

# ADSORCIÓN DE COBALTO EMPLEANDO CLINOPTILOLITA COMO ADSORBENTE

P. Sáez<sup>1</sup>, I. Bernabé, A. Rodríguez, J. García, J.M. Gómez, E. Díez y S. Álvarez

<sup>1</sup>Grupo de Catálisis y Procesos de Separación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, España

<sup>1</sup> patrisae@ucm.es

## RESUMEN

El cobalto es un metal pesado que se puede encontrar en algunos efluentes de origen industrial y minero. Debido a su alta toxicidad y estar catalogado como un metal estratégico, se hace necesario su eliminación de las aguas y posterior recuperación. Para llevar a cabo este proceso se va a recurrir a la adsorción empleando una zeolita natural como adsorbente. El objetivo de este trabajo es en primer lugar caracterizar el adsorbente para posteriormente realizar un estudio previo de cómo afectan diferentes variables al proceso de adsorción de  $\text{Co}^{2+}$  sobre clinoptilolita. Para ello se han estudiado diferentes parámetros como dosis de adsorbente, tamaño de partícula, sistema de agitación... Los resultados han mostrado valores muy prometedores alcanzándose porcentajes de eliminación cercanos al 80 % empleando una concentración de contaminante de 40 ppm, una dosis de adsorbente de 12 g/L y un tamaño de partícula de 0,9 mm. Por otro lado se ha obtenido una capacidad de adsorción,  $q_{\text{sat}}$ , de 4,25mg/g según el modelo Langmuir.

**Palabras Clave:** Adsorción, cobalto, clinoptilolita, metal estratégico.

## INTRODUCCIÓN

El cobalto es un metal pesado, no biodegradable, que se puede encontrar en los efluentes mineros e industriales. Debido a su alta toxicidad debe ser retirado de las corrientes contaminadas, pues una descarga directa al medio natural o al sistema de alcantarillado supondría un gran riesgo para la vida (Kabuba & Rutto, 2014). Generalmente se recomienda una concentración máxima de cobalto en aguas de 110  $\mu\text{g/L}$  y media de 4  $\mu\text{g/L}$  (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1992). Los estudios sobre la eliminación y recuperación de cobalto en soluciones acuosas han recibido una menor atención en comparación con otros metales. Sin embargo, el cobalto ha experimentado un rápido crecimiento y alto consumo en las industrias. Esto unido a que es considerado un metal estratégico (metal muy escaso y de difícil recuperación por los métodos convencionales), le confiere un alto valor de mercado. Por ello, su eliminación del medio acuoso y posterior recuperación se hace necesaria. Existen numerosas técnicas para la eliminación de metales estratégicos de las aguas, sin embargo cuando se requiere el enriquecimiento de un elemento traza o una alta selectividad para un determinado metal se recurre al proceso de adsorción (Dinu & Dragan, 2010). Entre los adsorbentes más empleados para el tratamiento de efluentes contaminados con metales destacan las zeolitas. Las zeolitas, naturales o sintéticas, son aluminosilicatos que tienen una estructura con cavidades y túneles que están ocupados por cationes hidratados que se pueden mover libremente, haciendo el intercambio iónico posible (Mamba, et al., 2009). La clinoptilolita es la zeolita natural más abundante, pertenece a la familia de la heulandita y presenta como fórmula química  $(\text{Na,K,Ca})_4\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Su relación Si-Al está comprendida entre 4 y 5,3, presenta una alta estabilidad térmica y su morfología tubular muestra una estructura reticular abierta de fácil acceso formada por canales abiertos de 8-10 anillos (Kowalczyk, et al., 2006).

El objetivo de este trabajo es la realización de una serie de estudios previos para evaluar el comportamiento de la clinoptilolita en la eliminación de cobalto en disoluciones acuosas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los compuestos químicos empleados para llevar a cabo los diferentes estudios de adsorción han sido: ácido clorhídrico al 37% (Sigma Aldrich), tiocianato de potasio grado analítico (<99%

de pureza) (Sigma Aldrich) y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  grado analítico (<98%de pureza) (Sigma Aldrich ACS reagent) como precursor del contaminante. En cuanto al adsorbente, la zeolita empleada ha sido Zeolita Natural Aqua suministrada por ZeoCat Soluciones Ecológicas S.L.U. (Barcelona) con tamaño de partícula de 0,5-1 mm. Algunas características mineralógicas y físico-químicas proporcionadas por el suministrador son:

Componente principal:	Clinoptilolita, 82-86 %.
Otros componentes:	Feldespato, Illita, Cristabalita y rastros de Cuarzo
Densidad de la roca:	2200-2440 $\text{kg/m}^3$
Dureza MOHS:	3-3,5
Composición Química:	$\text{SiO}_2$ : 68,15 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 12,30 % $\text{K}_2\text{O}$ : 2,80 % $\text{CaO}$ : 3,95 % $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,75 % $\text{MgO}$ : 0,90 % $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 1,30 % $\text{TiO}_2$ : 0,20 %
Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC):	$\text{Ca}^{2+}$ : 1,20 a 1,96 meq/g $\text{NH}_4^+$ : 1,2 a 1,5 meq/g
Porosidad:	24-32 %.
Superficie Específica (Método BET):	30-50 $\text{m}^2/\text{g}$
Estabilidad Química:	3<pH<11
Densidad Aparente	0,58-0,84 $\text{g/cm}^3$

Para completar la caracterización de la clinoptilolita se han realizado una espectroscopia infrarroja (Thermo Nicolet FT-IR) para determinar las fases presentes en el material, y un análisis gravimétrico (Perkin Elmer STA 6000) para evaluar la estabilidad del mismo.

Para la determinación de la cantidad de cobalto que es adsorbido por la clinoptilolita, se han empleado ensayos en discontinuo. Estos ensayos han consistido en poner en contacto un volumen de disolución de concentración conocida de ion metálico con una cierta cantidad de adsorbente y someterlos a agitación continua hasta alcanzar el equilibrio bajo unas condiciones de trabajo controladas. Las cantidades con las que se han trabajado son de 20-70 ppm para el  $\text{Co}^{2+}$  y de 4-16 g/L para el adsorbente. La concentración de ion metálico en la disolución final ha sido determinada mediante el empleo de espectroscopia UV-VIS (Shimadzu modelo UV-2401 PC). Para llevar a cabo este análisis ha sido necesario en primer lugar separar las partículas de adsorbente de cada muestra mediante filtros de 0,45  $\mu\text{m}$ . Con la muestra libre de sólido, se ha formado el complejo  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ , que presenta un máximo de absorbancia a 620 nm. Con esta metodología se han llevado a cabo una serie de estudios previos que han consistido en: estudio de la dosis de adsorbente, isoterma del material, estudio del sistema de agitación y estudio del tamaño de partícula.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a se muestra el espectro de IR de la zeolita, donde se puede observar que este material se hidrata fácilmente, lo cual se corrobora en los picos de tensión y flexión del enlace O-H, correspondientes a las moléculas de agua asociadas con los cationes de la zeolita. En esa misma figura se muestran el resto de picos característicos de la zeolita.

En la Figura 1b se observa el análisis térmico del material. Korkuna y col. (Korkuna, et al., 2006) explican la existencia de dos especies de agua en las zeolitas: el agua enlazada a los cationes de la zeolita mediante diferentes interacciones que se pierde entre los 100-300 °C y grupos OH existentes en la estructura que se pierden por encima de los 360 °C. La pérdida global de masa que ha experimentado la zeolita entre los 100-700 °C ha sido de aproximadamente un 8 %.

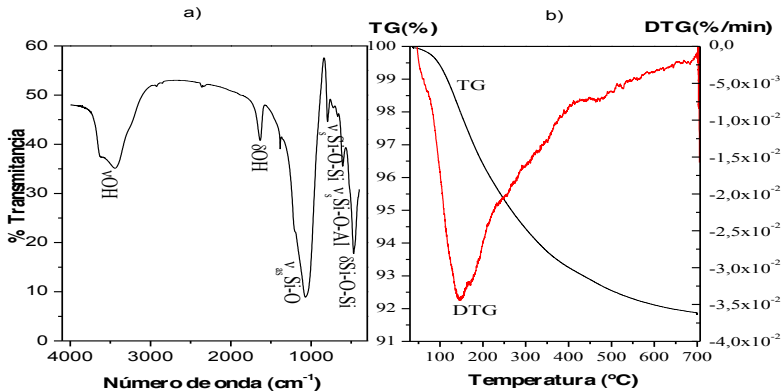


Figura 1: a) Espectro de IR b) Análisis térmico de la clinoptilolita.

El estudio de la dosis de clinoptilolita en la adsorción de cobalto ha sido experimentado para el intervalo de 4-16 g/L. Los resultados se muestran en la Figura 2a. En esta figura se puede ver como a medida que aumenta el porcentaje de  $\text{Co}^{2+}$  retenido, disminuye la capacidad de adsorción. Esto se debe a que un incremento de la dosis de adsorbente aumenta el número de sitios de adsorción disponible, mejorando así la eliminación de cobalto, pero provocando un menor número de sitios activos ocupados por gramo. Como se observa en la figura, si se aumenta la dosis de clinoptilolita de 4 a 12 g/L se consigue un incremento en el cobalto eliminado del 42 %, pero a partir de ese punto el porcentaje se mantiene constante.

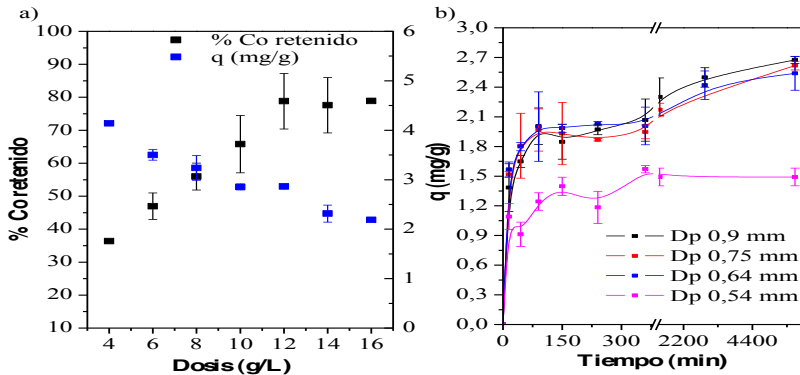


Figura 2: a) Estudio de la dosis ( $[\text{Co}^{2+}] = 40\text{ppm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , pH libre, 200 r.p.m,  $D_p = 0,9\text{mm}$ ) b) Estudio diámetro de partícula ( $[\text{Co}^{2+}] = 40\text{ppm}$ , Dosis =  $12\text{g/L}$   $25^\circ\text{C}$ , pH libre, 200 r.p.m.)

También se ha estudiado como afecta el diámetro de partícula a la adsorción de cobalto. Estos resultados se muestran en la Figura 2b.: para los diámetros de partícula comprendidos entre 0,9-0,64 mm no existe a penas diferencia ni en la cantidad adsorbida ni en una mejora de la difusión. Por el contrario, para el menor de los tamaños ensayados, se ha producido una disminución del 50 % en la cantidad adsorbida. Esta disminución es contraria a lo que cabría esperar ya que un menor tamaño de partícula mejora el contacto adsorbato-adsorbente, pero Deokar y Col. (Deokar, et al., 2016), observaron una tendencia similar que justificaron por una disminución de la superficie específica para ese tamaño de partícula, lo que podría el descenso observado en la cantidad adsorbida.

Con la dosis de adsorbente óptima se ha llevado a cabo un estudio de la isoterma de adsorción cambiando la concentración de contaminante de 10 ppm a 70ppm. Los resultados obtenidos (Figura 3) se han ajustado a isotermas tipo Langmuir, Freundlich y Toth (modelo de 3 parámetros) obteniendo un mejor ajuste para el primer modelo. La  $q_{\text{sat}}$  obtenida para la clinoptilolita ha sido de 4,25 mg/g con un ajuste lineal de 0,995.

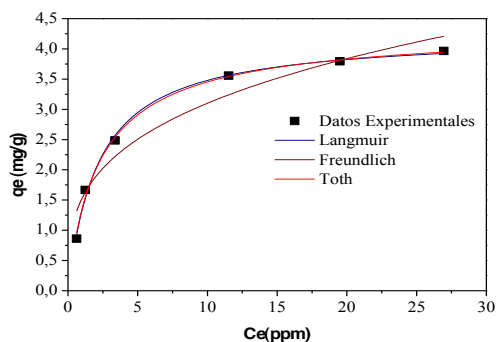


Figura 3: Isoterma de Adsorción (Dosis Clinoptilolita: 12g/L, 25°C, pH libre, 200r.p.m,  $D_p = 0,9\text{mm}$ )

Al concluir los ensayos, el sólido se ha recuperado, secado y tamizado para comprobar si el tamaño de partícula se mantenía igual que al inicio de cada experimento. Los resultados han demostrado que se producía una disminución del tamaño de partícula al trabajar con una agitación orbital. Por este motivo, se están realizando estudios del sistema de agitación para evitar este efecto y así poder estudiar cada parámetro de manera independiente. Hasta la fecha, el sistema de agitación que ha proporcionado mejores resultados es la agitación magnética, introduciendo el adsorbente en una cesta metálica para evitar disminución del tamaño de partícula.

## Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio previo para la eliminación de  $\text{Co}^{2+}$  de un agua sintética empleando clinoptilolita como adsorbente. En primer lugar, se ha visto que existe un óptimo en la dosis de adsorbente en torno a 12 g/L a partir de la cual la cantidad de cobalto eliminada se mantiene constante. En cuanto al diámetro de partícula, se ha comprobado que en un intervalo de 0,9-0,64 mm la cantidad adsorbida no se ve afectada, pero al seguir disminuyendo el tamaño de partícula dicha cantidad adsorbida cae drásticamente. Por último, se ha comprobado que el cobalto se adsorbe sobre el material en forma de monocapa alcanzando una capacidad de saturación de 4,25 mg/g según el modelo de Langmuir.

## Referencias

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1992. Toxicological Profile for Cobalt Public Health Service. *US Department of Health and Human Services*.
2. Deokar, S., Mandgavane, S. & Kulkarni, B., 2016. Agro-industrial waste: a low cost adsorbent for effective removal of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid herbicide in batch and packed bed modes. *Environmental Science and Pollution Research*.
3. Dinu, M. & Dragan, E., 2010. Evaluation of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/c clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms.. *Chemical Engineering Journal*, Volume 160, pp. 157-163.
4. Kabuba, J. & Rutto, H., 2014. Parameters Affecting the Removal of Copper and Cobalt from Aqueous Solution onto Clinoptilolite by Ion-Exchange Process. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, Volume 8, pp. 826-829.
5. Korkuna, O. et al., 2006. Structural and Physicochemical Properties of Natural Zeolites: Clinoptilolite and Mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 87, p. 247.
6. Kowalczyk, P. et al., 2006. Porous Structure of Natural and Modified Clinoptilolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 297, pp. 77-85.
7. Mamba, B., Nyembe, D. & Mulaba-Bafubandi, A., 2009. Removal of Copper and Cobalt from Aqueous Solutions Using Natural Clinoptilolite. *Journal Water SA*, 35(3), pp. 307-314.

## Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad CTM2014-53485-REDC (TRAGUANET) y CTQ2014-59011-R (REMEWATER), así como por la Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid a través de la red REMTAVARES S2013/MAE-2716 y el Fondo Social Europeo.

PSG agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la concesión de la beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU 14/00500).

Agradecimiento especial a ZeoCat Soluciones Ecológicas S.L.U por el suministro del adsorbente.