

Adsorción de boro del agua mediante perlas de quitosano-níquel y perlas de alginato

Bruno Ravelo Polo

Proyecto Final de Carrera, Universidad Politécnica de Cataluña, Departamento de Ingeniería Química, Vilanova i la Geltrú.

Resumen

En el siguiente trabajo se propone la técnica de la adsorción mediante la utilización de polímeros naturales para eliminar el boro de residuos industriales, puesto que estos residuos presentan una gran problemática medio ambiental.

El biopolímero con el que se trabajó fue el quitosano, modificado químicamente mediante la incorporación de níquel, éste se usó para pruebas de adsorción de boro en soluciones acuosas de concentraciones de 5 y 50 ppm de boro. Dichas pruebas se basaron en dos fases de experimentación. La primera fase consistió en poner en contacto las soluciones de boro con perlas de quitosano-níquel en sistema batch. La segunda fase consistió en poner en contacto las soluciones de boro residuales obtenidas a partir del tratamiento realizado en la fase 1, con perlas de alginato de calcio ya fabricadas y disponibles en el laboratorio. Se ha de tener en cuenta que las soluciones procedentes de la fase 1 contienen cantidades insignificantes de boro residual y también una pequeña cantidad de níquel liberado de las perlas de quitosano-níquel. Todas las pruebas fueron realizadas por duplicado.

Culminadas ambas fases de experimentación se midió la concentración de boro por espectrofotometría de absorción molecular y la concentración de níquel por espectroscopia de absorción atómica. En ambos casos se obtuvieron resultados satisfactorios, en cuanto al boro se logró remover hasta valores por debajo del límite permisible para consumo humano que establece la normativa europea (1 ppm) y lo que recomienda la Organización Mundial de la Salud (0.5 ppm), y en algunos casos se logró remover totalmente dicho metaloide. En cuanto al níquel se logró remover hasta valores por encima del límite permisible para consumo humano, pero por debajo del límite permisible para los vertidos provenientes de la industria.

Finalmente, se le dio una posible utilidad o aplicación a este proyecto, relacionándolo con la reducción de boro del agua de mar, teniendo en cuenta la problemática que presenta el agua desalinizada respecto a su alta concentración de boro y su aplicación como agua de riego. También, en esta ocasión se obtuvieron resultados satisfactorios, logrando remover el boro a valores por debajo de 0.3 ppm, esta cifra se refiere a las cosechas más sensibles al boro (árboles frutales de cítricos), las cuales presentan daño foliar a concentraciones de boro en el agua de riego mayores a 3 ppm.

1. Introducción

El agua de nuestro planeta es en gran medida salada, tan sólo el 3 por ciento es agua dulce, de la cual únicamente el

1 por ciento, que se encuentra contenida en ríos, lagos y acuíferos, sirve para el consumo humano.

El agua es un recurso vital que con el pasar de los años se vuelve cada vez más escaso, ello condicionado por el desarrollo económico y tecnológico de las diversas sociedades humanas, esta situación conlleva consecuencias sociales, demográficas, económicas y políticas.

En nuestra sociedad, una sociedad desarrollada, el agua es un bien de fácil acceso y bajo precio, ello contribuye a que no hagamos un planteamiento o reflexión del carácter limitado de este recurso natural, y de esta forma hagamos un mal uso del mismo, ya sea consumiendo más de lo necesario o contaminándolo, de tal modo que imposibilitemos su reutilización o encarecemos su recuperación.

La posible escasez del agua adquiere mayor relevancia al considerar territorios, que están sujetos a un clima caracterizado por la irregularidad de las precipitaciones. Penuria que se ve acentuada por un uso, no solo masivo y despilfarrador, sino también irrespetuoso, de forma que se devuelven a los cauces tras su utilización aguas que, en muchos casos, carecen de las características mínimas para otros usos y, como problema añadido, suponen un atentado para la fauna y la flora.

La calidad del agua puede verse alterada por la contaminación de origen antropogénico, es decir, por los vertidos líquidos urbanos e industriales sin previa depuración, por los arrastres a cauces de fertilizantes y por los productos utilizados en la agricultura, estos son los principales causantes de la contaminación. Por ello, las distintas legislaciones aplicables en el territorio español han establecido, en función de los usos a que se vaya a destinar, valores límite para los parámetros de calidad que no deben rebasarse.

Para efectos del proyecto que se describirá a continuación, respecto a la concentración de boro presente en el agua de consumo humano, no todas las instalaciones cumplen la actual normativa (Límites permisibles de boro del RD 140/2003), en la cual se especifica la necesidad de suministrar agua con menos de 1 mg B/L de agua (1ppm).

Uno de los principales inconvenientes del empleo de aguas desaladas para abastecimiento o para regadío de plantas es la alta concentración en boro que éstas contienen. Esto ha supuesto un cambio en el planteamiento del proceso de desalación, buscando posibles alternativas que permitan la reducción de este elemento de la forma más adecuada. Es necesario, por lo tanto, un tratamiento adicional para las aguas desaladas.

Como una posible aplicación industrial de la adsorción de boro mediante perlas de quitosano-níquel, planteo su

empleo en el tratamiento de aguas desalinizadas, con la finalidad de reducir la concentración elevada de boro de estas y dejar esos valores dentro de los límites permisibles.

2. Boro

El Boro es un elemento químico que ocupa el primer lugar del grupo III-A de la tabla periódica, de símbolo B, número atómico 5, y masa 10.811 g.

Tiene tres elementos de valencia (trivalente) y se comporta como no metal. Se le clasifica como metaloide y es el único elemento de su grupo de carácter no metálico, con menos de cuatro electrones en la capa externa. Es semiconductor y tiene propiedades químicas más similares al carbono o al silicio que a otros elementos de su propio grupo.

El Boro no se encuentra de forma libre en la naturaleza, se encuentra principalmente en forma de boratos y abundantemente en el mineral bórax. Está ampliamente distribuido, tanto en el medio acuático como en el medio terrestre y la concentración en la que se le puede hallar es muy variada, desde los 4.5 mg/kg en el medio acuático hasta los 10 mg/kg en el medio terrestre.

Existen dos alótropos del Boro, el que se prepara en forma cristalina y el que se prepara en forma amorfa. La forma cristalina es sólida y muy dura (9.3 en la escala de Mohs), es de color negro o rojo y tiene brillo metálico. Por otro lado la forma amorfa es menos densa que la cristalina y es un polvo de color marrón. En los compuestos naturales, el boro se encuentra como una mezcla de dos isótopos estables, con pesos atómicos de 10 y 11.

3. Adsorción

Se define el término adsorción como un fenómeno superficial, el cual puede ser explicado como el incremento de concentración de un determinado componente a la superficie entre dos fases. Estas fases pueden ser de las siguientes combinaciones: líquido-líquido, líquido-sólido, gas-sólido, gas-líquido.

En la práctica, por adsorción se entiende la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gas mediante un sólido. La fase sólida que adsorbe se denomina adsorbente y cualquier sustancia que sea adsorbida se llama adsorbato. Bajo ciertas condiciones, hay una apreciable mejora en la concentración de un componente particular y este efecto generalmente depende de la extensión de la área interfacial. Por esta razón, la mayoría de adsorbentes industriales tienen grandes áreas superficiales específicas, generalmente por encima de los 100 m²/g, y a la vez con una gran cantidad de poros.

Generalmente todos los procesos de adsorción se complementan con una etapa de desorción ya que la regeneración del sólido suele ser preferible antes que su vertido. Los métodos típicos pueden conllevar lavado químico, purgas a elevadas temperaturas, cambios de presión en el caso de gases, etc.

La adsorción no se debe confundir con la absorción, que es retención por una sustancia de las moléculas de otra en estado líquido o gaseoso. Los dos son procesos de sorción. También en un proceso físico es la transferencia de la energía de las ondas electromagnéticas o sonoras a un medio, cuando lo atraviesan o inciden sobre él, la diferencia está en que esta última implica la acumulación de la

sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en su superficie.

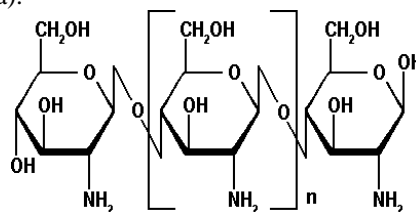
La viabilidad económica de la adsorción como método de tratamiento depende fundamentalmente de la capacidad y velocidad del proceso. Por capacidad se entiende la cantidad de soluto que puede ser eliminado por un peso dado de adsorbente. Este afecta de manera muy significativa al coste total de la unidad de adsorción, determinando la cantidad de adsorbente necesaria para una aplicación concreta, y por tanto, el volumen de los equipos a utilizar. El estado actual del conocimiento sobre la adsorción no permite predecir las capacidades ni las características cinéticas de un sistema, y es por tanto necesario obtener datos experimentales.

4. Factores de adsorción

Los factores que influyen en el proceso de adsorción son la temperatura, área superficial, naturaleza del adsorbente, pH y velocidad de adsorción.

5. Quitosano

El quitosano, también llamado chitosán (del griego χιτών "coraza"), es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de β-(1-4) D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada).



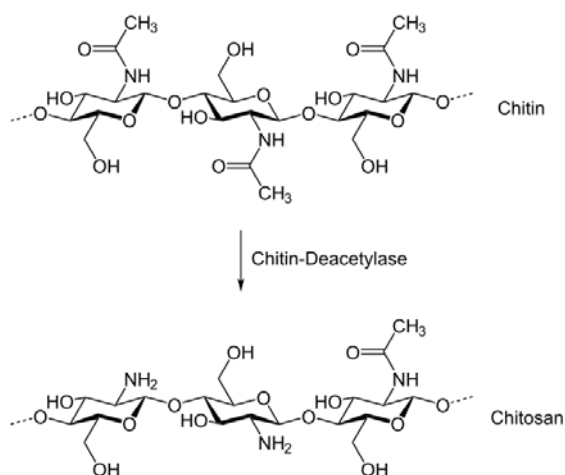
Esta sustancia, que tiene gran cantidad de aplicaciones comerciales y biomédicas, se descubrió en el año 1859 por Rouget, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos.

El quitosano es producido comercialmente mediante la desacetilación de la quitina, la cual forma parte de la estructura del exoesqueleto de los crustáceos (cangrejos, gambas, langostas, etc.) y del exoesqueleto de los insectos, así como también en las paredes celulares de muchos hongos, levaduras y algas.

El quitosano se produce comercialmente mediante la desacetilación de la quitina, que es un elemento estructural en el exoesqueleto de los crustáceos (cangrejos, gambas, langostas, etc.). El grado de desacetilación (DA) puede ser determinado por espectroscopia NMR, o por espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF): en el quitosano está en el rango de 60-100%.

El grupo amino en el quitosano tiene un valor pKa que ronda los 6,5, razón por la cual este posee una ligera carga positiva y es soluble en medios ácidos o en soluciones neutras con dependencia de la carga del pH y del valor DA. En otras palabras, es un bioadhesivo y puede ligarse negativamente a las superficies cargadas negativamente tales como las membranas mucosas. Debido a esta propiedad física, permite el transporte de principios activos polares a través de las superficies epiteliales, siendo además biocompatible y biodegradable. Las cualidades de

purificación del quitosano están disponibles en aplicaciones biomédicas.



En este trabajo, el quitosano ha sido modificado mediante el tratamiento con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

6. Alginato

El alginato fue extraído de las algas pardas por tratamiento en medio alcalino y por primera vez fue estudiado, a finales del siglo XIX, por el químico E.C. Stanford, que lo llamó “algin”.

Las algas pardas de la familia de las “feofíceas” constituyen la materia prima principal en la producción de alginato. El mismo, es un componente de la pared celular de tales organismos y se encuentra formando un complejo insoluble de ácido alginico y sus sales cálcica, magnésica y de metales alcalinos en varias proporciones.

Pertencen a la familia de copolímeros binarios no ramificados, los alginatos están constituidos de β -D-ácido manurónico (M) y residuos de α -L-ácido gularónico.

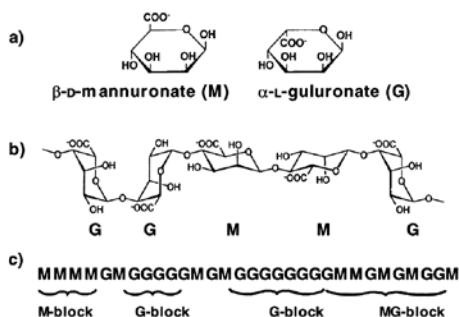


Fig. 1 Structural characteristics of alginates: (a) alginate monomers, (b) chain conformation, (c) block distribution.

7. Experimental

La parte experimental del proyecto empieza con la determinación de las variables que se desean analizar, las cuales fueron elegidas teniendo como base los factores que influyen en los procesos de adsorción mencionados en el punto 4. Se eligen dos valores por cada variable.

El siguiente paso consiste en poner en contacto las soluciones de boro con las perlas de quitosano-níquel y dejarlas en agitación durante un día a 100 rpm. Pasado este

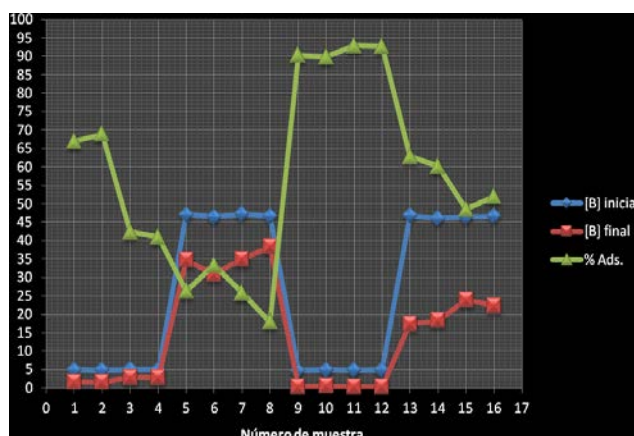
tiempo de agitación se procede al análisis de la concentración, tanto inicial como final, de boro en el espectrofotómetro. El contenido de las botellas es filtrado e introducido en una nueva botella, a la cual se le añadirán perlas de alginato ya fabricadas, las cuales ayudarán a eliminar casi completamente el níquel y además reducirán aún más la concentración de boro, que es lo que más nos interesa.

Por último se procedió al análisis de la concentración, tanto inicial como final, de níquel en el equipo de adsorción atómica.

8. Resultados

- **Primera fase: adsorción del boro con perlas de quitosano-níquel**

N muestra	[B] inicial	[B] final	% Ads.
M1	4,916	1,6285	66,8735
M2	4,853	1,513	68,8234
M3	4,998	2,8805	42,3669
M4	4,9085	2,8975	40,9697
M5	47,072	34,716	26,2492
M6	46,4275	30,954	33,3283
M7	47,2055	35,0415	25,7682
M8	46,7085	38,3385	17,9197
M9	4,7205	0,4555	90,3506
M10	4,9035	0,4975	89,8542
M11	4,832	0,3405	92,9532
M12	4,89	0,356	92,7198
M13	46,798	17,38	62,8617
M14	46,1	18,3685	60,1551
M15	46,4405	23,906	48,5234
M16	46,5155	22,3405	51,9719



- Segunda fase:

- a) Adsorción del boro remanente con perlas de alginato.

N muestra	[B] inicial	[B] final
M1	0,2323	0,1331
M2	0,2998	0,1671
M3	0,2825	0,1494
M4	0,2920	0,1997
M5	4,6206	4,3258
M6	5,3513	5,1733
M9	0,0109	0,0000
M10	0,0475	0,0000
M11	0,0353	0,0000
M12	0,0516	0,0000
M13	1,4397	1,3365
M14	2,5345	2,0903

- b) Adsorción del níquel liberado de las perlas durante el proceso de adsorción del boro en la primera fase.

N muestra	[Ni] inicial	[Ni] final
M1	5,0103	0,3243
M2	0,1814	0,1332
M3	4,4927	0,2977
M4	0,1787	0,1244
M5	12,5474	0,5632
M6	0,1371	0,2796
M9	3,5955	0,2395
M10	0,7454	0,1246
M11	5,0411	0,2635
M12	0,6621	0,1362
M13	10,7959	0,5169
M14	0,293	0,286

9. Aplicación o caso real

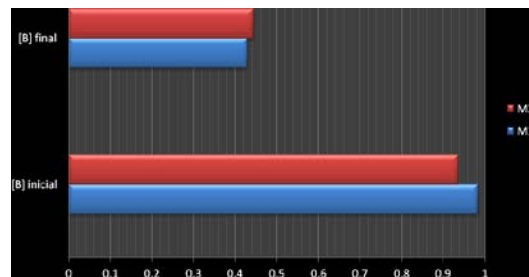
Una posible aplicación que se le podría dar al tema tratado en este proyecto sería la reducción de la concentración de boro del agua de mar. El agua de mar contiene un alto porcentaje de boro y por tanto surge la necesidad de reducir este valor, para hacer posible que esta agua pueda ser utilizada en

la agricultura, ya que un agua con una concentración elevada de boro es dañina para las plantas.

En el caso del agua de mar, la concentración típica de boro ronda los 4,5 mg/l, pero dependiendo de la situación geográfica y las condiciones ambientales, dicha concentración puede alcanzar hasta los 7 mg/l (caso, por ejemplo, del golfo arábigo).

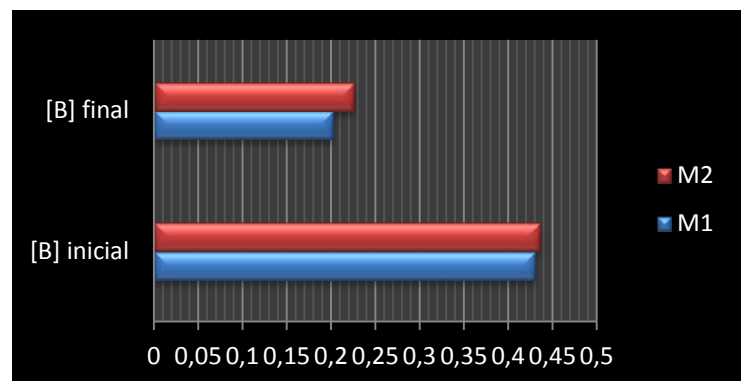
Agitación del agua de mar con perlas de quitosano-níquel:

N muestra	[B] inicial	[B] final
M1	0,9838	0,4305
M2	0,9358	0,4437



Agitación del agua de mar con perlas de alginato:

N muestra	[B] inicial	[B] final
M1	0,4301	0,2015
M2	0,4358	0,2254



Culminadas ambas fases de experimentación se midió la concentración de boro por espectrofotometría de absorción molecular y la concentración de níquel por espectroscopia de absorción atómica. En ambos casos se obtuvieron resultados satisfactorios, en cuanto al boro se logró remover hasta valores por debajo del límite permisible para consumo humano que establece la normativa europea (1 ppm) y lo

que recomienda la Organización Mundial de la Salud (0.5 ppm), y en algunos casos se logró remover totalmente dicho metaloide. En cuanto al níquel se logró remover hasta valores por encima del límite permisible para consumo humano, pero por debajo del límite permisible para los vertidos provenientes de la industria.

Finalmente, se le dio una posible utilidad o aplicación a este proyecto, relacionándolo con la reducción de boro del agua de mar, teniendo en cuenta la problemática que presenta el agua desalinizada respecto a su alta concentración de boro y su aplicación como agua de riego. También, en esta ocasión se obtuvieron resultados satisfactorios, logrando remover el boro a valores por debajo de 0.3 ppm, esta cifra se refiere a las cosechas más sensibles al boro (árboles frutales de cítricos), las cuales presentan daño foliar a concentraciones de boro en el agua de riego mayores a 3 ppm.

7. Conclusiones

- Se ha realizado un análisis factorial de las diferentes variables del proceso con la finalidad de obtener las condiciones óptimas. Dichas variables han estado: la temperatura, el pH, la masa de adsorbente y la concentración inicial de boro.
- Las condiciones óptimas determinadas dentro del rango de las variables estudiadas son: temperatura de 40°C; pH 5; masa de adsorbente 1.5 g y una concentración inicial de 5 mg/L.
- Las perlas de quitosano-níquel funcionan como buenos adsorbentes, llegando a adsorber o remover con una masa de 1.5 g, hasta más del 90% del boro presente inicialmente en las muestras.
- El paso sucesivo de las muestras, primero por las perlas de quitosano-níquel y luego por las perlas de alginato, logra en algunos casos como los de las muestras número 9, 10, 11 y 12, remover hasta el 100% del boro presente inicialmente, quedando presente en la disolución pequeñas cantidades de níquel.
- La normativa europea vigente relativa a los límites permisibles de boro, fija su valor en 1 ppm de concentración, dicho límite no es superado en la mayoría de las muestras finales analizadas, luego de pasar por las dos fases de adsorción.
- La normativa europea vigente relativa a los límites permisibles de níquel es la siguiente: para consumo humano (0.02 ppm) y para vertidos industriales (5 ppm). Por tanto, con los resultados obtenidos estaríamos por encima de los valores permisibles para consumo humano, pero estaríamos muy por debajo de los valores permisibles para vertidos industriales.
- En el tratamiento de las muestras de agua de mar se obtuvieron resultados satisfactorios, logrando remover el boro a valores por debajo de 0.3 ppm,

lo cual la hace permisible para el consumo humano.

Referencias

- [1] Chitosan Nanoparticles : A Promising System for Drug Delivery Waree Tiyafoonchai, Department of Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand Corresponding author.
- [2] De la Fuente García-Soto, M^a Mar. Diseño y desarrollo de un sistema de tratamiento para la eliminación de boro en vertidos industriales. Tesis doctoral, UAM, Departamento de ingeniería química industrial y del medio ambiente, 2000.
- [3] Dixon, R.L., Lee, I.P. et Sherins, R.J. Methods to assess reproductive effects of environmental chemicals: Studies of cadmium and boron administered orally. *Environ. Health Perspect.*, 13: 59 (1976).
- [4] Díaz de Apodaca [et al.]. Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu⁺², Pb⁺², Cr⁺³ y Co⁺². *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2007, vol. 8, núm. 1, p. 20-37.
- [5] Costa Novella, E. *Ingeniería química. 4ª Edición.* Madrid: Editorial Alambra, 1983. ISBN 84-205-0989-2.
- [6] Siegel, E. et Wason, S. Boric acid toxicity. *Pediatr. Clin. North Am.*, 33: 363 (1986).
- [7] M. Ruiz, A.M. Sastre, M.C. Zikan, E.Guibal, Palladium sorption on glutaraldehyde crosslinked chitosan in dynamic systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(2001)153-165.
- [8] A.S. Pushnov. Calculation of average bed porosity. *Chemical and Petroleum Engineering*. Vol. 42, 14-17.
- [9] Thies, Curt. A Survey of Microencapsulation Processes. In: *Microencapsulation*. NY: S. Benita, 1996, p. 1-20.