

Líquidos iónicos encapsulados con biopolímeros para la recuperación de metales preciosos

Luz Kareli Miranda Navarrete, Sergio Ramírez López, Enrique Eduardo Salazar Calderón, Jessica Morales Aguilar, Liliana Hernández Perales, Ricardo Navarro Mendoza.

Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Cerro de la Venada S/N, Col. Pueblito de Rocha, CP 36040. Guanajuato, Gto., México.
lk.mirandanavarrete@ugto.mx

Resumen

Dadas las propiedades físicas y químicas que caracterizan a los metales preciosos, estos son ampliamente utilizados en contextos científicos e industriales, siendo el campo eléctrico y electrónico el que más demanda de estos recursos para la fabricación de equipos, los cuales son desechados al final de su vida útil, produciendo lo que se conoce como minas urbanas. El tratamiento de dichos desechos resulta atractivo al ser una fuente secundaria de metales preciosos con alto valor económico, lo que ha llevado al desarrollo de diversas técnicas de recuperación de metales que son cada vez más rentables y amigables con el ambiente como, por ejemplo, la microencapsulación de extractantes. Los líquidos iónicos como extractantes han sido objeto de estudio durante los últimos años dadas las propiedades únicas que estos poseen, tal es el caso del Cyphos IL 101 (cloruro de trihexiltetradecilfosfonio) que fue la base para la síntesis de microcápsulas (MC) fabricadas mediante gelificación inversa por la extrusión en soluciones de alginato de sodio de una emulsión de Cyphos IL 101, CaCl_2 y carboximetilcelulosa (CMC). Además, en algunos casos, se agregó gelatina (G) o goma arábiga (GA), como emulsificantes para evaluar su efecto en la estabilidad de la emulsión y de las MC, así como en la capacidad y velocidad de extracción de Au(III) (en HCl 0.1 M). Se obtuvieron tres lotes de microcápsulas: uno solamente con carboximetilcelulosa sin otro emulsificante (MC CMC), otro con CMC y goma arábiga (MC CMC/GA) y otro más con CMC y gelatina (MC CMC/G). Se realizaron estudios de microscopía óptica, resistencia mecánica, tanto en medio ácido, como en disolución de Au(III), y estudios de extracción de Au(III) a las 4 h y a los 14 días de haberse fabricado. Esto con el fin de evaluar las propiedades y el desempeño de los diferentes materiales, en función del tiempo de fabricación. Los tres tipos de materiales sintetizados son mecánicamente estables y extraen eficientemente al Au(III) a velocidades similares, siendo un poco mayores para las MC CMC/GA. Las MC CMC poseen una mayor capacidad de sorción (110 mg g^{-1}), en comparación a las MC CMC/GA (94 mg g^{-1}) y MC CMC/G (92 mg g^{-1}). Las propiedades extractivas de las MC no se vieron afectadas después de 14 días.

Palabras clave: microcápsulas, Cyphos IL 101, gelificación inversa, metales preciosos, recuperación, emulsificantes.

Introducción

Hoy en día, los metales preciosos (metales del grupo del platino, Au y Ag) tienen un amplio rango de aplicación en ámbitos científicos e industriales, esto atribuido a sus propiedades físicas y químicas, como lo son su maleabilidad, ductilidad, resistencia a la corrosión, buena conductibilidad eléctrica y alta estabilidad química. Los campos de aplicación más significativos son en la industria de catálisis química, joyería, medicina, eléctrica y electrónica, siendo esta última las más importantes al consumir más del 90% de los metales preciosos (Wei et al., 2016; Ding et al., 2019). Derivado de la creciente demanda y continuo desarrollo tecnológico, han surgido las llamadas "minas urbanas" que se constituyen fundamentalmente de los aparatos eléctricos y electrónicos obsoletos que han sido desechados y que se caracterizan por ser altamente tóxicos y nocivos para el medio ambiente, dado su contenido de metales pesados y de metales preciosos (Desmarais et al., 2020). Tan solo en 2019, 53.6 millones de toneladas (MT) de este tipo de desechos fueron producidos a nivel global, representando una notable diferencia con respecto al año 2014, en donde se registraron tan solo 9.2 MT. Se estima que para 2030, esta cifra exceda las 74.7 MT (Ankit et al., 2021; Gámez et al., 2019). Estas estadísticas representan un incremento de entre 4-5% de desechos eléctricos y electrónicos cada año (Nguyen et al., 2017). Así mismo, diversos estudios han revelado que, en promedio, la fracción de metales

preciosos contenida en equipos eléctricos y electrónicos ronda entre un 0.02%, 0.1% y 0.005% para el caso de Ag, Au y Pt, respectivamente (Desmarais et al., 2020; Gámez et al., 2019), siendo entre 25 y 250 veces mayor que en su forma mineral encontrada en las fuentes primarias (Li et al., 2019). Debido a la distribución geográfica y reservas limitadas de estos recursos, resulta muy atractiva su recuperación dado su alto valor económico (Navarro et al., 2017a). Aunado a lo anterior, es de suma importancia desarrollar técnicas para su extracción de las minas urbanas, como es el caso de la pirometalurgia e hidrometalurgia (Gámez et al., 2019). En los procesos pirometalúrgicos, se ven implicadas técnicas de incineración, fundición en arco de plasma o en altos hornos y reacciones en fase gaseosa a altas temperaturas, logrando así la separación de los componentes metálicos de interés. Sin embargo, este procedimiento genera subproductos tóxicos, llevando a cabo además una recuperación parcial del metal (Ankit et al., 2021; Ramanayaka et al., 2020).

Por otro lado, las técnicas hidrometalúrgicas son consideradas un proceso más reciente para el tratamiento de minas urbanas en comparación a la pirometalurgia. Dicha técnica es aplicable a baja escala y a bajas concentraciones de metales preciosos y consiste en la lixiviación de metales provenientes de una matriz sólida y que son solubles en disolventes específicos que favorezcan su extracción (Li et al., 2019; Ramanayaka et al., 2020). De entre estos procesos, destacan el tratamiento con cianuro y la lixiviación ácida: métodos útiles para la lixiviación de oro y otros metales preciosos (Gámez et al., 2019; Li et al., 2019). No obstante, la lixiviación por tiourea está teniendo auge debido a que tiene una reacción rápida con iones metálicos de oro, además de que tiene las ventajas de ser una lixiviación de baja toxicidad, alta eficiencia, bajo costo y amigable con el ambiente (Jing-ying et al., 2012). Se ha demostrado que las lixiviaciones de oro y plata son exitosas al llevarse a cabo mediante dichos procesos hidrometalúrgicos, en donde el subsecuente aislamiento y concentración de los metales del lixiviado involucra técnicas de separación y purificación como el intercambio iónico, adsorción, extracción por solventes y filtración por membrana (Ankit et al., 2021; Gámez et al., 2019; Ramanayaka et al., 2020).

Por otra parte, la técnica de extracción por solventes (también llamada extracción líquido-líquido) es óptima para el tratamiento de soluciones concentradas, no obstante, para el caso de soluciones diluidas, los procesos de extracción líquido-líquido no son competitivos debido a la pérdida de solventes y el gran impacto ambiental que se desencadena (Wei et al., 2016). Es por este motivo que, recientemente, se han implementado nuevas técnicas de separación y purificación metálica a partir de soluciones fuertemente ácidas que contienen una baja concentración iones metálicos, buscando que sean procesos eficientes, rentables y amigables con el medio ambiente. Un claro ejemplo de estos esfuerzos, son los sistemas de inmovilización de extractantes usando métodos de impregnación o de encapsulación, tal es el caso de las resinas impregnadas y la microencapsulación de extractantes empleando biopolímeros que son recursos renovables y de fácil degradación (Vincent et al., 2008), de bajo costo, no tóxicos y que además exhiben una buena sorción para la recuperación de metales preciosos (Wei et al., 2016). Las resinas impregnadas con extractante consiste en la inmovilización de un extractante líquido en un material sólido polimérico poroso. Estos sistemas involucran un proceso sencillo de preparación, combinando las ventajas implícitas de la extracción por solventes y el intercambio iónico (Navarro et al., 2017b).

Por otra parte, la microencapsulación es el proceso que consiste en empacar partículas sólidas, líquidas o gaseosas, con una capa inerte que las aísla y protege del medio externo (Bennacef et al., 2021). Estructuralmente hablando, las microcápsulas (MC) constan de dos componentes: un material que constituye un núcleo que contiene el compuesto activo y otro que conforma el recubrimiento y puede ser un polímero natural, sintético o bien una mezcla de ambos, como se muestra en la Figura 1.

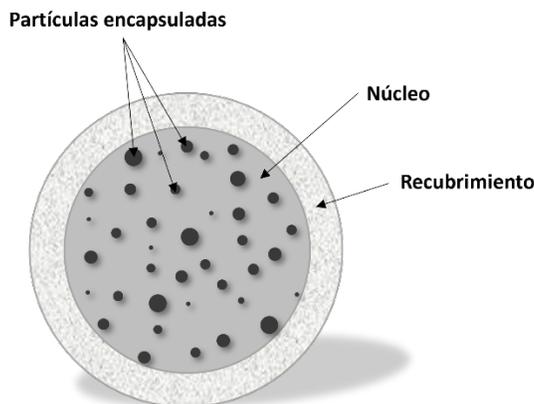


Figura 1. Representación general de la estructura de una microcápsula (Min-Lee, 2012).

Dada su simplicidad, la microencapsulación es una técnica que abarca un amplio rango de aplicaciones que van desde el ámbito gastronómico, desarrollo de medicamentos y agricultura hasta la protección ambiental y procesamiento de residuos, como es el caso de la extracción de metales provenientes de las minas urbanas. Además, cabe destacar que este proceso trae consigo los beneficios que ofrecen otras técnicas anteriormente mencionadas, como las resinas impregnadas y extracción por solventes (Simó et al., 2017).

Por todo lo anterior, es de suma importancia recuperar un metal precioso, como lo es el oro, de fuentes secundarias, para uso eficiente de este recurso, por lo que la importancia de desarrollar nuevas técnicas alternativas para su extracción está teniendo crecimiento, tal es el caso del proceso de encapsulación de extractantes para la recuperación de iones metálicos. Esta técnica se basa en incorporar el extractante dentro de una matriz polimérica porosa, lo que permite la extracción y difusión de las especies hacia el interior de las microcápsulas, con la posibilidad de posteriormente recuperar el metal extraído utilizando una solución apropiada. El uso de esta metodología presenta la posibilidad de extraer, separar y recuperar selectivamente diferentes metales, en función del extractante empleado (Pasin et al., 2012). Dependiendo de la aplicación final de las microcápsulas se pueden seleccionar diferentes agentes encapsulantes. En la actualidad, los biopolímeros han llamado la atención debido a su biodegradabilidad, bajo costo, baja toxicidad y capacidad de adsorción de cationes metálicos en condiciones de neutralidad y en presencia de aniones en disoluciones ácidas, permitiendo proyectar su uso en la formación de microcápsulas para la inmovilización de extractantes como los líquidos iónicos. Por todo esto, el alginato de sodio es el biopolímero más utilizado como agente encapsulante para la microencapsulación, se trata de un heteropolisacárido extraído de las algas marinas pardas y de algunas bacterias como las *Pseudomonas Aeruginosa* (Bennacef et al., 2021). Este contiene monómeros β -D-manurónico (M) y α -L-gulurónico (G) enlazados glucosídicamente que, en presencia de iones divalentes (como Ca^{2+}) forman hidrogeles (Simó et al., 2017) mediante un proceso de reticulación iónica entre los grupos carboxilo de los residuos G de dos cadenas diferentes, cargados negativamente, y el catión metálico divalente (Figura 2) constituyendo entonces el recubrimiento de la MC (Bennacef et al., 2021).

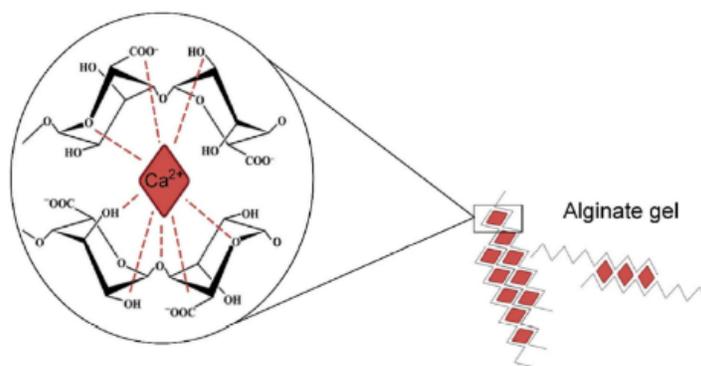


Figura 2. representación de la estructura de alginato en presencia de iones divalentes Ca^{2+} (Bennacef et al., 2021).

Además, una nueva clase de “extractantes verdes” también conocidos como líquidos iónicos (LI), han llamado la atención de los investigadores debido a sus propiedades, tales como presión de vapor casi nula, no son inflamables, de viscosidad ajustable, alta conductividad y estabilidad térmica (Kaur et al., 2022; Vincent et al., 2008). Razones por las que los solventes orgánicos tóxicos y volátiles están siendo sustituidos por este tipo de extractantes. Los LI son sales orgánicas líquidas que están constituidos por un catión asimétrico, voluminoso y de naturaleza orgánica como, por ejemplo, piridinio, imidazolio, fosfonio, etc.; y un anión que puede ser orgánico o inorgánico (Wei et al., 2016). Dadas las propiedades de los iones que lo constituyen, este tipo de compuestos químicos se pueden adaptar con facilidad a diversos campos de aplicación. Tal es el caso del Cyphos IL 101 (cloruro de trihexiltetradecilfosfonio), constituido por un catión tetraalquilfosfonio (L^+) y el anión cloruro (Cl^-), el cual presenta buenas propiedades de extracción selectiva hacia algunos metales, destacando la afinidad hacia el Au(III), formando así clorocomplejos que son extraídos por el LI mediante un mecanismo de intercambio iónico (Nguyen et al., 2017; Navarro et al., 2017a; Navarro, et al., 2010b).

En este trabajo, se han fabricado MC cuyo núcleo está constituido por una emulsión de tipo aceite/agua que está compuesta por dos líquidos inmiscibles entre sí, en donde uno de ellos está disperso en forma de gotas (fase dispersa) en otro (fase continua) (Liu et al., 2021). Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable, dicha inestabilidad depende de fenómenos físicos y químicos, así como del tiempo de fabricación. Los fenómenos físicos de inestabilidad comprenden fenómenos de separación por gravedad, floculación, inversión de fase y coalescencia. Por otro lado, la inestabilidad química se refiere a cambios químicos como la oxidación o la hidrólisis (Zhang, et al., 2020). Para evitar o retrasar dicha inestabilidad se utilizan emulsionantes, los cuales son materiales tensoactivos que pueden adsorberse en la interfase aceite/agua incrementando así la estabilidad de un sistema. A menudo se agregan polisacáridos para contrarrestar estas desventajas. Varios tipos de polisacáridos como la goma arábiga, gelatina, pectina, quitina, quitosano y almidones modificados se han utilizado como emulsionantes (Dickson, 2022).

En este estudio, se decidió trabajar con dos tipos de emulsificante para evaluar su efecto en la estabilidad de la emulsión y de las MC, así como en la capacidad y velocidad de extracción de Au(III). El primero de ellos fue la gelatina (G) proveniente de la piel de porcino. En la industria de alimentos y farmacéutica, es comúnmente empleada para proporcionar emulsificación, gelificación y estabilización (Liu et al., 2021; Karim y Bhat, 2009). Todo esto atribuido a sus buenas propiedades tensoactivas que le confieren cierta capacidad como emulsionante (Zhang et al., 2020). Otro agente emulsificante que se utilizó en este trabajo de investigación fue la goma arábiga (GA), que es un exudado de los árboles de *Acacia seyal* o *Acacia Senegal*. Está compuesta por complejos polisacáridos, glicoproteínas y oligosacáridos (Patel y Goyal, 2015). La GA se ha utilizado como agente espesante, emulsionante y estabilizador en la industria alimentaria, en la cual ha mostrado ser estable en condiciones ácidas, a cambios bruscos de temperatura y evitando la coalescencia de las gotas de aceite (Dickson, 2022). Las propiedades emulsionantes de este compuesto se encuentran ligadas a su buena solubilidad en agua, bajo poder espesante y alta actividad superficial (Liu et al., 2021).

Por lo anterior, en el presente trabajo, se fabricaron tres lotes de microcápsulas mediante el proceso de gelificación inversa, encapsulando el extractante Cyphos IL 101 con una capa de alginato de calcio que facilita la extracción y el proceso de separación del metal. Para un lote (MC CMC), se empleó CMC sin ningún otro emulsificante. En los otros dos lotes, se empleó CMC más un emulsificante específico: gelatina (MC CMC/G) o goma arábiga (MC CMC/GA). Primeramente, se preparó una emulsión a base del extractante Cyphos IL 101, solución de $CaCl_2$ y la solución respectiva de CMC, CMC/GA o CMC/G. Después se procedió a la emulsificación y la emulsión obtenida fue extruida en una solución de alginato de sodio, dando lugar a la formación de la capa externa de alginato de calcio de los materiales. Enseguida, las MC fueron lavadas y puestas en contacto con $CaCl_2$ (curado) para darles mayor firmeza.

Como primera etapa, se investigó la estabilidad de la emulsión al interior de las MC con el paso del tiempo desde el momento de su fabricación. Así mismo, se les realizó un estudio morfológico y se analizaron las propiedades mecánicas de los materiales. Además, las MC fueron probadas para el estudio termodinámico y cinético de sorción de Au(III), a partir de soluciones de HCl de concentración 0.1 M. Estos estudios se realizaron a las 4 h y a los 14 días de haberse fabricado, con el propósito de evaluar las propiedades y el desempeño de los diferentes materiales, en función del tiempo de fabricación.

Objetivo

Obtener materiales fabricados con diversos agentes emulsificantes a base de Cyphos IL 101 microencapsulado con alginato de calcio mediante gelificación inversa para evaluar el efecto de los emulsificantes sobre la estabilidad de los materiales y su capacidad de extracción de Au(III) en medio ácido, en función del tiempo fabricación de dichos materiales.

Condiciones experimentales

En este apartado se describen las condiciones experimentales empleadas para la fabricación de los diversos materiales a base de Cyphos IL 101 encapsulado con alginato de calcio, mediante el uso de diversos emulsificantes, así como las condiciones en que fueron evaluados para la extracción de Au(III).

Fabricación de las microcápsulas de alginato

Los materiales se fabricaron mediante el proceso de gelificación inversa. Inicialmente, se preparó una emulsión en un tubo FALCON de 50 mL, a partir de una mezcla dispersante, que contenía: 5.6 g de solución de (CMC al 5%, CMC/GA al 5% cada una o CMC/G al 5 y 1%, respectivamente), según fuera el caso. La emulsión se homogenizó durante 3 min, a 3200 rpm, en un equipo Ultraturax. Después, fue extruida mediante una técnica de goteo con una jeringa y una aguja roja, con diámetro interno de 0.25 mm, en una solución de alginato de sodio al 0.2%, las microcápsulas permanecieron en la solución de alginato en agitación durante 3 min. Durante esta etapa se produce la gelificación inversa, en la cual los iones calcio migran del interior hacia la superficie de las gotas y reaccionan con el alginato de sodio en solución, provocando la formación de una capa sobre las partículas, mediante la coagulación de alginato de calcio, generando de esta manera el recubrimiento de alginato de calcio en las microcápsulas. Posteriormente, el material se retiró de la solución de alginato y se lavó con agua para retirar el exceso de este. A continuación, las MC fueron dispersadas en una solución de CaCl_2 0.5 M durante cuatro horas para dar firmeza al recubrimiento (curado) (ver Figura 3) y finalmente, las MC se almacenaron hasta su uso, en una nueva solución de CaCl_2 0.1 M a 10 °C. Durante la extrusión de las emulsiones, fue muy evidente que estas tenían diferente viscosidad (CMC/G>CMC/GA>CMC), provocando mayor resistencia al flujo a través de la aguja extrusión.

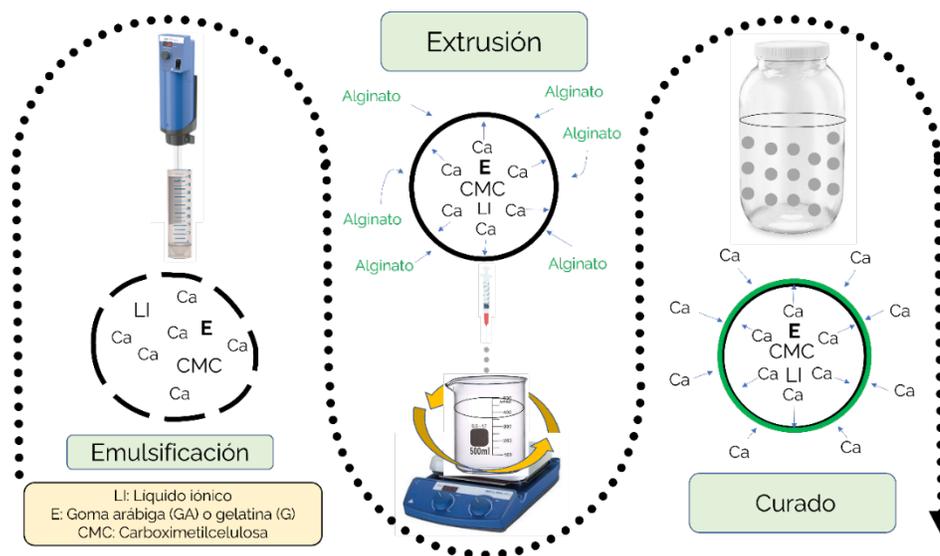


Figura 3. Proceso general de preparación de las MC.

Caracterización de las microcápsulas

Una vez obtenido el material, se realizaron estudios de microscopía óptica utilizando un Microscopio estereoscópico Zeiss, STEMI 508, para evaluar las características físicas, tales como forma y dimensiones, así como la apariencia de la emulsión en el interior de las MC.

Evaluación de las propiedades mecánicas de las MC

La resistencia mecánica fue evaluada poniendo ocho microcápsulas en un vial 8 mL de una solución de HCl 0.1 M y en otro vial la misma cantidad del material, pero en una solución de Au(III) de 250 mg L⁻¹ en un medio de HCl 0.1 M, esto durante cuatro días en una incubadora orbital a 148 rpm y a una temperatura de 20±1 °C, para observar si existe una degradación o deformación del material. Los experimentos que implicaban agitación se realizaron en una incubadora tipo orbital INO650-7 SEV con agitación tipo ping-pong.

Cinética de extracción de Au(III)

Se realizaron dos estudios cinéticos de extracción de Au(III) para cada uno de los tres lotes de materiales preparados: cuando estos contaban con 4 h y 14 días de haber sido fabricados, los cuales se llevaron a cabo bajo condiciones estacionarias, en discontinuo (batch). Se pesaron 0.200 g de microcápsulas para cada lote y se pusieron en contacto con 100 mL de solución de Au(III) (188, 191, 180 mg L⁻¹ en HCl 0.1 M) para las MC con CMC, CMC/GA y CMC/G, respectivamente. Las muestras se mantuvieron en agitación en una incubadora tipo orbital INO650-7 SEV a 148 rpm, a una temperatura controlada de 20±1 °C, durante cuatro días. En tiempos establecidos se colectaron alícuotas de 0.2 mL y se diluyeron con 1.3 mL de HCl 0.1 M, utilizando micropipetas Ecopipette by CAPP. Finalmente, la concentración de Au(III) inicial (C₀) y a diferentes tiempos (C_t) se determinó con un Espectrofotómetro UV-Vis VARIAN Cary 50 Probe, usando una celda de cuarzo, un barrido de 400 a 200 nm y una longitud de onda de 314 nm.

La cantidad de Au(III) en las microcápsulas, se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

- q_t = Concentración de metal adsorbido en las microcápsulas a un tiempo t (mg g⁻¹)
- C₀ = Concentración inicial del metal en solución (mg L⁻¹)
- C_t = Concentración del metal en solución a un tiempo t (mg L⁻¹)
- V = Volumen de la solución (L)
- m = masa de las MC (g)

El modelo de Zhu y Sengupta (Zhu y Sengupta, 1992) fue usado para determinar el coeficiente de difusión intraparticular (D_i), para el cual se obtuvo el mejor ajuste entre los datos experimentales y los calculados con la Ecuación 2.

$$\frac{q_t}{q_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 D_i t / r^2} \right] \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde:

- q_t y q_{eq} = Concentración de soluto en la partícula a un tiempo t y en el equilibrio (mg g⁻¹), respectivamente.
- D_i = Coeficiente de difusión intraparticular (m² s⁻¹).
- t = Tiempo (s).
- r = Radio de la partícula (m).
- n = Número de término de la serie.

Los valores de D_i se determinaron usando el Macro Solver de Microsoft Excel, minimizando el parámetro U (suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los calculados con el modelo para la fracción q_t/q_{eq}) probando diferentes valores de D_i. El parámetro U se calculó de la siguiente manera, Ecuación 3:

$$U = \sum \left[\left(\frac{q_t}{q_{eq}} \right)_{exp} - \left(\frac{q_t}{q_{eq}} \right)_{mod} \right]^2 \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde $(q_t/q_{eq})_{exp}$ es el valor obtenido experimentalmente para la relación q_t/q_{eq} (fracción de aproximación al equilibrio) y $(q_t/q_{eq})_{mod}$ es la fracción de aproximación al equilibrio calculada con el modelo, por medio de la Ecuación 2, para un determinado valor de D_i y un tiempo t .

La aplicación del modelo de Zhu y Sengupta para el cálculo del coeficiente de difusión considera el radio de partículas esféricas, el cual representa la distancia máxima que recorre el adsorbato.

Isotermas de sorción de Au(III)

Se obtuvieron tres isotermas de sorción de Au(III) con los tres lotes de materiales preparados. En frascos de centelleo se pesaron 0.0200 g de microcápsulas, posteriormente, se agregaron 10 mL de soluciones de Au(III) desde 162 hasta 377 mg L⁻¹. Las muestras se colocaron en agitación en una incubadora tipo orbital, a 148 rpm, a una temperatura de 20 ± 1 °C, durante cuatro días. Las dos fases se separaron y posteriormente se cuantificó el contenido del metal en fase líquida por espectrofotometría UV-Vis, con el equipo VARIAN Cary 50 Probe, usando una celda de cuarzo, un barrido de 400 a 200 nm y una longitud de onda de 314 nm. El modelo de Langmuir es el más usado para describir la adsorción física. Dicho modelo describe cuantitativamente la adsorción máxima que se genera en contacto sobre la superficie homogénea saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, asumiendo que la capa adsorbida es una monocapa homogénea, la energía de adsorción es constante y no hay interacciones entre moléculas (MacFarlane y Fraser, 2009; Cieszyńska et al., 2007).

La cantidad de metal en los materiales se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = (C_0 - C_{eq}) V/m \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde:

- q_{eq} = Concentración de metal adsorbido en las microcápsulas en el equilibrio (mg g⁻¹)
- C_0 = Concentración inicial del metal en solución (mg L⁻¹)
- C_{eq} = Concentración del metal en solución en el equilibrio (mg L⁻¹)
- V = Volumen de la solución (L)
- m = masa de las MC (g)

La isoterma de Langmuir está dada por la Ecuación 5:

$$q_{eq} = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde:

- q_{eq} = Cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg soluto adsorbido g⁻¹ adsorbente)
- q_m = Capacidad máxima de adsorción equivalente a una monocapa superficial de soluto adsorbido (mg soluto adsorbido g⁻¹ adsorbente)
- C_{eq} = Concentración de soluto en solución en el equilibrio (mg soluto L⁻¹)
- b = Constante relacionada con la entalpía neta de adsorción (L mg⁻¹)

Los parámetros b y q_m de la Ecuación de Langmuir se determinaron usando el Macro Solver de Microsoft Excel, minimizando el término U (Ecuación 6) que representa la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores de q_{eq} determinados experimentalmente ($q_{eq,exp}$) y los calculados con el modelo ($q_{eq,mod}$).

$$U = \sum (q_{eq,exp} - q_{eq,mod})^2 \quad \text{Ecuación (6)}$$

Resultados y discusión

Influencia del emulsificante

A fin de evaluar las características morfológicas de los materiales fabricados y el tiempo de almacenamiento en el comportamiento de estos, se realizaron estudios de microscopía óptica, utilizando estereomicroscopio con un objetivo 16x y un zoom 3.2x. En las Figuras 4, 5 y 6 se muestran las micrografías que corresponden a los materiales fabricados con CMC, CMC/GA y CMC/G con 4 h y 14 días de haber sido fabricados. En los tres casos, se puede observar que las MC tienen forma esférica y una distribución de tamaño homogéneo, siendo deseable esta forma ya que esto facilita una difusión homogénea y los cálculos de la difusión del metal. Después de 14 días de fabricación las MC mantienen su forma y apariencia. Así mismo, el diámetro de las MC (Φ) entre las 4 h y los 14 días posteriores a la fabricación permaneció constante para cada lote en particular: en el caso de las MC CMC $\Phi = 2.024$ y 2.030 mm; para MC CMC/GA $\Phi = 1.917$ y 1.919 mm; y para MC CMC/G $\Phi = 2.475$ y 2.442 , respectivamente. El estudio de microscopía óptica también permitió observar que ninguno de los tres materiales fabricados utilizando distintos tipos de emulsificantes mostraron alguna inestabilidad física en la emulsión contenida al interior de la capa de alginato de calcio, ya que a los 14 días de que los materiales habían sido fabricados con y en ausencia de emulsificante, la emulsión aún se mantenía dispersa de manera homogénea sin observar alguna degradación, ni un cambio significativo en su forma, diámetro y estabilidad de la emulsión al interior de los materiales. Por ende, sería de esperar que esto no afecte sobre su comportamiento, siempre y cuando estos sean almacenados bajo las condiciones adecuadas (CaCl_2 0.1 M).

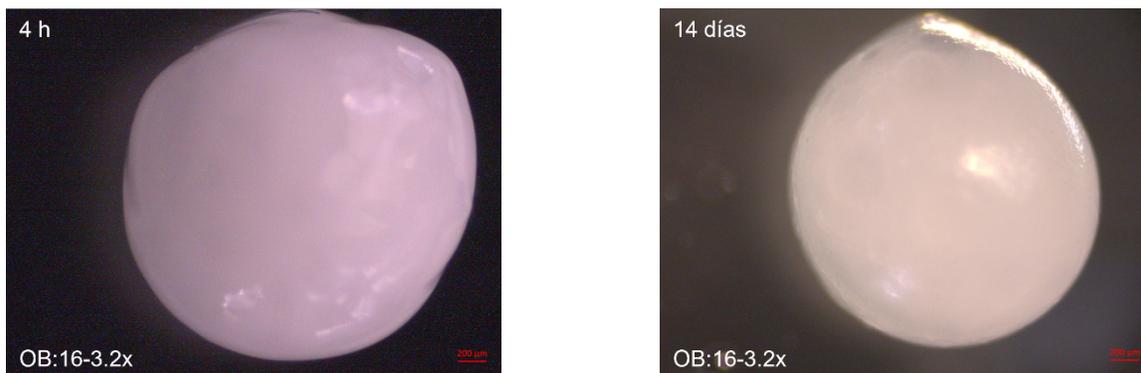


Figura 4. Micrografías de MC CMC: a) una vez culminado el tiempo de curado, 4 h ($\Phi = 2.024$ mm) y b) después de 14 días de su fabricación ($\Phi = 2.030$ mm).

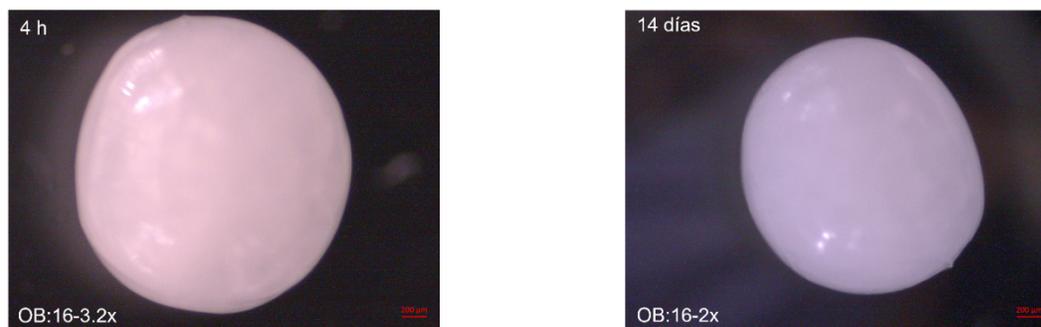


Figura 5. Micrografías de MC CMC/GA: a) una vez culminado el tiempo de curado, 4 h ($\Phi = 1.919$ mm) y b) después de 14 días de su fabricación ($\Phi = 1.917$ mm)

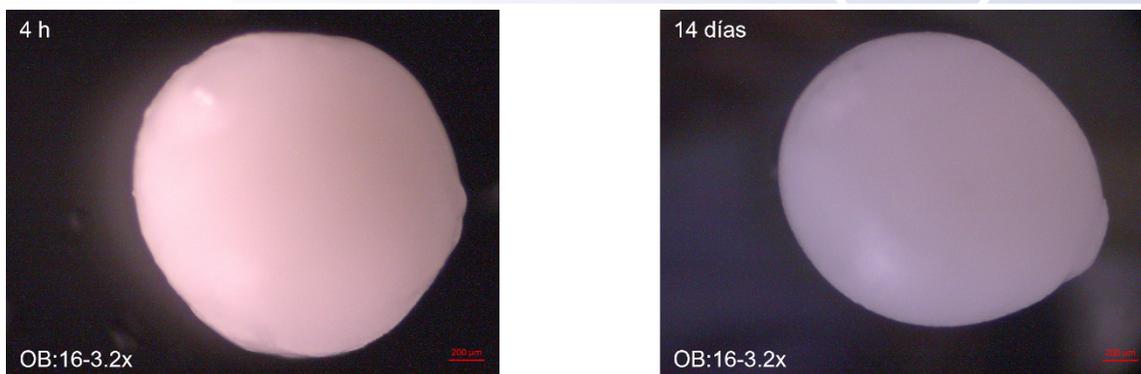


Figura 6. Micrografías de MC CMC/G: a) una vez culminado el tiempo de curado, 4h ($\Phi = 2.475$ mm) y b) después de 14 días de su fabricación ($\Phi = 2.442$ mm).

Evaluación de la resistencia mecánica

Se evaluó la estabilidad y resistencia mecánica de las MC después de haber permanecido 4h en la solución de curado. Para ello, se pusieron en agitación durante 4 días en una solución de HCl 0.1 M a 148 rpm, observándose que los materiales permanecieron mecánicamente estables durante dicho proceso experimental (ver Figuras 7, 8 y 9), por lo que, de manera general, se puede confirmar que las MC cuentan con buenas propiedades mecánicas sin importar si se usa o no emulsificante.

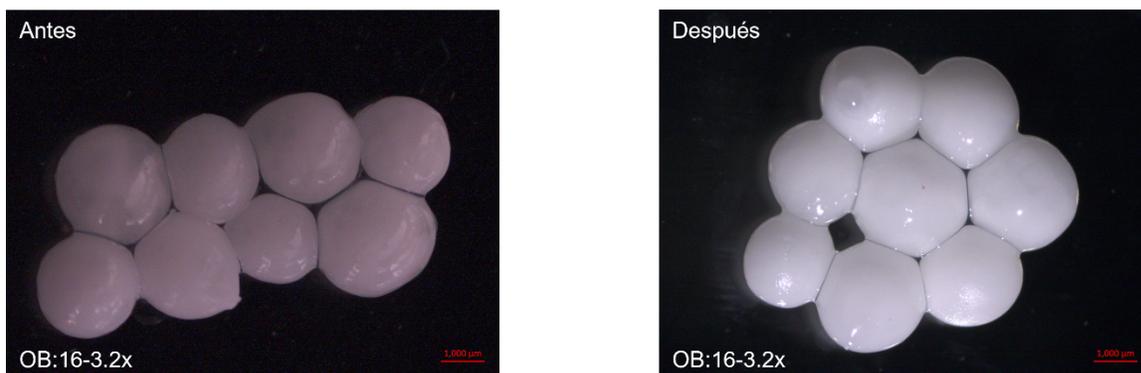


Figura 7. Micrografías de MC CMC sometidas a resistencia mecánica en HCl 0.1 M: a) antes del experimento ($\Phi = 2.024$ mm) y b) después del experimento ($\Phi = 2.048$ mm).

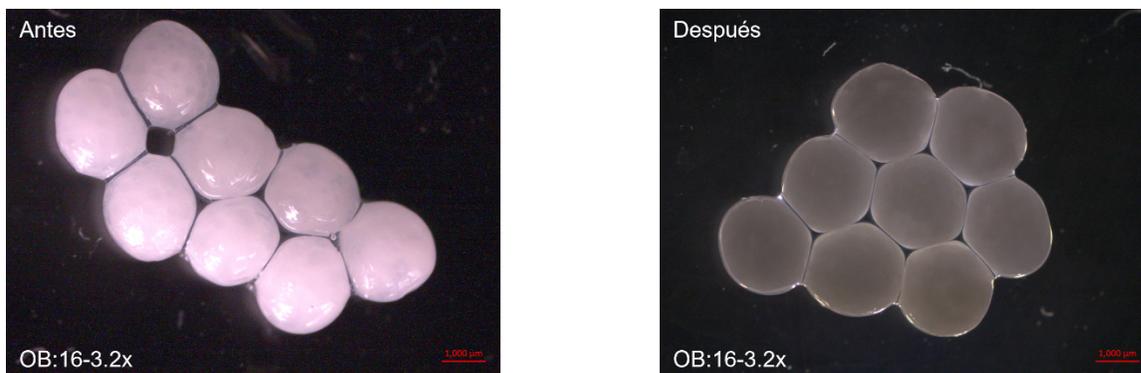


Figura 8. Micrografías de MC CMC/GA sometidas a resistencia mecánica en HCl 0.1 M: a) antes del experimento ($\Phi = 1.919$ mm) y b) después del experimento ($\Phi = 1.930$ mm).

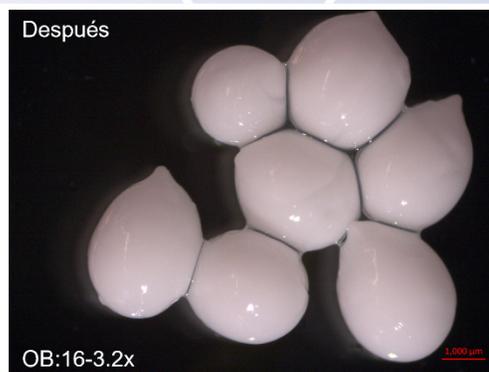


Figura 9. Micrografías de MC CMC/G sometidas a resistencia mecánica en HCl 0.1 M: a) antes del experimento ($\Phi = 2.475$ mm) y b) después del experimento ($\Phi = 2.474$ mm).

Por otro lado, cuando las MC fueron expuestas en una solución de Au(III) de 250 mg L^{-1} en HCl 0.1 M, durante cuatro días, a una velocidad de 148 rpm, se observó que los materiales no mostraron alguna deformación significativa (ver Figuras 10, 11 y 12), lo que indica que los materiales tienen buenas propiedades mecánicas, aún en el medio en el que fueron evaluadas.

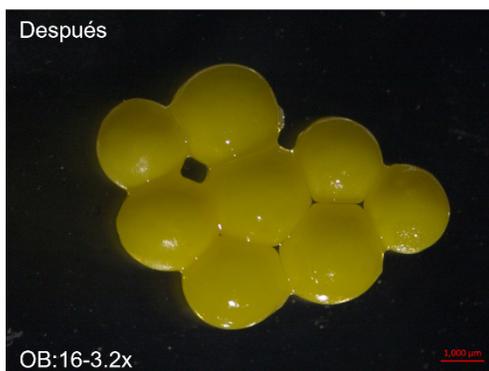


Figura 10. Micrografías de MC CMC sometidas a resistencia mecánica en una solución de Au(III) de 250 mg L^{-1} en HCl 0.1 M: a) antes del experimento ($\Phi = 2.024$ mm) y b) después del experimento ($\Phi = 2.144$ mm).

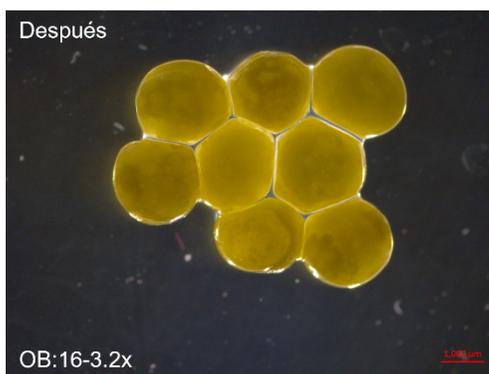


Figura 11. Micrografías de MC CMC/GA sometidas a resistencia mecánica en una solución de Au(III) de 250 mg L^{-1} en HCl 0.1 M: a) antes del experimento ($\Phi = 1.919$ mm) y b) después del experimento ($\Phi = 1.934$ mm).

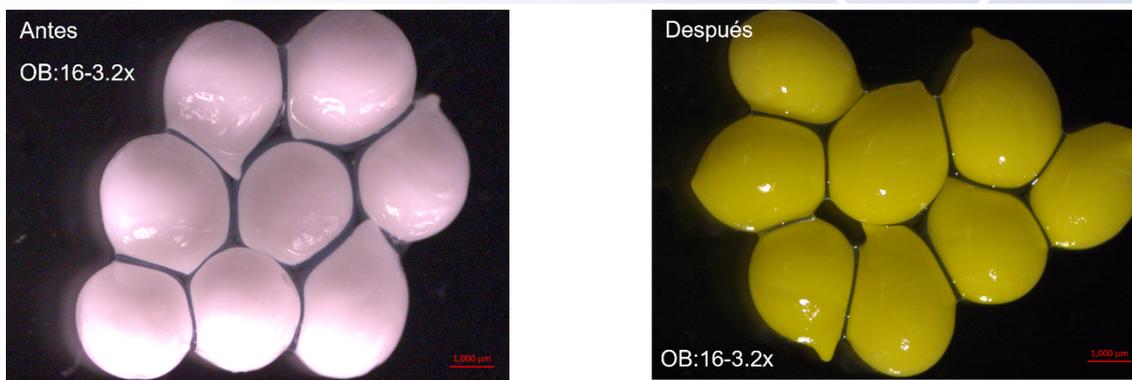


Figura 12. Micrografías de MC CMC/G sometidas a resistencia mecánica en una solución de Au(III) de 250 mg L^{-1} en HCl 0.1 M: a) antes del experimento ($\Phi = 2.475 \text{ mm}$) y b) después del experimento ($\Phi = 2.477 \text{ mm}$).

Estudio cinético de extracción de Au(III)

Con los materiales sintetizados bajo las condiciones anteriormente mencionadas, se llevaron a cabo dos estudios cinéticos de extracción de Au(III) a partir de soluciones de HCl 0.1 M: el primero a las 4 h y el segundo a 14 días de haberse fabricado las MC. Los resultados obtenidos se presentan en las gráficas de la fracción residual del metal en solución (C_t/C_0) vs. Tiempo (ver Figura 13), obteniendo para ambos casos, tres curvas descendentes que tienden a alcanzar el equilibrio a tiempos mayores a 5000 min de estar en contacto con las MC. Los datos fueron modelados utilizando el modelo de Zhu y Sengupta (Zhu & Sengupta, 1992), observándose que el modelado (líneas) permite representar de manera adecuada el comportamiento de los datos experimentales (símbolos).

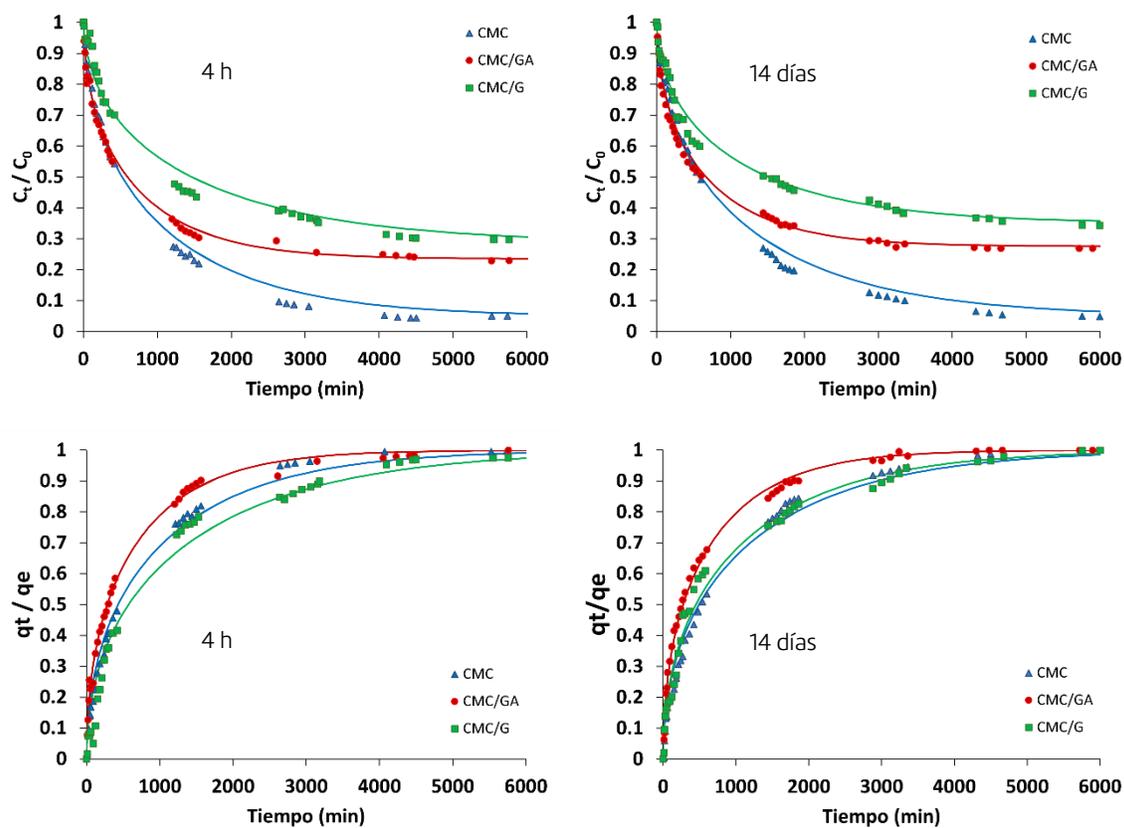


Figura 13. cinética de extracción de Au(III) mostrando la fracción residual del metal en solución (C_t/C_0) y la fracción de aproximación al equilibrio (q_t/q_e) en función del tiempo de extracción. MC a las 4 h y 14 días de su fabricación utilizando diferentes tipos de emulsificantes (CMC, GA, G). Condiciones de extracción; $m/V = 2.0 \text{ g L}^{-1}$; $[HCl] = 0.1 \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. $C_{0(4h)} = 188, 191 \text{ y } 180 \text{ mg L}^{-1}$ para CMC, CMC/GA y CMC/G, respectivamente $C_{0(14 \text{ días})} = 179, 181 \text{ y } 180 \text{ mg L}^{-1}$ para CMC, CMC/GA y CMC/G, respectivamente. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas el modelado.

Para el caso de la cinética en la que se emplearon MC a las 4 h de haberse fabricado, las curvas muestran fracciones residuales al equilibrio de 0.046, 0.228 y 0.279 para los materiales sin emulsificante (CMC), con emulsificante CMC/GA y CMC/G, respectivamente, observándose que la fracción residual es mayor para las MC con los emulsificantes GA y G (ver Tabla 1). Es decir, la eficiencia de extracción disminuye cuando se emplea la gelatina o goma arábiga como emulsificantes. Esto está en buen acuerdo con las capacidades máximas de extracción determinadas, las cuales se comentan más adelante.

Por otro lado, las curvas obtenidas en la segunda cinética muestran fracciones residuales al equilibrio de 0.048, 0.269 y 0.343 para los materiales CMC, CMC/GA y CMC/G, respectivamente, observándose que no existen variaciones considerables en la fracción residual al equilibrio después de 14 días de haber sido preparadas, y siguen la misma tendencia del experimento realizado para las MC empleadas a las 4 h de su fabricación. La eficiencia de extracción disminuye al emplear la gelatina como emulsificante comparada a cuando, en su lugar, se utiliza goma arábiga, o cuando no se hace uso de ningún emulsificante (ver Tabla 1).

Los resultados obtenidos se deben a que la emulsión contenida en las MC aún no sufre degradación o inestabilidad física durante ese período de tiempo, hechos que se sustentan con los resultados de microscopía óptica recabados. Es entonces por estos motivos que la eficiencia de extracción de los materiales sintetizados se mantiene aún a 14 días de su fabricación.

Tabla 1. Cinética de extracción de Au(III) con MC fabricadas con diferentes emulsificantes. Se muestra diámetro de las MC, fracción residual al equilibrio $((C_i/C_0)_{eq})$ y coeficiente de difusión intraparticular (D_i), para las MC empleadas a las 4 h (Cinética de extracción 1) y a los 14 días (Cinética de extracción 2).

Emulsificante	Cinética de extracción 1 (4h)			Cinética de extracción 2 (14 días)		
	Diámetro (mm)	$(C_i/C_0)_{eq}$	D_i ($10^{-11} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$)	Diámetro (mm)	$(C_i/C_0)_{eq}$	D_i ($10^{-11} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$)
CMC	2.024	0.046	7.26	2.030	0.048	6.39
CMC/GA	1.917	0.228	9.91	1.919	0.269	10.30
CMC/G	2.475	0.279	8.13	2.442	0.343	10.10

En la Figura 13, se muestran también las fracciones de aproximación al equilibrio (q_i/q_{eq}) en función del tiempo de extracción para las cinéticas 1 (4h) y 2 (14 días), respectivamente, donde los símbolos representan los datos experimentales y las líneas el modelado, observándose un buen ajuste entre ellos. La fracción de aproximación al equilibrio permite tener una representación gráfica normalizada con respecto a la sorción una vez el sistema estudiado ha llegado al equilibrio, resultando más sencilla la comparación entre curvas obtenidas con diferentes fracciones residuales. El modelo de difusión intraparticular utilizado (Zhu y Sengupta) permitió determinar el valor del coeficiente de difusión intraparticular (D_i) el cual es un parámetro que ayuda a definir qué tan fácil o difícil es la transferencia del soluto a través del material. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Los resultados presentan gran similitud entre sí para cada tipo de MC en particular. Se observa cómo el D_i obtenido en las cinéticas 1 y 2 para el caso de las MC CMC/GA (9.91×10^{-11} y $10.30 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, respectivamente) es mayor que para las MC CMC y MC CMC/G, lo que concuerda con los resultados obtenidos de la cinética de extracción, donde para el primer caso es un poco rápida la extracción.

Isotermas de sorción de Au(III)

Con el fin de conocer la capacidad máxima de extracción de los materiales preparados, se obtuvieron las isotermas de sorción de Au(III) con los tres lotes de microcápsulas preparadas con diferentes emulsificantes. Los resultados se muestran en la Figura 14, en donde los símbolos representan los valores experimentales y las líneas al modelo de Langmuir, observándose un buen ajuste entre ellos. Las isotermas de sorción obtenidas presentan las características típicas de isotermas muy favorables, en las que se observa que las capacidades máximas de sorción para el caso de los materiales empleados a las 4 h de su fabricación (isotermas 1) son de 112.6, 95.42 y 92.4 mg g^{-1} para las MC con CMC, CMC/GA y CMC/G, respectivamente, alcanzándose con muy pequeñas concentraciones de Au(III) en solución en equilibrio ($< 3 \text{ mg L}^{-1}$), mientras que los valores de q_{Au} permanecen constantes para concentraciones mayores de Au(III) en solución en equilibrio.

Por otro lado, las isotermas de sorción correspondientes a los materiales que tenían 14 días de haber sido fabricados (isotermas 2) muestran que la capacidad máxima de extracción de cada uno de los materiales no tuvo cambios significativos en este lapso, siendo los valores obtenidos de: 109.86, 93.72 y 88.28 mg g^{-1} para las MC con CMC, CMC/GA y CMC/G, respectivamente. Dichos valores de q_{Au} son alcanzados a concentraciones de Au(III) en solución en equilibrio $< 10 \text{ mg L}^{-1}$, aproximadamente. De igual modo, los valores de q_{Au} se mantienen constantes para concentraciones mayores de Au(III). Se observa también que la capacidad máxima de extracción no cambia considerablemente después de 14 días de haber sido fabricadas las MC, concordando con los resultados cinéticos obtenidos.

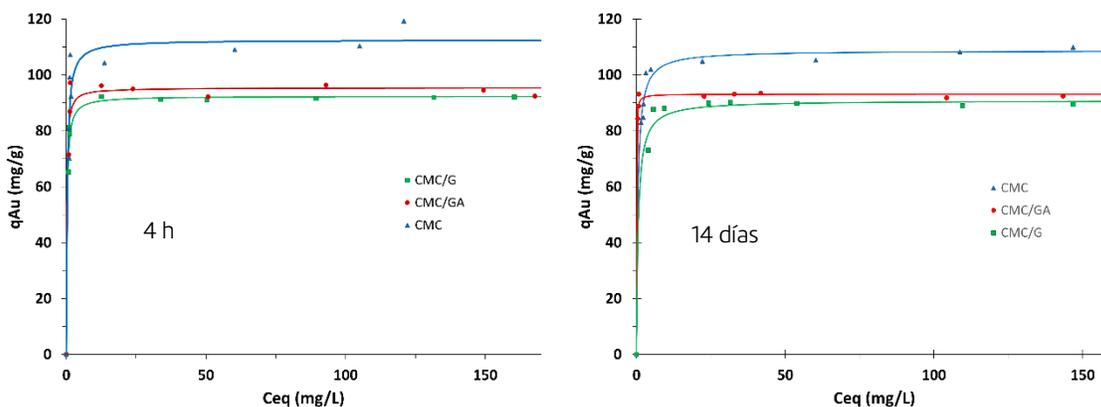


Figura 14. Isothermas de extracción de Au(III) con MC con 4 h y 14 días de fabricación utilizando diferentes emulsificantes: CMC, CMC/GA y CMC/G. Condiciones de extracción: $[HCl] = 0.1 M$, $T = 20^{\circ}C$, $m/V = 2.0 g L^{-1}$, $C_{0(4 h)} = 162-377 mg L^{-1}$, $C_{0(14 días)} = 170-371 mg L^{-1}$. Los símbolos representan los valores experimentales y las líneas el modelado.

Tabla 2. Parámetros b y q_m del modelado de Langmuir para las isothermas de sorción de Au(III) con MC fabricadas con diferentes emulsificantes. Isothermas obtenidas a las 4 h (Isothermas 1) y a los 14 días (Isothermas 2) de haber fabricado los materiales.

Parámetro	Isotherma 1 (4h)			Isotherma 2 (14 días)		
	CMC	CMC/GA	CMC/G	CMC	CMC/GA	CMC/G
$b (L mg^{-1})$	3.07	6.27	4.23	2.11	30.25	1.66
$q_m (mg g^{-1})$	112.6	95.42	92.4	108.72	93.12	90.86

En la Tabla 2, se muestran los parámetros de la ecuación de Langmuir (b y q_m) obtenidos mediante regresión no lineal para cada una de las isothermas y materiales. Los valores de las capacidades máximas de sorción (q_m) del modelado para los tres lotes de materiales de MC CMC, CMC/GA y CMC/G: 112.6, 95.14, 92.4 $mg g^{-1}$ (Isothermas 1) y 108.72, 93.12, 90.86 $mg g^{-1}$ (Isothermas 2), respectivamente, son congruentes con las tendencias observadas en las cinéticas de sorción, en las cuales se obtuvieron menores eficiencias de extracción con las MC preparadas con CMC/G.

De manera general, se observa que hay una relación inversa entre la viscosidad de las emulsiones ($MCM/G > MCM/GA > CMC$) y las capacidades máximas de extracción ($CMC > MCM/GA > MCM/G$). La viscosidad podría afectar la resistencia a la difusión del Au(III) a través de las MC y eso afectaría la velocidad de sorción, pero no a la capacidad de extracción al equilibrio. Por otra parte, aunque inicialmente todas las emulsiones tenían el mismo contenido de extractante (30%), es posible que durante el proceso de fabricación y almacenamiento de las MC, las cantidades retenidas de alginato y de agua sean diferentes, de manera que al final el contenido neto del extractante en las MC podría ser diferente, lo cual explicaría las diferentes capacidades de extracción. También, se ha observado que en algunos sistemas (resinas impregnadas con Cyphos IL 101), parte del extractante interacciona con el soporte y no queda totalmente disponible para la extracción de los iones metálicos (Arias, et al., 2011), eventualmente podría suceder algo similar en el caso de las MC con los emulsionantes GA o G. Estas hipótesis requieren experimentación complementaria para verificarlas.

Conclusiones

Se obtuvieron MC con forma esférica y tamaños homogéneos que oscilan entre los 1.919, 2.024 y 2.475 mm de diámetro para CMC, CMC/GA y CMC/G, respectivamente, donde el uso de emulsificante no condiciona o altera su morfología. Además, estos contaban con buenas propiedades mecánicas en los medios ácidos y de disolución metálica estudiados, probando ser útiles para la recuperación de Au(III) en disolución ácida.

Los resultados experimentales del estudio de la cinética de extracción se ajustaron bien al modelo de difusión intraparticular de Zhu y Sengupta. Las cinéticas alcanzaron el equilibrio a tiempos mayores a 5000 min, pero su eficiencia de extracción se vio afectada dependiendo del tipo de emulsificante de acuerdo con lo observado en las isotermas de sorción.

Las isotermas de sorción son muy favorables y similares para los tres lotes, con altas capacidades máximas de sorción. Las MC CMC (sin emulsificante) poseen una mayor capacidad de sorción (110 mg g^{-1}), en comparación a las MC con CMC/GA (94 mg g^{-1}) y MC CMC/G (92 mg g^{-1}). Esto podría deberse a una menor cantidad disponible de extractante en las MC con GA y G, lo cual requiere ser verificado.

Sin importar el tipo de emulsificante empleado, la eficiencia y velocidad de extracción que inicialmente exhiben los materiales sintetizados se mantiene aún a los 14 días de su fabricación. Las emulsiones al interior de las MC también se mantienen estables. Se requiere de experimentación complementaria para verificar las hipótesis planteadas y observar el comportamiento de los materiales a mayores tiempos de almacenamiento.

Referencias

- Arias, A., Saucedo, I., Navarro, R., Gallardo, V., Martínez, M., & Guibal E. (2011). Cadmium(II) recovery from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with a tetraalkyl phosphonium ionic liquid. *Reactive and Functional Polymers*, 71(11), 1059-1070.
- Ankit, Saha, L., Kumar, V., Tiwari, J., Sweta, Rawat, S., Baudhdh, K. (2021). Electronic waste and their leachates impact on human health and environment: Global ecological threat and management. *Environmental Technology & Innovation*, 24(102049), 101-129.
- Bennacef, C., Desobry-Banon, S., Probst, L., & Desobry, S. (2021). Advances on alginate use for spherification to encapsulate biomolecules. *Food Hydrocolloids*, 118(8), 62-76.
- Cieszyńska, A., Regel-Rosocka, M., & Wiśniewski, M. (2007). Extraction of Palladium(II) Ions from Chloride Solutions with Phosphonium Ionic Liquid Cyphos® IL101. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16(9), 99-101.
- Desmarais, M., Pirade, F., Zhang, J., & Rene, E. (2020). Biohydrometallurgical processes for the recovery of precious and base metals from waste electrical and electronic equipments: Current trends and perspectives. *Bioresource Technology Reports*, 11(100526), 314-324.
- Dickson, E. (2022). Protein-stabilized emulsions. *Journal of Food Engineering*, 22(4), 59-74.
- Ding, Y., Zhang, S., Liu, B., Zheng, H., Chang, C., & Eckberg, C. (2019). Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 284-298.
- Gámez, S., Garcés, K., de la Torre, E., & Guevara, A. (2019). Precious metals recovery from waste printed circuit boards using thiosulfate leaching and ion exchange resin. *Hydrometallurgy*, 186, 1-11.
- Jing-ying, L., Xiu-li, X., & Wen-quan, L. (2012). Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management*, 32(6), 1209-1212.
- Karim, A., & Bhat, R. (2009). Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 563-576.
- Kaur, G., Kumar, H., & Singla, M. (2022). Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids*, 351(118556), 314-323.
- Li, Z., Diaz, L., Yang, Z., Jin, H., Lister, T., & Vahidi, E. (2019). Comparative life cycle analysis for value recovery of precious metals and rare earth elements from electronic waste. *Resources, Conservation & Recycling*, 149, 20-30.
- Liu, J., Zhou, H., Tan, Y., & McClements, D. (2021). Comparison of plant-based emulsifier performance in water-in-oil-in-water emulsions: Soy protein isolate, pectin and gum Arabic. *Journal of Food Engineering*, 307(110625), 63-71.
- MacFarlane, D., & Fraser, K. (2009). Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview. *Aust. J. Chem.*, 38(15), 309-321.

- Min-Lee, J. (2012). Extraction of noble metal ions from aqueous solution by ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 319, 30-36.
- Navarro, R., Lira, M. A., Saucedo, I., Alatorre, A., Ávila, M., & Guibal, E. (2017a). Amberlite XAD Resins Impregnated with Ionic Liquids from Au(III) recovery. *Macromolecular Symposia*, 374(1), 1600134, 1-8.
- Navarro, R., Lira, M. A., Saucedo, I., Alatorre, A., & Guibal, E. (2017b). Amberlite XAD-1180 impregnation with Cyphos IL101 for the selective recovery of precious metals from HCl solutions. *Gold Bulletin*, 50(1), 7-23.
- Navarro, R., Saucedo, I., Lira, M. A., & Guibal, E. (2010). Gold (III) recovery from HCl solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with an ionic liquid (Cyphos IL-101). *Separation Science and Technology*, 45(12 y 13), 1950-1962.
- Nguyen, V., Lee, J., Kim, M., Chagnes, A., & Cote, G. (2017). Sustainable Extraction and Separation of Precious Metals from Hydrochloric Media using novel ionic liquid-in-water microemulsion. *Hydrometallurgy*, 171, 344-354.
- Pasin, B., Azón, C., & Garriga, A. (2012). Microencapsulación con alginato en alimentos. Técnicas y aplicaciones. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 3(1), 131-151. Obtenido de <http://www.rvcta.org>
- Patel, S., & Goyal, A. (2015). Applications of Natural Polymer Gum Arabic: a review. *International Journal of Food Properties*, 18, 986-998.
- Ramanayaka, S., Keerthanan, S., & Vithanage, M. (2020). Urban mining of E-waste: treasure unting for precious nanometals. *Handbook of Electronic Waste Management*, 3, 19-54.
- Simó, G., Fernández, E., Vila-Crespo, J., Ruipérez, V., & Rodríguez, M. (2017). Research progress in coating techniques of alginate gel polymer for cell encapsulation. *Carbohydrate Polymers*, 170, 1-14.
- Vincent, T., Parodi, A., & Guibal, E. (2008). Immobilization of Cyphos IL-101 in biopolymer capsules for the synthesis of Pd sorbents. *Reactive & Functional Polymers*, 68(7), 1159-1169.
- Wei, W., Kumar, H., Bediako, J., & Sang, Y. (2016). Aliquat-336-impregnated alginate capsule as a green sorbent for selective recovery of gold from metal mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 289, 413-422.
- Zhang, T., Xu, J., Zhang, Y., & Wang, Z. (2020). Gelatins as emulsifiers for oil-in-water emulsions: Extraction, chemical composition, molecular structure, and molecular modification. *Trends in Food Science & Technology*, 106, 113-131.
- Zhu, Y., & Sengupta, A. K. (1992). Sorption enhancement of some hydrophilic organic solutes through polymeric ligand Exchange. *Environmental Science and Technology*, 26(10), 1990-1998.