

## Recuperación de Au (III) con líquidos iónicos encapsulados. Efecto del emulsificante Au (III) recovery with encapsulated ionic liquids. Effect of emulsifier

R. Navarro-Mendoza \*, L. K. Miranda-Navarrete , E. E. Salazar-Calderón , S. Ramírez-López   
J. Morales-Aguilar , L. Hernández-Perales 

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

### Resumen

La producción mundial de chatarra electrónica es un problema ambiental. Parte importante de estos residuos son metales preciosos. Para recuperarlos, se utilizan diversos métodos de separación, como la extracción con extractantes encapsulados, para lo cual, es necesario fabricar emulsiones estables. En este trabajo se presentan resultados de la fabricación de materiales a base del líquido iónico (LI) Cyphos IL 101 (cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio) encapsulado con alginato de calcio, por gelificación inversa, utilizando emulsiones del LI con carboximetilcelulosa (CMC) y goma arábiga (GA) como emulsificante. Se estudió la estabilidad de los materiales, así como su desempeño en la extracción de Au (III), en función del tiempo de fabricación. Los resultados obtenidos son comparados con los obtenidos previamente con materiales similares sin GA. Las emulsiones y las microcápsulas con GA muestran una mayor estabilidad. Al incrementarse el tiempo de fabricación, ambos materiales muestran una disminución de la capacidad y la velocidad de extracción de Au (III), pero estas variaciones son menores para las microcápsulas con GA.

**Palabras Clave:** Au (III), microcápsulas, Cyphos IL 101, emulsiones, goma arábiga.

### Abstract

The global production of electronic scrap is an environmental problem. An important part of this waste are precious metals. To recover them, several separation methods are used, such as extraction with encapsulated extractants, being necessary to manufacture stable emulsions. This paper presents the results of the fabrication of materials with the ionic liquid (IL) Cyphos IL 101 (trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride) encapsulated with calcium alginate by reverse gelling. Emulsions of LI, carboxymethylcellulose (CMC) and gum arabic as emulsifier were used. The materials stability and their performance in the Au (III) extraction were studied as a function of the fabrication time. The obtained results are compared with the previous ones using similar materials except GA. Emulsions and microcapsules with GA show a greater stability. Increasing the fabrication time, both materials show a decrease on the extraction capacity and speed, but these variations were lower for the microcapsules with GA.

**Keywords:** Au (III), microcapsules, Cyphos IL 101, emulsions, gum arabic.

### 1. Introducción

La demanda de equipos eléctricos y electrónicos ha aumentado drásticamente con el avance de la tecnología, sus continuas innovaciones acortan la vida útil de estos dispositivos y trae como consecuencia un aumento considerable en todo el mundo en la generación de desechos eléctricos y electrónicos originando las llamadas minas urbanas (Abdelbasir et al., 2018). Estudios recientes arrojaron que a nivel mundial en el 2019 se generaron 53.6 millones de

toneladas (Mt) de desechos electrónicos, y se estima que para el año 2030, se generarán 74.7 Mt de esta basura electrónica (Ahirwar y Tripathi, 2021). Los desechos eléctricos y electrónicos están clasificados como material peligroso, por lo tanto, deben tratarse adecuadamente. No obstante, la presencia de metales preciosos presentes en estos desechos, tales como el oro, plata, platino, paladio, entre otros, hace atractivo su reciclaje. La recuperación de estos metales preciosos, así como galio, telurio y otros metales base a partir de estos desechos, hacen que sean una buena fuente secundaria para su

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

**Correo electrónico:** navarm@ugto.mx (Ricardo Navarro-Mendoza), lk.mirandanavarrete@ugto.mx (Luz Kareli Miranda-Navarrete), ee.salazarcalderson@ugto.mx (Enrique Eduardo Salazar-Calderón), s.ramirez.lopez@ugto.mx (Sergio Ramírez-López), j.moralesaguilar@ugto.mx (Jessica Morales-Aguilar), lhperales@ugto.mx (Liliana Hernández-Perales).

**Historial del manuscrito:** recibido el 07/12/2022, última versión-revisada recibida el 04/03/2023, aceptado el 29/03/2023, publicado el 28/04/2023. **DOI:** <https://doi.org/10.29057/icbi.v11iEspecial.10363>



recuperación (Islam et al., 2019). Por todo lo anterior, es de suma importancia desarrollar técnicas rentables, fáciles y amigables con el medio ambiente para la recuperación de estos metales, trayendo como beneficio la reducción en la explotación de las fuentes primarias para su extracción, en las cuales se encuentran en muy bajas concentraciones y que consumen una cantidad significativa de energía durante su extracción. Tal es el caso de los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, los cuales son las principales rutas para el procesamiento de los desechos electrónicos (Khaliq et al., 2014).

Los métodos pirometalúrgicos implican el tratamiento térmico de los desechos electrónicos que involucran pasos de incineración, fundición en un horno de arco de plasma y la fusión a altas temperaturas para la recuperación de estos metales. Sin embargo, tienen algunas limitantes como la liberación de dioxinas peligrosas de los retardantes de llama y cloruro de polivinilo (PVC) presente en los desechos electrónicos cuando estos se funden. Además, implican costos operativos elevados y se requieren controles especiales de emisión para salvaguardar el medio ambiente (Abdelbasir et al., 2018).

Por otro lado, las técnicas hidrometalúrgicas son consideradas procesos más recientes para el tratamiento de minas urbanas. Dicha técnica es aplicable a baja escala y a bajas concentraciones de metales preciosos, la cual consiste en disolución de estos metales provenientes de una matriz sólida, mediante soluciones de lixiviación a base de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o agua regia (Ritcey, 2006). Destacan también el tratamiento con cianuro, tiourea y tiosulfato para la lixiviación del oro y otros metales preciosos (Cyganowski et al., 2017). Se ha demostrado que las lixivitaciones de oro y plata son exitosas al llevarse a cabo mediante dichos procesos hidrometalúrgicos, en donde el subsecuente aislamiento y concentración de los metales del lixiviado involucra técnicas de separación y purificación como el intercambio iónico, adsorción y extracción con solventes, entre otros (Ahirwar y Tripathi, 2021).

Así mismo, la técnica de extracción por solventes (también llamada extracción líquido-líquido) es útil para el tratamiento de soluciones concentradas, sin embargo, para el caso de soluciones diluidas, los procesos de extracción líquido-líquido no son competitivos, debido a la pérdida de solventes y el gran impacto ambiental que se desencadena (Wei et al., 2016). Es por este motivo que, recientemente, se han implementado nuevas técnicas de separación y purificación metálica a partir de soluciones ácidas que contienen bajas concentraciones de iones metálicos, buscando que sean procesos eficientes, rentables y amigables con el medio ambiente. Un ejemplo son los sistemas de inmovilización de extractantes usando métodos de impregnación o de encapsulación, tal es el caso de las resinas impregnadas y la microencapsulación de extractantes empleando biopolímeros que son recursos renovables, de fácil degradación, de bajo costo, no tóxicos y que además exhiben una buena sorción para la recuperación de metales preciosos (Vincent et al., 2008).

La encapsulación puede definirse como la incorporación de sustancias líquidas, sólidas o gaseosas en una matriz, la cual tiene la función de preservar su estabilidad y protegerlas del medio durante períodos prolongados (Santagapita et al., 2011). La sustancia que se encapsula puede denominarse núcleo, agente activo o fase interna y el material de recubrimiento,

agente encapsulante o recubrimiento (Nedovic y Zuidam y Shimoni, 2010) (ver Figura 1).

La encapsulación de extractantes para la recuperación de iones metálicos se basa en incorporar el extractante dentro de una matriz polimérica porosa, lo que permite la extracción y difusión de las especies hacia el interior de las microcápsulas, con la posibilidad de posteriormente recuperar el metal extraído utilizando una solución apropiada. El uso de esta metodología presenta la posibilidad de extraer, separar y recuperar selectivamente diferentes metales, en función del extractante empleado (Lupo Pasin et al., 2012).

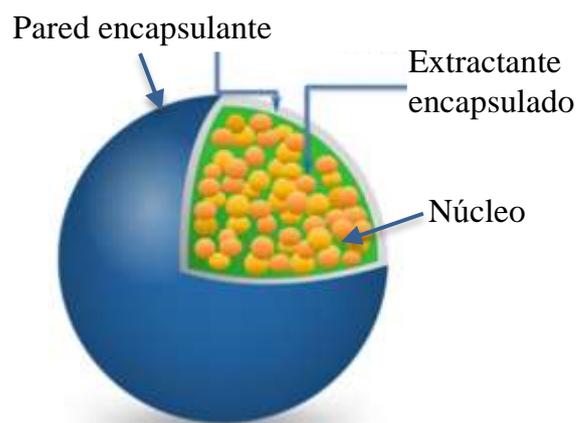


Figura 1: Representación general de la estructura de una microcápsula (MC).

Además, una nueva clase de “extractantes verdes” también conocidos como líquidos iónicos (LI), han llamado la atención de los investigadores debido a sus propiedades, tales como presión de vapor casi nula, no son inflamables, de viscosidad ajustable, alta conductividad y estabilidad térmica (Kaur et al., 2022); razones por las que los solventes orgánicos tóxicos y volátiles están siendo sustituidos por este tipo de extractantes. Los LI son sales orgánicas líquidas que están constituidos por un catión asimétrico, voluminoso y de naturaleza orgánica como, por ejemplo, piridinio, imidazolio, fosfonio, etc., y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Dadas las propiedades de los iones que lo constituyen, este tipo de compuestos químicos se pueden adaptar con facilidad a diversos campos de aplicación. Tal es el caso del Cyphos IL 101 (cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio), constituido por un catión tetraalquilfosfonio ( $L^+$ ) y el anión cloruro ( $Cl^-$ ), el cual presenta buenas propiedades de extracción selectiva hacia algunos metales, destacando la afinidad hacia el Au (III), formando así clorocomplejos que son extraídos por el LI mediante un mecanismo de intercambio iónico, como se muestra en (1) (Navarro et al., 2017; Navarro et al., 2010).



En este trabajo se fabricaron microcápsulas (MC) elaboradas con alginato de calcio por gelificación inversa, empleando como extractante el LI, Cyphos IL 101 emulsionado con carboximetilcelulosa. De manera general, para la fabricación de las MC, se prepara una emulsión que está constituida de LI, cloruro de calcio y carboximetilcelulosa, la cual posteriormente se gotea en una solución de alginato de

sodio para dar paso a la formación de la capa de recubrimiento de alginato de calcio de las MC. Resultados previos mostraron la notable inestabilidad de la emulsión que se encuentra dentro de las MC bajo el material de recubrimiento de los materiales. Donde, el núcleo de las MC está constituido por una emulsión de tipo aceite/agua que está compuesta por dos líquidos inmiscibles entre sí, en donde uno de ellos está disperso en forma de gotas (fase dispersa) en otro (fase continua). Las emulsiones son normalmente sistemas coloidales termodinámicamente inestables desde el punto de vista termodinámico, ya que un sistema líquido-líquido tiene una tendencia natural a separarse y a disminuir su área interfacial, así como su energía interfacial (Pal et al., 2021).

Los procesos físicos y químicos, así como el tiempo de fabricación pueden hacer que una emulsión se vuelva inestable. La inestabilidad física se refiere a fenómenos de separación por gravedad, coalescencia, cremosidad, aglomeración e inversión de fases, entre otros, mientras que la inestabilidad química son cambios como la oxidación y la hidrólisis con el tiempo (Appelqvist et al., 2016).

La emulsión juega un papel importante sobre la eficiencia y estabilidad de las gotas de aceite producidas mediante los procesos de encapsulación. Algunas de las principales propiedades o parámetros utilizados para evaluar la estabilidad de las emulsiones son la viscosidad, el tamaño de gota, la velocidad de formación de crema, potencial zeta, entre otros (Campelo et al., 2017).

Varios estudios han mostrado que las emulsiones de tipo aceite-agua pueden ser estabilizadas utilizando la adsorción de partículas nano o microsólidas en la unión interfacial. Algunos emulsionantes disponibles de forma natural y fáciles de encontrar son los polisacáridos y algunas proteínas, las cuales son ampliamente utilizados como agentes emulsionantes y estabilizantes dentro de la industria cosmética, farmacéutica y alimenticia, debido a su amplia gama y buena capacidad emulsionante, capaz de reducir o evitar la inestabilidad de las emulsiones (Pal et al., 2021). Sin embargo, existen limitaciones importantes para el uso de emulsionantes a base de proteínas en muchos productos alimenticios, por ejemplo, las gotas de aceite recubiertas de proteínas suelen ser inestables a cambios de pH, a fuerzas iónicas altas y a temperaturas elevadas (Bai et al., 2017). Por esta razón, a menudo se agregan polisacáridos o bien una mezcla de estos para contrarrestar estas desventajas, tal es el caso de la gelatina, goma arábiga, goma de xantana, pectina, carboximetilcelulosa, carragenina, quitina, quitosano y almidones modificados, los cuales se han utilizado como emulsionantes (Dickinson, 1994).

Como se mencionó, en trabajos previos, se fabricaron microcápsulas a partir de emulsiones de Cyphos IL 101 con carboximetilcelulosa. Inicialmente estos materiales presentaron buena apariencia y resistencia mecánica, así como un buen desempeño en la extracción de Au (III) de soluciones de HCl 0.1 M. Sin embargo, con el paso del tiempo, después de 9 semanas de fabricación, en el interior de las MC, se observó una separación parcial de las fases que constituyen la emulsión, haciéndose evidente el fenómeno de coalescencia de las gotas de LI (Figura 3). La capacidad de extracción disminuyó de 112.6 a 95.9 mg g<sup>-1</sup>, mientras que los estudios cinéticos mostraron también una pérdida de eficiencia (la fracción residual en el equilibrio pasó de 0.046 a 0.19) y una disminución de la velocidad de extracción (el coeficiente de

difusión intarparticular pasó de 7.26x10<sup>-11</sup> a 4.14x10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>).

Con el propósito de mejorar la estabilidad de las emulsiones en el interior de las MC y el desempeño de éstas en la extracción de Au (III), en este estudio se prepararon MC con CMC, con un procedimiento similar, pero adicionando además goma arábiga como emulsionante durante el proceso de fabricación de la emulsión.

La goma arábiga (GA), la cual es un exudado del árbol de *Acacia Senegal*, perteneciente a la familia *Leguminosae* (Patel y Goyal, 2015), es un heteropolisacárido anfifílico ramificado complejo, una de sus principales propiedades es la capacidad para formar una película adsorbida en la interfaz de una emulsión de tipo aceite-agua. La formación de una capa estéricamente estabilizadora alrededor de las gotas de emulsión permite que esta sea estable durante periodos largos (Dickinson y Galazka, 1991). Esta propiedad hace que la GA sea muy útil en varios campos, pero especialmente en la industria alimentaria, donde se utiliza como encapsulador y estabilizador. A diferencia de los emulsionantes a base de proteína, la GA no es sensible a altas fuerzas iónicas, altas temperaturas, es estable en condiciones ácidas, asimismo evita la coalescencia de las gotas de aceite (Bai et al., 2017).

Por lo anterior, en el presente trabajo, se fabricaron microcápsulas mediante el proceso de gelificación inversa, encapsulando el extractante Cyphos IL 101 con una capa de alginato de calcio que facilita la extracción y el proceso de separación del metal. Para la fabricación de la emulsión se empleó CMC mas goma arábiga (MC CMC/GA). Primeramente, se preparó una emulsión a base del extractante Cyphos IL 101, solución de CaCl<sub>2</sub> y una solución de CMC/GA. Después se procedió a la emulsificación, y la emulsión obtenida fue extruida en una solución de alginato de sodio, dando lugar a la formación de la capa externa de alginato de calcio de los materiales. Enseguida, las MC fueron lavadas y puestas en contacto con CaCl<sub>2</sub> (curado) para darles mayor firmeza.

Posteriormente, se realizó un estudio comparativo de las MC con solo CMC y las fabricadas con CMC/GA. Esto incluyó un estudio morfológico mediante microscopía óptica, y el estudio de la estabilidad de la emulsión al interior de las MC, con el paso del tiempo desde el momento de su fabricación. Además, se realizó un estudio termodinámico y cinético de sorción de Au (III), en función del tiempo de fabricación (4 h, 2, 6 y 9 semanas), con el propósito de evaluar las propiedades y el desempeño de los diferentes materiales, en función del tiempo de fabricación.

## 2. Procedimiento experimental

### 2.1. Materiales y reactivos

Para la fabricación de los materiales se utilizó el líquido iónico, cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio (Cyphos IL 101), con un grado de pureza de ≥ 95 %, (Sigma-Aldrich, Francia); sal de sodio de carboximetilcelulosa (CMC) (Aldrich, Estados Unidos), alginato de sodio de viscosidad media proveniente de algas pardas (Sigma, Reino Unido), cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O) (Karat, México). Otros reactivos grado analítico fueron: ácido clorhídrico, HCl 37 % (Karat, México) y ácido tetracloroaurico trihidratado, H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O, ≥ 49.0 % base Au

(Sigma-Aldrich, Estados Unidos). En todas las soluciones utilizadas se empleó agua desionizada como disolvente.

## 2.2. Equipos utilizados

Los equipos empleados fueron: balanza analítica marca RADWAG; homogeneizador Ultraturax T-25, marca IKA; incubadora orbital INO 650V-7 de SEV, tipo ping pong; espectrofotómetro UV-Visible, marca VARIAN, modelo Cary 50 Probe; y estereomicroscopio STEMI 508, marca Zeiss, con objetivo de 16x y un zoom de 3.2x y 2.5x.

## 2.3. Fabricación de las microcápsulas

Los materiales se fabricaron mediante el proceso de gelificación inversa, de manera similar a como fueron preparadas en estudios previos las MC con CMC, sin GA (Morales, 2020). Como primer paso, se preparó una emulsión a partir de una mezcla dispersante, que contenía: 5.6 g de solución con una mezcla de carboximetilcelulosa y goma arábica (al 5% cada una), 1.4 g solución de  $\text{CaCl}_2$  0.5 M y 3 g de extractante (Cyphos IL 101). La emulsión se homogenizó a 3200 rpm durante tres minutos en un Ultraturax. Después, la emulsión fue extruida mediante una técnica de goteo, empleando una jeringa con un diámetro interno de 0.25 mm, en una solución de alginato de sodio al 0.2 %, las microcápsulas permanecieron en la solución de alginato durante 3 minutos. Durante esta etapa se produce la gelificación inversa, en la cual los iones calcio migran a la superficie de las gotas y reaccionan con el alginato de sodio de la solución, provocando la formación de una capa sobre las partículas, mediante la coagulación del alginato de calcio, generándose de esta manera las microcápsulas. Posteriormente, el material se retiró de la solución de alginato y se lavó con agua para retirar el exceso de este. A continuación, fueron dispersadas en una solución de  $\text{CaCl}_2$  0.5 M durante cuatro horas para dar firmeza al recubrimiento (curado) (Figura 2). Pasado el tiempo de curado, los materiales fueron retirados de la solución y se colocaron en una solución de  $\text{CaCl}_2$  0.1 M para su almacenaje.

## 2.4. Estudio termodinámico y cinético de extracción de Au (III)

Se realizaron estudios cinéticos de extracción de Au (III) después de diferentes tiempos de fabricación: 4 h, 2, 6 y 9 semanas, los cuales se llevaron a cabo bajo condiciones estacionarias, en discontinuo (batch). Se pesaron 0.200 g de microcápsulas y se pusieron en contacto con 100 mL de solución de Au (III) ( $\cong 190 \text{ mg L}^{-1}$  en HCl 0.1 M). Las muestras se mantuvieron en agitación en una incubadora tipo orbital, a 150 rpm, a una temperatura controlada de  $20 \pm 1$  °C, durante seis días. En tiempos establecidos se colectaron alícuotas de 0.2 mL y se diluyeron con 1.3 mL de HCl 0.1 M, para posteriormente determinar la concentración de Au en la solución.

Para las isotermas de sorción de Au (III) se pesaron 0.0200 g de microcápsulas, posteriormente, se agregaron 10 mL de soluciones de Au (III) desde 162 hasta  $377 \text{ mg L}^{-1}$ . Las muestras se colocaron en agitación en una incubadora tipo orbital, a una temperatura (20 °C) y velocidad controlada (150

rpm), durante siete días. Se tomó una alícuota directa de 1.5 mL o bien se hizo la dilución correspondiente según fuera el caso de cada frasco y posteriormente se cuantificó el contenido del metal.

La concentración de Au (III) inicial ( $C_0$ ) y a diferentes tiempos ( $C_t$ ), para las cinéticas e isotermas, se determinó por espectrofotometría UV-Vis, usando una celda de cuarzo y una longitud de onda de 314 nm.

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

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (2)$$

donde,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) es la concentración de metal extraído en las microcápsulas,  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) es la concentración inicial del metal en la solución,  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) es la concentración de metal en solución al tiempo t, V (L), el volumen de la solución y m (g), la masa de microcápsulas.

El modelo de Langmuir es el más usado para describir la adsorción física. Dicho modelo describe cuantitativamente la adsorción máxima que se genera en contacto sobre la superficie homogénea saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, asumiendo que la capa adsorbida es una monocapa homogénea, la energía de adsorción es constante y no hay interacciones entre moléculas (Fraser y MacFarlane, 2009).

La concentración de metal en los materiales, en el equilibrio, se calculó mediante la siguiente ecuación:

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

donde,  $q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y  $C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) son la concentración de metal en equilibrio adsorbido en las microcápsulas y en solución, respectivamente.

La isoterma de Langmuir está dada por (4):

$$q_{eq} = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (4)$$

donde,  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción equivalente a una monocapa superficial de soluto adsorbido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y b es una constante relacionada con la entalpía neta de adsorción ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

El modelo de Zhu y Sengupta (Zhu y Sengupta, 1992) fue usado para determinar el coeficiente de difusión intraparticular (D), para el cual se obtuvo el mejor ajuste entre los datos experimentales y los calculados con (5).

$$\frac{q_t}{q_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 D t / r^2} \right] \quad (5)$$

donde: D, es el coeficiente de difusión intraparticular ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ), t es el tiempo (min), r, el radio de la partícula (m) y n, el número de término de la serie.

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.

Los parámetros  $b$  y  $q_m$  de la Ecuación de Langmuir y el coeficiente de difusión intraparticular se determinaron por regresión no lineal, usando el Macro Solver de Microsoft Excel.

### 3. Resultados y discusión

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

A fin de evaluar las características morfológicas de los materiales fabricados y el efecto del tiempo de almacenamiento en el comportamiento de estos, se realizaron estudios de microscopía óptica.

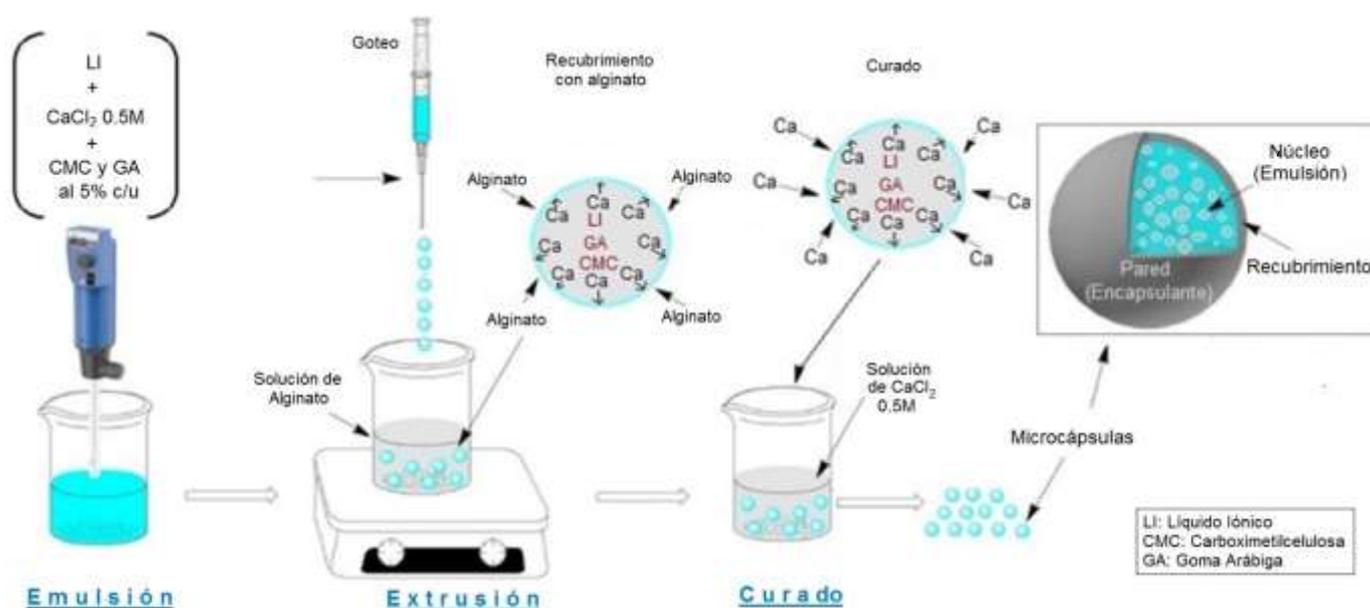


Figura 2: Representación general de la estructura de una microcápsula (MC).

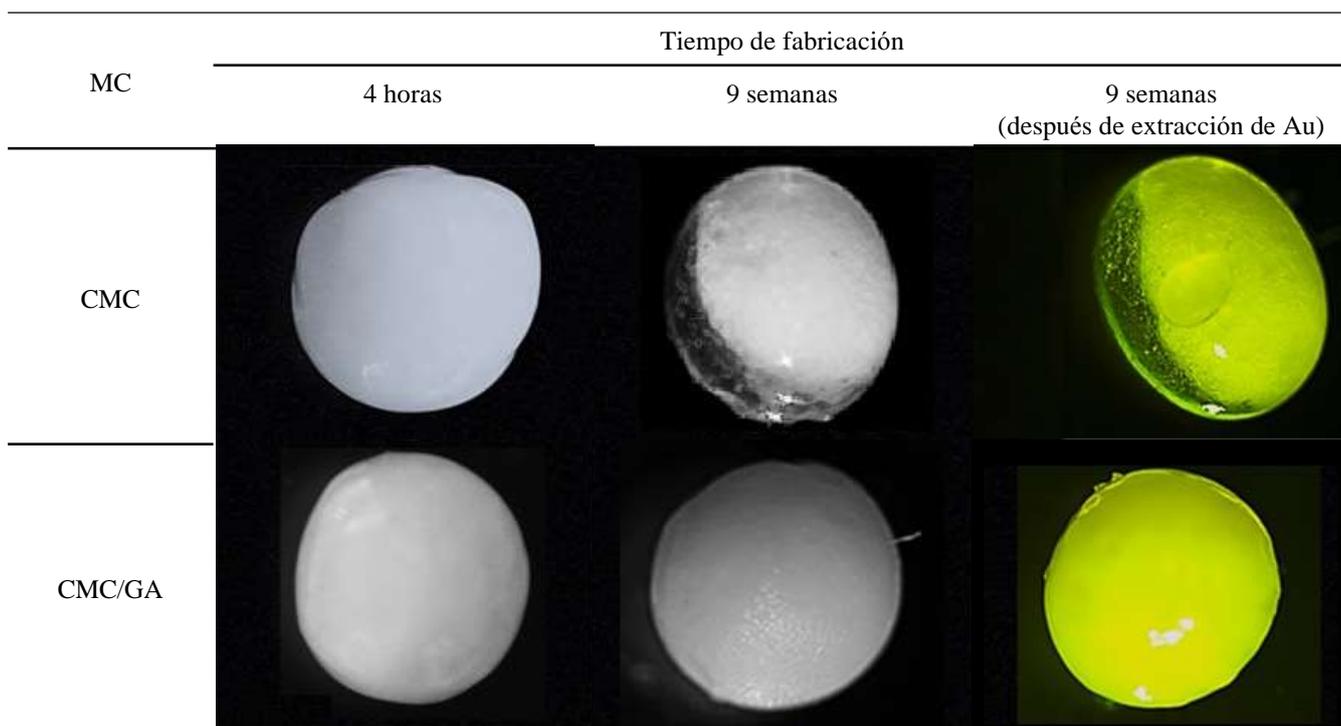


Figura 3: Representación general de la estructura de una microcápsula (MC).

En la Figura 3, se muestran las microfotografías que corresponden a los materiales fabricados con CMC y CMC/GA con 4 h, y 9 semanas de haber sido fabricadas, donde se puede observar que las MC tienen forma esférica y presentan una distribución de tamaño homogéneo, el cual no cambió significativamente con el tiempo de fabricación. El diámetro de las MC ( $\Phi$ ) fue de 2.040 mm para las MC CMC y 1.917 mm para las MC CMC/GA.

El estudio de microscopía óptica también permitió observar los cambios de la emulsión al interior de las MC, después de 9 semanas desde su fabricación, mostrando que las MC sin GA presentaron una inestabilidad en la emulsión, con una evidente separación de fases y coalescencia de las gotas del LI, mientras que, en el caso de las MC a las cuales se le adicionó el emulsificante GA, los cambios observados son menos importantes, mostrando una mayor estabilidad de la emulsión.

Por otra parte, en la Figura 3, también se presentan las imágenes de las MC, después de 9 semanas de fabricación, obtenidas después de la sorción de oro. Las MC con GA, muestran una apariencia homogénea en toda la partícula, del color amarillo característico del complejo Au (III) con el LI, evidenciando la extracción exitosa del metal por parte de las microgotas del LI distribuidas de manera homogénea en toda la microcápsula. En cambio, en el interior de las MC sin GA, se observa una degradación de la emulsión mostrando una evidente separación de fases, en donde al parecer el extractante se encuentra en la fase de color blanco y la fase acuosa corresponde a la fase incolora translúcida. Esta hipótesis se demostró al observar que las MC sin GA a las 9 semanas, después de extraer el Au (III), conservan sin cambios la fase acuosa incolora translúcida y la fase de color blanco con el LI toma la coloración amarilla característica del complejo Au (III)/LI. En el interior de estas MC, se observaron también grandes gotas amarillas, evidenciando la coalescencia de las gotas del LI. Estos resultados demuestran una mayor estabilidad de la emulsión en las MC con la adición de la GA.

### 3.2. Estudio cinético de extracción de Au (III)

Los estudios cinéticos de extracción de Au (III) a partir de soluciones de HCl 0.1 M; a las 4 h, 2, 6 y 9 semanas después de haber sido fabricadas las MC, se muestran en la Figura 4, donde se presentan las gráficas de la fracción residual del metal en solución ( $C_t/C_0$ ) vs. tiempo, observándose un buen ajuste entre los datos experimentales (símbolos) y el modelo (línea continua).

Las curvas presentan la forma característica de las cinéticas, con un descenso rápido del valor de  $C_t/C_0$  y luego continúa descendiendo más lentamente hasta alcanzar un valor constante, correspondiente a la condición de equilibrio. Este valor, representa la fracción residual del metal en equilibrio  $(C_t/C_0)_{eq}$  y mientras más eficiente es la extracción, menor es este valor.

Primeramente, los resultados cinéticos obtenidos a los diferentes tiempos de fabricación de las MC con GA muestran que las cuatro curvas son similares, pero que, a mayor tiempo de fabricación, la velocidad de extracción y eficiencia van disminuyendo poco a poco, con valores de fracción residual de 0.229 a las 4 h de haber sido fabricadas y que llegan hasta 0.268 cuando contaban con 9 semanas de fabricación. Estos valores corresponden a eficiencias de extracción de 77.1 % ( $q_t = 71.8$

$\text{mg g}^{-1}$ ) y 73.2 % ( $q_t = 66.3 \text{ mg g}^{-1}$ ), respectivamente. Por otro lado, los valores de fracciones residuales al equilibrio de las MC que no tenían GA mostraron un aumento considerable, siendo de 0.047 para las 4 h y 0.190 para las 9 semanas, los cuales corresponden a eficiencias de extracción de 95.3% ( $q_t = 88.4 \text{ mg g}^{-1}$ ) y 81.1 % ( $q_t = 73.4 \text{ mg g}^{-1}$ ), respectivamente; es decir, que los materiales a los que se les añadió GA cuentan al inicio con una menor eficiencia de extracción, pero no sufre una variación considerable en cuanto a sus valores de fracciones residuales conforme aumenta el tiempo de fabricación de las MC, como lo observado con los materiales que no contaban con la adición de GA.

Por otra parte, en las curvas de la fracción de aproximación al equilibrio ( $q_t/q_{eq}$ ) en función del tiempo de extracción, son más evidentes las diferencias en las velocidades de extracción, mientras más rápida es la extracción, más agudas son las curvas y más rápido se aproxima su valor a la unidad. Las cinéticas a las 4 h son más rápidas y la velocidad va disminuyendo poco a poco con el tiempo de fabricación, pero en menor medida que lo observado previamente en ausencia de GA.

Los valores de los coeficientes de difusión intraparticular (D) dan una idea de la resistencia a la transferencia del metal a través de las MC, a mayor resistencia, menor valor de D. La Tabla 1 muestra una pequeña disminución del valor de D, conforme el paso del tiempo desde la fabricación de los materiales. Esto está de acuerdo con la disminución de la velocidad de sorción observada.

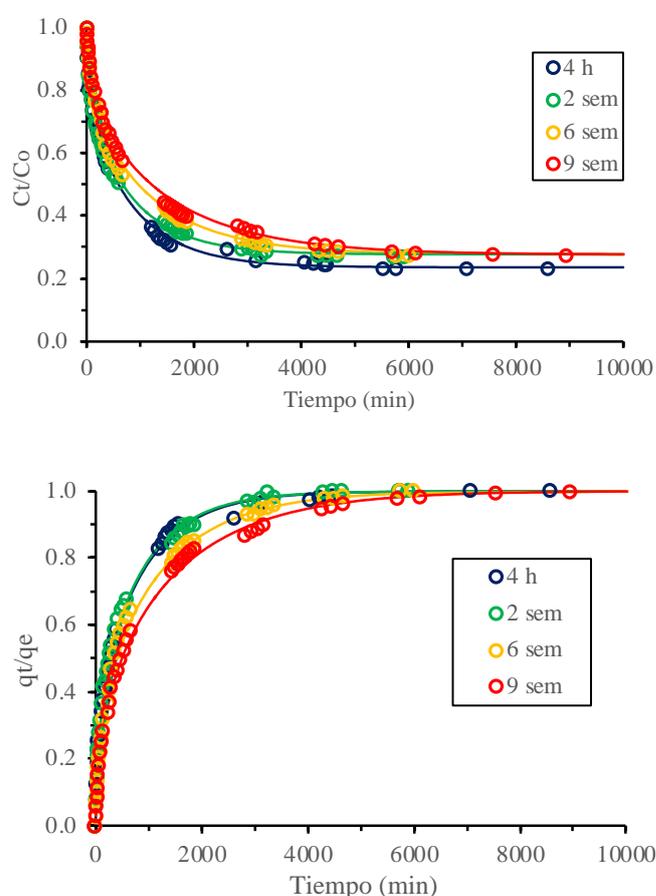


Figura 4: Cinética de extracción de Au (III) mostrando la fracción residual del metal en solución ( $C_t/C_0$ ) y la fracción de aproximación al equilibrio ( $q_t/q_{eq}$ ) en función del tiempo de extracción. MC a las 4 h, 2, 6 y 9 semanas de su

fabricación con emulsificante GA. Condiciones de extracción;  $m/V = 2.0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $C_{0(4\text{h})} = 188 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{0(2\text{semanas})} = 179 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{0(6\text{semanas})} = 172 \text{ mg L}^{-1}$  y  $C_{0(9\text{semanas})} = 181 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas el modelado.

Tabla 1: Parámetros obtenidos para las cinéticas de sorción de Au (III) con MC con CMC/GA.

Tiempo fabricación	Diámetro promedio (mm)	$(C_i/C_0)_{\text{eq}}$	D ( $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$ )
4 horas	1.917	0.229	9.91
2 semanas	1.919	0.269	10.30
6 semanas	1.921	0.272	7.16
9 semanas	1.918	0.268	5.69

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

Con el fin de conocer la capacidad máxima de extracción de los materiales preparados, se obtuvieron las isotermas de sorción de Au (III). En la Figura 5, se muestran los resultados obtenidos, en donde los símbolos representan los valores experimentales y las líneas al modelado con la Ecuación de Langmuir, observándose para todos los casos un buen ajuste entre ellos.

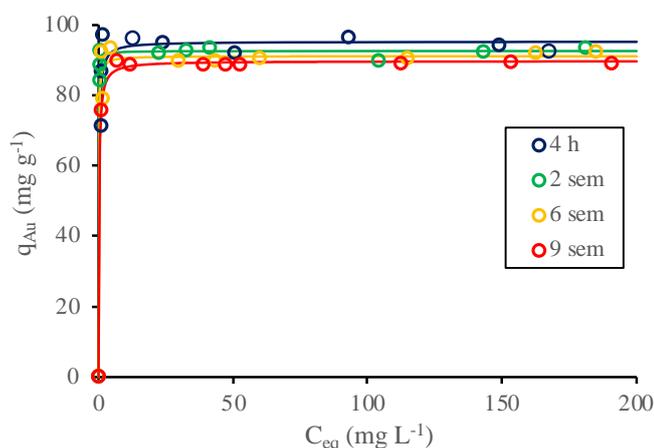


Figura 5: Isotermas de extracción de Au (III) con MC con 4 h, 2, 6 y 9 semanas de fabricación con GA. Condiciones de extracción:  $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m/V = 2.0 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{0(4\text{h})} = 162\text{--}377 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_0 = 170\text{--}377 \text{ mg L}^{-1}$ . Los símbolos representan los valores experimentales y las líneas el modelado.

Tabla 2: Parámetros obtenidos para las isotermas de sorción de Au (III) con MC con CMC/GA.

Tiempo fabricación	b ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
4 horas	6.27	95.42
2 semanas	30.25	93.12
6 semanas	14.87	91.30
9 semanas	5.05	89.02

Las isotermas de sorción obtenidas presentan las características típicas de isotermas muy favorables. Desde el inicio, se presenta una sorción del metal casi total, de manera que la concentración de metal residual en solución es muy pequeña, mientras que la concentración de metal adsorbido alcanza valores cercanos a la capacidad máxima de extracción ( $q_m$ ). Es decir, se alcanza la saturación de las MC con concentraciones de metal en solución muy pequeñas.

En la Tabla 2, se presentan los valores de  $q_m$  para las isotermas obtenidas a los diferentes tiempos de fabricación de las MC CMC/GA. Se observa una pequeña disminución con el

tiempo de fabricación, de  $95.42$  a  $89.02 \text{ mg g}^{-1}$ , al pasar de 4 h a 9 semanas. Por otro lado, las isotermas obtenidas para los materiales sin GA muestran que la capacidad máxima de sorción en el primer estudio termodinámico (a las 4 h de fabricación) fue de  $112.6 \text{ mg g}^{-1}$  y esta va disminuyendo de manera considerable hasta  $95.9 \text{ mg g}^{-1}$  a las 9 semanas de haber sido fabricadas las MC. La disminución de la capacidad máxima de sorción concuerda con lo observado en las cinéticas de sorción (Figura 4), donde al inicio se obtuvieron mayores eficiencias de extracción y luego disminuyeron.

La disminución de la capacidad máxima de extracción de los materiales puede ser atribuida a pérdidas de extractante o bien el crecimiento de las gotas de extractante, debido a la coalescencia que está sufriendo la emulsión con el paso del tiempo, de manera que, con grandes gotas no todo el LI está accesible al metal. Siendo así que el polisacárido añadido a la emulsión, como lo es la GA, está cumpliendo su función como emulsificante al ayudar a retardar la inestabilidad de la emulsión de tipo coalescencia al menos hasta las 9 semanas.

## 4. Conclusiones

Se fabricaron materiales a base de Cyphos IL 101 encapsulado con alginato por gelificación inversa, utilizando una emulsión con carboximetilcelulosa y goma arábiga y se comparó la estabilidad de la emulsión y el desempeño de las MC en la extracción de Au (III), con respecto a materiales similares preparados sin GA. Las emulsiones y las MC con GA mostraron una mayor estabilidad. Al incrementarse el tiempo de fabricación, ambos materiales muestran una disminución de la capacidad y la velocidad de extracción, pero estas variaciones son menores para las MC con GA.

Los materiales fabricados utilizando GA como emulsificante representan una mejor opción para la extracción de Au (III) en medio HCl  $0.1 \text{ M}$ , ya que se mantienen estables y con buena eficiencia de extracción al menos durante las primeras nueve semanas de fabricación. Se requieren estudios complementarios para identificar el tiempo máximo en que pueden ser utilizados estos materiales de manera eficiente.

## 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. Agradecen también el apoyo a la Universidad de Guanajuato (CIIC 228/2023. Recuperación de metales preciosos de fuentes secundarias utilizando extractantes encapsulados).

## Referencias

- Abdelbasir, S.M., Hassan, S.S.M., Kamel, A.H., El-Nasr, R.S. (2018). Status of electronic waste recycling techniques: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 11(8), 15–30. DOI: 10.1007/s11356-018-2136-6
- Ahirwar, R., Tripathi, A. K. (2021). E-waste management: A review of recycling process, environmental and occupational health hazards, and potential solutions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15(10), 30–45. DOI:10.1016/j.enmm.2020.100409
- Appelqvist, I.A.M., Golding, M., Veeker, R., Zuidam, N.J. (2016). Emulsions as delivery systems in foods. Cap. 6. págs. 129–172. En: Jamileh M.

- Lakkis (Ed.), *Encapsulation and controlled release technologies in food systems*.  
DOI:10.1002/9781118946893.ch6
- Bai, L., Huan, S., Li, Z., McClements, D. J. (2017). Comparison of emulsifying properties of food-grade polysaccharides in oil-in-water emulsions: Gum arabic, beet pectin, and corn fiber gum. *Food Hydrocolloids*, 66, 144–153.  
DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.12.019
- Campelo, P. H., Affonso Junqueira, L., Vilela de Resende, J., Domingues Zacarias, R., Barros Fernandes, R. V., Alvarenga Botrel, D., Vilela Borges, S. (2017). Stability of Lime Essential Oil Emulsion Prepared Using Biopolymers and Ultrasound Treatment. *International Journal of Food Properties*, 20(S1), S564–S579.  
DOI:10.1080/10942912.2017.1303707
- Cyganowski, P., Garbera, K., Les niewicz, A., Wolska, J., Pohl, P. (2017). The recovery of gold from the aqua regia leachate of electronic parts using a core-shell type anion exchange resin. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(6), 741–750.  
DOI:10.1016/j.jscs.2017.03.007
- Dickinson, E. (1994). Protein-stabilized emulsions. *Journal of Food Engineering*, 22(1–4), 59–74.  
DOI:10.1016/0260-8774(94)90025-6
- Dickinson, E., Galazka, V. B. (1991). Emulsifying behaviour of gum arabic. Part 1: Effect of the nature of the oil phase on the emulsion droplet-size distribution. *Carbohydrate Polymers*, 14(4), 373–383.  
DOI: 10.1016/0144-8617(91)90003-U
- Islam, A., Ahmed, T., Rahman, A., Hasan, M., Monir, M. U., Aziz, A. A. (2019). Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste—A review. *Journal of Cleaner Production*, 244(20), 1–59.  
DOI:10.1016/j.jclepro.2019.118815
- Kaur, G., Kumar, H., Singla, M. (2022). Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids*, 351, 118556, 1–19.  
DOI:10.1016/j.molliq.2022.118556
- Khaliq, A., Rhamdhani, M., Brooks, G., Masood, S. (2014). Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: A review and australian perspective. *Resources*, 3(1), 152–179.  
DOI:10.3390/resources3010152
- Lupo Pasin, B., González Azón, C., Maestro Garriga, A. (2012). Microencapsulación con alginato en alimentos. Técnicas y aplicaciones. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 3(1), 131–151.  
<https://sites.google.com/site/Irvcta/v3-n1-2012/r8>
- Fraser, K.J., MacFarlane, D.R. (2009). Phosphonium-based ionic liquids: An overview. *Australian Journal of Chemistry*, 62(4), 309–321.  
DOI:10.1071/CH08558
- 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>
- Navarro, R., Saucedo, I., Lira, M. A., Alatorre, A. (2017). Amberlite XAD resins impregnated with ionic liquids from Au(III) recovery. *Macromolecular Symposia*, 374(1), 1–8.  
DOI:10.1002/masy.201600134
- 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
- Pal, A., Mondal, M. H., Adhikari, A., Saha, B., Bhattarai, A. (2021). Scientific information about sugar-based emulsifiers: a comprehensive review. *RSC Advances*, 11(52), 33004–33016.  
DOI:10.1039/D1RA04968B.
- Patel, S., Goyal, A. (2015). Applications of natural polymer gum arabic: A review. *International Journal of Food Properties*, 18(5), 986–998.  
DOI:10.1080/10942912.2013.809541
- Ritecy, G. M. (2006). Solvent extraction in hydrometallurgy: Present and future. *Tsinghua Science and Technology*, 11(2), 137–152.  
DOI:10.1016/S1007-0214(06)70168-7
- Santagapita, P. R., Mazzobre, F. M., Buera, P. M. (2011). Formulation and drying of alginate beads for controlled release and stabilization of invertase. *Biomacromolecules*, 12(9), 3147–3155.  
DOI:10.1021/bm2009075
- Vincent, T., Parodi, A., Guibal, E. (2008). Immobilization of Cyphos IL-101 in biopolymer capsules for the synthesis of Pd sorbents. *Reactive & Functional Polymers*, 68(7), 1159–1169.  
DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2008.04.001
- Wei, W., Kumar, H., Bediako, J., Sang, Y. (2016). Aliquat-336-impregnated alginate capsule as a green sorbent for selective recovery of gold from metal mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 289(14), 413–422.  
DOI:10.1016/J.CEJ.2015.12.104
- Zhu, Y., Sengupta, A. K. (1992). Sorption enhancement of some hydrophilic organic solutes through polymeric ligand exchange. *Environmental Science and Technology*, 26(10), 1990–1998.  
DOI:10.1021/es00034a017
- Zuidam, N.J., Shimoni, E. (2010). Overview of microencapsulates for use in food products or processes and methods to make them. En: Zuidam, N.J., Nedovic, V. (Eds.). *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing*. Springer, New York. N.Y. Pags.: 3-29.  
DOI:10.1007/978-1-4419-1008-0\_2