

## Recuperación de Au(III) con líquidos iónicos encapsulados con quitosano Au(III) recovery with ionic liquids encapsulated with chitosan

R. Navarro-Mendoza \*, K. G. Rodríguez-Becerra , L. Hernández-Perales 

*División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, 36040, Guanajuato, Guanajuato, México.*

### Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de recuperación de Au(III) a partir de soluciones de HCl, utilizando como extractante un líquido iónico (LI), el Cyphos IL 101 (cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio) encapsulado con quitosano reticulado con tripolifosfato de sodio (TPF). Se evaluaron diferentes parámetros de fabricación, como la concentración de LI (5–30%) y el tiempo de reticulación (20 min y 24 h). Posteriormente, se evaluó la eficiencia y la velocidad de extracción del Au(III). La reticulación evita la disolución del quitosano en medio ácido, sin embargo, solo fueron estables los materiales con bajas concentraciones de LI (5–10%), en medio HCl 1.0 M. El Au(III) fue eficientemente extraído, como tetracloruro aniónico, mediante un mecanismo de intercambio iónico. La eficiencia de extracción se incrementó con el contenido de LI en las microcápsulas (hasta 72 mg g<sup>-1</sup>), aunque disminuye un poco la velocidad de extracción. El tiempo de reticulación no afectó significativamente la capacidad, ni la velocidad de extracción del Au(III).

*Palabras Clave:* Au(III), líquidos iónicos, microcápsulas, quitosano, reticulación.

### Abstract

In this work the results of the Au(III) recovery study from HCl solutions are presented. The ionic liquid (IL) Cyphos IL 101 (trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride) encapsulated with chitosan crosslinked with sodium tripolyphosphate (TPF) was used as extractant. Different manufacturing parameters were evaluated, such as IL concentration (5–30%) and crosslinking time (20 min and 24h). Subsequently, the efficiency and speed of Au(III) extraction were evaluated. Crosslinking avoids chitosan dissolution in acidic media, however, only materials with low IL concentration (5–10%) in 1.0 M HCl media were stable. Au(III) was efficiently extracted as anionic tetrachloride through an ion exchange mechanism. Extraction efficiency was increased with IL concentration in the microcapsules (until 72 mg g<sup>-1</sup>), without significant affectations on the extraction speed. The capacity and speed of Au(III) extraction were not significantly affected by the crosslinking time.

*Keywords:* Au(III), ionic liquids, microcapsules, chitosan, crosslinking.

### 1. Introducción

Las diversas aplicaciones que tienen los metales preciosos debido a sus características fisicoquímicas, tales como la buena estabilidad química y alta conductividad eléctrica, son las principales razones del uso del oro en la industria eléctrica y electrónica, además de las aplicaciones tradicionales en joyería e industria de monedas/medallas. También es usado en la industria química y automotriz (como catalizadores soportados) (Ding *et al.*, 2019). Los recursos de este metal son limitados tanto en términos de cantidades extraídas de fuentes primarias (actividades mineras) como en su distribución geográfica, originando que, para satisfacer la fuerte demanda, se analice la posibilidad de recuperarlo de fuentes secundarias,

incluidos los materiales de desecho como, por ejemplo: catalizadores gastados, desechos de equipos electrónicos y eléctricos de las llamadas minas urbanas. Los desechos electrónicos contienen cantidades significativas de metales pesados tóxicos como plomo, cadmio, metales base como el cobre, el hierro y metales preciosos como el oro y plata (Natarajan y Ting, 2015). En comparación con el contenido de oro encontrado en minerales de oro (normalmente entre 0.5 y 13.5 g de oro por tonelada) (Korte *et al.*, 2000), el contenido de oro en materiales de desecho electrónico, (típicamente en el rango de 10 a 10000 g de oro por tonelada) (Cui y Zhang, 2008), es significativamente mayor, siendo atractivo y más barato la recuperación de este metal.

\*Autor para la correspondencia: navarm@ugto.mx

Correo electrónico: navarm@ugto.mx (Ricardo Navarro-Mendoza), kg.rodriguezbecerra@ugto.mx (Karla Gabriela Rodríguez-Becerra), lhperales@ugto.mx (Liliana Hernández-Perales)

La recuperación de metales preciosos de los residuos electrónicos se enfrenta a desafíos para encontrar una técnica apropiada para su recuperación. Los métodos existentes para la recuperación de oro a partir de desechos electrónicos incluyen hidrometalurgia y pirometalurgia (Sheel y Pant, 2018). La pirometalurgia implica grandes consumos de energía y altos costos. En la hidrometalurgia se realiza primero un tratamiento de lixiviación ácida (generalmente con HCl y HNO<sub>3</sub>) y luego se aplican técnicas de separación, como precipitación, electro-reducción, adsorción, intercambio iónico, extracción con solventes o membranas líquidas soportadas (Navarro *et al.*, 2017a).

Algunos de estos métodos son costosos, generan contaminación por evaporación de solventes y grandes cantidades de residuos, producto de la adición de agentes químicos para la precipitación y reducción en los procesos (Das, 2010). Entre estas técnicas, la adsorción y el intercambio iónico han mostrado ser más populares porque son económicamente favorables, fáciles de implementar, simples de mantener y exhiben una gran capacidad de extracción. Sin embargo, el principal obstáculo asociado con los adsorbentes y las resinas de intercambio iónico es su baja selectividad por el oro, la cual dificulta y encarece su recuperación. Por lo tanto, el desarrollo de un método más eficiente para la extracción selectiva y la separación de oro de otros componentes de fuentes primarias y secundarias se ha vuelto de gran importancia (Ahamed *et al.*, 2013).

La microencapsulación de extractantes se considera una tecnología prometedora para la recuperación de metales preciosos, debido a que presenta la posibilidad de extraer, separar y recuperar los iones metálicos selectivamente dependiendo del extractante que se utilice. Además, combina las ventajas que presenta la extracción por intercambio iónico y la extracción con solventes, ya que al utilizar algún extractante apropiado le proporciona al material un alto grado de especificidad de extracción y gracias al uso de un recubrimiento (biopolímero) rodeando o inmovilizando al extractante, le da estructura a las partículas, permitiendo el proceso de difusión del ion metálico, desde el seno de la solución hasta el extractante en el interior de la microcápsula (MC).

Por otra parte, los líquidos iónicos (LI) han demostrado su utilidad en la extracción de iones metálicos. El Cyphos IL 101 (cloruro de tetradecil(trihexil)fosfonio) ha sido utilizado para la extracción de Au(III) de soluciones de ácido clorhídrico, en forma del clorocomplejo aniónico (tetracloruro áurico: AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>), mediante un mecanismo de intercambio iónico, en el que el ion cloruro Cl<sup>-</sup> es intercambiado por el ion AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, de acuerdo con la siguiente reacción:



donde  $L^+Cl^-$  representa el Cyphos IL 101;  $L^+$ , el ion tetraalquilfosfonio; y  $L^+AuCl_4^-$  es la especie de oro extraída. (Navarro *et al.*, 2010, 2017a, 2017b).

Este LI ha sido utilizado para la extracción de metales preciosos de soluciones de HCl, por medio de extracción con solventes, (Campos *et al.*, 2008; Cieszyńska *et al.*, 2007; Nguye *et al.*, 2017), con resinas impregnadas (Navarro *et al.*, 2010; 2017a, 2017b) y mediante encapsulamiento con biopolímeros

como alginato de calcio (Campos *et al.*, 2008; Vincent *et al.*, 2018).

En este estudio se utilizó este LI encapsulado con hidrogeles de quitosano. Sin embargo, este biopolímero se solubiliza en soluciones ácidas (excepto en ácido sulfúrico), por lo que es necesario reticularlo para evitar la descomposición de las microcápsulas por solubilización del quitosano. La reticulación consiste en introducir compuestos que formen puentes entre cadenas laterales del gel de quitosano, estabilizándolo mediante enlaces covalentes (por ejemplo: glutaraldehído o epíclorhidrina) o por interacciones iónicas con aniones de sales polivalentes, por ejemplo con tripolifosfato (Cai y Lapitsky, 2014; Lin *et al.* 2019; López-León *et al.*, 2005; Shu y Zhu, 2002).

Lo anterior justifica el estudio de recuperación de Au(III) a partir de soluciones de HCl, utilizando como extractante el líquido iónico Cyphos IL 101 encapsulado. El objetivo de este trabajo es preparar microcápsulas de Cyphos IL 101 encapsulado con gel de quitosano reticulado con tripolifosfato de sodio (TPF), utilizando diferentes concentraciones de LI (LI: 5 – 30%) y tiempos de reticulación (TR: 20 min y 24 h), a fin de evaluar la influencia de estos parámetros sobre la estabilidad de los materiales y su desempeño en la extracción de Au(III) de medio HCl. Se estudió la estabilidad de las microcápsulas en soluciones de HCl (0.01, 0.1 y 1.0 M), con y sin Au(III) y finalmente, se evaluó la capacidad y la velocidad de extracción del Au(III) de soluciones de HCl 1.0 M, con los materiales preparados.

## 2. Metodología experimental

### 2.1. Materiales y reactivos

El quitosano fue suministrado por Aber-Technologie (Brest, Francia), previa caracterización mostró que el grado de desacetilación fue aproximadamente del 87% y el peso molecular fue de 125 000 g mol<sup>-1</sup>. Como extractante se usó el líquido iónico, cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio (Cyphos IL 101), con un grado de pureza ≥95%, (Sigma-Aldrich, Francia). El tripolifosfato de sodio (Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) fue grado técnico (85%) (Sigma-Aldrich, Estados Unidos). Otros reactivos (grado analítico) fueron: ácido clorhídrico, HCl 37% (Karal, México); ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH (Karal, México); hidróxido de sodio, NaOH (Karal, México); ácido tetracloroáurico trihidratado, HAuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O, ≥49.0% base Au (Sigma-Aldrich, Estados Unidos). Para la preparación de las soluciones se empleó agua desionizada.

### 2.2. Equipos utilizados

Los equipos empleados fueron: balanza analítica marca RADWAG, homogeneizador Ultraturrax T-25 marca IKA, incubadora orbital INO650V-7 marca SEV, tipo ping pong, espectrofotómetro UV-Visible marca VARIAN modelo Cary 50 Probe, estereomicroscopio STEMI 508, marca Zeiss y un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), marca Zeiss, modelo Sigma HD VP, utilizando el detector de electrones secundarios, bajo condiciones de presión variable (VPSE), una apertura de 30 μm y una diferencia de potencial de 10 kV.

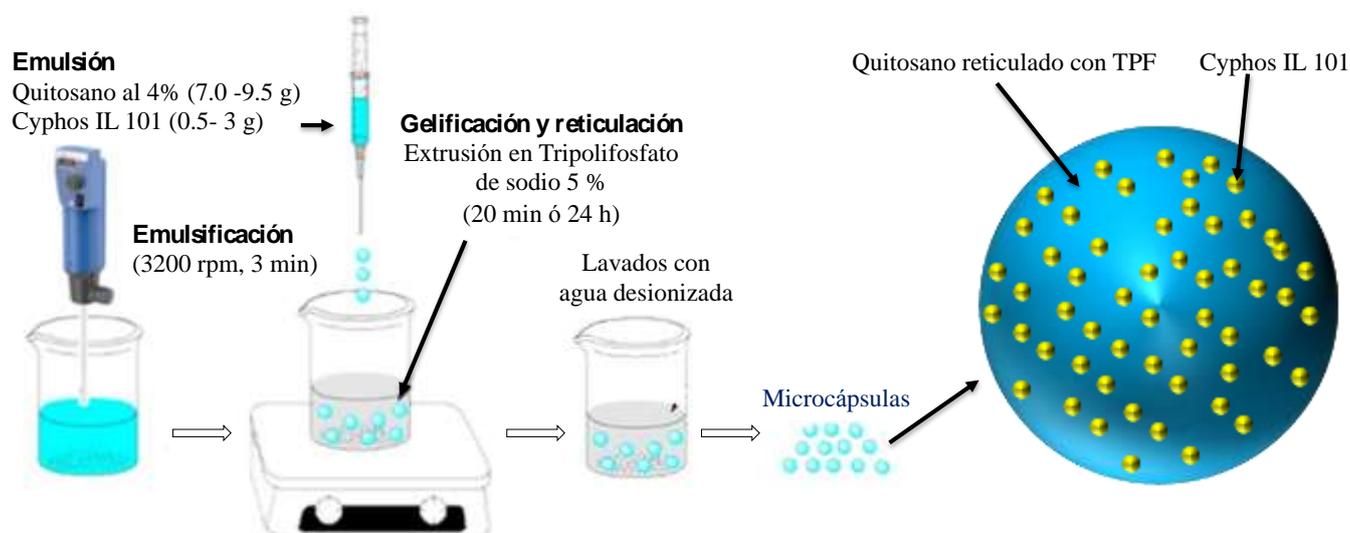


Figura 1: Preparación de los materiales reticulados con tripolifosfato de sodio.

### 2.3. Preparación de las microcápsulas de Cyphos IL 101/Qitosano/Tripolifosfato

El proceso de preparación de las MC de Cyphos IL 101/Qitosano/Tripolifosfato se muestra en la Figura 1, junto con el esquema representativo de las MC. La fabricación de las MC se realizó en tres pasos: 1) se preparó una emulsión con diferentes proporciones de Cyphos IL 101 (5, 10, 15, 20 y 30%) y una solución de quitosano (4.0 g de quitosano disueltos en 100 mL de solución de ácido acético al 5% (v/v)); por ejemplo, para preparar 10 g de emulsión se utilizaron 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 g de Cyphos IL 101 con 9.5, 9.0, 8.5, 8.0 y 7.0 g de solución de quitosano, respectivamente. La emulsión se preparó empleando un homogeneizador Ultraturrax, a una velocidad de 3200 rpm, durante 3 min; 2) para formar las microcápsulas, la emulsión fue extruida, gota a gota en una solución de tripolifosfato de sodio (5%) con agitación durante 20 min o 24 h; en este paso, el quitosano en la emulsión gelificó y se reticuló, generando microcápsulas de buena apariencia y consistencia; y 3) las microcápsulas fabricadas se lavaron tres veces con agua desionizada y se almacenaron en agua a 4 °C (Lin *et al.*, 2019).

### 2.4. Resistencia mecánica y extracción de Au(III)

Para las pruebas de resistencia mecánica se prepararon soluciones de HCl a diferentes concentraciones (0.01, 0.1 y 1.0 M), en ausencia y presencia de Au(III) (200 mg L<sup>-1</sup>). En viales de vidrio de centelleo de 20 mL, se adicionaron 8 mL de las soluciones descritas y 8 microcápsulas de cada material fabricado, y se agitaron durante 48 h.

Para la extracción de Au(III), se obtuvieron las isotermas de sorción y fueron realizados estudios cinéticos de extracción, utilizando una metodología similar a la reportada en estudios previos (Morales, 2020). Las isotermas de sorción se realizaron con 0.0200 g de las MC en 10.0 mL de solución de Au(III). Las concentraciones iniciales de Au(III) se variaron de 10 a 120 mg L<sup>-1</sup>, lo que dio como resultado diferentes

concentraciones de Au(III) residual después de lograr el equilibrio de sorción. Para los experimentos cinéticos, se prepararon 250 mL de una solución de Au(III) de 50 mg L<sup>-1</sup> en HCl 1.0 M, variando la masa de las microcápsulas (0.100 ó 0.200 g), durante 96 h, tomando alícuotas en tiempos predeterminados, para su análisis.

Las condiciones experimentales de los estudios anteriormente mencionados se efectuaron en agitación tipo ping pong, a 150 rpm, a temperatura controlada (20±1 °C).

La concentración inicial de Au(III) y la remanente en la solución, después de cierto tiempo, se determinaron por espectrofotometría UV-VIS. La concentración de metal retenido en las microcápsulas a un tiempo  $t$  ( $q_t$ , mg g<sup>-1</sup>) o en el equilibrio ( $q_{eq}$ , mg g<sup>-1</sup>) se determinó por diferencia de las concentraciones iniciales del metal en solución ( $C_0$ , mg L<sup>-1</sup>) y a un tiempo determinado ( $C_t$ , mg L<sup>-1</sup>) o en el equilibrio ( $C_{eq}$ , mg L<sup>-1</sup>), mediante (2):

$$q_{eq} = (C_0 - C_{eq}) \frac{V}{m} \quad (2)$$

donde,  $V$  es el volumen de la solución (L) y  $m$ : masa de microcápsulas (g).

Para el modelado de las isotermas de sorción se utilizó el modelo de Langmuir (Okeola y Odeunmi, 2010), empleando (3).

$$q_{eq} = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (3)$$

donde:  $q_{eq}$  (mg g<sup>-1</sup>) representa la concentración de metal adsorbido en el equilibrio;  $C_{eq}$  (mg L<sup>-1</sup>), la concentración de metal en solución en el equilibrio;  $q_m$  (mg g<sup>-1</sup>), la capacidad máxima de extracción para una monocapa de metal adsorbido; y  $b$  es una constante del modelo relacionada con la entalpía de sorción (L mg<sup>-1</sup>).

Los resultados de la cinética de sorción se modelaron utilizando el modelo de difusión intraparticular propuesto por Zhu y Sengupta (1992), empleando (4).

$$\frac{q_t}{q_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2t/r^2) \quad (4)$$

donde  $D$  ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ) es el coeficiente de difusión intraparticular;  $n$ , el número de término en la serie; y  $t$  (min), el tiempo de contacto entre la solución y el adsorbente.

Los parámetros de la Ecuación de Langmuir ( $b$  y  $q_m$ ) y el coeficiente de difusión intarpaticular ( $D$ ) se determinaron por regresión no lineal, utilizando el macro Solver del programa Microsoft Excel.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Preparación y caracterización de las MC

Se prepararon microcápsulas con diferentes contenidos de extractante: 5, 10, 15, 20 y 30%; sin embargo, solamente los materiales con los menores porcentajes de extractante (5 y 10%) mostraron una buena estabilidad, los otros se desintegraron fácilmente al agitarse en soluciones de HCl, con o sin Au(III). Enseguida se muestran los resultados obtenidos para las siguientes microcápsulas: MC1 (LI: 5%, TR: 20 min), MC2 (LI: 5%, TR: 24 h) y MC3 (LI: 10%, TR: 20 min), en donde LI es el contenido de líquido iónico en la MC (%) y TR el tiempo de reticulación.

Los resultados del estudio por microscopía óptica de las microcápsulas se presentan en la Figura 2, en donde se muestra el tamaño (dp: diámetro promedio de las MC) obtenido para cada caso. Los tres materiales fabricados tienen una apariencia similar, son de color blanco brillante, de superficie lisa, presentan una morfología esférica, ligeramente ovalada y una distribución de tamaño homogénea, en un intervalo entre 1.85 y 1.90 mm.

En la Figura 3, se muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de una microcápsula, previamente congelada en nitrógeno líquido y después fracturada para poder observar su superficie interna y externa. La superficie externa se percibe relativamente lisa a bajas magnificaciones, sin embargo, a mayores magnificaciones (500X), se observan una especie de cráteres circulares, con diámetros entre 10 y 20  $\mu\text{m}$  aproximadamente, los cuales son de poca profundidad. Estos cráteres, presumiblemente, pueden ser atribuidos a microgotas de extractante presentes en la superficie de la MC durante el proceso de gelificación/reticulación. En el corte transversal de la MC, se puede apreciar que el interior está constituido por una estructura porosa, con poros globulares, aislados, de tamaño heterogéneo con diámetros entre 5 y 25  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Comparativamente, la superficie externa de la MC luce más lisa y menos porosa que la superficie interna. Presumiblemente, los poros pueden ser atribuidos a gotas del extractante en la emulsión utilizada para preparar las MC. El sólido que rodea a los poros tiene una apariencia granular, atribuida al quitosano reticulado con el TPF.

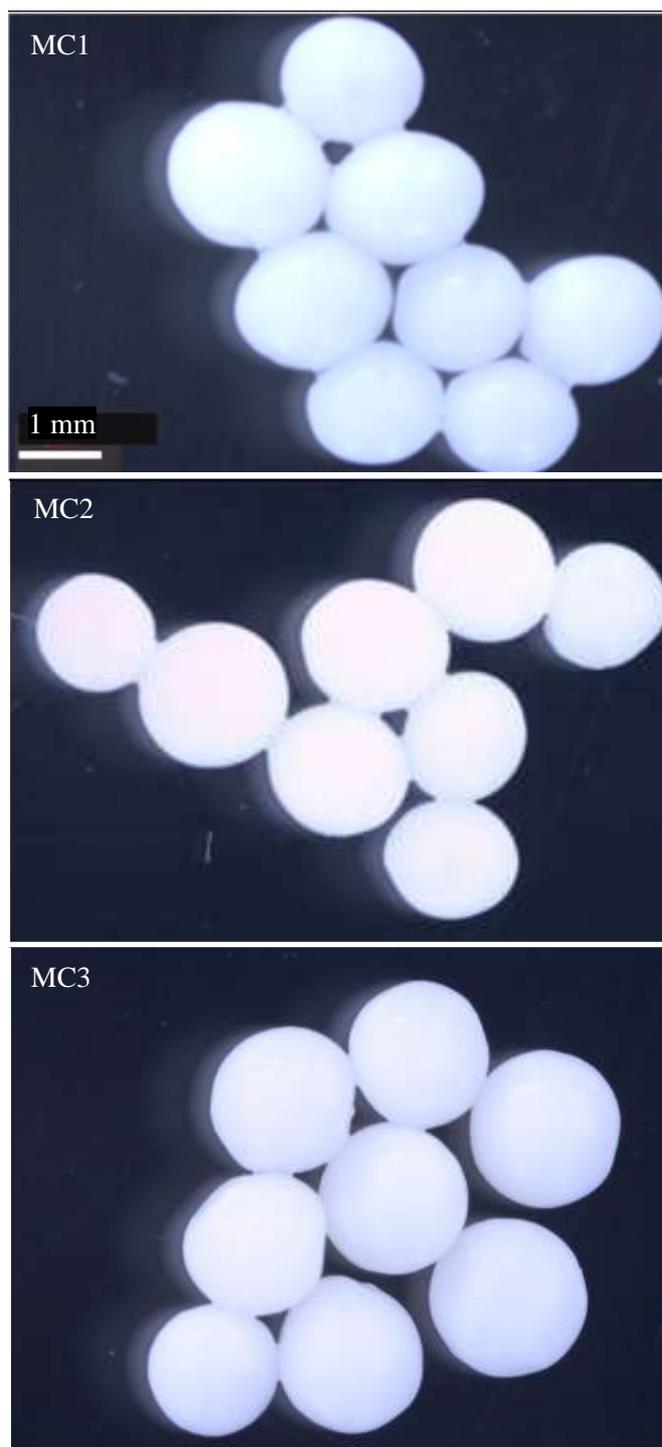


Figura 2: Imágenes de microscopía óptica de las microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio (TPF). MC1. LI: 5%, TR: 20 min, dp: 1.87 mm; MC2. LI: 5%, TR: 24 h; dp: 1.85 mm; MC3. LI: 10%, TR: 20 min, dp: 1.90 mm.

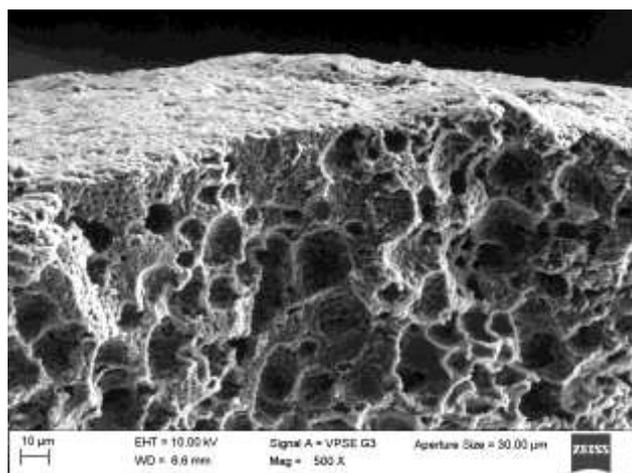


Figura 3: Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio (MC3. LI: 10%, TR:20 min).

### 3.2. Evaluación de la resistencia mecánica de las MC en soluciones de HCl y Au(III) en HCl

Se observó que solamente los materiales con 5 y 10% de extractante (MC1, MC2 y MC3) no presentan deterioro evidente en soluciones de HCl 1.0 M. Caso contrario, a concentraciones de HCl 0.01 y 0.1 M, todos los materiales, desde las 24 h de agitación, empiezan a presentar fragmentaciones. El mismo comportamiento se observó al utilizar soluciones de Au(III) en HCl (0.01, 0.1 y 1.0 M), solamente presentaron buena estabilidad las MC con bajos contenidos de extractante (5 y 10%) en HCl 1.0 M.

Se han reportado varios estudios sobre la estabilidad de materiales a base de quitosano reticulado iónicamente con diferentes compuestos fosfatados (Cai y Lapitsky, 2014; Lin *et al.* 2019; López-León *et al.*, 2005; Shu y Zhu, 2002). Las propiedades de los geles reticulados están fuertemente influenciadas por la acidez y la fuerza iónica del medio, las cuales determinan las interacciones electrostáticas entre los aniones y el quitosano. La acidez favorece la inestabilidad de los hidrogeles reticulados por interacciones iónicas (Shu y Zhu, 2002). Esto es congruente con los resultados obtenidos en el presente estudio, en los que se observó una inestabilidad de las MC en soluciones de HCl 0.01 y 0.1 M. Sin embargo, las MC mostraron buena estabilidad en soluciones de HCl 1 M. Esto no ha sido completamente entendido. Los estudios previos consultados no reportan el comportamiento de estos materiales en concentraciones de HCl tan elevadas (1 M). Para explicar los resultados obtenidos se requieren de estudios complementarios más exhaustivos, los cuales salen del alcance de este trabajo.

### 3.3. Isotermas de sorción de Au(III) en HCl

En la Figura 4, se muestran los resultados de las isotermas de sorción de Au(III) en HCl 1.0 M, en donde se estudió la influencia de la concentración de Cyphos IL 101 (5 y 10%) y el tiempo de reticulación (20 min y 24 h). La forma de las curvas es la característica del Modelo de Langmuir, en la cual se observa que la concentración de Au(III) adsorbido ( $q_{Au}$ ) aumenta con la concentración del metal en solución en equilibrio ( $C_{eq}$ ) hasta alcanzar un valor máximo ( $q_m$ ).

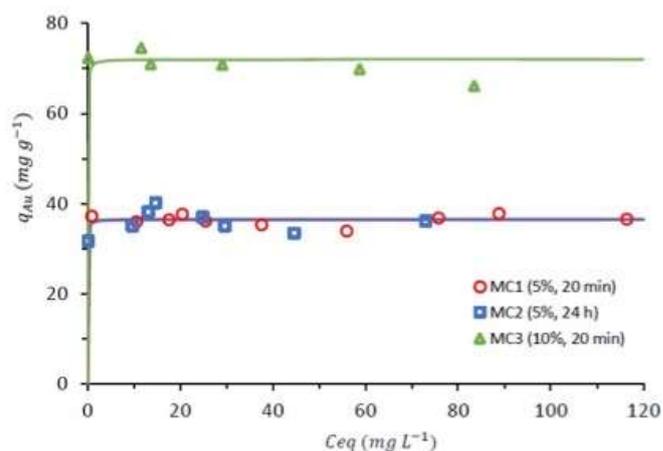


Figura 4: Isotermas de sorción de Au(III). Influencia de la concentración de Cyphos IL 101 en los materiales y del tiempo de reticulación. MC1 (LI: 5%, TR: 20 min); MC2 (LI: 5%, TR: 24 h); MC3 (LI: 10%, TR: 20 min); Temperatura: 20°C; Agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1.0 M, m/V: 2 g L<sup>-1</sup>.

Las isotermas obtenidas tienen las características típicas de una adsorción muy favorable. Desde el inicio, se presenta una adsorción del metal casi total, de manera que la concentración de metal residual en solución es prácticamente nula y los puntos quedan sobre el eje Y, alcanzando un valor cercano al de  $q_m$ . Para valores de concentración de metal en solución más grande ( $> 5 \text{ mg L}^{-1}$ ), la cantidad de metal adsorbida ya no cambia mucho, lo cual corresponde a la saturación de las microcápsulas. Las características de la técnica analítica utilizada (espectrofotometría UV-Vis) no permitió obtener puntos confiables dentro del primer segmento de recta de la isoterma, en el cual se presentan muy bajas concentraciones de Au(III) en solución en equilibrio.

Las isotermas fueron modeladas utilizando el Modelo de Langmuir con (3) y los parámetros característicos del modelo fueron obtenidos por regresión no lineal. Sin embargo, por tratarse de una isoterma muy favorable y por no contar con puntos experimentales confiables para muy bajas concentraciones de Au(III) en solución en equilibrio, los valores obtenidos para el parámetro  $b$  no son confiables. Dichos valores fueron muy elevados ( $>10^6$ ), pero la curva no cambiaba significativamente para valores mayores de 50, los cuales son cercanos a los obtenidos con sistemas similares (estudio en proceso, aún no reportado: extracción de Au(III) de HCl con Cyphos IL 101 encapsulado con alginato de sodio). Por lo anterior, se le asignó a  $b$  el valor de 50 y por regresión no lineal se determinaron los valores de  $q_m$ . Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1, en donde el valor de  $b$  debe ser considerado solo como indicativo.

Tabla 1: Parámetros obtenidos para las isotermas de sorción de Au(III).

Material	Cyphos IL 101 (%)	Tiempo de reticulación	$b$ ( $L \text{ mg}^{-1}$ )	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
MC1	5	20 min	50	36.4
MC2	5	24 h	50	36.4
MC3	10	20 min	50	72

En la Figura 4, se puede observar una buena correlación entre los datos experimentales (símbolos) y el modelo de Langmuir (línea continua), utilizando los parámetros mostrados en la Tabla 1.

Para las dos microcápsulas con 5% de extractante (MC1 y MC2), las curvas y los valores de  $q_m$  ( $36.4 \text{ mg g}^{-1}$ ) son idénticos, aun cuando estos materiales tienen tiempos de reticulación muy diferentes (20 min y 24 h, respectivamente), lo cual demuestra que este parámetro no afecta la capacidad de extracción. Por esta razón, en el caso de las isotermas con las MC con 10% de extractante, solamente se obtuvieron las isotermas de sorción para las MC con 20 min de reticulación (MC3). Estas microcápsulas con 10% de extractante (MC3) presentan una  $q_m$  con un valor ( $72.0 \text{ mg g}^{-1}$ ), prácticamente del doble que para los casos anteriores (MC1 y MC2), en donde el contenido del extractante es de la mitad (5%), lo cual muestra que la capacidad de sorción está correlacionada directamente con la carga de Cyphos IL 101 en las MC, sugiriendo un mecanismo de extracción mediante la interacción del metal y el extractante. Navarro *et al.* (2010, 2017b) reportaron también una capacidad de extracción de Au(III) proporcional a la concentración de Cyphos IL 101 en resinas impregnadas, con una relación estequiométrica 1:1 entre el LI y el Au(III), de acuerdo con la reacción (1). Las capacidades de extracción reportados para la extracción de Au(III) con una resina de tipo éster acrílico (Amberlita XAD-7) impregnada con  $398 \text{ mg g}^{-1}$  de LI alcanzaron valores de  $155 \text{ mg g}^{-1}$ , lo cual corresponde a una relación estequiométrica LI:Au igual a 0.97 (Navarro *et al.*, 2010). Campos *et al.* (2008) reportan capacidades de extracción de  $140 \text{ mg L}^{-1}$  para la extracción de Au(III) de HCl 1 M con Cyphos IL 101 encapsulado con alginato de calcio. En nuestro caso, debido a la inestabilidad de las MC con altas concentraciones de LI ( $>10 \%$ ), no es posible alcanzar capacidades de extracción tan altas. Sin embargo, es de destacar, como se menciona más adelante, que la velocidad de extracción se ve sensiblemente afectada con concentraciones elevadas de LI en las resinas impregnadas (Navarro *et al.*, 2010). Por otra parte, también se ha reportado la extracción de Cr(VI) usando Cyphos IL 101 encapsulado con quitosano reticulado con TPF (Lin *et al.*, 2019). Se estudió el efecto del pH (2–10), concluyendo que los mejores resultados fueron obtenidos a pH 3. No reportan problemas de inestabilidad de los materiales. Observaron además que la capacidad de extracción se incrementa con el contenido del LI, alcanzando valores de hasta  $104 \text{ mg g}^{-1}$ . Estos autores, reportan que inicialmente el cromo es adsorbido como Cr(VI) y que después sufre una reducción a Cr(III).

Durante la sorción del Au(III), se observó una decoloración de la solución (inicialmente amarilla), al mismo tiempo que las MC se colorearon de amarillo, debido a la transferencia del Au(III) de la solución a las MC. En la Figura 5, se muestra una imagen de microscopía óptica correspondiente a MC3 después del proceso de extracción de Au(III).

La imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB), para MC reticuladas con TPF (MC3; LI: 10%, TR:20 min), después de extracción de Au(III) ( $C_0$ :  $95 \text{ mg L}^{-1}$ ), se muestran en la Figura 6. En esta imagen se presenta la superficie interna de las MC, previamente fracturada, observándose un conjunto de gránulos ovalados, con forma globular, la mayoría con tamaño entre 10 y  $20 \mu\text{m}$ , aproximadamente; los cuales están incluidos en una especie de matriz sólida, porosa, con gránulos muy finos submicrométricos, al parecer relacionados con el TPF.

Estudios complementarios con el detector electrones retrodispersos de ángulo selecto (AsB), permitieron identificar que los glóbulos están constituidos esencialmente por el

Cyphos IL 101 y el Au(III) extraído y están dispersos en toda la microcápsula, de manera más o menos homogénea, e incluidos en una fase sólida constituida por el quitosano reticulado por el TPF. Esto como secuencia del método de síntesis de las microcápsulas, a partir de la emulsión formada por el LI y la solución del quitosano. Lo anterior, también pone en evidencia que el Au(III) se encuentra unido específicamente al LI (y no al quitosano).



Figura 5: Imagen de microscopía óptica de las microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio. MC3 (LI: 10%, TR:20 min), después de la extracción de Au.

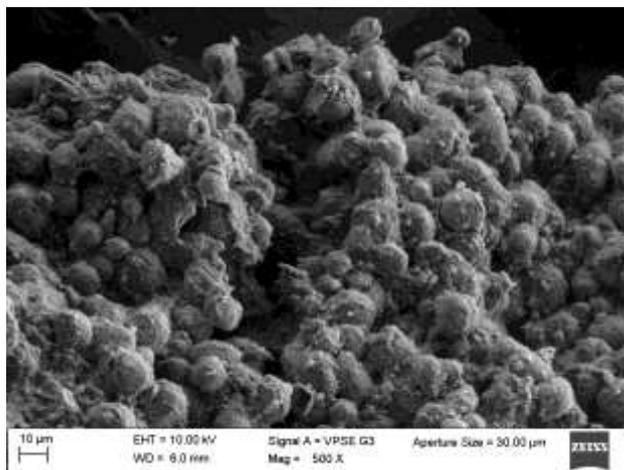


Figura 6: Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio (MC3. LI: 10%, TR:20 min), después de la extracción de Au.

Los resultados anteriores apoyan la hipótesis de que la extracción del Au(III) por las microcápsulas se realiza mediante un mecanismo de intercambio iónico de las especies cloroaniónicas del oro ( $\text{AuCl}_4^-$ ) con el anión  $\text{Cl}^-$  del líquido iónico, de acuerdo con la reacción (1).

Por otra parte, se ha reportado que la extracción de metales preciosos con el Cyphos IL 101 (impregnado en la resina Amberlita XAD-1180) puede ser selectiva, permitiendo su separación de los metales base. Además, la elución selectiva con eluentes específicos permite obtener fracciones relativamente puras de Au(III), Pt(IV) y Pd(II) (Navarro *et al.*, 2017b). En principio, los materiales fabricados en este estudio presentan el potencial de lograr estas separaciones selectivas, pero se requieren estudios complementarios para demostrarlo.

### 3.4. Cinética de sorción de Au(III) en HCl

En la Figura 7, se muestran las cinéticas de sorción obtenidas de Au(III) en HCl 1.0 M con las microcápsulas reticuladas con TPF, en donde se estudió la influencia de la concentración de Cyphos IL 101 (5 y 10%) y el tiempo de reticulación (20 min y 24 h). Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas los valores obtenidos con el modelo de difusión intraparticular, utilizando los valores de los coeficientes de difusión reportados en la Tabla 2, los cuales fueron obtenidos con el modelo de Zhu y Sengupta, observándose, en general, un buen ajuste entre los datos experimentales y las curvas generadas con el modelo. En esta figura, se muestra la variación de las relaciones  $C_t/C_0$  y  $q_t/q_{eq}$  en función del tiempo.  $C_t$  y  $C_0$  son las concentraciones de Au(III) en solución al tiempo  $t$  y al inicio, respectivamente, mientras que la relación  $C_t/C_0$  representa la fracción residual de metal en solución al tiempo  $t$ , respecto a la concentración inicial y resulta útil para comparar curvas obtenidas bajo diferentes condiciones experimentales.  $q_t$  y  $q_{eq}$  son las concentraciones de Au(III) en la microcápsula al tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente, y la relación  $q_t/q_{eq}$  es conocida como la fracción de aproximación al equilibrio a un tiempo  $t$ . Mientras más cerca del equilibrio esté el sistema, más cerca de la unidad estará el valor de dicha fracción. Esta relación es utilizada para determinar el valor del coeficiente de difusión intraparticular y es útil para comparar de manera precisa sistemas en los que la relación  $C_t/C_0$  en equilibrio son diferentes. Mientras menos tiempo requiera para alcanzar valores cercanos a la unidad más rápido será el proceso de adsorción.

En general, las curvas  $C_t/C_0$  en función del tiempo descienden rápidamente y luego lo hacen más lentamente, hasta alcanzar un valor constante, el cual corresponde a la condición de equilibrio. Las microcápsulas MC1 y MC2 con menor contenido de extractante (5%), presentan valores mayores  $C_t/C_0$  en equilibrio (0.36 y 0.39), en comparación con los valores obtenidos con las microcápsulas MC3 (0.28), que tienen un mayor contenido de extractante (10%). Es importante señalar que la cinética para MC3 se obtuvo con una relación  $m/V=0.4 \text{ g L}^{-1}$ , que es la mitad de la que se utilizó para MC1 y MC2 ( $0.8 \text{ g L}^{-1}$ ), esto con el propósito de tener cantidades comparables de extractantes en los tres casos. A pesar de tener cantidades similares de extractantes, la extracción fue más eficiente para las MC3 que tienen una mayor concentración de extractante en las microcápsulas.

Por otra parte, los valores de los coeficientes de difusión intraparticular obtenidos (Tabla 2) muestran valores un poco mayores para las microcápsulas MC1, en comparación con MC2 y MC3, las cuales tienen valores prácticamente iguales entre sí. Es decir, hay menor resistencia a la difusión (cinéticas más rápidas) para las MC con menor contenido de LI (5%) y menor tiempo de reticulación (20 min).

Tabla 2: Coeficientes de difusión intraparticular (D) obtenidos para la sorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con TPF.

Material	Cyphos IL 101 (%)	Tiempo de reticulación	Diámetro promedio (mm)	D ( $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$ )
MC1	5	20 min	1.87	6.26
MC2	5	24 h	1.85	5.46
MC3	10	20 min	1.90	5.33

La disminución de la velocidad de extracción con el incremento de la concentración del LI también ha sido reportado previamente en la extracción de Au(III) y otros metales preciosos con Cyphos IL 101 encapsulado (Campos *et al.*, 2008; Vincent *et al.*, 2018) o impregnado en resinas poliméricas como la Amberlita XAD-7 (éster acrílico) (Navarro *et al.*, 2010) y la Amberlita XAD-1180 (estireno divinilbenceno) (Navarro *et al.*, 2017b). De acuerdo con estas investigaciones, en estos casos, la velocidad de extracción está determinada por la difusión intraparticular y los materiales con altas concentraciones de LI presentan una mayor resistencia a la difusión de los iones metálicos debido a la alta viscosidad del Cyphos IL 101. El tamaño de las MC tiene un importante efecto sobre el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio, dado que la velocidad está determinada por la difusión intraparticular; partículas más grandes requieren de más tiempo para alcanzar el equilibrio. En el caso de la extracción de Au(III) con Cyphos IL 101 encapsulado con alginato de calcio, los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio fueron 24, 48 y 72 h, para MC con diámetros de 0.45, 0.99 y 1.60 mm, respectivamente (Campos *et al.*, 2008). En este estudio, los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio fueron de aproximadamente 72 h, pero los diámetros de las MC son mayores (1.85–1.90 mm). En principio, la síntesis de MC de menor tamaño es factible y permitiría reducir significativamente los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio.

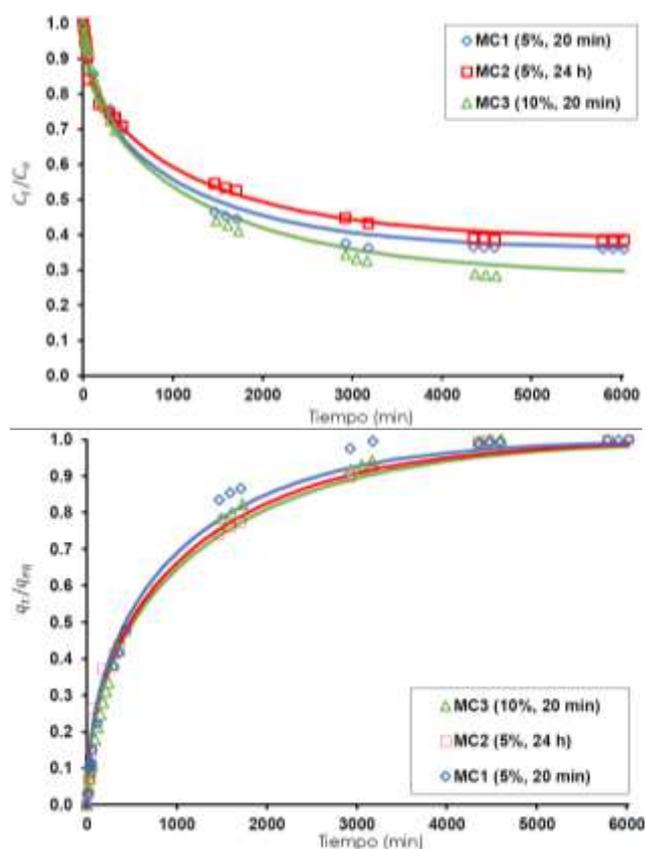


Figura 7: Cinética de sorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con TPF. Influencia de la concentración de Cyphos IL 101 y del tiempo de reticulación. Representación  $C_t/C_0$  en función del tiempo y  $q_t/q_{eq}$  en función del tiempo. MC1 (LI: 5%, TR: 20 min); MC2 (LI: 5%, TR: 24 h); MC3 (LI: 10%, TR: 20 min). Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HL}$ : 1.0 M.  $C_0$ : 50  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $m/V$ : 0.4  $\text{g L}^{-1}$  (para MC3) ó 0.8  $\text{g L}^{-1}$  (para MC1 y MC2).

#### 4. Conclusiones

El estudio de estabilidad de los materiales mostró que solo fueron estables las MC con bajas concentraciones de LI (5–10%), en medio HCl 1.0 M. El tiempo de reticulación no afecta la estabilidad de las MC.

Aumentando la concentración de Cyphos IL 101 en las microcápsulas, se incrementa la eficiencia de extracción, aunque disminuye un poco la velocidad de extracción. El tiempo de reticulación no afecta de manera significativa la capacidad, ni la velocidad de extracción del Au(III).

Los materiales fabricados presentan un buen potencial para su aplicación a la recuperación selectiva de Au(III) de soluciones de HCl provenientes del tratamiento de lixiviación de residuos electrónicos.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM) UG-UAA-CONACYT, por el apoyo para la realización de los estudios de Microscopía Electrónica. Agradecen también el apoyo a la Universidad de Guanajuato (CIIC 228/2023. Recuperación de metales preciosos de fuentes secundarias utilizando extractantes encapsulados).

#### Referencias

- Ahamed, M.E.H., Mbianda, X.Y., Mulaba-Bafubandi, A.F., Marjanovic, L. (2013). Selective extraction of gold(III) from metal chloride mixtures using ethylenediamine N-(2-(1-imidazolyl)ethyl) chitosan ion-imprinted polymer. *Hydrometallurgy*, 140, 1–13.  
DOI:10.1016/j.hydromet.2013.08.004
- Cai, Y., Lapitsky, Y. (2014). Formation and dissolution of chitosan/pyrophosphate nanoparticles: Is the ionic crosslinking of chitosan reversible?. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 115, 100–108.  
DOI:10.1016/j.colsurfb.2013.11.032
- Campos, K., Vincent, T., Bunio, P., Trochimczuk, A., Guibal, E. (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(5), 570–601.  
DOI:10.1080/07366290802301572
- Cieszyńska, A., Regel-Rosocka, M., Wiśniewski, M. (2007). Extraction of palladium(II) ions from chloride solutions with phosphonium ionic liquid Cyphos® IL101. *Polish Journal of Chemical Technology*, 9(2), 99–101.  
DOI:10.2478/v10026-007-0037-4
- Cui, J., Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2–3), 228–256.  
DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.02.001
- Das, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption — A review. *Hydrometallurgy*, 103(1–4), 180–189.  
DOI:10.1016/j.hydromet.2010.03.016
- Ding, Y., Zhang, S., Liu, B., Zheng, H., Chang, C., Eckberg, C. (2019). Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 284–298.  
DOI:10.1016/j.resconrec.2018.10.041
- Korte, F., Spittler, M., Coulston, F. (2000). The cyanide leaching gold recovery process is a unsustainable technology with unacceptable impacts on ecosystems and humans: The disaster in Romania. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46(3), 241–245.  
DOI:10.1006/eesa.2000.1938
- Lin, X., Liu, J., Wan, S., He, X., Cui, L., Wu, G. (2019). A novel strategy for Cr(VI) removal from aqueous solution via CYPH@IL101/chitosan capsule. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 35–47.  
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.125
- López-León, T., Carvalho, E.L.S., Seijo, B., Ortega-Vinuesa, J.L., Bastos-González, D. (2005). Physicochemical characterization of chitosan nanoparticles: electrokinetic and stability behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2), 344–351.  
DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.186
- Morales, J. (2020). Microencapsulación de líquidos iónicos con alginato de calcio mediante gelificación inversa para la recuperación de Au(III). Tesis de maestría, Universidad de Guanajuato.  
<http://repositorio.ugto.mx/handle/20.500.12059/4502>.
- Natarajan, G., Ting, Y.-P. (2015). Gold biorecovery from e-waste: An improved strategy through spent medium leaching with pH modification. *Chemosphere*, 136, 232–238.  
DOI:10.1016/j.chemosphere.2015.05.046
- Navarro, R., Lira, M.A., Saucedo, I., Alatorre, A., Avila, M., Guibal, E. (2017a). Amberlite XAD resins impregnated with ionic liquids for Au(III) recovery. *Macromolecular Symposia*, 374(1), 1600143.  
DOI:10.1002/masy.201600134
- Navarro, R., Lira, M.A., Saucedo, I., Alatorre, A., Guibal, E. (2017b). Amberlite XAD-1180 impregnation with Cyphos IL101 for the selective recovery of precious metals from HCl solutions. *Gold Bulletin*, 50(1), 7–23.  
DOI:10.1007/s13404-016-0190-8
- Navarro, R., Saucedo, I., Lira, M.A., Guibal, E. (2010). Gold (III) recovery from HCl solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with an ionic liquid (Cyphos IL-101). *Separation Science and Technology*, 45(12–13), 1950–1962.  
DOI:10.1080/01496395.2010.493116
- Nguye, V.T., Lee, J.-c., Kim, M.-s., Kim, S.-k., Chagnes, A., Cote, G. (2017). Sustainable extraction and separation of precious metals from hydrochloric media using novel ionic liquid-in-water microemulsion. *Hydrometallurgy*, 171, 344–354.  
DOI:10.1016/j.hydromet.2017.06.003
- Okeola, F.O., Odeunmi, E.O. (2010). Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of methylene blue by agrowaste derived activated carbon. *Advances in Environmental Biology*, 4(3), 329–335.  
<http://www.aensiweb.com/old/aeb/2010/329-335.pdf>
- Sheel, A., Pant, D. (2018). Recovery of gold from electronic waste using chemical assisted microbial biosorption (hybrid) technique. *Bioresource Technology*, 247, 1189–1192.  
DOI:10.1016/j.biortech.2017.08.212
- Shu, X.Z., Zhu, K.J. (2002). The influence of multivalent phosphate structure on the properties of ionically cross-linked chitosan films for controlled drug release. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 54(2), 235–243.  
DOI: 10.1016/S0939-6411(02)00052-8
- Vincent, T., Parodi, A., Guibal, E. (2018). Immobilization of Cyphos IL-101 in biopolymer capsules for the synthesis of Pd sorbents. *Reactive & Functional Polymers*, 68(7), 1159–1169.  
DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2008.04.001
- Zhu, Y., Sengupta, A. K. (1992). Sorption enhancement of some hydrophilic organic solutes through polymeric ligand exchange. *Environmental Science & Technology*, 26(10), 1990–1998.  
DOI:10.1021/es00034a017