

Recuperación de oro con sílices mesoporosas funcionalizadas con líquidos iónicos

Gold recovery with mesoporous silicas functionalized with ionic liquids

Nadia Yolanda Quezada Santoyo, Alan Osviel Cruz López, Karla Gabriela Rodríguez Becerra, 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.
kg.rodriguezbecerra@ugto.mx

Resumen

De los metales preciosos, el oro es un metal valioso utilizado en diversas industrias debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas. Los residuos industriales, especialmente los electrónicos, contienen cantidades importantes de este metal, el cual podría ser reutilizado minimizando el impacto medioambiental. Actualmente, la hidrometalurgia es la ruta más empleada para su recuperación, ya que se obtienen lixiviados ácidos que facilitan el empleo de diversos métodos de extracción, como el intercambio iónico, la precipitación y la adsorción, este último puede ser operativamente simple y selectivo. La clave del éxito del método de adsorción empleado es fabricar un adsorbente con buenos rendimientos de extracción, que sea fácil de manejar y reutilizable. Los materiales mesoporosos ordenados cuentan con una gran área superficial, alta porosidad y tamaños de poro controlados, lo que los hace buenos candidatos para desempeñar dicha tarea. Estos materiales, al ser funcionalizados, presentan un mejor rendimiento de adsorción que los no modificados; sin embargo, normalmente se obtienen materiales con apariencia de polvo muy fino, de difícil manejo, que no facilita su rápida separación. Por lo anterior, este estudio explora otras alternativas, como lo es la microencapsulación de sílice mesoporosa ordenada funcionalizada con líquidos iónicos, utilizando alginato de sodio, para la recuperación de Au(III), comparando la eficiencia del material MCF-MIM al emplearlo sin encapsular, como polvo de MCF-MIM (PMCF-MIM) y al ser encapsulado mediante gelificación inversa (GIMCF-MIM). Se evaluó la estabilidad mecánica de las microcápsulas (MCs) en soluciones de HCl 0.1 M y los materiales obtenidos fueron utilizados para realizar estudios termodinámicos y cinéticos de extracción de Au(III) de soluciones acuosas de HCl 0.1 M. Los resultados mostraron una mejora significativa en el manejo del material al ser encapsulado, se obtuvieron porcentajes de extracción cercanos al 86%. Para el caso de la cinética de extracción, las MCs fabricadas por gelificación inversa tienden a alcanzar el equilibrio en 24 h, con una fracción residual de 0.134. Los resultados obtenidos mostraron que las microcápsulas pueden ser empleadas como extractantes de Au(III), ofreciendo una potencial mejora en los procesos de recuperación de este metal.

Palabras clave: Au(III), microcápsulas, líquidos iónicos, sílice mesoporosa funcionalizada, gelificación inversa.

Introducción

El oro es uno de los elementos más valiosos en el mundo, es un metal precioso distribuido por todo el planeta, pero que constituye un porcentaje mínimo de los recursos disponibles (0.005 ppm en la corteza). Es conocido por su uso en joyería e industria de monedas por su valor económico, sin embargo, sus usos se extienden a otras industrias como la electrónica, la química y la automotriz, gracias a que posee propiedades fisicoquímicas únicas, como su excelente conductividad eléctrica y su estabilidad química (Rodríguez, 2022).

Los residuos generados por estas industrias se liberan al medio ambiente con diferentes concentraciones de oro y provocan pérdidas significativas de este recurso. Los desechos electrónicos son los residuos sólidos que más aumentan en el mundo, teniendo un incremento tres veces superior al de la población mundial (World Health Organization, 2023). Éste es un problema que no sólo tiene consecuencias ambientales sino también económicas, siendo que más de 6,800 toneladas de oro están contenidas en los residuos electrónicos mundiales, mismas que corresponderían al 16% de las reservas mundiales (Huy Do et al., 2023). Por ende, la recuperación y el reciclaje de oro se ha convertido en una alternativa cada vez más atractiva desde el punto de vista económico, ambiental y de recursos.

Actualmente, existen dos tecnologías principales que se aplican a la recuperación de oro, la pirometalurgia y la hidrometalurgia. Los procesos pirometalúrgicos están basados en operaciones a altas temperaturas, la incineración, el secado o la fusión, sin embargo, aunque cumplen su propósito, estos procesos implican la liberación de dioxinas peligrosas, provocan daños al medio ambiente y tienen un costo operativo elevado (Abdelbasir et al., 2018).

Por otra parte, las operaciones hidrometalúrgicas son procesos más recientes que han sido ampliamente aplicados para la recuperación de oro. Comienzan con una serie de lixiviaciones ácidas o cáusticas en las que se extrae el metal de interés de una matriz sólida por medio de una solución lixiviante. En la recuperación de oro, destacan el tratamiento con cianuro, tiourea y tiosulfato. Posterior a este proceso, se involucran distintas técnicas de separación y purificación para lograr el aislamiento y concentración de los metales, entre dichas técnicas se incluyen la extracción con solventes, adsorción e intercambio iónico, entre otras. Algunos de estos procesos son poco efectivos a concentraciones bajas, son costosos o implican una contaminación del medio ambiente por la pérdida de solventes nocivos (Navarro et al., 2023).

La adsorción se ha considerado una de las técnicas más efectivas y económicas para la recuperación de iones metálicos. Sin embargo, esta técnica exhibe dos limitaciones principales, la primera es la geometría aleatoria de los poros que conforman los adsorbentes comúnmente utilizados, ésta restringe el paso de los iones metálicos a los sitios de adsorción, reduciendo su eficiencia. La segunda es la baja selectividad por el oro, aunque se ha reportado el uso de adsorbentes a base de polímeros para adsorción selectiva, estos estudios se han llevado a cabo bajo condiciones complejas y tiempos de equilibrio muy largos (Song et al., 2019). Con la finalidad de solventar las limitaciones antes descritas surge la aplicación de sistemas de inmovilización de extractantes. Tal es el caso de la encapsulación, la impregnación de resinas o la sílice mesoporosa ordenada (OMS por sus siglas en inglés), por ejemplo, la espuma de sílice mesocelular (MCF).

La microencapsulación es una técnica en la cual se incorpora una matriz polimérica que encierra sólidos, líquidos o gases formando un ambiente capaz de controlar su interacción con el exterior. La microcápsula (MC), está compuesta de dos partes, el núcleo, el cual contiene el principio activo (PA) y la membrana o capa externa. La formación de microcápsulas (MCs), promueve un aumento en la vida útil del producto, protege al PA de calor y humedad, mejora la estabilidad y biodisponibilidad del principio activo y facilita su manipulación al convertir un material líquido o gaseoso en una microcápsula (Da'na, 2017).

La microencapsulación de extractantes para la recuperación de iones metálicos permite una gran selectividad, de manera que el extractante, cuidadosamente seleccionado, se incorpora a la OMS y se encapsula, de manera que los iones metálicos se difunden hacia el interior de las microcápsulas y son adsorbidos, con la posibilidad de una posterior recuperación empleando las soluciones adecuadas.

Los líquidos iónicos son sales orgánicas líquidas que están constituidos por un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Dadas las propiedades de los iones que lo constituyen, este tipo de compuestos químicos se pueden adaptar con facilidad a diversos campos de aplicación (Lupa et al., 2017). Particularmente para los experimentos reportados en este escrito se trabajó con el líquido iónico, cloruro de 1-propiltrimetoxisilano-3-metilimidazolio (LI) unido a la espuma de sílice mesocelular, donde el ion cloruro es el anión (Cl^-), y el ion del derivado de imidazolio es el catión (L^+). Éste, de acuerdo con los resultados obtenidos, ha demostrado tener una alta afinidad por el complejo de oro (III), $AuCl_4^-$, propiciando así el intercambio iónico de acuerdo con la siguiente ecuación (Navarro et al., 2010):



En la microencapsulación realizada en los experimentos efectuados en este trabajo se aprovecharon las propiedades gelificantes, estabilizantes y espesantes del alginato que surgen a partir de la presencia de iones multivalentes. El contacto del alginato con los iones calcio de la solución producen la gelificación debido a la formación de alginato de calcio que posee una estructura estable por la naturaleza divalente del calcio que permite unir dos cadenas del polímero dando lugar a una estructura denominada como “caja de huevos” (Draget et al., 1997).

En este trabajo se fabricaron MCs por medio de la gelificación inversa, utilizando alginato de calcio como recubrimiento y como núcleo, una suspensión de carboximetilcelulosa (CMC) y $CaCl_2$, conteniendo la OMS, espuma de sílice mesocelular, previamente funcionalizada con el extractante LI metilimidazolio (MCF-MIM).

El objetivo de este trabajo es mejorar la extracción de Au(III) al emplear el polvo de MCF-MIM (PMCF-MIM) mediante la encapsulación del mismo y evaluar su capacidad de extracción. Se estudió la resistencia mecánica del material en HCl 0.1 M, se realizó una caracterización óptica para evaluar su tamaño, forma y color y finalmente se evaluó la capacidad y la velocidad de extracción de Au(III) a partir de soluciones de HCl 0.1 M.

Procedimiento experimental

Materiales y reactivos

Para la fabricación de las microcápsulas se utilizó la sílice mesoporosa ordenada (OMS) funcionalizada con metilimidazolio MCF-MIM (Galván et al., 2018), alginato de sodio proveniente de algas pardas, sal de sodio de carboximetilcelulosa (CMC), cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ácido clorhídrico de grado analítico y ácido tetracloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como base de Au. Se empleó agua desionizada como disolvente para las soluciones a excepción de las soluciones del ácido tetracloroáurico las cuales utilizaron como solvente una solución de HCl 0.1 M.

Equipos utilizados

Los equipos empleados fueron: balanza analítica marca RADWAG; incubadora orbital INO 650V-7 de SEV, tipo ping pong; espectrofotómetro UV-Visible, marca VARIAN, modelo Cary 50 Probe; y estereomicroscopio STEMI 508, marca Zeiss, con objetivo de 16x y un zoom de 0.65x, 0.8x y 1x.

Fabricación de microcápsulas por gelificación inversa

Se preparó una suspensión a partir de 8 g de una mezcla con las siguientes proporciones: 70% de una solución de CMC al 5%, 20% de una solución de cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.5 M y 10% de PMCF-MIM. Una vez homogeneizada la suspensión se extruyó por goteo, usando una jeringa con una aguja de 0.25 mm de diámetro interno, en una solución de alginato de sodio al 1% m/V, donde permaneció durante 5 minutos con agitación constante. En esta etapa se produce la gelificación inversa en la que el alginato reacciona con los iones de calcio en las gotas de la suspensión formando una capa de alginato de calcio que finalmente da lugar a la estructura de microcápsula. Pasados los 5 minutos en el baño de alginato, las microcápsulas se retiraron y se les realizaron repetidos lavados con agua desionizada, con el fin de retirar cualquier exceso de alginato sobrante. Finalmente, fueron colocadas en una solución de CaCl_2 0.5 M durante 4 h para dar mayor resistencia al recubrimiento (etapa de curado). Una vez terminado el tiempo, las microcápsulas se almacenaron en una solución de CaCl_2 0.1 M, (Ver Figura 1).

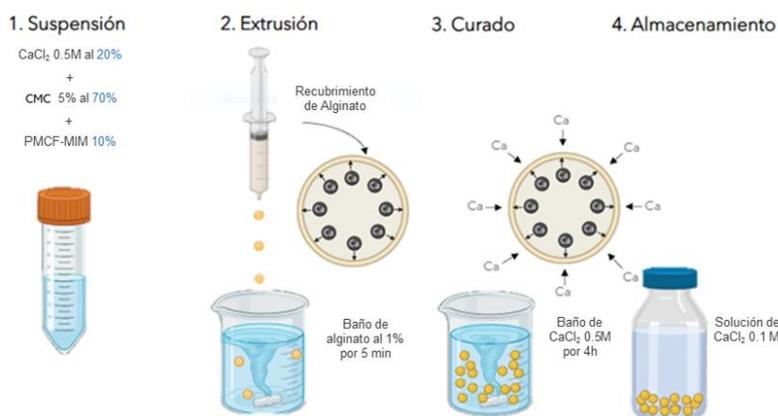


Figura 1. Proceso de fabricación de microcápsulas por gelificación inversa.

Pruebas de resistencia mecánica

Para evaluar la estabilidad mecánica de las MC elaboradas, éstas se transfirieron a un frasco con 100 mL de una solución de HCl 0.1 M, el cual se introdujo a la incubadora orbital, por 24 horas, en donde permanecieron en agitación constante (150 rpm), tipo ping-pong, con temperatura controlada de 20 ± 1 °C.

Estudio cinético de extracción de Au(III)

Se realizaron estudios cinéticos de extracción de Au(III) bajo condiciones controladas. Se pesaron 4.0 g de microcápsulas a las cuales se les agregaron 100 mL de una solución de Au(III) a 14 ppm en HCl 0.1 M. Se colocaron en la incubadora,

con agitación constante, tipo ping-pong a 150 rpm y a una temperatura controlada de 20 ± 1 °C, durante 4 días. El estudio se siguió tomando alícuotas de 1.5 mL de la solución con las microcápsulas, siendo un total de 19 alícuotas, cada una a tiempos establecidos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 1440, 1920, 3240 y 4700 minutos.

La determinación de la concentración tanto inicial (C_0 , mg L⁻¹), como a los distintos tiempos indicados (C_t , mg L⁻¹), se llevó a cabo con un espectrofotómetro UV-Vis configurado con un barrido rápido, en el rango de 400 a 200 nm, empleando una celda de cuarzo y considerando la absorbancia a una longitud de onda de 314 nm, longitud de onda a la que absorbe el complejo de Au(III).

Los cálculos para las concentraciones de Au(III) en las microcápsulas se llevaron a cabo utilizando la siguiente ecuación:

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde q_t (mg g⁻¹) es la concentración de oro extraído en la microcápsula a un tiempo t (min), C_0 (mg L⁻¹) corresponde a la concentración inicial de Au(III) en la solución, C_t es la concentración de oro en solución al tiempo t , V (L) el volumen de la solución empleada para la cinética de extracción y m (g) la masa de microcápsulas.

Para la concentración del oro en las microcápsulas una vez alcanzado el equilibrio, se empleó la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = (C_0 - C_{eq})V/m \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde, q_{eq} (mg g⁻¹) es la concentración de metal en equilibrio adsorbido en las microcápsulas y C_{eq} (mg L⁻¹) la concentración del metal en solución, en equilibrio con las microcápsulas.

El modelo de Zhu y Sengupta (Zhu y Sengupta, 1992), fue usado para determinar el coeficiente de difusión intraparticular (D), para el cual se obtuvo el mejor ajuste entre los datos experimentales de la fracción de aproximación al equilibrio (q_t/q_{eq}) y los calculados con:

$$\frac{q_t}{q_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2}} \right] \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde: D es el coeficiente de difusión intraparticular (m² min⁻¹), t es el tiempo (min), r , el radio de la partícula (m) y n , el índice de la sumatoria, el cual se acotó en un límite inferior de 1 y un límite superior de 18.

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 al interior de las partículas. El coeficiente de difusión intraparticular, D , se determinó por regresión no lineal, utilizando la función Solver de Microsoft Excel.

Isotermas de extracción de Au(III)

Se prepararon soluciones de Au(III) a diferentes concentraciones iniciales entre 5 y 100 mg L⁻¹, en HCl 0.1 M. Posteriormente, se pusieron 10 mL de cada solución de Au(III) con 0.4 g de microcápsulas, se dejaron en agitación tipo ping pong, durante 48 horas, a una temperatura controlada de 20 ± 1 °C. Posteriormente, la concentración inicial de Au(III) y la remanente en la solución se determinaron por espectrofotometría UV-VIS. La cantidad de metal retenido en las microcápsulas (q_{eq}) se determinó empleando la Ecuación 3.

Resultados y discusión

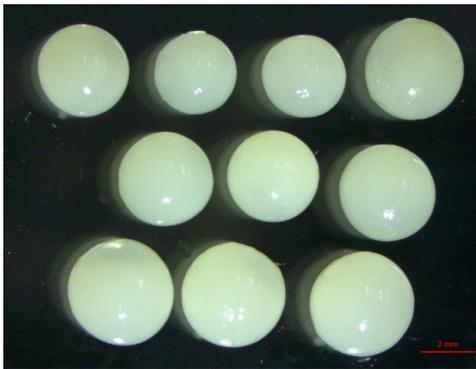
Caracterización

Se realizaron estudios de microscopía óptica para evaluar la morfología de las microcápsulas obtenidas. En la Tabla 1, se muestran las fotografías de las MCs recién preparadas, así como también, las fotografías de estas mismas tras la

extracción del complejo de Au(III). Las MCs tienen una forma esférica, con un diámetro promedio de 3.614 mm, y presentan una coloración blanca y un recubrimiento transparente que sobresale de uno de los lados de la microcápsula y que corresponde a la capa de alginato de calcio formada en el proceso de gelificación.

Por otro lado, con respecto a las fotografías correspondientes a las microcápsulas después del proceso de extracción de oro. Las MCs adquirieron una leve coloración amarillenta indicativa de la adsorción del complejo de Au(III).

Tabla 1. Morfología de las MCs.

Microcápsulas recién fabricadas	Microcápsulas después de extracción de Au (III)	Diámetro promedio (mm)
		3.614

Estudio cinético de sorción de Au(III)

En la Figura 2, se presentan los resultados del estudio cinético de extracción de Au(III). Se muestra la fracción residual del metal en solución (C_t/C_0) y la fracción de aproximación al equilibrio (q_t/q_{eq}), cada una en función del tiempo. La línea continua representa el modelo de Zhu y Sengupta, mientras que los valores experimentales obtenidos están representados por los símbolos, observándose un buen ajuste del modelo con respecto a los datos experimentales.

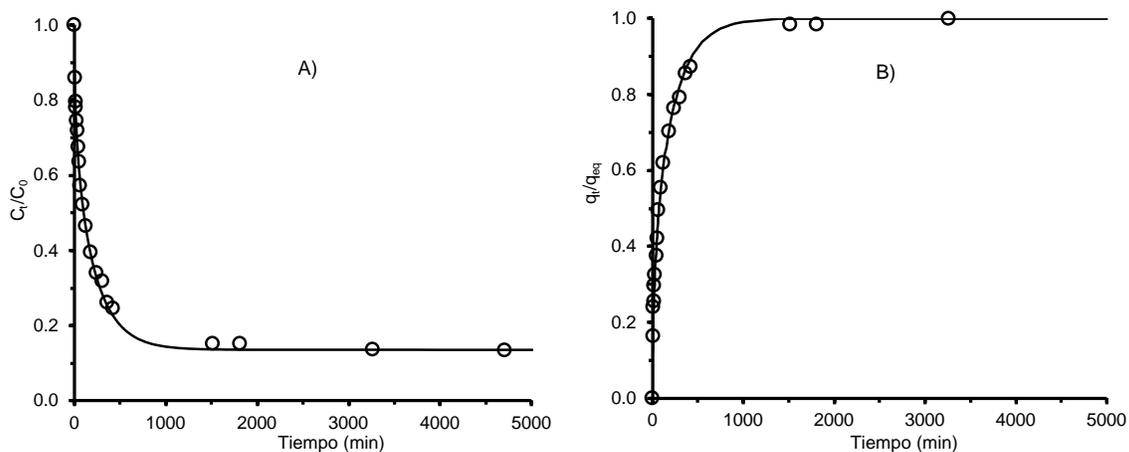


Figura 2. Cinética de extracción de Au(III) mostrando, A) la fracción residual del metal en solución (C_t/C_0) y B) la fracción de aproximación al equilibrio (q_t/q_{eq}) en función del tiempo de extracción. Condiciones de extracción: Temperatura: 20 ± 1 °C; Velocidad de agitación: 150 rpm; C_{HCl} : 0.1 M; C_0 : 14 mg L^{-1} ; m/V : 40 g L^{-1} .

Ambas curvas presentan el comportamiento característico de la cinética de extracción, en el cual se denota un descenso gradual del valor de la fracción residual del metal en solución, C_t/C_0 , en función del tiempo, hasta alcanzar un valor constante que corresponde al estado de equilibrio ($(C_t/C_0)_{eq} = 0.134$). Este valor corresponde a un porcentaje de extracción de 86.6%.

Entendiendo que el valor $(C_t/C_0)_{eq}$ corresponde a la fracción residual del metal en la solución en el equilibrio, y que mientras menor sea este valor, más eficiente es la extracción. Las MCs fabricadas alcanzaron la condición de equilibrio en 24 h.

Por otro lado, la relación q_t/q_{eq} se utiliza para determinar el valor del coeficiente de difusión intraparticular. En la Tabla 2, se muestra el coeficiente de difusión intraparticular (D) para las MCs, obtenido también del modelo de Zhu y Sengupta y empleando la función Solver de Microsoft Excel. El valor del D indica la facilidad de difusión que presenta el ion metálico a través del adsorbente para llegar a ser adsorbido en los sitios activos de la sílice; a menor resistencia, mayor será el valor del coeficiente. El valor obtenido de D es $1.36 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, el cual es relativamente grande comparado con otros sistemas extracción de Au(III), por ejemplo $D = 9.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, para el caso de la extracción con el líquido iónico Cyphos IL 101 (cloruro de trihexiltetradecilfosfonio) encapsulado con alginato de calcio mediante gelificación inversa (Navarro et al., 2023).

Tabla 2. Coeficiente de difusión intraparticular (D) y fracción residual de Au en solución en el equilibrio, obtenidos del estudio cinético de extracción de Au(III) con las MCs.

Tamaño MCs (mm)	$D (10^{-9} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1})$	$(C_t/C_0)_{eq}$
3.614	1.36	0.134

Isotermas de sorción Au (III)

Los resultados de la isoterma de extracción de Au(III) con las MCs obtenidas se muestran en la Figura 3. Se obtuvo una isoterma lineal, en la que la concentración de Au(III) extraído se incrementa linealmente con la concentración del metal en la solución, sin que se observe la saturación del adsorbente, en las condiciones utilizadas. El valor máximo obtenido para $q_{eq} = 1.66 \text{ mg g}^{-1}$.

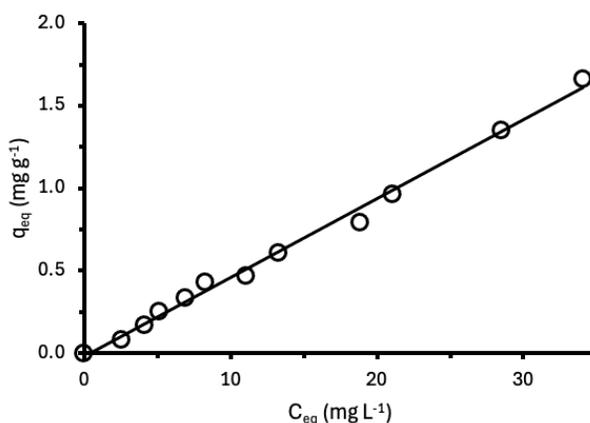


Figura 3. Isotermas de extracción de Au(III) con las MCs obtenidas por gelificación inversa y gelificación externa. Condiciones de extracción: Temperatura: 20 ± 1 °C; Velocidad de agitación: 150 rpm; C_{HCl} : 0.1 M; C_0 : 5 -100 mg L^{-1} ; m/V : 40 g L^{-1} .

Conclusiones

Se fabricaron microcápsulas a base de la OMS MCF-MIM previamente funcionalizada con el LI, cloruro de 1-propiltrimetoxisilano-3-metilimidazolio, encapsulados con alginato de calcio mediante gelificación inversa. Se realizaron estudios de resistencia con resultados positivos, confirmando que se trata de materiales resistentes para los fines utilizados.

Se evaluó el desempeño de las MCs en la extracción de Au(III) en soluciones de HCl 0.1 M mediante la cinéticas de extracción. La velocidad de extracción está determinada por la difusión intraparticular y los materiales fabricados presentan coeficientes de difusión intraparticular relativamente grandes comparados con otros sistemas reportados.

Se obtuvieron isotermas lineales, sin que se observe la saturación del absorbente, en las condiciones utilizadas. Se obtuvieron valores máximos de $q_{eq} = 1.66 \text{ mg g}^{-1}$.

Los materiales fabricados presentan resultados prometedores para la extracción efectiva de Au(III) de residuos electrónicos previamente lixiviados. Se requieren estudios que complementen la caracterización de la capacidad máxima de adsorción de las microcápsulas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional LACAPFEM, por el apoyo para la realización de este estudio. Agradecen también a Adriana del Carmel Galván Cabrera, Miguel Ángel Vázquez Guevara y Merced Martínez Rosales por su apoyo en la fabricación de la sílice modificada.

Referencias

- Abdelbasir, S., Hassan, S., Kamel, A. (2018). Status of electronic waste recycling techniques: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 16533–16547.
- Da'na, E. (2017). Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 247, 145-157.
- Draget, K., Skjåk-Bræk, G., Smidsrød, O. (1997). Alginate based new materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21(1-2), 47-55.
- Galván, A., Vázquez, M., Martínez, M. (2018). Catálisis híbrida de líquidos iónicos sobre materiales mesoporosos ordenados. *Naturaleza y Tecnología*, 5(Especial), 1. Obtenido de <http://repositorio.ugto.mx/handle/20.500.12059/6566>.
- Huy Do, M., Tien Nguyen, G., Dong Thach, Lee Y., Huu Bui, T. (2023). Advances in hydrometallurgical approaches for gold recovery from E-waste: A comprehensive review and perspectives. *Minerals Engineering*, 191, 107977.
- Lupa, L., Negrea, P., Popa, A. (2017). Use of Ionic Liquids in Solid-Liquid Separation Processes. *Progress and Developments in Ionic Liquids*, 517-537.
- Navarro, R., Miranda, L., Salazar, E., Ramírez, S., Morales, J., Hernández, L. (2023). Recuperación de Au(III) con líquidos iónicos encapsulados. Efecto del emulsificante. *Pädi*, 11(Especial), 68-75.
- Navarro, R., Saucedo, Lira, M., 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, 1950–1962.
- Rodríguez B., K.G. (2022). Extracción de iones metálicos con extractantes encapsulados con Quitosano. Tesis de Maestría. Universidad de Guanajuato.
- Song, Y., Yang, L., Wang, Y., Yu, D., Shen, S., Ouyang, X. (2019). Highly efficient adsorption of Pb(II) from aqueous solution using aminofunctionalized SBA-15/calcium alginate microspheres as adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 808-819.

World Health Organization. (2023). Desechos eléctricos y electrónicos. Obtenido de [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/electronic-waste-\(e-waste\)](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/electronic-waste-(e-waste)).

Zhu, Y., Sengupta, A. (1992). Sorption enhancement of some hydrophilic organic solutes through polymeric ligand exchange. *Environ. Sci. Technol*, 26(10), 1990–1998.