



*Ministerio de Educación Superior
Instituto Minero-Metalúrgico
"Doctor A. Núñez Jiménez"*

*Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia*

ESTUDIO DE LA RETENCIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO EMPLEANDO LA SEPIOLITA

**TRABAJO DE DIPLOMA EN OPCIÓN AL TÍTULO DE
INGENIERO METALÚRGICO**

Pablo Orama Cisnero

*Moa
2012*



*Ministerio de Educación Superior
Instituto Minero-Metalúrgico
"Doctor A. Núñez Jiménez"*

*Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia*

TÍTULO: ESTUDIO DE LA RETENCIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO EMPLEANDO LA SEPIOLITA

**TRABAJO DE DIPLOMA EN OPCIÓN AL TÍTULO DE
INGENIERO METALÚRGICO**

Diplomante: Pablo Orama Cisnero

Tutores: Ms.C Edelio Danguillecourt Álvarez

Ms.C Carlos Mendoza González

*Moa
2012*

Pensamiento

Bienaventurado el hombre que halla la sabiduría, y que obtiene la inteligencia; porque su ganancia es mejor que la ganancia de la plata, y sus frutos más que el oro fino. Más preciosa es que las piedras preciosas; y todo lo que puedes desear, no se puede comparar a ella.

Proverbios 3 vs 13 – 15

Dedicatoria

Dedico este trabajo a Dios que ha hecho posible todo en mi vida y me ha permitido llegar hasta aquí.

- *A quienes les debo lo que hoy soy: A mis padres, Pablo Orama Rodríguez y Silvia Cisnero Ruiz, por tantas noches de desvelo, por su preocupación, y sacrificio incondicional y el amor y la constancia que han puesto en mi vida; por guiarme y apoyarme en todo momento, por confiar en que podía lograrlo, por ser ejemplo de honradez.*
- *A mi novia Lioni Tamayo Vielza por su amor y apoyo incondicional en todos los momentos.*
- *A todas aquellas personas cercanas a mí que influyeron en mi desarrollo profesional, por ayudarme durante toda mi carrera y a los que siempre guardo en mi corazón.*

Agradecimientos

De forma muy especial quiero expresar mis más sinceros agradecimientos

- *A Dios*
- *A mis padres Pablo Orama y Silvia Cisnero por su apoyo y confianza en toda mi etapa de estudiante.*
- *A mi novia Lioni por toda su ayuda, preocupación y apoyo en todos los momentos.*
- *A mi suegra María y a su madre Verónica por tantos días de oración como manera de ayuda hacia mí.*
- *A los profesores y compañeros que se convirtieron en mi familia en la etapa de realización de este trabajo por toda su ayuda y confianza.*
- *Y muy en especial a mis tutores Edelio Danguillecourt Álvarez y Carlos Mendoza González por su gran esfuerzo, paciencia y dedicación, a quien le debo en gran medida la realización de este trabajo.*

A todos Muchas Gracias.

Por favor, son tantos a los que agradecer, que aunque no los mencione en estas líneas, tengan presente que les estoy agradecido Eternamente”.

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza el estudio para la determinación del tiempo de saturación del mineral Sepiolita y su capacidad máxima de adsorción de metales pesados, específicamente de Níquel y Cobalto. Primeramente se realizó un análisis químico para determinar la composición del mineral mediante el empleo de técnicas instrumentales como la Espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) y Florescencia de Rayos X (FRX). Se estudiaron las propiedades de adsorción del mineral empleando soluciones de Níquel y Cobalto de concentraciones de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, a diferentes pH, donde se determinó que la capacidad máxima de adsorción para el Níquel fue de $3,68 \cdot 10^{-4}$ y para el Cobalto de $3,41 \cdot 10^{-4}$ mol/g de mineral, respectivamente. También se estudió la capacidad de retención del Níquel en el licor residual de la UBP Calcinación y Sínter de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara. Por último se caracteriza la adsorción de Níquel y Cobalto mediante Infrarrojo donde se observa la influencia de la adsorción en las bandas de vibraciones del mineral, lo que confirma la penetración de estos metales en los intersticios del mineral.

Palabras claves: Sepiolita, adsorción, Níquel y Cobalto.

ABSTRACT

The present work it is made the study to determine the time of saturation of the Sepiolite mineral and its maximum capacity of adsorption of heavy metals, specifically on Nickel and Cobalt. First of all it was made a chemical analysis to determine the composition of the mineral applying instrumental techniques as the optical emission spectroscopy by inductively coupled plasma (ICP) and fluorescence x-ray. The adsorption properties of the mineral were studied using concentrations of $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L of Nickel and Cobalt solutions on different pH, and it was determined that the maximum capacity of adsorption for the Nickel was of $3,68 \cdot 10^{-4}$ and for the Cobalt was $3,41 \cdot 10^{-4}$ mol/g of mineral, respectively. It was also study the Nickel retention capacity in the residual liquor of the Calcination and Sinter UBP on the Comandante Ernesto Che Guevara enterprise. I was finally characterized the adsorption of Nickel an Cobalt through Infrared where the influence of adsorption in the vibrations bands of the mineral were observed, which confirms the penetration of these metals in the mineral's interstices.

Key words: Sepiolite, adsorption, Nickel and Cobalt.

ÍNDICE	PÁG.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 ESTADO DEL ARTE Y ESTUDIO TEÓRICO.....	4
1.1 Mineral de Sepiolita. Características químicas y morfológicas.....	4
1.2 Formación.....	7
1.3 Aplicaciones industriales.....	8
1.4 Extracción y procesado.....	12
1.5 Antecedentes bibliográficos	12
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	19
2.1 Equipos, utensilios y reactivos empleados.....	19
2.1.1 Equipos utilizados.....	19
2.1.2 Reactivos empleados.....	19
2.1.3 Utensilios	20
2.2 Materia Prima. Preparación de la muestra.....	20
2.3 Características del licor residual	21
2.4 Metodología para realizar los análisis químicos.....	21
2.4.1 Método de Espectroscopía de Absorción Atómica.....	21
2.4.2 Método de Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).....	22
2.4.3 Método de Espectrometría por Fluorescencia de Rayos-X.....	23
2.4.4 Método de Espectrofotometría de Absorción Molecular.	24
2.4.5 Método de Espectroscopía Infrarroja.	25
2.5 Determinación del contenido de Níquel y Cobalto adsorbido por la Sepiolita.	26
2.5.1 Determinación del tiempo de saturación de la Sepiolita.	26
2.5.2 Determinación del contenido de metales adsorbidos en la Sepiolita	26
CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	27
3.1 Análisis químico por el Método de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) ..	27
3.2 Determinación de la isoterma de absorción	28

3.3	Determinación del tiempo de saturación.....	29
3.4	Determinación de la cantidad de moles adsorbidos.....	34
3.5	Análisis por la Espectroscopía Infrarrojo (IR).....	36
CONCLUSIONES		38
RECOMENDACIONES		39
BIBLIOGRAFÍA		40
ANEXOS		

INTRODUCCIÓN

La explotación de minerales por el hombre es tan antigua como la humanidad de tal modo que la minería puede considerarse como una de las profesiones más antiguas. El hombre primitivo utilizó minerales inicialmente como pigmentos y herramientas para moler y cortar. Con el progreso de la civilización se desarrolló y se amplió la explotación de los recursos naturales y consecuentemente, de los minerales. En la actualidad están apareciendo constantemente nuevas utilidades de los minerales como consecuencia del creciente desarrollo tecnológico y de la demanda de nuevos productos, lo que estimula la investigación en la aplicación de los recursos naturales disponibles a estos nuevos productos.

Desde un punto de vista más estricto y considerando, en primer lugar, que un mineral es un sólido natural y homogéneo, generalmente formado por procesos inorgánicos, cristalino y con una composición química y unas propiedades físicas fijas o variables dentro de un rango definido y, en segundo lugar, que tenga valor comercial, podríamos diferenciar como minerales de interés económico tres amplias categorías: las menas metálicas, las gemas y los minerales industriales en un sentido más estricto. Así estos últimos serían aquellos que sin ser menas metálicas ni gemas tengan valor comercial. Entre ellos ocupan un lugar destacado los que genéricamente se denominan “minerales de la arcilla” que constituyen una de las materias primas más abundantes, versátiles y asequibles. De su aprovechamiento hay evidencias a lo largo y ancho de nuestro Planeta, desde los albores de la humanidad hasta nuestros días.

Anteriormente, las arcillas se utilizaron en la producción de materiales para la construcción y cerámicos y actualmente se siguen utilizando en estas industrias. En este siglo, las arcillas han llegado a ser una parte importante de la tecnología industrial, jugando diversos papeles en los procesos de fabricación y siendo constituyentes principales de productos tales como los plásticos y algunas sustancias alimenticias, así como interviniendo en áreas tan sofisticadas como la de la catálisis heterogénea, lo que ilustra el alcance de la utilidad de estos minerales.

En los últimos años se ha incrementado la demanda de los minerales pertenecientes al grupo de las arcillas, tanto por sus propiedades como por las aplicaciones que presentan. El estudio del comportamiento físico-químico de estos minerales ocupa la atención de muchos investigadores. La razón de ello es que estos minerales suelen presentar propiedades que les permiten comportarse como adsorbentes y/o como catalizadores. Una de las mayores aplicaciones de gran interés por parte de los investigadores, es su aplicación en la remoción de los metales pesados en las aguas residuales industriales. Se admite que dicho comportamiento viene condicionado por la naturaleza y magnitud de la superficie externa, de manera que las modificaciones de dicha superficie pueden afectar las propiedades adsorbentes y/o catalíticas del correspondiente mineral.

Uno de los minerales pertenecientes al grupo de las arcillas que más se emplea es la Sepiolita, es una arcilla con un contenido en dicho mineral superior al 50 %. Presenta hábito fibroso con una enorme área superficial, debido tanto al pequeño tamaño de partícula como a la porosidad que presenta su estructura.

La peculiar estructura de estos minerales le confiere una serie de propiedades, entre ellas las de formar suspensiones poco afectadas por la concentración iónica y una enorme capacidad de adsorción, por lo que son utilizados como poderosos decolorantes y absorbentes. También tienen propiedades reológicas, son capaces de formar geles y suspensiones estables de alta viscosidad a bajas concentraciones de sólido. Al igual que las esmectitas, son susceptibles de ser activadas mediante tratamientos ácidos y térmicos.

El desarrollo industrial ha promovido en gran medida la contaminación del medio ambiente y es fundamental que se desarrollen líneas de investigación orientadas hacia la implementación de tecnologías adecuadas para reducir la contaminación existente, o para prevenir un incremento de la misma.

El vertido de residuos industriales y domésticos a ríos y lagos es fuente de diversos problemas que afectan a los recursos hídricos en diferentes regiones; las alteraciones del equilibrio de ecosistemas acuáticos y los riesgos que se derivan para la salud pública de las poblaciones han llevado al desarrollo de un gran número de investigaciones que tienden a minimizar los riesgos (prevención de contaminación), mediante el desarrollo de las denominadas genéricamente "tecnologías limpias" y en los casos de contaminaciones efectivas, a reparar en lo posible los daños causados (remoción de contaminantes en los sistemas afectados).

Los aspectos antes mencionados constituyen la base sobre la cual hemos identificado nuestra **situación problemática**: La aplicación de métodos químicos para la determinación de la capacidad de adsorción de la Sepiolita a escala de laboratorio.

Una vez caracterizada la situación problemática, planteamos nuestro **problema de la investigación**: Insuficiente conocimiento de la capacidad de retención de los metales pesados por la Sepiolita, limita su aplicación para la remoción de metales en aguas residuales industriales.

Por lo que el **objeto de estudio** del presente trabajo lo constituye: El proceso de adsorción de la Sepiolita.

Para dar solución al problema planteado se propone el siguiente **objetivo general**: Determinar la capacidad de retención de los metales Níquel y Cobalto en un sustrato inorgánico (Sepiolita), para evaluar su posible aplicación en la remoción de los metales pesados de las aguas residuales industriales.

Para el desarrollo del trabajo planteamos la siguiente **hipótesis**: Si se determina la capacidad de retención de los metales Níquel y Cobalto en la Sepiolita, entonces se podrá evaluar su aplicación en la remoción de aguas residuales industriales.

Como **Objetivos específicos** se plantean los siguientes:

1. Establecer el estado del arte sobre la retención de los metales pesados por la Sepiolita a partir del análisis bibliográfico.
2. Caracterizar las materias primas.
3. Estudiar la capacidad de adsorción de los metales pesados Níquel y Cobalto por la Sepiolita mediante tratamiento con soluciones a diferentes condiciones experimentales.
4. Evaluar la aplicación del mineral Sepiolita en la remoción de metales pesados en las aguas residuales industriales.

CAPÍTULO 1 ESTADO DEL ARTE Y ESTUDIO TEÓRICO

1.1 Mineral de Sepiolita. Características químicas y morfológicas.

La Sepiolita es un mineral de fórmula química $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ (Bonilla et al., 1981; Dana, 1971; Fernández-Saavedra, 2007; Kraus, 1979; López-González et al., 1981; Myriam et al., 1998). Pertenece al grupo de minerales de las arcillas, específicamente a los filosilicatos (Betejtin, 1970) con un contenido en dicho mineral superior al 50 %, a pesar de presentar diferencias estructurales (Kendall, 1996; Newman et al., 1987). Es un silicato magnésico hidratado que presenta hábito fibroso (Kraus, 1979), presenta una elevada área superficial, debido al pequeño tamaño de las partículas y a su elevada porosidad. Estructuralmente está formado por láminas discontinuas con dimensiones de las fibras entre 2 y 10 μm de largo y 100 y 300 nm de diámetro (Balci, 1999). Su peculiar estructura le confiere una enorme capacidad adsorptiva, por lo que son poderosos decolorantes y adsorbentes (Doval et al., 1991). Su estructura puede describirse en base a bloques formados por secuencias de capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (figura 1.1), como en la Montmorillonita (Aznar et al., 1992).

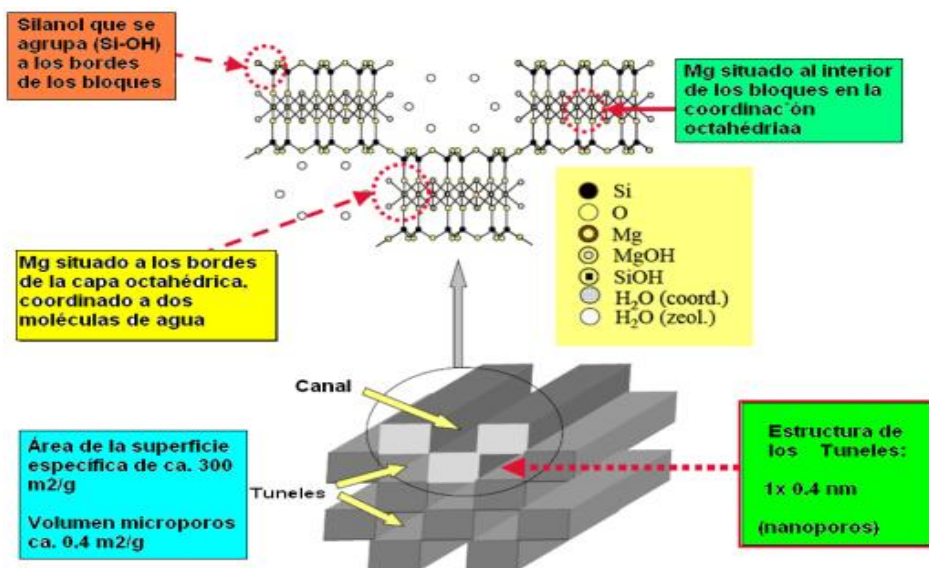


Figura 1.1: Representación esquemática de la estructura de la Sepiolita.

La capa tetraédrica está constituida por tetraedros de silicio y oxígeno y la capa octaédrica contiene cationes de magnesio: unos en coordinación octaédrica con átomos de oxígeno, átomos de flúor y grupos hidroxilo (OH) y otros (en los bordes del bloque) coordinados a átomos de oxígeno y moléculas de agua. Estos bloques se originan debido a una inversión de la capa tetraédrica que se produce cada seis unidades de tetraedros y provoca que la capa octaédrica sea discontinua. Debido a esta discontinuidad, aparecen bloques y túneles o canales con grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$) en la superficie externa de las partículas del silicato. Los estudios estructurales realizados en la Sepiolita han mostrado la existencia de unos canales intracristalinos (figura 1.1) que se extienden a lo largo de las fibras. Los bloques se alternan con túneles o canales de dimensiones 1,08 x 0,4 nm (figura 1.1)(Bonilla, et al., 1981; López-González et al., 1957; López-González, et al., 1981). La composición química de este mineral varía en dependencia de la génesis.

La tabla 1.1: Muestra el rango en que variar la composición química de este mineral, teniendo en cuenta la composición de la Sepiolita de diferentes regiones (Kogel et al., 2001).

Tabla 1.1: Rango en que varía la composición química de la Sepiolita.

Composición	Contenido (%)
SiO ₂	56 - 63
MgO	20 - 29
Al ₂ O ₃	1 - 5
Fe ₂ O ₃	0,05 - 1
CaO	1 - 1,5
Mn ₂ O ₃	≈ 0,02
TiO ₂	≈ 0,01
Na ₂ O	≈ 0,50
K ₂ O	≈ 0,50

En la estructura de este mineral existen tres tipos de centros de sorción activos: (a) los iones oxígeno en las capas tetraédricas de los listones; (b) las moléculas de agua coordinadas con los iones Mg²⁺ de los bordes de los listones (dos moléculas por cada ión Mg²⁺); y (c) los grupos silanoles Si-OH a lo largo de los ejes de la fibra (González, 2000; Serratosa, 1979).

Los grupos silanoles se forman por ruptura de enlaces Si-O-Si en las superficies externas, y compensan su carga residual aceptando un protón o un grupo hidroxilo para formar los grupos Si-OH. La abundancia relativa de estos grupos puede estar relacionada con las dimensiones de la fibra y los defectos cristalinos existentes, y aumenta con el tratamiento ácido (Cetisli et al., 1990; Rodríguez et al., 1994; Tkac et al., 1994).

Mediante tratamientos ácidos adecuados se puede modificar considerablemente las dimensiones de estos canales, produciendo cambios notables en la porosidad y estructura de la Sepiolita (González et al., 1989; González et al., 1984; López-González, et al., 1981), y por tanto, sensibles modificaciones en la actividad superficial de la misma (González, et al., 1989; González et al., 1981; González, et al., 1984; Neuman et al., 2000; Rautureau et al., 1976).

Debido a la estructura en túneles y canales, la Sepiolita presenta una alta superficie específica (aproximadamente 300 m²/g). La presencia de sustituciones isomórficas tanto en la capa octaédrica (Al³⁺ o Fe³⁺ en lugar de Mg²⁺) como en la tetraédrica (Al³⁺ o Fe³⁺ en lugar de Si⁴⁺), le confiere propiedades de intercambio iónico, con una capacidad de intercambio catiónico del orden de 0,1 - 0,2 meq/g . Los túneles que acceden a la superficie externa también se pueden considerar como “canales” (Ruiz-Hitzky, 2001).

La Sepiolita posee un elevado contenido en agua que puede ser de tres tipos: zeolítica, coordinada y estructural (Balci, 1999; Serna et al., 1975a, b).

- El agua zeolítica se encuentra adsorbida en la superficie externa y en los canales. Este tipo de agua se elimina fácilmente de manera reversible a temperaturas cercanas a 150 °C o a temperatura ambiente y aplicando vacío, permitiendo su sustitución por moléculas covalentes de pequeño tamaño que accede así a los túneles estructurales.

- El agua coordinada se encuentra unida a los cationes de magnesio (Mg²⁺) de los bordes de los bloques. Se elimina mediante tratamiento térmico a presión atmosférica a temperaturas entre 200 y 350 °C (primera etapa) y entre 350 y 550 °C (segunda etapa). Su pérdida da lugar a un cambio en la estructura cristalina. Este proceso es irreversible y concluye cuando se alcanza una temperatura próxima a 450 °C, transformándose el mineral en la denominada Sepiolita anhidra.

- El agua estructural está presente en forma de grupos hidroxilo (OH⁻) y se elimina a temperaturas superiores a 750 °C, dando lugar a la formación de Enstatita (MgSiO₃).

La Sepiolita cristaliza en el sistema rómbico y posee una dureza de 2 - 2,5 en la escala de Mohs. Presenta fractura concoidea, exfoliación ausente, brillo opaco y raya blanca. Tanto las especies orgánicas como las inorgánicas son capaces de interactuar, no sólo con la superficie externa de la Sepiolita, sino también pueden penetrar en sus cavidades estructurales (túneles)(Fernández-Saavedra, 2007; Fernández-Saavedra et al., 2009; Fernández-Saavedra et al., 2004; González, 2000). Tiene capacidad de incluir en los túneles especies moleculares como el pentano, el hexano y el hexeno, el etileno y el propileno (Sandi et al., 1999), el azul de metileno y la piridina (Paumier, 2011; Ruiz-Hitzky, 2001).

Se puede generar derivados orgánicos estables por anclaje de grupos funcionales organosilanos con cadenas vinílicas (Ruiz-Hitzky et al., 1976) o bencílicas, capaces de ser funcionalizados posteriormente con grupos sulfónicos o nitro (Aznar, et al., 1992). También se puede incluir en estos túneles moléculas complejas como por ejemplo: $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en=etilendiamina), $[\text{Co}(\text{diNOsar})]^{3+}$ (diNOsar=(1,8-dinitro-3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo[6,6,6]-eicosano)Cobalto(III)) y $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ (diAMsar=(1,8-diamino-3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo-[6,6,6]eicosano)-Cobalto(III))(Kaneyoshi et al., 1993). La dependencia de los procesos de evaporación del agua del suelo, en la formación de los minerales, hace que los minerales más importantes se localicen en regiones de clima relativamente árido, y entre ellas posee importancia especial la cuenca del mar Mediterráneo. Los principales yacimientos se encuentran en Eskişehir, Turquía. Les siguen en importancia los de Samos (Grecia), Marruecos y la Península Ibérica. Los principales países productores de Sepiolita son Turquía, Grecia, Marruecos, España, Tanzania y Estados Unidos.

La Sepiolita procedente de España (Pangel S) es un producto comercial, obtenido por la molienda de la Sepiolita de alta pureza (> 95 %). Este producto puede dar geles estables en soluciones acuosas y salinas y, así como en solventes orgánicos, cuando el mineral es modificado por la adsorción de sustancias surfactantes (Aznar, et al., 1992). Así, la superficie de la Sepiolita modificada que contiene agentes activos (catiónico o iónico) es de gran interés por sus aplicaciones industriales.

1.2 Formación

La formación de este mineral se puede producir en dos situaciones diferentes, aunque ambas están relacionadas con la infiltración del agua entre los sedimentos del suelo. La primera de ellas tiene lugar en la superficie. El agua rica en magnesio se filtra en el

suelo y va depositando su carga mineral. Al desecarse, debido a cambios en la climatología de la región, forma lo que se conoce como paleosuelos o suelos antiguos formados, en buena medida, por Sepiolita.

La segunda situación es algo distinta, ya que el material rico en magnesio no es el agua que se infiltra sino la arcilla que forma el estrato geológico. Este proceso de formación se produce a mayor profundidad que el anterior, pero también depende de las condiciones de aridez reinantes en la zona.

Los depósitos de interés económico son más bien raros, aunque se trata de un mineral de la arcilla que es relativamente frecuente en horizontes y en sedimentos. Las mayores concentraciones de este mineral se han encontrado en depósitos formados en ambientes evaporíticos someros, perimarineros y lacustres (Jones et al., 1988) en los que se genera una u otra especie por transformación de esmectitas y/o precipitación directa a partir de soluciones alcalinas con actividades altas del magnesio y la sílice.

Esta arcilla especial se presentan habitualmente en forma de agregados terrosos compactos o bien con texturas de aglomerados fibrosos de baja densidad (0,4 - 0,7 g/cm²); suelen tener colores blancos, blanco-amarillentos, verdosos, grises o rosas. Los minerales se presentan como manojos de cristalitos aciculares aglomerados que se dispersan en agua y otros disolventes polares para producir un agregado enmarañado de fibras al azar en el disolvente (Galán, 1996; Galan et al., 1999).

1.3 Aplicaciones industriales

Los minerales fibrosos de la arcilla, por sus grandes áreas superficiales, sus canales estructurales y sus hábitos fibrosos, presentan una alta capacidad para adsorber y absorber diversas sustancias, lo que los hace útiles en muchas aplicaciones industriales. Por sus capacidades de sorción, a estas arcillas especiales también se le conoce como tierras de batán.

Debido a su enorme porosidad, característica que reduce en gran medida su densidad, la Sepiolita se utiliza habitualmente como absorbente industrial. Así, interviene en la producción de diferentes materiales de construcción, entre ellos, algunos tipos especiales de morteros o cementos. Por otra parte, al presentar los canales interiores rellenos de aire, actúa como un buen aislante térmico de superficies, aplicación para la que también se ha empleado. Se usa en los lodos bentoníticos como sustituta de la Bentonita en la perforación de terrenos con presencia de agua salada y elevadas temperaturas.

Sin embargo, donde ha mostrado tener una utilidad sorprendente es en los trabajos de eliminación de hidrocarburos, en la limpieza de las manchas de petróleo que cubren la superficie marina tras un derrame de crudo. La Sepiolita absorbe el petróleo y lo mantiene en flotación, permitiendo así una retirada más sencilla del mismo.

Estas arcillas especiales tienen una amplia variedad de aplicaciones industriales. En comparación con las demás arcillas utilizadas en la industria química, la Sepiolita y la Paligorskita tienen algunas propiedades de sorción, reológicas y catalíticas, que están estrechamente ligadas a su textura, área superficial, porosidad, morfología, estructura y composición, que las hacen más adecuadas para algunas aplicaciones. Además, estas propiedades pueden variar con los tratamientos térmicos, ácidos y mecánicos, que pueden conducir a pérdidas de los diferentes tipos de agua, a una alteración de la porosidad y de las características superficiales, a la destrucción parcial de la estructura, etc. En estos procesos se pueden mejorar algunas de las propiedades más útiles de estos minerales.

Las propiedades y aplicaciones de la Sepiolita han sido revisadas por varios autores (Álvarez, 1984; Galán, 1987, 1996; Galán, et al., 1999; Robertson, 1957), entre otros. Uno de los mercados más importantes para las arcillas absorbentes industriales es el de las camas de gatos, comercializándose en forma de gránulos redondeados, con tamaños de 1 a 6 mm de diámetro, y libres de polvo. Los gránulos absorbentes se utilizan también como soportes de pesticidas y herbicidas y como agentes decolorantes en los aceites minerales y vegetales, las parafinas, grasas, mantecas y vinos.

En general, la selectividad de los minerales fibrosos de la arcilla para la sorción de compuestos orgánicos puede utilizarse para la separación de componentes mezclados. Tal selectividad juega un papel relevante en la decoloración de aceites y en los procesos de separación tales como el refinamiento de los aceites del crudo del petróleo por absorción selectiva de las fracciones ligeras, o en los filtros de los cigarrillos, en los que los minerales absorben selectivamente los nitrilos, cetonas y otros hidrocarburos gaseosos polares preferencialmente sobre los compuestos menos polares, tales como los hidrocarburos aromáticos, los cuales refuerzan el sabor del tabaco.

Como agentes decolorantes, estos minerales retienen físicamente las partículas coloreadas durante la filtración o la percolación y absorben los compuestos coloreados convirtiéndolos catalíticamente en sustancias incoloras. En este proceso la arcilla

actúa como absorbente, adsorbente y quimiosorbente. En esta aplicación, las arcillas fibrosas son particularmente efectivas con los aceites minerales porque los compuestos son moléculas más simples (generalmente derivados nafténicos) que las de los aceites vegetales (clorofila, carotenos y xantofila) y pueden penetrar fácilmente en los canales y poros de estos minerales (Chambers, 1959) así como en la removilización del color y la turbiedad de los zumos azucarados (Dermici et al., 1995). Respecto a sus aplicaciones catalíticas, los gránulos de arcillas sepiolíticas y paligorskíticas están siendo cada vez más utilizados como soportes de catalizadores por sus elevadas área superficial, resistencia mecánica y estabilidad térmica. El catalizador puede estar impregnado en la superficie por tratamiento con una sal de otro metal y también puede sustituir algunos de los cationes Mg^{2+} octaédricos. Además, los iones Mg^{2+} pueden ser cambiados por otros catalíticamente significativos tales como Ni^{2+} , Pt^{n+} , Pd^{n+} , Zn^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} .

Otras de las aplicaciones principales de los grados coloidales de la Paligorskita y la Sepiolita implican generalmente el espesamiento, la gelificación, la estabilización u otras modificaciones de sus propiedades reológicas. Estos minerales son utilizados en pinturas, especialmente en las que se requiere una tixotropía elevada, en adhesivos, como materiales de sellado, en suspensiones, fertilizantes y cosméticas (por ejemplo en cremas y mascarillas) y en soportes de fluidos para semillas pregerminadas.

Además, estas arcillas especiales se utilizan también en barros de sondeos. La ventaja que presentan sobre otras arcillas empleadas en esta aplicación, tales como las Bentonitas, es que los barros basados en Sepiolita y Paligorskita son menos sensibles a las sales, es decir, que las propiedades reológicas requeridas permanecen relativamente constantes incluso para concentraciones altas en electrolitos en un amplio rango de pH por debajo de 8. A pH superiores a 9 la peptización o desfloculación causa un descenso brusco de la viscosidad y el comportamiento reológico pasa a ser newtoniano. La adición de compuestos tales como el óxido de magnesio (sólo o con óxido de calcio) y óxido de Ba aumentan el rendimiento del barro y la inactividad con las sales solubles.

Respecto a las aplicaciones de las arcillas especiales para materiales de relleno o carga, es notorio que la Sepiolita, tras su modificación superficial con un compuesto orgánico, puede utilizarse como carga reforzante en cauchos y plásticos, como el caucho natural y el PVC (Hernández et al., 1982; Ruiz-Hitzky, et al., 1976). Estos autores compararon el comportamiento de los diferentes cauchos cargados con

Sepiolita con los de Caolín y encontraron que las propiedades mecánicas y las características de envejecimiento de los cauchos con Sepiolita fueron similares o mejores. A partir de estos estudios, la Sepiolita ha sido ampliamente investigada como una carga de polímeros (Acosta et al., 1984; Hernández, et al., 1982).

Otras aplicaciones para las que se ha investigado la Sepiolita incluye la nutrición animal, por sus propiedades de sorción, reológicas, anticostra, no ser tóxica, además de ser químicamente inerte. La utilización principal en este campo parece estar en las formulaciones para la promoción del crecimiento, el soporte del suplemento, la aglomeración de los piensos y la estimulación de la producción. Además, se ha comprobado que las concentraciones de Sepiolita, entre el 0,5 y el 3 %, en los piensos del ganado y las aves producen un aumento de peso de alrededor del 7 % en los cerdos y del 10 % en los pollos y conejos. La mayor eficacia de los piensos puede ser el resultado de un aumento en la digestibilidad de las proteínas por un flujo más lento del material nutriente a lo largo del intestino, debido a la formación de un gel de Sepiolita.

Según Álvarez et al.(1982), la Sepiolita modificada también puede utilizarse para formar un complejo estable con el colágeno tipo-I, permitiendo así aislar el colágeno monomérico para producir biomateriales que puedan ser empleados para sustituir total o parcialmente a los tejidos con soporte orgánico.

Por otra parte, las propiedades descritas hacen que estas arcillas sean muy adecuadas para las aplicaciones ambientales. Además de su utilización para la adsorción de compuestos gaseosos polares dañinos en los filtros de los cigarrillos, la absorción de los olores, orina y heces en las camas de gatos y como constituyentes de absorbentes de suelos y productos de limpieza, estas arcillas especiales pueden utilizarse para absorber cualquier olor desagradable en nuestro ambiente, tales como los de amoníaco, dióxido de nitrógeno, piridina, trimetilamina y metanetriol (Sugiura, 1993) y para removilizar los contaminantes (principalmente orgánicos y agroquímicos en suelos y los metales) del agua residual.

La Sepiolita también se puede utilizar, como soporte específico para las bacterias metanogénicas, en la producción de metano a partir del agua residual y, gracias a sus propiedades reológicas, para estabilizar mezclas de carbón y líquido.

1.4 Extracción y procesado

La explotación, normalmente, se efectúa a cielo abierto, utilizando medios mecánicos convencionales. La potencia del recubrimiento a remover varía de unos yacimientos a otros, pero generalmente, en la mayor parte de las explotaciones son inferiores a los 15 m. El procesado industrial del producto de cantera viene fijado por la naturaleza y uso a que se destine. Generalmente es sencillo, reduciéndose a un machaqueo previo y eliminación de la humedad y finalmente, a una molienda hasta los tamaños de partícula deseados. La temperatura de secado depende de la utilización posterior de la arcilla.

El principal productor mundial de Sepiolita es España, que tiene el yacimiento más importante en los sedimentos del Mioceno de la cuenca de Madrid, con una producción de unas 800 000 toneladas anuales. En la Comunidad Autónoma de Aragón se explota actualmente por la empresa MYTA S.A. un depósito del Mioceno de arcillas sepiolíticas localizado en la cuenca del Río Perejiles, entre las localidades de Mara y Orera. Otros países productores de arcillas sepiolíticas son los Estados Unidos (en Nevada), Turquía y China (Galán, 1996).

La extracción de Sepiolita en España supera la cifra de 750 000 toneladas anuales, con un precio de mercado de los productos elaborados que varía en una amplia gama, desde decenas hasta centenares de Euros por tonelada dependiendo de sus usos y aplicaciones. Los productos más avanzados derivados de la Sepiolita pueden alcanzar precios todavía superiores, en el rango de los miles de Euros por tonelada.

La Sepiolita puede alcanzar contenidos superiores al 95 % en el silicato puro, siendo estos, los que aprovechando su estructura y morfología, pueden recibir las aplicaciones más avanzadas.

1.5 Antecedentes bibliográficos

El vertido incontrolado de residuos industriales está causando serios problemas a los recursos hídricos de muchas zonas del planeta, poniendo en peligro el equilibrio de los distintos ecosistemas y la salud de sus habitantes. El problema de la contaminación de las aguas ha hecho que el control de los residuos sea más exigente y que se establezcan normas cada vez más restrictivas sobre el contenido permitido de compuestos tóxicos en los vertidos industriales (Andrade et al., 2005).

El estudio de la adsorción de los iones en materiales naturales y las propiedades de intercambio iónico de los minerales del grupo de las arcillas han sido proyectos de

interés durante muchos años. La selección de los medios geológicos para el aislamiento de los residuos nucleares, el tratamiento del petróleo derramado y la migración de elementos tóxicos de las industrias en las aguas subterráneas y su efecto sobre la agricultura y la salud pública han aumentado el grado de interés en este campo (Egozy, 1980).

Las arcillas comerciales, que sirven como materia prima industrial, figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción. Un 90 % de la producción se dedica preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados y sólo un 10 % se dedica a otras industrias. Las que se utilizan en construcción se denominan arcillas cerámicas y están compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente Illita y Esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos. Al segundo tipo se les denomina arcillas especiales, están constituidas predominantemente por un sólo tipo de arcilla y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Las arcillas especiales se pueden dividir en caolines y arcillas caoliníferas (con muy bajo poder de adsorción), Bentonitas, Sepiolita y Paligorskita (Doval, et al., 1991; Galán, 1996; Galan, et al., 1999).

España es el primer productor mundial de Sepiolita, localizando los yacimientos más importantes en la Cuenca del Tajo. En las proximidades de Madrid se localiza el mayor yacimiento de Sepiolita del mundo con unas reservas superiores a los 15 millones de toneladas, y de gran calidad.

Por todo ello las principales aplicaciones de las arcillas especiales están relacionadas con su capacidad de adsorber diversas sustancias en el espacio interlaminaar (Bentonitas) o en los canales estructurales (Sepiolita y Paligorskita) (Álvarez-Ayuso et al., 2003).

Se reportan varios trabajos donde se estudian las capacidades de adsorción y/o absorción de metales pesados por los minerales del grupo de las arcillas.

Koppelman et al. (1977) estudiaron la adsorción de Ni(II) y Cu(II) en los minerales del grupo de las arcillas, la Kaolinita, la Clorita, y la Illita. La cantidad de Ni(II) a pH=6 y Cu(II) a pH=5 adsorbidos por estos minerales fue mayor en el siguiente orden Clorita > Illita > Kaolinita. Estos trabajos indicaron como resultados que el Ni(II) está probablemente enlazado como un ion acuocomplejo, mientras que el Cu(II) puede ser adsorbido en forma de un ión básico $\text{Cu}(\text{OH})^+$. En este trabajo se emplearon una Kaolinita de Georgia, con un tamaño promedio de partícula de $0,77 \mu\text{m}$ con más del

90 % de las partículas menores que 3 μm . El área superficial fue 12 m^2/g y la capacidad de intercambio catiónica fue de 7 mequiv/100 g. La Illita fue obtenida de Illinois. El tamaño de partícula de la muestra fue menor a 10 μm . El área superficial de 49 m^2/g y la capacidad de intercambio catiónico fue de 20 mequiv/100 g. La Clorita fue obtenida en Ishpeming. El tamaño de partícula era menor de 10 μm y el área superficial de 14 m^2/g , con una capacidad de intercambio catiónico de 16 mequiv/100 g.

Se prepararon soluciones de los iones metálicos de concentración 100 ppm, y el pH fue ajustado por la adición de NaOH (0,5 %) o HCl (0,1 N) diluido al valor deseado. Se pesaron 5 g de arcillas y se puso en contacto con la solución, se colocaron en un baño a temperatura constante y con agitación magnética durante 7 días, tomando muestras cada 30 min. Luego del tiempo de reacción, las soluciones fueron separadas por centrifugación. Se determinó la concentración de los metales en el licor. Los datos para la adsorción de Ni(II) y los iones Cu(II) son resumidos en la tabla 1.2 para las tres arcillas.

Tabla 1.2: Resultados de la adsorción Ni(II) y Cu(II) en Clorita, Illita y Kaolinita

Mineral	Moles M(II)/g arcilla adsorbido	
	Ni(II)	Cu(II)
Clorita	0,612	0,944
Illita	0,409	0,252
Kaolinita	0,0681	0,126

De los resultados de este trabajo se observa que la adsorción de Ni(II) y Cu(II) varía de la misma manera para cada ion de metal en las tres arcillas.

Durante los trabajos realizados por Bravo (2004) y Andrade (2005) donde se evaluaron la eficacia de las arcillas especiales para la remoción de metales pesados de aguas residuales, se muestrearon y caracterizaron varios tipos de arcillas y las aguas de tres efluentes residuales industriales de la Empresa IZAR-Ferrol. Los componentes mayoritarios de las arcillas fueron: Sepiolita: Montmorillonita (76 %); Bentonita magnésica: Vermiculita (74,4 %); Bentonita aluminica: Esmeclita (69,1 %) y Paligorskita (80 %). Las aguas residuales se hicieron circular a través de lechos de cada una de las arcillas; manteniendo un tiempo de contacto de tres horas. Se analizó el contenido de metales pesados disueltos en las aguas antes y después de pasar a

través de cada lecho. La Sepiolita y la Bentonita magnésica fueron más eficaces para reducir la concentración de metales pesados en aguas residuales industriales. En este trabajo se concluye que la adsorción depende del pH, del contenido de metales y del contenido de sólidos en suspensión en las aguas (Andrade, et al., 2005).

También se realizaron estudios de la remoción de mercurio por Caolinita y Montmorillonita (Bravo, 2004) y llegaron a la conclusión de que esta depende del pH y se incrementa con el aumento del pH de 2,0 a 8,0. Los resultados indican que la remoción de mercurio utilizando Montmorillonita resulta cinco veces mayor que utilizando Caolinita.

Pickering y colaboradores(1981) estudiaron los efectos de pH en la retención de cobre, plomo, cadmio, cromo y zinc en mezclas arcillosas en medio ácido. Los materiales arcillosos utilizados fueron Caolinita, Illitas y Bentonitas. La adición de ácidos dió por resultado un incremento en la adsorción de metales pesados en el ámbito de pH entre 3,0 y 6,0.

Helios-Rubicka (1983), estudio la adsorción de zinc, cadmio y magnesio en arcillas minerales tales como Montmorillonita, Beidellita, Caolinitas e Illitas. Basado en sus estudios, plantea el uso de mezclas de minerales conteniendo arcillas Caolinitas, Illitas y Montmorillonitas para uso como adsorbentes para la remoción de metales pesados. Los experimentos mostraron que a bajas concentraciones del metal (de 1 a 40 mg/L), usando arcillas de la serie de las Esmectitas (Illita y Montmorillonita), se obtenía de un 80 a un 90 % de remoción de dichos metales y sólo un 50 % usando la Caolinita.

Srivastava y colaboradores (1989) encontraron que la Bentonita era mejor adsorbente para el Pb (II) y Cd (II), comparado con la Caolinita. El cadmio se adsorbió más que el plomo en ambos minerales. Los resultados indicaron que la adsorción de los metales aumenta con el incremento del pH y disminuye con el aumento de la temperatura.

Barnes y colaboradores (1990) utilizaron Caolinitas y Bentonitas para la remoción del cromo en los desechos del Estado de New Jersey y encontraron que las Bentonitas eran mejores adsorbentes que las Caolinitas para dicha adsorción.

Koppelman ed. al (1980b) estudiaron la adsorción de Cr(III) sobre la Clorita y la Caolinita, a diferentes valores de pH, desde 1 hasta 10, también en la Illita a pH entre 1 y 6. En este estudio se determinó que la cantidad de cromo adsorbido sobre la Clorita varía desde $3,1 \cdot 10^{-5}$ mol/g a pH= 1 hasta $16,6 \cdot 10^{-5}$ mol/g a pH=4, para el caso de la Illita la concentración fue de $4,9 \cdot 10^{-5}$ mol/g a $9,2 \cdot 10^{-5}$ mol/g entre pH 1-3, respectivamente. En el caso de la Kaolinita, la concentración adsorbida fue de $3,7 \cdot 10^{-5}$

mol/g a pH= 1 y $5,5 \cdot 10^{-5}$ mol/g a pH= 4. Las determinaciones indicaron que el cromo a pH superiores a 6 se encontraba en forma de hidróxido de cromo. Para este estudio se prepararon soluciones de nitrato de cromo (III) de concentración 100 ppm. El pH de las soluciones fue ajustado al valor deseado por la adición de solución de NaOH o HCl. Las soluciones de cromo se pusieron en contacto con 2,5 g de las arcillas estudiadas, en agitación constante, durante un minuto, luego se ajusta el pH al valor deseado y se mantiene de 6 a 10 días. Se toman volúmenes de la disolución a intervalos de tiempo, para la determinación del contenido del cromo en solución. Como conclusión de este trabajo, los resultados indican que el cromo (III) es adsorbido a valores de pH entre 2 y 4, pero a valores superiores, no es posible por la formación del hidróxido.

Kaneyoshi, M., et al. (1993) analizaron las interacciones de tres tipos de complejos de Cobalto (III) con la Montmorillonita y la Saponita:

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en=etilendiamina), $[\text{Co}(\text{diNOsar})]^{3+}$ (diNOsar=(1,8-dinitro-3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo[6,6,6]-eicosano)Cobalto(III)) y $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ (diAMsar)=(1,8diamino-3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo-[6,6,6]eicosano)Cobalto(III) (figura 1.2).

A pH neutro, estos complejos son adsorbidos en forma de catión trivalente entre un 90 y 100 % de la capacidad de intercambio catiónico de una arcilla. De acuerdo a los resultados, no se observaron diferencia entre la cantidad de adsorción máxima entre los complejos estudiados. Se determinaron por Difracción de Rayos X los espaciados interlaminares de las arcillas con los complejos determinándose que para los complejos Montmorillonita- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ fue de 14,3 Å, para $[\text{Co}(\text{diNOsar})]^{3+}$ de 16,5 Å y para el Montmorillonita- $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ de 16,9 Å. Los resultados indican que los complejos forman una capa dentro de los espacios interlaminares de la arcilla. Esta conclusión es compatible con el estudio de la dependencia angular del espectro de absorción infrarrojo de las muestras.

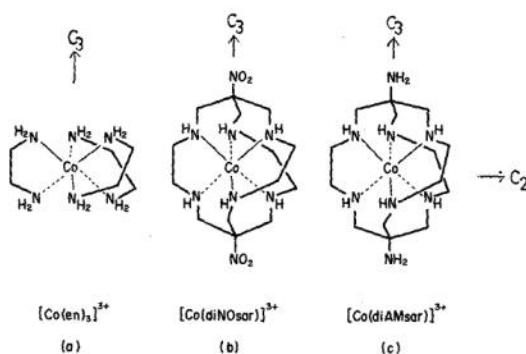


Figura 1.2: Estructura de los complejos estudiados: (a) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (b) $[\text{Co}(\text{diNOsar})]^{3+}$ y (c) $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$.

Por otra parte, Egozy (1980) estudió la adsorción de Co^{2+} y Cd^{2+} sobre la Montmorillonita de Wyoming en equilibrio, como función de la concentración de sales (NaCl y NaNO_3), del pH (5,0 - 6,5), concentración del adsorbato (10^{-2} mol/L), y la presencia de iones acomplejantes. Para este trabajo se emplearon la Montmorillonita del Condado de Crook, Wyoming, además se utilizaron marcadores radiactivos para realizar las mediciones de adsorción (Cd^{115} , Co^{57} y Sr^{85}). Parte de la arcilla se purificó siguiendo un procedimiento que implica la eliminación de carbonatos solubles mediante una solución Buffer (pH=5), la eliminación de materia orgánica con peróxido de hidrógeno al 30 % y la eliminación del hierro no incorporado en la estructura de la arcilla con el citrato de sodio y ditionato de sodio. Finalmente, la arcilla se convierte en la forma sódica poniéndola en contacto con soluciones de NaCl de 1 mol/L. El exceso de la sal de sodio en la arcilla se eliminó con una mezcla de 60 % metanol: agua, y luego se secó a 60 °C. Se tomaron las fracciones por debajo de los 325 mesh (0,044 mm).

Koppelman ed. al. (1980a). También estudiaron la adsorción de los complejos $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ (en=etilendiamina) sobre la Clorita, Illita, y Kaolinita por técnicas de Espectroscopía Fotoelectrónica de RX (XPS, siglas en ingles). La interacción de los complejos de cromo con las arcillas se estudio a partir del valor de pH=3. Durante un tiempo de interacción de la suspensión del complejo-arcilla el pH aumentó a 8 cuando se emplearon la Illita y la Clorita. En el caso de la Kaolinita el pH se incrementó a aproximadamente 3,6 y a 6,4 para el $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ respectivamente. Estos cambios de pH parecen ser relacionados con la hidrólisis de los complejos aminocromo catalizado por la arcilla. Los resultados obtenidos indican el predominio de las especies acuocomplejos de cromo. La relación atómica nitrógeno/cromo, calculado las intensidad de los máximos de XPS, es 6:1 en los complejos adsorbidos por las arcillas, lo que sugiere que los complejos de cromo son adsorbidos inicialmente, pero posteriormente son hidrolizados para producir especies acuocomplejos de cromo.

Otros trabajos relacionados fueron los realizados por Clark et al.,(1984). En este trabajo se realizó el estudio de la adsorción de Cu^{2+} y Co^{2+} por la Imogolita sintética y tierra de ceniza volcánica en un medio iónico de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 mol/L. se determinó que el efecto del pH y la concentración de metal sobre la adsorción era cualitativamente similar para las arcillas analizadas. El Cu y el Co fueron quimiadsorbido a valores de pH de 5,0 - 5,5 y 6,9 - 7,2 respectivamente. Los

resultados mostraron que el ion Cu^{2+} era adsorbido en forma de monómero por dos tipos de sitios superficiales. Los sitios preferidos eran grupos AlOH adyacentes que unían al Cu^{2+} .

Conclusiones del capítulo

Todo lo anterior indica que la Sepiolita es un mineral que presenta peculiaridades estructurales y morfológicas que hacen de esta materia prima un material extraordinariamente versátil con incidencia prometedora como material avanzado en tecnologías emergentes para la remoción de metales pesados en aguas residuales industriales.

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

El desarrollo y el éxito de toda investigación están basados en la fiabilidad de los resultados, herramienta fundamental para su validación. La adecuada selección de los métodos y materiales merece una especial atención.

Para lograr el establecimiento y la aplicabilidad de un procedimiento general, no solo basta con la elección del material y su valoración física, química y estructural. También se requiere tener en cuenta la teoría de la toma de decisiones y el flujo de información asociado a los cálculos ingenieriles y criterios tecnológicos en lo referente al comportamiento microestructural de materiales.

En este capítulo se hace referencia al material utilizado, reactivos, equipos, utensilios y las metodologías para las determinaciones químicas.

2.1 Equipos, utensilios y reactivos empleados

2.1.1 Equipos utilizados.

Balanza analítica Sartorius BS 124S d=0,1 mg

Agitador magnético con calefacción MC-8

Centrífuga ОПН-8-УХЛ4.2

Espectrofotómetro UV-visible Rayleigh-Beijing

Espectrómetro Infrarrojo WQF-510-FTIR Rayleigh- Beijing

Espectrómetro de Absorción Atómica AA 240 FS Varian-Australia

Espectrómetro de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) VISTA-PRO Varian-Australia

Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X (Axios Mineral DV 2149 Panalytical-Holanda)

2.1.2 Reactivos empleados.

Solución de cloruro de Níquel $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Solución de nitrato de Cobalto $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Solución de ácido tartárico 250 g/l

Solución de Dimetil-Glioxima Amoniacal 0,5 g/l

Solución de Iodo 12,5 g/l

Solución de nitroso R-Salt 0,4 g/l

Solución de acetato de sodio 500 g/l

Solución de Persulfato de amonio 50 g/l

2.1.3 Utensilios

Beacker (50, 100, 250, 400 y 500 ml)

Erlenmeyer

Volumétricos (50, 100 y 1000 ml)

Micropipeta Rongtai

Cubetas de vidrio Standard

Bureta con llave de vidrio

Soporte

Pinzas

Mortero de ágata

2.2 Materia Prima. Preparación de la muestra.

Para el desarrollo de este trabajo se emplea como materia prima un mineral de Sepiolita, procedente de Durango, México de fórmula $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$. Este mineral fue procesado previamente en el laboratorio químico del Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ), donde se le realizó varias operaciones mecánicas. Primeramente se sometió al secado del mineral en una estufa a 60 °C por espacio de dos horas. Luego se trituró empleando un molino de quijada y posteriormente con una trituradora de rodillo. Finalmente se pasa por un molino planetario. Concluido la molienda y trituración del mineral se verifico el tamaño de partícula en un tamiz de 200 mesh (0,075 mm promedio de partículas).

Para la selección de la fracción granulométrica se tuvieron en cuenta resultados obtenidos de investigaciones anteriores, y las condiciones disponibles en el laboratorio. Es por ello que se tomaron las fracciones $>0,075$ mm para la caracterización química del mineral por Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

2.3 Características del licor residual

En el estudio experimental se empleó una muestra representativa del licor residual de la UBP Calcinación y Sínter de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara que es obtenido a partir de los sedimentadores de pulpa de carbonato de Níquel. Es un líquido transparente que presenta partículas en suspensión y disueltas que deben ser eliminadas mediante la filtración.

La muestra de licor presenta un pH= 9 y la temperatura de salida del reboso del sedimentador es de 80 °C. En la tabla 2.1 se muestran los resultados arrojados por el método analítico Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP), donde se corroboró la composición química de las especies metálicas de mayor repercusión contenidas en el licor residual.

Tabla 2.1: Composición química de los elementos principales contenidos en el licor de reboso

Elementos	Ni	Mg	Al
Contenido (g/L)	0,018	0,27	0,002

2.4 Metodología para realizar los análisis químicos.

2.4.1 Método de Espectroscopía de Absorción Atómica.

La Espectroscopía de Absorción Atómica (AA) es un método instrumental de la Química analítica que determina una gran variedad de elementos al estado fundamental como analitos.

La técnica analítica de Absorción Atómica consiste en llevar a un estado de excitación a las moléculas de una solución acuosa mediante la aplicación de energía en forma térmica, por medio de una llama de una combinación oxígeno acetileno, la muestra a alta temperatura se irradia con una luz a la longitud de onda a la cual el elemento absorbe energía y esta absorción es proporcional a la concentración del elemento de interés. En la figura 2.1 se muestra una fotografía del equipo de Absorción Atómica.



Figura 2.1: Espectrómetro de Absorción Atómica

El método de Espectroscopía por Absorción Atómica se aplica al análisis elemental de metales. Se pueden determinar alrededor de 74 elementos de la tabla periódica, utilizando de forma combinada los distintos tipos de atomizadores de llama y horno de grafito.

Actualmente, las tecnologías de Espectroscopía Atómica están tendiendo a migrar de la "absorción" a la "emisión". Esta tecnología es llamada Espectroscopia de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente ó (ICP) por sus siglas en inglés, que da uso a otros tipos de descargas eléctricas, llamadas plasmas, estas fuentes han sido usadas como fuentes de atomización excitación para Absorción Atómica (AA). Estas técnicas incluyen el plasma inductivamente acoplado y el plasma acoplado directamente.

2.4.2 Método de Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).

La Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo.

El plasma donde es atomizada la muestra es un gas ionizado, eléctricamente neutro y confinado en un tubo de descarga. Es un estado de equilibrio entre

partículas cargadas y neutras de un gas ionizado. Las temperaturas alcanzadas son notablemente superiores a la de la Absorción Atómica (AA). En la figura 2.2 se muestra una fotografía del equipo de Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) empleado.



Figura 2.2: Espectrómetro de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP)

2.4.3 Método de Espectrometría por Fluorescencia de Rayos-X.

El tubo de rayo X emite una radiación primaria suficiente para excitar los átomos de la muestra y provocar la emisión de una radiación secundaria fluorescente de la misma.

La radiación fluorescente pasa a través de un colimador (para eliminar las interferencias y organizar el haz de radiación) e irradia el cristal. La función del mismo es reflejar la radiación en un ángulo de reflexión específico para cada elemento hasta los detectores (de flujo y de centelleo).

La calidad de radiación fluorescente emitida depende de la concentración de elementos presente en la muestra y tiene una longitud de onda (un ángulo) específica para cada elemento.

Se utilizan los patrones (muestra de concentración conocida) y se construye las curvas de calibración para cada elemento y usando estas por medio de modelos matemáticos se pueden analizar las muestras de concentración desconocida.

El Espectrómetro secuencial automático de rayo X Axios- minerales es un instrumento compacto y de alta velocidad el cual se usa para el análisis de los elementos desde bromo hasta uranio. Es de alta flexibilidad, controlado por el microprocesador.

Para excitar la muestra se utiliza como fuente de radiaciones el tubo de rayo X Philips con una ventana Rh de 3 kw de potencia (figura 2.3).



Figura 2.3. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X.

2.4.4 Método de Espectrofotometría de Absorción Molecular.

El análisis químico proporciona información sobre la composición de una muestra. Algunos de los análisis dan resultados de tipo cualitativo y aportan información útil en la que pueden reconocerse especies atómicas o moleculares. Otros análisis son de tipo cuantitativo; en éstos los resultados se representan como datos numéricos y se expresan como porcentaje, partes por millón o miligramos por litro. En ambos tipos de análisis la información necesaria se obtiene por medio de la medida de una propiedad física que se relaciona en forma característica con el o los componentes de interés.

Cuando una onda electromagnética de longitud de onda definida incide sobre una sustancia, la fracción de la radiación absorbida es una función de la concentración de la sustancia en la trayectoria de la luz y del espesor de la muestra.

El nivel de absorción (A) está definido por la ley de Lambert-Beer como $A=a \cdot b \cdot c$, donde (a) es el coeficiente de absorción, (b) es el paso de luz y (c) es la concentración. La absorbancia es directamente proporcional a la trayectoria de la radiación a través de la solución y a la concentración de la especie que produce la absorción.

Las aplicaciones cualitativas de la Espectrofotometría de Absorción Molecular, dependen del hecho de que una cierta especie molecular sólo absorbe luz en regiones específicas del espectro y en grados variables, que dependen de las características de dicha especie particular. Al resultado se le conoce como espectro de absorción de esa especie y es la huella dactilar para propósitos de identificación. El equipo empleado se muestra en la (figura 2.3).



Figura 2.3: Espectrofotómetro UV-Visible Rayleigh.

2.4.5 Método de Espectroscopía Infrarroja.

Este método de análisis se basa en la absorción del haz de luz infrarrojo por la muestra a unas longitudes de onda determinadas. Una molécula absorbe la radiación Infrarrojo cuando la vibración de los átomos en la molécula produce un campo eléctrico oscilante en la misma frecuencia que lo hace la luz de Infrarrojo incidente. Para hacer este tipo de análisis es necesario obtener el espectro más adecuado de la muestra. Para ello deben ajustarse las variables instrumentales, así como otras relacionadas con la preparación de la muestra.

Descripción detallada para preparar las muestras.

La muestra sólida a analizar se mezcla con KBr en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo (en una proporción en peso 1:100 muestra/KBr). Una pequeña porción del polvo obtenido, se coloca en un portador de muestra para preparar las pastillas, se aplica una presión de 12 MPa en una prensa hidráulica, como se muestra en la figura 2.4. Posteriormente se coloca la pastilla en el portamuestra y se ajustan las condiciones de lectura desde 400 a 4400 cm^{-1} .



Figura 2.4: Prensa Hidráulica manual

2.5 Determinación del contenido de Níquel y Cobalto adsorbido por la Sepiolita.

Para la determinación del contenido de Níquel y Cobalto adsorbido dentro del mineral, seguimos la metodología propuesta en trabajos anteriores (Aznar, et al., 1992; Hang et al., 1970; Paumier, 2011). Para ello realizamos el siguiente procedimiento:

2.5.1 Determinación del tiempo de saturación de la Sepiolita.

Para determinar el tiempo de saturación de la Sepiolita con las soluciones estudiadas se sigue el siguiente procedimiento.

Se prepara una solución del metal que se va estudiar de concentración $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L y se ajusta el pH de esta disolución añadiendo NH_3 o HCl (0,1 mol/L) gota a gota, hasta los valores de 6, 7 y 8.

Se pesa 0,5 g del mineral en una balanza analítica y se le adiciona 150 ml de la solución del metal de concentración de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Se mantiene a temperatura ambiente y se agita la suspensión con un agitador magnético. Se van tomando alícuotas de 5 ml cada 15 min. Se centrifuga y se separa la solución sobrenadante, se analiza el contenido del metal en la solución por Absorción Molecular y se corroboró por Absorción Atómica. El sólido es analizado por Espectroscopía Infrarroja y también por Florescencia de Rayos X.

2.5.2 Determinación del contenido de metales adsorbidos en la Sepiolita

Se pesa una masa 0,5 g en una balanza analítica, se añaden volúmenes desde 0,250 ml hasta 50 ml de la solución del metal de concentración $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, se completa el volumen final a 50 ml con agua destilada, de forma tal que se incremente la cantidad de moles del metal en la solución, ($2,5 \cdot 10^{-6}$ - $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol). La suspensión se agita durante 4 horas. Luego se filtra y la solución sobrenadante, que contiene el metal remanente es analizada por Absorción Atómica (AA).

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se establece nuestros criterios que sustentan las teorías que corroboran la veracidad de la hipótesis planteada como resultado del procesamiento y el análisis de la información obtenida a través de la observación y desarrollo de los experimentos y ensayos realizados.

3.1 Análisis químico por el Método de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP)

Para la determinación de la composición química del mineral se aplica el método instrumental, llamado Espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP). En la tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos de los principales componentes de la Sepiolita, en forma de óxidos.

Tabla 3.1: Contenido de los principales óxidos que componen la Sepiolita.

Muestra	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Mn ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
Sepiolita (%)	61,50	25,20	0,45	1,20	0,09	0,50	0,40	0,30

Como se observa en la tabla 3.1, el contenido de magnesio en forma de óxido corresponde al 25,2 % y el de dióxido de silicio al 61,5 %. También esta muestra fue analizada por Fluorescencia de Rayos X (FRX). Los resultados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Contenido de los principales óxidos de Sepiolita por (FRX).

Muestra	Ni	Co	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Sepiolita (%)	0,22	0,088	24,70	1,16	61,45

De la misma forma, podemos decir que los valores determinados por (FRX) se corresponden con los valores determinados por (ICP). Comparando estos resultados con los valores determinados en los trabajos anteriores (Bonilla, et al., 1981; López-González, et al., 1981; Paumier, 2011; Ruiz-Hitzky, 2001), donde se reportan el

contenido de estos óxidos en la Sepiolita de otras regiones, empleadas como materia de investigación, se puede decir que estos valores están dentro del rango del mineral.

3.2 Determinación de la isoterma de absorción

Para la determinación de la isoterma de adsorción primeramente se tuvo en cuenta los estudios realizados para otros tipos de Sepiolitas (Hang, et al., 1970; Koppelman, et al., 1977) los cuales nos dieron la información necesaria para determinar el rango de concentración de la solución de Níquel y Cobalto a utilizar en la experimentación. A partir de los resultados obtenidos por estos autores se determinó que la concentración debía de estar en el orden de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

Una de las técnicas empleadas en este trabajo para la determinación de las concentraciones de los iones en solución durante el experimento, se empleo la Espectrofotometría de Absorción Molecular. Para ello se siguió las normas de análisis para la determinación del Níquel, método de Iodo Dimetil-Glioxima, y para el Cobalto el método del Nitroso R-sal.

Resultado obtenidos por la curva de calibración

Para la determinación del contenido de Níquel en la disolución remanente, luego del tratamiento con la Sepiolita es necesario realizar una curva de valoración. Para ello se prepararon varias disoluciones estándar de concentraciones desde $0,1 \cdot 10^{-4}$ a $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L en un volumétrico de 100 ml y se le determinó la absorbancia a la longitud de onda de trabajo. Estos valores, para la determinación del Níquel, se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Curva de calibración

C(Níquel) (mol/L)	Absorbancia
$0,1 \cdot 10^{-4}$	0,0590
$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,2822
$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,5760
$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,8410
$2,0 \cdot 10^{-4}$	1,1190

Una vez obtenidos estos valores de absorbancia por el espectrofotómetro pasamos a determinar el gráfico de la curva de calibración como se muestra en la figura 3.1.

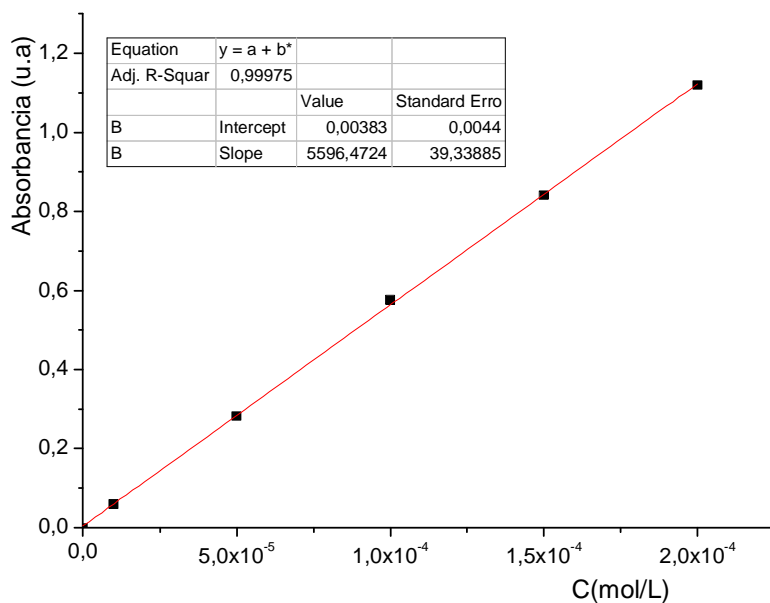


Figura 3.1: Curva de calibración del Níquel.

3.3 Determinación del tiempo de saturación.

El estudio de adsorción se realizó partiendo de soluciones de Níquel y Cobalto de concentración de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Para la determinación del tiempo máximo de saturación de la Sepiolita en contacto con las soluciones de Níquel y Cobalto, se realizaron determinaciones a pH 6, 7 y 8 según el procedimiento 2.5.1. Los valores de la concentración de los metales en las soluciones remanentes fueron determinados por el método de Espectrofotometría de Absorción Molecular, y estos resultados fueron además corroborados por las técnicas de Absorción Atómica (AA) y Espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP). El sólido remanente se caracterizó por Fluorescencia de Rayos X.

En la tablas de los anexos 1 y 2 se muestran los valores de las concentraciones determinadas para las soluciones preparadas a pH 6, 7 y 8 de Níquel(II) y Cobalto(II) determinadas por Espectrofotometría Absorción Molecular.

En la figura 3.2 se muestra la variación de la concentración de las especies adsorbidas (Ni y Co) contra el tiempo, ajustando el pH a 6 unidades.

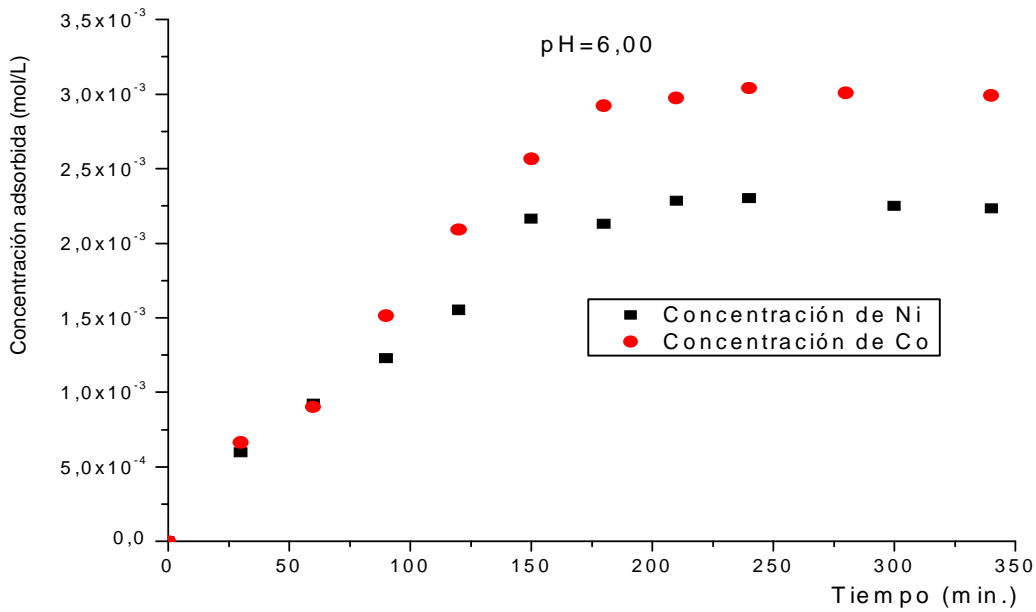


Figura 3.2: Variación de la concentración adsorbida de Níquel y Cobalto a pH= 6 en función del tiempo.

En esta figura se observa que a medida que aumenta el tiempo de contacto con la solución de Níquel y la solución de Cobalto, aumenta la concentración adsorbida. Para la solución de Cobalto, se logra un máximo de adsorción a los 180 minutos aproximados y una concentración de $2,92 \cdot 10^{-3}$ mol/L para la solución de Níquel, el tiempo de saturación de la Sepiolita es de 150 min y la concentración máxima adsorbida fue de $2,16 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

En la figura 3.3 se muestra la variación de la concentración de las especies adsorbidas de Níquel y Cobalto contra el tiempo, ajustando el pH a 7 unidades.

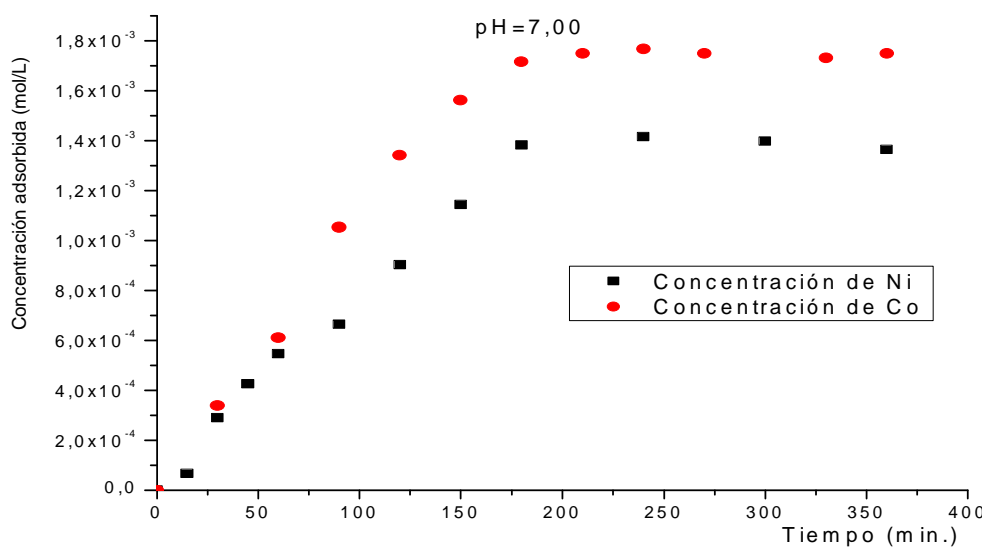


Figura 3.3: Variación de la concentración adsorbida de Níquel y Cobalto a pH= 7 en función del tiempo.

En la figura 3.3 se puede observar que la concentración de Níquel y Cobalto adsorbida también aumenta en función del tiempo, hasta un valor aproximado de $1,38 \cdot 10^{-3}$ mol/L para el Níquel y para el Cobalto de $1,71 \cdot 10^{-3}$ mol/L, o sea, a partir de estas concentraciones, la cantidad de Níquel y Cobalto adsorbido se mantiene prácticamente constante, lo que nos puede indicar que se ha saturado todos los túneles dentro de la estructura de la Sepiolita. El tiempo necesario para lograr la saturación de la Sepiolita con las soluciones a pH=7 fue de 180 min para ambos casos.

En la figura 3.4 se muestran la variación de la concentración adsorbida en función del tiempo de reacción para la solución de Níquel y Cobalto a pH=8.

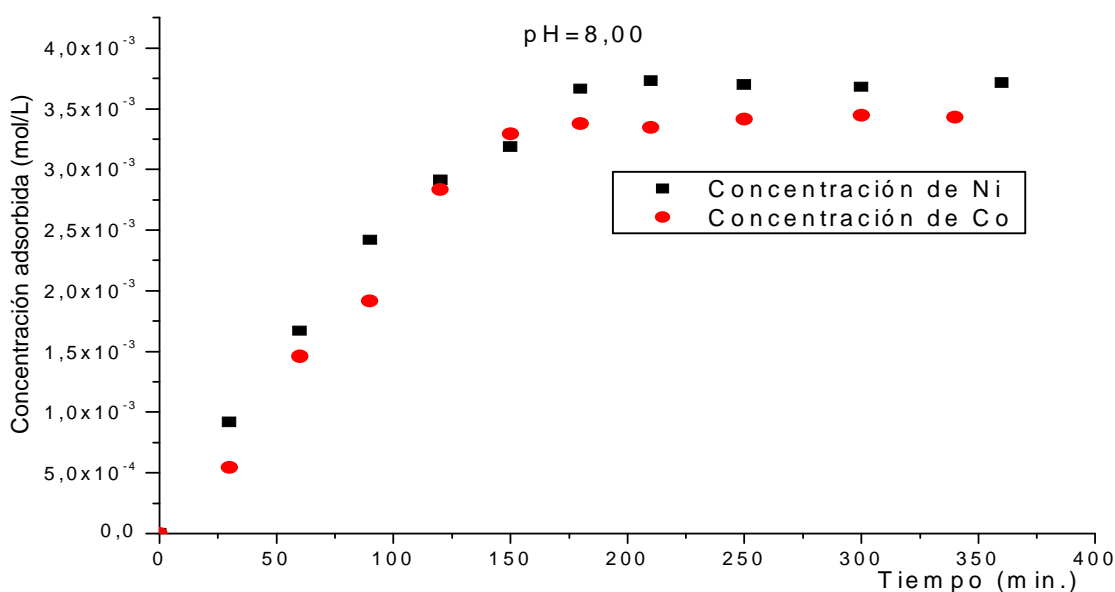


Figura 3.4: Variación de la concentración adsorbida de Níquel y Cobalto a pH= 8 en función del tiempo.

En el gráfico 3.4 se puede observar, al igual que los resultados anteriores, que la concentración de Níquel y Cobalto adsorbida aumenta en función del tiempo, hasta un valor, en este caso de $3,66 \cdot 10^{-3}$ mol/L para el Níquel y para el Cobalto de $3,29 \cdot 10^{-3}$ mol/L, o sea, a partir de esta concentración, la cantidad de Níquel y Cobalto adsorbido se mantiene prácticamente constante. El tiempo necesario para lograr la saturación de la Sepiolita con la solución de Níquel fue de 180 min y para el Cobalto de 150 min.

El sólido remanente, después de separado el líquido por centrifugación, al concluir el experimento, tanto para la corrida de la solución de Níquel como para la corrida de Cobalto, fueron analizados por Fluorescencia de Rayos X (FRX). En la tabla 3.4 se muestra el contenido de Cobalto y Níquel adsorbido por el mineral en (%).

Tabla 3.4: Por ciento determinados por Fluorescencia de Rayos X (FRX), de los principales elementos retenidos en la Sepiolita a diferentes pH.

Muestras (%)	Ni	Co	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Otros
Sepiolita	0,22	0,088	1,6	24,70	1,16	61,45	10,78
Sp-Ni pH=6	6,28	0,072	1,1	20,47	2,32	62,24	7,52
Sp-Ni pH=7	2,45	0,075	1,2	22,31	2,25	62,28	9,43
Sp-Ni pH=8	8,49	0,078	1,2	22,33	2,26	62,18	3,46
Sp-Co pH=6	0,14	1,945	1,2	21,46	2,32	62,17	10,76
Sp-Co pH=7	0,14	2,262	1,2	21,18	2,30	61,66	11,26
Sp-Co pH=8	0,12	4,329	1,1	22,31	2,26	61,64	8,24

En la tabla 3.4 se observa que el contenido de Níquel y Cobalto retenidos en la Sepiolita tratada aumenta, comparado con los valores iniciales de la Sepiolita. A pH=8 se obtienen los mayores porcentos tanto para el Níquel, como para el Cobalto.

Teniendo en cuenta que en los procesos metalúrgicos que se encuentran en nuestro entorno, tanto el Níquel como el Cobalto están asociados por su propiedades químicas, lo que imposibilita un tanto su separación. También, teniendo en cuenta que nuestro propósito final es la evaluación de la Sepiolita para su aplicación como adsorbente y tratamiento de residuales líquidos provenientes de la industria del Níquel se realiza un experimento donde se evalúa la capacidad de adsorción de la Sepiolita con una solución de Níquel más Cobalto a pH=8. La determinación del contenido tanto para el Níquel como el Cobalto se realizaron por Espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP). En la tabla del anexo 3 se muestran los valores de las concentraciones determinadas para la solución de Níquel más Cobalto a pH=8. En la figura 3.5 se muestran las curvas de la variación de la concentración adsorbida de la solución de Níquel más Cobalto en función del tiempo a pH=8.

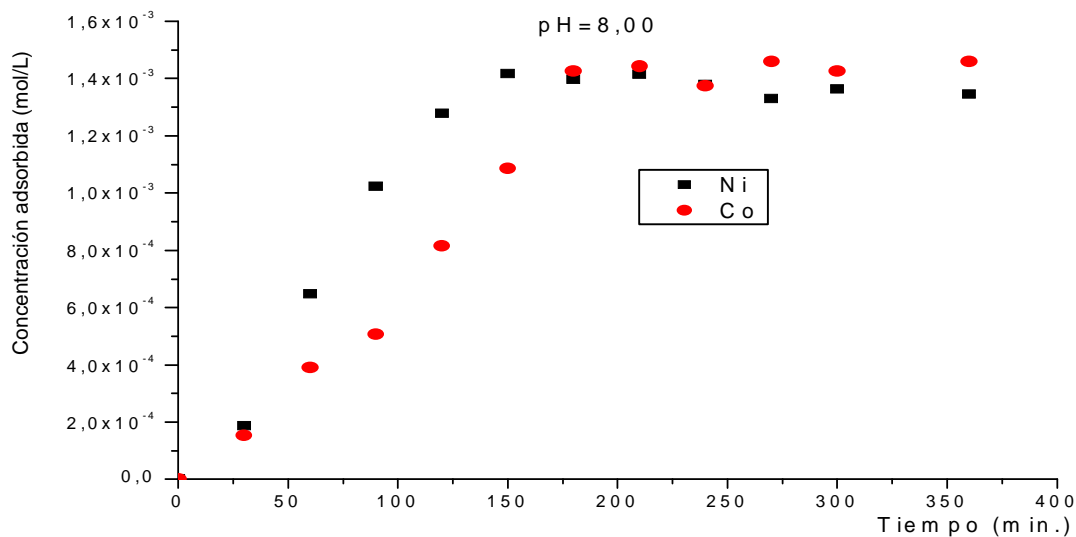


Figura 3.5: Variación de la concentración adsorbida de la solución de Níquel más Cobalto en función del tiempo a pH= 8.

El comportamiento de la solución con los dos iones es similar al comportamiento de las soluciones por separados. De la misma forma se observa un aumento de la concentración adsorbida. En la figura 3.5 se observa que la concentración de Níquel más Cobalto adsorbida aumenta en función del tiempo, hasta un valor aproximado de $1,42 \cdot 10^{-3}$ mol/L para la curva de Níquel y $1,43 \cdot 10^{-3}$ mol/L para el Cobalto, o sea, a partir de esta concentración, la cantidad de Níquel más Cobalto adsorbido se mantiene prácticamente constante, lo que nos puede indicar que se han saturado todos los túneles dentro de la estructura de la Sepiolita y a este valor de pH estudiado es donde más adsorbe este mineral. Lo que indica que con la mezcla de ambas soluciones la adsorción es prácticamente igual. El tiempo necesario para lograr la saturación de la Sepiolita con la solución de Níquel más Cobalto fue de 150 min para el Níquel y de 180 min para el Cobalto.

En los gráficos se puede observar las isotermas de absorción de Níquel y Cobalto, y la curva de mayor adsorción es a pH= 8 donde muestra la mayor cantidad de Níquel y Cobalto adsorbida por la Sepiolita. El punto máximo de adsorción es para el Níquel con un valor de $3,66 \cdot 10^{-3}$ mol/L en un tiempo de 180 min. Esto nos permite decir que a estos valores de pH alto las cargas superficiales de los bordes de las partículas de arcilla llegan a ser progresivamente más negativas a pH elevados por la adsorción de iones OH^- , como se refieren otros autores, o sea a partir de este valor $3,66 \cdot 10^{-3}$ mol/L ya no es posible la absorción de mayor cantidad de Níquel. A pH ácido se redisuelve

parte del magnesio de la estructura dejando espacios activos para adsorber el Níquel o el Cobalto en cada caso.

3.4 Determinación de la cantidad de moles adsorbidos.

Para la determinación de la cantidad de moles adsorbidos por gramo de Sepiolita se realizó un experimento donde se aumenta la cantidad de moles de Níquel y Cobalto y se determina la cantidad de moles adsorbidos luego de 4 horas en contacto con el mineral, según el procedimiento 2.5.2. Los valores de las concentraciones de los metales adsorbidos se muestran en las tablas de los anexos 4 y 5.

En la figura 3.6 se muestra el gráfico de la variación de la determinación de la cantidad de moles adsorbidos por gramos de Sepiolita contra la cantidad de moles iniciales por gramos de Sepiolita a partir de los resultados que se exponen en los anexos 4 y 5.

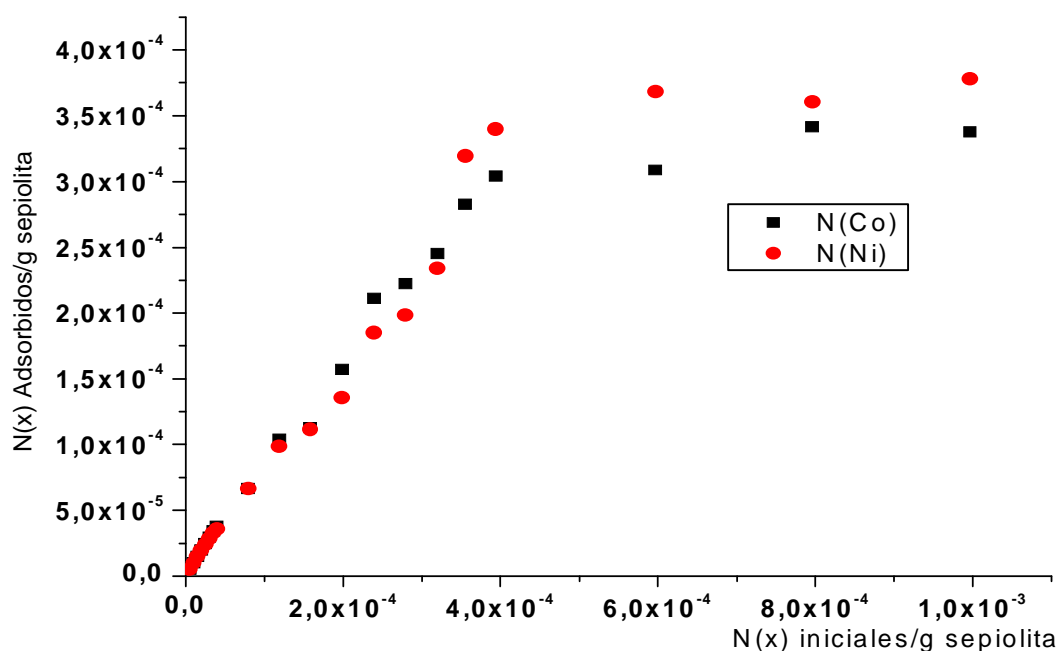


Figura 3.6: Variación de los moles adsorbidos de Níquel y Cobalto en función de los moles iniciales por gramo de Sepiolita.

En la figura 3.6 se puede observar que a partir de una cantidad de sustancia del Níquel superior a $3,68 \cdot 10^{-4}$ moles y de Cobalto superior $3,41 \cdot 10^{-4}$ moles, la cantidad de moles adsorbidos por gramo de Sepiolita se mantiene constante.

En la figura 3.7 se muestran la curva del contenido de los metales en (%) de Níquel y Cobalto adsorbido en el mineral en función de la cantidad de moles iniciales por gramos de Sepiolita (anexo 4 y 5). De acuerdo al análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) de la fase sólida, se ha podido determinar que la cantidad máxima de Níquel

retenido en la Sepiolita corresponde a un 3,25 % y para el Cobalto se logra un 1,05 % de Cobalto en la fase sólida.

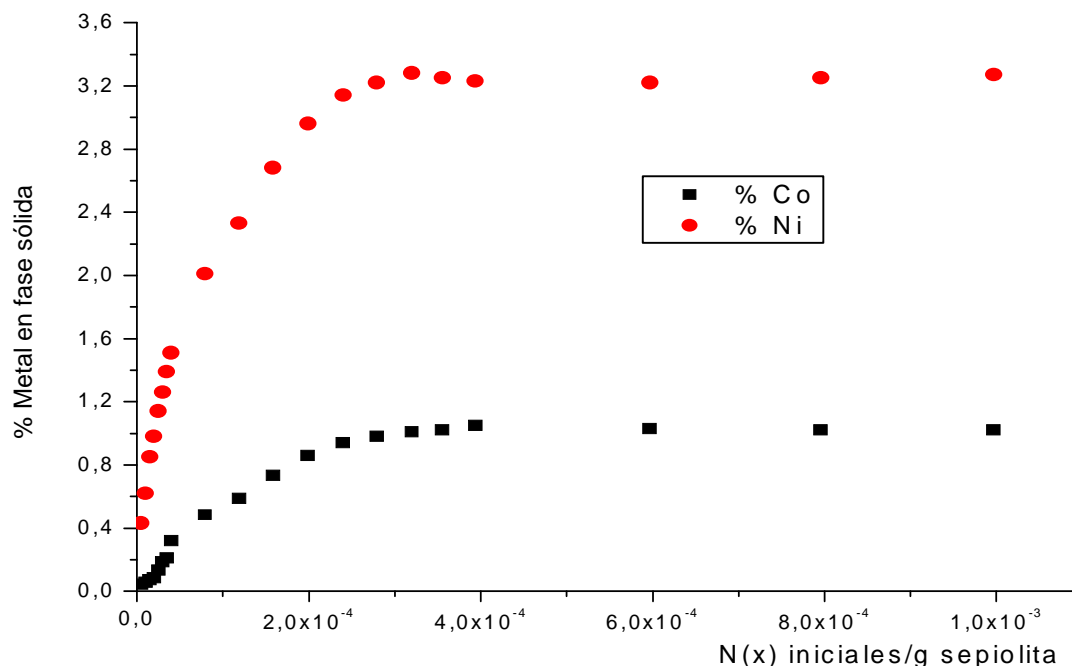


Figura 3.7: Gráfico del contenido de Níquel y Cobalto adsorbido en el mineral en función de la cantidad de moles iniciales por gramos de Sepiolita.

Para evaluar la posibilidad de aplicación de la Sepiolita para su aplicación en la remoción de los metales pesados de las aguas residuales industriales de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, se realizó una prueba con un licor básico procedente de la UBP Calcinación y Sínter. En este caso se fue aumentando el volumen del licor desde 10 ml hasta 50 ml, en contacto con la masa de Sepiolita de 0,02 g. Los resultados se muestran en el anexo 6.

En la figura 3.8 se muestran la variación de la cantidad de moles adsorbidos contra la cantidad de moles inicial por gramos de Sepiolita para el licor residual de la UBP Calcinación y Sínter que es obtenido a partir de los sedimentadores de pulpa de carbonato de Níquel. Este licor tiene un contenido de Níquel de 17 mg/L y un pH de 9 unidades.

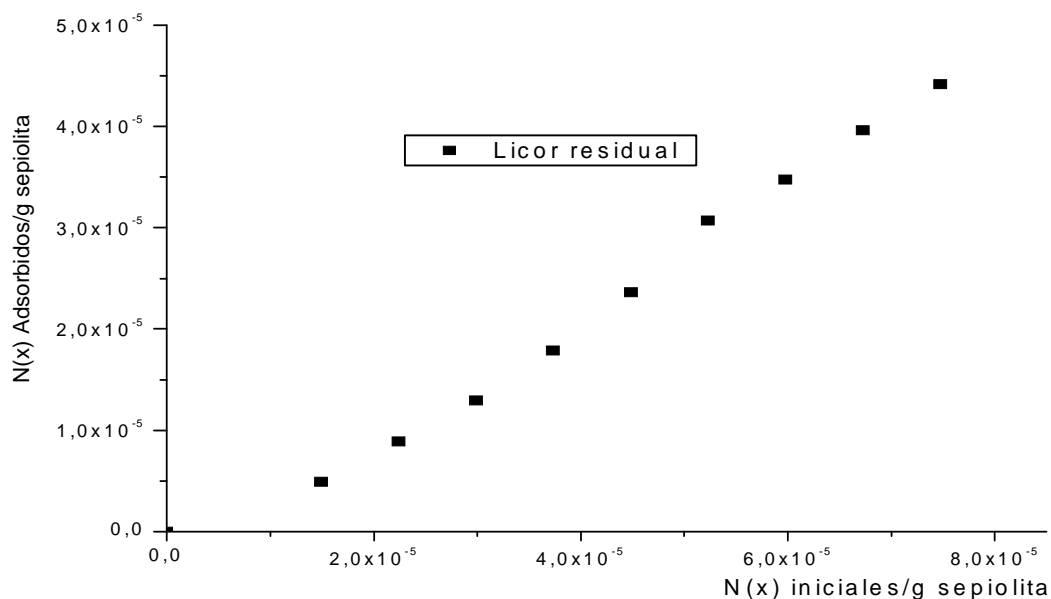


Figura 3.8: Determinación de los moles adsorbidos por gramos de Sepiolita para el licor residual.

En la figura 3.8 se puede observar que a medida que se incrementa la cantidad de moles iniciales en contacto con la masa de Sepiolita también se incrementa los moles adsorbidos por gramo de Sepiolita. En estas condiciones no se llega a la saturación completa de la Sepiolita porque el contenido de Níquel en el licor es inferior a los valores de concentración de saturación determinados, aproximadamente $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Estos resultados indican que el Níquel que contiene el licor residual que se vierte a la presa de cola es adsorbido casi en su totalidad por la Sepiolita.

3.5 Análisis por Espectroscopía Infrarrojo (IR)

En la figura 3.9 se muestran los espectros de Infrarrojo obtenidos de la Sepiolita Natural (figura 3.9(a)), así como los demás espectros que corresponden al sólido obtenido luego de tratar la Sepiolita con soluciones de Nitrato de Cobalto (II) neutralizadas a pH=8, pero a diferentes cantidades de sustancias de la disolución. El espectro de la Sepiolita natural (figura 3.9(a)) muestra las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión (ν OH) de los grupos OH del agua zeolítica que aparecen entre $3\ 500$ - $3\ 200\text{ cm}^{-1}$. Las bandas de vibración asignadas al enlace Mg-OH aparecen a $3\ 625\text{ cm}^{-1}$ y $3\ 565\text{ cm}^{-1}$ y las vibraciones para el enlace Mg_3OH se producen a $3\ 680\text{ cm}^{-1}$. Entre $1\ 200$ y 400 cm^{-1} se producen las vibraciones características de la Sepiolita para los enlaces Si-O-Mg, ($1\ 210$, $1\ 080$ y $1\ 019\text{ cm}^{-1}$), Mg-OH (645 cm^{-1}), Mg-O (789 y 440 cm^{-1}) y Si-O (786 y 471 cm^{-1}).

La figura 3.9 (b) muestra el espectro de infrarrojo obtenido de la muestra de Sepiolita tratada con la solución de nitrato de Cobalto (II) con $n(x)=1\cdot 10^{-5}$ mol, a pH=8, en el cual se observan las señales características asociadas a las moléculas de agua adsorbidas entre $3\ 500$ y $3\ 400\text{ cm}^{-1}$, así como las demás bandas de vibración de la Sepiolita. En este espectro se observa además la aparición de dos nuevas señales de vibración, ubicadas a $1\ 974$ y $1\ 540\text{ cm}^{-1}$, asociadas posiblemente a la formación de un compuesto de coordinación entre el Cobalto en disolución y los grupos amonios ($-\text{NH}_3$), presentes en la solución. Al aumentar la cantidad de sustancia de la solución de Cobalto en contacto con la Sepiolita, estas vibraciones antes desaparecen con el incremento de la cantidad de sustancia, y a su vez, aparecen otras vibraciones entre $3\ 250$ y $3\ 230\text{ cm}^{-1}$. Estas nuevas vibraciones son productos al enlace N-H, del grupo NH_3 . Teniendo en cuenta los resultados de la Espectroscopía (IR) podemos confirmar la adsorción del Cobalto en el interior de los canales de la Sepiolita, en este caso, en forma de amino complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

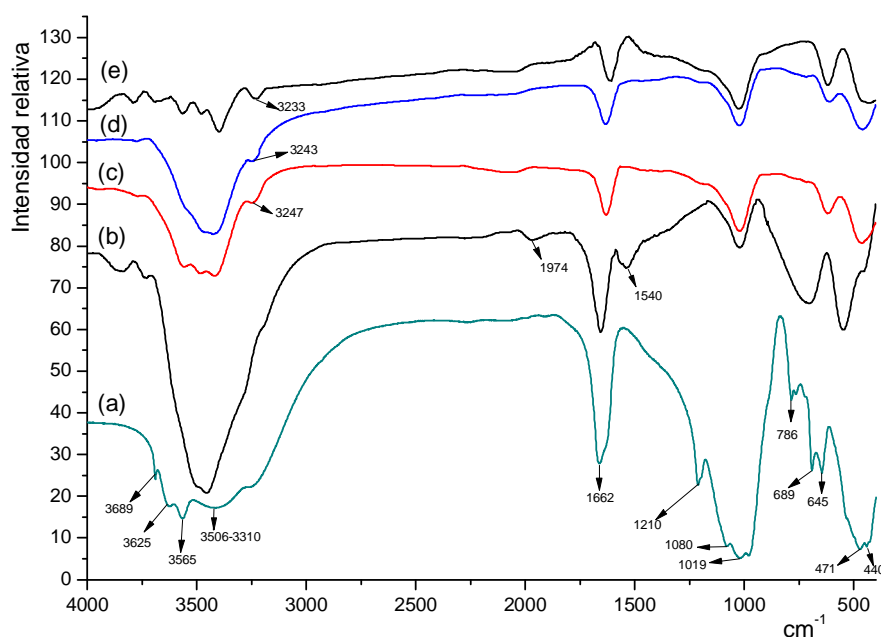


Figura 3.9: Espectro de Infrarrojo (IR) (a) Sepiolita natural, (b) La Sepiolita tratada con solución de Cobalto (II) $n(x)= 1\cdot 10^{-5}$ mol, (c) $n(x)= 2\cdot 10^{-4}$ mol, (d) $n(x)= 6\cdot 10^{-4}$ mol y (e) $n(x)= 1\cdot 10^{-3}$ mol.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se llegó a las siguientes conclusiones:

1. En el estudio del tiempo de saturación se determinó que para las concentraciones de Níquel y Cobalto de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L a pH=8 el tiempo necesario para lograr la saturación de la Sepiolita con la solución de Níquel fue de 180 min y para el Cobalto de 150 min.
2. Se determinó que la capacidad máxima de adsorción fue a pH=8, donde se alcanza una concentración de $3,68 \cdot 10^{-4}$ moles de Níquel y de $3,41 \cdot 10^{-4}$ moles de Cobalto por gramos de Sepiolita respectivamente.
3. Es posible el empleo de la Sepiolita para la remoción de Níquel en las aguas residuales industriales de la "Empresa Comandante Ernesto Che Guevara".

RECOMENDACIONES

A modo de recomendaciones de este trabajo podemos plantear la siguiente:

1. Que se continúe trabajando en la evaluación de la remoción del Níquel en las aguas residuales industriales de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara.
2. Que se realice un estudio de optimización a partir de los resultados obtenidos de las variables estudiadas.

BIBLIOGRAFÍA

- ACOSTA, J. L., et al., The effect of several surface modified sepiolites on the transition temperatures and crystallinity of filled polypropylene. *Angew. Makromol. Chem.*, 1984, 126, 51-57.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E., et al., Removal of Heavy Metals from Waste Waters by Natural and Na-exchanged Bentonites. *Clays and Clay Minerals*, 2003, 51, (5), 475-480.
- ÁLVAREZ, A. Sepiolite: properties and uses. . In ELSEVIER ed. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology*. Amsterdam, 1984, vol. 37, p. 253-287.
- ALVAREZ, A., et al. 1982. Sepiolite in the field of animal nutrition. . In *Proceedings of the Proc. 5th Int. Cong. Industrial Minerals, Madrid 1982*, 37-45.
- ANDRADE, L., et al. *Uso de Arcillas Especiales para Depuración de Aguas Residuales*. *Inf. tecnol.* [Type of Work]. 2005, vol. 16, no. 1 [cited 2012-05-22, pp. 3-10. Available from Internet:<<http://www.scielo.cl/scielo.php>>.
- AZNAR, A. J., et al., Adsorption of methylene blue on sepiolite gels: Spectroscopic and rheological studies. *Clay Minerals* 1992, 27, 101-108.
- BALCI, S., Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite. *Clay Minerals*, 1999, 34, 647-655.
- BARNES, L., et al., A feasibility study of removal of chromium from selected contaminated sites. . *Wastewater*, 1990, 35, 446-459.
- BETEJTIN, A. *Curso de Mineralogía*. Edtion ed. Moscú: MIR, 1970. 737 p.
- BONILLA, L., et al., Activation of a sepiolite with dilute solutions of HNO₃ and subsequent heat treatments: II. Determination of surface acid centres. *Clay Minerals*, 1981, 16, 173-179.
- BRAVO, N. P. *Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos*. Universidad de Belgrano, 2004.

- CETISLI, H., et al., Dissolution kinetics of sepiolite from eskisehir (turkey) in hydrochloric and nitric acids. *Clay Minerals*, 1990, 25, 207-215.
- CLARK, C. J., et al., Chemisorption of Cu(II) and Co(II) on Allophane and Imogolite Clays and *Clay Minerals*, 1984, 32, (4), 300-310.
- CHAMBERS, C. P. C. Some industrial applications of the clay mineral sepiolite. In.: *Silicates Inds.* , 1959, p. 181-189.
- DANA, J. D. *Manual de Mineralogía*. edited by TERCERA. Edtion ed. La Habana, 1971. 564 p.
- DERMICI, S., et al. 1995. Removal of turbidity and color of sugar juices by using some Turkish bentinites and sepiolite. . In *Proceedings of the EUROCLAY'95*, Leuven1995, 158-151 159.
- DOVAL, M., et al. *Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones*. . In *Yacimientos Minerales*. Madrid: Centro de Estudios Ramon Areces, 1991, p. 582-608.
- EGOZY, Y., Adsorption of cadmium and cobalt on montmorillonite as a function of solution composition *Clays and Clay Minerals*, 1980, 28, (4), 311-318.
- FERNÁNDEZ-SAAVEDRA, R. *Materiales carbonosos nanoestructurados obtenidos en sólidos porosos para aplicaciones como electrodos en dispositivos electroquímicos*. Doctoral Universidad Autónoma de Madrid, 2007.
- FERNÁNDEZ-SAAVEDRA, R., et al., *Template Synthesis of Nanostructured Carbonaceous Materials for Application in Electrochemical Devices*. *Current Nanoscience*, 2009, 5, 506-513.
- a,b, *Templated synthesis of carbon nanofibres from polyacrylonitrile using sepiolite*. *Adv. Funct. Mater*, 2004, 14, (1), 77-82.
- GALÁN, E. *Industrial applications of sepiolite from Vallecas-Vicálvaro, Spain: Areview*. . In *Int. Clay Conf.*, Denver,. Bloomington: The Clay Mineral Soc, 1987, p. 400-404.
- a,b, *Properties and applications of Palygorskite-Sepiolite Clays*. *Clay Miner.*, 1996, 31, 443-453.
- GALAN, E., et al., *A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite*. *Clays and Clay Minerals*, 1999, 47, (4), 399-409.
- GONZÁLEZ, F., et al., *Mechanism of acid activation of magnesian palygorskite*. *Clays and Clay Minerals*, 1989, 37, (3), 258-262.
- GONZÁLEZ, J. D. D. L., et al., *Activación de una Sepiolita con disoluciones diluidas de HNO₃ y posteriores tratamientos térmicos: I. Estudio de la superficie específica* *Clay Minerals*, 1981, 16, 103-113.

- GONZÁLEZ, J. M. Las arcillas como minerales industriales: caolines Bentonitas y Arcillas Especiales. . In Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Química y Naturales. Zaragoza, 2000.
- GONZÁLEZ, L., et al., Fibrous silica gel obtained from sepiolite by HCl attack. *Clay Minerals*, 1984, 19, 93-98.
- HANG, P. T., et al., Methylene blue absorption by clay minerals. determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII) *Clays and Clay Minerals*, 1970, 18, (4), 203-212.
- HELIOS-RIBICKA, E., The content and chemical forms of heavy metals in the river sediments of the Cracow area: The role of clay minerals *Environmental Technology Letters*, 1983, 4, (12), 515-520.
- HERNÁNDEZ, L. G., et al., Preparation of silica by acid dissolution of sepiolite and study of its reinforcing effects in elastomers. *Angew. Makromol. Chem.*, 1982, 103, 51-60.
- JONES, B. F., et al., Sepiolite and Palygorskite. In "Hydrous Phyllosilicates" *Mineralogy*, 1988, 19, 631-674.
- KANEYOSHI, M., et al., Adsorption and spectroscopic studies on the interactions of cobalt(III) chelates with clays *Clays and Clay Minerals*, 1993, 41, (1), 1-6.
- KENDALL, T., Bentonite. Major Market Review. *Industrial Minerals*, 1996, 5, 25-37.
- KOGEL, J. E., et al., Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analysis by inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS). *Clays and Clay Minerals*, 2001, 49, (5), 387-392.
- KOPPELMAN, M. H., et al., A study of the adsorption of Ni(II) and Cu(II) by clay minerals *Clays and Clay Minerals*, 1977, 25, 457-462.
- a,b, Adsorption of $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ and $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ on clay minerals and the characterization of chromium by X-ray photoelectron spectroscopy *Clays and Clay Minerals*, 1980a, 28, (3), 211-216.
- a,b, Adsorbed Cr(III) on Chlorite, Illite, and Kaolinite: An X-ray photoelectron spectroscopic study *Clays and Clay Minerals*, 1980b, 28, (2), 119-124.
- KRAUS, E. H. *Mineralogía*. Edtion ed. La Habana: Edición Revolucionaria, 1979. 665 p.
- LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. D. D., et al., Surface area changes of a vermiculite by acid and thermal treatment *Clays and Clay Minerals*, 1957, 6, (1), 399-405.
- a,b, Activación de una Sepiolita con disoluciones diluidas de HNO_3 y posteriores tratamientos térmicos: I. Estudio de la superficie específica *Clay Minerals*, 1981, 16, 103-113.

- MYRIAM, M., et al., Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46, (3), 225-231.
- NEUMAN, A., et al., Kinetics of palygorskite hydrolysis in dilute salt solutions. *Clay Minerals*, 2000, 35, 433-441.
- NEWMAN, A. C. D., et al., The chemical constitution of clays. *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, 1987, 6, 1-128.
- PAUMIER, L. A. Estudio de la activación con HCl y la absorción del Azul de Metileno en la Sepiolita. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa "Dr. Antonio Núñez Jiménez", 2011.
- PICKERING, W. F., et al., The effect of pH on the retention of Cu, Pb, Cd and Zn by Caly-Fulvic Acid Mixtures. *Water, Air, Soil Pollution.*, 1981, 16, (2), 209.
- RAUTUREAU, M., et al., Structural analysis of sepiolite by selected area electron diffraction-relations with physico-chemical properties. *Clays and Clay Minerals*, 1976, 24, 4349.
- ROBERTSON, R. H. S., Sepiolite: A versatile raw material. *Chem. Ind.*, 1957, 1492-1495.
- RODRÍGUEZ, M. A. V., et al., Acid activation of a spanish sepiolite: physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. *Clay Minerals*, 1994, 29, 361-367.
- RUIZ-HITZKY, E., Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 86-91.
- RUIZ-HITZKY, E., et al., Organomineral derivatives obtained by reacting organochlorosilanes with the surface of silicates in organic solvents *Clays and Clay Minerals*, 1976, 24, 25-30.
- SANDI, G., et al., Carbons for Lithium Battery Applications Prepared Using Sepiolite as an Inorganic Template. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146, (10), 3644-3648.
- SERNA, C., et al., Folding in sepiolite crystals. *Clay and Clays Minerals*, 1975a, 23, 452-457.
- a,b, Sepiolite anhydride and crystal folding. *Clays and Clay Minerals*, 1975b, 23, 411-412.
- SERRATOSA, J. M. 1979. Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite). In *Proceedings of the Proc. Int. Clay Conf.*, Oxford 1979, 99-109.
- SRIVASTAVA, S. K., et al., Studies on the removal of some toxic metal ions. Part II removal of lead and cadmium by montmorillonite and kaolinite. *Environmental Technology*, 1989, 10, (3), 275-282.

SUGIURA, M., Removal of methanethiol by sepiolite and various sepiolite-methal compound complexes in ambient air Clay Sci., 1993, 9, 33-41.

TKAC, I., et al., Acid-treated montmorillonites: A study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR. Clay Minerals, 1994, 29, 11-19.

ANEXOS

Anexo 1: Resultados de la concentración de Níquel adsorbida por la Sepiolita a diferentes pH.

pH=6	Tiempo (min)	Absorbancia	C(Ni) (mol/L)	C(Ni _{real})(mol/L)	C(Ni) _{Adsorbida} (mol/L)
1	30	0,5035	$9,00 \cdot 10^{-5}$	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$5,96 \cdot 10^{-4}$
2	60	0,4854	$8,67 \cdot 10^{-5}$	$8,67 \cdot 10^{-3}$	$9,20 \cdot 10^{-4}$
3	90	0,4682	$8,37 \cdot 10^{-5}$	$8,37 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$
4	120	0,4501	$8,04 \cdot 10^{-5}$	$8,04 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$
5	150	0,4158	$7,43 \cdot 10^{-5}$	$7,43 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$
6	180	0,4177	$7,46 \cdot 10^{-5}$	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$
7	210	0,4091	$7,31 \cdot 10^{-5}$	$7,31 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$
8	240	0,4081	$7,29 \cdot 10^{-5}$	$7,29 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$
9	300	0,4110	$7,34 \cdot 10^{-5}$	$7,34 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$
10	340	0,4119	$7,36 \cdot 10^{-5}$	$7,36 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-3}$

Anexo 1: Resultados de la concentración de Níquel adsorbida por la Sepiolita a diferentes pH. Continuación.

pH=7	Tiempo (min)	Absorbancia	C(Ni) (mol/L)	C(Ni _{real})(mol/L)	C(Ni) _{Adsorbida} (mol/L)
1	15	0,533	$9,52 \cdot 10^{-5}$	$9,52 \cdot 10^{-3}$	$6,82 \cdot 10^{-5}$
2	30	0,521	$9,30 \cdot 10^{-5}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$
3	45	0,513	$9,17 \cdot 10^{-5}$	$9,17 \cdot 10^{-3}$	$4,26 \cdot 10^{-4}$
4	60	0,506	$9,05 \cdot 10^{-5}$	$9,05 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-4}$
5	90	0,500	$8,93 \cdot 10^{-5}$	$8,93 \cdot 10^{-3}$	$6,65 \cdot 10^{-4}$
6	120	0,486	$8,69 \cdot 10^{-5}$	$8,69 \cdot 10^{-3}$	$9,03 \cdot 10^{-4}$
7	150	0,473	$8,45 \cdot 10^{-5}$	$8,45 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$
8	180	0,460	$8,21 \cdot 10^{-5}$	$8,21 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$
9	240	0,458	$8,18 \cdot 10^{-5}$	$8,18 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$
10	300	0,459	$8,20 \cdot 10^{-5}$	$8,20 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
11	360	0,461	$8,23 \cdot 10^{-5}$	$8,23 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$
12	420	0,459	$8,20 \cdot 10^{-5}$	$8,20 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
pH=8	Tiempo (min)	Absorbancia	C(Ni) (mol/L)	C(Ni _{real})(mol/L)	C(Ni) _{Adsorbida} (mol/L)
1	30	0,485	$8,67 \cdot 10^{-5}$	$8,67 \cdot 10^{-3}$	$9,20 \cdot 10^{-4}$
2	60	0,443	$7,92 \cdot 10^{-5}$	$7,92 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$
3	90	0,401	$7,17 \cdot 10^{-5}$	$7,17 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$
4	120	0,374	$6,68 \cdot 10^{-5}$	$6,68 \cdot 10^{-3}$	$2,91 \cdot 10^{-3}$
5	150	0,359	$6,41 \cdot 10^{-5}$	$6,41 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-3}$
6	180	0,332	$5,93 \cdot 10^{-5}$	$5,93 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$
7	210	0,328	$5,86 \cdot 10^{-5}$	$5,86 \cdot 10^{-3}$	$3,73 \cdot 10^{-3}$
8	250	0,330	$5,90 \cdot 10^{-5}$	$5,90 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$
9	300	0,331	$5,91 \cdot 10^{-5}$	$5,91 \cdot 10^{-3}$	$3,68 \cdot 10^{-3}$
10	360	0,329	$5,88 \cdot 10^{-5}$	$5,88 \cdot 10^{-3}$	$3,71 \cdot 10^{-3}$

Anexo 2: Resultados de la concentración de Cobalto adsorbida por la Sepiolita a diferentes pH.

pH=6	Tiempo (min)	Absorbancia	C(Co) (mol/L)	C(Co _{real})(mol/L)	C(Co) _{Adsorbida} (mol/L)
1	30	1,0957	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$6,65 \cdot 10^{-4}$
2	60	1,0728	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$9,02 \cdot 10^{-4}$
3	90	1,0137	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$
4	120	0,9579	$9,91 \cdot 10^{-5}$	$9,91 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$
5	150	0,9120	$9,43 \cdot 10^{-5}$	$9,43 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$
6	180	0,8776	$9,08 \cdot 10^{-5}$	$9,08 \cdot 10^{-3}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$
7	210	0,8726	$9,03 \cdot 10^{-5}$	$9,03 \cdot 10^{-3}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$
8	240	0,8661	$8,96 \cdot 10^{-5}$	$8,96 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$
9	280	0,8694	$8,99 \cdot 10^{-5}$	$8,99 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$
10	340	0,8710	$9,01 \cdot 10^{-5}$	$9,01 \cdot 10^{-3}$	$2,99 \cdot 10^{-3}$

Anexo 2: Resultados de la concentración de Cobalto adsorbida por la Sepiolita a diferentes pH. Continuación.

pH=7	Tiempo (min)	Absorbancia	C(Co) (mol/L)	C(Co _{real})(mol/L)	C(Co) _{Adsorbida} (mol/L)
1	30	0,8005	$8,28 \cdot 10^{-5}$	$8,28 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$
2	60	0,7742	$8,01 \cdot 10^{-5}$	$8,01 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{-4}$
3	90	0,7316	$7,57 \cdot 10^{-5}$	$7,57 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
4	120	0,7037	$7,28 \cdot 10^{-5}$	$7,28 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$
5	150	0,6824	$7,06 \cdot 10^{-5}$	$7,06 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$
6	180	0,6676	$6,91 \cdot 10^{-5}$	$6,91 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$
7	210	0,6643	$6,87 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$
8	240	0,6627	$6,86 \cdot 10^{-5}$	$6,86 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$
9	270	0,6643	$6,87 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$
10	330	0,6660	$6,89 \cdot 10^{-5}$	$6,89 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$
11	360	0,6643	$6,87 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$
pH=8	Tiempo (min)	Absorbancia	C(Co) (mol/L)	C(Co _{real})(mol/L)	C(Co) _{Adsorbida} (mol/L)
1	30	0,6988	$7,23 \cdot 10^{-5}$	$7,23 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$
2	60	0,6758	$6,99 \cdot 10^{-5}$	$6,99 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$
3	90	0,6643	$6,87 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$
4	120	0,6364	$6,58 \cdot 10^{-5}$	$6,58 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$
5	150	0,5938	$6,14 \cdot 10^{-5}$	$6,14 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$
6	180	0,5577	$5,77 \cdot 10^{-5}$	$5,77 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$
7	210	0,5446	$5,63 \cdot 10^{-5}$	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$2,99 \cdot 10^{-3}$
8	250	0,5397	$5,58 \cdot 10^{-5}$	$5,58 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$
9	280	0,5282	$5,46 \cdot 10^{-5}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$
10	310	0,5331	$5,52 \cdot 10^{-5}$	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-3}$
11	370	0,5233	$5,41 \cdot 10^{-5}$	$5,41 \cdot 10^{-3}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$

Anexo 3: Concentración adsorbida de la solución de Níquel más Cobalto.

Tiempo (min.)	C(Ni)Adsorbida	C(Co)Adsorbida
30	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$
60	$6,47 \cdot 10^{-4}$	$3,90 \cdot 10^{-4}$
90	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$5,06 \cdot 10^{-4}$
120	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$8,15 \cdot 10^{-4}$
150	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$
180	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$
210	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$
240	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$
270	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$
300	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$
360	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$

Anexo 4. Determinación de los moles adsorbidos de Cobalto por gramo de Sepiolita.

#	C(Co _(ini.))	C(Co _(abs.))	Moles(Co _(ini.))	Moles(Co _(abs.))	Moles(Co _(ini.) /gSep.)	Moles(Co _(abs.) /gSep.)	Masa Sep.	% Co por FRX
1	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$4,84 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$4,99 \cdot 10^{-6}$	$4,83 \cdot 10^{-6}$	0,501	0,042
2	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$9,86 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$4,93 \cdot 10^{-6}$	$9,96 \cdot 10^{-6}$	$9,82 \cdot 10^{-6}$	0,502	0,056
3	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$7,50 \cdot 10^{-6}$	$7,45 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	0,501	0,073
4	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$9,90 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	0,506	0,086
5	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{-5}$	0,502	0,134
6	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$2,99 \cdot 10^{-5}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$	0,502	0,186
7	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$3,43 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$3,43 \cdot 10^{-5}$	0,501	0,208
8	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$3,79 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-5}$	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$3,79 \cdot 10^{-5}$	0,501	0,320
9	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,70 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$3,35 \cdot 10^{-5}$	$7,94 \cdot 10^{-5}$	$6,66 \cdot 10^{-5}$	0,504	0,483
10	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$5,24 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,504	0,586
11	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$5,70 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	0,505	0,731
13	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$7,90 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	0,503	0,860
14	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	0,501	0,940
15	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	0,502	0,980
16	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$	0,500	1,010
17	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	0,506	1,020
18	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \cdot 10^{-4}$	0,508	1,050
19	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$5,97 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$	0,508	1,030
20	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$7,96 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	0,503	1,020
21	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$9,97 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$	0,502	1,020

Anexo 5. Determinación de los moles adsorbidos de Níquel por gramo de Sepiolita.

#	C(Ni _(ini.))	C(Ni _(abs.))	Moles(Ni _(ini.))	Moles(Ni _(abs.))	Moles(Ni _(ini.) /gSep.)	Moles(Ni _(abs.) /gSep.)	Masa Sep.	% Ni por FRX
1	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$4,93 \cdot 10^{-6}$	$4,82 \cdot 10^{-6}$	0,508	0,430
2	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$9,94 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$4,97 \cdot 10^{-6}$	$9,84 \cdot 10^{-6}$	$9,78 \cdot 10^{-6}$	0,508	0,620
3	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$7,50 \cdot 10^{-6}$	$7,43 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,507	0,850
4	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$9,79 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	0,503	0,980
5	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$2,46 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	0,509	1,140
6	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$	0,505	1,260
7	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$3,43 \cdot 10^{-5}$	$3,29 \cdot 10^{-5}$	0,510	1,390
8	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$3,57 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$3,55 \cdot 10^{-5}$	0,503	1,510
9	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,65 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$3,32 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$6,64 \cdot 10^{-5}$	0,500	2,010
10	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$9,90 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$9,84 \cdot 10^{-5}$	0,504	2,330
11	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	0,504	2,680
12	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$6,83 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	0,504	2,960
13	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$9,27 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	0,502	3,140
14	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$9,95 \cdot 10^{-5}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	0,502	3,220
15	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$	0,505	3,280
16	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$3,59 \cdot 10^{-4}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	0,502	3,250
17	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$	$3,40 \cdot 10^{-4}$	0,506	3,230
18	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$3,68 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,68 \cdot 10^{-4}$	0,500	3,220
19	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	0,500	3,250
21	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$9,94 \cdot 10^{-4}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$	0,503	3,270

Anexo 6. Determinación de los moles adsorbidos de Níquel en el licor residual por gramo de Sepiolita.

V (licor) (ml)	C(Ni) g/l	C(Ni)final mol/l	C(x) adsorbida	N(x)inicial	N(x)absorbidos	Moles(Ni _(ini.) /gSep).	Moles(Ni _(ads.) /gSep).
10	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$	$9,76 \cdot 10^{-5}$	$2,99 \cdot 10^{-6}$	$9,76 \cdot 10^{-7}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$4,88 \cdot 10^{-6}$
15	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$4,48 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$8,91 \cdot 10^{-6}$
20	$9,96 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$5,98 \cdot 10^{-6}$	$2,58 \cdot 10^{-6}$	$2,99 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$
25	$9,14 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$7,47 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$3,74 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
30	$8,32 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$8,97 \cdot 10^{-6}$	$4,71 \cdot 10^{-6}$	$4,48 \cdot 10^{-5}$	$2,36 \cdot 10^{-5}$
35	$7,26 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$6,13 \cdot 10^{-6}$	$5,23 \cdot 10^{-5}$	$3,07 \cdot 10^{-5}$
40	$7,35 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$6,94 \cdot 10^{-6}$	$5,98 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$
45	$7,22 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$7,91 \cdot 10^{-6}$	$6,72 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$
50	$7,18 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$8,83 \cdot 10^{-6}$	$7,47 \cdot 10^{-5}$	$4,41 \cdot 10^{-5}$