

Estudio de la estabilidad de emulsiones de líquidos iónicos encapsuladas para la recuperación de oro

Stability study of encapsulated ionic liquids emulsions for gold recovery

Luz Paola Valencia Romero, José Saúl Medina Zapién, 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. j.moralesaquilar@ugto.mx

Resumen

El oro es un metal precioso importante en la producción de material electrónico debido a sus características físicas y químicas. Sin embargo, día a día se desecha una importante cantidad de basura electrónica conocida también como minas urbanas, que además de generar contaminación ambiental, produce una pérdida significativa de este metal. Debido a la poca abundancia del oro en sus fuentes primarias, surge la necesidad de encontrar nuevas maneras de recuperar la mayor cantidad de dicho metal, y así, lograr aprovechar al máximo este recurso. Como una alternativa prometedora a esta problemática, surge la técnica de encapsulación de extractantes, en este caso, los líquidos iónicos, para la extracción de metales preciosos en solución acuosa, en medio ácido. Es por ello que en el presente trabajo se evaluó la fabricación de emulsiones de tipo aceite-agua a base del extractante Cyphos IL 101 (cloruro de trihexiltetradecilfosfonio), utilizando soluciones de CaCl_2 como agente dispersante y tres biopolímeros diferentes, carboximetilcelulosa (CMC), goma arábica (GA) y gelatina (G) como agentes emulsificantes, para su posterior microencapsulación mediante gelificación inversa por extrusión en soluciones de alginato de sodio. Con el fin de obtener microcápsulas (MC) estables y con buena capacidad absorbente, primeramente se estudiaron diferentes parámetros de preparación de las emulsiones, tales como la influencia del tipo de agente emulsificante (CMC, CMC/GA y CMC/G), la concentración de agente emulsificante y la velocidad de emulsificación, evaluando su efecto sobre el tamaño de gota del LI en la emulsión y su estabilidad a lo largo del tiempo, realizando un seguimiento de estos parámetros mediante microscopía óptica, en periodos de 4 h, 3, 7 y 14 días, realizando también un seguimiento de la formación de crema en los mismos periodos para complementar el estudio de la estabilidad de las emulsiones. Para evaluar la efectividad de extracción de las microcápsulas, se realizaron dos estudios cinéticos de extracción en soluciones de Au(III) en HCl 0.1 M, el primero con MC recién preparadas (4 h después de su fabricación) y el segundo después de dos semanas de almacenamiento. Se obtuvo que la mejor condición de velocidad de emulsificación fue a 4000 rpm, con la cual se obtuvieron gotas de extractante más pequeñas al inicio de la fabricación de la emulsión, para los tres casos. La emulsión preparada con CMC/G al 5 y 2%, respectivamente y a 4000 rpm es la más estable, manteniendo el tamaño de gota más pequeño y sin cambios significativos en los diferentes tiempos establecidos, además de que no se presenta la formación de crema. En cuanto a los estudios cinéticos, se obtuvo que las microcápsulas elaboradas con la emulsión más estable (CMC/G) tienen un mejor desempeño en la extracción de Au(III) y que esta propiedad no resulta afectada en gran medida con el paso del tiempo.

Palabras clave: Emulsión, estabilidad, biopolímeros, extracción, oro, líquidos iónicos, microcápsulas.

Introducción

El oro como recurso se ha utilizado ampliamente en muchos campos de alta tecnología, como la catálisis, y la electrónica, principalmente debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas, que incluyen una buena estabilidad química, conductividad eléctrica superior y una baja toxicidad (Xuefeng et al., 2023). Su disponibilidad es limitada, mientras que su demanda mundial está en aumento. Sin embargo, millones de m^3 de aguas residuales que contienen Au(III) y otros metales preciosos se generan anualmente en las industrias de la electrónica, joyería, y refinación por mencionar algunas (Xuefeng et al., 2023). Algunos desechos de equipos eléctricos y electrónicos (e-waste, por sus siglas en inglés) contienen grandes cantidades de metales preciosos y pueden considerarse una fuente secundaria de metales valiosos (Al-Saidi, 2016). Por lo anterior, es de suma importancia desarrollar técnicas rentables, fáciles y amigables con el medio ambiente para la recuperación de estos metales, tal es el caso de los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, los cuales

son las principales rutas para el procesamiento de los desechos electrónicos. La pirometalurgia un método ampliamente utilizado para tratar desechos electrónicos, pero el proceso consume mucha energía, carece de selectividad y produce humos peligrosos que contienen metales pesados. Por otro lado, la hidrometalurgia, el método tradicional de recuperación del oro y otros metales preciosos, consiste en la lixiviación del metal con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o agua regia y es aplicable a baja escala y a bajas concentraciones de metales preciosos (Al-Saidi, 2016). Se ha demostrado que las lixivitaciones 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 y extracción con solventes, entre otros (Ankit et al, 2021). Se han desarrollado y aplicado técnicas avanzadas como el intercambio iónico, la electrodeposición y la precipitación química para recuperar el Au(III) de la fase acuosa. Sin embargo, existen algunas limitaciones que podrían inhibir la aplicación práctica de estos métodos. Para el método de precipitación química se necesitan algunos reactivos químicos tóxicos, lo que puede dar lugar a una contaminación secundaria y selectividad baja (Grégorio y Lichtfouse, 2019). Del mismo modo, la extracción con solventes o también llamada extracción líquido – líquido, no es una técnica económica cuando las concentraciones son bajas (<0.5 g/L) y requiere de grandes volúmenes de extractantes orgánicos que en algunos casos llegan a ser potencialmente tóxicos (Grégorio y Lichtfouse, 2019).

Por esta razón, se han implementado nuevas técnicas de separación y purificación metálica a partir de soluciones ácidas que contienen bajas concentraciones de iones metálicos, buscando que sean procesos eficientes, rentables y amigables con el medio ambiente. Un claro ejemplo son los sistemas de inmovilización de extractantes usando métodos de impregnación o encapsulación. Tal es el caso de la microencapsulación que se define como un proceso de recubrimiento de un material sólido o líquido llamado (núcleo) mediante el uso de un material de recubrimiento, ya sea de naturaleza orgánica o inorgánica para, producir materiales conocidos como microcápsulas (Aguilar et al., 2023). Al variar tanto el material del núcleo como el material de la cubierta, se pueden preparar microcápsulas con diferentes funciones y propiedades. En la actualidad, los biopolímeros se utilizan ampliamente como material de cubierta, entre ellos están el alginato, el quitosano, el almidón, la celulosa, la pectina y la carboximetilcelulosa, por mencionar algunos. Estos biopolímeros han ganado atención como precursores para el desarrollo de adsorbentes con multifuncionalidad, debido a su abundancia natural, biocompatibilidad, biodegradabilidad y no toxicidad. El alginato tiene una gran aplicación en la tecnología de adsorción, ya que es un polisacárido hidrofílico que conserva todas las propiedades de los biopolímeros. Se encuentra en las paredes celulares de las algas pardas que forman una goma viscosa al hidratarse. Es un biopolímero aniónico importante que está constituido de grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y éter en monómeros de β -D-manuronato y α -L-guluronato (Dangi et al., 2021). Además, posee propiedades de encapsulación que generalmente se basan en la gelificación ionotrópica del ácido galurónico con cationes de metales divalentes. Las interacciones de los grupos carboxílicos con iones metálicos (mediante quelación o intercambio iónico) se han utilizado para unir iones metálicos (Gady et al., 2016). Por esta razón, se ha propuesto la técnica de encapsulación de extractantes con una cubierta de polímero para la recuperación de iones metálicos, siendo esta una de las tecnologías más prometedoras al poseer características atractivas como su alta selectividad y eficiencia para el tratamiento de soluciones acuosas con una concentración más baja que la que se puede usar en un proceso de extracción convencional (Wieszczycka y Staszak, 2017).

Por el lado de los extractantes, los líquidos iónicos (LI) han demostrado ser sustitutos prometedores de los solventes orgánicos, están compuestos generalmente por un catión orgánico y anión inorgánico u orgánico, son líquidos a temperatura ambiente y muestran una amplia gama de propiedades únicas, como presión de vapor insignificante, no inflamabilidad, alta estabilidad térmica, baja reactividad química, viscosidad variable, polaridad y la miscibilidad ajustables favorecen su aplicación en diversos campos (Bogdanov, 2014). Tal es el caso del líquido iónico Cyphos IL 101 (cloruro de trihexiltetradecilfosfonio), el cual está constituido de un catión fosfonio y un anión cloruro (Cl⁻) (Navarro et al., 2012) y se ha utilizado en procesos convencionales de extracción líquido – líquido (Cieszynska y Wisniewski, 2010) y con resinas impregnadas para la recuperación de Au(III) a partir de soluciones de HCl, mediante un mecanismo de intercambio iónico de iones de cloruro (unidos al catión fosfonio) por el ion AuCl₄⁻ (Lira et al., 2016).

De manera general, en el presente trabajo se fabricaron microcápsulas (MC), en donde el núcleo está constituido por una emulsión de tipo aceite/agua. Una emulsión de aceite en agua es una mezcla en la que una fase oleosa se dispersa en agua u otro líquido acuoso. La coalescencia, separación de fases, y formación de crema por mencionar algunos se encuentran entre los principales factores físicos que comprometen la estabilidad de este tipo de emulsiones. La formación de crema es causada por el efecto de la gravedad debido a la diferencia de densidad entre la fase dispersa y la fase continua. En las emulsiones que forman crema,

las gotas de la fase oleosa se mueven hacia la parte superior de la emulsión. El índice de formación de crema está relacionada con las propiedades viscosas de la emulsión (Aben et al., 2012). Por otro lado, la coalescencia, es un fenómeno donde dos gotas se fusionan mediante la formación de un puente líquido infinitesimal entre ellas, que luego se expande al tamaño de las gotas (Paulsen et al., 2014). Para estabilizar las emulsiones, generalmente se requiere un emulsificante o bien una mezcla de ellos. Para que sea eficaz, debe adsorberse en la interfaz de las gotas de aceite, aumentando la presión superficial y protegiendo las gotas de la coalescencia cuando la emulsión se expone a tensiones ambientales (Zinoviadou et al., 2011). Algunos emulsionantes disponibles de forma natural y fáciles de encontrar son los polisacáridos, siendo uno de los principales grupos de biomacromoléculas que se han utilizado en la industria alimentaria como agentes gelificantes, emulsificantes y espesantes (Taha et al., 2020). En este estudio, se decidió trabajar con tres tipos de emulsificantes para evaluar la estabilidad de la emulsión y de las MC, así como la capacidad de extracción de Au(III). El primero de ellos fue la carboximetilcelulosa (CMC), también conocida como goma de celulosa, es un polímero lineal aniónico, de cadena larga y soluble en agua, que se fabrica uniendo químicamente grupos carboximetilo mediante la reacción de celulosa alcalina con monocloroacetato de sodio. En la industria alimentaria, la CMC puede actuar como espesante, estabilizador de emulsión y aglutinante, mejorando la textura de una amplia variedad de alimentos (Arancibia et al., 2016). La goma arábiga (GA) es un biopolímero constituido por una mezcla de carbohidratos aniónicos y proteínas altamente ramificadas que se encuentran estrechamente enlazadas a la estructura polisacárida, lo que le confiere buenas propiedades emulsificantes, siendo utilizada para la fabricación de emulsiones en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética (Campelo et al., 2017). Por último, la gelatina (G) es un material de proteína biodegradable, derivado de la hidrólisis parcial del colágeno, posee una excelente solubilidad en agua, capacidad emulsificante y espesante, y alta actividad de reticulación, debido a la presencia de grupos amino primarios (De Almeida et al., 2019).

Por lo que, en el presente trabajo, se fabricaron tres lotes de microcápsulas mediante el proceso de gelificación inversa, encapsulando emulsiones de Cyphos IL 101 con una capa de alginato de calcio que facilita la extracción y el proceso de separación del metal. Para un primer lote, se empleó únicamente CMC como emulsificante, en los otros dos lotes, se empleó CMC más otro emulsificante específico: gelatina (MC CMC/G) y goma arábiga (MC CMC/GA). Después, se procedió a la emulsificación bajo diferentes condiciones de agitación y concentración de emulsificante. Una porción de 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. Enseguida, las MC fueron lavadas y puestas en contacto con CaCl_2 (curado) para dar mayor firmeza. La porción restante de emulsión fue depositada en tubos de ensayo para los estudios de índice de formación de crema.

Como primera etapa, se investigó, para cada emulsión fabricada a diferentes condiciones de emulsificación antes de su encapsulación, con cual se obtenía tamaño de gotas de extractantes más pequeñas al inicio de su fabricación. Con la mejor condición de velocidad de emulsificación, en la que se obtuvieron gotas de extractantes más pequeñas al inicio en la primera parte, se prosiguió a fabricar otra emulsión con una menor concentración del emulsificante. Después, se realizó una comparación de las dos emulsiones preparadas bajo las mismas condiciones de velocidad, de donde se seleccionaron las condiciones para la fabricación de las MC. Así mismo, a las MC de cada lote se les realizó un estudio morfológico. Además, las MC fueron probadas para el estudio 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 2 semanas de haberse fabricado, con el propósito de evaluar las propiedades y el desempeño de los diferentes materiales en función del tiempo de fabricación.

Objetivo

Estudiar el efecto de la adición de biopolímeros como lo es la carboximetilcelulosa (CMC), goma arábiga (GA) y gelatina (G) en la estabilidad de las emulsiones de tipo aceite/agua, evaluando diferentes parámetros de estabilidad para obtener las condiciones óptimas de fabricación de microcápsulas con emulsiones estables durante largos periodos, para ser aplicadas a la extracción de Au(III) en medio ácido.

Condiciones experimentales

Fabricación de emulsiones

Se prepararon diferentes emulsiones de tipo aceite/agua variando la mezcla de emulsificantes, su concentración y la velocidad a la que fueron emulsificadas (ver Tabla 1). Las emulsiones fueron elaboradas en tubos Falcon de 50 mL adicionando 5.6 g de una solución de una mezcla de biopolímeros (únicamente

con CMC, CMC/GA ó CMC/G), 1.4 g de CaCl_2 0.5 M y 3.0 g de LI. La emulsificación inicialmente se llevó a cabo utilizando un Ultraturrax (IKA, T-25), a tres velocidades diferentes (2800, 3200 y 4000 rpm), durante 3 minutos. Finalmente, las emulsiones fueron almacenadas en una incubadora a 25°C para análisis posteriores.

Tabla 1. Emulsiones fabricadas con diferentes concentraciones de biopolímeros y velocidades de emulsificación.

Biopolímeros utilizados	Concentración de biopolímeros	Velocidad de emulsificación (rpm)
CMC	5%	2800
CMC	5%	3200
CMC	5%	4000
CMC	2%	4000
CMC/GA	5% CMC, 5% GA	2800
CMC/GA	5% CMC, 5% GA	3200
CMC/GA	5% CMC, 5%GA	4000
CMC/GA	5% CMC, 2% GA	4000
CMC/G	5% CMC, 2% G	2800
CMC/G	5% CMC, 2% G	3200
CMC/G	5% CMC, 2% G	4000
CMC/G	5% CMC, 1% G	4000

Estudio de microscopía óptica de las emulsiones

Se realizó el estudio de microscopía óptica para dar el seguimiento del tamaño de gota del extractante en las diferentes emulsiones preparadas bajo las condiciones mencionadas en la Tabla 1, utilizando un microscopio óptico Carl Zeiss con cámara digital integrada Axiocam. Cada emulsión (0.3 g) se dispersó en viales de centelleo que contenían 0.3 g de agente dispersante (CMC/ CaCl_2 , CMC/GA/ CaCl_2 o CMC/G/ CaCl_2), para posteriormente transferir, con ayuda de una pipeta de plástico, una pequeña porción de la muestra a un portaobjetos excavado. Después, se cubrió la muestra con un cubreobjetos para evitar su evaporación. Finalmente, la muestra se analizó con un microscopio óptico utilizando oculares 10x y el objetivo 40x, dando una magnificación total de 400x. A continuación, se prosiguió al tratamiento de las imágenes capturadas, empleando el programa analizador de imágenes "ImageJ". Los datos obtenidos con dicho programa fueron analizados con el programa Microsoft Excel, con el cual se elaboraron los gráficos de distribución de tamaño de gota del extractante en función al tiempo de fabricación de la emulsión. El seguimiento microfotográfico de las emulsiones se llevó a cabo al momento de su fabricación y después de 3, 7 y 14 días de fabricación.

Índice de formación de crema

El índice de formación de crema (IC) se determinó añadiendo a tubos de ensayo una porción de las emulsiones preparadas, luego se cubrieron con papel Parafilm, para evitar su evaporación. Inicialmente, se midió la altura total ocupada por la emulsión y se almacenaron a una temperatura de 25°C. El seguimiento fotográfico de los tubos de ensayo con la respectiva emulsión se realizó al momento de su fabricación, y después de 3, 7 y 14 días de su fabricación. El IC fue determinado mediante la siguiente ecuación (1):

$$IC(\%) = \left(\frac{H}{H_T} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde: H_T y H son la altura (cm) inicial de la emulsión y de la fase acuosa separada, respectivamente.

Fabricación de microcápsulas

La fabricación de las microcápsulas (MC) se realizó mediante gelificación inversa (ver Figura 1). En primera instancia, se elaboraron las emulsiones en tubos Falcon de 50 mL, adicionando 5.6 g de una solución de biopolímeros (CMC, CMC/GA ó CMC/G, según fuera el caso), 1.4 g de solución de CaCl_2 0.5 M y 3.0 g de líquido iónico. La emulsificación se realizó utilizando un Ultraturrax (IKA, T-25), a 2800, 3200 y 4000 rpm, durante 3 min. Posteriormente, la emulsión obtenida fue extruída por goteo empleando una jeringa de 5 mL y una aguja roja con diámetro interno de 0.25 mm, en una solución de alginato de sodio al 0.2%, en donde permanecieron durante 3 min en agitación constante. Es en esta parte del proceso donde ocurre la gelificación inversa. Al término de esta etapa, las MC se removieron de la solución de alginato de sodio, se enjuagaron con agua desionizada y se colocaron en una solución de CaCl_2 0.5 M por 4 horas para realizar el curado de las MC. Por último, las MC se almacenaron hasta su uso en una solución de CaCl_2 0.1 M a 10°C.

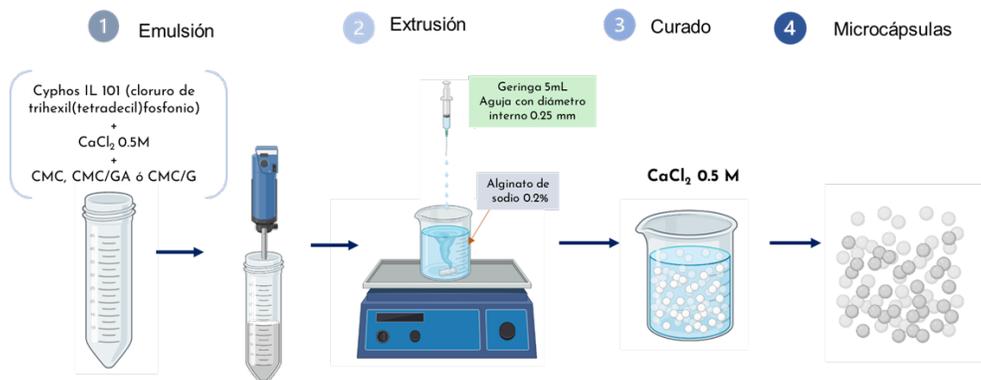


Figura 1. Preparación de microcápsulas mediante el proceso de gelificación inversa.

Caracterización de las microcápsulas

Las MC fueron sometidas a estudios de microscopía óptica, utilizando un microscopio estereoscópico Carl Zeiss, STEMI 508, con el fin de determinar sus características físicas, tales como forma y dimensiones, así como el seguimiento de la apariencia de la emulsión encapsulada, en función al tiempo de fabricación. También, se realizó el estudio de microscopía óptica con un microscopio Carl Zeiss con cámara digital Axiocam integrada para evaluar las características de las gotas de extractante en la emulsión una vez que son encapsuladas, realizando la disección de la MC y dispersándola en un portaobjetos excavado, adicionando CaCl_2 0.5 M con CMC, GA o G, según fuera el caso. Finalmente, se cubrió la muestra con un cubreobjetos para evitar su evaporación y se analizó en el microscopio óptico utilizando oculares 10x y los objetivos 10x y 40x, dando una magnificación total de 100x y 400x, respectivamente.

Cinética de extracción de Au(III)

Se efectuaron dos estudios cinéticos de extracción para cada lote de material (CMC, CMC/GA y CMC/G). El análisis se realizó a las 4 horas y 2 semanas después de haber sido fabricadas las MC. Se pesó la cantidad más próxima a 0.2000 g de MC para cada lote y se colocaron en un frasco Duran de 500 mL que contenían 100 mL de solución de Au(III) a 171 mg L^{-1} para los estudios de 4 h y 248 mg L^{-1} para los estudios de dos semanas, ambas en HCl 0.1 M. Los frascos con las MC se introdujeron en una incubadora tipo orbital INO 650V-7 SEV con una agitación constante tipo ping-pong, a 148 rpm y 25°C, durante 4 días. A tiempos definidos, se tomaron alícuotas de 0.2 mL de la solución de Au(III) contenida en el frasco con las MC y se diluyeron con 1.3 mL de HCl 0.1 M. Las concentraciones de oro inicial (C_0) y a diferentes tiempos (C_t) se determinaron con un espectrofotómetro UV-Visible Varian, Cary 50 Probe, empleando una celda de cuarzo. El barrido se realizó de 400.0 a 200.0 nm, haciendo la lectura de absorbancia a 314.0 nm. La cantidad de Au(III) contenido en las MC se calculó mediante la Ecuación (2):

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad \text{Ecuación (2)}$$

donde: q_t = concentración del metal absorbido en las microcápsulas a un tiempo t (mg g^{-1}); C_0 y C_t = concentración inicial del metal en solución y a un tiempo t (mg L^{-1}), respectivamente; V = volumen de la solución (L); m = masa de las microcápsulas (g).

El modelo de Zhu y Sengupta (Zhu y Sengupta, 1992) fue utilizado para determinar el coeficiente de difusión intraparticular (D_i). Los datos del modelado fueron calculados mediante la Ecuación (3):

$$\frac{q_t}{q_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D_i t}{r^2}} \right] \quad \text{Ecuación (3)}$$

donde: q_t y q_{eq} = concentración del soluto en la partícula a un tiempo t y en el equilibrio (mg g^{-1}); D_i = coeficiente de difusión intraparticular ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$); t = tiempo (min); r = radio de la partícula (m); n = número de término de la serie.

Los valores de D_i se determinados con 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 valores distintos de D_i . El valor de U se calculó empleando la Ecuación (4):

$$U = \sum \left[\left(\frac{q_t}{q_{eq}} \right)_{exp} - \left(\frac{q_t}{q_{eq}} \right)_{mod} \right]^2 \quad \text{Ecuación (4)}$$

donde:

- $\left(\frac{q_t}{q_{eq}} \right)_{exp}$ = valor obtenido experimentalmente para la relación q_t/q_{eq} (fracción de aproximación al equilibrio)
- $\left(\frac{q_t}{q_{eq}} \right)_{mod}$ = fracción de aproximación al equilibrio calculada con la Ecuación (3) para un determinado valor de D_i y un tiempo t .

Resultados y discusión

Influencia del emulsificante y la velocidad de emulsificación

El emulsificante o la mezcla de emulsificantes empleados para realizar la encapsulación del líquido iónico es de gran importancia para obtener una emulsión lo más estable posible durante largos periodos. Una emulsión estable se caracteriza por tener una alta viscosidad y un tamaño de gota pequeño, esto debido a que entre más viscosa sea la emulsión, habrá una menor tendencia de las gotas a juntarse y efectuar un fenómeno de coalescencia. El seguimiento del tamaño de la gota en las emulsiones a través del tiempo también es un parámetro útil para determinar qué tan estable es una emulsión, ya que cuanto más tiempo se conserve el mismo rango en el tamaño de gota, más estable resultará la emulsión. Los resultados obtenidos del seguimiento del tamaño de gota del extractante en cuanto al efecto del emulsificante y la velocidad de emulsificación, para las tres emulsiones (CMC, CMC/GA y CMC/G) se muestran en las Figuras 2-7.

En las Figuras 2-4, se muestra el seguimiento microfotográfico de las diferentes emulsiones preparadas con la mayor concentración de los biopolímeros empleados (CMC al 5%, CMC/GA al 5% cada uno y CMC/G al 5 y 2%, respectivamente), empleando diferentes velocidades de emulsificación y evaluándolas a diferentes tiempos desde su fabricación. Como se puede observar en los tres casos, hay una cierta tendencia a disminuir el tamaño de la gota conforme se aumentan las velocidades de emulsificación, siendo 2800 rpm la velocidad en la que se obtienen gotas más grandes y 4000 rpm la velocidad donde se obtienen gotas más pequeñas. Esto se debe a que el aumento en la velocidad de emulsificación conduce a un mayor número de colisiones entre las partículas, así como una mayor actividad entre las mismas, lo que conlleva a que las gotas dentro de la emulsión se vuelvan cada vez más pequeñas hasta que su colisión no afecta el tamaño de gota (Wieszcycka et al., 2021).

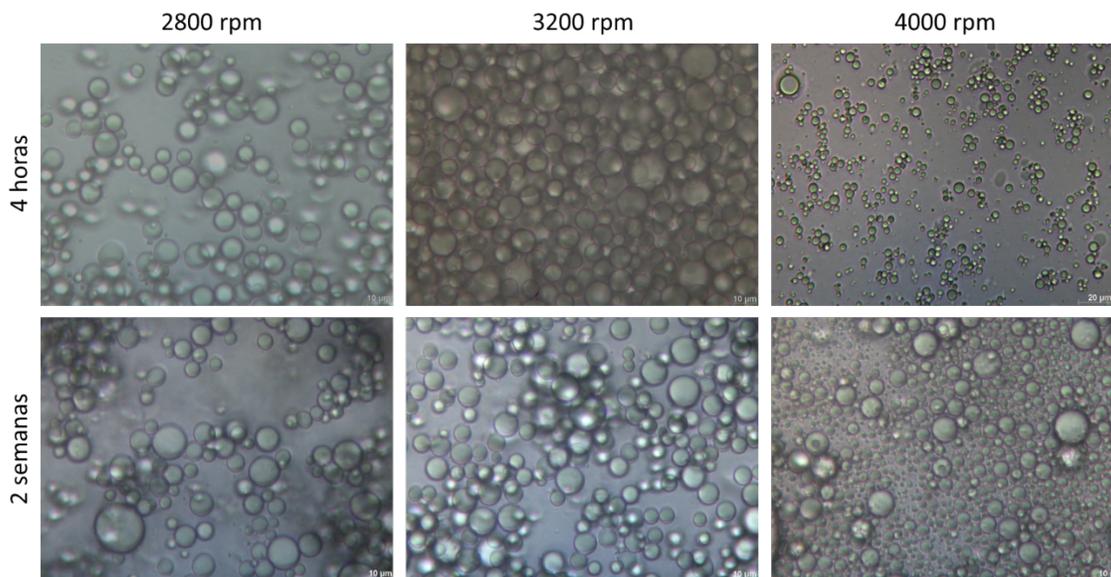


Figura 2. Microfotografías de la emulsión fabricada con CMC al 5%, a diferentes velocidades de emulsificación y después de 4 horas y 2 semanas de fabricación, magnificación total 400x.

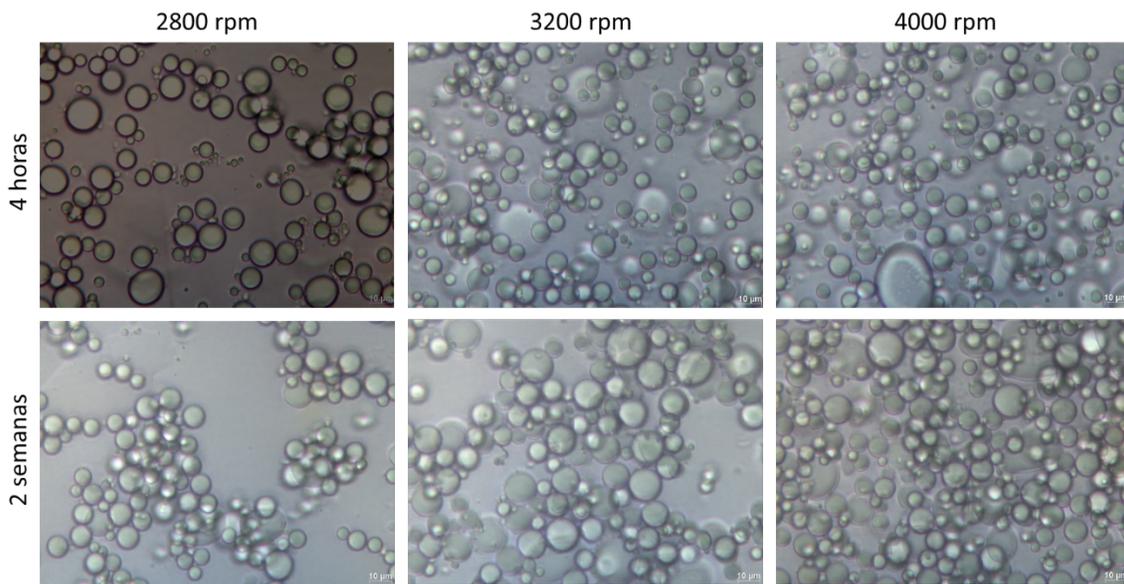


Figura 3. Microfotografías de la emulsión fabricada con CMC y GA ambos al 5%, a diferentes velocidades de emulsificación y después de 4 horas y 2 semanas de fabricación, magnificación total 400x.

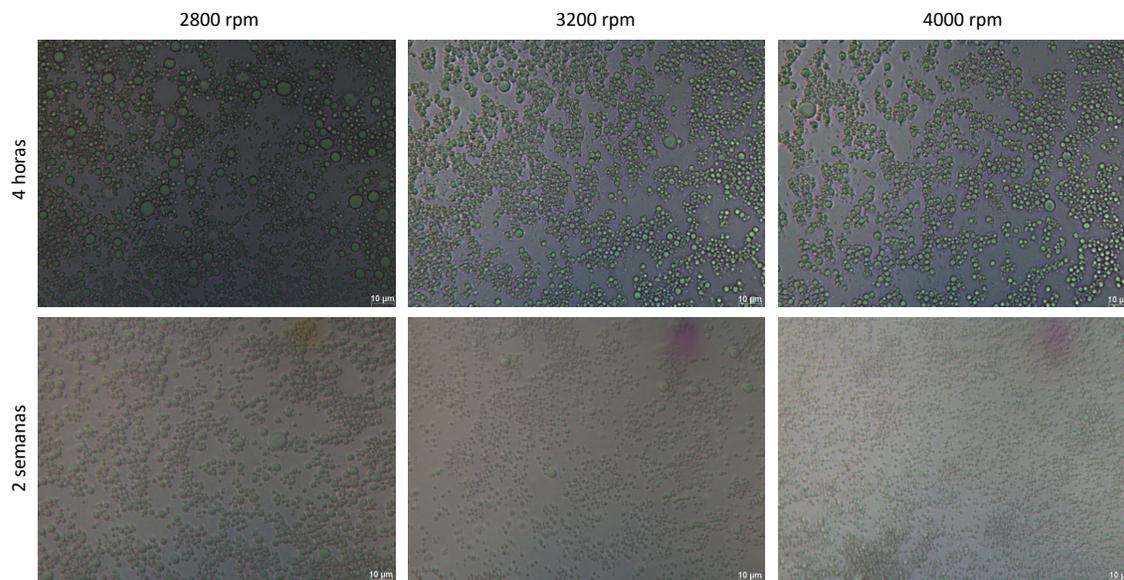


Figura 4. Microfotografías de la emulsión fabricada con CMC al 5% y G al 2%, a diferentes velocidades de emulsificación y después de 4 horas y 2 semanas de fabricación, magnificación total 400x.

También en las Figuras 2-4 es evidente que la emulsión que tiene un tamaño de gota más pequeño, a 4000 rpm, inmediatamente después de su fabricación, es aquella que está constituida de CMC/G, seguida de la emulsión únicamente con CMC y finalmente CMC/GA. Esta información puede ser complementada con los gráficos de distribución de tamaño y de comparación de tamaño de las microgotas para las emulsiones con CMC, CMC/GA y CMC/G contenidos en las Figuras 5, 6 y 7, respectivamente.

Para el caso de la emulsión con CMC/G (Figura 7), se obtuvieron inicialmente diámetros de gotas (Φ) con un valor promedio de $2.4 \mu\text{m}$ y una desviación estándar de $0.3 \mu\text{m}$ ($\Phi = 2.4 \pm 0.3 \mu\text{m}$), observándose que el tamaño de gota se mantiene casi igual ($\Phi = 2.1 \pm 0.4 \mu\text{m}$) a los 14 días de evaluación. Para MC con CMC (Figura 5), el tamaño inicial de las gotas ($\Phi = 2.6 \pm 0.6 \mu\text{m}$) se incrementó considerablemente después de los 14 días de fabricación ($\Phi = 5.2 \pm 2.1 \mu\text{m}$), mientras que, para las MC con CMC/GA (Figura 6) se obtuvieron gotas más grandes ($\Phi = 6.0 \pm 2.0 \mu\text{m}$), las cuales incrementaron un poco su tamaño después de los 14 días

de estudio ($\Phi = 6.8 \pm 2.0 \mu\text{m}$). Esto nos da un indicio de la estabilidad que presentan las emulsiones que contienen una mezcla de polisacáridos de CMC/GA y CMC/G, siendo en esta última en la cual se obtienen tamaños iniciales de gotas más pequeños y no muestra un aumento significativo de tamaño de gota, aún a los 14 días de fabricación. Finalmente, para las emulsiones que solo tienen CMC como emulsificante es evidente que sufre una degradación física conocida como coalescencia.

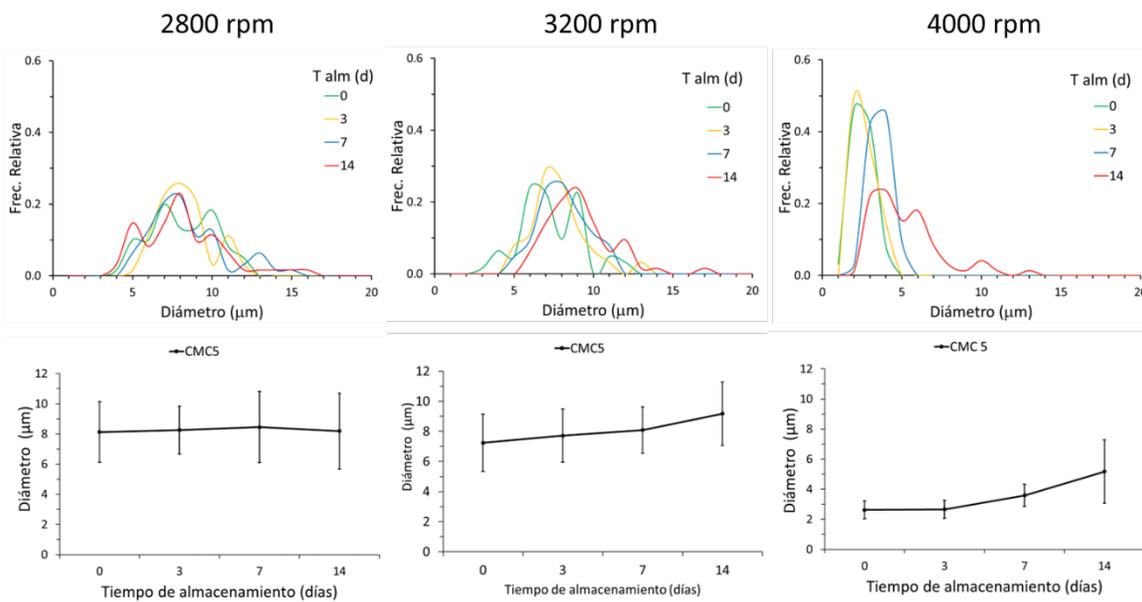


Figura 5. Gráficos de distribución de tamaño de las microgotas de LI en las emulsiones elaboradas únicamente con CMC al 5% a diferentes velocidades de emulsificación y diferentes tiempos de almacenamiento. En la parte superior se muestran los gráficos de distribución del tamaño de las microgotas. En la parte inferior se ilustran los gráficos de comparación del diámetro de las microgotas, los puntos representan las medias del diámetro y las rectas verticales la desviación estándar.

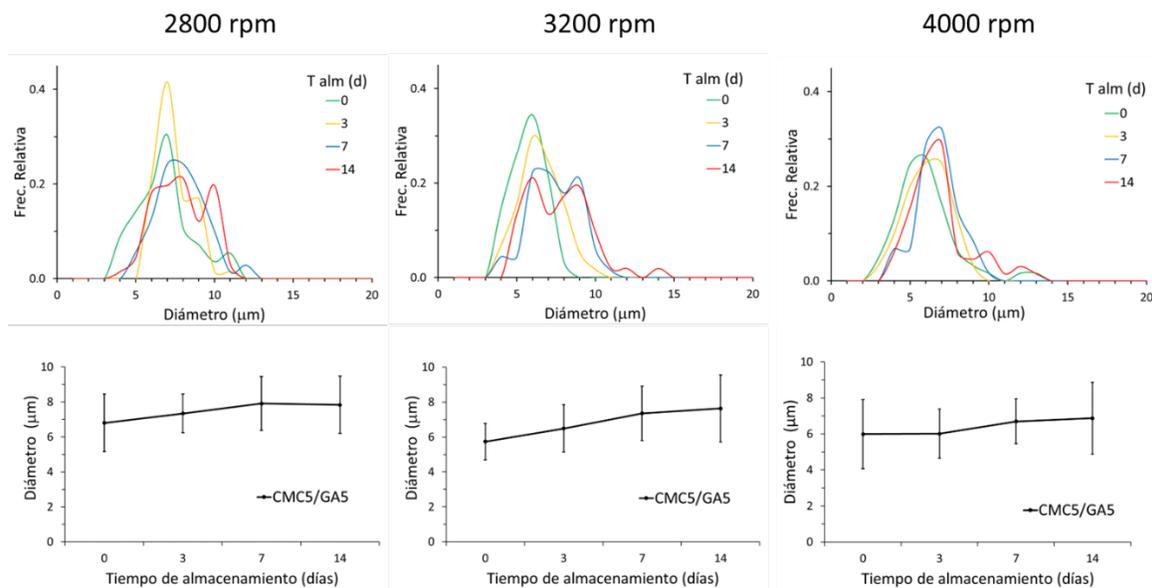


Figura 6. Gráficos de distribución de tamaño de las microgotas de LI en las emulsiones elaboradas con CMC/GA al 5% cada una, a diferentes velocidades de emulsificación y diferentes tiempos de almacenamiento. En la parte superior se muestran los gráficos de distribución del tamaño de las microgotas. En la parte inferior se ilustran los gráficos de comparación del diámetro de las microgotas, los puntos representan las medias del diámetro y las rectas verticales la desviación estándar.

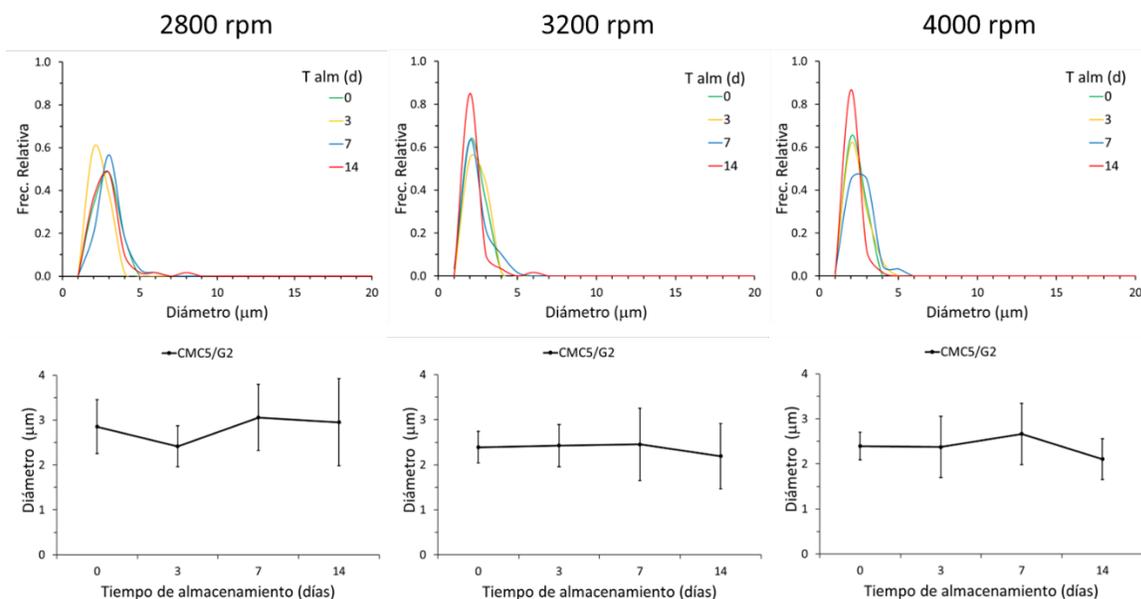


Figura 7. Gráficos de distribución de tamaño de las microgotas de LI en las emulsiones elaboradas con CMC/G al 5 y 2%, respectivamente, a diferentes velocidades de emulsificación y diferentes tiempos de almacenamiento. En la parte superior se muestran los gráficos de distribución del tamaño de las microgotas. En la parte inferior se ilustran los gráficos de comparación del diámetro de las microgotas, los puntos representan las medias del diámetro y las rectas verticales la desviación estándar.

Índice de formación de crema

La formación de crema en una emulsión es indicativo de un proceso de desestabilización y degradación física de esta, debido a la aglomeración de las microgotas por efecto de la gravedad. Cuando se forma crema en la emulsión, hay una evidente separación de fases debido a la separación de los componentes por gradiente de densidad. Evaluar este parámetro es útil para dar un seguimiento de una emulsión respecto al tiempo.

En el seguimiento de las emulsiones fabricadas con CMC, CMC/GA y CMC/G, en ninguno de los tres casos, se observó la formación de la fase crema, a ninguna de las velocidades de emulsificación estudiadas, aun cuando las emulsiones contaban con 2 semanas desde su fabricación. Esto es un indicativo de que las emulsiones se mantienen estables, al menos hasta 2 semanas. Un factor que influye en la formación de crema es la viscosidad de la emulsión, cuanto más viscosa sea la muestra, requerirá más tiempo la emulsión para desestabilizarse y formar la fase cremosa. En el caso de las emulsiones preparadas en este estudio, durante la transferencia de la emulsión a los tubos de ensayo fue evidente que estas tenían diferente viscosidad (CMC/G > CMC/GA > CMC), provocando mayor resistencia a la transferencia del tubo Falcon al tubo de ensayo donde fue depositada la emulsión para el estudio del índice de formación de crema.

Efecto de la concentración del emulsificante

Con el propósito de evaluar el efecto de la concentración del emulsificante, se prepararon emulsiones similares a las anteriormente descritas, pero con una menor concentración de emulsificante, utilizando una velocidad de emulsificación de 4000 rpm, para la cual se obtuvieron los mejores resultados (emulsiones más estables y con menor tamaño de gota de LI). En las Figuras 8 y 9 se muestran los resultados correspondientes a las emulsiones fabricadas a 4000 rpm, con concentraciones de CMC 2%, CMC/GA al 5 y 2%, respectivamente y CMC/G al 5 y 1%, respectivamente.

Al comparar estos resultados con los mostrados anteriormente a 4000 rpm, pero a mayores concentraciones de emulsificante (Figuras 2-7), se puede observar que, para las concentraciones más bajas de emulsificante, el tamaño inicial de las gotas es mayor y se incrementa más rápidamente con el tiempo. Por ejemplo, para la emulsión con CMC 2%, el tamaño de gota inicial fue $\Phi = 5.8 \pm 2.0 \mu\text{m}$ y se incrementó considerablemente después de 7 días de almacenamiento ($\Phi = 11.0 \pm 2.7 \mu\text{m}$), lo cual indica que las gotas de líquido iónico en la emulsión están coalesciendo a una mayor velocidad. En el caso de las emulsiones con CMC/G al 5 y 1 %, respectivamente, el tamaño inicial de las gotas ($\Phi = 2.4 \pm 2.0 \mu\text{m}$) es similar al obtenido para concentraciones

mayores de emulsificante ($\Phi = 2.4 \pm 0.3 \mu\text{m}$, para CMC/G al 5 y 2 %), pero se incrementa más rápidamente su tamaño, alcanzando valores de $\Phi = 3.2 \pm 2.3 \mu\text{m}$, después de 7 días de almacenamiento. Lo anterior implica que, en general, son más inestables las emulsiones con menores concentraciones de emulsificante, debido a que, al disminuir la concentración, decremanta la viscosidad de las emulsiones, lo que a su vez aumenta la movilidad de las gotas en la emulsión y disminuye la resistencia a la interacción entre ellas.

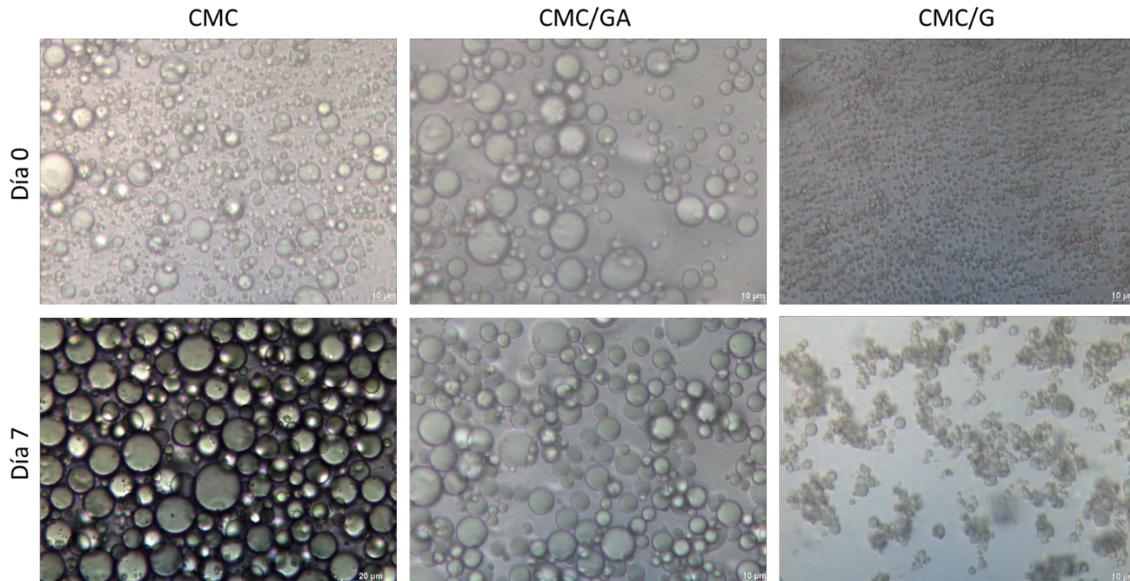


Figura 8. Microfotografías de emulsiones preparadas a 4000 rpm con CMC al 2%, CMC/GA al 5 y 2%, respectivamente y CMC/G al 5 y 1%, respectivamente, a tiempo 0 y después de 7 días de su fabricación, magnificación total 400x.

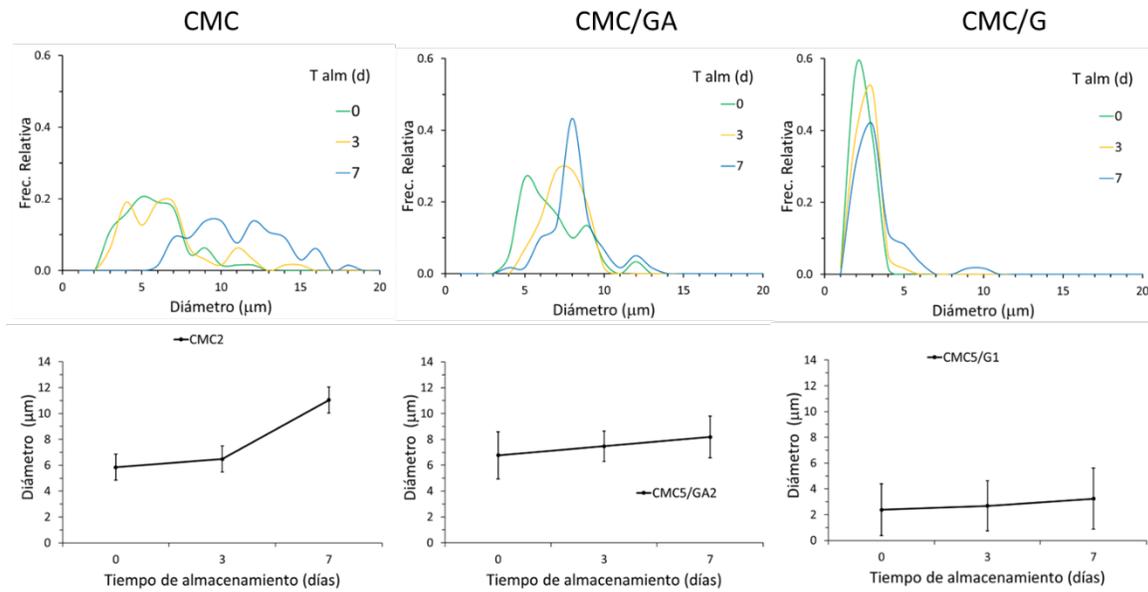


Figura 9. Gráficos de distribución de tamaño de las microgotas de LI en las emulsiones fabricadas a 4000 rpm y diferentes concentraciones de CMC, CMC/GA y CMC/G. En la parte superior se muestran los gráficos de distribución del tamaño de las microgotas a través del tiempo. En la parte inferior se ilustran los gráficos de comparación del diámetro de gota, a través del tiempo. Los puntos representan el promedio de los diámetros y las rectas verticales la desviación estándar.

Por otra parte, en el seguimiento del índice de formación de crema para estas emulsiones que contienen una menor concentración de biopolímeros. Para las emulsiones de CMC/GA y CMC/G, no se presentan cambios aparentes después de 7 días de fabricación, mientras que, para la emulsión que solo contiene CMC (altura

4.9 cm), a los 7 días, se observó en la parte inferior del tubo la separación de una fase acuosa (0.3 cm), lo cual corresponde a IC = 6%. Lo anterior evidencia que esta emulsión tiende a manifestar inestabilidad a partir de este periodo de fabricación, lo cual está en buen acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de microscopía óptica, en donde se observó que, a los 7 días de fabricación de esta emulsión, el tamaño de las gotas de extractante habían aumentado de manera considerable.

Caracterización de microcápsulas

En las Figura 10 se muestran las microfotografías que corresponden a los materiales fabricados con CMC, CMC/GA y CMC/G sin Au(III) y con Au(III), con 4 h y 2 semanas de haber sido fabricadas. En los tres casos, las MC tienen una forma esférica y una distribución de tamaño homogénea, siendo deseable esta forma ya que facilita una difusión homogénea y los cálculos de difusión del metal. A las dos semanas de fabricación de las MC, los tres lotes mantienen su forma y apariencia. Así mismo, el diámetro de las MC, entre las 4 h y 2 semanas de fabricación, permaneció constante, en particular en el caso de las MC CMC $\Phi = 2.09 \pm 0.75$ mm; para MC CMC/GA $\Phi = 1.98 \pm 0.22$ mm y para MC CMC/G $\Phi = 2.38 \pm 0.37$ mm. El estudio de microscopía óptica también se utilizó para ver si se observaban cambios en la emulsión al interior de la capa de recubrimiento, observando que ninguno de los tres lotes de materiales mostró alguna inestabilidad física evidente en la emulsión, al menos hasta las 2 semanas de fabricación.

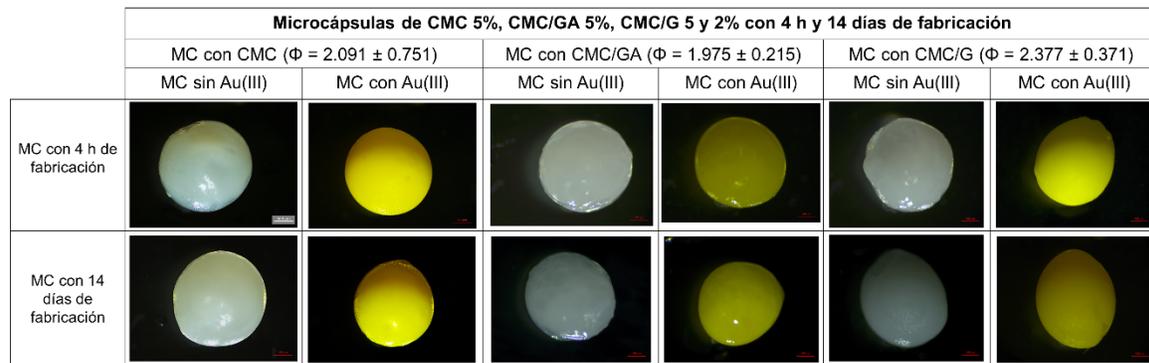


Figura 10. Microfotografías de microcápsulas fabricadas con CMC al 5%, CMC/GA al 5% y CMC/G al 5 y 2% respectivamente con 4 horas y 2 semanas de fabricación y con sus respectivos diámetros.

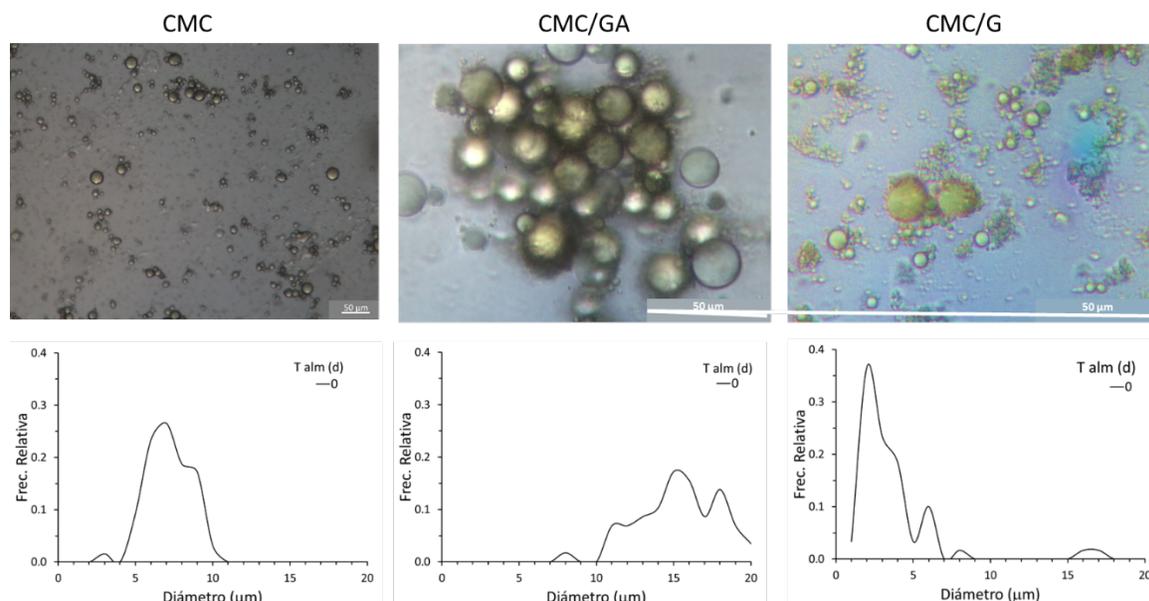


Figura 11. Microfotografías de MC con Au(III) fabricadas a partir de emulsiones de LI con CMC al 5%, CMC/GA ambos al 5% y CMC/G al 5 y 2%, respectivamente, diseccionadas después de 4 h de fabricación y después de la extracción de Au(III). En la parte superior, se muestran las microfotografías de la emulsión, después de la disección de las microcápsulas. En la parte inferior se ilustran los gráficos de distribución del tamaño de gota de LI en la emulsión, a tiempo 0.

Para el caso de los resultados obtenidos en la disección de las MC con Au(III), cuando contaban los materiales con 4 h de fabricación (Figura 11), se obtuvo, para los tres materiales, que el tamaño de gota de extractante inicial fue ligeramente mayor que los obtenidos en el estudio de microscopía óptica de las emulsiones antes de ser encapsuladas. Esto podría deberse a que las gotas de extractante aumentan su tamaño cuando se realiza el proceso de sorción del metal. Para corroborar esta hipótesis, se debe llevar a cabo experimentación complementaria, realizando la disección de las MC antes de la sorción del oro. Algo que cabe destacar en este apartado es que nuevamente los materiales que cuentan con las gotas de extractante más pequeñas a las 4 h de fabricación, son las MC con CMC/G ($\Phi = 3.7 \pm 2.8 \mu\text{m}$), seguido de las MC únicamente con CMC ($\Phi = 7.2 \pm 1.5 \mu\text{m}$) y por último, con las MC con CMC/GA ($\Phi = 15.3 \pm 2.6 \mu\text{m}$) (Ver Figura 11).

Estudio cinético de extracción de Au(III)

Con las emulsiones fabricadas bajo las condiciones de velocidad de emulsificación (4000 rpm) y concentración de emulsificante discutidas anteriormente, se llevó a cabo la síntesis de microcápsulas mediante gelificación inversa. Se llevaron a cabo dos estudios cinéticos de extracción de Au(III) a partir de soluciones de HCl 0.1M. El primero de ellos a las 4 h y el segundo a las dos semanas de haberse fabricado. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 12. En todos los casos, las gráficas obtenidas de la fracción residual del metal en solución (C_t/C_0) vs Tiempo, son curvas descendentes que tienden a alcanzar el equilibrio después de cierto tiempo de contacto, con valores muy pequeños, evidenciando una alta eficiencia de extracción. Para las MC recién preparadas (4 h), se requieren de 2000 a 2500 min para alcanzar el equilibrio, mientras que para las MC con 2 semanas de almacenamiento, se requiere un poco más de tiempo (3000 min).

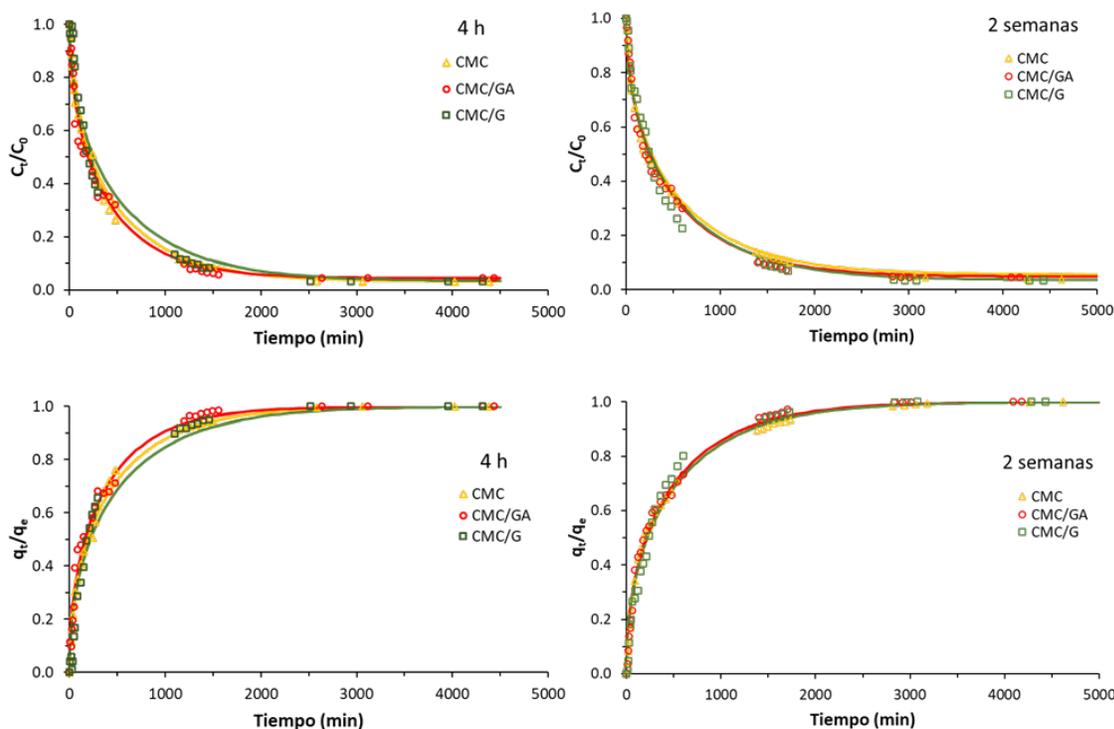


Figura 12. Cinética de extracción de Au(III) mostrando la fracción residual del metal en solución (C_t/C_0) y la fracción de aproximación al equilibrio (q_t/q_s) en función del tiempo de extracción. MC a las 4 h y 2 semanas de su fabricación utilizando diferentes tipos de emulsificantes (CMC 5%, GA5%, G2%). Condiciones de extracción; $m/V = 2.0 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. $C_{0(4h)} = 171 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{0(2 \text{ semanas})} = 248 \text{ mg L}^{-1}$ para CMC, CMC/GA y CMC/G, respectivamente. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas el modelado.

Para el caso de las cinéticas en las que se emplearon MC a las 4 horas de haberse fabricado, las curvas muestran fracciones residuales al equilibrio similares: 0.031, 0.043 y 0.032 para los materiales únicamente con CMC, con CMC/GA y CMC/G, respectivamente (ver Tabla 2). Las curvas que tienen una mayor eficiencia de extracción son las MC únicamente con CMC y CMC/G, para las cuales se obtuvieron los menores tamaños de gota de LI en la emulsión ($\Phi = 2.4 \mu\text{m}$), bajo estas mismas condiciones de preparación.

Por otro lado, las curvas obtenidas en la segunda cinética, después de 14 días de fabricación, muestran fracciones residuales al equilibrio de 0.038, 0.045 y 0.033, para los materiales con CMC, CMC/GA y CMC/G, respectivamente. Para las MC con CMC/GA y CMC/G no existen variaciones considerables con la fracción residual al equilibrio después de dos semanas de haber sido preparadas, hechos que se sustentan con los resultados de microscopía óptica recabados donde la emulsión contenida en las MC aún no sufre degradación o inestabilidad física durante ese periodo de tiempo. La eficiencia de extracción disminuye ligeramente al emplear únicamente CMC, lo cual está en buen acuerdo con los estudios de microscopía óptica del seguimiento de la emulsión donde el promedio de gota de LI en la emulsión aumentó ligeramente desde el inicio de la preparación de la emulsión ($\Phi = 2.6 \pm 0.6 \mu\text{m}$) a las dos semanas de fabricación ($\Phi = 5.2 \pm 2.1 \mu\text{m}$) (ver Figura 5).

En la Figura 12, 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 (2 semanas), 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 que el sistema ha llegado al equilibrio, resultando más sencilla la comparación entre curvas obtenidas con diferentes fracciones residuales en el equilibrio. 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 2.

Los resultados, para cada tipo de MC en particular, son similares. Se observa como el D_i obtenido en las cinéticas 1 y 2 para el caso de las MC CMC/G (1.94×10^{-10} y $1.99 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, respectivamente) no cambian de manera considerable. Las diferencias son más notables para las MC con CMC/GA (1.71×10^{-10} y $1.34 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, respectivamente) y las MC con solo CMC (1.78×10^{-10} y $1.51 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, respectivamente), para las cuales se observó un mayor incremento en el tamaño de las gotas de LI en la emulsión.

La velocidad de extracción está determinada por el coeficiente de difusión intraparticular, pero también por el tamaño de las MC. Como puede observarse en la Figura 12, para MC con 4 h de almacenamiento, el orden de la velocidad de extracción es el siguiente: CMC/GA > CMC > CMC/G, el cual corresponde al orden del tamaño de las MC (1.898, 2.094 y 2.354 mm, respectivamente). Por el contrario, en el caso de las MC con 14 días de almacenamiento, en los tres casos, las velocidades de extracción son prácticamente iguales, a pesar de la diferencia de tamaño de las MC, esto se debe a la disminución de los valores de D_i para las MC más pequeñas (MC con CMC y CMC/GA), cuyas emulsiones muestran un mayor incremento en el tamaño de las gotas del LI. Se requieren mayores tiempos de experimentación para comprobar las tendencias observadas en cuanto al comportamiento de las emulsiones en las MC y su efecto en el desempeño de extracción del Au(III).

Tabla 2. Cinética de extracción de Au(III) con MC fabricadas con diferentes emulsificantes. Se muestra el diámetro de las MC, la fracción residual al equilibrio ($(C_i/C_0)_{eq}$) y el 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 ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$)	Diámetro (mm)	$(C_i/C_0)_{eq}$	D_i ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$)
CMC	2.094	0.031	1.78	2.089	0.038	1.51
CMC/GA	1.898	0.043	1.71	1.905	0.045	1.34
CMC/G	2.354	0.032	1.94	2.401	0.033	1.99

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se determinó que, para los tres casos (CMC, CMC/GA y CMC/G), se obtienen gotas de LI en la emulsión más pequeñas utilizando una velocidad de emulsificación de 4000 rpm.

Al disminuir la concentración de agente emulsificante, se observó que el tamaño de gota inicial no se ve afectado, sin embargo, con el paso del tiempo se aprecia que las gotas sufren de un mayor incremento en su tamaño que cuando se emplean altas concentraciones de agente emulsificante.

En cuanto al índice de formación de crema, todas las emulsiones preparadas en este estudio se mantuvieron sin cambios, independientemente de la concentración utilizada, excepto para la emulsión de CMC al 2%, la cual presenta un IC = 6 % después de 7 días de su preparación.

Las MC presentan una forma esférica, con tamaños homogéneos, y la utilización de diferentes agentes emulsificantes no condiciona su morfología. Por otra parte, en la observación microscópica de la disección de las MC con oro, se aprecia un incremento en el tamaño de gota del LI, en comparación con las emulsiones recién preparadas, posiblemente por efecto de la sorción del metal.

Al evaluar el efecto del agente emulsificante empleado para la elaboración de las emulsiones, se determinó que emplear una combinación de biopolímeros resulta eficaz para su estabilidad, siendo la combinación de CMC/G la más efectiva independientemente de la velocidad de emulsificación utilizada.

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 1500 min, pero su eficiencia de extracción se vio afectada cuando solo es utilizado un solo polisacárido (CMC) como emulsificante.

De manera general, las emulsiones preparadas con CMC/G, presentan las gotas de LI más pequeñas y más estables. En consecuencia, las MC preparadas con esta emulsión presentan altas eficiencias de extracción, mayores coeficientes de difusión intraparticular y comportamientos de extracción más estables a lo largo del tiempo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Guanajuato (CIIC 228/2023) y al Laboratorio Nacional LACAPFEM, por el apoyo para la realización de este estudio.

Referencias

- Aben, S., Holtze, C., Tadros, T., Schurtenberger, P. (2012). Rheological Investigations on the creaming of depletion-flocculated emulsions. *Langmuir*, 28(21), 7967–7975.
- Aguilar, A., Loureiro, M., Pinho, I., Marqués, A. (2023). Efficient encapsulation of isocyanates in PCL/PLA biodegradable microcapsules for adhesives. *Journal of Materials Science*, 58, 2249–2267.
- Al-Saidi, H. (2016). The fast recovery of gold (III) ions from aqueous solutions using raw date pits: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20(6), 615–624.
- Ankit, Saha, L., Kumar, V., Tiwari, J., Sweta, Rawat, S., Singh, J., Baudh, k. (2021). Electronic waste and their leachates impact on human health and environment: Global ecological threat and management. *Environmental Technology & Innovation*, vol. 24 (20), 101-129.
- Arancibia, C., Navarro-Lisboa, R., Zúñiga, R., Matiacevich, S. (2016). Application of CMC as thickener on nanoemulsion based on Olive: Physical properties and stability. *International Journal of Polymers Science*, 16(6), 112-122.
- Bogdanov, M. G. (2014). Ionic liquids as alternative solvents for extraction of natural products. Chemat, F., Vian, M., (Eds). *Alternative solvents for natural product extraction. Green chemistry and sustainable technology*. Springer, Berlín, Heidelberg.
- Campalo, P. H., Afonso Junqueira, L., Viela de Resende, J., Domingues Zacarias, R., Victoria de Barros Fernandes, R., Alvarenga Botrel, D., Viela Borges, S. (2017). Stability of lime essential oil emulsion prepared using biopolymers and ultrasound treatment. *International Journal of Food Properties*, 20 (51), 5564-5579.

- Cieszynska, A., Wisniewski, M. (2010). Extraction of palladium(II) from chloride solutions with Cyphos®IL 101/toluene mixtures as novel extractant. *Separation and Purification Technology*, 73(2), 202–207.
- Dangi, Y., Bediako, J., Lin, X., Choi, J., Lim, C., Song, M., Han, M., Yun, Y. (2021). Polyethyleneimine impregnated alginate capsule as a high capacity sorbent for the recovery of monovalent and trivalent gold. *Scientific Reports*, 11, 1-12.
- De Almeida, P., Martins, E., de Almeida Costa, N., de Oliveira, P., de Oliveira, E., Ramos, A. (2019). Use of gelatin and gum arabic for microencapsulation of probiotic cells from *Lactobacillus plantarum* by a dual process combining double emulsification followed by complex coacervation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 722-731.
- Gady, O., Poirson, M., Vincent, T., Sonnier, R., Guibal, E. (2016). Elaboration of light composite materials based on alginate and algal biomass for flame retardancy. *Journal of Materials Science*, 51, 10035–10047.
- Grégorio, C., Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145–155.
- Lira, M. A., Navarro, R., Saucedo, I., Martinez, M., Guibal, E. (2016). Influence of the textural characteristics of the support on Au(III) sorption from HCl solutions using Cyphos IL101-impregnated Amberlite resins. *Chemical Engineering Journal*, 302, 426–436.
- Navarro, R., Saucedo, I., Gonzales, C., Guibal, E. (2012). Amberlite XAD-7 impregnated with Cyphos IL-101 (tetraalkylphosphonium ionic liquid) for Pd(II) recovery from HCl solutions. *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 226-235.
- Paulsen, J., Carmigniani, R., Kannan, A., Burton, J., Nagel, S. (2014). Coalescencia de burbujas y gotas en un fluido exterior. *Nature Communications*, 5, 1-7.
- Taha, A., Ahmed, E., Ismaiel, A., Ashokkumar, M., Xu, X., Pan, S., Hu, H. (2020). Ultrasonic emulsification: An overview on the preparation of different emulsifiers-stabilized emulsions. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 363–377.
- Wieszczycka, K., Filipowiak, K., Wojciechowska, I., Buchwald, T. (2021). Efficient metals removal from waste pickling liquor using novel task specific ionic liquids - classical manner and encapsulation in polymer shell. *Separation and Purification Technology*, 262, (118239).
- Wieszczycka, K., Staszak, K. (2017). *Polymers in separation processes*. Tylkowski, B., Wieszczycka, K., Jastrzab, R.(Eds). Polymer Engineering. Berlin, Boston: De Gruyter, 235-276.
- 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.
- Yu, X., Yan, C., He, J., Zhang, J., Lv, H., Liu, F., Wang, J., Liu, J., Wang, X. (2023). Synthesis of a magnetic nanomaterial with core-shell structure for effective Au (III) recovery from solution with superior separation and one-step reduction. *Chemical Engineering Journal*, 468, (143750).
- Zinoviadou, G., Moschakis, T., Kiosseoglou, V., Biliaderis, G. (2011). Impact of emulsifier-polysaccharide interactions on the stability and rheology of stabilised oil-in-water emulsions. *Procedia Food Science*, 1, 57–61.