

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN QUÍMICA

“MICROENCAPSULACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS CON ALGINATO DE CALCIO MEDIANTE
GELIFICACIÓN INVERSA PARA LA RECUPERACIÓN DE Au(III)”.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
Maestría en Ciencias Químicas

PRESENTA:
Q. Jessica Morales Aguilar

Director de Tesis
Dr. Ricardo Navarro Mendoza

Co-Directora
Dra. Liliana Hernández Perales

DECLARATORIA

Por medio de la presente nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

“Microencapsulación de líquido iónicos con alginato de calcio mediante gelificación inversa para la recuperación de Au(III)”.

Realizados por la Q. Jessica Morales Aguilar, para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas. El estudio fue realizado en las instalaciones del departamento de Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas del Campus Guanajuato de la Universidad de Guanajuato

Directores de Tesis:

Dr. Ricardo Navarro Mendoza
DIRECTOR

Dra. Liliana Hernández Perales
CO-DIRECTOR

Miembros del H. Jurado Examen para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias Químicas

Presenta la

Q. Jessica Morales Aguilar

Con el trabajo titulado:

“Microencapsulación de líquido iónicos con alginato de calcio mediante gelificación inversa para la recuperación de Au(III)”.

Presidente

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

Secretario

Dr. Enrique Elorza Rodríguez

Vocal

Dra. Patricia Nayeli Olvera Venegas

Suplente

Dr. José Juan Carreón Barrientos

AGRADECIMIENTOS ISNTITUCIONALES

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por la beca recibida durante los dos años de maestría.

A la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (DAIP) de la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado en el marco de la Convocatoria Institucional de Apoyo a la Investigación Científica 2020 (proyecto 250/2020), gracias al cual fue posible realizar este estudio.

Resumen

El oro es un metal precioso de alto valor económico, con múltiples aplicaciones y una creciente demanda, por lo que la importancia en desarrollar nuevas técnicas alternativas para su extracción está teniendo un gran auge, tal es el caso del proceso de microencapsulación de extractantes, el cual presenta la posibilidad de extraer, separar y recuperar iones metálicos selectivamente, dependiendo del extractante que se utilice. Recientemente, se ha desarrollado una nueva generación de extractantes, los llamados líquidos iónicos (LI), solventes verdes o solventes de diseño, los cuales, debido a su baja presión de vapor, han ido sustituyendo a los solventes comerciales actualmente empleados. El Cyphos IL 101 (cloruro de trihexiltetradecilfosfonio), el cual está compuesto por un catión tetraalquilfosfonio (L^+) y el anión (Cl^-), es un extractante que pertenece al grupo de los líquidos iónicos y que ha mostrado buenas propiedades de extracción selectiva hacia algunos metales. Por otra parte, el oro es un metal que tiene una alta afinidad por los iones cloruro, formando clorocomplejos como $AuCl_4^-$. La formación de clorocomplejos aniónicos bajo ciertas condiciones de acidez, permite la extracción de esta especie con el Cyphos IL 101, a través de un mecanismo de intercambio iónico. Por lo anterior, en este trabajo se presentan los resultados del estudio de la recuperación de Au(III) a partir de soluciones de HCl 1 M, para lo que se fabricaron diversos materiales encapsulados con alginato de calcio por gelificación inversa, empleando como extractante el LI Cyphos IL 101. Para la preparación de las microcápsulas (MC) se elaboró primeramente una emulsión la cual fue extruida mediante una técnica de goteo en una solución de alginato, posteriormente, las MC se sometieron a un proceso de curado en una solución de $CaCl_2$. Se evaluaron diferentes parámetros tales como, la forma de preparación de las emulsiones (homogenizadas de manera manual y utilizando Ultraturraz a 3200 y 5000 rpm durante tres minutos). Las emulsiones fueron extruidas en concentraciones variables de alginato (1, 0.5 y 0.2%). Los materiales fabricados se sometieron a tiempos de curado de 1, 2, 3, 4 h y 3 semanas, en una solución de $CaCl_2$ 0.5 M. Posteriormente a los lotes fabricados se les hizo un estudio de microscopía óptica,

evaluación de las propiedades mecánicas y estudio de extracción de Au(III). Los primeros resultados que se obtuvieron mostraron que las condiciones de homogenización de la emulsión condicionan su estabilidad y la forma de los materiales, observando que la emulsión que presentó las mejores características fue la que se homogenizó a 3200 rpm. En lo referente al tiempo de curado, se determinó que en 4 h se obtuvieron microcápsulas más esféricas, las cuales cuentan con buenas propiedades mecánicas y un tamaño homogéneo. Las cinéticas de extracción de Au(III) en general, fueron lentas y el tiempo de curado no mostró un efecto importante sobre la velocidad de adsorción, pero sí sobre las propiedades mecánicas del material. Los porcentajes de extracción de Au(III) fueron altos (96%) para los materiales con tres semanas de curado, mientras que para las microcápsulas de 1 y 4 h de curado su porcentaje de extracción fue del 83%.

Por otro lado, en lo referente a los resultados obtenidos variando la concentración de alginato se observó que la forma y la estabilidad de los materiales depende de la concentración de la solución de coagulación, donde con una concentración de 0.2% se obtuvieron partículas esféricas, de tamaño homogéneo y con buenas propiedades mecánicas. La difusión intraparticular fue identificada como la etapa limitante de la velocidad de extracción del Au(III). Los coeficientes de difusión intraparticular obtenidos con el modelo de Zhu y Sengupta, son mayores para los materiales fabricados con alginato al 0.2% y disminuyen sutilmente al aumentar la concentración del alginato. Por lo que la velocidad de extracción de Au(III) fue ligeramente mayor para los materiales obtenidos con alginato al 0.2%.

Los resultados obtenidos permitieron comprobar la eficiencia de extracción de Au(III) con el Cyphos IL 101 encapsulado con alginato de calcio por gelificación inversa, proponiendo esta técnica como una alternativa para la recuperación del metal.

ÍNDICE GENERAL

Resumen.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	9
Introducción	10
Hipótesis.....	11
Objetivos.	12
CAPÍTULO I. Generalidades y antecedentes.....	13
1.1 Generalidades del oro	13
1.1.1. Propiedades físicas y químicas	13
1.1.2 Métodos de extracción del oro	14
1.1.2.1 Cianuración.....	14
1.1.2.2 Amalgamación.....	15
1.1.3 Aplicaciones.....	16
1.2 Método de extracción de iones metálicos	16
1.2.1 Extracción líquido-líquido.....	17
1.2.2 Extracción líquido-sólido	18
1.2.3 Extracción por intercambio iónico.....	19
1.2.4 Extracción con resinas impregnadas	19
1.3 Microencapsulación	20
1.3.1 Morfología de microcápsulas	21
1.3.2 Microencapsulación de extractantes	22
1.3.3 Materiales empleados en la microencapsulación	23
1.3.3.1 Colágeno.....	24
1.3.3.2 Alginato de sodio.....	25
1.3.3.3 Agarosa.....	26
1.3.3.4 Carragenina	27
1.3.3.5 Carboximetil celulosa	28
1.4 Mecanismos de gelificación del alginato de sodio	29
1.4.1 Gelificación externa.....	30
1.4.2 Gelificación interna	30

1.4.3 Gelificación inversa	31
1.5 Extractantes.....	32
1.5.1 Líquidos iónicos	32
1.5.2 Cyphos IL 101.....	34
1.6. Isotermas de Sorción	35
1.6.1 Isotermas de Langmuir	36
1.6.2 Isotermas de Freundlich	37
1.7 Modelos cinéticos de adsorción	37
1.7.1 Modelo de Crank	38
1.7.2 Modelo de Zhu y Sengupta.....	39
CAPÍTULO II. Metodología Experimental.....	40
2.1 Metodología general.....	40
2.2 Materiales y reactivos.	40
2.3 Procedimiento experimental.....	41
2.3.1 Evaluación del efecto de agitación en la preparación de emulsiones	41
2.3.2 Determinación de la viscosidad relativa de las emulsiones	42
2.3.3 Fabricación de las microcápsulas de alginato.	43
2.3.4 Caracterización de las microcápsulas.....	44
2.3.5 Microscopía óptica.	44
2.3.6 Apariencia de los materiales en función del tiempo de curado.....	45
2.3.7 Evaluación de las propiedades mecánicas de las microcápsulas con Au(III) y sin Au(III) ...	46
2.3.8 Cinética de extracción de Au(III).....	46
2.3.9 Influencia de la concentración de alginato	48
CAPÍTULO III. Resultados y discusión	49
3.1. Determinación de la viscosidad relativa y homogenización de las emulsiones	49
3.2. Fabricación de microcápsulas utilizando diferentes condiciones de homogenización de las emulsiones.	50
3.3 Fabricación de microcápsulas utilizando diferentes tiempos de curado	51
3.3.1 Apariencia de los materiales en función del tiempo de curado.....	51
3.3.2 Apariencia de los materiales en función del tiempo de curado, después de estar en contacto con una solución de Au(III) en HCl 0.1 M	52

3.3.3 Evaluación de las propiedades mecánicas	53
3.4 Fabricación de microcápsulas utilizando diferentes concentraciones de alginato.....	55
3.4.1 Apariencia de los materiales	55
3.4.2 Evaluación de las propiedades mecánicas de las microcápsulas con Au(III) y sin Au(III)...	56
3.5 Estudio de extracción de Au(III)	57
3.5.1 Cinética de extracción de Au(III). Influencia del tiempo de curado	57
3.5.2 Cinética de extracción de Au(III). Influencia de la concentración de alginato.	60
Conclusiones.....	63
Referencias	65

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Esquema de una microcápsula	21
Figura 2. Morfología de diferentes tipos de microcápsulas: A. Matriz (M), B. Mononuclear (MN), C. Polinuclear (PN), D. Multicapa (MC), E. Irregular, F. Matriz mononucleares (MMN).....	22
Figura 3. Cadenas polipeptídicas del colágeno [33].	25
Figura 4. Residuos (bloques) de azúcares de alginato [24].	26
Figura 5. Estructura de agarosa [32].	27
Figura 6. Estructura de kappa carragenina, iota carragenina y lambda carragenina [33]	27
Figura 7. Unidad monomérica de la carboximetil celulosa [35].....	28
Figura 8. Mecanismo de gelificación de alginato de sodio en presencia de iones calcio [23].....	29
Figura 9. Mecanismo de la gelificación externa para la formación de perlas o microcápsulas tipo matriz [22].	30
Figura 10. Mecanismo de gelificación interna para la formación de perlas o microcápsulas tipo matriz [22].	31
Figura 11. Mecanismo de gelificación inversa para la formación de microcápsulas mononucleares [22].....	31
Figura 12. Estructura del cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio (Cyphos IL 101) [40].	34
Figura 13. Diagrama de flujo general de la metodología de este trabajo.....	41
Figura 14. Ultraturrax T25 digital IKA.	42
Figura 15. Montaje de bureta para la determinación de la viscosidad relativa de emulsiones.....	43
Figura 16. Proceso general de preparación de las microcápsulas	44
Figura 17. Microscopio estereomicroscopio STEMI 508, marca Zeiss.	45
Figura 18. Incubadora tipo orbital INO650-7 SEV con agitación tipo ping-pong.	46
Figura 19. Espectrofotómetro UV-Vis VARIAN Cary 50 Probe.	47

Figura 20. a) Tabla de viscosidades relativas, b) imágenes de emulsiones observadas en el microscopio a diferentes tiempos después de su homogenización.....	50
Figura 21. A) Microcápsula con emulsión homogenizada manualmente, B) Microcápsula con emulsión homogenizada a 3200 rpm C) Microcápsula con emulsión homogenizada a 5000 rpm.	51
Figura 22. a) microcápsula con 1 h de curado, b) microcápsula con 2 h de curado, c) microcápsula con 3 h de curado y c) microcápsula con 4 h de curado.....	51
Figura 23. Microcápsulas a diferentes tiempos de curado después de estar en contacto con una solución de Au(III) de 200 ppm A) microcápsula con 1 h de curado, B) microcápsula con 2 h de curado, C) microcápsula con 3 h de curado y d) microcápsula con 4 hrs de curado.....	53
Figura 24. Microcápsulas con 1 h de curado A) MC en medio HCl 0.1 M (2.43 mm) B) MC en medio Au(III) 200 ppm (2.12mm).....	54
Figura 25. Microcápsulas con 4 h de curado A) MC en medio HCl 0.1 M (2.43 mm) B) MC en medio Au(III) 200 ppm (2.39mm).....	54
Figura 26. Microcápsulas fabricadas con soluciones de alginato de sodio a concentraciones de: A) 1% (2.72 mm), B) 0.5% (2.45 mm) y C) 0.2% (2.70 mm).....	55
Figura 27. Microcápsulas en HCl 0.1 M, fabricadas en diferentes concentraciones de alginato de sodio: a) 1% (2.71 mm), b) 0.5 % (2.43 mm) y c) 0.2% (2.74 mm).....	56
Figura 28. Microcápsulas en [Au(III)]= 220 ppm en HCl 0.1M, fabricadas en diferentes concentraciones de alginato de sodio: A) 1% (2.51 mm), B) 0.5% (2.39 mm) y C) 0.2% (2.41 mm).	56
Figura 29 Cinética de extracción de Au(III) mostrando la fracción residual de la concentración de metal en función del tiempo de contacto, utilizando MC fabricadas con diferentes tiempos de curado (1 h, 4 h y 3 semanas). $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ (3 semanas de curado), $C_0 = 220 \text{ mg L}^{-1}$ (1 y 4 hrs de curado), $m/V = 0.02 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$	58

- Figura 30. Cinética de extracción de Au(III) mostrando la fracción de aproximación al equilibrio en función del tiempo de contacto, utilizando MC fabricadas con diferentes tiempos de curado (1 h, 4 h y 3 semanas). $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ (3 semanas de curado), $C_0 = 220 \text{ mg L}^{-1}$ (1 y 4 hrs de curado), $m/V = 0.02 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 59
- Figura 31. Cinética de sorción de Au(III) con microcápsulas fabricadas en diferentes concentraciones de alginato de sodio (0.2, 0.5, 1.0%). (a) Representación C_t/C_0 en función del tiempo. (b) Representación $q_{(t)}/q_{(eq)}$ en función del tiempo, $C_0 = 220 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 0.02 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de preparación de emulsión.	42
Tabla 2. Coeficientes de difusión intraparticular de Au(III) en las microcápsulas con 1 y 4 horas de curado y 3 semanas de curado.	59
Tabla 3. Coeficientes de difusión intraparticular de Au(III) en las microcápsulas fabricadas en diferentes concentraciones de alginato de sodio (1, 0.5 y 0.2%).	60

Introducción

El oro y otros metales preciosos tienen muchas aplicaciones en diversos campos tales como joyería, industria de monedas y medallas e industria electrónica donde proveen gran estabilidad química además de contar con buenas propiedades conductoras [1]. Sus recursos son limitados, tanto en términos de cantidades extraídas de fuentes primarias (actividades mineras), como en su distribución geográfica. La fuerte demanda, los altos precios y la rarefacción de estos metales han estimulado el reciclaje y la recuperación de estos recursos de fuentes secundarias, incluidos los materiales de desecho como, por ejemplo: catalizadores gastados, desechos de equipos eléctricos y electrónicos de las llamadas minas urbanas [2]. El oro es un ejemplo emblemático de este desafío. Todas estas razones hacen que su recuperación y separación de otros metales básicos sea estratégica. En muchos países desarrollados, se implementan programas importantes de recolección de materiales de desecho y así disminuir el desperdicio de recursos estratégicos. Esto combina tanto el compromiso ambiental como el uso racional de recursos adicionales limitados.

La recuperación de oro de minas urbanas puede proceder a través de una lixiviación ácida (generalmente con ácido nítrico y clorhídrico). El desafío de esta etapa consiste en desarrollar rutas de tratamiento que puedan separar los metales preciosos de los metales base. Entre las técnicas comúnmente empleadas para la concentración y/o separación de los iones metálicos se encuentra la precipitación, resinas de intercambio iónico y extracción líquido-líquido o extracción con solventes, la cual está diseñada para el tratamiento de soluciones de alta concentración de metales [1]. Sin embargo, la principal limitación de esta técnica es que requiere de áreas de trabajo extensas y una gran cantidad de reactivos, con lo que se produce así una mayor posibilidad de pérdida del solvente por evaporación, que además tiene un impacto perjudicial sobre la salud y el medio ambiente. Para efluentes que contienen bajas concentraciones de metales, las resinas impregnadas presentan una alternativa interesante, debido a que es una técnica

muy versátil que permite una recuperación eficiente de iones metálicos a concentraciones muy bajas. Entre los beneficios de la extracción con resinas impregnadas contra los sistemas convencionales de extracción con solventes, está el fácil procesamiento de esta técnica mientras que una de las desventajas, es que presenta una cinética de extracción lenta, por lo que su aplicación a nivel industrial puede ser costosa.

Por otra parte, actualmente ha tomado auge el proceso de microencapsulación que lleva consigo las ventajas que presentan las resinas impregnadas. Este proceso consiste generalmente en envolver partículas sólidas o líquidas (llamado núcleo), con un recubrimiento natural o sintético, el cual tiene el propósito de proteger el núcleo del medio que lo rodea. Los productos obtenidos de estos procesos son llamados macropartículas, microcápsulas o microesferas.

Debido a la toxicidad de los agentes de extracción convencionales, su alta volatilidad y costo, en este estudio se plantea utilizar como extractante el líquido iónico Cyphos IL 101 (Cloruro de trihexil tetradecil fosfonio), ya que los líquidos iónicos presentan algunas ventajas interesantes que los hacen únicos, tales como: alta estabilidad térmica, no son inflamables, tienen una presión de vapor casi nula, lo que evita la contaminación atmosférica y pérdida del solvente por evaporación [3].

Hipótesis

La preparación de diversos materiales a base del líquido iónico Cyphos IL 101 encapsulado con alginato de calcio, permitirá verificar el efecto de diferentes parámetros de síntesis sobre la cinética de extracción de Au(III), a fin de determinar las mejores condiciones de fabricación para su eficiente y rápida extracción.

Tomando en cuenta lo anterior, el objetivo general de este trabajo es:

Objetivos.

Objetivo general

Obtener diferentes materiales a base de Cyphos IL 101 encapsulado con alginato de calcio para estudiar la cinética de extracción de Au(III) en medio HCl y determinar las mejores condiciones de preparación para su rápida y eficiente extracción.

Objetivos específicos:

1. Preparar materiales a base de Cyphos IL 101 encapsulado con alginato de calcio por gelificación inversa, utilizando diferentes condiciones experimentales: homogenización de la emulsión, concentración del alginato de sodio, tiempo de permanencia en la solución de alginato de sodio, tiempo de curado.
2. Caracterizar los materiales preparados utilizando técnicas de microscopía óptica.
3. Evaluar las propiedades mecánicas (resistencia a la agitación en medio ácido) de las microcápsulas fabricadas.
4. Determinar la velocidad de sorción de Au(III) con los materiales preparados a fin de evaluar la influencia de los diferentes parámetros de síntesis sobre la cinética.

El presente trabajo de investigación está integrado por tres capítulos, en el primer capítulo se describen las generalidades del metal, los métodos de extracción de iones metálicos, la técnica de microencapsulación, en donde se abordan aspectos como los tipos de microcápsulas, biopolímeros empleados en la microencapsulación, así como también se abordan los fundamentos sobre los extractantes su clasificación y características. Por último, se abordan los modelos de las isothermas de sorción y los modelos cinéticos de adsorción. En el Capítulo II, se describe lo relacionado a los reactivos y dispositivos experimentales, se hace una descripción de la metodología de fabricación y caracterización de las microcápsulas de alginato, así como las pruebas de sorción del metal. La discusión de resultados se presenta en el Capítulo III (resultados y discusión) para finalmente emitir las conclusiones pertinentes.

CAPÍTULO I. Generalidades y antecedentes

1.1 Generalidades del oro

El nombre latino para el oro es “*aurum*” que significa brillante amanecer, de su nombre se deriva el símbolo químico Au. La primera evidencia que se tiene de la interacción humana con el oro ocurrió en el antiguo Egipto alrededor del año 3.000 A.C. Donde jugó un papel importante en la antigua mitología egipcia y fue apreciado por faraones y sacerdotes [4].

En la tabla periódica, el oro tiene el número atómico 79, en el grupo 11 también conocido como el grupo de los metales de transición.

Es el elemento número 75 en abundancia en la naturaleza y en la corteza terrestre. En la naturaleza, el oro está generalmente en vetas de cuarzo o en forma de pepitas puras o en aleaciones de oro con plata, platino, paladio o rodio. También se puede encontrar en los lechos de los ríos de manera muy diluido. Cabe mencionar que el oro es el único metal que generalmente se encuentra en la naturaleza en estado metálico y los únicos compuestos de oro que ocurren en estado natural son las especies de telurida AuTe_2 y estibina AuSb_2 .

Los estados de oxidación característicos del oro son +1 (compuestos aurosos) y +3 (compuestos áuricos). El estado +1 generalmente es bastante inestable y la mayor parte de la química del oro involucra el estado +3. El oro se desplaza más fácilmente de la solución por reducción que cualquier otro metal. Entre los relativamente pocos compuestos de oro de importancia se encuentra el cloruro de oro (I), AuCl ; cloruro de oro (III), AuCl_3 ; y el ácido cloroáurico, HAuCl_4 . En el primer compuesto, el oro está en el estado de oxidación +1 y en los dos últimos, el estado es +3 [4].

1.1.1. Propiedades físicas y químicas

El oro es el más inerte, o el más noble de los elementos metálicos. Exhibe gran estabilidad y resistencia a la corrosión. Los ácidos minerales simples, con la excepción del ácido

selénico, no disuelven el oro. El ácido clorhídrico en presencia de oxidantes (como ácido nítrico, iones cúpricos o férricos y dióxido de manganeso) disuelven el oro. La combinación de ácido clorhídrico y nítrico ataca vigorosamente el oro, reacción 1 [5].



Es un metal blando, brillante, amarillo, maleable y dúctil por lo que resulta idóneo para la joyería. Tiene una densidad de 19300 kg/m³, su punto de fusión es de 1064°C, cuenta con un punto de ebullición de 2856 °C y es volátil debajo de su punto de ebullición. Es un buen conductor de calor y electricidad [5].

1.1.2 Métodos de extracción del oro

1.1.2.1 Cianuración

Una de las razones para el alto valor adjudicado al oro es su resistencia al ataque químico. Una excepción es el cianuro o, más específicamente, una solución que contiene cianuro y que disuelve el metal precioso.

El uso de soluciones a base de agua para extraer y recuperar metales como el oro se denomina hidrometalurgia. Las operaciones de minería del oro utilizan soluciones muy diluidas de cianuro de sodio (NaCN), típicamente entre 0.01-0.05 % de cianuro.

El proceso de disolución de metales se denomina lixiviación. El NaCN se disuelve en agua, donde en condiciones ligeramente oxidantes disuelve el oro contenido en el mineral,(ver reacción dos).



La solución resultante que contiene oro se denomina “solución cargada”. Posteriormente se agrega zinc o carbón activado a la solución cargada para recuperar el oro, extrayéndolo de la solución con la aplicación de altas temperaturas y presión. La solución residual (es decir, carente de oro) puede recircularse para extraer más oro o enviarse a una instalación de tratamiento de residuos [6].

La industria moderna del oro utiliza el cianuro casi exclusivamente como agente lixivador del oro. Se han utilizado otros agentes acomplejantes como la tiourea, los cloruros y otros haluros para extraer oro del mineral, pero generalmente no son rentables y presentan problemas particulares para el ambiente y la salud. Los complejos de cianuro son más estables y eficaces y no necesitan sustancias químicas agresivas para realizar la recuperación del oro.

1.1.2.2 Amalgamación

El uso de mercurio en la industria minera para amalgamar y concentrar metales preciosos, probablemente se remonta a los fenicios y cartagineses, que comercializaron mercurio de las minas de Almaden en España ya en el 2700 A.C. Plinio, en su historia natural, proporcionó la primera descripción detallada del proceso de amalgamación como una técnica de extracción de oro y plata al comienzo de la era actual [6].

El mercurio fue elegido para el proceso de extracción de oro debido a su capacidad formar amalgamas con todos los metales, excepto el platino y el hierro. Los inconvenientes del uso de mercurio en el proceso de extracción de oro es que se necesitan grandes cantidades de agua para hacerlo de manera eficiente, el mercurio es muy sensible a residuos oleosos y no se unirá el oro si algo está presente en el mineral o en las etapas de soporte del proceso.

Se ha demostrado que el proceso de extracción de oro que utiliza el aglutinante químico mercurio es más efectivo en minerales que tienen una malla de 100 a 325, esto permite la máxima exposición de la superficie al oro.

Una vez que el mineral ha sido triturado a este tamaño, se coloca en rodillos tipo barril. Los rodillos giran lentamente para cubrir bien el mineral con el compuesto de mercurio. A veces, los rodillos también tienen molinos colocados dentro de ellos para refinar aún más el mineral. Los barriles giran lentamente para evitar que se formen pequeñas partículas de mercurio que dañan el proceso.

Como se mencionó, se utiliza una gran cantidad de agua durante el proceso para acelerar la separación del mineral de desecho y las amalgamas. Una vez que se completa esta parte del proceso, la amalgama se coloca en lo que se conoce como un dispositivo de retorta (destilación del mercurio). Una vez que la amalgama se calienta, el mercurio se vaporiza y el oro libre se separa. El mercurio vaporizado se recoge en un recipiente separado para su reutilización [6].

1.1.3 Aplicaciones

El oro se conoce y se aprecia desde tiempos remotos, no solamente por su belleza y resistencia a la corrosión, sino también por ser más fácil de trabajar que otros metales. Debido a su relativa rareza, comenzó a usarse como moneda de cambio y como referencia en las transacciones monetarias internacionales.

En mayor o menor proporción, encontramos oro en muchos elementos que sirven en la vida cotidiana de las personas. Por ejemplo, en la mayoría de los equipos electrónicos contiene oro porque es un eficiente conductor que se mantiene libre de corrosión, su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación ha permitido un amplio uso como capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una conexión buena, de baja resistencia [7]. En la industria de las medallas se utiliza para las competiciones deportivas, en el área de la medicina se le ha dado usos terapéuticos, algunos tiolatos de oro (I) se emplean como antiinflamatorios en el tratamiento de la artritis reumatoide y otras enfermedades reumáticas, el isótopo de oro Au^{198} de una vida media de 2.7 días se emplea en algunos tratamientos de cáncer y otras enfermedades, en la industria de las monedas desde tiempos antiguos ha sido un metal utilizado para su producción, muchas de ellas hoy en día son altamente coleccionables.

1.2 Método de extracción de iones metálicos

La recuperación de oro de minas urbanas puede proceder a través de una lixiviación ácida (generalmente con ácido nítrico y ácido clorhídrico) [8]. El desafío de esta etapa consiste

en desarrollar rutas de tratamiento que puedan separar los metales preciosos de los metales base. Entre las técnicas comúnmente empleadas para la concentración y/o separación de iones metálicos se encuentra la precipitación química, resinas de intercambio iónico y extracción líquido-líquido o con solventes, la cual está diseñada para tratamiento de soluciones con altas concentraciones de metales [7]. Sin embargo, la principal limitación de esta técnica es que requiere áreas de trabajo extensas y una gran cantidad de reactivos, con lo que se produce así una mayor posibilidad de pérdida del solvente por evaporación, que además tiene un impacto perjudicial sobre la salud y medio ambiente [9].

Para efluentes que tienen bajas concentraciones de metales, las resinas impregnadas presentan una alternativa interesante, debido a que es una técnica muy versátil que permite una recuperación eficiente de iones metálicos a bajas concentraciones [10]. Las resinas impregnadas son un sistema en el cual un extractante líquido está disperso homogéneamente en la superficie de un medio sólido polimérico poroso. Entre los beneficios de la extracción con solventes, está el fácil procesamiento de esta técnica, incluida una menor inversión de capital [11]. Una de las desventajas que presenta esta técnica es una cinética de extracción lenta, por lo que su aplicación a nivel industrial puede ser costosa.

A continuación, se puntualizan los aspectos más importantes de las técnicas de extracción líquido-líquido, extracción líquido-sólido, extracción por intercambio iónico y extracción con resinas impregnadas.

1.2.1 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido o extracción por disolventes es un proceso de distribución de un soluto entre dos fases líquidas no miscibles. Permite separar sustancias contenidas inicialmente en una disolución (generalmente acuosa) por transferencia selectiva a otra solución (generalmente orgánica) no miscible en la primera. La fase orgánica está constituida por un compuesto orgánico llamado extractante, el cual se encuentra

comúnmente disuelto en un disolvente orgánico no miscible en el agua y su selección estará ligada al proceso de extracción [12]. El extractante tiene la propiedad de reaccionar con la especie a extraer, formando una entidad química más soluble en la fase orgánica que en la fase acuosa [13]. Por diferencia de densidades las fases son separadas y con ello el soluto de interés. Las interacciones entre el extractante y la especie a extraer pueden tener un carácter covalente o electroestático. Las principales ventajas que se pueden aprovechar son la amplia disponibilidad de solventes puros y el uso de aparatos poco costosos [13]. De manera general, los extractantes usados pueden clasificarse en: ácidos, básicos y neutros (solvatantes).

1.2.2 Extracción líquido-sólido

La extracción líquido-sólido basa sus principios en una fase sólida que adsorbe al soluto de una fase líquida dependiendo de las propiedades de las especies que han de ser retenidas y de la matriz que las soportaría, permite una eliminación eficiente de iones metálicos aún a concentraciones muy bajas, por lo que es importante señalar que esta técnica se aplica a soluciones diluidas. Es una técnica sumamente sencilla, rápida y versátil [14]. La elección del material adsorbente es de suma importancia ya que la naturaleza de éste determina la eficiencia de extracción de un compuesto determinado, algunos sólidos adsorbentes representativos podemos citar: alúmina, sílice, cianopropil entre otros [15].

Los soportes son de gran importancia en la extracción líquido-sólido, los cuales deben poseer las siguientes características [15]: a) Ser químicamente inerte: no reaccionar con la fase móvil, no disolverse, no hincharse al contacto la fase estacionaria, b) las partículas que lo conforman deben ser lo más homogénea posible, lo cual permite que el empaque de la columna sea más uniforme y reproducible, c) presentar una alta capacidad de regeneración y reutilización.

1.2.3 Extracción por intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso por el cual los iones retenidos en un sólido, esencialmente insoluble, se intercambian por los iones de una solución que se pone en contacto con dicho sólido.

Los iones intercambiables del intercambiador iónico están unidos por fuerzas de tipo electrostático a los grupos funcionales del intercambiador. En un proceso de intercambio iónico, la selectividad depende de las características del intercambiador utilizado y la composición de la fase acuosa [16].

En general, los intercambiadores iónicos tienen mayor afinidad por iones con una alta densidad de carga, la cual está determinada por el radio iónico hidratado. En el caso de dos iones que tienen la misma carga y radio similar, la selectividad debido a las propiedades del intercambiador (como acidez o basicidad y el grado de entrecruzamiento) no son suficientes para asegurar una separación efectiva.

Podemos pensar en el intercambio iónico como una competencia de iones por sitios de intercambio en la superficie de una partícula o bien, como el intercambio de iones en una superficie con iones presentes en una disolución acuosa.

La separación por intercambio iónico ha sido extensamente aplicada en varios campos de la ciencia y tecnología desde la mitad del siglo veinte como una técnica poderosa de separación y purificación [17].

1.2.4 Extracción con resinas impregnadas

Una alternativa que permite aprovechar las ventajas de las anteriores metodologías, dada la selectividad de los extractantes son las resinas impregnadas (RI). Las RI fueron desarrolladas con el fin de combinar las ventajas inherentes tanto de extracción líquido-líquido y las propiedades de separación por intercambio iónico dentro de un material polimérico convencional.

Las RI son soportes poliméricos porosos que han sido impregnados con extractantes comúnmente usado para la extracción líquido-líquido de iones metálicos. Han mostrado ser un medio efectivo para la recuperación y separación selectiva de iones metálicos a partir de soluciones acuosas. Además de tener la alta capacidad de extracción y la selectividad de los extractantes, se aprovecha la simplicidad del equipo y las características de operación de la tecnología del intercambio iónico [18].

Una ventaja de esta técnica sobre la extracción con solventes convencional es su aplicación a soluciones muy diluidas. La eficiencia del sistema está determinada no solo por el extractante y las condiciones de extracción, si no que depende también del soporte utilizado y del método de impregnación.

Una RI ideal debe presentar las siguientes características [19,20]: a) Alta capacidad de unión, b) altos factores de selectividad de iones, c) buena movilidad del extractante en la resina y buena movilidad del metal en la fase líquida y sólida y c) estabilidad química y física eficiente, con baja pérdida del extractante.

Dentro de las funciones importantes de las RI es que el extractante hace posible convertir el soporte polimérico en un sistema quelante, pero con menos costo de materiales, además de que reduce la pérdida de extractante, la cual ocurre convencionalmente en la extracción líquido-líquido; son estables y fácilmente se regeneran [18]. Otro aspecto importante que tienen estas resinas es que son rígidas, no son termoplásticas y no son solubles en muchos solventes, lo cual conlleva a incrementar su capacidad de extracción.

1.3 Microencapsulación

Recientemente ha surgido una técnica novedosa que consiste en el encapsulamiento de extractantes. El proceso consiste generalmente en envolver partículas sólidas, líquidas o gaseosas (llamado núcleo), con recubrimiento polimérico sintéticos o naturales o bien una mezcla de ellos denominados agentes encapsulantes, el cual tiene el propósito de proteger el núcleo del medio que lo rodea. Los productos obtenidos de estos procesos son

llamados cápsulas, perlas o partículas, las cuales presentan diferencias en la morfología y estructura interna, [21]. (Figura 1)

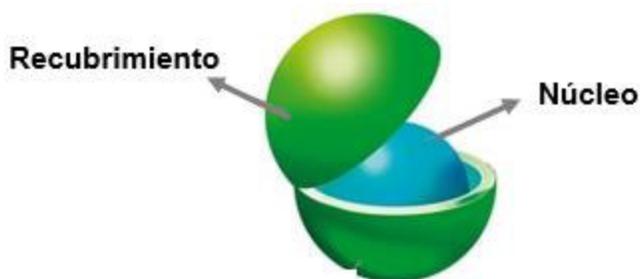


Figura 1. Esquema de una microcápsula

Actualmente, la técnica de microencapsulación se ha estudiado ampliamente gracias a sus potenciales aplicaciones en la industria farmacéutica, alimenticia, agrícola y química, ya que, por medio de la microencapsulación, diferentes tipos de materiales como ingredientes farmacéuticos, extractantes, vitaminas, pesticidas, entre otros, pueden ser encapsulados con diferentes tipos de recubrimiento como quitosano, gelatina, alginato de calcio, entre otros [21].

Algunas ventajas de la microencapsulación es un manejo seguro de sustancias que son tóxicas, buena manipulación de sustancias tanto líquidas como sólidas, estabilización de principios activos inestables y proporciona una protección del entorno a materiales inestables [22].

1.3.1 Morfología de microcápsulas

La morfología de las microcápsulas depende principalmente del material y del proceso de formación del recubrimiento. Típicamente presentan formas regulares (esferas u óvalos) o irregulares, con un núcleo (mononucleares), con varios núcleos (polinuclear) o varios recubrimientos (multicapa) o bien tipo matriz. (ver Figura 2)

La morfología de las microcápsulas depende de las propiedades fisicoquímicas del material encapsulado, la composición de la pared y la técnica de encapsulación, por lo tanto, se pueden obtener diferentes formas de microcápsulas [23].

Las microcápsulas mononucleares (esfera simple) contiene un núcleo rodeado de una capa con espesor uniforme, las microcápsulas de multicapa pueden ser mononucleares con múltiples cubiertas. En las microcápsulas tipo matriz, el material del núcleo se encuentra distribuido e inmovilizado homogéneamente dentro del material de recubrimiento. Las microcápsulas polinucleares contienen varios núcleos dentro del material de encapsulación [21].

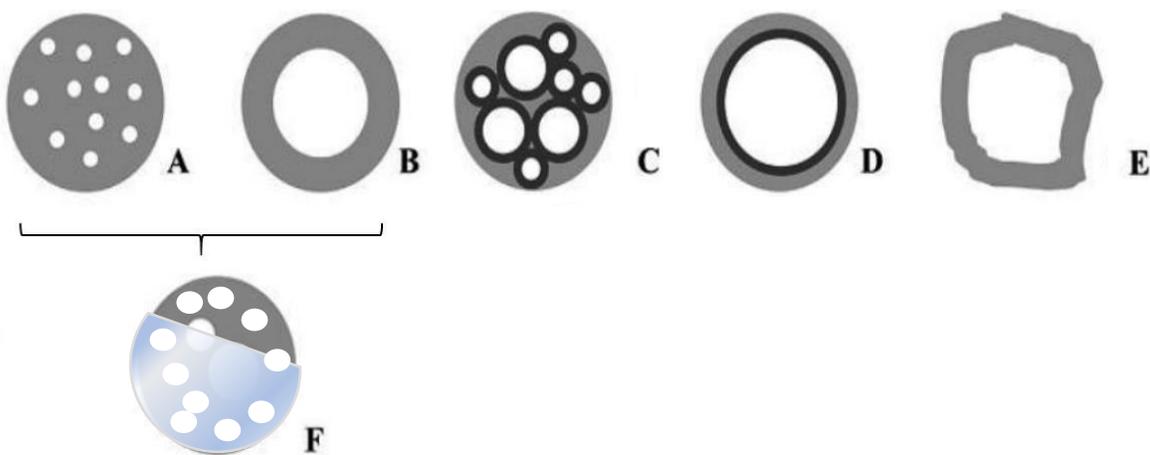


Figura 2. Morfología de diferentes tipos de microcápsulas: A. Matriz (M), B. Mononuclear (MN), C. Polinuclear (PN), D. Multicapa (MC), E. Irregular, F. Matriz mononucleares (MMN).

1.3.2 Microencapsulación de extractantes

Recientemente, ha surgido una técnica novedosa que consiste en el encapsulamiento de extractantes, la extracción de iones metálicos con extractantes encapsulados, se basa en incorporar el extractante dentro de una matriz polimérica porosa, lo que permite la extracción y posterior difusión de las especies hacia el interior de las microcápsulas, abriéndose la posibilidad de extraer el metal utilizando una solución que presenta un

medio apto para la disociación del complejo, liberando el metal hacia esta nueva fase acuosa [22].

El uso de esta metodología de microencapsulación de extractantes presenta la posibilidad de extraer, separar y recuperar selectivamente, dependiendo del extractante que se utilice, a los metales presentes en las soluciones acuosas [23].

El alginato es el polímero más comúnmente empleado en la técnica de encapsulamiento, ya que presenta ciertas características que lo hacen atractivo para su uso [24,25].

Anteriormente, se han reportado la microencapsulación de Cyphos IL 101 encapsulado con alginato (microcápsulas de tipo matriz) para la recuperación de Au(III) [26], Hg(II) [27], Pd(III) [28] y Pt(IV) [29], obteniendo así buenos resultados en la inmovilización del extractante en la recuperación de estos metales.

Por otro lado, en estudios previos, se ha utilizado la microencapsulación de Cyanex 302 con alginato para la recuperación de Pd(II) [30], recuperación de Cd(II) y Pb (II) usando Cyanex 301 y Cyanex 302 inmovilizados en cápsulas de alginato [31,32], obteniendo buena recuperación de estos iones metálicos de soluciones de HCl y considerándose la microencapsulación un método alternativo para la recuperación de metales tóxicos.

1.3.3 Materiales empleados en la microencapsulación

Además de sus propiedades específicas (de acuerdo con su aplicación), los materiales usados como recubrimiento para encapsulación deben satisfacer requisitos adicionales como durabilidad, reproducibilidad, de fácil aplicación y bajo costo, resistencia mecánica, amigable con el medio ambiente, entre otras.

La naturaleza y el grosor del recubrimiento juega un papel importante en propiedades como la difusión, permeabilidad y en aplicaciones de liberación controlada. Los recubrimientos pueden ser permeables, semipermeables o impermeables, esta característica depende de la aplicación que se le desee dar a la microcápsula. Los

polímeros naturales son atractivos para la inmovilización de compuestos activos debido a su abundancia y aparente biocompatibilidad. Estos polímeros pueden proporcionar una amplia gama de propiedades físicas que ofrecen características de encapsulación [33].

Los biopolímeros más utilizados actualmente son: colágeno, alginato de sodio, agarosa, carragenina, entre otros [22].

1.3.3.1 Colágeno

El colágeno es el componente principal del tejido conectivo de mamíferos y se ha utilizado en inmovilización celular debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y abundancia en la naturaleza. El colágeno puede ser gelificado utilizando cambios en el pH. Los retos para el uso de colágeno como material para inmovilización de principios activos, incluye un alto costo para su purificación [33].

El colágeno está constituido por un conjunto de tres cadenas polipeptídicas agrupadas en una estructura helicoidal, como se muestra en la Figura 3. La composición de aminoácidos del colágeno es característica de esta proteína: glicina 33%, prolina 12-20%, 4-hidroxi prolina 10% y 5-hidroxisilina en menor proporción. La secuencia de aminoácidos de las cadenas polipeptídicas de triptófano es muy pequeña.

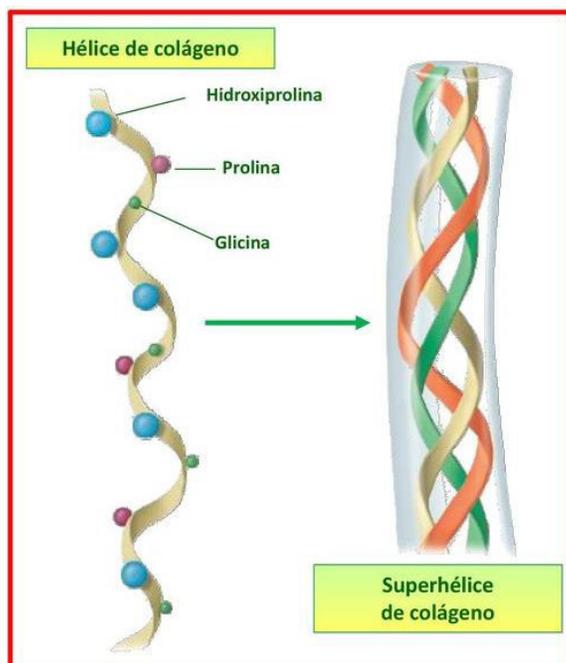


Figura 3. Cadenas polipeptídicas del colágeno [34].

La secuencia de aminoácidos de las cadenas polipeptídicas que forma el colágeno es periódica, uno de cada tres residuos es glicina siendo su secuencia: glicina-prolina-hidroxiprolina [34].

1.3.3.2 Alginato de sodio

Es un polisacárido que se extrae de las algas pardas, principalmente *Laminaria hyperborea*, *Marocystis pyrifera*, *Laminaria digitata*, *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria japónica*, *Ecklonia máxima*, *Lessonia nigrescens* y *Durvillaea antártica*. La presencia del alginato le confiere las características de fuerza y flexibilidad de las algas. La composición del alginato varía de acuerdo con las diferentes variedades de algas de acuerdo con las estaciones y condiciones de crecimiento, así como las diferentes partes de la planta.

El alginato de sodio ha recibido mucha atención, probablemente por formar hidrogeles principalmente por la gelificación ionotrópica con iones divalentes, (por ejemplo, con Ca^{2+}) a temperatura ambiente, permitiendo así que la inmovilización se realice bajo condiciones suaves y seguras, es un biopolímero hidrofílico que está constituido por dos diferentes

tipos de azúcares: residuos de ácido (1-4) β -D-manurónico (Bloque M) y α -L-gulurónico (Bloque G) [24]. La relación de estos azúcares en el alginato y su distribución determina la gelificación y las propiedades mecánicas del gel resultante (Figura 4).

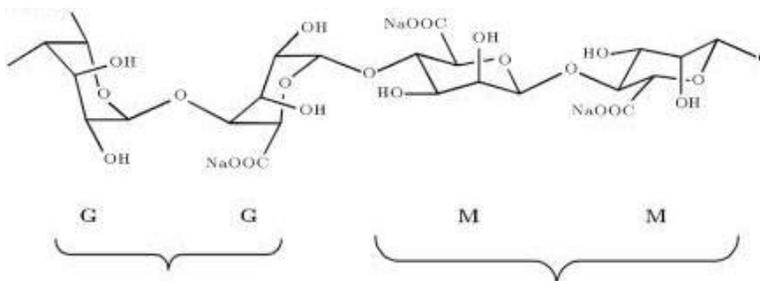


Figura 4. Residuos (bloques) de azúcares de alginato [24].

Además de sus ventajas en el método de producción, los hidrogeles de alginato poseen excelentes ventajas propiedades físicas. Son térmicamente estables y pueden formar geles muy rápidamente. El alginato ha sido empleado como agente espesante y gelificante en la industria alimentaria y gracias a sus propiedades también se ha podido utilizar para encapsular fármacos, compuestos volátiles, ingredientes alimenticios y catalizadores [25]. De acuerdo con las propiedades del alginato presentadas anteriormente, el alginato puede usarse para el encapsulamiento del extractante de interés con el propósito de proporcionar una mayor selectividad en la extracción de los iones metálicos propuestos para su remoción con la biosorción con el alginato.

1.3.3.3 Agarosa

La agarosa es un biopolímero lineal, el cual se muestra en la Figura 5, se extrae de las algas rojas y su estructura, mostrada en la, está constituida por unidades alternadas de D-galactosa y 3,6-anhidro-L-galactosa. Se usa principalmente para la nanoencapsulación de células, sin embargo, un posible inconveniente de su uso en esta aplicación es la protrusión celular a través de la membrana después de la gelificación [33]. La estructura macroreticular de los geles de agarosa se forma por uniones de puentes de hidrógeno que hacen que el gel sea termo-reversible, y por lo tanto que se funda cuando sometido a calentamiento.

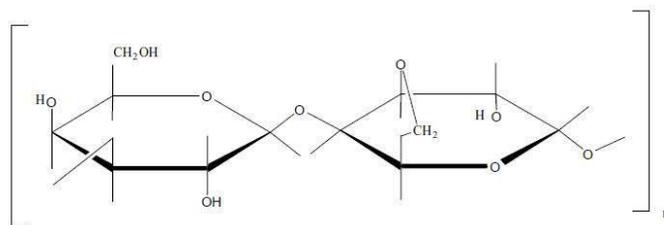


Figura 5. Estructura de agarosa [33].

1.3.3.4 Carragenina

Es el hidrocoloide extraído con agua o álcali acuoso de ciertas algas marinas rojas de la clase *Rodofíceas*. Es una mezcla de ésteres de sulfato de potasio, sodio, calcio, magnesio y amonio con copolímeros de galactosa y 3,6-anhidrogalaactosa, de manera que las hexosas están unidas alternativamente α -(1,3) y β -(1-4) en el polímero. Los tres tipos principales de copolímeros presentes son la kappa, iota y lambda, que difieren en su composición y modo de enlace de las unidades monoméricas, ver Figura 6. La iota y kappa son las fracciones gelificantes, mientras que la lambda es la fracción no gelificante. Las fracciones gelificantes pueden separarse de la fracción no gelificante por adición de cloruro de potasio a una solución acuosa de carragenina [34].

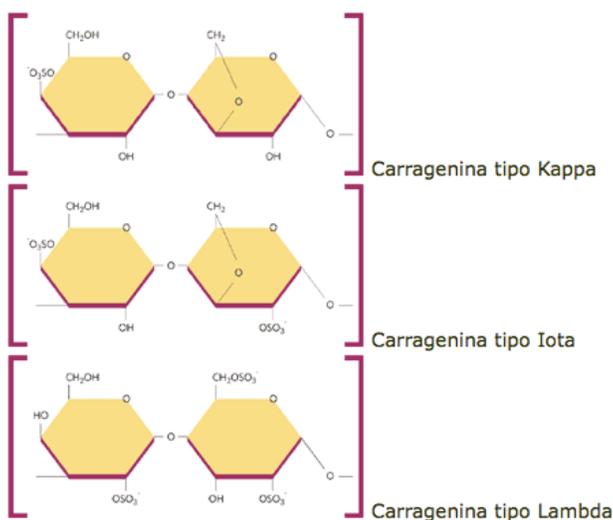


Figura 6. Estructura de kappa carragenina, iota carragenina y lambda carragenina [34].

1.3.3.5 Carboximetil celulosa

La carboximetil celulosa (también conocida como carboximetil celulosa sódica, sal sódica de carboximetil celulosa, celulosa sódica, CMC). Es un derivado de celulosa con un grado de polimerización de glucosa de 100-2000. Siendo uno de los productos más importantes de los éteres de celulosa, que se forma por modificación natural de esta [35].

En la Figura 7 se muestra la estructura de una unidad monomérica de carboximetil celulosa. El H de los grupos hidroxilos se encuentran sustituidos por los grupos CH_2COOH ; excepto, el del grupo OH en el carbono tres. Es decir, el polímero no se encuentra completamente sustituido.

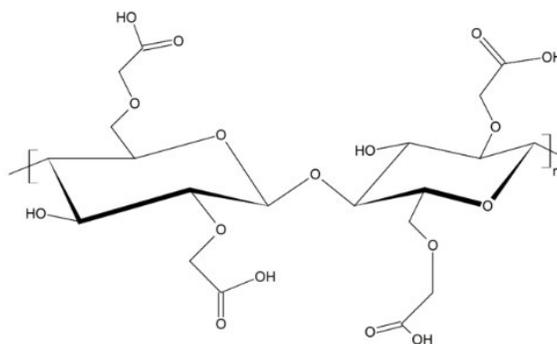


Figura 7. Unidad monomérica de la carboximetil celulosa [36].

Los grupos CH_2COOH pueden desprotonarse y rodearse por atracción electrostática de cationes Na^+ : $\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$. Es gracias a ellos que la carboximetil celulosa es muy soluble en agua, pues es capaz de formar puentes de hidrógeno con ella ($\text{CH}_2\text{COOH}\cdots\text{OH}_2$). Esta es la causa principal de su marcado carácter hidrofílico e higroscópico [36].

La carboximetil celulosa tiene numerosos usos y aplicaciones debido a su carácter hidrofílico y su capacidad para combinarse con numerosos compuestos. Entre sus usos se encuentran los siguientes. En la industria de los alimentos se usa como espesante, estabilizante y emulsificantes, en la industria de cosméticos se emplea como espesante, estabilizador y formador de películas en cremas, lociones, champús y productos de cuidado del cabello, en la industria farmacéutica se utiliza en el recubrimiento de

medicamento, es insoluble en las condiciones ácidas estomacales, pero soluble en el intestino delgado, donde se absorben los agentes terapéuticos, también se utiliza como formador de geles, además, se emplea como estabilizador de suspensiones y emulsiones [36].

1.4 Mecanismos de gelificación del alginato de sodio

Los procesos de fabricación de partículas de alginato generalmente engloban dos etapas básicas: 1) dispersión de una solución que contiene el biopolímero o iones calcio en gotas y 2) gelificación de las gotas.

Después de la dispersión de las gotas de alginato, el segundo paso es la gelificación. Este proceso de gelificación es atribuido al entrecruzamiento de las cadenas del alginato debido a la presencia de iones divalente generalmente de calcio que interactúan con dos grupos carbonilos. En la gelificación del alginato solamente participan los bloques G, los segmentos mixtos (MG y GM) no participan en el proceso de gelificación. Cuando dos cadenas de bloques G se alinean, se forma una cavidad entre ellas con el tamaño adecuado para acomodar a un ion Ca^{2+} mediante la interacción de los grupos carboxílicos y otros átomos de oxígeno, como consecuencia de esta unión entre las cadenas se produce un reordenamiento estructural en el espacio resultando un material sólido con las características de un gel y una estructura en forma de caja de huevo (Figura 8) [22,23].

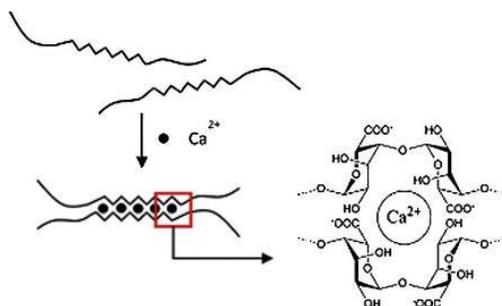


Figura 8. Mecanismo de gelificación de alginato de sodio en presencia de iones calcio [23].

A continuación, se describen los mecanismos de gelificación del alginato de sodio en presencia de iones calcio.

1.4.1 Gelificación externa

El proceso de gelificación externa ocurre con la difusión del ión calcio desde una fuente que rodea la superficie de la solución de alginato de pH neutro, de tal modo que la gelificación inicia en la interface y avanza hacia el interior a medida que la superficie se encuentra saturada de iones de calcio, de manera que el ión unido al grupo carboxílico proveniente de la sal de alginato es desplazado por el catión divalente solubilizado en agua Figura 9. Este interacciona con los bloques G de diferentes moléculas poliméricas, enlazándolas entre sí [21].

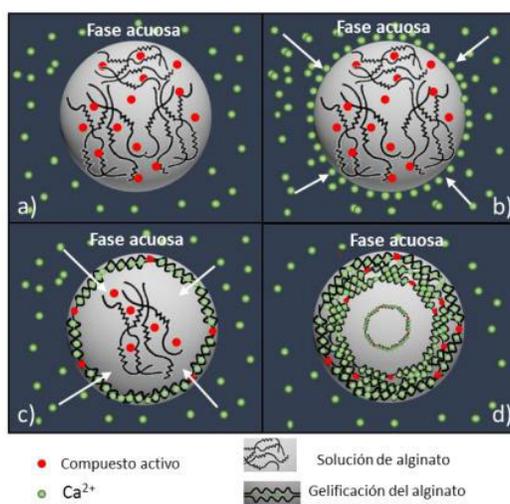


Figura 9. Mecanismo de la gelificación externa para la formación de perlas o microcápsulas tipo matriz [22].

1.4.2 Gelificación interna

El proceso de gelificación interna consiste en la liberación controlada del ión calcio desde una fuente interna de sal de calcio insoluble o parcialmente soluble dispersa en la solución de alginato de sodio. En este proceso, la liberación del ión calcio dentro de la partícula ocurre por la adición de ácido, es decir, si se tiene una sal de calcio insoluble a pH neutro pero soluble a pH ácido, por lo que es necesario adicionar un ácido orgánico (por ejemplo, ácido acético) que al difundirse hasta la sal permita la acidificación del medio consiguiendo solubilizar los iones calcio e iniciar la gelificación del alginato, (Figura 10). En este caso, las sales de calcio más empleadas son el carbonato de calcio y el fosfato

tricálcico, y en casos específicos el fosfato dicálcico y el tricálcico. El mecanismo de gelificación interna comparado con la gelificación externa tiene la ventaja de producir partículas con una estructura del gel más homogénea [21-24].

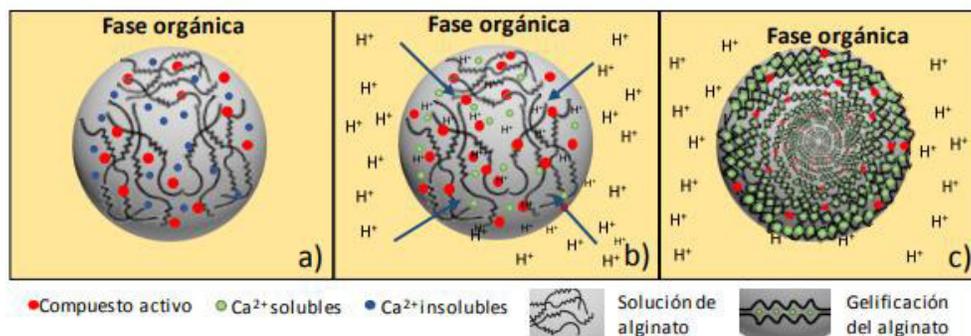


Figura 10. Mecanismo de gelificación interna para la formación de perlas o microcápsulas tipo matriz [22].

1.4.3 Gelificación inversa

El mecanismo de gelificación inversa consiste en una solución acuosa u orgánica que inicialmente contiene iones Ca^{2+} solubles; estas soluciones son extruidas gota a gota en una solución de alginato. Tras el contacto, los iones de Ca^{2+} se difunden en la superficie de la gota originando la gelificación ionotrópica en la interfase de la gota (Figura 11). La gelificación continúa hasta agotar la fuente de los iones Ca^{2+} . Al final del proceso, la gota de líquido está recubierta por una membrana de alginato de calcio semipermeable. Este mecanismo de gelificación es usado cuando las gotitas del núcleo líquido se generan por métodos de dispersión líquido-aire [22, 25].

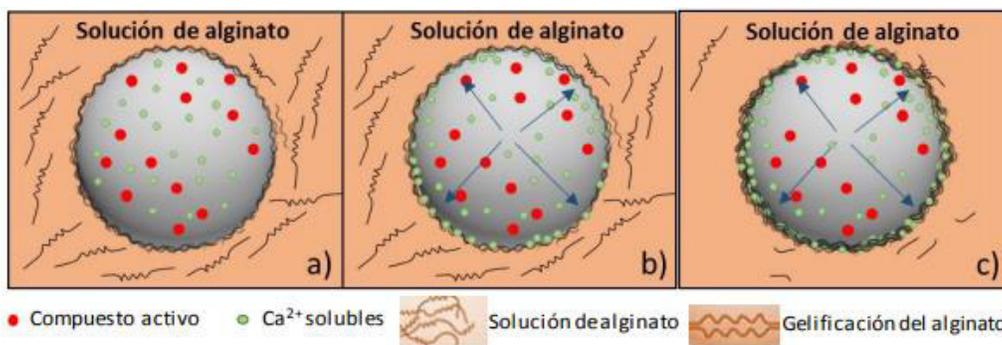


Figura 11. Mecanismo de gelificación inversa para la formación de microcápsulas mononucleares [22].

1.5 Extractantes

Debido a que generalmente los metales están en soluciones acuosas en forma de iones hidratados antes de que se encuentren en su forma metálica, estos pueden ser extraídos por una fase orgánica no polar, las moléculas de agua pueden ser sustituidas por cualquier carga iónica y así reducir o eliminar iones metálicos. Esto puede lograrse de diversas maneras empleando cuatro tipos de extractantes clasificados: ácidos, básicos, neutros y líquidos iónicos.

- a) Extractantes ácidos: Este tipo de extractantes actúan intercambiando protones por cationes metálicos presentes en la fase acuosa de alimentación formando complejos. Por lo tanto, en el proceso de extracción se liberan protones por lo que la extracción se ve favorecida al disminuir la acidez siendo importante controlar el pH en la fase acuosa para conseguir una eficaz extracción.
- b) Extractantes básicos: Los complejos aniónicos son fácilmente extraídos por extractantes básicos, en concreto aminas primarias, secundarias, terciarias y por sales de amonio cuaternarias.
- c) Extractantes neutros: Generalmente son extractantes que facilitan la extracción mediante complejos de coordinación metálicos por desplazamiento con la producción simultánea de agua y formación de un complejo neutro.
- d) Líquidos iónicos: Recientemente han surgido como nuevo tipo de extractantes los líquidos iónicos [37].

1.5.1 Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos son sales fundidas de bajo punto de fusión formadas totalmente de iones, en las que el anión puede tener origen orgánico, como inorgánico, contrario al catión que es de naturaleza orgánica, voluminoso y asimétrico, muchos de ellos son

líquidos a temperatura ambiente [37]. Están formados normalmente por un catión orgánico, por ejemplo, imidazolio, piridinio, pirrolidinio, fosfonio, amonio entre otros.

Estos nuevos solventes están siendo de gran interés al ser empleados como alternativas ecológicas reemplazando a los solventes orgánicos convencionales, todo esto gracias a las características de los iones que los constituyen ya que presentan grandes diferencias de tamaño y simetría repercutiendo de manera directa sobre algunas de sus propiedades.

Dentro de sus propiedades más importantes se encuentran [38]:

- Elevado poder de disolución permitiendo ser más utilizados en una multitud de aplicaciones.
- La mayoría de estos compuestos cuentan con una densidad superior a la del agua.
- Amplio intervalo de estabilidad térmica, muchos líquidos iónicos usados como disolventes son tan estables que el límite superior de temperatura no constituye ningún obstáculo para su empleo.
- La estabilidad química, ya que son compuestos no inflamables y químicamente inertes.
- Baja presión de vapor, esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustituidos de los tradicionales solventes orgánicos volátiles.

Los líquidos iónicos más utilizados son los derivados de iones de imidazolio y piridinio, sin embargo, se ha reportado que las sales de fosfonio suelen ser más estables con el incremento de la temperatura por grandes periodos de tiempo. Por otra parte, la eficiencia de extracción de los líquidos iónicos de fosfonio disminuye al aumentar la hidrofobicidad del anión [37,38]. Son agentes de extracción efectivos y potenciales el cloruro de trihexil tetradecil fosfonio (Cyphos IL 101) y fosfinato de trihexil tetradecil bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfonio (Cyphos IL 104), ya que extraen de forma rápida y casi completamente la mayoría de los clorocomplejos de zinc.

Este tipo de compuestos base fosfonio ofrecen varias ventajas sobre otros tipos de líquidos (cationes basado en nitrógeno), incluyendo una mayor estabilidad térmica, baja viscosidad y una mayor estabilidad en condiciones fuertemente básicas y reductoras. Por estos motivos es necesario seguir estudiando sus propiedades físicas y químicas con el fin de comprender mejor la relación que existe entre su estructura química y las propiedades que le confiere [39].

1.5.2 Cyphos IL 101

En este trabajo, el líquido iónico de interés es el cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio conocido comercialmente como Cyphos IL 101. En la Figura 12 se muestra su estructura, que como puede observarse tiene un grupo funcional con carga positiva unida al anión cloruro [40,41].

La interacción del extractante con el metal es la siguiente. El cloruro actúa como un ión intercambiable que puede ser intercambiado por otros aniones. Cuando tenemos el metal en este caso el oro en forma de clorocomplejo se lleva a cabo un mecanismo de intercambio iónico [41,42].

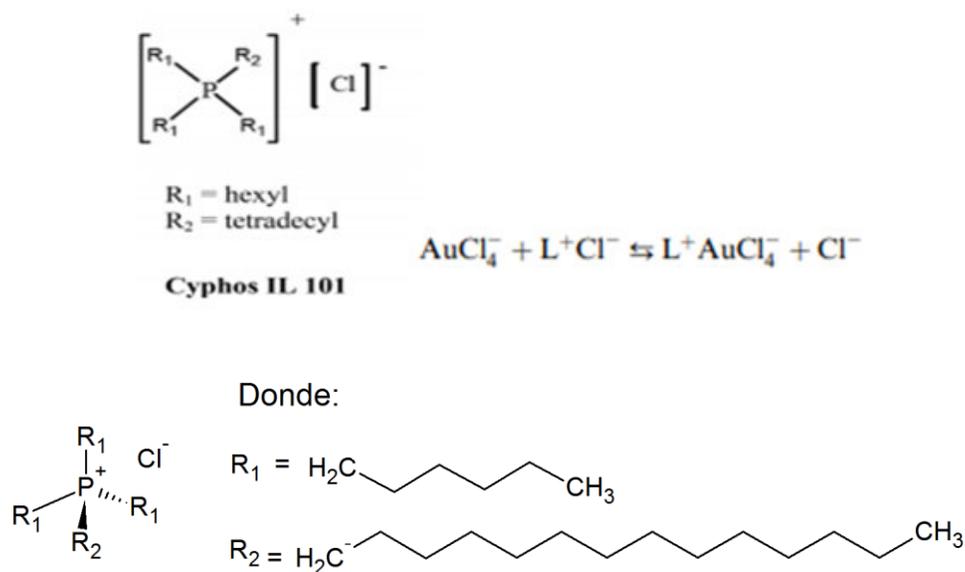


Figura 12. Estructura del cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio (Cyphos IL 101) [40].

Debido a las características que presenta el Cyphos IL 101, se tiene interés en utilizarlo en este trabajo [43,44]. De esta manera se pretende realizar la extracción del oro mediante la formación de su respectivo cloroComplejo [45,46]. Se han realizado estudios previos utilizando Cyphos IL 101 encapsulado con alginato (microcápsulas de tipo matriz) para la recuperación de Au(III) [26], Hg [27], Pd(II) [28] y Pt (IV) [29], obteniendo así buenos resultados en la inmovilización de los extractante en la recuperación de estos metales. Previamente, se ha reportado el uso de resinas sintéticas de tipo estireno-divinilbenceno como las Amberlitas XAD-2 impregnadas con 2-Mercaptobenzimidazol para la recuperación de Fe(II) y Cu(II) [47], XAD-1180 impregnada con Cyphos IL 101 para la recuperación Au(III), Pd(II) y Pt(IV) [48]. Así como también, el uso de resinas de tipo éster acrílico (XAD-7) impregnada con Cyphos IL 101 para la recuperación Zn(II) [49], Au(III) [50,51], Cd(II) [52], Pt(IV) [53], Hg(II) [54], Bi(III) [55], Pd(II) [56] obteniendo una buena eficiencia de recuperación de estos metales en medio HCl.

1.6. Isotermas de Sorción

Las isotermas de adsorción proporcionan información sobre la fijación de un soluto en un adsorbente a una temperatura constante, relacionando la cantidad de soluto adsorbido en equilibrio con una solución de soluto a una concentración determinada. La forma que se utiliza para expresar esta distribución consiste en expresar la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso (q) como una función de la concentración de soluto que permanece en equilibrio (C) a una temperatura fija. Una expresión de este tipo se llama "Isoterma de Adsorción" [41].

El establecimiento de los procesos de extracción sólido-líquido es la determinación de una isoterma de adsorción, la metodología experimental se basa en soluciones acuosas que contienen concentraciones crecientes de sales de metales que son puestas en contacto con el adsorbente y se mezclan por un determinado tiempo hasta alcanzar el equilibrio en la superficie entre la concentración del soluto que permanece en solución y la concentración superficial del soluto, separando las dos fases y determinándose el

contenido del metal. La isoterma de extracción se obtiene al graficar la concentración del metal extraído por el adsorbente contra la concentración de metal en equilibrio en la fase acuosa [43].

1.6.1 Isotermas de Langmuir

Este modelo o expresión es la más usada y simple para describir la adsorción física. El modelo de Langmuir 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 [41,43].

La isoterma de Langmuir está dada por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{bCq_m}{1+bC} \quad \text{Ecuación (1.1)}$$

Donde:

q = 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 = Concentración de soluto en solución en el equilibrio (mg soluto L^{-1})

b = Constante relacionada con la entalpia neta de adsorción ($L \text{ mg}^{-1}$)

Existe otra forma de la ecuación de Langmuir, la cual se utiliza para obtener una representación lineal de los datos, esta ecuación comúnmente usa es la siguiente:

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m} C \quad \text{Ecuación (1.2)}$$

La relación lineal ente C/q contra C permite evaluar los valores de q_m y b [41,43].

1.6.2 Isotermas de Freundlich

El modelo de Freundlich es una ecuación que tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie, supone que la energía de adsorción varía en función de la superficie de la cubierta, es una ecuación empírica y está dada por la siguiente expresión [44]:

$$q = KC^{1/n} \quad \text{Ecuación (1.3)}$$

Donde:

q= Concentración de un soluto adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg soluto adsorbido g⁻¹ adsorbente)

C= Concentración del soluto en solución en el equilibrio (mg soluto L⁻¹)

K y n son constantes para un sistema dado, a una temperatura determinada (varían con la naturaleza del adsorbente, así como con el solvente y el soluto). Estas constantes pueden ser determinadas mediante regresión lineal utilizando la forma logarítmica de la ecuación:

$$\text{Log } q = \text{log } K + \left(\frac{1}{n}\right) \text{log } C \quad \text{Ecuación (1.4)}$$

1.7 Modelos cinéticos de adsorción

El estudio cinético de la extracción de los iones metálicos se basa en determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en el sistema. Los estudios cinéticos también permiten poner en evidencia la etapa limitante de la velocidad de extracción y los parámetros característicos de dicha etapa.

La adsorción de un soluto en fase líquida sobre un soporte se constituye de mecanismos difusionales y de etapas de fijación del soluto al adsorbente. Dichas etapas son: a) Transferencia del soluto del seno de la solución hacia la capa que rodea la partícula, b) Difusión en la capa que rodea a la partícula (difusión externa), c) Difusión intraparticular y d) Adsorción o fijación sobre los sitios activos del adsorbente, la cual puede involucrar algunos mecanismos tales como precipitación o complejación) [41-44].

La velocidad de extracción en el sistema depende esencialmente de la etapa más lenta, debido a que todas las etapas se efectúan en serie. La primera etapa generalmente es rápida si se tiene un sistema con una agitación adecuada. La segunda etapa (difusión externa) generalmente es determinante de la velocidad al inicio del proceso de extracción y es dependiente de la velocidad de agitación, la cual determina el espesor de la capa externa y por lo tanto la resistencia a la transferencia de masa.

Una vez que la superficie externa de las partículas del adsorbente se satura, comienza la transferencia del soluto a través de la red porosa de la partícula, llenándose sucesivamente hasta recubrir la mayor cantidad de espacio posible. La etapa final del proceso implica las reacciones químicas por las que se lleva a cabo la adsorción entre el soluto y adsorbente en los sitios activos.

Se han propuesto varios modelos matemáticos para representar el comportamiento cinético de la extracción. Una agitación apropiada provee la difusión en el seno de la solución y la reacción de adsorción suele ser rápida, de manera que comúnmente la cinética de extracción es controlada ya sea por la difusión externa, por la difusión intraparticular o bien por ambos mecanismos de difusión al mismo tiempo.

1.7.1 Modelo de Crank

Crank planteó un modelo para representar la cinética de adsorción cuando la velocidad de adsorción está dada por la difusión intraparticular asumiendo que el sólido inicialmente está libre del metal. Mediante este modelo es factible determinar el coeficiente de difusión intraparticular (D_e), también conocido como difusividad efectiva ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$) [57].

$$\frac{q_t}{q_{eq}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)\exp\left(-\frac{D_e q^2 n^2 t}{r^2}\right)}{9+9\alpha+q^2 n^2} \quad \text{Ecuación (1.5)}$$

Donde:

q_t = Concentración del metal adsorbido en la partícula (mg g^{-1}) al tiempo t (min).

q_{eq} = Concentración del metal adsorbido en la partícula en el equilibrio (mg g^{-1}).

r =Radio de la partícula (m).

n = Número de término de la serie.

t = Tiempo (min).

q_n = Son las raíces diferente de cero, de la Ecuación 1.6:

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2} \quad \text{Ecuación (1.6)}$$

Donde:

$$\frac{mq_{eq}}{VC_o} = \frac{1}{1+\alpha} \quad \text{Ecuación (1.7)}$$

1.7.2 Modelo de Zhu y Sengupta

Zhu y Sengupta propusieron un modelo, en el cual la difusión está controlada solo por la transferencia de masa intraparticular, de acuerdo con la Ecuación 1.8 [58]:

$$\frac{q_t}{q_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 D_i t / r^2} \right] \quad \text{Ecuación (1.8)}$$

Donde:

q_t y q_{eq} = Concentración de soluto en la partícula polimérica a un tiempo t y en el equilibrio (mg g^{-1}).

D_i = Coeficiente de difusión intraparticular ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

T = Tiempo (s).

r = Radio de la partícula (m).

n = Número de término de la serie.

El coeficiente de difusión intraparticular (D_i) es obtenido minimizando el valor de la función U , las cual corresponde a la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales $(q_t/q_{eq})_{exp}$ y los calculado con el modelo $(q_t/q_{eq})_{cal}$.

$$U = \sum \left[\left(\frac{q_t}{q_{eq}} \right)_{exp} - \left(\frac{q_t}{q_{eq}} \right)_{cal} \right]^2 \quad \text{Ecuación (1.9)}$$

CAPÍTULO II. Metodología Experimental.

Se fabricaron diversos materiales a base de Cyphos IL 101 encapsulado con alginato de calcio, una vez que se obtuvieron las características fisicoquímicas necesarias para ser empleados como adsorbentes, fueron evaluados para la extracción de Au(III). Las condiciones experimentales se describen en este apartado. De igual manera se mencionan los reactivos, equipos utilizados y las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de investigación.

2.1 Metodología general.

La metodología general seguida en este trabajo de investigación se muestra en el siguiente diagrama de flujo Figura 13.

2.2 Materiales y reactivos.

Para la síntesis de los materiales se utilizaron los siguientes compuestos: el líquido iónico, cloruro de trihexil tetradecil fosfonio (Cyphos IL 101), grado de pureza de $\geq 95.0\%$, tonalidad que va de incoloro a amarillo pálido, es ligeramente viscoso a temperatura ambiente (Aldrich); sal de sodio de carboximetil celulosa, (CMC), polvo de color blanco con una solubilidad en agua de 20 mg/mL (Aldrich); alginato de sodio de viscosidad media proveniente de algas pardas (Sigma), polvo de coloración de blanco a beige, tomando una coloración amarilla tenue cuando se solubiliza; y cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Karal). En todas las soluciones utilizadas se empleó agua desionizada como disolvente.

Para el estudio de la resistencia mecánica y extracción del metal se utilizó, Trihidrato de Cloruro de Oro (III) ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), con una pureza de $\geq 99.9\%$, teniendo una apariencia de cristales de color naranja (Sigma Aldrich) y ácido clorhídrico (HCl) (Karal).

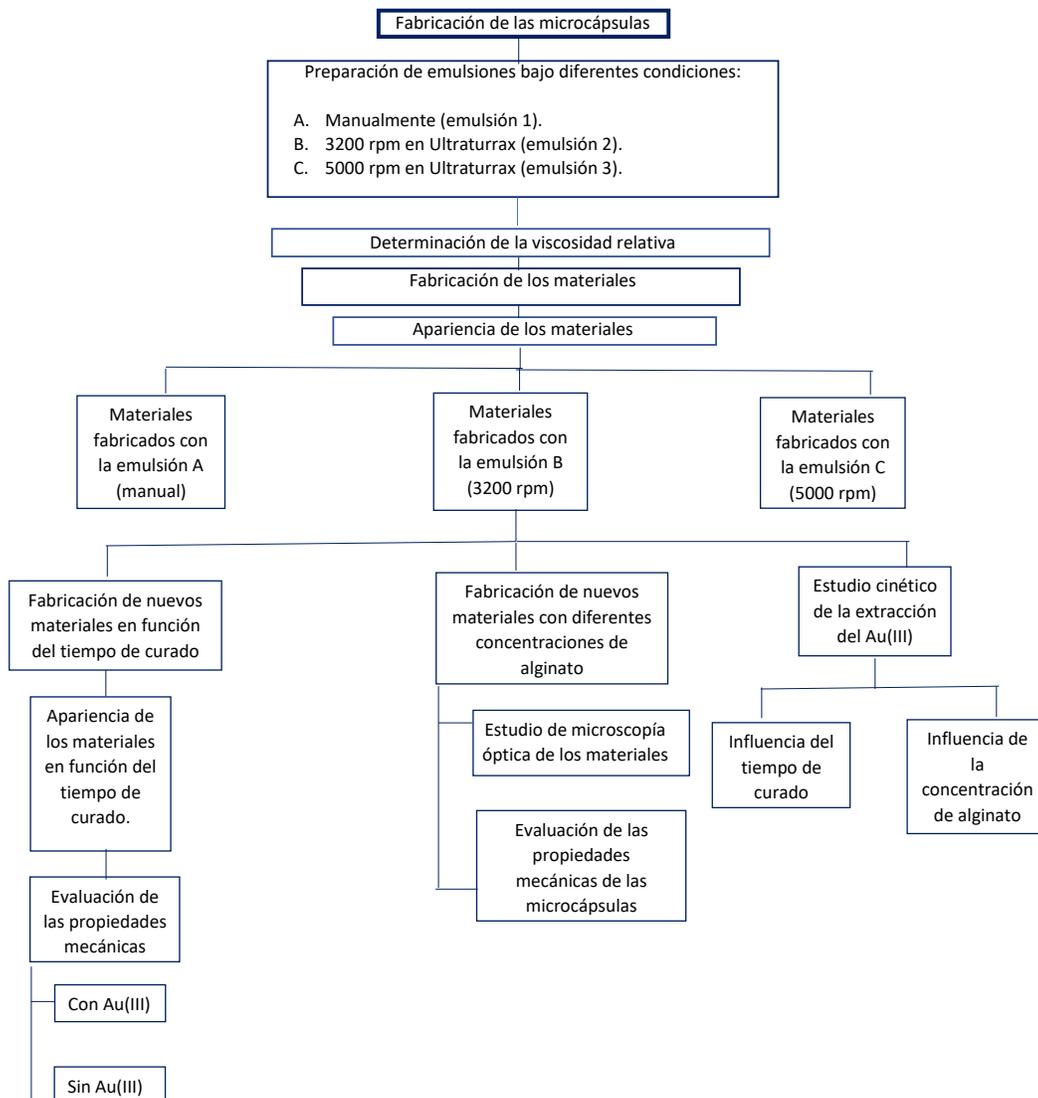


Figura 13. Diagrama de flujo general de la metodología de este trabajo

2.3 Procedimiento experimental

2.3.1 Evaluación del efecto de agitación en la preparación de emulsiones

En la fabricación de las microcápsulas mediante gelificación inversa, se empleó como núcleo una mezcla de carboximetil celulosa (CMC) 5.0 %, CaCl_2 0.5 M y como extractante el líquido iónico Cyphos IL 101 (de acuerdo a estudios previos en el laboratorio), cada

emulsión se preparó en un tubo Falcon de 50 mL bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1. En una balanza analítica se colocó un tubo Falcon de 50 mL en el cual se pesó 3 g de extractante Cyphos IL 101, 5.6 g de carboximetil celulosa y 1.4 g de CaCl₂ 5 M. De esta manera se producen 10 g de una emulsión con 30 % de extractante y 70 % de dispersante (CMC y solución de CaCl₂)

Tabla 1. Condiciones de preparación de emulsión.

Extractante (%)	Masa Ext (g)	Masa disp. (g)	Masa CMC 5% (g)	Masa CaCl₂ 5 M (g)	Masa Emulsión (g)
30	3	7	5.6	1.4	10

Las emulsiones fueron homogenizadas de manera diferente cada una, la emulsión A se homogenizó de manera manual durante tres minutos utilizando una pipeta de plástico, las emulsiones B y C fueron homogeneizadas con un homogeneizador Ultraturraz, (Figura 14) a una velocidad de 3200 rpm durante tres minutos y 5000 rpm durante tres minutos, respectivamente.



Figura 14. Ultraturraz T25 digital IKA.

2.3.2 Determinación de la viscosidad relativa de las emulsiones

Una vez fabricadas las emulsiones, se prosiguió a la determinación de la viscosidad relativa haciendo uso de una bureta de 10 mL, la cual contenía la emulsión, con ayuda de la Ecuación 2.1 usada en el viscosímetro de Ostwald, la cual indica que la relación de los tiempos de flujo es igual a la relación de las viscosidades.

$$V_k = T_f * C_v \quad \text{Ecuación (2.1)}$$

Donde:

T_f = Tiempo de flujo de la emulsión entre dos puntos de referencia en la bureta (7.8 y 9.0 mL).

C_v = La constante del viscosímetro.

Con lo anterior se dedujo que la viscosidad relativa de las emulsiones está dada por la Ecuación 2.2.

$$\text{Viscosidad relativa} = \frac{V_i}{V_A} = \frac{T_{fi}}{T_{fA}} \quad \text{Ecuación (2.2)}$$

Por lo que se tomó como referencia el tiempo más largo, siendo la viscosidad V_i la de cualquier muestra y V_A la de la emulsión que tardó más tiempo en pasar entre los puntos de referencia de la bureta (Figura 15). La relación V_i/V_A es igual a la relación T_{fi}/T_{fA} , siendo T_{fi} el tiempo de flujo de cualquier muestra y T_{fA} el tiempo de flujo de la emulsión que tardó más en pasar entre los puntos.

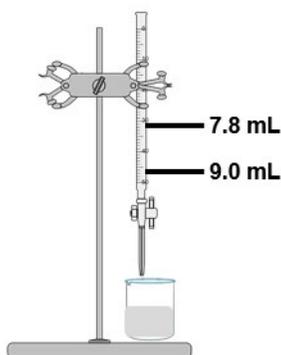


Figura 15. Montaje de bureta para la determinación de la viscosidad relativa de emulsiones.

2.3.3 Fabricación de las microcápsulas de alginato.

Para la fabricación de las microcápsulas de alginato con las 3 emulsiones evaluadas, A, B y C, se siguió el siguiente procedimiento de fabricación Figura 16:

1. La emulsión fue extruida manualmente, mediante una técnica de goteo con una jeringa y aguja roja de diámetro interno de 0.25 mm en una solución de alginato de

- sodio de viscosidad media (AVA) al 0.5% (Sigma), las microcápsulas permanecieron en alginato con agitación magnética durante tres minutos.
2. A continuación, el material fue retirado de la solución de alginato y lavado con agua desionizada para eliminar el exceso de alginato de sodio.
 3. Posteriormente las microcápsulas fueron dispersadas en una solución de CaCl_2 , 0.5M (curado).
 4. Después fueron retiradas de la solución de curado y se colocaron en una solución de CaCl_2 , 0.1M para su almacenaje.

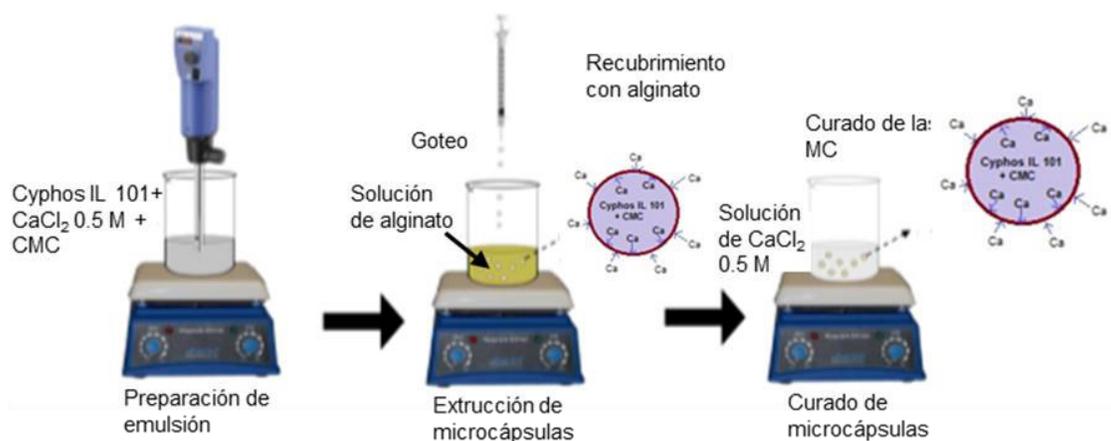


Figura 16. Proceso general de preparación de las microcápsulas

2.3.4 Caracterización de las microcápsulas

Una vez fabricadas las microcápsulas, se realizó un estudio de microscopía óptica para poder evaluar las características físicas como forma y dimensiones (núcleo y recubrimiento). También se realizaron estudios de resistencia mecánica y cinéticas de sorción para la extracción de Au(III) en medio de ácido clorhídrico.

2.3.5 Microscopia óptica.

Para poder apreciar las características físicas del núcleo (tamaño de partícula y color) y morfología de todos y cada uno de los materiales fabricados, se realizó la observación

por microscopía óptica utilizando un estereomicroscopio STEMI 508, marca Zeiss. (Figura 17).



Figura 17. Microscopio estereomicroscopio STEMI 508, marca Zeiss.

2.3.6 Apariencia de los materiales en función del tiempo de curado.

Para observar si el tiempo de curado tenía impacto en las propiedades mecánicas y morfológicas de las microcápsulas, los materiales que cumplieron con una morfología esférica, se sometieron a tiempos de curado de 1, 2, 3 y 4 h en una solución de CaCl_2 0.5M, así como también, se realizó un ensayo cualitativo donde se utilizaron cuatro viales de centelleo de vidrio, en donde a todos se les agregó 8 mL de una solución de Au(III) de 200 ppm en HCl 0.1 M. Al primer vial se le agregó ocho microcápsulas con 1 h de curado, al segundo vial se le agregó la misma cantidad de material, pero con las microcápsulas de 2 h de curado y así sucesivamente hasta el vial número cuatro. A continuación, los viales se sometieron a agitación durante 48 h, simulando una cinética de extracción de Au(III) y así observar después del ensayo si las condiciones de extracción afectan la morfología del material. Una vez terminado el experimento, se eligió una microcápsula de cada vial y se observó su morfología por microscopía óptica.

Los experimentos que implicaban agitación se realizaron en una incubadora tipo orbital INO650-7 SEV con agitación tipo ping-pong (va y viene) la cual se muestra en la Figura 18.



Figura 18. Incubadora tipo orbital INO650-7 SEV con agitación tipo ping-pong.

2.3.7 Evaluación de las propiedades mecánicas de las microcápsulas con Au(III) y sin Au(III)

Para el estudio de la resistencia mecánica de los materiales fabricados, este se llevó a cabo colocando determinada cantidad de microcápsulas en viales de centelleo de vidrio las cuales se pusieron en contacto con dos soluciones, una solución de HCl 0.1 M y una solución de Au(III) a la misma concentración de ácido, este experimento se hizo para los materiales que tenían únicamente 1 y 4 horas de curado, posteriormente se pusieron en agitación a 150 rpm durante tres días a una temperatura controlada de 20 ± 1 °C.

Una vez terminado el experimento, los materiales fueron separados de la solución y se observó su morfología en el microscopio estereoscópico para ver si estos contaban con buenas propiedades mecánicas.

2.3.8 Cinética de extracción de Au(III)

Para este estudio se preparó una solución de Au(III) de aproximadamente 220 ppm en HCl 0.1 M para las microcápsulas de 1 y 4 h de curado, mientras que para las microcápsulas con tres semanas de curado se utilizó una solución de 200 ppm de Au(III). Posteriormente, se pesó 0.2 g de microcápsulas y se pusieron en contacto con un volumen de 100 mL de

solución de Au(III); la muestra se puso en agitación en una incubadora tipo orbital INO650-7 SEV a 150 rpm a una temperatura controlada de 20 ± 1 °C y durante tiempos establecidos se colectaron alícuotas de 0.2 mL y diluyendo la muestra con 1.3 mL de HCl 0.1 M, utilizando micropipetas Ecopipette by CAPP. Finalmente, la concentración de Au(III) inicial y a diferentes tiempos se determinó con un Espectrofotómetro UV-Vis VARIAN Cary 50 Probe, mostrado en la Figura 19, usando una celda de cuarzo, un barrido de 400 a 200 nm y una longitud de onda de 314 nm.



Figura 19. Espectrofotómetro UV-Vis VARIAN Cary 50 Probe.

Para determinar el coeficiente de difusión intraparticular se utilizó el modelo de Zhu y Sengupta (Ecuación 1.8). Esta ecuación fue usada para determinar el coeficiente de difusión intraparticular (D), para el cual se obtuvo el mejor ajuste del modelo a los datos experimentales. Los valores de D se determinaron usando el Macro Solver de Microsoft Excel (Office 365), minimizando el parámetro U (suma de cuadrado de las diferencias entre los valores experimentales y calculados para la fracción q_t/q_{eq}) probando diferentes valores de D. El parámetro U se calculó de la siguiente manera, Ecuación 2.3:

$$U = \sum \left(\left(\frac{q_t}{q_{eq}} \right)_{exp} - \left(\frac{q_t}{q_{eq}} \right)_{calc} \right)^2$$

Ecuación (2.3)

Donde $(q_t/q_{eq})_{exp}$ es el valor obtenido experimentalmente para la relación $q(t)$ y $q_{(eq)}$ (fracción de aproximación al equilibrio) y $(q_t/q_{eq})_{cal}$ es la fracción calculada por medio de la Ecuación 1.8 para un determinado valor de D 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.

2.3.9 Influencia de la concentración de alginato

Se realizó un estudio de como influía la concentración del alginato de sodio de viscosidad media (Sigma) en la cinética de extracción del Au(III). Se prepararon tres emulsiones bajo las condiciones de la Tabla 1 y después de haber obtenido la mejor condición de homogenización de las emulsiones en el punto 2.3.1, la primera emulsión fue extruida, mediante una técnica de goteo con una jeringa y aguja roja con un diámetro interno de 0.25 mm en una solución de alginato de sodio de viscosidad media (Sigma) al 1%, la segunda y tercera emulsión fueron extruidas mediante el mismo procedimiento, pero en una solución de alginato de sodio 0.5 y 0.2 % respectivamente. A continuación, el material fue retirado de la solución de alginato y lavado con agua desionizada para eliminar el exceso de alginato de sodio. Posteriormente las microcápsulas fueron dispersadas en una solución de CaCl_2 0.5 M (curado). Finalmente, fueron retiradas de la solución de curado y se colocaron en una solución de CaCl_2 0.1 M para su almacenaje.

CAPÍTULO III. Resultados y discusión

En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos en el proceso de fabricación de las microcápsulas, (homogenización de la emulsión, estudio de microscopía óptica, tiempo de curado y evaluación de propiedades mecánicas), posteriormente se presenta su aplicación en la recuperación de Au(III) de soluciones ácidas de HCl, detallando los resultados obtenidos en el estudio cinético de extracción.

3.1. Determinación de la viscosidad relativa y homogenización de las emulsiones

Los resultados obtenidos para esta parte se pueden observar en la Figura 20a, donde se muestra que la emulsión que tuvo un mayor tiempo de flujo fue la emulsión A (16 min y 56 seg), la cual fue homogenizada de forma manual, mientras que la emulsión B y C, fueron homogenizadas empleando el Ultraturrax a 3200 y 5000 rpm, donde se obtuvieron tiempos de flujo más bajos aproximadamente 10:46 y 4:54, respectivamente. Con estos resultados, se obtuvo la viscosidad relativa de las emulsiones haciendo uso de la Ecuación 2.2, mostrándose a continuación un ejemplo.

$$\text{Viscosidad relativa de emulsión B} = \frac{V_B}{V_A} = \frac{10:46}{16:56} = \frac{10.77 \text{ min}}{16.93 \text{ min}} = 0.636$$

Sabiendo que es importante durante el proceso de fabricación de la emulsión mantener el extractante relativamente disperso, se propuso observar las tres emulsiones A, B y C, acabando de homogenizar, a tiempos de 90 segundos y 5 minutos, y así evaluar la estabilidad de las mismas. En la Figura 20b se muestran las imágenes obtenidas, donde se observa que en un inicio las tres emulsiones tienen gotas muy pequeñas de extractante, después de 90 segundos, en las emulsiones A y C las gotitas rápidamente van coalesciendo, formando gotas más grandes, mientras que la emulsión B, aún se encuentra estable y sin coalescencia significativa, transcurridos 5 minutos, es evidente la inestabilidad de las emulsiones A y C donde se aprecia un significativo deterioro, lo que no sucede con la emulsión B, la cual permanece estable.

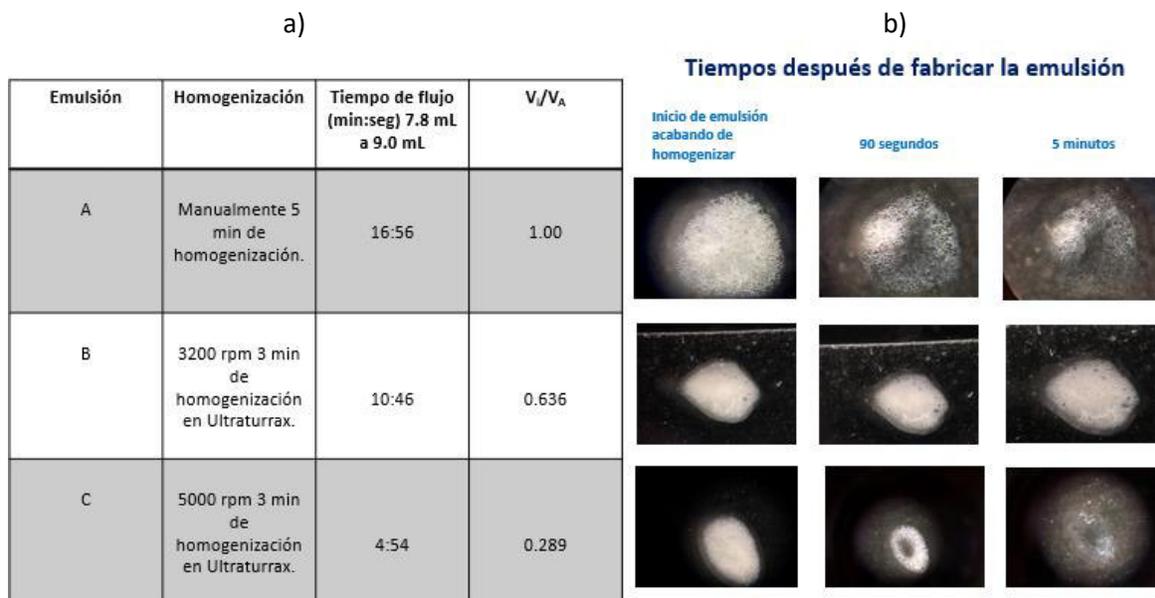


Figura 20. a) Tabla de viscosidades relativas, b) imágenes de emulsiones observadas en el microscopio a diferentes tiempos después de su homogenización.

Por tanto, se concluye que, de acuerdo con los cambios significativos presentados en la viscosidad derivados de la manera de homogenizar las emulsiones, esta podría llegar a afectar las características de las microcápsulas fabricadas, por lo que se propuso el siguiente estudio.

3.2. Fabricación de microcápsulas utilizando diferentes condiciones de homogenización de las emulsiones.

Una vez obtenidas las emulsiones anteriormente mencionada, se procedió a la fabricación de las microcápsulas, evaluando como afectaría el proceso de fabricación de cada emulsión y sabiendo que una de las propiedades físicas que se busca es que tengan una morfología esférica, se les hizo un estudio de microscopía óptica para observar si cumplían con dicha propiedad. Las imágenes obtenidas se observan en la Figura 21. Donde la microcápsula que cumple con esta propiedad física es la que fue fabricada a partir de la emulsión homogenizada a 3200 rpm, mientras que las microcápsulas A y C que fueron fabricadas a partir de la emulsión homogenizada manualmente y a 5000 rpm

respectivamente, se observa que ambas tienen una deformación significativa y no cumplen con la propiedad física que se espera.

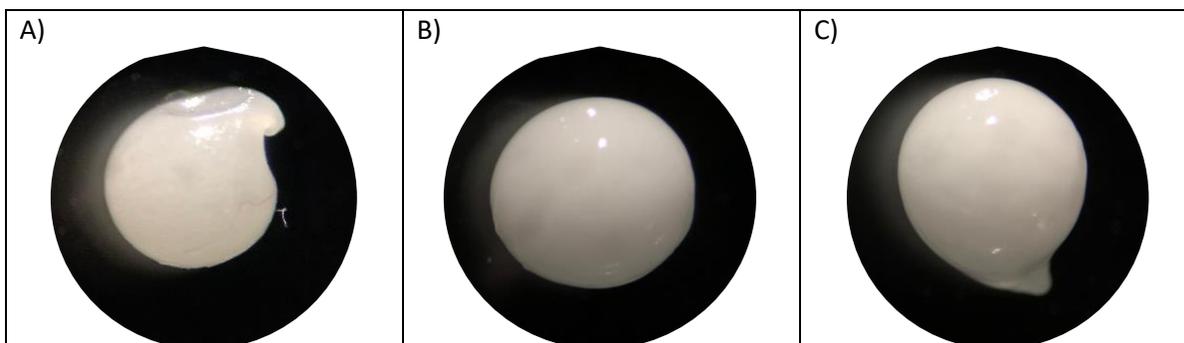


Figura 21. A) Microcápsula con emulsión homogenizada manualmente, B) Microcápsula con emulsión homogenizada a 3200 rpm C) Microcápsula con emulsión homogenizada a 5000 rpm.

Por lo que la preparación de la emulsión es importante ya que modifica la viscosidad y con esto condiciona la forma de las microcápsulas. Por lo anterior, y debido a la mayor estabilidad de la emulsión, los siguientes estudios se realizaron con los materiales obtenidos empleando la emulsión B.

3.3 Fabricación de microcápsulas utilizando diferentes tiempos de curado

3.3.1 Apariencia de los materiales en función del tiempo de curado

Los materiales fabricados bajo el parámetro definido anteriormente se sometieron a diferentes tiempos de curado (1, 2, 3 y 4 h) en una solución de CaCl_2 0.5 M. Posteriormente se observaron en el microscopio (Figura 22).

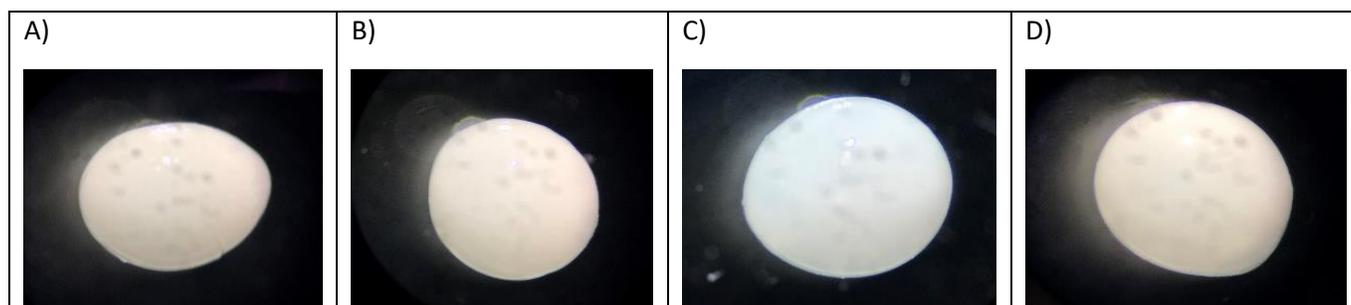


Figura 22. a) microcápsula con 1 h de curado, b) microcápsula con 2 h de curado, c) microcápsula con 3 h de curado y d) microcápsula con 4 h de curado.

El motivo por el cual se escogieron esos tiempos de curado fue porque se quería identificar el tiempo de curado mínimo necesario para obtener materiales estables y resistentes y evaluar la posibilidad de que el mismo día de fabricar las microcápsulas se pudieran utilizar para realizar la cinética de extracción de Au(III), ya que el curado sirve para dar rigidez al recubrimiento del material. Por tal motivo, se evaluó si existía algún efecto del tiempo de curado en la capa de alginato. De acuerdo con la Figura 22 no existe una diferencia morfológica importante, ya que las cuatro microcápsulas a diferente tiempo de curado no se muestran una diferencia significativa en su apariencia.

3.3.2 Apariencia de los materiales en función del tiempo de curado, después de estar en contacto con una solución de Au(III) en HCl 0.1 M

Los materiales fabricados provenientes de la emulsión homogenizada a 3200 rpm y expuestos a 1, 2, 3 y 4 h de curado se pusieron en contacto con una solución de Au(III) de 200 ppm en HCl 0.1 M y posteriormente se realizó un estudio de microscopía óptica para observar su apariencia física (Ver Figura 23).

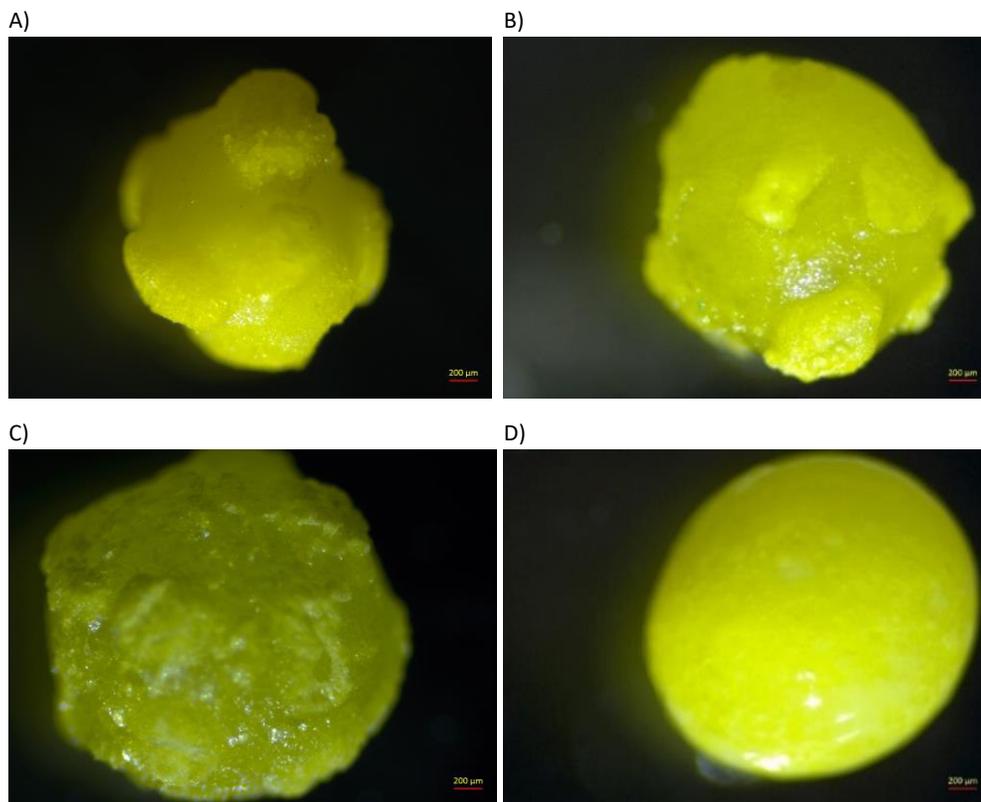


Figura 23. Microcápsulas a diferentes tiempos de curado después de estar en contacto con una solución de Au(III) de 200 ppm A) microcápsula con 1 h de curado, B) microcápsula con 2 h de curado, C) microcápsula con 3 h de curado y d) microcápsula con 4 h de curado.

En base a los resultados, obtenidos en la Figura 23, se puede ver como el curado impacta en la consistencia del gel que se está generando en las orillas de las microcápsulas, ya que se puede observar que con pocas horas de curado la consistencia del alginato es menor, por lo que la deformación de los materiales es muy significativa y por lo tanto tienen propiedades mecánicas pobres.

3.3.3 Evaluación de las propiedades mecánicas.

Se evaluó la resistencia mecánica de los materiales con 1 y 4 h de curado en medio HCl 0.1 M y Au(III) 200 ppm en HCl 0.1 M. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 24 y Figura 25. Las Figura 24a y Figura 25a muestran las microcápsulas cuando se encuentran únicamente en medio ácido, las cuales conservan su forma sin importar el tiempo de curado. Por el contrario, cuando se ponen en contacto con un medio de Au(III) 200 ppm

HCl 0.1 M la deformación es más significativa (Figura 24b y Figura 25b), siendo más evidente para tiempos cortos de curado, dicha deformación es atribuida a que, durante el proceso de formación de los complejos, las gotas del extractante con oro que están dispersas en el núcleo empiezan a coalescer formando gotas más grandes causando la deformación de los materiales.

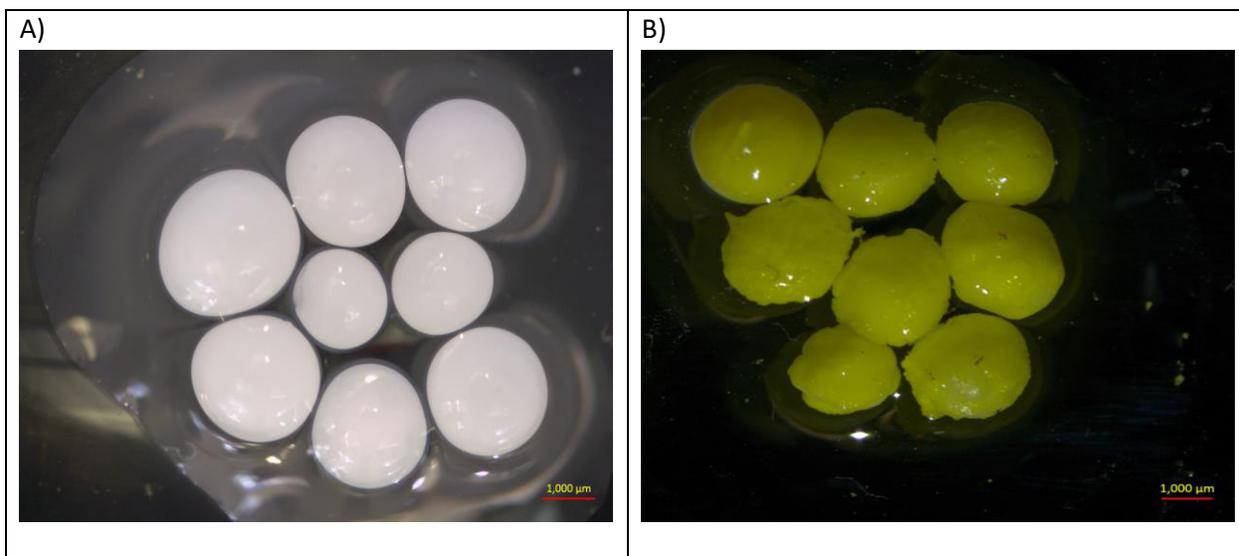


Figura 24. Microcápsulas con 1 h de curado A) MC en medio HCl 0.1 M (2.00 mm) B) MC en medio Au(III) 200 ppm (2.00mm).

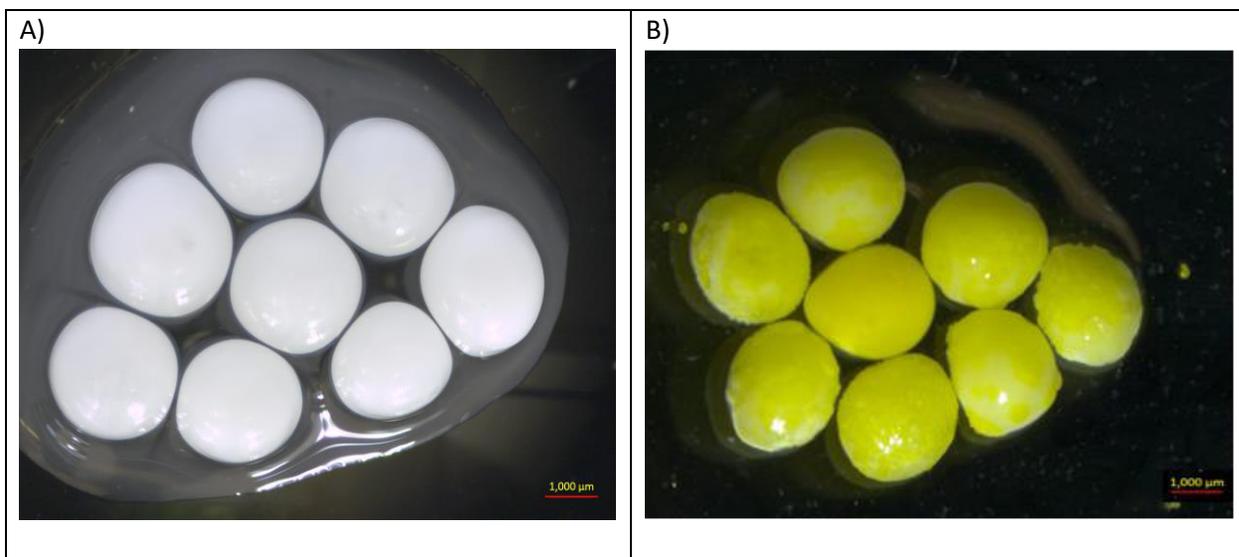


Figura 25. Microcápsulas con 4 h de curado A) MC en medio HCl 0.1 M (2.00 mm) B) MC en medio Au(III) 200 ppm (2.00mm).

3.4 Fabricación de microcápsulas utilizando diferentes concentraciones de alginato.

3.4.1 Apariencia de los materiales

Se obtuvieron tres lotes de microcápsulas utilizando las soluciones de alginato de sodio de diferente concentración: 0.2, 0.5 y 1%. Las microcápsulas fueron preparadas usando la composición descrita en la Tabla 1, homogenizando la emulsión a 3200 rpm con Ultraturraz y un tiempo de curado de 4 h. En la Figura 26 se presentan los resultados de la influencia de la concentración de la solución de alginato sobre la morfología de las microcápsulas. Las mejores microcápsulas se obtuvieron al emplear una concentración de alginato al 0.2% (Figura 26c), lo que conduce a la formación de MC más esféricas y de tamaño homogéneo, con diámetros promedio que oscilan entre 2.70 y 2.74 mm. El incremento de la concentración de alginato conduce a la formación de microcápsulas de tamaño menos homogéneo y menos esféricas, las cuales se caracterizan por una forma ovoide, con una concentración de alginato al 0.5% (Figura 26b). Cuando la concentración del biopolímero aumenta, el aumento de la viscosidad conduce a la formación de partículas muy heterogéneas (tanto en tamaño como en forma), especialmente con una concentración al 1% (Figura 26a).

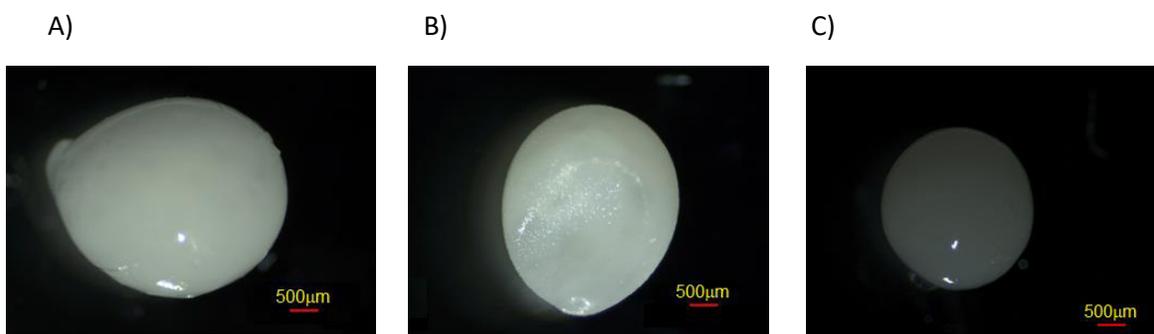


Figura 26. Microcápsulas fabricadas con soluciones de alginato de sodio a concentraciones de: A) 1% (0.5 mm), B) 0.5% (0.5 mm) y C) 0.2% (0.5 mm).

En la literatura, se ha encontrado que una de las propiedades físicas que se busca en las microcápsulas es que tengan una morfología esférica [62], ya que facilita los cálculos de difusión del metal, por lo que, en este sentido, se considera que la concentración de alginato 0.2% es la más adecuada.

3.4.2 Evaluación de las propiedades mecánicas de las microcápsulas con Au(III) y sin Au(III)

Se investigó la estabilidad mecánica de las microcápsulas por contacto de 0.1 g de microcápsulas con 10 mL de solución de HCl 0.1 M (Figura 27), durante tres días, con agitación a 150 rpm.



Figura 27. Microcápsulas en HCl 0.1 M, fabricadas en diferentes concentraciones de alginato de sodio: a) 1% (1.00 mm), b) 0.5 % (1.00 mm) y c) 0.2% (1.00 mm).

Las microcápsulas permanecieron mecánicamente estables durante los tres días de agitación, de manera similar, se observa el mismo comportamiento cuando las microcápsulas son expuestas a una solución de Au (III) (Figura 28). Por lo que, de manera general, los materiales fabricados presentan buenas propiedades mecánicas, independientemente de la concentración de alginato utilizando en su preparación y del medio en que fueron probadas.

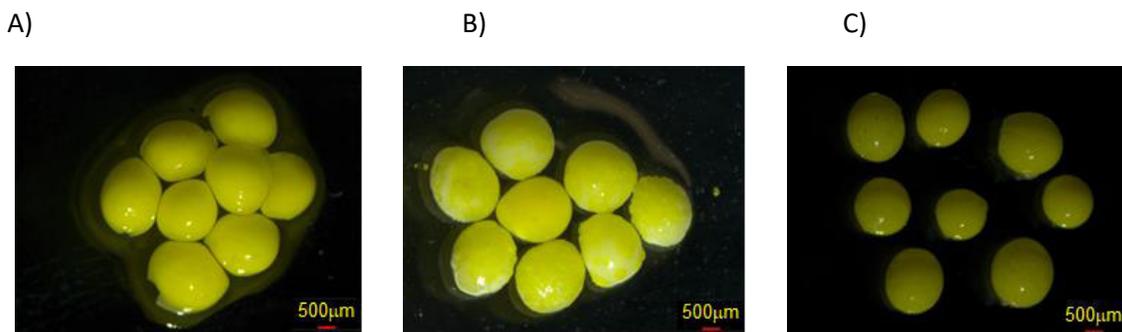


Figura 28. Microcápsulas en [Au(III)]= 220 ppm en HCl 0.1M, fabricadas en diferentes concentraciones de alginato de sodio: A) 1% (1.00 mm), B) 0.5% (1.00 mm) y C) 0.2% (1.00 mm).

3.5 Estudio de extracción de Au(III)

En esta parte del trabajo se presentan y se discuten los resultados obtenidos experimentalmente de la aplicación de las microcápsulas tipo matriz mononucleares en la recuperación de Au(III) de soluciones ácidas de HCl 0.1 M.

Para estos estudios se utilizaron las microcápsulas donde la emulsión se homogenizó a 3200 rpm utilizando el Ultraturrax durante tres minutos y extruida en una solución de alginato de sodio al 0.5%, los materiales que se sometieron a 1 y 4 h de curado, así como también materiales que duraron tres semanas en la etapa de curado, esto con el fin de observar si grandes tiempos de curado influía en la velocidad de difusión del Au(III).

3.5.1 Cinética de extracción de Au(III). Influencia del tiempo de curado

En la Figura 29 se presentan los resultados obtenidos del estudio de la influencia del tiempo de curado en la cinética de extracción del Au(III), el gráfico de C_t/C_o indica como varia la concentración residual conocida como la fracción residual de la concentración de metal en solución a un tiempo determinado. De manera general, son curvas descendentes que tienden a alcanzar una condición estable después de un largo tiempo. Las curvas de 1 y 4 h son idénticas y la de tres semanas está diferenciada porque se realizó a una concentración inicial de Au(III) más baja, donde su concentración residual es menor, pero el tiempo para alcanzar el equilibrio es el mismo que para los materiales con 1 y 4 h de curado.

Cabe mencionar que los símbolos en el gráfico son los valores experimentalmente obtenidos, mientras que las líneas son representativas del modelo de Zhu y Sengupta.

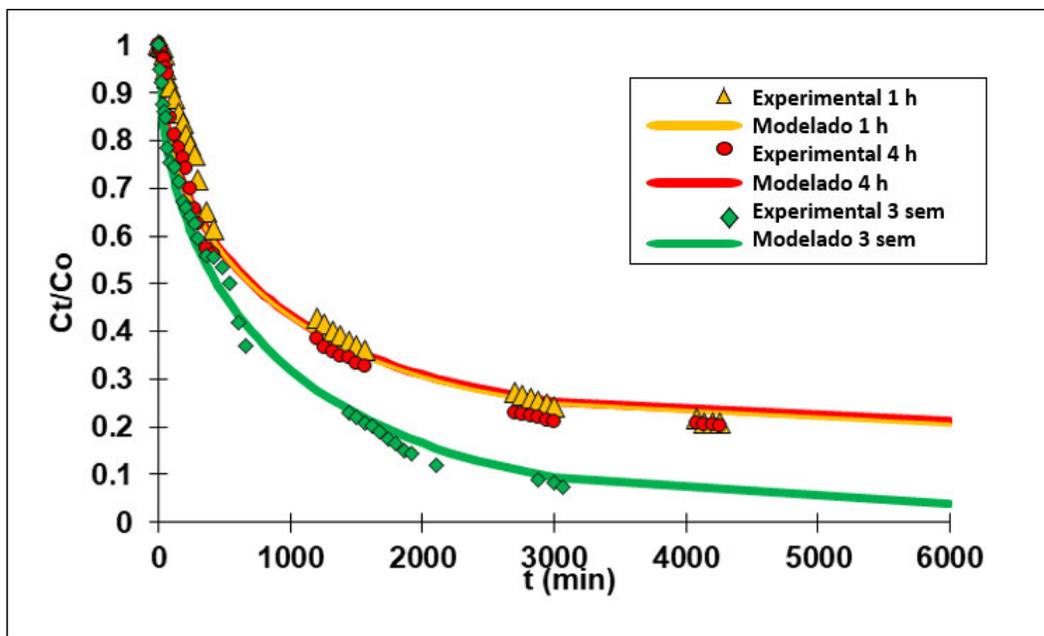


Figura 29 Cinética de extracción de Au(III) mostrando la fracción residual de la concentración de metal en solución en función del tiempo de contacto, utilizando MC fabricadas con diferentes tiempos de curado (1 h, 4 h y 3 semanas). $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ (3 semanas de curado), $C_0 = 220 \text{ mg L}^{-1}$ (1 y 4 hrs de curado), $m/V = 0.02 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

A continuación, se graficó $q(t)/q_{(eq)}$ que es la fracción de aproximación al equilibrio (Figura 30), en el cual también se aplicó el modelo de Zhu y Sengupta. Cabe recordar que este modelo nos permite conocer el coeficiente de difusión intraparticular que es un parámetro que ayuda a definir qué tan difícil o que tan fácil es la transferencia del soluto a través del sólido. Aunque la Figura 29 se ve ligeramente diferente a la Figura 30 por el hecho de tener concentraciones iniciales de Au(III) diferentes, una vez que las curvas son normalizadas aplicándoles el modelo de Shu y Sengupta con respecto a la fracción de aproximación al equilibrio, son coincidentes ambas figuras y los coeficientes de difusión intraparticular obtenidos son prácticamente idénticos como se muestra en la Tabla 2.

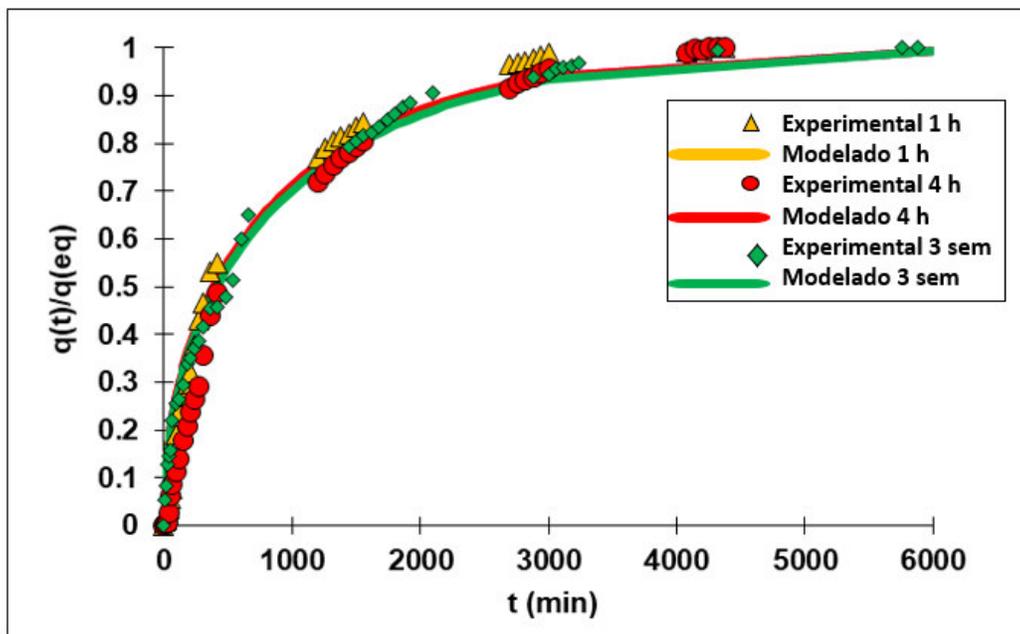


Figura 30. Cinética de extracción de Au(III) mostrando la fracción de aproximación al equilibrio en función del tiempo de contacto, utilizando MC fabricadas con diferentes tiempos de curado (1 h, 4 h y 3 semanas). $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ (3 semanas de curado), $C_0 = 220 \text{ mg L}^{-1}$ (1 y 4 hrs de curado), $m/V = 0.02 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabla 2. Coeficientes de difusión intraparticular de Au(III) en las microcápsulas con 1 y 4 horas de curado y 3 semanas de curado.

Microcápsulas	Coeficiente de difusión intraparticular ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{min}$)
MC 1 hora de curado	1.15
MC 2 horas de curado	1.12
Mc 3 semanas de curado	1.12

Lo que se concluye de esta parte, es que la mayor resistencia a la transferencia del soluto no se da en la capa externa de las microcápsulas, si no en la parte interna. Por lo tanto, el tiempo de curado no afecta la difusión intraparticular, pero si mejora la resistencia mecánica de las microcápsulas.

3.5.2 Cinética de extracción de Au(III). Influencia de la concentración de alginato.

La Figura 31a muestra los perfiles cinéticos para la extracción de Au(III) a partir de soluciones de HCl 0.1 M usando las tres concentraciones de alginato de sodio estudiadas (1, 0.5 y 0.2 %), donde se muestra la fracción residual del metal en solución (C_t/C_0) a los diferentes tiempos de contacto con el material, observando, de manera general, que las curvas son descendentes y tienden a alcanzar el equilibrio después de un largo tiempo. Las tres cinéticas partieron de la misma concentración de metal, la que tiene una menor concentración residual es la curva donde se utilizaron los materiales fabricados en alginato de sodio al 0.2%, la cual también es ligeramente más rápida que las otras dos cinéticas, requiriendo de tiempos un poco inferiores para alcanzar el equilibrio.

Por otro lado, la Figura 31b muestra las gráficas de la fracción de aproximación al equilibrio (q_t/q_{eq}), en donde se observa que la concentración de alginato no tiene un efecto muy importante sobre la velocidad de extracción, ya que se observan tendencias similares para las tres curvas, pero con una velocidad ligeramente mayor para las microcápsulas fabricadas con la menor concentración de alginato (0.2%). Cabe mencionar que los símbolos representan los datos experimentales y las líneas fueron obtenidas empleando el modelo de difusión intraparticular propuesto por Zhu y Sengupta [59] y los coeficientes de difusión intraparticular mostrados en la Tabla 3. En general, se observa un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. Los coeficientes de difusión intraparticular son una medida de la facilidad con que los solutos se desplazan a través de las microcápsulas, dependiendo en parte de la resistencia a la difusión a través de la capa de alginato de calcio que rodea a las microcápsulas.

Tabla 3. Coeficientes de difusión intraparticular de Au(III) en las microcápsulas fabricadas en diferentes concentraciones de alginato de sodio (1, 0.5 y 0.2%).

Microcápsulas	Coefficiente de difusión intraparticular($10^{-10} \text{ m}^2/\text{min}$)
MC en alginato al 1%	1.32
MC en alginato al 0.5%	1.77
Mc en alginato al 0.2%	2.05

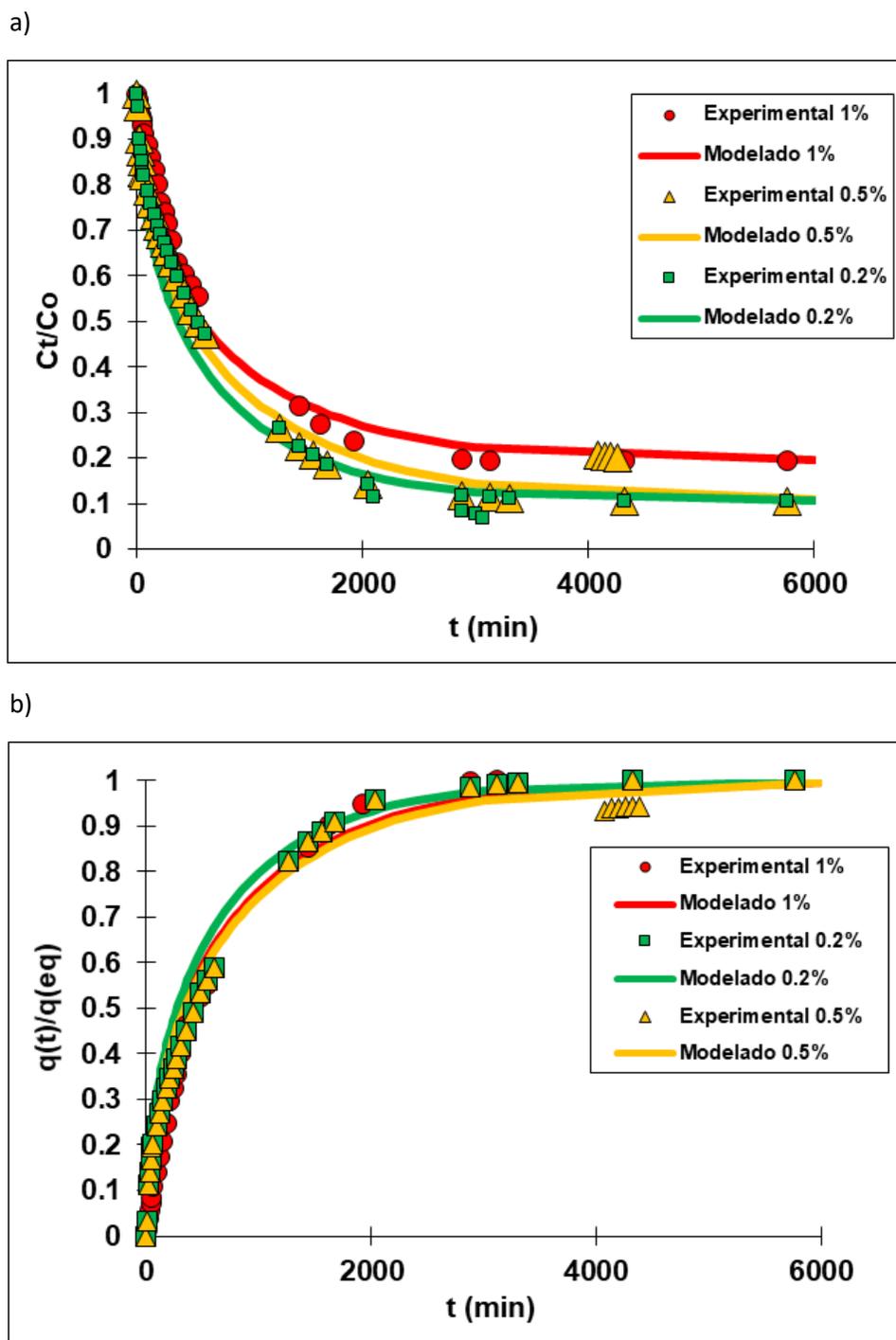


Figura 31. Cinética de sorción de Au(III) con microcápsulas fabricadas en diferentes concentraciones de alginato de sodio (0.2, 0.5, 1.0%). (a) Representación C_t/C_0 en función del tiempo. (b) Representación $q(t)/q_{(eq)}$ en función del tiempo, $C_0 = 220 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 0.02 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acuerdo con la Tabla 3, el coeficiente de difusión intraparticular más bajo que se obtuvo fue el de las microcápsulas fabricadas en alginato al 1%, lo cual nos indica que existe una mayor resistencia de la difusión del metal en el interior de la partícula hacia donde se encuentran las gotas del extractante. Mientras que el coeficiente de difusión más alto se obtuvo con las microcápsulas fabricadas en alginato al 0.2%, lo que quiere decir que la resistencia a la difusión del metal en el interior de la partícula, hacia donde se encuentran las gotas del extractante es menor a la de las otras dos cinéticas, por lo que se puede concluir que la concentración del alginato de sodio influye en la difusión intraparticular.

En general los mejores resultados de extracción de Au(III) de soluciones de HCl 0.1 M fueron obtenidos con las microcápsulas fabricadas en solución de alginato de sodio 0.2% obteniendo capacidades de sorción de Au (III) cercanas a 98 mg Au/g (peso húmedo), con un coeficiente de difusión intraparticular de $2.05 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{min}$. Estos resultados pueden ser comparados con los reportados por Campos et al.[26], aunque cabe mencionar que la síntesis de los materiales, las condiciones de extracción y los modelos cinéticos utilizados no fueron exactamente iguales. Ellos estudiaron la extracción de Au(III) de soluciones de HCl, con el Cyphos IL 101, encapsulado con alginato de calcio, por medio de gelificación externa con CaCl_2 . La capacidad máxima de sorción alcanzó valores de 208 mg Au/g MC (peso seco), con coeficientes de difusión intraparticular de $3.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{min}$. Aparentemente la capacidad máxima de sorción es mayor que la obtenida en este estudio, pero el valor reportado corresponde a cálculos realizados sobre las bases de peso seco de las MC y en condiciones de saturación. En contraste, el valor reportado para el coeficiente de difusión intraparticular (modelo de Crank) es menor que el obtenido en este estudio (modelo de Zhu y Sengupta), pero fueron obtenidos con modelos cinéticos diferentes. En principio, los resultados obtenidos en este estudio parecen mejores, pero deben ser verificados comparando resultados generados bajo las mismas condiciones.

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en este estudio, las conclusiones de este trabajo son:

- Se logró la encapsulación del líquido iónico Cyphos IL-101 mediante gelificación inversa.
- La forma y la estabilidad de las microcápsulas depende de varios parámetros, como lo es la etapa de homogenización de la emulsión, siendo la más estable la fabricada a 3200 rpm.
- En lo referente al tiempo de curado, se determinó que en 4 horas se obtuvieron partículas más esféricas, de tamaño homogéneo, con buenas propiedades mecánicas.
- La difusión intraparticular fue identificada como la etapa limitante de la velocidad de extracción del Au(III) y el modelo de Zhu y Sengupta se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales.
- En lo que respecta a los coeficientes de difusión intraparticular obtenidos con el modelo de Zhu y Sengupta, estos no se ven afectados por el tiempo de curado.
- La forma y la estabilidad de las microcápsulas depende de varios parámetros, como lo es la concentración de la solución de coagulación (alginato), donde a una concentración de 0.2% se obtuvieron partículas muy esféricas, de tamaño homogéneo, con buenas propiedades mecánicas.
- Los coeficientes de difusión intraparticular son mayores para las microcápsulas fabricadas con alginato de sodio (0.2%) y disminuyen un poco al aumentar la concentración de alginato. Lo anterior se refleja en una velocidad de extracción de Au(III) ligeramente mayor para las microcápsulas obtenidas con alginato al 0.2%.
- La mejor capacidad de sorción de Au(III) que se obtuvo fue con los materiales fabricados en una solución de alginato de sodio 0.2%, obteniendo una capacidad de sorción de 98 mg Au/g la cual nos indica que no estamos muy lejos de la saturación de nuestros materiales, debido que quedan en equilibrio una

concentración apreciable del metal en la solución. Por lo tanto, en este trabajo se observó que uno de los factores que influyen y tienen un efecto significativo en la capacidad de sorción de Au(III) es la concentración de alginato de sodio.

Referencias

1. R. Navarro, M. A. Lira, I. Saucedo, A. Alatorre, E. Guibal (2017). Amberlite XAD-1180 impregnation with Cyphos IL101 for the selective recovery of precious metals from HCl solutions. *Gold Bulletin*, 50, 7-23.
2. M. A. Lira, R. Navarro, I. Saucedo, M. Martinez, E. Guibal (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.
3. R. Navarro, I. Saucedo, M. A. Lira, E. Guibal (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.
4. A. Permyakov, Kretsinger H. (2013). Gold, Physical and Chemical Properties. Encyclopedia of Metalloproteins. *Springer, NY*.
5. J. C. Yannopoulos (1991). Physical and Chemical Properties of Gold. In: The Extractive Metallurgy of Gold. *Springer, Boston, MA*, 2, 11-23.
6. W. S. Rapson (1992). Mining, Extractation and Refining of Gold. *Interdisciplinary Science Reviews*, 17, 203-212.
7. N. V. Nguyen, J.C Lee, S. K. Kim, M. K. Jha, K. S. Chung, J. Jeong. (2010). Adsorption of gold(III) from waste rinse water of semiconductor manufacturing industries using Amberlite XAD-7HP resin. *Gold Bulletin*, 43, 200–208.
8. S. Facon, G. Cote, D. Bauer. (1991). Solvent Extraction of antimony (III), bismuth (III), lead (II) and tin (IV) with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinodithioic acid (Cyanex 301®). *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 9, 717-734.
9. A. Arias, I. Saucedo, R. Navarro, V. Gallardo, M. Martinez, E. Guibal. (2011). Cadmium(II) recovery from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with a tetraalkyl phosphonium ionic liquid. *Reactive and Functional Polymers*, 71, 1059-1070.

10. N. Kabay, J. L. Cortina, A. Trochimczuk, M. Streat. (2010). Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications. *Reactive and Functional Polymers*, 70, 484-496.
11. J. Ruey, T. Yaw. (1991). Extraction of zinc sulfate solutions with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid in the presence of tri-n-octylphosphine oxide. *Eng. Chem. Res*, 30, 2444-2449.
12. M. Aguilar, J. L. Cortina. (2008). Solvent extraction and liquid membranes. Fundamentals and applications in new materials. *Editorial CRC Press, Taylor & Francis group*, 14, 302-333.
13. D. Rean. (1999). Extraction methods for environmental analysis. *John Wiley & Sons. Chichester*, 23-24.
14. G. V. Myasoedova, N. P. Molochnikova, O. B. Mokhodoeva, B. F. Myasoedov (2008). Application of ionic liquids for solid-phase extraction of trace elements. *Analytical Sciences*, 10, 1351-1353.
15. M. A Lira. (2010). Recuperación de oro utilizando líquidos iónicos soportados sobre materiales poliméricos. Tesis de Maestría, Posgrado en Química, Universidad de Guanajuato, México.
16. M. Valcárcel C., A. Gómez. (1988). Técnicas Analíticas de Separación. *Editorial Reverté. Barcelona, España*,. Cap 7. 173, 175, 185-187, 201.
17. N. J. K. Simpson. (2000) Solid-phase extraction. Principles, techniques, and applications. *Editorial Marcel Dekker Inc, New York*, 99-495.
18. L. R. Hinojosa. (1999), Extracción de Cadmio contenido en ácido fosfórico utilizando resinas impregnadas con extractantes organofosforados. Tesis de Licenciatura. Universidad de Guanajuato. Guanajuato.
19. J. L. Cortina, N. Mireles, A. M. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo, M. Pasavento (1993). Solvent-Impregnated resins containing di-(2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid. I. Comparative Study of di-(2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid into amberlite XAD-2 and dissolved in toluene. *Reactive Polymers* 21, 89-101.

20. P. González, I. Saucedo, R. Navarro, M. Avila, E. Guibal (2001). Selective separation of Fe(III), Cd(II), and Ni(II) from dilute solutions using solvent-impregnated resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 25, 6004-6013.
21. S. Kumar (2006). Functional Coating by polymer microencapsulation. *Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim*, 1-28.
22. J.Y. Leong, W.H. Lam, K.W. Ho, W.P. Voo, M. F.X. Lee, H.P. Lim, S.L. Lim, B.T. Tey, D. Poncelet, E.S. Chan (2016). Advances in fabricating spherical alginate hydrogels with controlled particle designs by ionotropic gelation as encapsulation systems. *Particuology*, 24, 44–60.
23. B. P. Lupo, C. A. González, A. G. Maestro (2012). Microencapsulación con alginato en alimentos. Técnicas y aplicaciones. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 20, 130-151.
24. L. Fuks, D. Filipiuk, M. Majdan (2006). Transition metal complexes with alginate biosorbent. *Journal of Molecular Structure*, 45, 104-109.
25. J. P. Ibáñez, Y. Umetsu (2002). Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake. *Hydrometallurgy*, 64, 89-99.
26. K. Campos, T. Vicent, P. Bunio, A. Trochimczuk, E. Guibal (2008). Gold Recovery from HCl Solutions using Cyphos IL-101 (a Quaternary Phosphonium Ionic Liquid) Immobilized in Biopolymer Capsules. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26, 570-601.
27. E. Guibal, K. Campos, P. Bunio, T. Vicent, A. Trochimczuk, (2008). CYPHOS IL 101 (Tetradecyl(Trihexyl)Phosphonium Chloride) Immobilized in Biopolymer Capsules for Hg(II) Recovery from HCl Solutions. *Separation Science and Technology*, 43, 2406-2433.
28. T. Vincent, A. Parodi, E. Guibal. (2008). Immobilization of Cyphos IL-101 in biopolymer capsules for the synthesis of Pd sorbents. *Reactive and Functional Polymers*, 68, 1159-1169.
29. T. Vicent, A. Parodi, E. Guibal. (2008). Pt recovery using Cyphos IL-101 immobilized in biopolymer capsules. *Separation and Purification Technology*, 62, 470-479.

30. E. García, I. Saucedo, R. Navarro, M. Dzul, M. P. González, E. Elorza, E. Guibal. (2017). Encapsulation of Cyanex 302 with Alginate for palladium recovery. *Macromolecular Symposia*, 374, 1600135, 1-6.
31. J. Alba, R. Navarro, I. Saucedo, T. Vincent, E. Guibal. (2017). Cadmium recovery from HCl solutions using Cyanex 301 and Cyanex 302 immobilized in alginate capsules (matrix type vs mononuclear-type mode of encapsulation). *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 35, 345-362.
32. J. Alba, R. Navarro, I. Saucedo, T. Vincent, E. Guibal. (2017). Extractant immobilization in alginate capsules (matrix-and mononuclear-type): Application to Pb(II) sorption from HCl solutions. *Materials*, 10, 634, 1-17.
33. V. Nedović, R. Willaert (2004). Fundamentals of Cell Immobilisation Biotechnology. *Kluwer Academic Publisher*. Netherlands, 33-38.
34. M. Teijón, A. Garrido. P (2006). Fundamentos de bioquímica estructural. 2ª Edición. Editorial TÉBAR, S. L. Madrid, España, 118-123.
35. A. Gennaro. (2003). La Ciencia y la Práctica en la Farmacia. Ventecba Edición. *Editorial Panamericana*, Argentina, 1198.
36. A. Steinbüchel, S. K. Rhee (2005). Polysaccharides and polyamides in the food industry. *Properties, production and patents*. WILEY-VCH, Weinheim, Alemania, 209-232.
37. S. Srinivasadesikan, M. Tseng (2009). On The Chemical Stabilities of Ionic Liquids. *Molecules*, 14, 3780-3813.
38. S. Zhang (2006). Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evolution. *J. Phys. Chem*, 35, 1475-1517.
39. L. Nowak, M. Marszałkowska. (2010). Removal of Zinc (II) from Chloride Acidic Solutions with Aqueous Solutions. *Pol. J. Chem. Techno*, 12, 24-28.
40. M. Wisniewski, R. Rosocka. (2002). Ionic Liquids in Separations of Metal Ions from Aqueous Solutions. *Institute of Chemical Engineering and Technology*, 13, 375-398.
41. D. MacFarlane, K. Fraser. (2009). Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview. *Aust. J. Chem*, 38, 309-321.

42. M. Regel-Rosocka. (2009). Extractive removal of zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants. *Separation and Purification Technology*, 66, 19-24.
43. A. Cieszyńska, M. Regel-Rosocka, M. Wiśniewski. (2007). Extraction of Palladium(II) Ions from Chloride Solutions with Phosphonium Ionic Liquid Cyphos®IL101. *Polish Journal of Chemical Technology*, 9, 99-101.
44. W. J. Weber (1979). Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos, Editorial REVERTÉ, Primera edición, Barcelona, España, 211-269.
45. C. K. Gupta, T. K. Mukherjee. (1990). Hidrometallurgy in Extraction Processes, Editorial CRC Press, Vol II, Estados Unidos, 74-87.
46. C. Tien. (1994). Adsorption calculations and modeling, Editorial Butterworth-Heinemann, Series in chemical engineering. Washington, 15-68.
47. K. Chalapathi, L. Ramesh, G. Maddaiah. (2010). 2-Mercaptobenzimidazole Immobilized with Amberlite Xad-2 Using as Solid. *Advances in Applied Science Research*, 10, 27-35.
48. K. Fujiwara, A. Ramesh, T. Maki, H. Hasegawa, K. Ueda. (2007). Adsorption of platinum(IV), palladium(II) and gold(III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 39-50.
49. V. Gallardo, R. Navarro, I. Saucedo, E. Guibal. (2010). Zinc(II) extraction from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with Cyphos 101 (tetradecyl(trihexyl)phosphonium chloride). *Separation Science and Technology*, 43, 2434-2459.
50. M. A. Lira, R. Navarro, I. Saucedo, M. Martinez, E. Guibal. (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.

51. R. Navarro, M. A. Lira, I. Saucedo, A. Alatorre, M. Avila, E. Guibal (2017). Amberlite XAD Resins Impregnated with Ionic Liquids for Au(III) Recovery. *Macromolecular Symposia*, 374, 1-8.
52. A. Arias, I. Saucedo, R. Navarro, V. Gallardo, M. Martinez, E. Guibal. (2011). Cadmium(II) recovery from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with tetraalkyl phosphonium ionic liquid. *Reactive and Functional Polymers*, 71, 1059-1070.
53. R. Navarro, E. Garcia, I. Saucedo E. Guibal (2012). Pt(IV) recovery from HCl solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with a tetraalkyl phosphonium ionic liquid. *Separation Science and Technology*, 47, 2199-2210.
54. R. Navarro, J. Alba, I. Saucedo, E. Guibal. (2014). Hg(II) removal from HCl solutions using a tetraalkylphosphonium ionic liquid impregnated onto Amberlite XAD-7. *Journal of Applied Polymers Science*, 131.
55. R. Navarro, P. Ruiz, I. Saucedo, E. Guibal. (2014). Bismuth(III) recovery from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with a tetraalkylphosphonium ionic liquid. *Separation and Purification Technology*, 135, 268-277.
56. R. Navarro, I. Saucedo, C. González, E. Guibal. (2012). Amberlite XAD-7 impregnated with Cyphos IL-101 (tetraalkylphosphonium ionic liquid) for Pd(II) recovery from HCl solutions. *Chemical Engineering Journal*, 185, 226-235.
57. J. Crank. The mathematics of diffusion (1975). Segunda Edición. Oxford University Press: Oxford, U.K.
58. Zhu, A. Sengupta. (1992). Sorption enhancement of some hydrophilic organic solutes through polymeric ligand Exchange. *Environmental Science and Technology*, 26, 1990-1998.

