

OBTENCIÓN DE MICRONUTRIENTES DE BORO DE LIBERACIÓN LENTA

Ing. Qca. Cecilia Gómez Opazo
Ing. Qco Horacio R. Flores**
Ing. Qca Leung H. Kwok***

- * Becaria del Proyecto trianual 2001/03 de la ANPCyT, PICT'99 N° 07-07464 "Purificación de boratos del NOA", dirigido por el Ing. H. R. Flores.
- ** Investigador independiente CONICET. Director INBEMI.
- *** Auxiliar de investigación UNSa (INBEMI)

Instituto de Beneficio de Minerales. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Salta
Avenida Bolivia 5150. Tel/Fax: 0387-4255412/451. e-mail: inbemi@unsa.edu.ar

RESUMEN

El presente estudio fue realizado con el objeto de investigar la obtención de micronutrientes en base de boro que posean la propiedad de disolverse en agua muy lentamente. Los métodos de aglomeración, por peletización o sinterización son efectivos para lograr ese objetivo, ya que permiten la obtención de partículas cuya velocidad de disolución puede ser regulada en base a su tamaño y composición química (variable con la preparación de la carga a aglomerar). En este trabajo se presentan resultados de la velocidad de disolución de boro en agua, para pelets fabricados con concentrado de boratos. Además del tiempo se determinó la influencia de la composición química, del tamaño y de la temperatura de cocción de los pelets. Los resultados experimentales y las condiciones de operación son presentados mediante tablas y gráficos. De ellos se concluye que los pelets de colemanita calcinada y los de la mezcla natural de tincal-ulexita cocidos a 700 °C son los que presentan mejores propiedades para emplearse como micronutrientes de boro de liberación lenta. En particular, se logran concentraciones de boro en el líquido desde 30 ppm, que cumple con las rígidas especificaciones técnicas de los fertilizantes de uso agrícola.

INTRODUCCIÓN

El boro se encuentra en la naturaleza en más de 200 especies minerales; los más conocidos son el tincal, la colemanita y la ulexita, [1]. El boro se emplea en la fabricación de vidrios al borosilicato, cerámicas, fibras de vidrio para aislamiento térmico y para plásticos reforzados, retardantes para el fuego, jabones y detergentes, metalurgia, refractarios, abrasivos, cosméticos, medicina, preservación de la madera, aplicaciones nucleares, en óptica y en muchas otras aplicaciones, [2].

Además de los usos industriales arriba expuestos, el boro es uno de los siete micronutrientes esenciales para las plantas. Su principal característica es el estrecho rango de concentración en el cual su presencia es beneficiosa. Fuera de él, tanto su defecto como su exceso resultan perjudiciales. Por ello es de gran importancia una exacta dosificación en su aplicación, [3], [4].

El boro se encuentra en el suelo en una proporción de entre 2 a 200 partes por millón [5]; el rango más frecuente de

ocurrencia es de 7 a 80 ppm. Por lo general menos del 5% del contenido total de boro en el suelo está disponible para la adsorción por las plantas, [6]. Esto se debe a que el contenido de boro soluble es muy bajo, 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. Aquellos suelos con baja disponibilidad de boro, natural o disminuida por el cultivo intensivo, requerirán aportes de este micronutriente en cantidad y concentración dependientes del tipo de cultivo. Este aporte puede estar comprendido entre 0.5 y 15 Kg de boro por hectárea, aproximadamente, [7].

El boro puede ser absorbido por las plantas bajo la forma de ácido bórico no dissociado. En estudios sobre la absorción de boro por el tejido foliar seccionado de la caña de azúcar se encontró una absorción inicial rápida de aproximadamente 20 minutos motivada por la difusión en el espacio libre, seguida de una absorción lineal metabólica lenta de 4 horas, en el espacio interno. Independientemente de la existencia o no de este elevado consumo inicial, es evidente que el aporte de boro, debe, simultáneamente, corregir la deficiencia

inicial existente en el suelo y suministrar lo requerido por las plantas en etapa de crecimiento.

Los principales factores que influyen sobre la absorción de boro por las plantas son: las características del suelo (reservas de boro, pH, textura, impurezas presentes, estado hídrico), tipo de lluvias (ácidas o no), temperatura y humedad ambiental, propiedades del micronutriente adicionado (composición química, solubilidad en agua, estado de agregación, tamaño de partícula, resistencia a la disgregación) y la forma de adición. El boro puede aplicarse al suelo en forma sólida (granular o en polvo) o líquida (por regado o por pulverización). Éste último método está reservado a los boratos refinados de elevada solubilidad (bórax, tetraborato de sodio pentahidratado, pentaborato de sodio).

Las especies vegetales varían grandemente en su capacidad para absorber boro del suelo. En la tabla 1, se muestran algunos ejemplos de las dosis sugeridas para la aplicación de boro junto con los fertilizantes, así como algunos valores límite para evitar los efectos perniciosos motivados por una concentración deficiente (límite inferior) o excesiva (límite superior), [7].

TABLA 1. Agregado de boro recomendado para el cultivo de algunas especies vegetales.

Cultivos	Dosis, kg B/ ha	Concentración límite, ppm B
Coco	0.5-1	< 12
Girasol	1-3	35-150
Soja	0.5-1	10-100
Remolacha roja	1-3	< 15
Papa	0.5-1	5-70
Zanahoria	1-2	18-200
Cereza	1-2	20-182
Manzano	1-2	20-50
Uva	2-6	25-200
Tomate	1-1.5	10-200
Arroz	0.5-1	5-40
Maíz	0.5-1.5	5-60

De lo expuesto, se deduce que las propiedades deseadas para micronutrientes de boro son:

- Una mayor velocidad inicial de disolución, a fin de permitir una dosis de ataque que aporte el elevado requerimiento inicial de las plantas y corrija el déficit de boro disponible en el suelo.
- Un periodo de vida útil con velocidad de disolución constante, suficiente para suministrar las dosis de mantenimiento requerido por las plantas.
- Una concentración de boro en la solución siempre inferior al límite, a fin de evitar los efectos de toxicidad por exceso de boro.
- Una adecuada resistencia mecánica para soportar sin degradación los efectos producidos por el transporte, carga/descarga, manejo y exposición a los agentes naturales durante su período de vida útil en el suelo (acción del sol, humedad, cambios térmicos, etc.)

El método de aglomeración elegido, la peletización, posee la versatilidad suficiente para obtener un producto con las propiedades deseadas ya que la velocidad de disolución puede gobernarse mediante:

- El empleo de mezclas de materias primas elegidas en base a su solubilidad.
- Una adecuada selección del tamaño del pelets.
- La temperatura de cocción de los pelets, que permite (o no) alcanzar una vitrificación que modifique la estructura, la resistencia mecánica y la composición química del aglomerado.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

1. CARACTERIZACIÓN DE MINERALES

Como primera etapa se eligió y caracterizó químicamente la materia prima empleada en la preparación de los pelets. Los minerales fueron elegidos teniendo en cuenta su solubilidad en agua (alta, media o baja). Y ellos fueron: colemanita calcinada (C), ulexita calcinada (U), mezcla natural de tincal y ulexita (TU) y una mezcla de colemanita calcinada y ulexita calcinada (CU). Su composición química y solubilidad en agua se da en la tabla 2.

El mineral fue secado en estufa y molido en molino de anillos a tamaño inferior a 325 mallas (0,044 mm) requerido para la operación de peletización.

TABLA 2. Composición química y solubilidad de minerales de cabeza.

Mineral	Rango de solubilidad en agua a 20 °C (g B/litro)*	Composición química, (%)				
		B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	B	Insolubles
TU	5,0-1,2	36,3	7,10	11,4	11,27	9,9
C	0,2-0,8	47,21	27,15	0	14,66	13,59
U	0,5-2,0	54,18	14,79	10,9	16,82	11,23
CU	0,2-2,0	50,62	21,21	5,33	15,72	14,28

* para muestras sin calcinar (sc) y calcinadas (c).

2. OBTENCIÓN DE PELETS

Se empleó un peletizador de disco, fabricado en planta piloto del INBEMI (ver figura 1). Está provisto de un disco rotativo de 775 mm., dos paletas rascadoras y un spray para alimentar el agua o bien una solución de boratos, requerida para la aglomeración en húmedo. La velocidad del disco, regulada mediante un variador de frecuencia, fue fijada en

29 rpm. El movimiento giratorio del disco permite la formación y crecimiento de los pelets, los cuales son descargados una vez alcanzado el tamaño adecuado. El contenido de humedad residual de los pelets fue de entre 25 y 35%. La tabla 3, muestra la distribución por tamaño de los pelets húmedos obtenidos con las distintas materias primas empleadas.

TABLA 3. Análisis granulométrico de pelets de colemanita calcinada (C), mezcla natural de tincal y ulexita (TU), mezcla de colemanita calcinada y ulexita calcinada (CU).

Fracción de tamaño	Tamaño medio (mm)	Peso Retenido, %					
		C		TU		CU	
		Parcial	Acumulado	Parcial	Acumulado	Parcial	Acumulado
5/16" - 1/4 "	6,3	20,0	20	17,25	17,25	18,0	18,0
1/4 " - 4 M	4,75	28,2	48,2	27,58	44,83	30,2	48,2
4-6 M	3,35	29,0	77,2	52,69	97,52	26,0	74,2
6-50 M	0,30	22,8	100	2,48	100	25,8	100



Figura 1. Peletizador de disco escala planta piloto ($D = 77,5$ cm)

El proceso completo de peletización se muestra en la figura 2. El ligante tiene por objeto otorgar resistencia mecánica a fin de evitar su degradación durante el transporte y carga en el horno de cocción. Puede emplearse arcilla (bentonita) o bien una solución de un borato refinado que al secarse actúe en ese sentido.

3. SECADO/COCCIÓN DE PELETS

El endurecimiento de los pelets se realizó mediante cocción en mufla a una temperatura determinada. Los pelets fueron distribuidos uniformemente sobre bandejas para asegurar una calefacción homogénea. Los rangos de temperatura de cocción estudiados fueron:

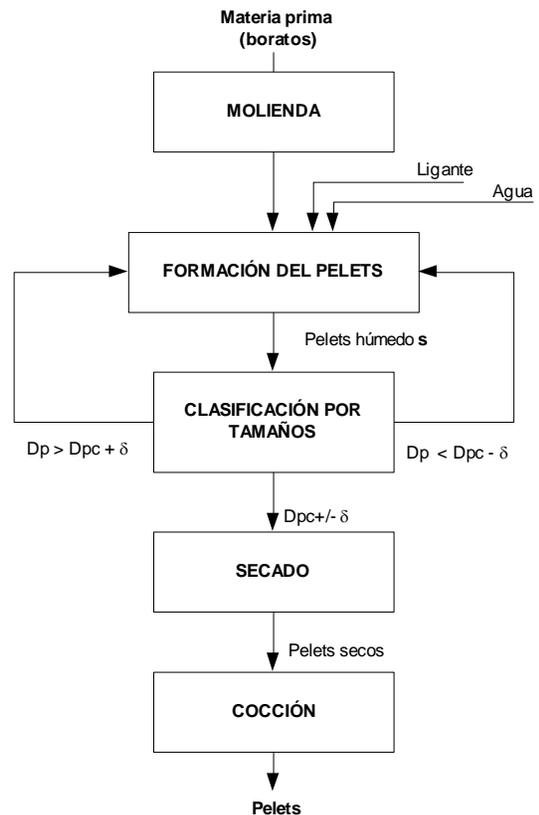


Figura 2. Esquema del proceso de peletización.

- $60 \leq T \leq 800$ °C, para pelets de la mezcla natural de tincal y ulexita
- $50 \leq T \leq 700$ °C, para pelets de la mezcla colemanita calcinada -ulexita calcinada, 1:1 en peso.
- $60 \leq T \leq 800$ °C, para pelets de colemanita calcinada.

Luego del tratamiento térmico los pelets se enfriaron al aire (por convección natural) y se clasificaron por tamaño para obtener las muestras para su caracterización física, mecánica y para los ensayos de lixiviación. Cada muestra fue identificada mediante 2 letras representativas de la materia

prima empleada en la formación del pelet, seguida de un número correspondiente a la temperatura de cocción (en °C) y de otro número que indica el tamaño medio del pelet (D_{pc} , mm). Ejemplo: TU500; 7,14 corresponde a pelets de tincal-ulexita cocidos a 500 °C y de 7,14 mm., de tamaño medio.

El proceso de secado y cocción de los pelets húmedos permite alcanzar un endurecimiento adecuado, como también modificar sustancialmente la composición química y estructura de los pelets. Las reacciones y sus consecuencias se resumen en la tabla 4.

Tabla 4. Reacciones y consecuencias del proceso de secado y cocción de pelets.

Temperatura, °C	Reacción	Consecuencia
$50 \leq T_s \leq 105$	Secado	Pérdida de humedad
$T_s \leq T = T_c$	Calcinación	Pérdida de agua de cristalización. La colemanita decrepita. El tincal se expande.
$T_c \leq T = T_v$	Vitrificación parcial	Endurecimiento del pelet. Aglomeración por fusión parcial.
$T_v \leq T = T_f$	Fusión total	Obtención de una fase única: vidrio de composición química homogénea.

4. LIXIVIACIÓN DE PELETS

La experiencia fue realizada solamente sobre pelets de resistencia mecánica adecuada: resistencia a la compresión mayor a 13 Kg para pelets de tamaño entre 7,14 y 5,55 mm y resistencia a la caída mayor que 8 m.

Se trató de simular la disolución natural de boro que ocurriría si los pelets estuviesen depositados en el suelo de cultivo. Ellos se verán sometidos a un ciclo repetitivo de lavado (por lluvia y/o riego), seguido de un secado natural al ambiente, hasta su agotamiento.

Para ello, se colocó un peso conocido de pelets en un recipiente preparado para tal fin, luego se lavaron por inmersión en agua (con una relación de peso de pelets a volumen de agua de 1:1) durante 10 minutos y finalmente se filtró la solución. Los pelets húmedos residuales se secaron a temperatura ambiente y se pesaron reservándose para el siguiente ensayo. El líquido de la filtración se analizó químicamente para determinar la cantidad de boro disuelto. Este procedimiento fue repetido hasta 6 veces, empleando como materia prima los pelets residuales del lavado anterior.

Los resultados se expresaron indicando los valores acumulativos de la fracción de boro lixiviada (X_B) y los valores parciales de la concentración de boro en la fase líquida (C_B) en función del volumen acumulativo de agua de lavado empleado (V). La variable V está directamente relacionada al agua (pluvial y por riego) suministrada al cultivo.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La evaluación de los datos sobre velocidad de disolución debe realizarse desde la óptica de su aplicación: uso agrícola como micronutriente de boro. Por esta razón el aporte de boro expresado como “gramos de boro disueltos por minuto”, no es relevante para el problema agrícola.

La variable “tiempo” tendría interés solamente en la determinación del período de vida útil de los pelets, la cual puede estimarse también a partir de curvas como las indicadas en la figura 3. En la cual se representa para cada materia prima, temperatura de cocción y tamaño de pelet, la fracción de boro disuelta (X_B) en función de la cantidad de agua de lavado por unidad de masa de pelets (V), ambas en valores acumulativos. Así, el valor $V|_{x=1}$ corresponde a la cantidad de agua de lavado necesaria para agotar el contenido de boro del pelet. El tiempo empleado en suministrar esa cantidad de agua, sea por lluvia y/o por riego, es el período de vida útil de los pelets.

El resultado de mayor interés agrícola es el mostrado en la figura 4, donde se representa la concentración de boro en el líquido de filtrado luego de cada agregado sucesivo de agua de lavado. Tal concentración debe ser mayor que el límite inferior y no puede en ningún caso superar el límite superior correspondiente al cultivo, que se indica en la tabla 1.

El rango de aplicación para todos los cultivos toma valores entre 5 y 200 ppm de B, equivalentes a 0,005 y 0,2 g de boro/litro, respectivamente. Solamente los pelets de colemanita y los de tincal-ulexita, ambos cocidos a 700 °C, cumplen esa exigencia. Dichas familias de curvas se superponen en la parte inferior de la figura 4.

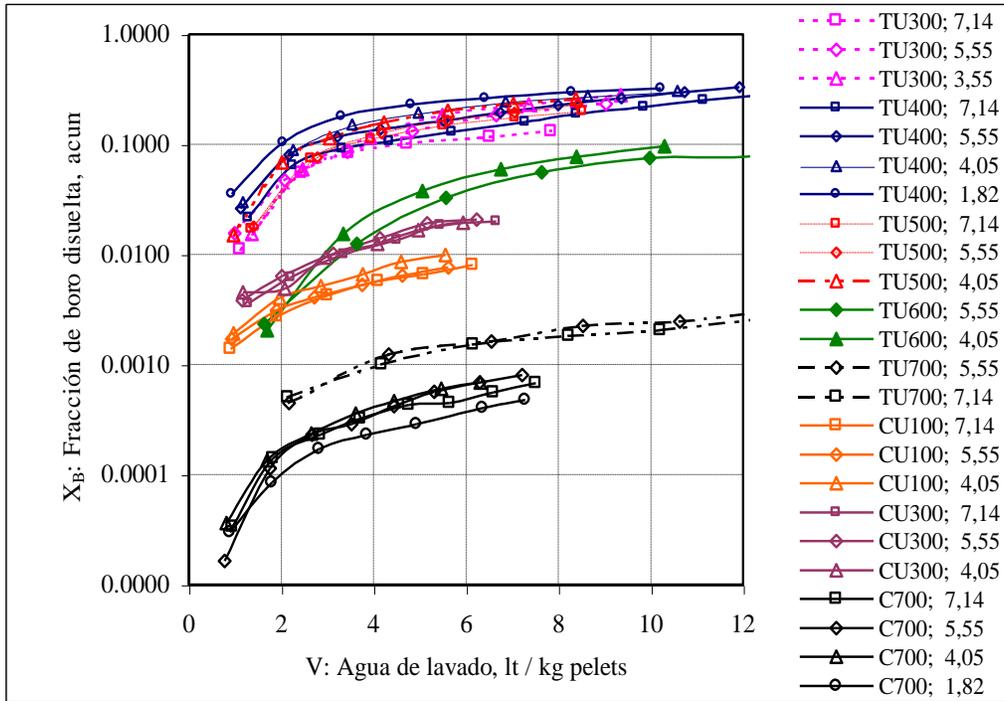


Figura 3. Fracción acumulativa de boro disuelta en función del agua de lavado: X_B vs. V

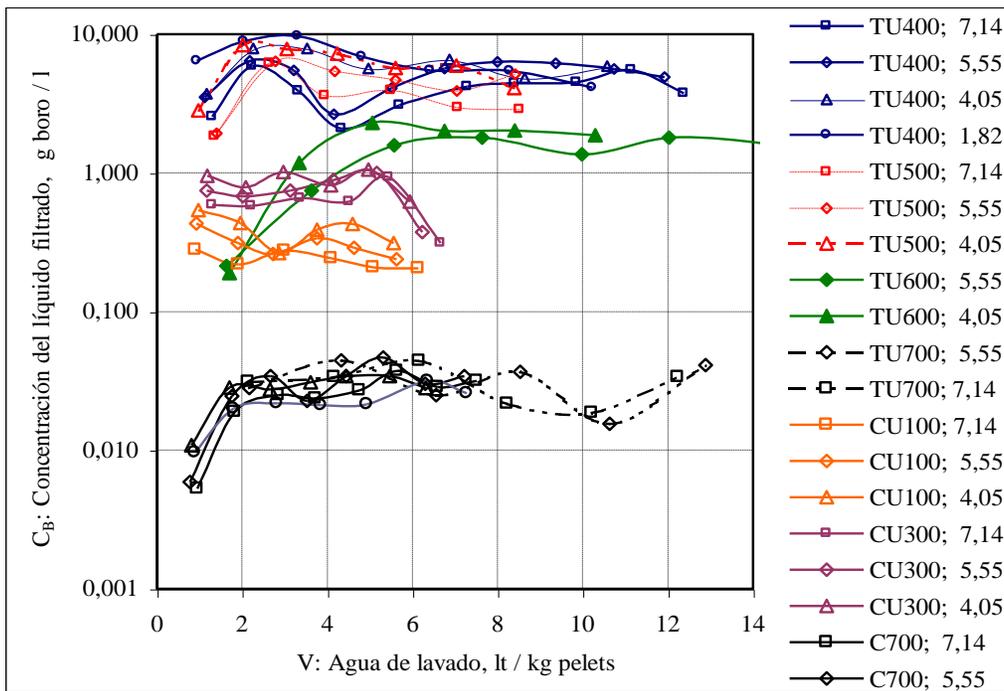


Figura 4. Concentración de boro en el líquido de filtrado

En la tabla 5, se dan en orden decreciente los valores máximos de concentración de boro indicando en cada caso los materiales empleados en la fabricación de los pelets y la

temperatura de cocción. En todos los casos estos valores corresponden a la fracción de tamaño más pequeña.

Tabla 5. Máxima concentración de boro obtenida en los líquidos de filtrado del lavado de pelets.

Nomenclatura	Material de los pelets	Temperatura de cocción, °C	Concentración, g boro/litro
TU400	Tincal- ulexita	400	6,44
TU500	Tincal- ulexita	500	6,52
TU600	Tincal- ulexita	600	1,87
CU300	Colemanita ulexita	300	0,86
CU100	Colemanita ulexita	100	0,36
TU700	Tincal- ulexita	700	0,032
C700	Colemanita	700	0,030

Puede observarse la existencia de rangos de concentración, entre:

- 1 y 10 g de boro/l para pelets de TU, cocidos hasta 600 °C,
- 0,1 y 1 g de boro/l para pelets de CU, cocidos a 100 y 300 °C y,
- 0,01 y 0,1 g de boro/l para pelets de C y de TU, ambos cocidos a 700 °C

CONCLUSIONES

La peletización permite la obtención de micronutrientes de boro de liberación lenta, en base a una adecuada selección de la materia prima, de la temperatura de cocción y del tamaño del pelet.

Los menores valores de concentración de boro en la fase líquida fueron de 0,030 g de boro/litro, para pelets de colemanita cocidos a 700 °C, con tamaños de 7,14 mm.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Garret, D.E.: "Borates. Handbok of Deposits, Processing, Properties, and Use. Academic Press"; USA, (1998).
- [2] Flores, H. R.: "Industria Boratera del Noroeste Argentino", Ed. Gofica, Argentina, (2002).
- [3] Tisdale, S.L, Werner, L.N:" Fertilidad de los suelos y fertilizantes"; Barcelona, Montaner y Simón, (1970).
- [4] Gupta, U. C., Jame, Y. W., Campbell, C. A., Leyshon, A. J., Nicholaichuk, W.: "Boron Toxicity and Deficiency: a Review. Canadian Journal of Soil Science". (1985).
- [5] Villanueva, G.H., Osinaga, R.G., Chávez, A.P.: "Tecnología de los suelos agrícolas", Fac. de Cs. Naturales, Univ. Nac. de Salta. (1998).
- [6] Sardà, J., Torres Ribas, M.: "Boro Micronutriente Agrícola", 2da edición, España, (1997).
- [7] Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A.: "Química del suelo", Ed. Limusa, México. (1993).