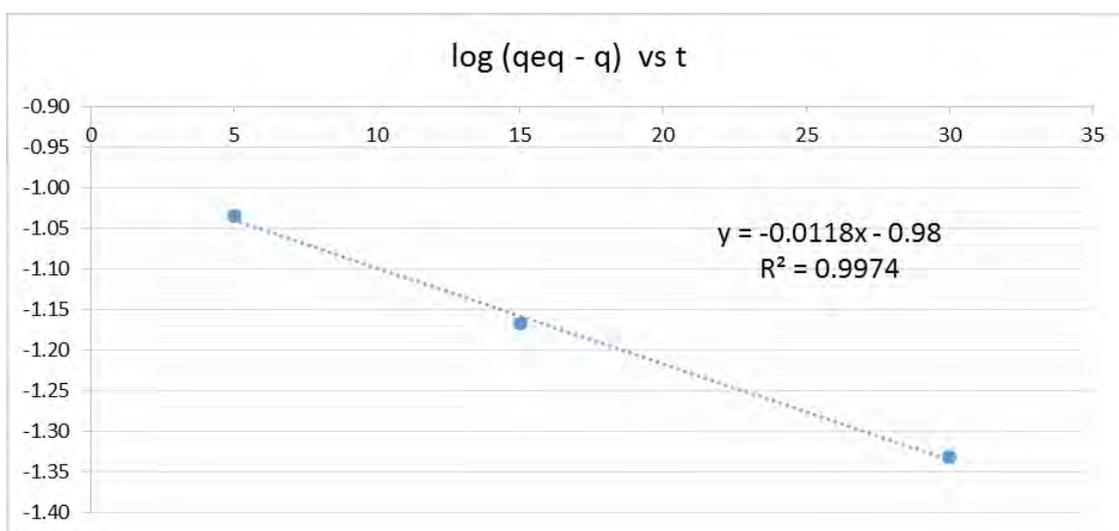


Gráfico 20. Cinética de pseudo primer orden para la adsorción de boro con semilla de tamarindo.

Con los datos obtenidos de la regresión lineal para el modelo de pseudo primer orden se obtienen los parámetros del comportamiento cinético de la biosorción para este modelo.

Modelo de pseudo primer orden	Parámetros			
	<b>y</b>	<b>m</b>	<b>m</b>	<b>k<sub>1</sub></b>
$\log(q_{eq} - q) = \log(q_{eq}) - \frac{k_1}{2.303}t$	$\log(q_{eq} - q)$	$\frac{k_1}{2.303}$	-0.0118	0.0272
	<b>x</b>	<b>b</b>	<b>b</b>	<b>q<sub>eq</sub></b>
	$t$	$\log(q_{eq})$	-0.98	0.105

Tabla 16. Parámetros obtenidos a partir del modelo cinético de pseudo primer orden.

○ *Modelo cinético de pseudo segundo orden.*

Utilizando el modelo cinético de pseudo segundo orden para los datos experimentales se obtiene el siguiente gráfico.

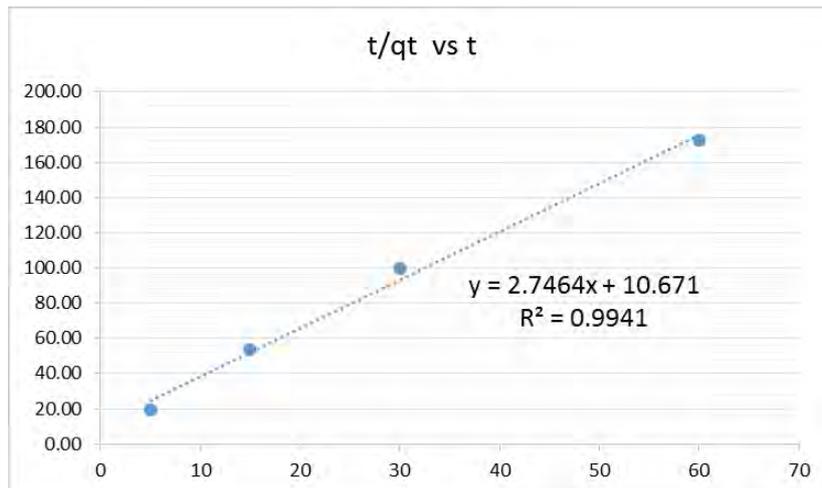


Gráfico 21. Cinética de pseudo segundo orden para la adsorción de boro con semilla de tamarindo.

De la regresión lineal para el modelo de pseudo segundo orden se obtienen los parámetros del comportamiento cinético de la biosorción para este modelo.

Modelo de pseudo segundo orden	Parámetros			
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$	<b>Y</b>	<b>m</b>	<b>m</b>	<b>k<sub>2</sub></b>
	$\frac{t}{q_t}$	$\frac{1}{q_{eq}}$	2.746	0.707
	<b>X</b>	<b>b</b>	<b>b</b>	<b>q<sub>eq</sub></b>
	$t$	$\frac{1}{k_2 q_{eq}^2}$	10.67	0.364

Tabla 17. Parámetros obtenidos a partir del modelo cinético de pseudo segundo orden.

El modelo cinético que se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente en la biosorción de boro con semilla de tamarindo es el de pseudo segundo orden, este resultado se muestra en la siguiente tabla.

Dato experimental	Modelo cinético			
	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
$q_{eq}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$q_{eq}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_{eq}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]
<b>0.348</b>	0.105	0.0272	<b>0.364</b>	0.707

Tabla 18. Comparación de los parámetros de los modelos cinéticos para la biosorción.

El valor experimental de  $q_{eq}$  concuerda con el obtenido a partir de los datos obtenidos del modelo cinético de pseudo segundo orden.

De acuerdo con este resultado se calcula la velocidad inicial y se propone el mecanismo de biosorción.

La velocidad inicial de adsorción  $h$  (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) se calculó con la ecuación mostrada en la siguiente tabla.

Ecuación de la velocidad inicial de adsorción	Valor calculado
$h = k_2 q_{eq}^2$	0.0937

Tabla 19. Cálculo de la velocidad inicial de adsorción.

La velocidad inicial de biosorción nos dice que la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente es de 0.0937 mg de adsorbato por gramo de adsorbente por un minuto.

### 6.3.6 Mecanismo de adsorción.

Para establecer el mecanismo de adsorción del boro sobre cáscara de tamarindo molida se usa el modelo cinético de difusión intrapartícula, que se basa en la difusión del adsorbato al penetrar en el adsorbente. El modelo especifica que, si la difusión intrapartícula es el paso limitante de velocidad del proceso de adsorción, el comportamiento gráfico de los datos experimentales debería dar una línea recta. En caso de no cumplirse lo anterior, entonces pueden ser muchos otros procesos los que controlan la velocidad de adsorción cooperativamente.

Los resultados para los datos experimentales en la biosorción de boro con semilla de tamarindo se muestran en el siguiente gráfico.

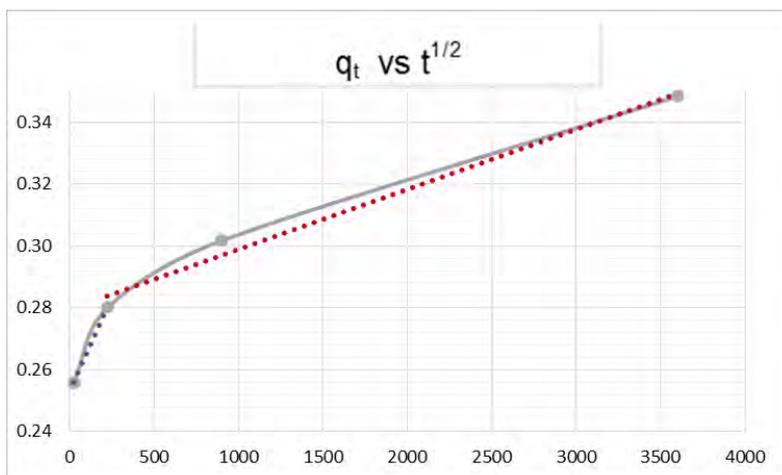


Gráfico 22. Cinética de adsorción usando el modelo cinético de difusión intrapartícula.

En el gráfico se pueden observar dos regiones, la primera corresponde a la adsorción en la superficie o seno del fluido, donde se tiene una adsorción en la superficie externa, y la segunda a la difusión intrapartícula, donde este proceso es el limitante de la velocidad, esto significa que se tiene una adsorción hacia dentro de los poros del adsorbente.

### 6.3.7 Determinación de la carga superficial.

Mediante la gráfica  $\Delta pH = f(pH_i)$  se determina cuando el material presenta un punto de carga 0, esto se cumple cuando  $y=0$ .

Se evaluó para 250 y 500 mg de semilla de tamarindo en contacto con una disolución Stock con una concentración de boro aproximada a 10 mg/L.

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos experimentalmente.

<i>pH Inicial</i>	<i>250 mg</i>		<i>500 mg</i>	
	<i>pH Final</i>	$\Delta pH$	<i>pH Final</i>	$\Delta pH$
2.5	4.48	1.98	4.39	1.89
5	5.15	0.15	5.05	0.05
7	5.74	-1.26	5.4	-1.6
8	6.44	-1.56	6.1	-1.9
9	7.14	-1.86	6.57	-2.43
10	8.17	-1.83	7.37	-2.63
11	9.73	-1.27	8.94	-2.06
12	11.65	-0.35	10.95	-1.05

*Tabla 20.* Valores de carga superficial de la semilla de tamarindo en contacto con una disolución Stock de boro, obtenidos por diferencias de pH (inicial y final).

Para ambas cantidades de biosorbente se observó el mismo comportamiento, por lo que la comparación con el gráfico de la biomasa sin boro se realizó con la muestra de 250 mg en contacto con boro. En el siguiente gráfico podemos observar los resultados obtenidos.

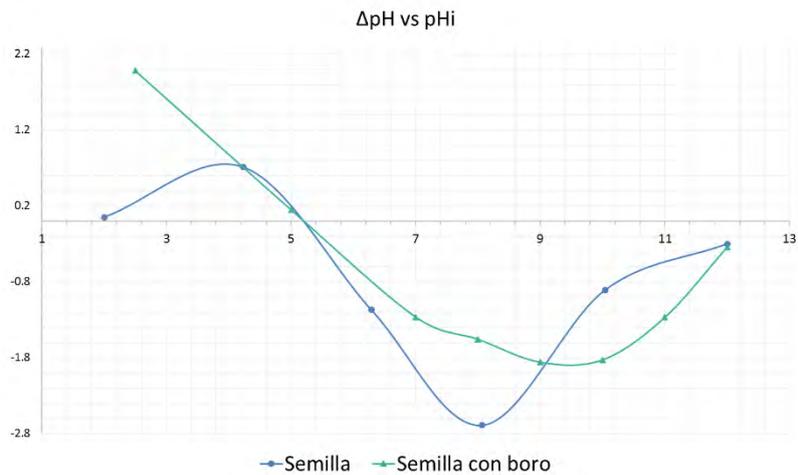


Gráfico 23. Carga superficial de la semilla de tamarindo en contacto con boro, obtenida por el método de diferencias de pH  $\Delta pH = f(pH_i)$ .

En el gráfico anterior podemos observar que cerca de pH 5 ambas muestras presentan un punto de carga 0.

También podemos observar que la carga superficial de la semilla después del punto de carga cero es menos negativa en presencia de boro, desplazándose el punto en el que presenta una mayor carga negativa de pH 8 a un valor aproximado a 9.5. El cambio en el punto de mayor carga negativa deja en claro que existe una interacción de las cargas negativas de la superficie de la semilla con los iones cargados positivamente del ácido bórico en disolución.

### 6.3.8 Caracterización FTIR

Los dos compuestos de boro que se analizaron con la finalidad de identificar las bandas características del boro fueron ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) y borato de sodio pentahidratado ( $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ), tanto por FTIR medio como lejano. Los espectros FTIR medio se presentan en la siguiente ilustración.

### FTIR medio del ácido bórico y del bórax pentahidratado.

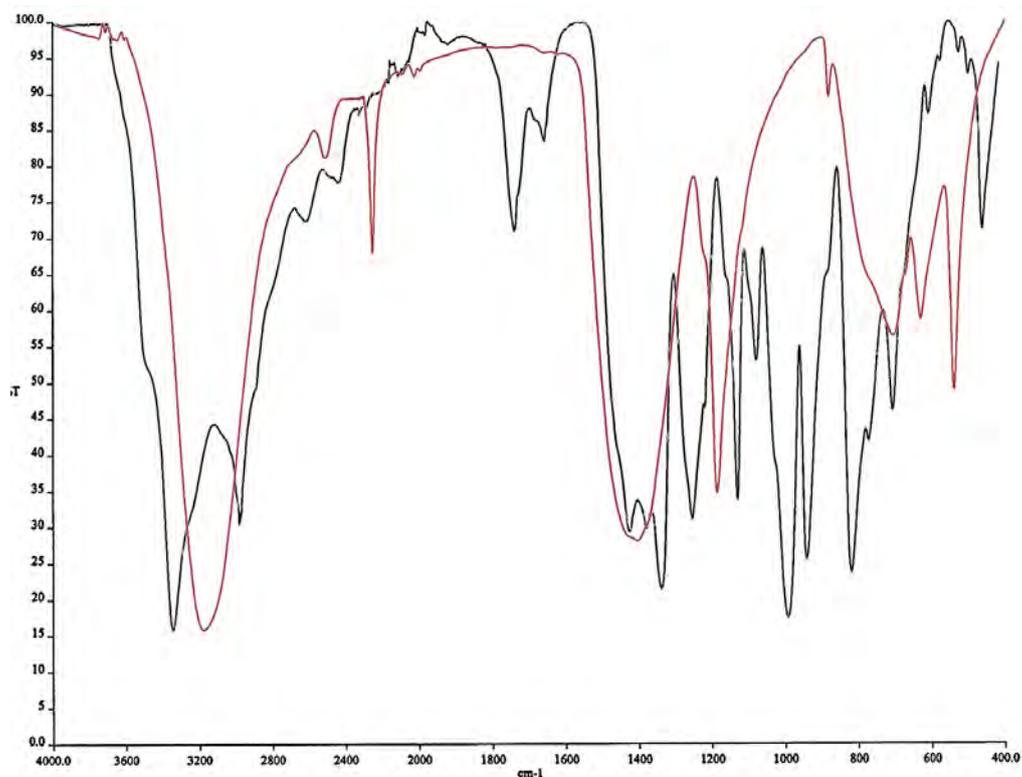


Ilustración 9. Espectro de FTIR medio del ácido bórico (rojo) y el bórax pentahidratado (negro).

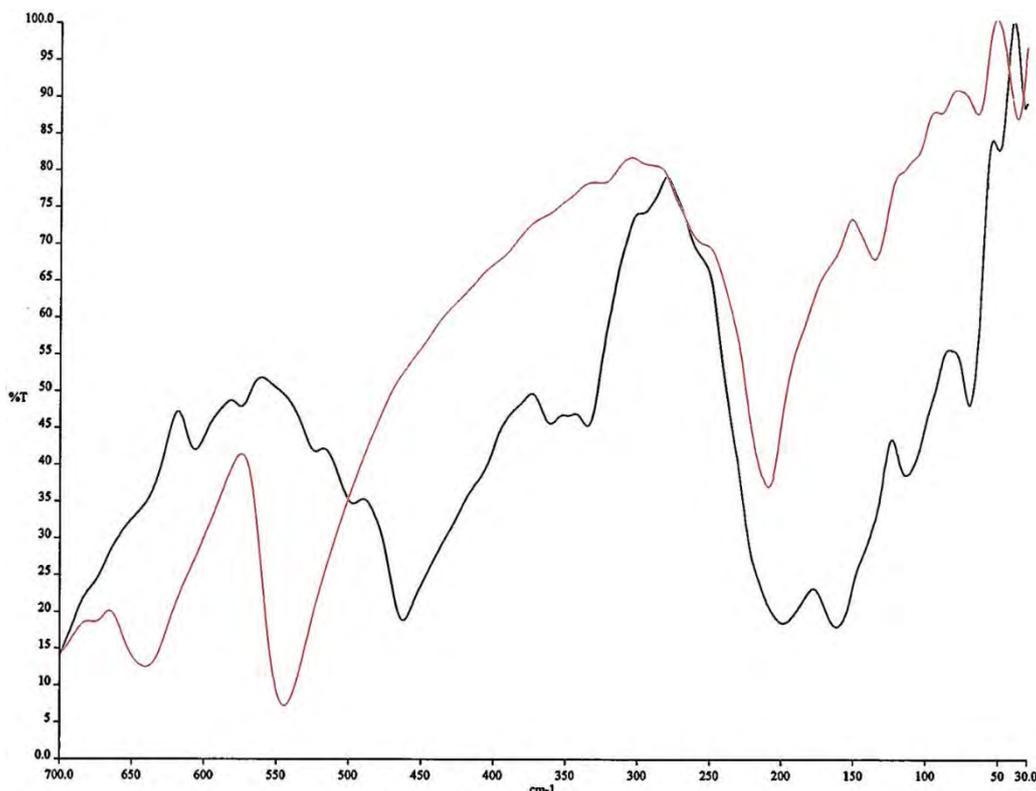
Los resultados de la interpretación y la asignación de señales que se obtuvieron en el espectro de infrarrojo medio para las dos sales de boro se muestran en la tabla siguiente.

Número de onda $\text{cm}^{-1}$		Asignación
Ácido bórico	Bórax	
3189.45	3343.69	Estiramiento BO-H
----	1738.87 y 1655.45	Presencia de agua
1410.17	1425.02	Fuerte estiramiento B-O
----	1339.72, 1076.76 y 992.55	Vibraciones por $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$
1191.11	1128.81	Polimerización cadenas de boro, excepto diborato.
634.01	607.23	Vibración B-O

Tabla 21. Señales características del B en dos sales diferentes en FTIR medio.

Los espectros FTIR lejano de los dos compuestos de boro que se analizaron se presentan en la siguiente ilustración.

**FTIR lejano del ácido bórico y del bórax pentahidratado.**



*Ilustración 10. Espectro de FTIR lejano del ácido bórico (rojo) y el bórax pentahidratado (negro).*

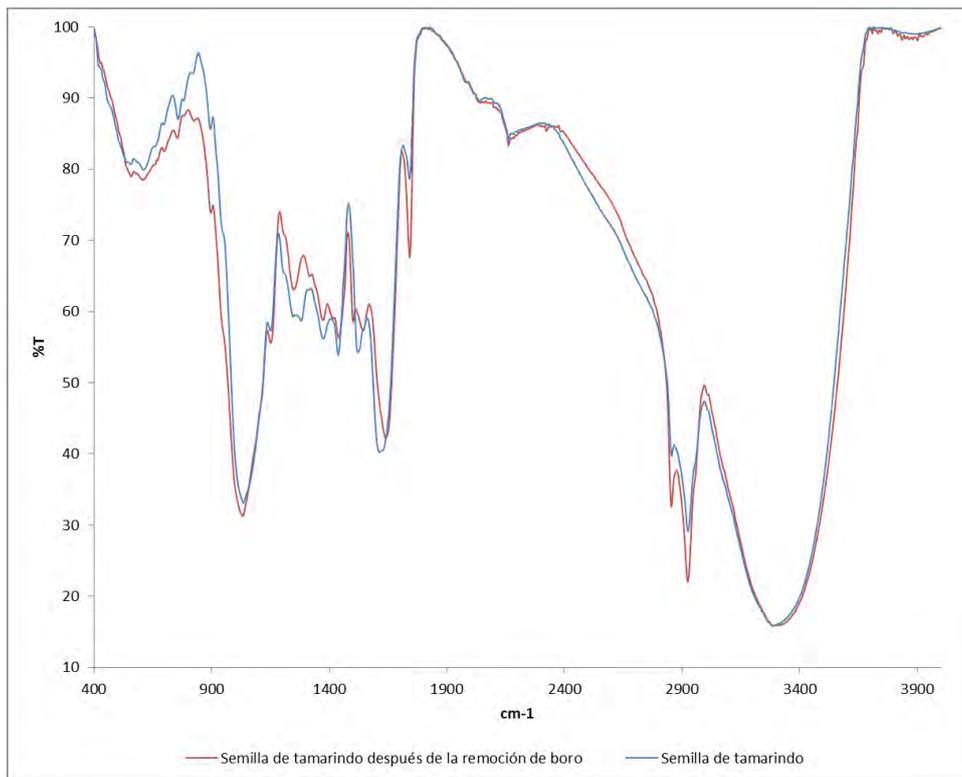
Para el espectro de infrarrojo lejano la asignación de señales que se obtuvieron para los dos compuestos de boro se muestra en la tabla siguiente.

Número de onda $\text{cm}^{-1}$		Asignación
Ácido bórico	Bórax	
641.38	606.10	Vibración B-O
545.93	462.00	Vibración $\nu_4$ B-O
210.74	198.51	Estas señales se tomarán en cuenta por comparación de ambas sales ya que siguen un comportamiento similar.
136.24	113.50	
64.39	69.95	

Tabla 22. Señales características del B en dos compuestos en FTIR lejano.

Identificadas las bandas características de la semilla de tamarindo y boro, se comparó el espectro de FTIR lejano y medio de la semilla de tamarindo sin proceso de remoción con las bandas que cambiaron en el espectro del biosorbente después de la remoción de boro.

### FTIR medio



*Ilustración 11. Espectro de FTIR medio de la semilla de tamarindo antes (azul) después de la remoción (rojo).*

Los cambios que se obtuvieron por la comparación de las señales del espectro de infrarrojo medio para la semilla de tamarindo sin y con remoción de boro se muestran en la tabla siguiente.

Semilla de tamarindo en la Biosorción de boro			
Número de onda $\text{cm}^{-1}$		Cambio	Asignación
Antes	Después		
1741.50	1742.41	Aumento de la intensidad	Ácidos carboxílicos y sus derivados = O
1614.81	1640.00	Intensidad y desplazamiento	Estiramiento de =O
1438.45	1440.06	Intensidad y desplazamiento	Flexión en el plano -COH
1521.12	1502.29	Intensidad y desplazamiento	Estiramiento C-O
1281.46	1249.64		
1035.85	1033.17	Intensidad y desplazamiento	Estiramiento de alcoholes primarios y ácidos carboxílicos -CO

Tabla 23. Señales que cambiaron al remover boro en la semilla de tamarindo en FTIR medio.

### FTIR lejano

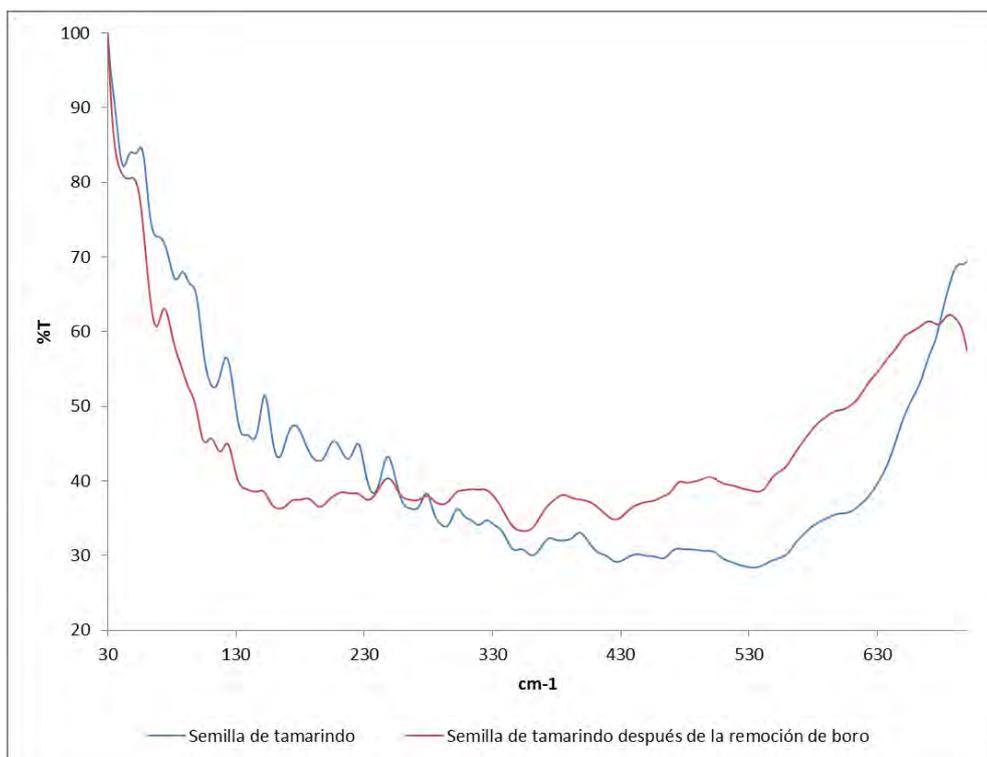


Ilustración 12. Espectro de FTIR lejano de la semilla de tamarindo antes (azul) y después de la remoción (rojo).

De igual manera las señales que se compararon en el espectro de infrarrojo lejano para la semilla de tamarindo sin y con remoción de boro se muestran en la tabla siguiente.

Semilla de tamarindo en la Biosorción de boro			
Número de onda $\text{cm}^{-1}$		Cambio	Asignación
Antes	Después		
---	677.29	Aparición	Vibración B-O
533.21	537.02	Intensidad y desplazamiento	Vibración $\nu_4$ B-O
---	68.02	Aparición	Por comparación con las dos sales de boro.

Tabla 24. Señales que cambiaron al remover boro en la semilla de tamarindo en FTIR lejano.

En la comparación de los espectros de FTIR medio se observa que las bandas que cambian son principalmente de grupos que en su composición contienen oxígeno, mientras que en el espectro de IR lejano (la zona de huella dactilar), se nota la aparición de dos bandas presentes y marcadas en los espectros de las sales de boro.

## 7. CONCLUSIONES

---

### Cuantificación de boro

- En la determinación de boro por titulación ácido-base se obtiene una mayor cuantitatividad utilizando un gramo de sorbitol con un error relativo cercano al 1 % para muestras de concentraciones del orden de 10 a 500 mg/L.
- En las determinaciones de boro se observó una mayor confiabilidad después de 14 días de preparación de las disoluciones Stock a partir de borato de sodio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

### Caracterización de la semilla de tamarindo.

- El comportamiento ácido-base de la semilla de tamarindo y del filtrado de la semilla siguen el mismo comportamiento con la única diferencia de la definición del punto de equivalencia en la curva de titulación.
- Por lo anterior se estudió la descomposición de la semilla de tamarindo después del calentamiento requerido en la determinación de boro, donde se observó que no hubo un cambio notable en el comportamiento ácido-base de la semilla de tamarindo.
- La semilla de tamarindo tiene características más ácidas que el ácido bórico, el resultado experimental de la determinación del pKa fue de 5.54 frente al pKa del ácido bórico que es de 9.2.
- El estudio en la determinación de la carga superficial de la semilla de tamarindo muestra un punto de carga 0 a pH 5.196, a partir de este pH la carga de la semilla se hace más negativa hasta llegar a su máximo que se da a pH 8.
- En el espectro de FTIR medio se muestra que los grupos presentes en la semilla de tamarindo son aquellos que contienen en su estructura oxígenos, principalmente grupos OH, ácidos carboxílicos y sus derivados, esto concuerda con lo reportado de su composición, que varía de un 50 a un 60 % de polisacáridos, en su mayoría xiloglucanos, compuestos principalmente de glucosa, xilosa y galactosa.

## Biosorción de boro con semilla de tamarindo.

- El mayor porcentaje de remoción de boro se dio bajo las siguientes condiciones: pH de 10 y concentración inicial de boro cercana a 10 mg/L, 500 mg de biomasa y un tiempo de contacto de 60 minutos a 200 rpm.
- La máxima capacidad de adsorción de la semilla de tamarindo se lleva a cabo con 50 mg de biomasa, concentración inicial de boro cercana a 10 mg/L y valores de pH 9 y 10.
- Es importante notar que con 50 mg de biomasa los porcentajes de biosorción varían muy poco entre los valores de pH inicial de 9, 10 y 11 de la disolución Stock de boro, esto podría deberse al hecho de que durante el tiempo de contacto el pH de la disolución varía en un intervalo cercano al pKa del ácido bórico y por encima de pH 8.
- Se tomaron en cuenta las condiciones de mayor % de remoción para evaluar la influencia del tiempo de contacto, los resultados muestran un máximo de biosorción a los 60 minutos de contacto, después de este tiempo la biosorción decrece y con ella el pH final de biosorción teniendo valores muy por debajo de 8.
- Al aumentar la concentración de boro bajo las condiciones de pH, cantidad de biomasa donde se observó un mayor porcentaje de remoción con un tiempo de contacto de 30 minutos a 200 rpm, disminuye el porcentaje de remoción.
- Debido a la flexibilidad del modelo de la isoterma de Freundlich y las bajas concentraciones de boro con las que se trabajó, los datos mostraron ser próximos al modelo, sin embargo, las constantes determinadas  $1/n = 0.781$  y  $k_F = 0.07$  que indican la intensidad y la capacidad de adsorción, respectivamente, nos sirven para comparar la adsorción de boro con otros adsorbentes.
- La linealización del modelo de la isoterma de Langmuir nos permite determinar  $b'$  (cantidad adsorbida por gramo de adsorbente en la monocapa), parámetro que nos permite calcular  $\theta$  (fracción cubierta de la monocapa) para cada  $C_i$  (concentración inicial).  $\theta$  aumenta al aumentar la  $C_i$  hasta llegar a un máximo de 0.568. Otro dato obtenido a partir de  $b'$  es  $\Sigma$  (área superficial específica del adsorbente) con una magnitud de  $1.69 \frac{m^2}{g}$ ,

con este valor podemos decir que las semillas de tamarindo presentan poca porosidad.

- El ajuste de los datos a un modelo cinético dio como resultado un comportamiento descrito por el modelo de pseudo segundo orden, el cual considera que la acumulación del adsorbato en el biosorbente se lleva a cabo mediante interacciones químicas.
- Con los datos del modelo cinético se calculó la velocidad inicial de adsorción  $h$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), el resultado obtenido fue de 0.0937 mg de boro adsorbidos por un gramo de semilla de tamarindo en un minuto.
- El empleo del modelo de difusión intrapartícula en los datos experimentales mostró dos regiones; la primera se debe a una adsorción en la superficie externa del biosorbente y la segunda se debe a la adsorción hacia dentro de los poros del adsorbente, con lo que se concluye que la difusión intrapartícula no es el paso determinante en la velocidad inicial de adsorción, sino que éste y otros procesos controlan la velocidad de adsorción cooperativamente.
- La disminución de la carga superficial negativa de la semilla de tamarindo en presencia de boro podría deberse a la interacción del ácido bórico en disolución con las cargas negativas presentes en la semilla de tamarindo, lo que da como resultado una mayor electroneutralidad del sistema.
- Los espectros de FTIR medio de la semilla de tamarindo antes y después de la remoción de boro muestran diferencias en la intensidad y desplazamiento de bandas debidas a la presencia de oxígenos, mientras que el espectro FTIR lejano muestra la aparición de bandas debidas a la vibración del boro con el oxígeno, lo que nos habla de la interacción del boro con los oxígenos presentes en la biomasa.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

---

- 1) A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoğlu, M.M. Kocakerim, M.T. Yilmaz, C. Paluluoğlu, (2008), “Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation”, *Journal Hazard. Mater*, 153 [1-2], 146–151.
- 2) Alexander P. Vasco, Mariluz V. Betancur, (2014), “Kinetic studies for the adsorptive of indigo carmine by abrasive pellets”, *Revista de Investigaciones Aplicadas*, 8 [2], 131-139.
- 3) Bertha M. Mercado Borrayo, (2013), “Remoción de Boro y Arsénico presentes en altas concentraciones en agua mediante escorias metalúrgicas”, *Tesis Doctoral, Instituto de Ingeniería. UNAM*.
- 4) B.M. Mercado-Borrayo, R. Schouwenaars, J.L. González-Chávez & R.M. Ramírez-Zamora, (2013), “Multi-analytical assessment of iron and steel slag characteristics to estimate the removal of metalloids from contaminated water”. *Journal of Environmental Science and Health*, 48 [8], 887-895.
- 5) Buckeridge MS. (2010), “Seed cell wall storage polysaccharides: models to understand cell wall biosynthesis and degradation”. *Plant Physiology*.154 [3], 1017–1023.
- 6) Castellan Gilbert, (1998), “Fisicoquímica”, Segunda edición, Editorial Pearson, 452-459.
- 7) Crini. G., (2005), “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment”. *Progress in Polymer Science*, 30 [1], 38-70.
- 8) C. Dominguez-Tagle, V.J. Romero-Ternero, A.M. Delgado-Tores, (2011), “Boron removal efficiency in small seawater reverse osmosis systems”, *Desalination*, 265 [1-3], 43–48.
- 9) Duncan J. Shaw, (1977), “Introducción a la química de superficies y coloides”, Segunda edición, Editorial Alhambra, 121-123.
- 10) Giampietro Diana, Claudio Beni, and Simona Marconi, (2010), “Comparison of Adsorption Isotherm Equations to Describe Boron Behavior in Soils Affected by Organic and Mineral Fertilization”, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41, 1112–1128.

- 11) J. A. Tossell, (2005), "Boric acid, carbonic acid, and N-containing oxyacids in aqueous solution: Ab initio studies of structure, pKa, NMR shifts, and isotopic fractionations" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 [24], 5647-5658.
- 12) J. M. Smith, (1986), "Ingeniería de la cinética química", Tercera edición, Compañía Editorial Continental, 369-375.
- 13) J. Wolska, M. Bryjak, (2013), "Methods for boron removal from aqueous solutions: A review", *Desalination*, 310, 18–24.
- 14) K.Y. Foo, B.H. Hameed, (2010), "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems" *Chemical Engineering Journal*, 156 [1], 2-10.
- 15) María D. M. Del La Fuente G. S., (2000), "Diseño y desarrollo de un sistema de tratamiento para la eliminación de boro en vertidos industriales", *Tesis de Licenciatura en Ciencias Químicas*, Universidad Autónoma de Madrid.
- 16) M.O. Simonnot, C. Castel, M. Nicolaie, C. Rosin, M.L. Sardin, H. Jauffret, (2000), "Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective" *Water Res.*, 34, 109–116.
- 17) M. Pagani, Damien Lemarchand, Arthur Spivack and Jérôme Gaillardet, (2005), "A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 6 [4], 953-961.
- 18) M. Turek, B. Bandura, P. Dydo, (2008), "The influence of concentrate alkalinity on electrodialytic boron transport", *Desalination*, 223 [1-3] 119–125.
- 19) M. T. Toral, (1973), "Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos", Primera edición, Editorial Urmo, 86-89.
- 20) N. Hilal, G.J. Kim, C. Somerfield, (2011), "Boron removal from saline water: A comprehensive review", *Desalination*, 273 [1], 23–35.
- 21) N. Kabay, S. Sarp, M. Yuksel, O. Arar, M. Bryjak, (2007), "Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins", *React. Funct. Polymers*, 67 [12], 1643–1650.
- 22) Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002. Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias.

- 23) N. Öztürk, D. Kavak, (2005), "Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: batch and column studies", *Journal Hazard. Mater*, 127 [1-3], 81–88.
- 24) Onur Can Türker, Jan Vymazal, Cengiz Türe, (2014), "Constructed wetlands for boron removal: A review", *Ecological Engineering*, 64, 350–359.
- 25) Patricia A., Robert E. Chapin, Catherine J. Price, and Jerrold J. Heindell, (1998), "General, reproductive, developmental and endocrine toxicity of boronated compounds", *Reproductive Toxicology*.12 [1], 1-18.
- 26) Peiming Wang, Jerzy J. Kosinski, Malgorzata M. Lencka, Andrzej Anderko, and Ronald D. Springer, (2013), "Thermodynamic modeling of boric acid and selected metal borate systems", *Pure Appl. Chem.*, 85 [11], 2117–2144.
- 27) Piotr Dydo, Izabela Nems, Marian Turek, (2012), "Boron removal and its concentration by reverse osmosis in the presence of polyol compounds", *Separation and Purification Technology*, 89, 171–180.
- 28) Raymon, E. Kirk and Donald F. Othmer, (1948), *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2, 584-621.
- 29) S. Martina, R.A. Freitas, E. Obayashia, M.-R. Sierakowskia, (2003), "Physico–chemical aspects of galacto xyloglucan from the seeds of *Hymenaea courbaril* and its tetraborate complex", *Carbohydrate Polymers*, 54 [3], 287–295.
- 30) W.W. Choi, K.Y. Chen, (1979), "Evaluation of boron removal by adsorption on solids", *Environ. Sci. Technology*, 13 [2], 189–196.
- 31) Ying Qin, (2013), "Determination of boron in water samples by the spectrophotometric curcumin method", *Advanced Materials Research* 807-809, 323-326.
- 32) Y.S. Ho, G. McKay, (1999), "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- 33) Yoshinobu Miyazaki, Takao Fujimori, Hiromichi Okita, Tatsuya Hirano and Kazuhisa Yoshimura, (2013), "Thermodynamics of complexation reactions of borate and phenylboronate with diol, triol and tetritol", *Journal The Royal Society of Chemistry 2013 Dalton Trans.*, 42 [29], 10473-10486.