

Aprovechamiento de colas del proceso de producción de ácido bórico para la obtención de micronutriente de boro.

Silvana Valdez^{1,2,3}, Claudia Tapia¹, Leung Kwok², Horacio Flores^{1,2,3}

(1) INBEMI - Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.
svaldez@unsa.edu.

(2) Consejo de investigación de la Universidad Nacional de Salta.

(3) INIQUI-Conicet.

RESUMEN: En este trabajo se presentan resultados de la caracterización física (resistencia a la compresión, a la abrasión y al impacto) y química (solubilidad del boro a 25°C y 95°C, índices de actividad) de pelets obtenidos a partir de colas del proceso de fabricación de ácido bórico (barros ácidos y aguas madres, ricas en boro). Se determinó la concentración y la velocidad de disolución de boro en el agua de lavado de pelets calcinados a 800°C, con miras a su aprovechamiento como micronutriente para las plantas.

1 INTRODUCCIÓN

La región de la Puna sudamericana posee importantes yacimientos de minerales de boro. Estos minerales se explotan y refinan para la obtención de bórax y ácido bórico, de múltiples y variadas aplicaciones, como pueden ser su empleo en la industria farmacéutica y cosmética, en vidrios y esmaltes, detergentes y blanqueadores, refractarios, fertilizantes, etc. (Flores, 2004).

En la región, el ácido bórico se obtiene por lixiviación de ulexita con ácido sulfúrico. Este proceso origina purgas líquidas saturadas en ácido bórico y barros sólidos con un contenido residual de boro de aproximadamente 1%, expresado como B₂O₃ (Flores, 2004).

El boro es uno de los 16 nutrientes básicos, esencial para el crecimiento de las plantas. De hecho se ha sugerido que el boro está involucrado en el crecimiento vegetativo, la diferenciación de tejidos, la síntesis de la pared celular y lignificación, el metabolismo fenólico y la función e integridad de la membrana, entre otros. (Camacho, 2004).

La deficiencia de boro es determinante para el desarrollo de semillas y frutos afectando así directamente el rendimiento de los cultivos. Entre los cultivos más susceptibles a deficiencias están: algodón, maíz girasol, alfalfa, soja, café, algodón, cítricos, manzana. (Flores, 2011).

Sin embargo, el boro es benéfico en un rango de concentraciones muy estrecho. En concentraciones superiores a las requeridas el boro puede provocar daño permanente, al extremo de que puede emplearse como herbicida no selectivo. La toxicidad de boro es un serio problema en muchas partes del mundo, pero principalmente en regiones áridas (Lehto, et al., 2010).

En la Tabla 1 se muestran las concentraciones de boro en suelo óptimas para el crecimiento de algunos cultivos de la región NOA, como así también los límites de toxicidad (la menor concentración de boro que provoca daño), (Garret, 1998). La diferencia de concentraciones dadas por los distintos autores puede deberse a condiciones locales, a las distintas características edafológicas del suelo o a la disponibilidad de otros nutrientes que puedan inducir una deficiencia de boro, como es el caso de concentraciones bajas de fósforo o concentraciones altas de nitrato.

Tabla 1. Boro requerido y concentración perjudicial para diversos cultivos.

Cultivo	Concentración de B en suelos para un mejor crecimiento, ppm	Menor concentración que provoca daño, ppm
Cítricos, limón	Trazas, < 0,5 (a) 0,5-0,75 (b)	1 0,3-0,5 (c)
Uva	1, 0,5-0,75 (a)	5 0,5-0,8 (c)
Durazno	1, 0,5-0,75	5 0,3-0,5 (c)
Maíz	1 2-4 (a)	5, 2-4 (c)
Soja	0,5 (b)	--
Tabaco	15	10

	2-4 (a)	2-4 (c)
Sorgo	6-10 (a)	4-6 (c)
Caña de azúcar	5, 4-6 (a)	15 4-6 (c)

(a) Maas, 1986, (b) Segars, 1987, (c) Raymond and Butterwick, 1992, en Garret, 1998.

Por lo general, tan sólo el 5% del contenido total de boro del suelo está disponible para la adsorción por las plantas. Eso se debe al bajo contenido de boro soluble presente en los suelos y también a que gran parte del boro se filtra en las capas inferiores del suelo antes de ser adsorbido por las raíces de las plantas (Bohn, 1983). La deficiencia de boro es común en grandes áreas de Sur y Sureste de Asia, Este de Australia y Nueva Zelanda, África, Norte y Sur de América y Noreste de Europa, (Lehto, et al., 2010).

Gómez et al. estudiaron las características de pelets de boratos concentrados, fabricados a partir de colemanita calcinada, ulexita calcinada, mezcla natural de tincal y ulexita, y una mezcla de colemanita calcinada y ulexita calcinada. Concluyeron que los pelets de colemanita calcinada y los de la mezcla natural de tincal-ulexita calcinados a 700°C son los que presentan mejores propiedades para emplearse como micronutrientes de boro de liberación lenta. Los menores valores de concentración de boro en la fase líquida fueron de 0,030 g de boro/litro, para pelets de colemanita natural, para un tamaño medio de 7,14 mm.

La exigencia por los cultivos de una baja concentración y velocidad de disolución del boro, permitiría aprovechar colas de proceso de la industria boratera como una materia prima para la fabricación de micronutrientes.

En este trabajo se presenta la caracterización física y química de pelets crudos y calcinados a 800°C, obtenidos a partir de barros y purgas del proceso de fabricación de ácido bórico. El objetivo es determinar la factibilidad técnica de obtener pelets para micronutriente de boro de liberación lenta, empleando efluentes de la industria boratera.

2 EXPERIMENTAL

2.1 *Materia prima. Fabricación de pelets.*

Se elaboraron pelets empleando barros y agua madre procedentes del proceso de fabricación de ácido bórico. El barro húmedo fue secado en dos pasos, al sol para disminuir su humedad y luego en estufa a 37°C para lograr un secado total, sin descomponer los boratos presentes.

Los barros contienen ulexita sin reaccionar y se encuentran impregnados en una solución diluida de agua madre. Esta última es una solución saturada en ácido bórico con cantidades variables de sulfato de sodio proveniente del solvente (ácido sulfúrico) empleado para la producción de ácido bórico. Además puede contener cloruro de sodio proveniente del mineral. Por lo tanto los barros y el agua madre son una fuente de boro soluble aprovechable. En la Tabla 2 se presenta la composición química del barro y agua madre (de origen industrial) empleados en la peletización.

Tabla 2. Composición química del barro y agua madre.

	Barro seco	Agua Madre
Humedad, %	1,73	-
B ₂ O ₃ , %	2,25	2,55
Cl ⁻ , %	2,16	8,59
Ca ⁺² , %	6,42	0,00525
Mg ⁺² , %	1,46	0,1
SO ₄ ⁻² , %	-	8,865
Na ⁺ , %	2,23	7,82
Insolubles, %	57,35	-
pH	-	1,37

Para conformar los pelets se empleó un disco peletizador de 78 cm de diámetro con inclinación y velocidad de giro variables. El boleó fue realizado con el material finamente molido, en dos pasos, en molino de martillos (set de 5 y 3 mm), seguido de una clasificación mecánica para separar el material de tamaño inferior a 100 M (0,15 mm). Se empleó como ligante agua o una solución de agua madre en forma de lluvia, agregados en una relación de 0,16 kg agua/kg barro y de 0,14 kg agua madre/kg barro. La humedad residual fue de 7% para los pelets con agua y de 11% para los pelets con agua madre. La función del ligante es generar fuerzas de cohesión a fin de otorgar cierta resistencia mecánica a los pelets secos.

Los pelets sin calcinar se clasificaron por tamaños. En la Tabla 3 se presenta la distribución de tamaños obtenidas después de la peletización. Se reservó la fracción 3-6 M (6,68 mm-3,33mm) para los ensayos experimentales, por ser el tamaño aconsejable para la distribución mecanizada de los pelets en campo.

Tabla 3: Distribución de tamaños de pelets crudos

Pelets	% Retenido	
	c/agua	c/agua madre
> 3M (>6,68 mm)	1,28	0,17
3 - 6M	27,51	90,89
< 6M (<3,33 mm)	71,21	8,94

2.2 Métodos de caracterización

2.2.1 Caracterización Física

El manejo, transporte, almacenamiento y distribución en el suelo de los pelets requieren que los mismos tengan una resistencia mecánica adecuada. Para aumentar esta resistencia, los pelets crudos se consolidan por cocción en hornos hasta una temperatura a la cual comienzan a ocurrir reacciones de fusión parcial que sinterizan las partículas de los pelets.

La temperatura de cocción se fijó en 800°C dado que los barros contienen ulexita sin reaccionar y ácido bórico en la humedad de impregnación. A los 450°C comienza la fusión del B₂O₃ proveniente de la descomposición térmica del ácido bórico, (Flores, 2004) y a los 700°C se inicia el proceso de vitrificación en la ulexita (Flores y Valdez, 2006).

La morfología de partícula se evaluó por microscopía electrónica de barrido, en un equipo JEOL 6480LV, imágenes obtenidas en alto vacío y con electrones secundarios.

Se midió la resistencia al impacto, a la compresión, a la abrasión y la absorción de humedad de los pelets crudos y calcinados, formados con agua y con agua madre. La resistencia mecánica de los mismos está directamente relacionada a las fuerzas que mantienen unidas las partículas constitutivas.

-Resistencia al impacto: se midió soltando los pelets en caída libre desde una altura de 4,6 metros, contabilizando el número de pelets que no sufrieron fracturas.

-Resistencia a la compresión: en este ensayo se mide la resistencia a la deformación o fractura bajo presión. Para determinarla se tomó una muestra de 30 pelets de 3-6M y se les aplicó a cada uno, una fuerza creciente, anotando para cada partícula individual la fuerza necesaria para lograr su ruptura. Se tomó como resistencia a la compresión al promedio aritmético de los 30 valores leídos.

-Resistencia a la abrasión: se mide la resistencia a la formación de polvo. Se pesó una muestra representativa del material, de tamaño 3-6 M. Se colocó la muestra en un tambor rotatorio de 18 cm de diámetro y se lo hizo girar 5 minutos a una velocidad de 30 rpm. Se descargó y se determinó, por medio de tamizado, el porcentaje pasante por 6 mallas.

-Absorción de humedad: este ensayo consistió en exponer los pelets a una humedad conocida y constante. Para ello se dispuso en un desecador a temperatura ambiente, un recipiente con 600 ml de agua. Sobre él se colocó una rejilla como soporte para los pelets, midiéndose el peso de los mismos en función del tiempo y determinando la humedad correspondiente.

2.2.2 Caracterización Química

-Solubilidad: se determinó sumergiendo 20 g de pelets finamente molidos en 100 ml de agua destilada, bajo agitación suave durante 30 minutos manteniendo la temperatura controlada en 25 y en 95°C. Se filtró y se analizó el B₂O₃ contenido en cada solución. El % de B₂O₃ se determinó por volumetría, luego de disolver el mineral con HCl. El método de análisis se basa en la reacción del ácido bórico con manitol. El

ácido manitobórico producido se titula con NaOH usando fenolftaleína como agente indicador (Flores, 2004). Estas determinaciones permitieron calcular el Índice de Actividad, con la ecuación (1).

$$IA = \frac{(Ni_{af} - Ni_{ac})}{Ni_{af}} \times 100 \quad (1)$$

Ni_{af} = % nutriente insoluble en agua fría (25°C).

Ni_{ac} = % nutriente insoluble en agua caliente (95°C).

El Índice de Actividad es un modelo de aporte de nutrientes al suelo y sirve para caracterizar los micronutrientes, comparar su accionar con el de otros y cuantificar la influencia de factores externos sobre su comportamiento.

-Lixiviación con agua: Se realizaron ensayos de lavado de los pelets simulando ciclos de lixiviación por efecto de la lluvia sobre los pelets esparcidos en el suelo, seguido de un secado (por el sol) a temperatura ambiente. Para ello se sumergieron 100 g de pelets calcinados en 60 ml de agua destilada, durante 10 minutos sin agitación. Luego de cada ciclo se filtró la solución obtenida y se determinó su contenido de boro con la técnica descrita anteriormente. Los pelets se secaron en estufa a 41°C durante 24 horas para emplearlos en el próximo ciclo de lixiviación. Este ensayo es útil para determinar la vida útil de los pelets.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterización Física

En las Figuras 1 y 2, se muestran las microfotografías de los pelets conformados con barros y agua madre calcinados, antes y después del lavado. Las mismas se obtuvieron mediante microscopía de barrido electrónico (SEM). No se aprecian diferencias en los pelets antes y después del lavado con agua.

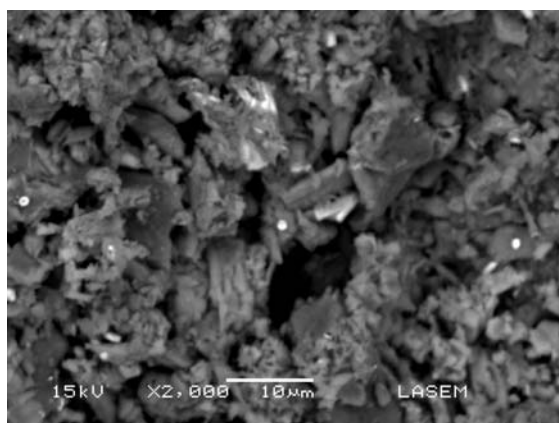


Figura 1. Pelet con agua madre sin lavado

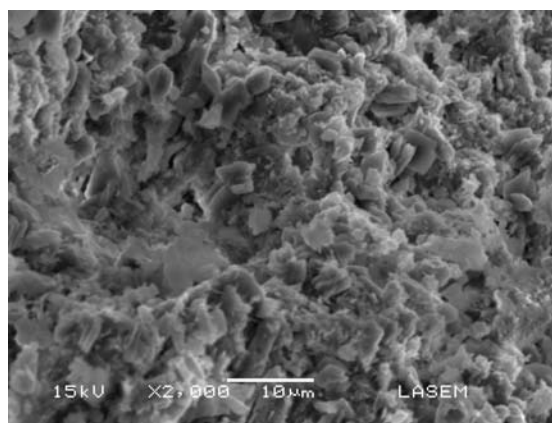


Figura 2. Pelet con agua madre lavado

En la Tabla 4 se incluyen los resultados de los ensayos de resistencias a la abrasión, a la compresión y al impacto.

Tabla 4: Caracterización de pelets crudos y calcinados a 800°C.

	Pelets con Agua (PA)		Pelets con Agua Madre (PAM)	
	Crudos	Calcinados	Crudos	Calcinados
Resistencia a la abrasión, % < 6 M	8,54	24,49	1,00	2,02
Resistencia a la compresión, Kgf	4,85	9,25	8,25	20,75
Resistencia al impacto, % (h=4,65m)	100	100	100	100

El aumento de B_2O_3 se debe a la pérdida de agua de hidratación del ácido bórico y de la ulexita. Se observa que la consolidación a 800°C aumenta la resistencia a la abrasión y a la compresión tanto de los pelets conformados con agua como de los conformados con agua madre. En tanto que la resistencia al impacto no tuvo variación.

- Absorción de humedad: En la Fig. 3 se muestra la absorción de humedad de los distintos tipos de pelets. Se observa que los pelets crudos absorben mayor humedad que los pelets calcinados tanto con agua como

con agua madre. Dentro de los calcinados, los pelets con agua madre absorben humedad más rápidamente, estabilizándose en un 15% aproximadamente. Este valor es alcanzado luego de 150 horas en un ambiente que contiene una humedad del 100%. Los demás pelets no alcanzaron la saturación durante ese tiempo. Los pelets crudos van perdiendo su resistencia al tacto, los calcinados no se deforman. Se deben repetir los análisis de resistencia para los pelets calcinados y húmedos.

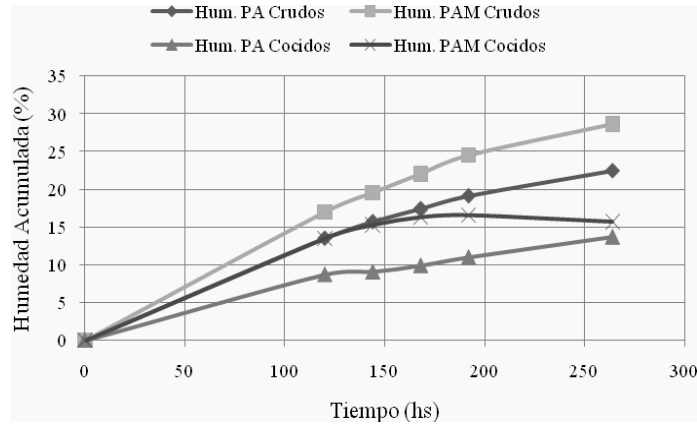


Figura 3. Absorción de Humedad de pelets a lo largo del tiempo.

3.2 Caracterización Química

En la Tabla 5 se presenta el contenido porcentual de B_2O_3 en pelets conformados con agua y con agua madre, crudos y calcinados. Además se incluyen los valores de la solubilidad obtenida a $25^\circ C$ y $95^\circ C$ como así también los de Índices de Actividad (IA).

Tabla 5: Composición porcentual de B_2O_3 y solubilidad de pelets a distintas temperaturas, g B/100 ml solución.

	Pelets con Agua		Pelets con Agua Madre	
	Crudos	Calcinados	Crudos	Calcinados
Composición, % B_2O_3	1,17	1,61	1,75	2,13
Solubilidad a $25^\circ C$	0,11	0,12	0,12	0,15
Solubilidad a $95^\circ C$	0,28	0,01	0,29	0,01
IA(%)	61,62	28,49	63,91	31,58

Se observa en Tabla 5 que, tanto los pelets conformados con agua como aquellos con agua madre, presentan valores de solubilidad similares. El aumento en la temperatura del agua de disolución provoca un aumento en la solubilidad de los pelets crudos y una notable disminución en la solubilidad de los pelets calcinados. Este hecho se justifica por la vitrificación (reacciones entre óxidos ácidos y óxidos básicos) que ocurre con la calcinación.

En la Fig. 4 se muestra la concentración de boro en el líquido luego de cada etapa de lavado de los pelets calcinados. Se observa que la concentración es mayor para los pelets obtenidos con agua que aquellos en los que se empleó agua madre como agente ligante.

En el caso de los pelets conformados con agua, la concentración de B_2O_3 en el líquido de lavado disminuye desde 13 ppm hasta 7 ppm mientras que en los pelets conformados con agua madre varía entre 9 y 5 ppm. Esto puede deberse a una mayor vitrificación por el ácido bórico que impregna el pelet. En la Fig. 5 se representan los resultados como fracción de boro disuelta y acumulada en función del agua de lavado empleado para los pelets calcinados, conformados con agua y con agua madre. Una extrapolación de estas curvas permitiría estimar la vida útil del pelet, considerando que al alcanzar la fracción de boro disuelto un valor unitario, se agotó el boro presente en el pelet.

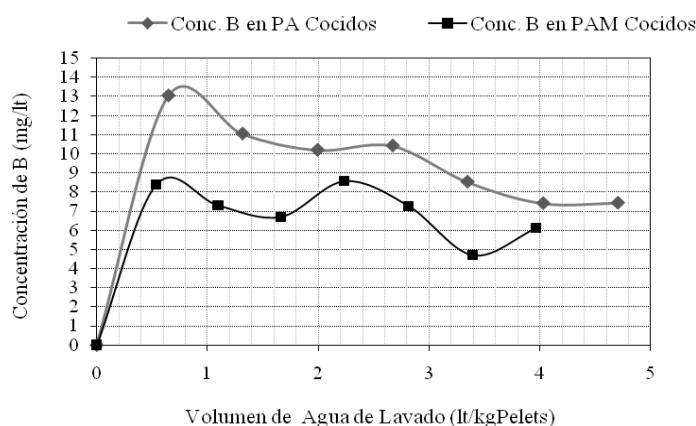


Figura 4. Concentración de boro en el líquido de lavado de pelets

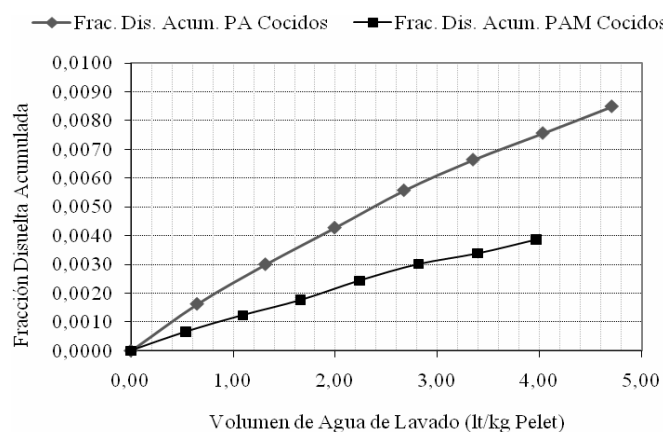


Figura 5. Boro extraído (acumulativo) en función de la cantidad de agua de lavado por kg de pelet.

4 CONCLUSIONES

Se pueden obtener pelets con buenas propiedades físicas y químicas si se emplean barros y agua madre procedentes del proceso de fabricación de ácido bórico, o barros y agua natural. Los pelets fabricados con agua madre como agente ligante, presentan mayor resistencia a la abrasión y a la compresión que los elaborados con agua.

La calcinación (consolidación) de los pelets a 800°C aumenta de manera significativa la resistencia a la compresión. Las propiedades mecánicas resultan adecuadas para el transporte, almacenamiento y manipulación del producto.

Por otro lado, simulando ciclos de lluvia, se alcanza una liberación de boro controlada, con un valor máximo de 8 ppm posterior a la dosis de ataque (lavado inicial). Este valor permite prever en campo concentraciones admisibles para los cultivos.

Por lo expuesto, los pelets fabricados con barros y agua madre se pueden emplear como fuente de boro (como micronutriente) para los cultivos y constituyen una interesante alternativa de disposición y valorización de efluentes.

5 REFERENCIAS

- Camacho-Cristóbal, J.; Maldonado, J. y González-Fontes, A.; Boron deficiency increases putrescine levels in tobacco plants, *Journal of Plant Physiology*, 162, pp 921-928, 2004.
- Flores, H. R., *El Beneficio de los Boratos*, Ed. Crisol, Salta, Argentina, 2004.
- Flores, H. R., Gómez Opazo, C. y L.H. Kwok; Obtención de micronutrientes de boro de liberación lenta, *Revista Metalurgia*, Madrid, 25, pp 36-41, 2004.

- Flores, H.R., Mattenella, L.E. y L.H. Kwok, Slow release boron micronutrients from pelletized borates of the northwest of Argentina, *Minerals Engineering*, 2006.
- Flores, Horacio R. y Silvana K. Valdez, Determinaciones termogravimétricas y de calor específico de un concentrado comercial de ulexita entre temperatura ambiente y 1000°, *Revista de Metalurgia*, Vol. 42 Núm. 6, pp. 404-408, Ed. CENIM, Madrid, 2006.
- Flores, H. R., *Micronutrientes de Boro*, en prensa. Salta, Argentina, 2011.
- Garret, D. E., *Borates*, Academic Press, USA, 1998.
- Lehto, T., Ruuhola, T. y B. Dell, Boron in forest trees and forest ecosystems, *Forest Ecology and Management*, 260, pp 2053-2069, 2010.