



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS**  
**POSGRADO EN QUÍMICA**

---

---

“Extracción de iones metálicos con extractantes encapsulados con Quitosano”

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. KARLA GABRIELA RODRÍGUEZ BECERRA

## **DECLARATORIA**

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

“Extracción de iones metálicos con extractantes encapsulados con Quitosano”

Realizado por la Q. Karla Gabriela Rodríguez Becerra, 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, Sede Pueblito de Rocha, Campus Guanajuato, de la Universidad de Guanajuato.

Directores de Tesis:

Dr. Ricardo Navarro Mendoza

Dra. Lilitana Hernández Perales

Guanajuato, Gto; Enero 2022

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

Maestra en Ciencias Químicas

Presenta la Q.

Karla Gabriela Rodríguez Becerra

Con el trabajo titulado:

“Extracción de iones metálicos con extractantes  
encapsulados con Quitosano”

Dr. Merced Martínez Rosales

Presidente

Dra. Luz Adriana Arias Hernández

Secretario

Dra. Patricia Nayeli Olvera Venegas

Vocal

Dra. Marta Patricia Falcón León

Suplente

Guanajuato, Gto; Enero 2022

## **AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES**

Agradezco a la Universidad de Guanajuato por abrirme sus puertas, lo cual me permitió adquirir nuevos conocimientos, además de gozar del reconocimiento como alumna de tan prestigiosa institución. Asimismo, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por la beca que me otorgó durante los dos años de mis estudios de maestría.

Nuestro agradecimiento 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 Investigación Científica 2021 (proyecto 237/2021, titulado "Recuperación de oro con líquidos iónicos encapsulados con biopolímeros"), gracias al cual fue posible realizar este estudio.

También queremos manifestar nuestro agradecimiento al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular (UG-UAA-CONACyT) por el apoyo para la realización de los estudios de microscopía electrónica.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mis asesores Dr. Ricardo Navarro Mendoza y la Dra. Liliana Hernández Perales por haberme permitido trabajar con ustedes para la realización de mi trabajo de Tesis de Maestría, por motivarme a seguir en el posgrado y por ser grandes investigadores, fueron un gran apoyo en los momentos difíciles del proyecto, porque nunca escatimaron en esfuerzo y tiempo para corregir y mejorar este trabajo, por sus valiosos conocimientos, por ser firmes en los momentos que se requería. Pero sobre todo porque me demostraron en el trayecto de esta tarea que parecía no tener fin, que son unos grandiosos asesores y excelentes seres humanos.

A todos los profesores que me impartieron sus conocimientos en mi trayecto por la maestría.

## DEDICATORIAS

A mi madre Gabina, por siempre apoyarme y no dejar que me derrumbara, por enseñarme a ser valiente e independiente, gracias a ti he aprendido a no rendirme y a confiar en mí. Eres mi ejemplo y quiero que me alcance la vida para hacer que te sientas orgullosa de mí, quiero ser mejor por ti, por mí y por todo lo que me has enseñado. Este gran logro es tan mío como tuyo.

A la memoria de mi padre Javier, que siempre está presente en mí, no alcanzaste a ver mis logros, pero sé que estarías orgulloso de ver que he alcanzado todo lo que me propongo y sobre todo de ver en la gran mujer que me convertí. A la memoria de mis abuelos Juana y Felipe que fueron mis segundos padres, gracias por todo lo que hicieron por mí y mis hermanos, son parte fundamental en mi crianza y vida, por siempre apoyarme y ser incondicionales conmigo.

A mis hermanos: Gretel, Berenice y Luis, por ser parte importante de mi vida, y mis sobrinos: Aitana, Yareli, Matías y Javier que siempre dan alegría a mis días.

## RESUMEN

La gran demanda y el alto valor comercial del oro ha motivado el desarrollo de procesos para su recuperación a partir de fuentes secundarias tales como materiales de desecho, incluyendo catalizadores gastados, equipos electrónicos y eléctricos, de las llamadas minas urbanas. La recuperación del oro de minas urbanas puede proceder a través de una lixiviación ácida (generalmente con ácido nítrico y ácido clorhídrico), produciendo soluciones ácidas con metales preciosos, así como otros metales base a bajas concentraciones. Para llevar a cabo la recuperación y refinación de los metales de interés se requiere de procesos de separación capaces de extraerlos de manera eficiente y selectiva a partir de las soluciones acuosas ácidas generadas durante el tratamiento de lixiviación de los materiales de desecho.

Entre las nuevas tecnologías propuestas para tal fin, se encuentra la encapsulación de extractantes con un recubrimiento natural o sintético. Este método combina las ventajas de las resinas de intercambio iónico (útiles en procesos de los cuales se obtienen licores diluidos), con la especificidad de los extractantes comúnmente empleados en extracción líquido-líquido.

El Cyphos IL 101 (cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio), es un líquido iónico térmicamente estable, líquido a temperatura ambiente, no volátil, no flamable y que ha mostrado buenas propiedades de extracción selectiva hacia algunos metales; está compuesto por un catión tetraalquilfosfonio ( $L^+$ ) y el anión ( $Cl^-$ ). El oro es un metal que tiene una alta afinidad por los iones cloruro, formando cloro complejos como  $AuCl_4^-$ . La formación de cloro complejos 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. El extractante fue encapsulado formando microcápsulas tipo matriz utilizando quitosano reticulado como fase dispersante. Por lo anterior, en este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la recuperación de Au(III) a partir de soluciones de HCl 1 M, utilizando Cyphos IL 101 encapsulado con quitosano reticulado con diferentes tipos de agentes reticulantes.

Para la fabricación de las microcápsulas se utilizaron diferentes condiciones experimentales dando lugar a quince series de materiales (MC1-MC15). Se estudiaron los siguientes parámetros: concentración de Cyphos IL 101 (0-30%), tiempo de reticulación (20 min, 6 h y 24 h) y Tipo de agente reticulante

(tripolifosfato de sodio: MC1-MC6; glutaraldehído: MC7-MC11; y epiclorhidrina: MC12-MC15). Posteriormente, a los lotes fabricados se les hizo un estudio de microscopía óptica, análisis MEB y una evaluación de las propiedades mecánicas; los materiales fabricados que mostraron tener una resistencia mecánica adecuada fueron utilizados para realizar los estudios termodinámicos y cinéticos de la extracción de Au(III) de soluciones acuosas de HCl 1 M.

Las microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio extraen Au(III) mediante un mecanismo de intercambio iónico por el líquido iónico. La capacidad de adsorción se incrementa con la concentración del extractante, obteniendo valores de  $72.0 \text{ mg Au g}^{-1}$  para microcápsulas con 10% de extractante. Sin embargo, la concentración de extractante no afecta significativamente la velocidad de extracción. Por otra parte, el tiempo de reticulación no afecta la capacidad, ni la velocidad de extracción. Los materiales reticulados con glutaraldehído mostraron tener una mayor capacidad de extracción cuando no contienen el extractante, obteniendo valores de  $27.9 \text{ mg Au g}^{-1}$ , mientras que para las microcápsulas con 5 y 10 % de extractante, se obtuvieron capacidades máximas de 24.1 y  $21.2 \text{ mg Au g}^{-1}$ , respectivamente; esto debido a que la extracción de Au(III) no se lleva a cabo por el Cyphos IL 101, si no que se extrae por un mecanismo de reducción por el glutaraldehído residual que queda atrapado en el quitosano durante el proceso de reticulación. El análisis MEB confirmó el mecanismo de extracción al mostrar una acumulación de partículas metálicas de oro sobre la superficie de las microcápsulas; la capacidad de extracción es mayor para microcápsulas con un mayor tiempo de reticulación, pero estas tienen una menor velocidad y menores coeficientes de difusión intraparticular que los materiales con menores tiempos de reticulación. Las microcápsulas reticulados con epiclorhidrina muestran que es un buen reticulante, obteniendo materiales resistentes, pero este tipo de reticulación inhibe la sorción del Au(III), obteniendo valores de apenas de  $0.1 \text{ mg Au g}^{-1}$ , volviéndolo un material poco eficiente para la extracción de Au(III). Globalmente, los mejores resultados se obtuvieron con las microcápsulas con 10% de Cyphos IL 101, encapsulado con quitosano reticulado con TPP, durante 20 min.

## ÍNDICE GENERAL

DECLARATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES .....	III
AGRADECIMIENTOS .....	IV
DEDICATORIAS.....	V
RESUMEN.....	VI
ÍNDICE GENERAL.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XIII
INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS .....	3
OBJETIVO GENERAL .....	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES DEL ORO .....	5
1.1. Propiedades fisicoquímicas.....	5
1.2. Aplicaciones .....	7
1.3. Métodos de recuperación del oro.....	8
1.3.1. Pirometalurgia .....	8
1.3.2. Hidrometalurgia.....	9
1.3.3. Lixiviación.....	9

1.3.3.1. Lixiviación de oro con cianuro.....	10
1.3.3.2. Lixiviación de oro con halogenuros.....	10
1.3.3.3. Lixiviación de oro con tiourea.....	10
1.3.3.4. Lixiviación de oro con tiosulfato.....	11
1.3.4. Proceso biohidrometalúrgico .....	11
CAPÍTULO 2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS SOBRE LA EXTRACCIÓN DE IONES METÁLICOS CON EXTRACTANTES ENCAPSULADOS .....	13
2.1. Generalidades de la microencapsulación .....	13
2.2. Tipos de Microcápsulas.....	13
2.3. Técnicas de microencapsulación.....	14
2.3.1. Coacervación.....	15
2.3.2. Emulsificación y evaporación.....	17
2.3.3. Gelificación ionotrópica.....	18
2.3.4. Polimerización.....	18
2.3.5. Secado por aspersion .....	19
2.3.6. Técnica de recubrimiento en lecho fluidizado .....	19
2.4. Biopolímeros empleados en la microencapsulación.....	19
2.4.1. Ácido Hialurónico.....	20
2.4.2. Agarosa.....	21
2.4.3. Alginato .....	22
2.4.4. Carboximetilcelulosa.....	23
2.4.5. Carragenina.....	24
2.4.6. Colágeno .....	25
2.4.7. Gelatina.....	26

2.4.8. Quitosano .....	27
2.4.8.1. Aplicaciones del quitosano en la tecnología de encapsulación .....	29
2.4.8.2. Agentes reticulantes.....	30
2.5. Extracción de iones metálicos con extractantes encapsulados .....	35
2.6. Tipos de extractantes .....	36
2.7. Descripción del extractante CYPHOS IL 101 .....	37
2.8. Modelos matemáticos utilizados en la extracción de iones metálicos .....	38
2.9. Modelos termodinámicos .....	39
2.9.1. Modelo de Langmuir.....	39
2.9.2. Modelo de Freundlich.....	40
2.10. Modelos cinéticos .....	40
2.10.1. Modelo de Crank .....	41
2.10.2. Modelo de Mckay y Ho.....	41
2.10.3. Modelo de Zhu y Sengupta.....	42
CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL .....	43
3.1. Materiales y reactivos.....	43
3.2. Equipos utilizados.....	43
3.3. Preparación de las microcápsulas.....	43
3.3.1. Fabricación de las microcápsulas gelificadas y reticuladas con tripolifosfato de sodio .....	45
3.3.2. Fabricación de las microcápsulas gelificadas con NaOH y reticuladas con glutaraldehído ó epíclorhidrina.....	45
3.4. Caracterización de las microcápsulas.....	46

3.4.1. Microscopía óptica .....	47
3.4.2. Análisis de las microcápsulas por MEB.....	47
3.4.3. Resistencia mecánica a la agitación.....	47
3.5. Extracción de Au(III) .....	47
3.5.1. Isotermas de extracción.....	48
3.5.2. Cinética de extracción de Au(III) .....	49
CAPÍTULO 4. RESULTADOS DE LA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS .....	51
4.1. Microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio. ....	51
4.1.1. Microscopía óptica .....	51
4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	53
4.1.3. Evaluación de la resistencia mecánica de las MC en soluciones de HCl y Au(III) en HCl .....	55
4.2. Microcápsulas sin reticular.....	58
4.3. Microcápsulas reticuladas con glutaraldehído .....	59
4.3.1. Microscopía óptica .....	59
4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	61
4.3.3. Evaluación de la resistencia mecánica de las MC en soluciones de HCl y Au(III) en HCl .....	64
4.4. Microcápsulas reticuladas con epiclorhidrina .....	67
4.4.1. Microscopía óptica .....	67
4.4.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	68
4.4.3. Evaluación de la resistencia mecánica de las MC en soluciones de HCl y en soluciones de Au en HCl .....	69
CAPÍTULO 5. RESULTADOS DEL ESTUDIO DE EXTRACCIÓN DE Au(III).....	72

5.1. Microcápsulas reticuladas con Tripolifosfato de sodio .....	72
5.2. Microcápsulas reticuladas con glutaraldehído .....	80
5.3. Microcápsulas reticuladas con epiclorhidrina .....	89
5.4. Comparación de los estudios termodinámicos y cinéticos de la extracción de Au(III). .....	92
CONCLUSIONES.....	95
REFERENCIAS.....	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2.1. Morfología de diferentes tipos de microcápsulas: A) matriz, B) mononuclear, C) irregular, D) multipared, E) polinuclear y F) agregado de microcápsulas [19].</i>	14
<i>Figura 2.2. Microencapsulación por coacervación: (a) dispersión del agente activo en la solución de polímero; (b) comienzo de la coacervación; (c) adsorción gradual de microcoacervados en la superficie del agente activo; (d) coalescencia del microcoacervado en la pared del agente, curado del recubrimiento y desolvatación completa [20].</i>	16
<i>Figura 2.3. Representación esquemática de la obtención de microesferas por emulsificación y evaporación del disolvente [20].</i>	17
<i>Figura 2.4. Estructura del ácido hialurónico [24].</i>	20
<i>Figura 2.5. Estructura de la agarosa [26].</i>	21
<i>Figura 2.6. Unidades monoméricas de alginato: bloques M (D-manurónico) y bloques G (L-gulorónico) [24].</i>	22
<i>Figura 2.7. Formación de un gel de alginato por cationes de calcio, que da como resultado una estructura identificada como "caja de huevo" [27].</i>	23
<i>Figura 2.8. Estructura de la carboximetilcelulosa (CMC) [30].</i>	24
<i>Figura 2.9. Estructura química de kappa carragenina, iota carragenina y lambda carragenina [31].</i>	25
<i>Figura 2.10. Cadenas del colágeno [34].</i>	26
<i>Figura 2.11. Estructura de la gelatina [35].</i>	27

Figura 2.12. Estructura de la quitina y quitosano [24]. .....	27
Figura 2.13. Mecanismo de reticulación del quitosano con glutaraldehído. .....	32
Figura 2.14. Reticulación de quitosano con epíclorhidrina (GlcN=glucosamina).....	33
Figura 2.15. Configuraciones de reticulación iónica primaria entre quitosano y TPP (a) enlace H y (b) enlace T. Las combinaciones de tipos de enlaces primarios conducen a diferentes tipos de enlaces secundarios (c) [36]. .....	34
Figura 2.16. Estructura química de Cyphos IL 101 [53]......	37
Figura 3.1. Diagrama de flujo del trabajo experimental. ....	44
Figura 4.1. Microcápsulas sin reticular, sin líquido iónico (MC0. dp: 2.34 mm) .....	58
Figura 5.1. Isotermas de sorción. Influencia de la concentración de Cyphos IL 101 en los materiales. 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 M, m/V: $2 \text{ g L}^{-1}$ .....	74
Figura 5.2. Cinética de adsorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con TPP. Influencia de la concentración de Cyphos IL 101 y del tiempo de reticulación. Representación $C_t/C_o$ 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; $C_{HCl}$ : 1 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). .....	79
Figura 5.3. Isotermas de extracción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con GLA. Comparación de los modelos de Langmuir y de Freundlich. MC7 (LI:	

0%, TR: 24 h); MC8 (LI: 5%, TR: 24 h); MC9 (LI: 10%, TR: 24 h); Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M; m/V: 2 g L<sup>-1</sup>..... 82

Figura 5.4. Isotermas de sorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con GLA. Influencia de la concentración de Cyphos IL 101 en los materiales. MC7 (LI: 0%, TR: 24 h); MC8 (LI: 5%, TR: 24 h); MC9 (LI: 10%, TR: 24 h); Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M; m/V: 2 g L<sup>-1</sup>..... 83

Figura 5.5. Cinética de adsorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con GLA. Representación  $C_t/C_o$  en función del tiempo y representación  $q_t/q_{eq}$  en función del tiempo. MC8 (LI: 5%, TR: 24 h); MC9 (LI: 10%, TR: 24 h); MC10 (LI: 5%, TR: 6 h); MC11 (LI: 10%, TR: 6 h). Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M;  $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>; m/V: 0.8 g L<sup>-1</sup>..... 88

Figura 5.6. Isotermas de sorción de microcápsulas reticuladas con ECH. MC14 (LI: 10%, TR: 24 h). Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M; m/V: 2 g L<sup>-1</sup>..... 90

Figura 5.7. Comparación de isotermas de sorción de Au(III) con las MC fabricadas con los diferentes reticulantes estudiados. MC3(10%, TR: 20 min); MC9(10%, TR: 24 h); MC14 (LI: 10%, TR: 24 h). Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M; m/V: 2 g L<sup>-1</sup>. ..... 93

Figura 5.8. Comparación de cinética de extracción de Au(III) con MC fabricadas con los diferentes reticulantes estudiados. Representación  $C_t/C_o$  en función del tiempo y representación  $q_t/q_{eq}$  en función del tiempo. MC3 (TPP, LI: 10%, TR: 20 min); MC9 (GLA, LI: 10%, TR: 24 h); MC14 (ECH, LI: 10%, TR: 24 h). Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M;  $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>; m/V: 0.8 g L<sup>-1</sup>..... 94

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. <i>Propiedades físicas del oro [1-3]</i> .....	6
Tabla 2.1. <i>Técnicas de Microencapsulación [20]</i> .....	15
Tabla 3.1. <i>Codificación y características de las microcápsulas gelificadas y reticuladas con tripolifosfato de sodio (TPP)</i> .....	45
Tabla 3.2. <i>Codificación y características de las microcápsulas gelificadas con NaOH y reticuladas con glutaraldehído (GLA) y epíclorhidrina (ECH)</i> . 46	
Tabla 3.3. <i>Variables experimentales de las isotermas de extracción de Au(III). Tiempo de agitación: 72 h; Temperatura: 20°C; Volumen de solución: 10 mL; Masa de MC: 0.020 g; Velocidad de agitación: 150 rpm; C<sub>HCl</sub>: 1 M.</i> .....	49
Tabla 3.4. <i>Condiciones experimentales de la cinética de extracción de Au(III). Temperatura: 20±1°C; Volumen de solución: 250 mL; Velocidad de agitación: 150 rpm; Concentración inicial de Au(III): 50 ppm; C<sub>HCl</sub>: 1 M.</i> .....	50
Tabla 4.1. <i>Microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio</i> .....	52
Tabla 4.2. <i>Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con TPP (MC3, LI: 10%, TR:20 min). A) MC entera; B) superficie externa; C) corte transversal; D) Contraste de superficie externa e interna; E) y F) superficie interna de las MC.</i> .....	54
Tabla 4.3. <i>Evaluación de resistencia mecánica de las microcápsulas reticuladas con TPP (MC1-MC6). Agitación en soluciones de HCl y de Au(III) en HCl. Tiempo de agitación: 48 h; Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm</i> .....	55

Tabla 4.4. Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con TPP. MC después de 48 h de agitación en una solución de HCl 1M. ....	56
Tabla 4.5. Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con TPP. MC después de 48 h de agitación en una solución de Au(III) a 200 ppm en HCl 1M. ....	57
Tabla 4.6. Análisis MEB de las microcápsulas sin reticular, sin líquido iónico (MC0). A) MC entera; B) superficie externa; C) corte transversal; D) superficie interna de las MC.....	59
Tabla 4.7. Microcápsulas reticuladas con glutaraldehído.....	60
Tabla 4.8. Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con GLA (MC7, LI: 0%, TR: 24 h). A) MC entera; B) superficie externa; C) y D) corte transversal; E) Contraste de superficie externa e interna; F) superficie interna de las MC..	62
Tabla 4.9. Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con GLA (MC9, LI: 10%, TR: 24 h). A) MC entera; B) superficie externa; C) corte transversal; D) Contraste de superficie externa e interna; E) superficie interna de las MC.	63
Tabla 4.10. Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con GLA. MC después de 48 h de agitación en una solución de HCl 1 M. ....	64
Tabla 4.11. Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con GLA. MC después de 48 h de agitación en una solución de Au(III) a 200 ppm en HCl 1 M.....	66
Tabla 4.12. Microcápsulas reticuladas con epíclorhidrina.....	67
Tabla 4.13. Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con ECH (MC14, LI: 10%, TR: 24 h). A) MC entera; B) superficie externa; C) y D) corte transversal;	

E) Contraste de superficie externa e interna; E) superficie interna de las MC. .....	68
Tabla 4.14. Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con ECH. MC después de 48 h de agitación en una solución de HCl 1M. ....	70
Tabla 4.15. Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con ECH. MC después de 48 h de agitación en una solución de Au(III) a 200 ppm en HCl 1M. ....	71
Tabla 5.1. Parámetros obtenidos para las isothermas de sorción de Au(III). ..	74
Tabla 5.2. Análisis MEB (VPSE) de las microcápsulas reticuladas con TPP (MC3; LI: 10%, TR: 20 min, después de extracción de Au (C0: 95 ppm)). A) MC entera; B) superficie externa; C) contraste de superficie externa e interna; D) superficie interna de las MC. ....	76
Tabla 5.3. Análisis MEB (AsB) de las microcápsulas reticuladas con TPP (MC3; LI: 10%, TR: 20 min, después de extracción de Au (C0: 95 ppm)). A) MC entera; B) superficie externa; C y D) superficie interna de las MC.....	77
Tabla 5.4. Coeficientes de difusión intraparticular obtenidos para la sorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con TPP. ....	80
Tabla 5.5. Parámetros del modelo de Freundlich obtenidos para las isothermas de sorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con GLA. ....	83
Tabla 5.6. Análisis MEB de las microcápsulas sin extractante, reticuladas con GLA (MC7; LI: 0%, TR: 24 h, después de extracción de Au (C0: 115 ppm)). A) MC entera; B) superficie externa; C) corte transversal; D) Contraste de superficie externa e interna; E) y F) cristales sobre la superficie externa. ....	85

*Tabla 5.7. Análisis MEB de las microcápsulas con extractante reticuladas con GLA (MC9; LI: 10%, TR: 24 h, después de extracción de Au (C0: 110 ppm)). A) MC entera; B) corte transversal; C) y D) superficie externa; E) y F) Contraste de superficie externa e interna. ....86*

*Tabla 5.8. Coeficientes de difusión intraparticular obtenidos para la sorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con GLA. ....89*

*Tabla 5.9. Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con ECH (MC14; LI: 10%, TR: 24 h, después de extracción de Au (C0: 50 ppm)). A) MC entera; B) superficie externa; C) corte transversal; D) Contraste de superficie e interna; E) y F) superficie interna de las MC..... 91*

## INTRODUCCIÓN

El oro tiene diversas aplicaciones, la buena estabilidad química y las propiedades de conducción eléctrica son las principales razones del uso de este metal en la industria 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) [1]. Sin embargo, los recursos de oro en el mundo son escasos, tanto de fuentes primarias (actividad minera), como en su distribución geográfica. Por lo tanto, se ha estimulado el reciclaje y recuperación de estos recursos de fuentes secundarias, esto debido a la fuerte demanda y los altos precios de este metal [2]. La recuperación de oro se enfrenta a desafíos asociados a una técnica adecuada para su recuperación. Los métodos existentes para la recuperación de oro a partir de fuentes secundarias incluyen hidrometalurgia y pirometalurgia. La hidrometalurgia utiliza disolventes ácidos o básicos como cianuros, haluros, tiourea y tiosulfatos para lixiviación de metales, como en el caso de minerales naturales, mientras que los procesos pirometalúrgicos se definen por el uso de hornos de fundición, incineraciones, combustiones y pirólisis [3]. Se han utilizado varios métodos para la extracción de oro de soluciones que contienen cloruro; estos incluyen extracción con solventes, precipitación química, adsorción, electrodeposición, separación con membranas y procesos de intercambio iónico. Entre estas técnicas, la adsorción y el intercambio iónico han demostrado 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 que dificulta y encarece la recuperación de Au(III). Por lo tanto, el desarrollo de un método más eficiente para la extracción selectiva y la separación de oro de sus contrapartes primarias y secundarias se han vuelto de vital importancia [4].

Una de las metodologías que actualmente se encuentra en proceso de estudio, es la microencapsulación de extractantes comerciales comúnmente empleados en la extracción líquido-líquido para la extracción de iones metálicos de interés ambiental (metales tóxicos) o por su alto valor agregado (metales preciosos). El uso de esta metodología de

microencapsulación de extractantes 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 líquido-líquido, ya que al utilizar algún extractante, 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 interior de la microcápsula [5].

Por todo lo anterior, se propone realizar un estudio sobre la recuperación del Au(III) de soluciones de HCl empleando el líquido iónico Cyphos IL 101 (cloruro trihexil(tetradecil)fosfonio) como extractante encapsulado con quitosano reticulado, utilizando tres diferentes agentes reticulantes: tripolifosfato de sodio, glutaraldéhidido y epiclorhidrina, poniendo especial interés en la fabricación de diversos materiales con los cuales se realizarán estudios termodinámicos y cinéticos de extracción de Au(III), con el propósito de determinar su capacidad de extracción y de identificar el mecanismo de extracción y las etapas limitantes de la velocidad de extracción, a fin de definir cómo se pueden mejorar las propiedades de difusión de los iones y de aumentar la eficiencia y velocidad de extracción.

A continuación, se describe de manera resumida el contenido general de este documento.

El Capítulo 1 describe las propiedades físicas y químicas del oro, así como su obtención, aplicaciones y métodos de recuperación. En el Capítulo 2, se describen las generalidades sobre la técnica de microencapsulación donde se abordan aspectos como los tipos de microcápsulas, biopolímeros empleados en la microencapsulación, tipos de reticulantes, tipos de extractantes y los modelos matemáticos empleados en la extracción de iones metálicos. El Capítulo 3 presenta una descripción general de los equipos, materiales y reactivos utilizados, así como la metodología seguida para la fabricación de los materiales y su posterior aplicación en la extracción del Au(III). Posteriormente, en los Capítulos 4 y 5, se presenta el análisis de los resultados obtenidos en la fabricación de las microcápsulas y en los estudios de extracción de Au(III), respectivamente. Por último, se

presentan las conclusiones del estudio realizado y referencias bibliográficas consultadas.

## **HIPÓTESIS**

Es posible realizar una extracción rápida y eficiente de Au(III) de soluciones de HCl utilizando el Cyphos IL 101 encapsulado con quitosano reticulado.

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

## **OBJETIVO GENERAL**

Obtener diferentes materiales a base de Cyphos IL 101 encapsulado con quitosano reticulado con tripolifosfato de sodio, glutaraldehído y epiclorhidrina para estudiar la extracción de Au(III) en medio de HCl y determinar las mejores condiciones de preparación para su rápida y eficiente extracción.

Del que se derivan los siguientes objetivos específicos:

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Fabricar microcápsulas a base de Cyphos IL 101, encapsulado con quitosano reticulado, utilizando diferentes condiciones experimentales: concentración de extractante, tipo de agente reticulante (tripolifosfato de sodio, glutaraldehído y epiclorhidrina) y tiempo de reticulación.
2. Determinar la influencia de las condiciones experimentales de fabricación de las microcápsulas sobre su morfología y estabilidad, identificando las condiciones más adecuadas para su fabricación.
3. Estudiar la extracción de Au(III) de soluciones de HCl con las microcápsulas preparadas, determinando la influencia de los siguientes parámetros experimentales: concentración de extractante, tipo de agente reticulante y tiempo de reticulación.
4. Obtener las isotermas de sorción de Au(III), a fin de determinar la capacidad de sorción de los materiales preparados.
5. Realizar estudios cinéticos de extracción de Au(III) con los materiales preparados, a fin de determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y, mediante la aplicación de modelos, identificar los

mecanismos de extracción y las etapas y parámetros cinéticos (p. ej. coeficientes de difusión) determinantes de la velocidad de sorción.

## CAPÍTULO 1. GENERALIDADES DEL ORO

El oro (Au) es un metal de transición que se encuentra entre la plata (Ag) y el Roentgenio (Rg) en la serie química de la Tabla Periódica, ubicado en el Grupo 11, Periodo 6 y Bloque d. Su número atómico es 79 y su masa atómica  $196.96655 \text{ g mol}^{-1}$ , tiene un solo isótopo estable  $Au^{197}$  y tiene la configuración electrónica  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$ . El oro, junto con los elementos cobre (Cu) y plata (Ag), son conocidos colectivamente como los "metales de acuñación"; estos elementos fueron casi con certeza los primeros tres metales conocidos por el hombre. Todos ellos se encuentran en forma elemental o "nativa" y deben haber sido utilizados como dinero primitivo mucho antes de la introducción de las monedas de oro en Egipto, alrededor del 3400 a. C. [6, 7].

El nombre del oro se deriva de la histórica palabra inglesa 'geolo', para amarillo y el símbolo químico para este elemento (Au) se deriva del latín "aurum" (amanecer resplandeciente). El metal ha sido conocido y apreciado como objeto de belleza y por sus propiedades únicas de estabilidad química, conductividad eléctrica, maleabilidad y ductilidad [6, 8].

Los recursos naturales de oro elemental están contenidos principalmente en el oro mineral (más de 85% de Au) y en agua de mar. Las abundancias relativas de este metal en la corteza terrestre son de 0.004 ppm de Au y está presente en el agua de mar alrededor de  $1 \times 10^{-3}$  ppm dependiendo de la ubicación. El oro se encuentra principalmente en su estado nativo, a menudo aleado con plata, cobre, bismuto, mercurio, elementos del grupo del platino, telurios y seleniuros. El oro nativo se distingue de otros minerales que tienen un color amarillento similar que a menudo se denominan "oro de los tontos" (por ejemplo, pirita, calcopirita y millerita), por su fuerte brillo metálico y su tinte característico [6, 8].

### 1.1. Propiedades fisicoquímicas

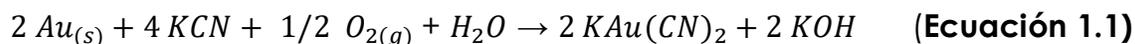
Las siguientes propiedades físicas del oro (Tabla 1.1) fueron determinadas en condiciones normales de presión (20 °C y 1 atm) [1-3].

**Tabla 1.1.** Propiedades físicas del oro [1-3]

Propiedades físicas	Valor reportado
Punto de fusión	1064.43 °C
Punto de ebullición	2856 °C
Densidad	19.32 g/cm <sup>3</sup>
Radio atómico	1.74 Å
Conductividad eléctrica	0.452 X10 <sup>6</sup> /cm Ω
Conductividad térmica	3.17 W/cm K
Primera energía de ionización	890 kJ/mol
Calor específico	0.128 J/kg
Fuerza de tensión	138 MPa
Dureza	2.5 a 3 Mohs
Ductilidad	Alta
Color	Amarillo dorado a blanco plateado rara vez rojo anaranjado

El oro no reacciona con oxígeno para formar óxidos estables, siendo los principales estados de oxidación  $Au(I)$  y  $Au(III)$ . Los compuestos más comunes son  $AuCl_3$  y el ácido cloraúrico  $HAuCl_4$ . Ambos se construyen alrededor del ion metálico  $Au^{3+}$ . Es uno de los metales menos activos químicamente, no se empaña, ni se oxida en el aire y no se ve afectado por el cambio de temperatura [8].

El oro es un metal noble, por ende, es insoluble en los ácidos; no obstante, el HCl en presencia de oxidantes, el agua regia y el cloro en presencia de agua lo disuelven formando ácido cloroáurico  $HAuCl_4$ . También las soluciones de cianuros alcalinos en presencia de oxidantes (aire,  $H_2O_2$ , etc.) lo disuelven formando cianoaurato con  $Au(I)$ :



Los reductores (sales ferrosas,  $H_2O_2$ , ácido oxálico, formaldehído,  $SO_2$ , Zn, hipofosfito, cloruro de titanio (III)) reducen el  $Au^{3+}$  a Au metálico que precipita como polvo oscuro o como coloide, de color variable del amarillo, al rojo o al violeta, según el tamaño de las partículas [9].

Los compuestos de  $Au^{1+}$  en solución son inestables debido a la dismutación:



Por ello, generalmente, en el análisis interesan solo las reacciones de  $Au^{3+}$  [9], pero en los procesos de extracción, las especies de Au(I) son también importantes [10].

La combinación única de propiedades químicas y físicas del oro lo convierte en invaluable para el rendimiento y la confiabilidad a largo plazo de miles de accesorios. El metal es completamente reciclable y es un componente vital en muchas aplicaciones [8].

## 1.2. Aplicaciones

La evidencia del uso del oro se remonta a tiempos muy antiguos, incluso antes del 3400 a. C., el oro es un metal precioso comparativamente excepcional con una belleza singular y es atesorado por su color. Además, como metal extraordinariamente dúctil y maleable, tiene una gran demanda en la joyería, las industrias de alta tecnología y las aplicaciones médicas, debido a sus propiedades físicas y químicas únicas [10].

Los dos usos principales del oro son las reservas monetarias de las naciones de todo el mundo y en la fabricación de joyas [6, 7]. El oro es el más maleable y dúctil de todos los metales y se puede aplanar en láminas delgadas de menos de una millonésima de pulgada de espesor y estirarlas en alambre. Algunos de los usos decorativos del oro son enchapado decorativo, oro líquido para cerámica, oro laminado para plumas estilográficas, medallas, esculturas, joyería, etc. [8].

Durante las últimas cuatro décadas, las industrias electrónica y eléctrica han utilizado cantidades considerables de oro debido a su excelente conductividad eléctrica, baja resistencia eléctrica de contacto para insertar conexiones y excelente resistencia a la corrosión [10]. El uso de oro está aumentando día a día, debido a que los dispositivos electrónicos son más duraderos en términos de cables de unión y revestimiento para contactos y conectores. Su demanda global en la industria electrónica ahora alcanza las 250 toneladas por año y cubre casi el 8% del consumo total de metales preciosos (PM). La buena estabilidad química y las propiedades de conducción son las principales razones del uso de metales preciosos para aplicaciones de contacto en la industria electrónica [3].

Otros usos importantes son en odontología, fotografía, industria química, industria automotriz (como catalizadores soportados), baños electrolíticos, química médica (como agentes antiinflamatorios para tratamientos graves de artritis reumatoide), debido a que el oro es biológicamente inactivo, se ha convertido en un factor vital en la investigación médica y la industria aeroespacial (aleaciones de soldadura fuerte y reflexión del calor). Las aleaciones de oro se utilizan en aplicaciones industriales como galvanoplastia, granulación, prensado y laminación para mantener bajos los costos y hacer productos más fuertes [1-3].

### **1.3. Métodos de recuperación del oro**

Los recursos de oro 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 electrónicos y eléctricos de las llamadas minas urbanas [2]. Todas estas razones hacen que su recuperación y separación de otros metales básicos sea estratégica. En muchos países desarrollados, se implementan programas importantes para la 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 no renovables y contribuir a equilibrar el costo de tratamiento de desechos electrónicos, para proporcionar ingresos adicionales y suministrar recursos adicionales limitados [11]. Las tecnologías de pirometalúrgica, hidrometalúrgica y biohidrometalúrgica se han utilizado ampliamente para recuperar oro de fuentes primarias y secundarias [10].

#### **1.3.1. Pirometalurgia**

El proceso pirometalúrgico, incluida la incineración, la fundición en un horno de arco de plasma o en un alto horno, la fusión y las reacciones en fase gaseosa a altas temperaturas, se ha convertido en un método convencional para recuperar oro de minerales y materiales secundarios desde hace tres décadas. En este proceso, los desechos que contienen oro triturado se queman en un horno de alta temperatura y las impurezas se eliminan, pueden volatilizarse por una reacción química o por calor, o pueden

convertirse en escorias que ascienden a la superficie del metal fundido o en lodos que se hunden hasta el fondo [10].

### **1.3.2. Hidrometalurgia**

Extraer oro de manera eficiente de los minerales auríferos presenta una dificultad debido a la concentración de oro extremadamente baja, las partículas minúsculas de oro y la concentración de otros metales. Se han utilizado muchos métodos para mejorar la tasa de extracción de oro y reducir la contaminación ambiental [12].

Los pasos principales en el procesamiento hidrometalúrgico consisten en una serie de lixiviaciones ácidas o cáusticas del material que contiene oro. Luego, las soluciones se someten a procedimientos de separación y purificación tales como precipitación de impurezas, extracción con solvente, adsorción e intercambio iónico para aislar y concentrar los metales de interés. En consecuencia, las soluciones se tratan mediante electrodeposición, cementación, reducción química o cristalización para la recuperación de oro [10].

### **1.3.3. Lixiviación**

La lixiviación es el proceso de extraer un constituyente soluble de un sólido por medio de un solvente, que es el paso inicial en un proceso hidrometalúrgico [13]. Este es el paso inicial en un proceso de recuperación de oro en el que se disuelven todos los metales solubles de la materia prima. El contenido de metal en la materia prima puede ser bastante bajo. Los agentes de lixiviación más comunes utilizados en la recuperación de oro incluyen cianuro, haluros, tiourea y tiosulfato [10].

Se pueden dividir en dos categorías el método sin cianuro y método con cianuro. En cuanto al método sin cianuro, muchos nuevos lixiviantes alternativos como tiosulfato, halógenos, tiourea, tiocianato, se han estudiado para la lixiviación de oro en los últimos años. Sin embargo, los lixiviantes sin cianuro permanecen principalmente en la etapa de investigación de laboratorio debido a la baja tasa de extracción (en su mayoría menos del 92% y menos del 60% para el mineral refractario) [12].

### 1.3.3.1. Lixiviación de oro con cianuro

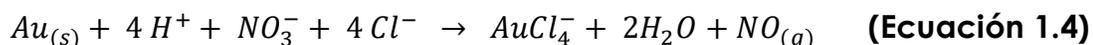
Durante más de 100 años, el cianuro se ha destacado como reactivo de lixiviación en minas de oro y fuentes secundarias debido a su alta eficiencia y costo relativamente bajo [10]. La lixiviación de cianuro se realiza en condiciones alcalinas, la eficiencia de la lixiviación depende de la dosis de oxidante, la concentración de cianuro, el pH, la temperatura y otras características fisicoquímicas. El  $CN^-$  es el ingrediente activo que disuelve los metales preciosos por complejación. El pH óptimo de la solución de cianuro es de 10 a 10.5 ya que el  $CN^-$  es estable a un pH de 10.2. Cuando el valor del pH está por debajo de 8.2, se puede formar HCN altamente volátil. El mecanismo de disolución del oro en una solución de cianuro es esencialmente un proceso electroquímico. Las reacciones generales se muestran a continuación [13, 14] :



### 1.3.3.2. Lixiviación de oro con halogenuros

Con la excepción del flúor y el astato, todos los halógenos se han probado y/o utilizado para la extracción de oro. El oro forma complejos de Au(I) y Au(III) con cloruro, bromuro y yoduro, dependiendo de las condiciones químicas de la solución. Sin embargo, de los haluros, solo el cloro/cloruro se ha aplicado industrialmente en una escala significativa. Las tasas de cloración se ven favorecidas por un pH bajo, niveles altos de cloruro y cloro, temperaturas elevadas y áreas de superficie altas.

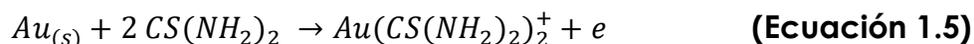
El medio tradicional para disolver el oro (y los metales del grupo del platino) es el agua regia, una mezcla de tres partes de clorhídrico concentrado y una parte de ácido nítrico concentrado. Las reacciones involucradas en la lixiviación con agua regia se muestran a continuación [13].



### 1.3.3.3. Lixiviación de oro con tiourea

La tiourea  $((NH_2)_2CS)$  utilizada como agente de extracción de oro para fuentes primarias y secundarias se ha mostrado sustancialmente prometedora. En condiciones ácidas, la tiourea disuelve el oro y forma un

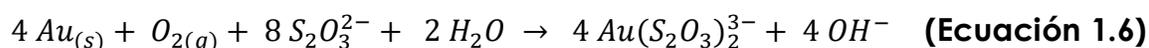
complejo catiónico; la reacción es rápida y se pueden lograr extracciones de oro de hasta el 99%. La reacción anódica sigue la ecuación [10]:



Sin embargo, el reactivo debe usarse en condiciones relativamente restringidas, ya que es termodinámicamente estable en medios ácidos y neutros, pero se descompone rápidamente en soluciones básicas. La lixiviación se lleva a cabo normalmente en el rango de pH de 1 a 2, y su aplicación exitosa depende de la optimización y el control cuidadoso del pH, el potencial redox, la concentración de tiourea y el tiempo de lixiviación [10].

#### 1.3.3.4. Lixiviación de oro con tiosulfato

El oro se disuelve lentamente en tiosulfato alcalino. La velocidad de disolución está influenciada por las concentraciones de tiosulfato y oxígeno disuelto, la temperatura del proceso y puede mejorarse agregando iones de cobre. El oro forma un complejo aniónico estable con tiosulfato de acuerdo con la siguiente reacción:



Aunque el complejo de tiosulfato de oro es bastante estable, una vez que se ha formado, son necesarias condiciones alcalinas para evitar la descomposición del tiosulfato por el ácido. El proceso de lixiviación con tiosulfato es catalizado por cobre [10].

#### 1.3.4. Proceso biohidrometalúrgico

Hay dos áreas principales de biohidrometalurgia para la recuperación de oro, la biooxidación y la biosorción. La biooxidación se ha aplicado con éxito en la recuperación de oro a partir de sulfuros metálicos, que son los principales minerales portadores de oro, y materiales electrónicos gastados, mediante el uso de reacciones asistidas por bacterias. El proceso de biosorción es una interacción fisicoquímica pasiva entre los grupos de microorganismos cargados en la superficie y los iones en la solución, en los que se pueden utilizar tanto organismos vivos como muertos. Se sabe que numerosos microorganismos, incluidas algas, bacterias, levaduras y hongos, acumulan oro de forma activa. Un proceso basado en biosorción ofrece un

volumen de lodo químico y/o biológico a manipular y una alta eficiencia en la desintoxicación de efluentes [10].

## **CAPÍTULO 2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS SOBRE LA EXTRACCIÓN DE IONES METÁLICOS CON EXTRACTANTES ENCAPSULADOS**

### **2.1. Generalidades de la microencapsulación**

La microencapsulación es un término que representa un rango de técnicas para la producción de micropartículas, es decir, técnicas utilizadas para encerrar sólidos, líquidos o gases dentro de una matriz o capa, que consisten principalmente en materiales poliméricos biodegradables [15]. El producto resultante del proceso de microencapsulación se denomina "microcápsula" [16, 17].

Las microcápsulas se pueden dividir en dos partes, el núcleo y la cáscara. El núcleo (la parte intrínseca) contiene el ingrediente activo, mientras que la cáscara (la parte extrínseca) protege el núcleo de forma permanente o temporalmente de la atmósfera externa. Se han utilizado muchos términos para describir el contenido de una microcápsula: agente activo, componentes activos, material del núcleo, relleno, fase interna y carga útil. También se han utilizado muchos términos para describir el material a partir del cual se forman las cápsulas: portador, revestimiento, membrana, cubierta o pared [16, 17].

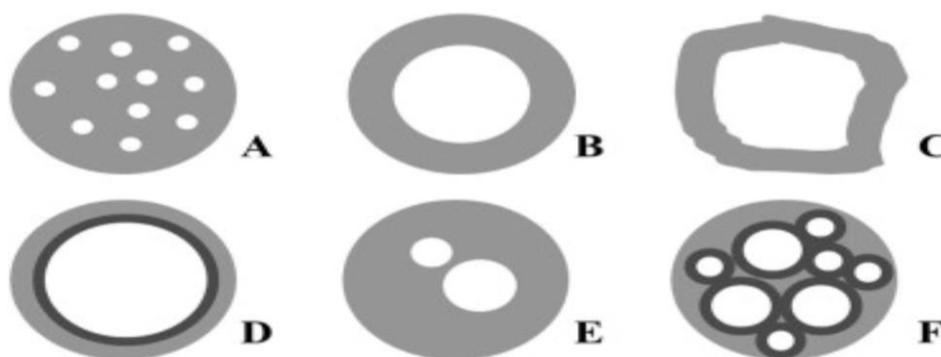
La técnica de microencapsulación se ha estudiado ampliamente gracias a sus potenciales aplicaciones en la industria farmacéutica, alimenticia, agrícola y química, ya que por medio de la microencapsulación, diferentes tipos de materiales como ingredientes farmacéuticos, extractantes, proteínas, probióticos, péptidos, vitaminas, aceites volátiles, pigmentos, colorantes, materiales para alimentos, catalizadores, fertilizantes, pesticidas, entre otros, pueden ser encapsulados con diferentes tipos de recubrimiento como etilcelulosa, quitosano, gelatina, carragénina, poliéster, alginato de calcio, entre otros [16].

### **2.2. Tipos de Microcápsulas**

Las microcápsulas pueden tener formas regulares o irregulares (C) y con base en su morfología, pueden clasificarse en mononucleares (B),

polinucleares (E), agregados (F), multipared (D) y tipo matriz (A) como se muestra en la Figura 2.1 [16].

Las microcápsulas mononucleares (B) contienen un solo núcleo rodeado por el recubrimiento, las microcápsulas polinucleares (E) contienen varios núcleos rodeados por un solo recubrimiento y las microcápsulas tipo matriz (A) contienen el material del núcleo distribuido e inmobilizado como pequeñas gotas distribuidas homogéneamente dentro del material del recubrimiento. Las estructuras básicas de las microcápsulas también pueden contener un núcleo mononuclear con múltiples capas (D) o grupos de microcápsulas (F). La morfología de las microcápsulas depende de la naturaleza y composición de los materiales del núcleo y de la cubierta y su modo de interacción. La morfología de las microcápsulas se controla típicamente mediante condiciones físicas como la temperatura, el pH y el método utilizado en su preparación [16, 18].



**Figura 2.1.** Morfología de diferentes tipos de microcápsulas: A) matriz, B) mononuclear, C) irregular, D) multipared, E) polinuclear y F) agregado de microcápsulas [19].

### 2.3. Técnicas de microencapsulación

Existen muchas técnicas de microencapsulación con muchas variaciones en los detalles, dependiendo del material a encapsular, la solubilidad del polímero, el tamaño de partícula, el espesor, la permeabilidad de la pared, el tipo y la velocidad de liberación requerida, las propiedades físicas y la viabilidad económica de la producción. Muchos de estos métodos se basan exclusivamente en fenómenos físicos. Algunos utilizan reacciones químicas como la polimerización o la policondensación. Otros combinan fenómenos

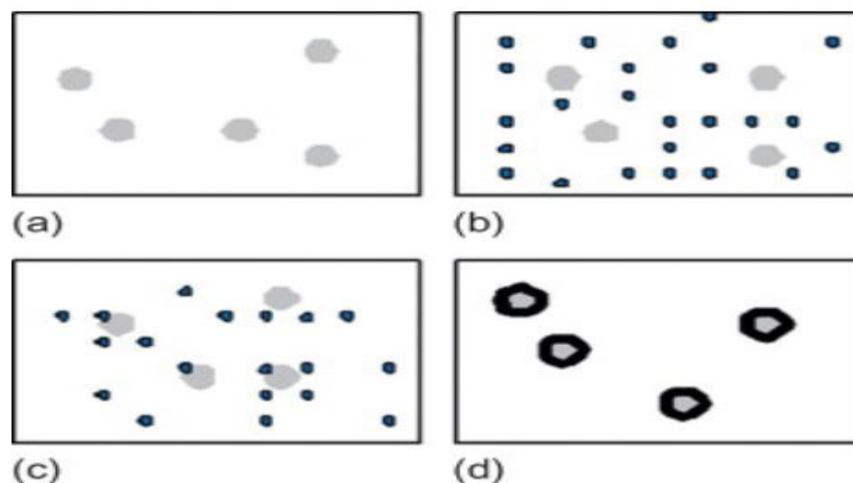
físicos y químicos. Hoy en día, existe un número enorme y creciente de procesos de encapsulación, nuevas patentes y desarrollos avanzados. Muchos sistemas de microencapsulación emplean una combinación de varios procesos y, a veces, es difícil clasificar los métodos, por lo tanto, las principales tecnologías se pueden clasificar en tres grupos como se muestra a continuación en la Tabla 2.1 [20]:

**Tabla 2.1.** Técnicas de Microencapsulación [20].

Métodos		
Fisicoquímicos	Químicos	Mecánicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Coacervación.</li> <li>❖ Métodos de emulsificación.</li> <li>❖ Gelificación ionotrópica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Polimerización <i>in situ</i> e interfacial.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Secado por aspersion.</li> <li>❖ Flujo de aire o lecho fluidizado.</li> </ul>

### 2.3.1. Coacervación

"Coacervación" (Tabla 2.1) es un término utilizado en química coloidal para denotar el proceso asociativo de separación de fases inducido por la modificación del medio (pH, fuerza iónica, temperatura, solubilidad) en condiciones controladas. En este proceso (Figura 2.2), la fase que es rica en coloide se conoce como fase coacervada, mientras que la que contiene cantidades muy pequeñas de coloide se conoce como fase de equilibrio. Con base en los sistemas poliméricos involucrados en la reacción y el mecanismo de separación de fases, existen dos tipos de procesos de coacervación: estos son coacervación simple y compleja.



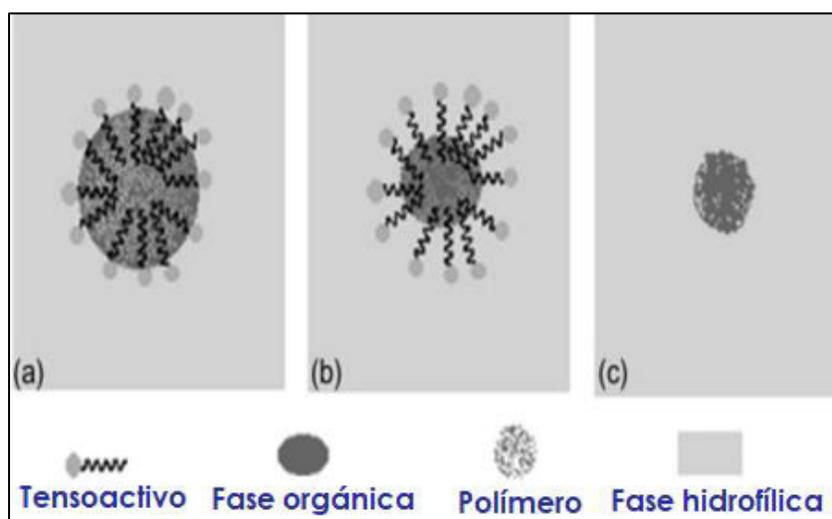
**Figura 2.2.** Microencapsulación por coacervación: (a) dispersión del agente activo en la solución de polímero; (b) comienzo de la coacervación; (c) adsorción gradual de microcoacervados en la superficie del agente activo; (d) coalescencia del microcoacervado en la pared del agente, curado del recubrimiento y desolvatación completa [20].

En el proceso de coacervación simple, un solo polímero está involucrado y se forman coacervados debido a un mecanismo de deshidratación o "déficit de agua" causado por la adición de una sal o líquido de desolvatación (también llamado agente de coacervación o agente inductor) en el medio de reacción. Un buen ejemplo de proceso de coacervación simple es la separación de fases de la gelatina cuando se agrega sulfato de sodio o etanol a su solución. Por otro lado, en los procesos de coacervación complejos, las interacciones iónicas entre dos o más polímeros con carga opuesta, generalmente proteínas y polisacáridos, conduce a la formación de coacervados y la separación de fases. El principal factor impulsor de la coacervación compleja es la interacción electrostática entre las macromoléculas cargadas presentes en el medio de reacción. Sin embargo, la fuerza intermolecular de Van Der Waals, la interacción hidrofóbica en proteínas dipolares y los cambios en la conformación del ácido nucleico debido al enlace de hidrógeno intermolecular también juegan un papel importante en el mecanismo de coacervación complejo [21].

En la actualidad, la coacervación es uno de los métodos de micro/nano encapsulación más eficaces utilizados en las industrias alimentaria y farmacéutica. Durante el proceso de encapsulación mediante el método de coacervación, el polímero coacervado se deposita alrededor del ingrediente activo (núcleo), lo que lleva al asentamiento del núcleo encapsulado [21].

### 2.3.2. Emulsificación y evaporación

La emulsificación y evaporación (Tabla 2.1) del solvente es un método muy utilizado, que consiste en solidificar la fase interna de una emulsión, produciendo micropartículas. El agente activo se puede disolver o suspender en la solución de polímero (material de revestimiento) usando un disolvente orgánico volátil. A continuación, esta fase se emulsiona en un medio acuoso dispersante inmiscible que contiene un tensioactivo (emulsionante) que evita la aglomeración de las micropartículas. El disolvente se evapora a baja temperatura y presión reducida. La solubilidad del polímero disminuye a medida que el disolvente se evapora, lo que da como resultado micropartículas que se separan por centrifugación o filtración. El método puede producir micropartículas de 5 a 5000  $\mu\text{m}$ . La estructura de las micropartículas producidas es esencialmente una matriz, donde el agente activo se dispersa en la matriz polimérica, formando así microesferas (Figura 2.3) [20].



**Figura 2.3.** Representación esquemática de la obtención de microesferas por emulsificación y evaporación del disolvente [20].

### 2.3.3. Gelificación ionotrópica

La gelificación ionotrópica (Tabla 2.1) se basa en la capacidad de los polielectrolitos de reticularse en presencia de contraiones para formar hidrogeles. Estos aniones forman una estructura de malla al combinarse con los cationes polivalentes e inducen la gelificación. Las perlas de hidrogel son producidas al dejar caer una solución polimérica cargada con el agente activo en la solución acuosa de cationes polivalentes. Los cationes se difunden en las gotas poliméricas cargadas con el agente activo formando una red tridimensional reticulada iónicamente [22].

La técnica de gelificación ionotrópica ha tenido un interés creciente en el uso de polímeros naturales como portadores de fármacos debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad. Los polímeros naturales o semisintéticos como alginatos, goma gellan, quitosano, pectina y carboximetilcelulosa se usa ampliamente para la encapsulación de drogas por esta técnica. Estos polielectrolitos naturales contienen ciertos aniones / cationes en su estructura química, con los cuales forman una estructura de malla al combinarse con iones contrarios e inducen la gelificación por reticulación [22].

### 2.3.4. Polimerización

La polimerización interfacial (Tabla 2.1) es un método que implica la polimerización de dos monómeros reactivos en la interface de la emulsión (acuosa/orgánica), cada uno soluble en una fase de la emulsión. Dependiendo del tipo de emulsión (aceite en agua o agua en aceite), se puede utilizar para encapsular varios materiales del núcleo, incluidos fármacos hidrófobos e hidrófilos, así como sus soluciones en agua o en líquidos inmiscibles en agua. Si el polímero resultante es soluble en las gotitas de emulsión, este proceso conduce a la formación de microesferas. De lo contrario, el polímero forma una capa alrededor de las gotitas, lo que da como resultado la formación de microcápsulas. La principal desventaja de este método está relacionada con el uso de monómeros y disolventes orgánicos potencialmente tóxicos y su completa eliminación del producto final [15].

La polimerización *in situ* (Tabla 2.1) al igual que la polimerización interfacial, se basa en la polimerización de dos monómeros reactivos. Sin embargo,

ambos monómeros utilizados para la polimerización *in situ* son solubles en la fase continua de la emulsión, por lo que la polimerización tiene lugar en la fase continua. Los monómeros primero forman un prepolímero de bajo peso molecular. A medida que el prepolímero crece, se deposita en la superficie del material del núcleo disperso, lo que resulta en la formación de microcápsulas. Este método es particularmente adecuado para la encapsulación de activos líquidos o sus soluciones [15].

### **2.3.5. Secado por aspersión**

El secado por aspersión (Tabla 2.1) es una técnica que se utiliza ampliamente en las industrias alimentaria, química, farmacéutica y bioquímica para diversas aplicaciones, incluida la microencapsulación; es un proceso comercial de bajo costo que se utiliza principalmente para encapsular fragancias, aceites y aromas. Básicamente, es un proceso continuo de un solo paso y es un sistema cerrado en el que el agente activo se disuelve o dispersa en una solución del polímero concentrado y es rociado en una cámara caliente y como consecuencia de la evaporación del solvente, el polímero se solidifica rápidamente alrededor de las partículas del agente activo, lo que da como resultado la formación de microesferas o micropartículas polinucleares o tipo matriz [15, 16].

### **2.3.6. Técnica de recubrimiento en lecho fluidizado**

Esta técnica de lecho fluidizado (Tabla 2.1) también conocida como técnica de suspensión de aire, implica la suspensión del agente activo en una corriente de aire de alta velocidad seguida de la pulverización con una solución polimérica, fundida o dispersable (medio de recubrimiento). La solidificación y la posterior formación de micropartículas se logra simplemente por evaporación o enfriamiento del solvente. El medio de recubrimiento puede introducirse en la cámara de lecho fluido desde la parte superior, de fondo y tangencial. La posible aglomeración de partículas es uno de los principales inconvenientes de esta técnica [15].

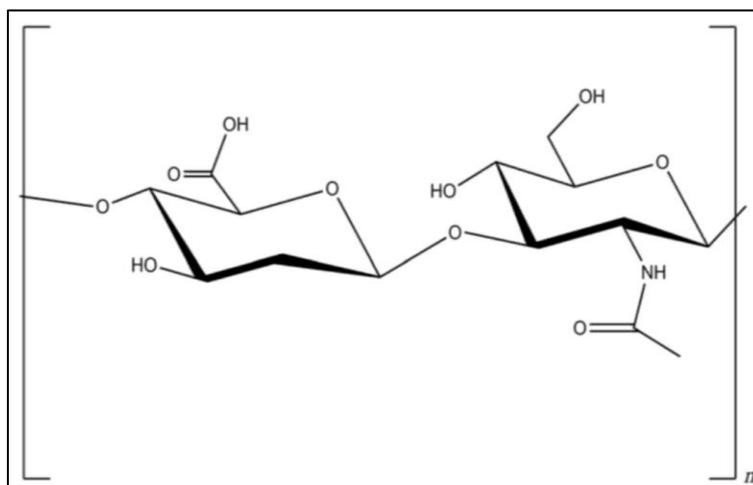
## **2.4. Biopolímeros empleados en la microencapsulación**

Los polímeros formadores de hidrogeles que son de fuentes naturales representan una clase importante de biomateriales para aplicaciones de encapsulación debido a su renovabilidad, biodegradabilidad,

biocompatibilidad y no toxicidad [23]. Los biopolímeros más utilizados actualmente son: quitosano, carragenina, agarosa, colágeno, ácido hialurónico, gelatina, carboximetilcelulosa y alginato de sodio [16].

### 2.4.1. Ácido Hialurónico

El ácido hialurónico es un polisacárido que se encuentra en el tejido de los vertebrados y es un ejemplo de glicoproteína. Químicamente, el ácido hialurónico es un polisacárido lineal compuesto por ácido D-glucurónico y N-acetil-D-glucosamina unidos entre sí por un enlace  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3) (Figura 2.4). El ácido hialurónico es útil para ciertas aplicaciones biomédicas como absorbente biológico y lubricante; en combinación con alginato se utiliza en aplicaciones quirúrgicas para la cicatrización de heridas y se ha combinado con el colágeno para crear un andamio osteoconductor para la regeneración ósea. El ácido hialurónico y sus derivados son de uso en ingeniería de tejidos en forma de geles, esponjas, películas, fibras y micropartículas. Los geles de ácido hialurónico se pueden formar mediante la unión covalente entrecruzamiento con diversos derivados de hidrazida. Las limitaciones potenciales para el uso de ácido hialurónico son su largo tiempo de permanencia en el cuerpo y la limitada gama de propiedades mecánicas de sus geles. El ácido hialurónico se ha usado en microencapsulación de células como vehículo de suministro de medicamentos [24, 25].

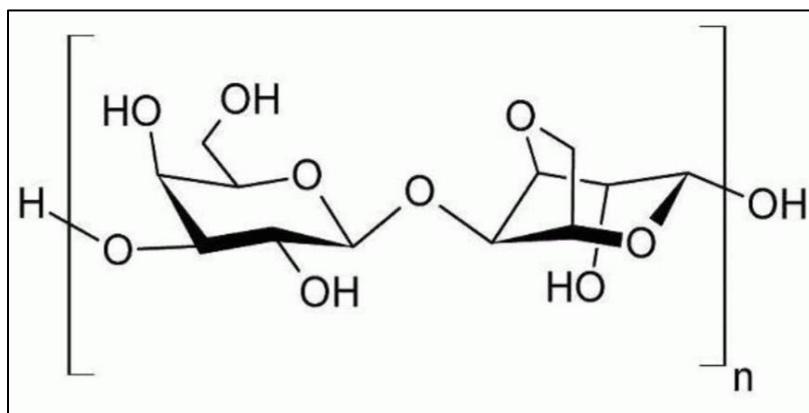


**Figura 2.4.** Estructura del ácido hialurónico [24].

### 2.4.2. Agarosa

La agarosa es un material de pared interesante y potencial que puede ser adecuado para la microencapsulación. Es un polisacárido estructural que se encuentra en diferentes especies de algas rojas (Rhodophyceae) y su estructura está constituida por unidades alternadas de D-galactosa y 3,6-anhidro-L-galactosa (Figura 2.5). La agarosa muestra una excelente capacidad de formación de gel y altas propiedades de barrera al oxígeno. Además, también exhibe histéresis térmica en su transición de agua a gel; es decir, la agarosa se convierte en gel o se funde a diferentes temperaturas. En general, la agarosa logra una disolución completa cuando se calienta a 90–95 ° C y forma un gel a aproximadamente 40 ° C, es decir, la agarosa es un buen material de cambio de fase [26].

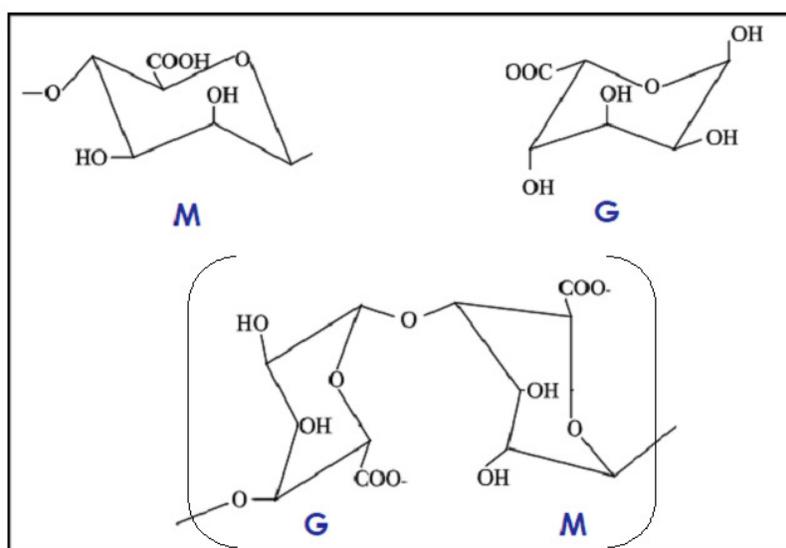
La agarosa se ha aplicado ampliamente durante siglos no solo tradicionalmente para aplicaciones alimentarias debido a sus características versátiles, como gelificantes, espesantes, filmógenos, suspensores y estabilizantes, sino también en las industrias biomédica y farmacéutica. Las micropartículas de agarosa se han utilizado ampliamente como matrices de encapsulación para una amplia gama de complementos alimenticios, como probióticos y antioxidantes. Sin embargo, la agarosa muestra una hidrofilia muy alta, lo que restringe su aplicación como material de pared para microcápsulas [27].



**Figura 2.5.** Estructura de la agarosa [26].

### 2.4.3. Alginato

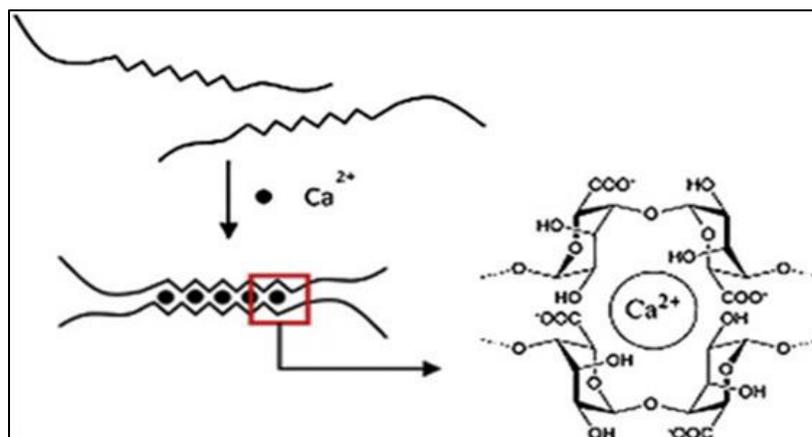
El alginato es el polímero más comúnmente empleado en la técnica de encapsulamiento ya que presenta ciertas características que lo hacen atractivo para este uso, como, por ejemplo: elevado grado de porosidad, no requiere solventes orgánicos tóxicos, permite que la encapsulación se lleve a cabo a temperatura ambiente, ente otros. Es un polisacárido que se extrae del componente de la pared celular de las algas pardas, que tienen propiedades para formar geles y soluciones altamente viscosas, este biopolímero está constituido por dos diferentes tipos de azúcares: D-manurónico (M) y L-gulurónico (G) como se muestra en la Figura 2.6 [28].



**Figura 2.6.** Unidades monoméricas de alginato: bloques M (D-manurónico) y bloques G (L-gulurónico) [24].

El proceso de gelificación es atribuido al entrecruzamiento de las cadenas de alginato debido a la presencia de iones divalente, generalmente de calcio, que interactúan con dos grupos carbonilos. En la gelificación del alginato solo participan los bloques G. Cuando dos cadenas de bloque G (ácido  $\alpha$ -L-gulurónico) se alinean, se forma una cavidad entre ellas con el tamaño adecuado para acomodar 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 2.7) [28].



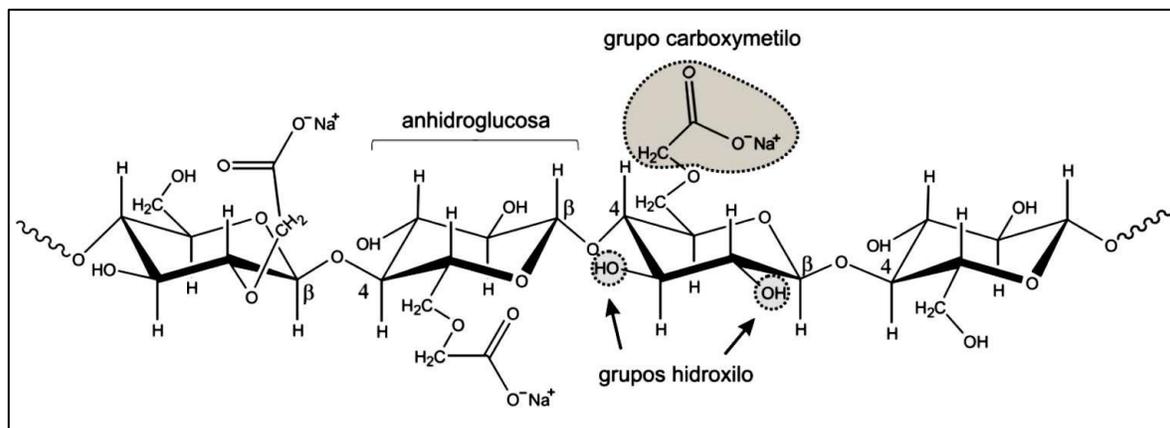
**Figura 2.7.** Formación de un gel de alginato por cationes de calcio, que da como resultado una estructura identificada como “caja de huevo” [27].

El alginato se ha utilizado para encapsular diversas cargas, como células vivas, fármacos proteicos, enzimas, ingredientes alimentarios, compuestos volátiles, catalizadores y extractantes. Los sistemas inmovilizados se han empleado en diversas aplicaciones, incluida la ingeniería de tejidos, la administración controlada de fármacos, la biocatálisis para la producción de productos químicos, la estabilización de ingredientes alimentarios, la adsorción de contaminantes, el almacenamiento de energía y la extracción de iones metálicos [23, 29].

#### 2.4.4. Carboximetilcelulosa

La carboximetilcelulosa (CMC) es un biopolímero derivado de la celulosa. La estructura química de la CMC está compuesta por un copolímero de  $\beta$ -D-glucosa y de la sal  $\beta$ -D-glucopiranososa-2-O-(carboximetil)-monosódico unido con enlaces tipo  $\beta$ -1,4-glucósidos (Figura 2.8). La CMC es conocida también como goma de celulosa o éter de celulosa aniónica y se sintetiza partir de la reacción de cloro acetato de sodio con álcali celulosa. Debido a su estructura química, la CMC puede formar enlaces de coordinación con iones divalentes sin que pierda su habilidad de procesado. Para varias aplicaciones tecnológicas el grado de sustitución de la CMC debe ser menor de 3, porque en estos casos la CMC tiene una buena solubilidad en agua fría como en agua caliente, gran retención de agua, gran resistencia

química a los aceites, grasas y solventes orgánicos y un cierto grado adhesivo y capacidad de formar películas. Estas características y su no toxicidad, biodegradabilidad y biocompatibilidad que dependen del grado de pureza de esta han hecho que la CMC se produzca en grandes cantidades a nivel mundial para su aplicación en detergentes, en la industria petrolera, papelera y además es utilizado como aditivo alimenticio [30].



**Figura 2.8.** Estructura de la carboximetilcelulosa (CMC) [30].

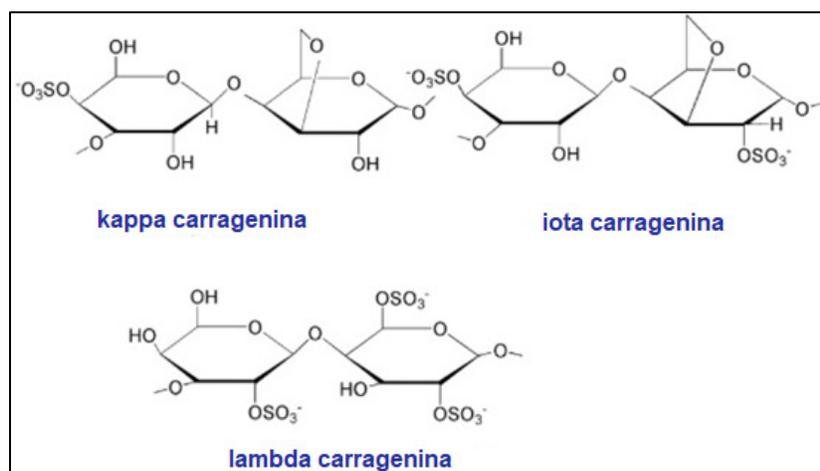
### 2.4.5. Carragenina

La carragenina (CG) es el nombre general de un grupo de polisacáridos sulfatados de alto peso molecular obtenidos por extracción de algas rojas formadas por unidades alternas de D-galactosa y 3, 6-anhidro-galactosa (3, 6-AG) unidas por α-1, 3 y enlace β-1, 4-glicosídico. La carragenina es un poligalactano sulfatado con un contenido de éster-sulfato de 15 a 40%, lo que lo convierte en un polisacárido aniónico. La carragenina se utiliza como agente gelificante, estabilizante y espesante y también como sustituto de grasas en la industria alimentaria, especialmente en los productos lácteos. También se utilizan en diferentes artículos no alimentarios, como cosméticos, productos farmacéuticos, formulaciones textiles e impresiones [31].

Hay tres tipos principales de carragenina (Figura 2.9), que varían en su grado de sulfatación. (i) Kappa (κ)-carragenina se compone de β-d-galactosa 4-sulfato con 3 enlaces alternos y 6-anhidro-α-galactopiranososa con 4 enlaces que tienen una carga negativa por unidad repetida de disacárido, (ii) iota (ι)-carragenina tiene dos grupos sulfato por unidad repetitiva de disacárido,

(iii) Lambda ( $\lambda$ )-carragenina tiene tres grupos sulfato por unidad de disacárido, pero no exhiben ningún puente de 3, 6-anhídrido contrario a  $\kappa$  y  $\iota$ -carragenina [31].

Las carrageninas iota y kappa exhiben propiedades gelificantes en presencia de cationes que se ven influenciados por la concentración y la naturaleza de los cationes (es decir,  $K^+$  y  $Ca^{+2}$ , respectivamente) presentes en la solución, así como por la concentración de biopolímero. Una investigación reciente mostró que la gelificación en  $\lambda$ -carragenina ciertamente era posible con iones trivalentes [31].

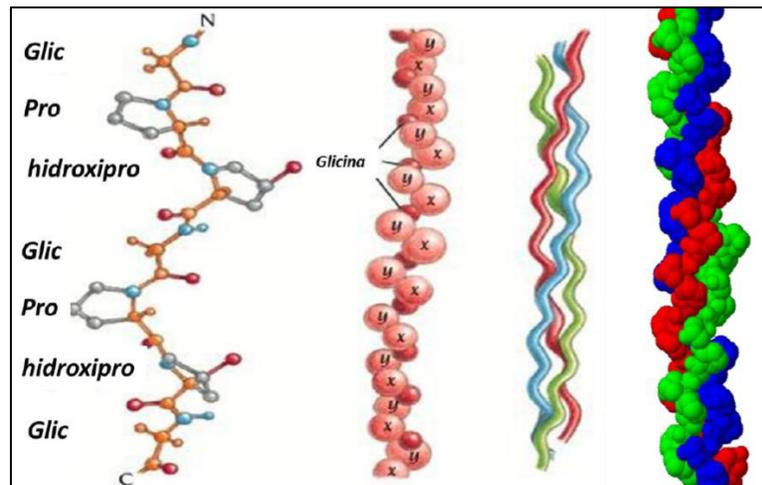


**Figura 2.9.** Estructura química de kappa carragenina, iota carragenina y lambda carragenina [31].

#### 2.4.6. Colágeno

Los colágenos son una familia de proteínas fibrosas muy características que se encuentran en todos los animales multicelulares. La característica central de todas las moléculas de colágeno es su rigidez. La estructura general de la molécula de colágeno se caracteriza por la repetición de dominios "Glicina-XY", donde "X" y "Y" están ocupados por diferentes aminoácidos que varían a lo largo de la triple hélice, aunque "X" es frecuentemente prolina (Pro) y "Y" es hidroxiprolina (Hyp) (Figura 2.10). Este patrón conduce a la formación de la triple hélice de 3 cadenas polipeptídicas que se encuentran en todos los miembros de la familia del colágeno. Hasta el momento, se han reportado 29 miembros de la familia del colágeno [32].

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. El mecanismo de inmovilización celular en colágeno implica la formación de múltiples interacciones iónicas, enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals entre las células y el colágeno. Los retos para el uso de colágeno como material para inmovilización de principios activos, incluye un alto costo para su purificación [25, 33].



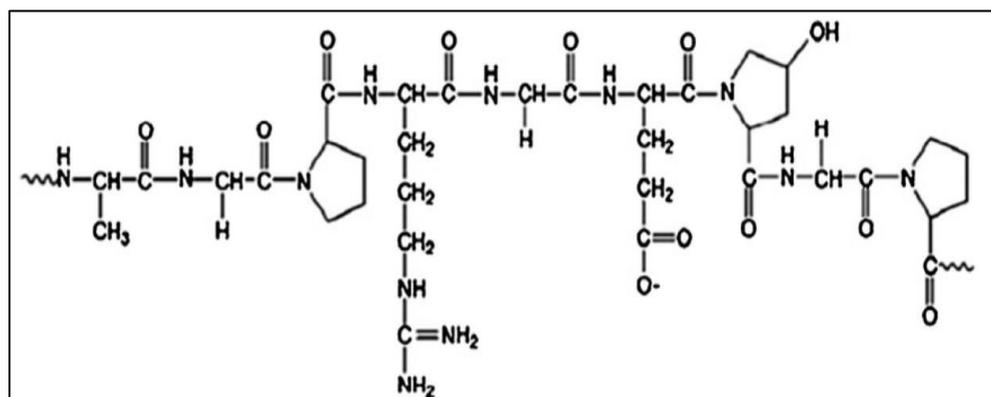
**Figura 2.10.** Cadenas del colágeno [34].

#### 2.4.7. Gelatina

La gelatina que es un biomaterial muy versátil obtenido a partir de colágeno insoluble fibroso presente en huesos, piel, cartílagos y residuos de animales mamíferos y peces. Se produce en grandes cantidades y a bajo costo. La gelatina posee una estructura helicoidal formada por 20 aminoácidos (Figura 2.11), que le confiere propiedades funcionales y de formación de geles. La gelatina resulta de la hidrólisis parcial del colágeno, por lo tanto, su estructura tiene tres cadenas de polipéptidos enrolladas entre sí, formando una hélice por formación de enlaces de hidrógeno [35].

Sus características físicas dependen de su origen. Las de origen marino son más deformables y débiles que las de origen animal, pero en general, independientemente de su origen, todas tienen muy buena resistencia a la tracción y barrera a los gases, aromas y migración de grasas. No obstante,

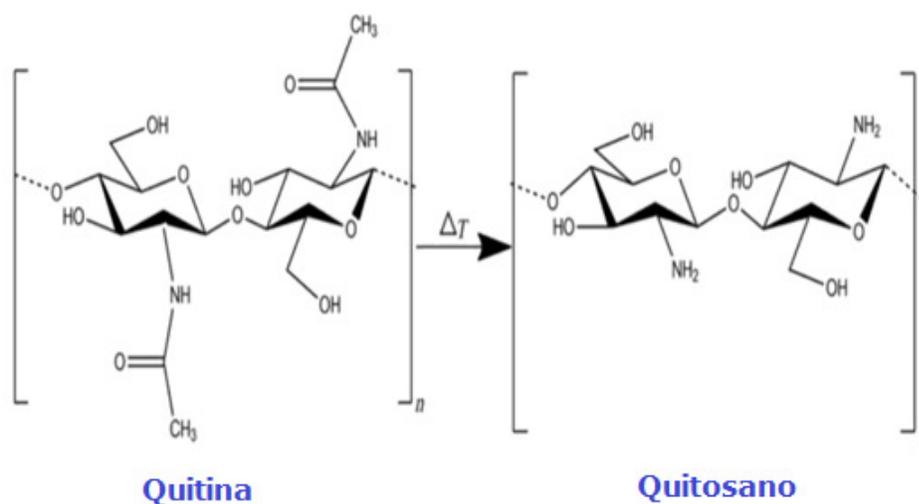
poseen pobre barrera al vapor de agua debido a su naturaleza hidrofílica. Una de las más utilizadas es la gelatina de pescado, siendo los peces más utilizados abadejo, bacalao, salmón, tilapia, potas, la perca del Nilo, atún, tiburón y bagre, que forman geles de diferente calidad a los obtenidos con gelatina de origen porcino o bovino [35].



**Figura 2.11.** Estructura de la gelatina [35].

#### 2.4.8. Quitosano

La quitina es el polisacárido animal más abundante en la Tierra y contiene tanto grupos amino como grupos acetilo en su estructura básica. La estructura de la quitina se muestra en la Figura 2.12.



**Figura 2.12.** Estructura de la quitina y quitosano [24].

La quitina forma parte del exoesqueleto de insectos y crustáceos y la piel exterior de hongos. Estructuralmente, la quitina es similar a la celulosa excepto que los grupos hidroxilo en el C<sub>2</sub> son reemplazado por grupos N-metilamida. La desacetilación de la quitina forma quitosano (Figura 2.12) que es un copolímero de N-acetil-d-glucosamina y d-glucosamina y se diferencia en el grado de N-acetilación (40-98%) y el peso molecular (50-2000 kDa) [24, 19].

El quitosano se puede producir mediante hidrólisis alcalina o hidrólisis enzimática de la quitina, conocida como desacetilación. El proceso de desacetilación implica la eliminación de grupos acetilo de la quitina utilizando soluciones de hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), mezclas de hidracina anhidra y sulfato de hidracina. Sin embargo, la desacetilación total de la quitina rara vez se completa. La quitina, con un grado de desacetilación de aproximadamente el 50%, se denomina quitosano y se vuelve soluble en medios ácidos acuosos [36].

El grado de desacetilación (DD) y el peso molecular (PM) son dos parámetros que influyen en las características químicas y biológicas de este polímero como la solubilidad, la biodegradabilidad y la viscosidad. El DD es un parámetro crítico del quitosano, ya que se ha informado que el quitosano con un DD más alto muestra efectos biológicos más fuertes, así como una mayor solubilidad en agua. Esto se debe a que un DD más alto indica una mayor concentración de grupos amino en la molécula, y la protonación del grupo funcional  $-NH_2$  es vital para manifestar los efectos biológicos del quitosano y la solubilidad en agua. Además del DD, el peso molecular (PM) es otro parámetro esencial que influye en la bioactividad del quitosano. Al igual que el DD, el quitosano de PM más bajo suele mostrar bioactividades más significativas que el quitosano de PM más alto. La bioactividad del quitosano suele ser más fuerte cuando el PM es menor (por ejemplo, <20 kDa) que cuando es mayor (por ejemplo, >120 kDa) [37].

A pesar de todas las ventajas, el quitosano tiene un alto peso molecular y una naturaleza altamente viscosa y también es insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos y medios acuosos libres de ácidos, lo que limita su aplicación. Para superar este defecto, el quitosano tiene tres grupos funcionales diferentes que pueden participar en diversas reacciones químicas y físicas. Estos grupos son grupo amino (posición C-2), grupo

acetilamino (posición C-2), grupos hidroxilo primarios y secundarios (posiciones C-3 y C-6, respectivamente). Con una mirada más cercana a la estructura del quitosano, queda claro que el grupo acetamido es muy estable y no se romperá fácilmente. Además, la reacción del grupo hidroxilo secundario, que se encuentra en C-3, ha sido limitada debido a su impedimento estérico. De modo que los grupos activos son el grupo hidroxilo primario y el grupo amino que están involucrado en reacciones tales como coordinación de metales, acoplamiento químico, reticulación, copolimerización por injerto, alquilación, etc. Además, la carga catiónica del quitosano (el resultado de grupos amino protonados a pH ácido) conduce a fuerzas electrostáticas con compuestos con una carga negativa [38].

El quitosano es uno de los polímeros más utilizados en la fabricación de hidrogeles debido a sus propiedades únicas como biocompatibilidad, biodegradabilidad, propiedad antimicrobiana y no toxicidad. Estas propiedades se atribuyen a los grupos amina primaria unidos a las cadenas del polímero del quitosano. Los grupos amino del quitosano juegan un papel crítico en la producción de hidrogeles entrecruzados química y físicamente [36].

#### **2.4.8.1. Aplicaciones del quitosano en la tecnología de encapsulación**

Una aplicación atractiva del quitosano es en la tecnología de encapsulación, las matrices de quitosano se usan para proteger los materiales encapsulados. Además, la característica catiónica del quitosano en condiciones ácidas también puede simplificar la preparación de cápsulas, ya que las interacciones electrostáticas entre el quitosano y las moléculas aniónicas son las principales fuerzas impulsoras en los sistemas de encapsulación a base de quitosano [39]. Estas propiedades únicas hacen que el quitosano sea un material de recubrimiento importante para atrapar varios ingredientes activos adecuados para varias aplicaciones en diferentes campos como biomedicina, cosmética, agricultura, alimentación, textil, tratamiento de aguas y extracción y recuperación de metales [18].

Los hidrogeles de quitosano son candidatos ideales para la administración de fármacos por ejemplo aplicaciones que incluyen la focalización de fármacos en el colon y el hígado. También encuentran aplicación en

inmovilización enzimática que se utiliza en las áreas de biosensores y biodegradación. Más recientemente, los hidrogeles de quitosano se han utilizado como vehículos para fármacos radio isotópicos en braquiterapia para controlar las dosis específicas del sitio [24]. Por otro lado, se ha reportado la extracción de Cr(VI) usando la metodología de microencapsulación de extractantes utilizando quitosano como material de recubrimiento. Se preparó una cápsula de quitosano en la cual el material recubierto fue un líquido iónico, el cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio, conocido comercialmente como Cyphos IL 101. Las microcápsulas fueron estables en medios ácido, gracias al uso de tripolifosfato de sodio como agente reticulante. Se estudiaron los efectos del contenido de Cyphos IL 101, pH, tiempo de contacto, velocidad de rotación y concentración de Cr(VI) en la adsorción. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción de la cápsula de quitosano se incrementó con el aumento de Cyphos IL 101 [40].

#### **2.4.8.2. Agentes reticulantes**

En solución ácida, el quitosano tiene una alta densidad de carga atribuida a la protonación de sus grupos amino. La solubilidad del quitosano está determinada por un equilibrio de sus fuerzas repulsivas (grupos amino cargados positivamente) y la predisposición de sus cadenas poliméricas a autoasociarse mediante enlaces de hidrógeno e interacciones hidrófobas. A valores de pH por debajo de su  $pK_a$  ( $\approx 6.3-7$ ), las moléculas de quitosano son solubles en agua y los grupos amino están cargados positivamente, lo que induce la repulsión electrostática entre las cadenas del polímero. Mientras que, a pH neutro los grupos amino del quitosano se desprotonan y se fomentan las interacciones hidrófobas, formando un precipitado hidratado similar a un gel [36].

El problema de la inestabilidad de los geles de quitosano a valores de pH bajos puede resolverse mediante la modificación del quitosano por reticulación. En teoría, la reticulación del quitosano es una reacción con un agente reticulante que reacciona con al menos dos cadenas del polisacárido de quitosano para formar un puente entre ellas. Las moléculas de quitosano unidas entre sí forman una red tridimensional, lo que le da al biopolímero reticulado una mayor estabilidad en un amplio rango de valores de pH que conduce a la conservación del biopolímero mediante la

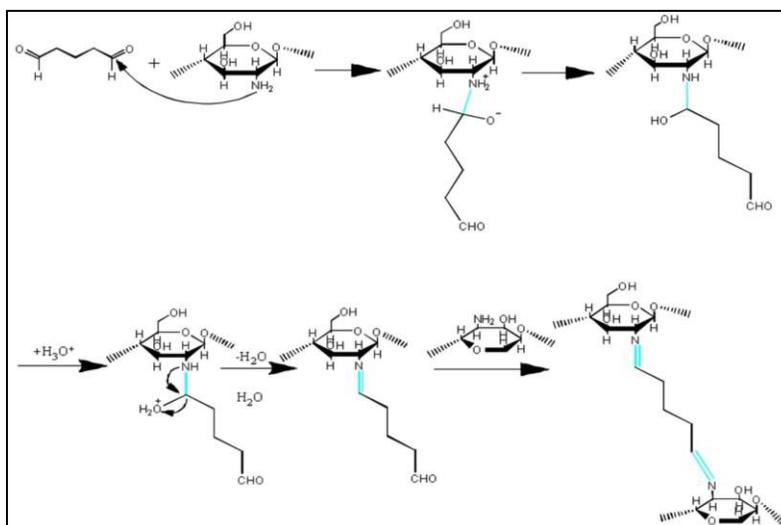
formación de enlaces entre las cadenas de quitosano. Teniendo en cuenta el tipo de agente de reticulación aplicado, el proceso de reticulación puede realizarse mediante enlaces covalentes o iónicos [41].

### **a) Reticulación covalente**

La reticulación covalente conduce a la formación de hidrogeles o micropartículas con una estructura de red permanente, porque se forman enlaces químicos irreversibles. La reticulación covalente del quitosano es una reacción química que da como resultado la formación de enlaces covalentes estables entre el agente de reticulación y las cadenas de polisacáridos. Cualquier compuesto con al menos 2 grupos funcionales capaces de una reacción de condensación con el polímero puede servir como reticulante covalente. El reticulante covalente más común, capaz de reticular el quitosano es el glutaraldehído (dialdehído). Los grupos aldehído de los dialdehídos entran en reacciones con los grupos amina primaria del quitosano, formando así las bases de Schiff. Los agentes de reticulación populares también incluyen compuestos que poseen grupos epóxido como epiclorhidrina o etilenglicol éter diglicídico. La reticulación con su uso implica la ruptura del anillo epóxido del compuesto y la reacción de condensación que procede normalmente con grupos hidroxilo de quitosano. El sorbente de quitosano reticulado covalentemente permanece estable incluso en un medio muy ácido (pH 1). Los agentes reticulantes covalentes más populares son: glutaraldehído y epiclorhidrina [41].

#### **❖ Glutaraldehído**

El glutaraldehído es uno de los reticulantes habituales, que participa en las reacciones del quitosano debido al ataque nucleofílico a través del nitrógeno de la amina primaria de la cadena del quitosano sobre el carbono del glutaraldehído y la formación del enlace imina (CN =) (Figura 2.13).

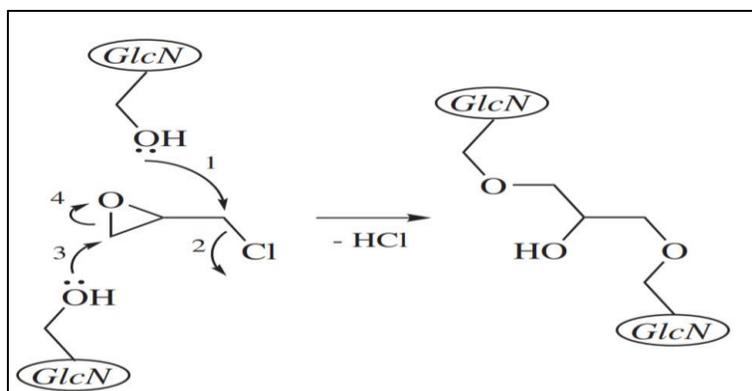


**Figura 2.13.** Mecanismo de reticulación del quitosano con glutaraldehído.

Sin embargo, la principal desventaja de este tipo de reticulantes, es que generalmente se consideran tóxicos para aplicaciones alimentarias. Se sabe que el glutaraldehído es neurotóxico. Por lo tanto, incluso si los hidrogeles o las micropartículas se purifican antes de la administración, la presencia de dialdehídos libres sin reaccionar no podría excluirse por completo e induciría efectos tóxicos [19, 38].

#### ❖ Epiclorhidrina

Cuando se usa epiclorhidrina (haluro de epoxi-alquilo) en la reticulación de cadenas de quitosano, el proceso se inicia con una reacción de eliminación de haluro, seguida de la apertura del epóxido, con la consiguiente formación de reticulación (Figura 2.14). Una ventaja de la epiclorhidrina es que no elimina la amina del quitosano, que es el principal sitio de unión con compuestos aniónicos [42, 43].



**Figura 2.14.** Reticulación de quitosano con epiclorhidrina (GlcN=glucosamina).

### b) Reticulación iónica

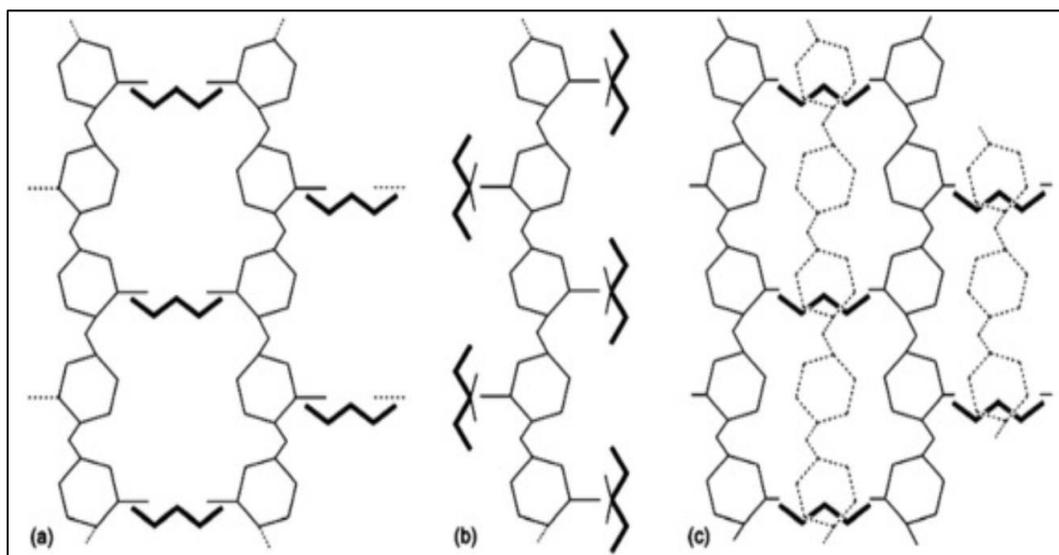
A su vez, la reticulación iónica da como resultado la formación de enlaces electrovalentes (iónicos) entre el agente de reticulación y las cadenas de quitosano. En una solución acuosa, la carga del reticulante iónico es opuesta a la carga del polímero modificado. La atracción electrostática de las cadenas de polímero a los reticulantes iónicos induce el efecto de reticulación iónica. Teóricamente, el quitosano puede sufrir reticulación iónica con cualquier compuesto químico que posea al menos dos grupos funcionales que generen una carga negativa en el agua, por ejemplo,  $-COO^-$ ,  $-SO_3^-$ , y  $-O-PO_3^{2-}$ . Los reticulantes iónicos más comunes incluyen citratos y polifosfatos, pero también ácido oxálico y ácido sulfosuccínico. En comparación con el quitosano reticulado con enlaces covalentes, el quitosano reticulado iónicamente es menos estable en soluciones ácidas (se disuelve a  $pH < 3$ ) [41].

Las micropartículas o hidrogeles reticulados iónicamente se consideran generalmente biocompatibles y bien tolerados. Su red es no permanente y forma enlaces reversibles. Los hidrogeles o micropartículas de quitosano reticulados iónicamente exhiben una mayor sensibilidad de hinchamiento a los cambios de pH en comparación con los compuestos de quitosano reticulados covalentemente. Este hecho extiende su aplicación potencial, ya que la disolución puede ocurrir en condiciones extremas de pH ácido o básico. Normalmente son bien tolerados y biocompatibles con el organismo humano, mostrando ventajas en términos de aplicaciones para la industria alimentaria y farmacéutica. En la construcción de este tipo de red se utilizan

reticulantes como tripolifosfato, citrato, sulfato y fosfato entre otros y se ha verificado que el enlace quitosano-tripolifosfato es 10 veces más fuerte que los enlaces establecidos entre el quitosano y otros agentes reticulantes iónicos [19].

### ❖ Tripolifosfato de sodio

El tripolifosfato de sodio (TPP) es un compuesto inorgánico y no tóxico, muy utilizado como reticulante iónico. El TPP forma complejos iónicos estables con el quitosano debido a su alta carga negativa. Este sencillo proceso se producirá inmediatamente después de mezclar los dos compuestos (quitosano y TPP) formando enlaces cruzados inter e intra entre las cadenas poliméricas de quitosano. En la Figura 2.15, se muestra las configuraciones de reticulación iónica primaria entre quitosano y TPP.



**Figura 2.15.** Configuraciones de reticulación iónica primaria entre quitosano y TPP (a) enlace H y (b) enlace T. Las combinaciones de tipos de enlaces primarios conducen a diferentes tipos de enlaces secundarios (c) [36].

Las interacciones entre los grupos amino de quitosano (con carga positiva) y TPP (con carga negativa) se producirán a través de dos tipos de configuración de enlace: configuración de enlace H y enlace T. El enlace H se refiere a los enlaces entre una molécula de TPP y cadenas de quitosano adyacentes, mientras que el enlace T se refiere a los enlaces entre TPP y una cadena de quitosano localizada en un segundo plano perpendicular [36].

## 2.5. Extracción de iones metálicos con extractantes encapsulados

La separación y recuperación de metales tóxicos y de alto valor agregado, se está convirtiendo en un desafío importante para la industria debido al endurecimiento de las regulaciones sobre la liberación de iones metálicos, siendo una de las problemáticas más importantes a las que se enfrentan las sociedades industrializadas, centrando el interés en el desarrollo de nuevos enfoques para la recuperación de iones metálicos de materiales de desecho incluyendo residuos acuosos de procesos industriales [29, 44, 45].

Entre las técnicas comúnmente empleadas para la concentración y/o separación de los iones metálicos se encuentra la precipitación química, electrodeposición, procesos de membrana, resinas de intercambio iónico y extracción líquido-líquido o extracción con solventes. La selección de un proceso adecuado se basa en una serie de criterios relacionados con el valor del metal, el rango de concentración y las regulaciones sobre el nivel de descarga autorizado al medio ambiente, etc. [29, 45].

Los extractantes son ampliamente utilizados para la extracción de iones metálicos, debido a la alta selectividad que presentan. El extractante puede encontrarse disuelto en una fase orgánica líquida (extracción líquido-líquido), o bien, impregnado en soportes poliméricos tales como membranas o resinas. Con frecuencia se prefiere la extracción líquido-líquido para el tratamiento de soluciones concentradas, mientras que los sistemas soportados son más competitivos para soluciones diluidas [29].

Las resinas impregnadas han demostrado ser un método efectivo para la recuperación de iones metálicos de soluciones acuosas, sin embargo, presentan cinéticas de extracción lentas, por lo que su aplicación a nivel industrial no se ha desarrollado ampliamente. Recientemente, se ha propuesto la encapsulación de los extractantes, incorporándolos dentro de una matriz polimérica porosa, ya sea como microcápsulas tipo matriz, polinucleares o mononucleares o como una combinación de ellas. Estos materiales permiten la extracción, la separación y la recuperación selectiva de metales valiosos con varias ventajas o beneficios para la recuperación de metales de efluentes de baja concentración en comparación con la extracción líquido-líquido convencional como: estabilidad del extractante, condiciones de operación más fáciles, limitación de pérdida de extractante

(debido a efectos mecánicos o químicos) y prevención de la formación de fases ternarias y competitividad. Por lo tanto, los extractantes encapsulados en hidrogeles han captado mucha atención [29].

## 2.6. Tipos de extractantes

Existen diferentes tipos de extractantes los cuales se clasifican de acuerdo con su naturaleza y mecanismo de extracción:

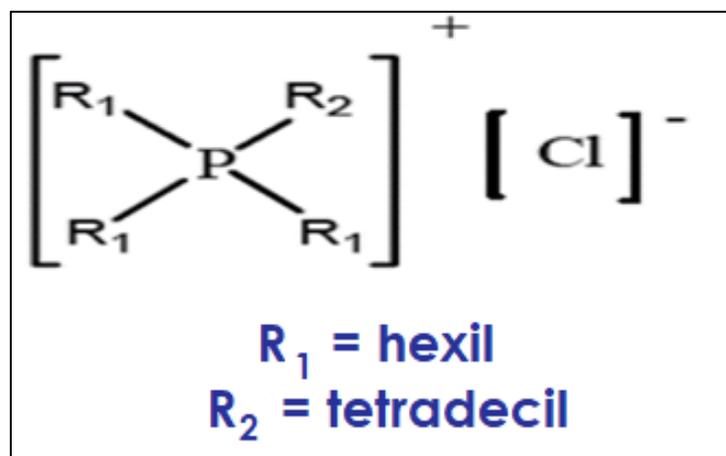
- a) **Extractantes neutro (extractantes de solvatación):** Generalmente, la extracción por solvatación implica la transferencia de una especie formalmente neutra de la fase acuosa a la fase orgánica, las moléculas de agua son reemplazadas por moléculas del extractante [46].
- b) **Extractantes quelantes:** Como donadores de iones de hidrógeno, los extractantes quelantes extraen metales mediante un mecanismo de intercambio catiónico, los complejos orgánicos resultantes son estabilizados por el catión central en al menos dos posiciones [47].
- c) **Extractantes ácidos (intercambiadores catiónicos):** El intercambiador catiónico puede estar en forma de ácidos carboxílicos, ácidos organofosforosos y ácido de glicol amida. Estos extractantes suelen tener una alta eficiencia en la extracción en comparación con otras clases. Normalmente, los extractantes del intercambiador de cationes existen en forma muy ácida [48].
- d) **Extractantes básicos (intercambiadores aniónicos):** El intercambiador de aniones extrae iones metálicos como complejos aniónicos y es eficaz en presencia de disolventes iónicos fuertes. Los intercambiadores de aniones se basan en aminas alcalinas de cadena larga y se clasifican como haluros de amonio primarios ( $RNH_2$ ), secundarios ( $R_2NH$ ), terciarios ( $R_3N$ ) y cuaternarios ( $R_4N^+$ ). Las aminas requieren protonación antes de que puedan actuar como intercambiadores de aniones [48].
- e) **Líquidos iónicos:** Son sales líquidas por debajo de  $100^\circ C$ , muestran un gran potencial como disolventes de extracción respetuosos con el medio ambiente, debido a sus propiedades únicas, como una presión de vapor insignificante, alta estabilidad térmica, no inflamabilidad y características electroquímicas específicas, entre

otras. Estas notables propiedades pueden explicarse por la especial naturaleza química de los líquidos iónicos, que están completamente formados por iones en fase líquida. En la mayoría de los casos, estas especies están compuestas por un catión orgánico relativamente grande como imidazolio, piridinio, pirrolidinio, fosfonio o amonio junto con un anión, que puede ser inorgánico (p. Ej.,  $Cl^-$ ,  $PF_6^-$  o  $BF_4^-$ ) u orgánico (por ejemplo, trifluoroetanoato,  $TFO^-$ ,  $NTf_2^-$ ,  $CH_3COO^-$ ). Los líquidos iónicos se han considerado como el reemplazo potencial de los extractantes convencionales debido al uso de solventes orgánicos que dañan el medio ambiente. Por lo tanto, los líquidos iónicos se han considerado una nueva clase de "solventes verdes" [49, 50].

## 2.7. Descripción del extractante CYPHOS IL 101

Cyphos IL 101 (cloruro de tetradecil(trihexil)fosfonio) es un miembro de la familia de líquidos iónicos Cyphos basado en el catión fosfonio (asociado a diferentes aniones: compuestos minerales u orgánicos). Se ha utilizado para la recuperación de metales en procesos convencionales de extracción líquido / líquido y con resinas impregnadas [51, 52].

El líquido iónico Cyphos IL 101 es una sal de fosfonio, cuyo principio activo es cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio). La estructura química (Figura 2.16) es  $[R_3R'P]^+ Cl^-$ , donde  $R_1 = \text{hexilo}$  y  $R_2 = \text{tetradecilo}$ .



**Figura 2.16.** Estructura química de Cyphos IL 101 [53].

Tiene un peso molecular de  $519.3 \text{ g mol}^{-1}$ , densidad de  $0.882 \text{ g cm}^{-3}$  (a  $25^\circ\text{C}$ ) y viscosidad  $1825 \text{ cP}$  (a  $25^\circ\text{C}$ ) [54]. Es un líquido iónico a temperatura ambiente, ligeramente viscoso. Es menos denso que el agua y es incoloro a amarillo pálido. Es inmiscible con agua, aunque es escasamente soluble en agua y puede disolver hasta un 8% de agua. Sin embargo, los disolventes orgánicos como tolueno, cloroformo o xileno se utilizan comúnmente para diluir Cyphos IL 101 con el fin de reducir su viscosidad [51, 55].

El mecanismo involucrado en la sorción de metales se basa en el intercambio iónico de cloroaniones metálicos con el contraanión del Cyphos IL 101 [2].

En el caso del Cyphos IL 101 impregnado en resinas poliméricas tipo ester acrílico, la recuperación del Au(III) procede a través de una combinación de procesos de extracción, incluida la sorción de  $\text{HAuCl}_4$  en el polímero y la extracción por el Cyphos IL 101. Según la especiación de los iones Au(III) y el intervalo de concentración de HCl, se espera que la especie predominante sea la forma tetracloroaniónica:  $\text{AuCl}_4^-$ . El oro se une a través de la interacción de  $\text{R}_3\text{R}'\text{P}^+$  con  $\text{AuCl}_4^-$  por un mecanismo de intercambio iónico entre las especies de oro cloroaniónicas y los iones cloruro unidos al Cyphos IL 101. El proceso de extracción se puede describir mediante la reacción:



Donde:  $\text{L}^+\text{Cl}^-$  es el Cyphos IL 101 impregnado en la resina ( $\text{L}^+$ : tetraalquilfosfonio) y  $\text{L}^+\text{AuCl}_4^-$  son las especies de oro adsorbidas en la resina [2, 11].

## 2.8. Modelos matemáticos utilizados en la extracción de iones metálicos

El modelado matemático es una herramienta importante que se utiliza para comprender y analizar la adsorción de iones metálicos. Aplicado para determinar la capacidad de extracción e identificar el mecanismo que controla el proceso de adsorción, a partir de los datos experimentales y utilizando ecuaciones de equilibrio y de cinética que pueden ser usadas

para propósitos de diseño y al representar adecuadamente el fenómeno, permite la predicción de parámetros en diferentes condiciones operativas, optimización y control del proceso [56].

## 2.9. Modelos termodinámicos

Las ecuaciones de isoterma de equilibrio se utilizan para describir datos de sorción experimentales. Los parámetros de la ecuación y los supuestos termodinámicos subyacentes de estos modelos de equilibrio a menudo proporcionan una idea del mecanismo de sorción y las propiedades superficiales y la afinidad del sorbente [57].

Las isotermas de equilibrio se miden para determinar la capacidad de extracción de los adsorbentes por iones metálicos. Los adsorbentes se suelen agitar con volúmenes fijos de soluciones de iones metálicos de concentraciones variables, hasta que se alcanza la saturación del adsorbente. La relación entre la cantidad del metal adsorbido y el ion metálico restante en la solución se describe mediante una ecuación. El modelo Langmuir es probablemente la isoterma de sorción más conocida y más ampliamente aplicada [58].

### 2.9.1. Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir es un modelo teórico válido para la adsorción en una monocapa, sobre una superficie homogénea, con un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción, que asume que no hay interacción entre las moléculas de adsorbato, la adsorción de monocapa ocurre en los sitios de unión con niveles de energía homogéneos y no hay transmigración de moléculas adsorbidas en la superficie de adsorción y es representado por la ecuación:

$$q = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad \text{(Ecuación 2.2)}$$

Donde  $q$  es la concentración de adsorbato en el adsorbente en equilibrio,  $q_m$  es la capacidad máxima de sorción alcanzada en la saturación de la monocapa,  $b$  es el coeficiente de afinidad y  $C_{eq}$  la concentración de adsorbato en solución en equilibrio [11, 40].

Se puede deducir fácilmente que, a concentraciones bajas de sorbato,  $C_{eq} \approx 0$ , se obtiene una isoterma lineal y, por lo tanto, sigue la ley de Henry. Alternativamente, a altas concentraciones de adsorbato, predice una capacidad de sorción constante de monocapa, definida por  $q_m$ , que proporciona uno de los parámetros más útiles en literatura para comparar las capacidades de los adsorbentes [57].

### 2.9.2. Modelo de Freundlich

En 1906, Freundlich presentó la ecuación de isothermas de sorción más antigua conocida. Este modelo empírico se puede aplicar a la sorción no ideal en superficies heterogéneas, así como sorción multicapa [57]. La Ecuación de Freundlich tiene la siguiente forma general:

$$q = K_f C^{1/n} \quad \text{(Ecuación 2.3)}$$

Donde  $q$  es la concentración de adsorbato en el adsorbente en equilibrio,  $C$  la concentración de adsorbato en solución en equilibrio,  $K_f$  y  $n$  son constantes que pueden ser determinadas por regresión no lineal o por regresión lineal utilizando la forma logarítmica de la siguiente ecuación:

$$\log q = \log K_f + (1/n) \log C \quad \text{(Ecuación 2.4)}$$

### 2.10. Modelos cinéticos

La cinética de adsorción puede estar determinada mediante una serie de etapas que incluyen la velocidad de una reacción química, pero también mediante mecanismos de difusión, incluida la resistencia a la difusión en la capa externa (difusión de película) y la difusión intraparticular. La identificación del paso de control es importante para optimizar el proceso; esto permite seleccionar las mejores condiciones experimentales u optimizar el diseño del sorbente (para limitar, por ejemplo, la resistencia a la difusión intraparticular). En realidad, el modelado de la cinética de absorción debe tener en cuenta todos estos mecanismos (difusión de película, difusión intraparticular, velocidad de reacción, distribución de equilibrio, etc.) [2].

### 2.10.1. Modelo de Crank

El modelo de Crank representa las cinéticas de sorción determinadas por la resistencia a la difusión intraparticular, asumiendo que el sólido inicialmente está libre de metal. Mediante este modelo, es posible determinar el coeficiente de difusión intraparticular, conocido también como difusividad efectiva ( $D_e$ ).

$$\frac{q(t)}{q_{eq}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)\exp\left(\frac{-D_e q_n^2 t}{r^2}\right)}{9+9\alpha+q_n^2 \alpha^2} \quad \text{(Ecuación 2.5)}$$

Donde  $q(t)$  y  $q_{eq}$  son las concentraciones del metal en el adsorbente en el momento  $t$  y el equilibrio, respectivamente,  $r$  es el radio de la partícula y  $q_n$  las raíces distintas de cero de la siguiente ecuación [2]:

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2} \quad \text{(Ecuación 2.6)}$$

Con

$$\frac{qm}{VC_0} = \frac{1}{1+\alpha} \quad \text{(Ecuación 2.7)}$$

### 2.10.2. Modelo de Mckay y Ho

En 1898, Lagergren publicó su conocida y muy aplicada ecuación para procesos de sorción de pseudoprimer orden. Esta ecuación se expresa típicamente en la literatura como una ecuación diferencial de primer orden de la siguiente manera:

$$\frac{dq}{dt} = K(q_{eq} - q) \quad \text{(Ecuación 2.8)}$$

donde  $t$  es el tiempo,  $q$  y  $q_{eq}$  son las cantidades de soluto adsorbido en un momento dado y en equilibrio, respectivamente, y  $K$  es la constante de velocidad. Esta ecuación diferencial es autónoma y separable, y se puede obtener una solución analítica para ella por simple integración. En 1999, Ho y McKay introdujeron su modelo exitoso y ampliamente utilizado para la sorción de pseudo segundo orden, que se puede expresar como:

$$\frac{dq}{dt} = K(q_e - q)^2 \quad \text{(Ecuación 2.9)}$$

Donde todas estas variables tienen el mismo significado que en la ecuación 2.8. Una vez más, esta ecuación diferencial es autónoma y separable, y se puede obtener una solución analítica para ella [59] .

### 2.10.3. Modelo de Zhu y Sengupta

El modelo de Zhu y Sengupta sugiere que la difusión está controlada por la difusión intraparticular. Para una partícula esférica, la tasa de absorción durante el paso de sorción en condiciones en las que la difusión intraparticular es el paso que limita la velocidad se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad \text{(Ecuación 2.10)}$$

En el que  $r$  es la coordenada radial (es decir, la distancia desde el centro de la partícula) y  $q$  o  $q(t)$  es la concentración de soluto en la fase sólida en un determinado tiempo  $t$ . La fracción de aproximación al equilibrio,  $F$ , en las condiciones experimentales del estudio cinético por lotes, puede aproximarse bien por la siguiente ecuación:

$$F = \frac{q(t)}{q_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp - Dn^2\pi^2t/r^2 \quad \text{(Ecuación 2.11)}$$

Los valores experimentales de  $q(t)$  en diferentes intervalos de tiempo durante el estudio cinético se pueden determinar a partir de siguiente ecuación de balance de masa:

$$mq(t) = V[C_0 - C(t)] \quad \text{(Ecuación 2.12)}$$

Donde  $V$  es el volumen de la solución,  $m$  es la masa del sorbente,  $C_0$  es la concentración inicial en la fase acuosa y  $C(t)$  es la concentración de la fase acuosa al momento de tomar la muestra. Por lo tanto, correspondiente a cada tiempo ( $t$ ) de recolección de la muestra, la fracción de aproximación al equilibrio se puede calcular porque tanto  $q(t)$  como  $q_{eq}$  son conocidos [60].

## CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la descripción de los materiales, reactivos y equipos utilizados, así como la metodología empleada para la preparación y caracterización de los materiales y para los estudios termodinámicos y cinéticos de extracción de Au(III).

### 3.1. Materiales y reactivos

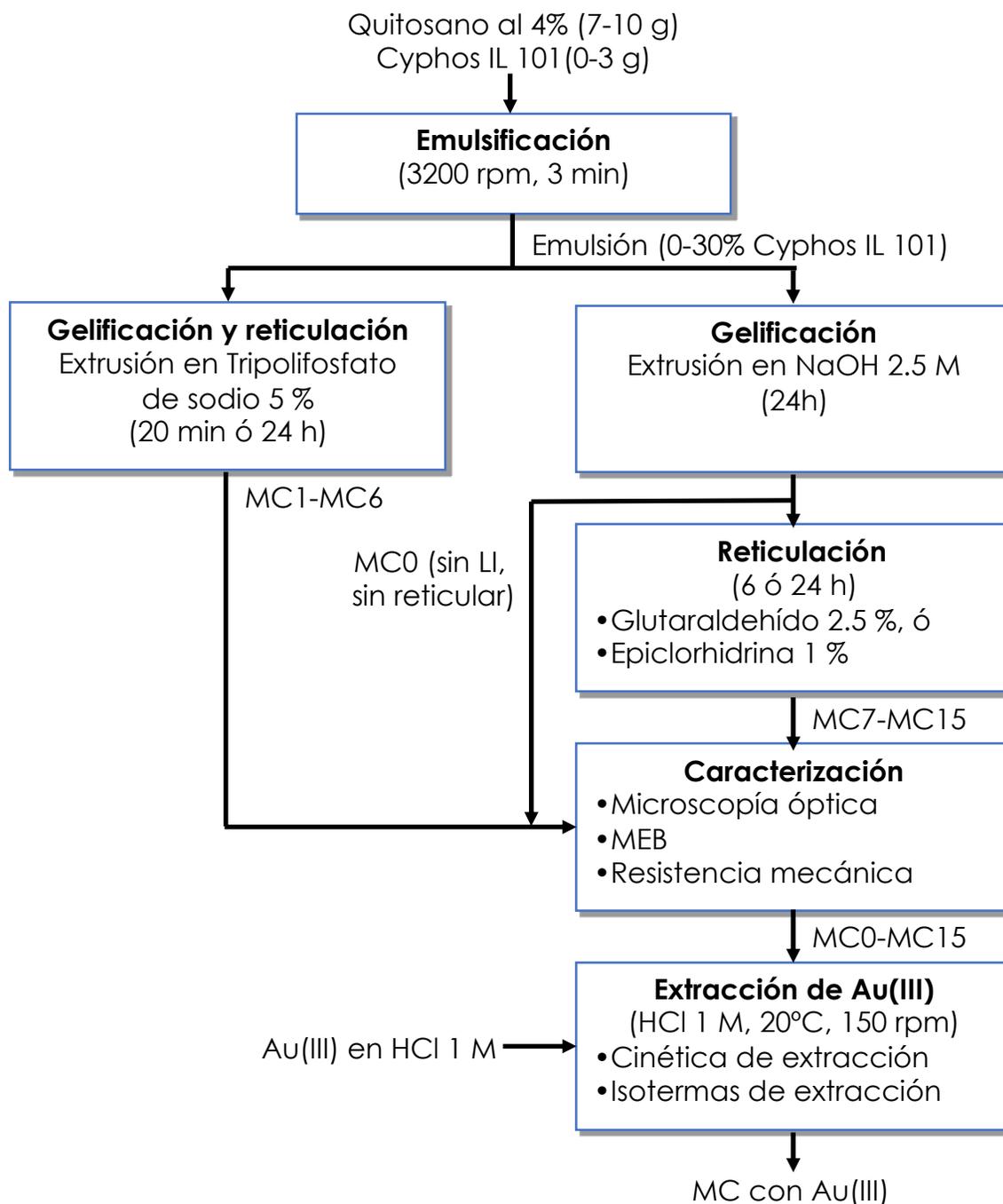
Para la preparación de las soluciones se empleó agua desionizada. El biopolímero utilizado fue quitosano, suministrado por Aber-Technologie (Brest, France), la caracterización previa del biopolímero mostró que el grado de desacetilación fue aproximadamente del 87% y el peso molecular fue de 125 000 g mol<sup>-1</sup>. Como extractante se usó el cloruro de tetradecil(trihexil)fosfonio (Cyphos IL 101) (SIGMA-ALDRICH). Otros reactivos fueron: ácido clorhídrico, HCl 37% (Karal); ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH (Karal); hidróxido de sodio, NaOH (Karal); ácido tetracloroaúrico trihidratado, HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (SIGMA-ALDRICH), tripolifosfato de sodio, Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (SIGMA-ALDRICH); glutaraldehído grado II, 25 % en H<sub>2</sub>O, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (SIGMA-ALDRICH); epiclorhidrina, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>10</sub> (SIGMA-ALDRICH).

### 3.2. Equipos utilizados

Los equipos empleados fueron los siguientes: balanza analítica marca RADWAG, homogeneizador Ultraturrax T-25 marca IKA, incubadora orbital INO650V-7 de SEV, tipo ping pong, Espectrofotómetro UV-Visible marca VARIAN modelo Cary 50 Probe, esteréomicroscopio STEMI 508, marca Zeiss y un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), marca Zeiss, modelo Sigma HD VP (Alemania).

### 3.3. Preparación de las microcápsulas

A continuación, en la Figura 3.1, se presenta un diagrama general de la metodología seguida para la fabricación de las microcápsulas (MC).



**Figura 3.1.** Diagrama de flujo del trabajo experimental.

La metodología general de fabricación de las microcápsulas es similar para los tres reticulantes, las cuales se prepararon a partir de la emulsión de una mezcla que contenía diferentes proporciones de Cyphos IL 101 (0-30%) y de solución de quitosano al 4 % (w/v), empleando un homogeneizador

Ultraturrax a una velocidad de 3200 rpm, durante 3 min; transcurrido el tiempo, la emulsión fue extruida, mediante una técnica de goteo con una jeringa con una aguja de diámetro externo de 0.52 mm, diámetro interno de 0.25 mm y largo de 38.1 mm, variando la solución de gelificación y de reticulación, (Tripolifosfato de sodio, Glutaraldehído o Epiclorhidrina), cuyas condiciones se describirán a continuación.

### 3.3.1. Fabricación de las microcápsulas gelificadas y reticuladas con tripolifosfato de sodio

Para la fabricación de las microcápsulas gelificadas y reticuladas con tripolifosfato de sodio (TPP) se variaron diferentes condiciones como la concentración de Cyphos IL 101 y el tiempo de reticulación, como se muestra en la Tabla 3.1, dando lugar a una serie de materiales denominados MC1, MC2, MC3, MC4, MC5, MC6. En todos los casos se siguió el mismo procedimiento que se describe a continuación:

**Tabla 3.1.** Codificación y características de las microcápsulas gelificadas y reticuladas con tripolifosfato de sodio (TPP).

Variables	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6
Reticulante	TPP	TPP	TPP	TPP	TPP	TPP
Cyphos IL 101 (%)	5	5	10	15	20	30
Cyphos IL 101 (g)	0.5	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
Quitosano (g)	9.5	9.5	9.0	8.5	8.0	7.0
Tiempo de reticulación (min)	20	1440	20	20	20	20

La solución en la que se goteó la emulsión previamente preparada fue una solución acuosa de tripolifosfato de sodio (TPP) al 5 %; con agitación durante 20 min o 24 h. Después, el material fue retirado de la solución y lavado con agua desionizada tres veces para retirar el exceso de TPP, para finalmente, ser almacenadas en agua desionizada a una temperatura de 4°C.

### 3.3.2. Fabricación de las microcápsulas gelificadas con NaOH y reticuladas con glutaraldehído ó epiclorhidrina.

Para la fabricación de las microcápsulas gelificadas con NaOH y reticuladas con glutaraldehído (GLA) o epiclorhidrina (ECH), se variaron diferentes condiciones como la concentración de Cyphos IL 101, agente reticulante y

el tiempo de reticulación, como se muestra en la Tabla 3.2, dando lugar a una serie de materiales denominados MC7, MC8, MC9, MC10, MC11, MC12, MC13, MC14, MC15. Una vez fabricada la emulsión anteriormente descrita, se goteó en una solución acuosa de NaOH 2.5 M, con agitación durante 24 h, para permitir la coagulación; transcurrido el tiempo, el material fue retirado de la solución de NaOH y lavado tres veces con agua desionizada, con la finalidad de retirar el excedente de NaOH. Para la etapa de reticulación los materiales obtenidos se pusieron en contacto durante 24 h, con agitación, en una solución acuosa de glutaraldehído 2.5 % o epiclorhidrina 1%, transcurrido el tiempo, se retiró el exceso del reticulante mediante 3 lavados con agua desionizada, para finalmente almacenar los materiales en agua desionizada a una temperatura de 4°C. Para fines comparativos, también se prepararon MC sin líquido iónico y sin reticular, las cuales fueron codificadas como MC0.

**Tabla 3.2.** Codificación y características de las microcápsulas gelificadas con NaOH y reticuladas con glutaraldehído (GLA) y epiclorhidrina (ECH).

Variable	MC0	MC7	MC8	MC9	MC10	MC11	MC12	MC13	MC14	MC15
Reticulante	-	GLA	GLA	GLA	GLA	GLA	ECH	ECH	ECH	ECH
Cyphos IL 101 (%)	0	0	5	10	5	10	5	5	10	10
Cyphos IL 101 (g)	0	0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	1.0
Quitosano (g)	10	10	9.5	9.0	9.5	9.0	9.5	9.5	9.0	9.0
Tiempo de reticulación (h)	-	24	24	24	6	6	24	6	24	6

### 3.4. Caracterización de las microcápsulas

A los materiales descritos anteriormente, se les realizó estudios de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido para poder evaluar su morfología (forma y dimensiones), así como estudios de resistencia mecánica a la agitación.

### 3.4.1. Microscopía óptica

Para poder apreciar las características de forma y dimensión de cada uno de los materiales fabricados con diferentes reticulantes, tiempos de reticulación y diferentes porcentajes de extractante, se realizó la observación de los materiales por microscopía óptica, utilizando un esteréomicroscopio STEMI 508, marca Zeiss, a una magnificación de 16X con un objetivo de 1.

### 3.4.2. Análisis de las microcápsulas por MEB

El análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) se llevó a cabo usando un microscopio electrónico de barrido, equipado con una platina de enfriamiento. Las observaciones se realizaron bajo condiciones de presión variable (VP), en atmósfera de nitrógeno, para evitar que los materiales se carguen eléctricamente durante su observación, sin necesidad de aplicar un material conductor a las muestras. La platina de enfriamiento y las condiciones de presión variable permiten realizar observaciones de los materiales con menores deformaciones que con sistemas convencionales de alto vacío. Se utilizaron los detectores de electrones secundarios (VPES) y el detector de electrones retrodispersos de ángulo selecto (AsB).

Para el análisis por MEB, las MC se congelaron con nitrógeno líquido, se colocaron sobre la platina de enfriamiento del MEB y, con mucho cuidado, se realizó la fractura criogénica de algunas de las MC, con una navaja de rasurar. Lo anterior para poder observar el corte transversal de las MC.

### 3.4.3. Resistencia mecánica a la agitación

Para las pruebas de resistencia mecánica se prepararon soluciones de HCl a diferentes concentraciones (1, 0.1, 0.01 M) en ausencia y presencia de Au(III) (200 ppm). En viales de vidrio de centelleo de 20 mL, se adicionaron 8 mL de las soluciones descritas y 8 microcápsulas de cada material fabricado; enseguida los viales se pusieron en la incubadora orbital INO650V-7 de SEV, tipo ping pong, a una temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , durante un periodo de 48 h y con agitación de 150 rpm, con el objetivo de ver si las microcápsulas son resistentes a dichos tratamientos.

## 3.5. Extracción de Au(III)

Para el estudio de extracción de Au(III) en medio de HCl 1.0 M, las microcápsulas fabricadas fueron evaluadas bajo diferentes condiciones iniciales dependiendo del tipo de reticulante, el tiempo de reticulación y la

concentración del extractante como se muestra a continuación. La agitación fue de 150 rpm, a una temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . La concentración de Au(III) en solución se determinó por espectrofotometría UV-Vis.

### 3.5.1. Isotermas de extracción

Los isotermas de extracción se realizaron variando las concentraciones iniciales de Au(III), dependiendo del material utilizados y la masa, como se muestra en la Tabla 3.3, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación. Se prepararon soluciones de Au(III) a diferentes concentraciones iniciales en HCl 1 M. Posteriormente, se pusieron 10 mL de cada solución de Au(III) con 0.020 g de microcápsulas, se dejaron en agitación tipo ping pong, durante 72 h, a temperatura controlada de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Posteriormente, la concentración inicial de Au(III) y la remante en la solución se determinaron por espectrofotometría UV-VIS. La cantidad de metal retenido en las microcápsulas ( $q$ ) se determinó por diferencia de las concentraciones iniciales ( $C_o$ ) y en el equilibrio ( $C_{eq}$ ), mediante la siguiente ecuación:

$$q = (C_o - C_{eq}) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde:

$q$ : Concentración de metal extraído en las microcápsulas ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_o$ : Concentración inicial del metal en la solución ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_{eq}$ : Concentración de metal en solución en el equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$V$ : Volumen de la solución (L)

$m$ : masa de microcápsulas (g)

**Tabla 3.3.** Variables experimentales de las isotermas de extracción de Au(III). Tiempo de agitación: 72 h; Temperatura: 20°C; Volumen de solución: 10 mL; Masa de MC: 0.020 g; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M.

Variables	MC1	MC2	MC3	MC7	MC8	MC9	MC14
Reticulante	TPP	TPP	TPP	GLA	GLA	GLA	ECH
Cyphos IL 101 (%)	5	5	10	0	5	10	10
Tiempo de reticulación	20 min	24 h	20 min	24 h	24 h	24 h	24 h
Concentraciones iniciales de Au(III) (ppm)	80 - 200	80-160	160-240	25 - 115	25 - 115	25 - 115	10 - 50

### 3.5.2. Cinética de extracción de Au(III)

Las cinéticas de extracción se realizaron variando la masa de las microcápsulas dependiendo del material utilizado, como se muestra en la Tabla 3.4, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

Se preparó una solución de Au(III) de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en HCl 1 M. Se pesaron las microcápsulas (0.100 ó 0.200 g) y se pusieron en contacto con un volumen de 250 mL de la solución de Au(III). Las muestras se pusieron en agitación tipo ping pong, a 150 rpm, a temperatura controlada  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  y durante tiempos establecidos se tomaron alícuotas de 1.5 mL. Finalmente, la concentración inicial de Au(III) y a diferentes tiempos se determinó por espectrofotometría UV-VIS. La cantidad de metal adsorbido por las microcápsulas a un tiempo  $t$  ( $q_t$ ) se determinó mediante la Ecuación 3.1, sustituyendo  $C_{eq}$  por  $C_t$ ; los coeficientes de difusión intraparticular se determinaron utilizando el modelo de difusión intraparticular propuesto por Zhu y Sengupta (Ecuación 2.8).

**Tabla 3.4.** Condiciones experimentales de la cinética de extracción de Au(III). Temperatura:  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Volumen de solución: 250 mL; Velocidad de agitación: 150 rpm; Concentración inicial de Au(III): 50 ppm;  $C_{\text{HCl}}$ : 1 M.

<b>Variable</b>	<b>MC1</b>	<b>MC2</b>	<b>MC3</b>	<b>MC8</b>	<b>MC9</b>	<b>MC10</b>	<b>MC11</b>	<b>MC14</b>
Reticulante	TPP	TPP	TPP	GLA	GLA	GLA	GLA	ECH
Cyphos IL 101 (%)	5	5	10	5	5	10	10	10
Tiempo de reticulación	20 min	24 h	20 min	24 h	24 h	6 h	6 h	24 h

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS DE LA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS

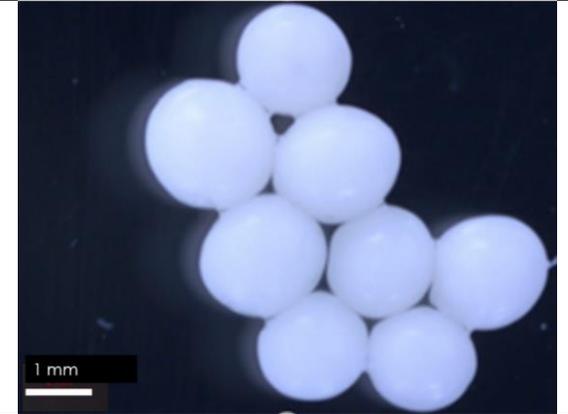
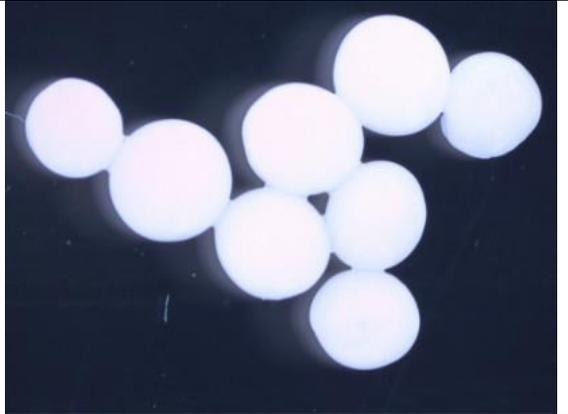
En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en el proceso de preparación de las microcápsulas, así como en la caracterización por microscópica óptica, microscopía electrónica de barrido y la resistencia mecánica a la agitación.

### 4.1. Microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio

#### 4.1.1. Microscopía óptica

Los resultados del estudio por microscopía óptica de las microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio (TPP) con diferentes tiempos de reticulación (TR: 20 min o 24 h) y diferentes concentraciones del extractante (LI (%): 5, 10, 15, 20, 30) se presentan en la Tabla 4.1, en donde se muestra el tamaño (dp: diámetro promedio de las MC) obtenido para cada caso. Los materiales fabricados son de color blanco brillante, de superficie lisa, presentan una morfología esférica, ligeramente ovalada, con una distribución de tamaño homogénea, en un intervalo entre 1.82 y 1.95  $\mu\text{m}$  y superficie lisa. Sin embargo, las microcápsulas que contienen 15, 20 y 30 % de extractante, presentan pequeñas deformaciones obteniendo materiales más irregulares. Debido al cambio de luz, las microcápsulas MC5 y MC6 se aprecian de color diferente, pero son de color blanco brillante como se describió anteriormente.

**Tabla 4.1.** Microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio.

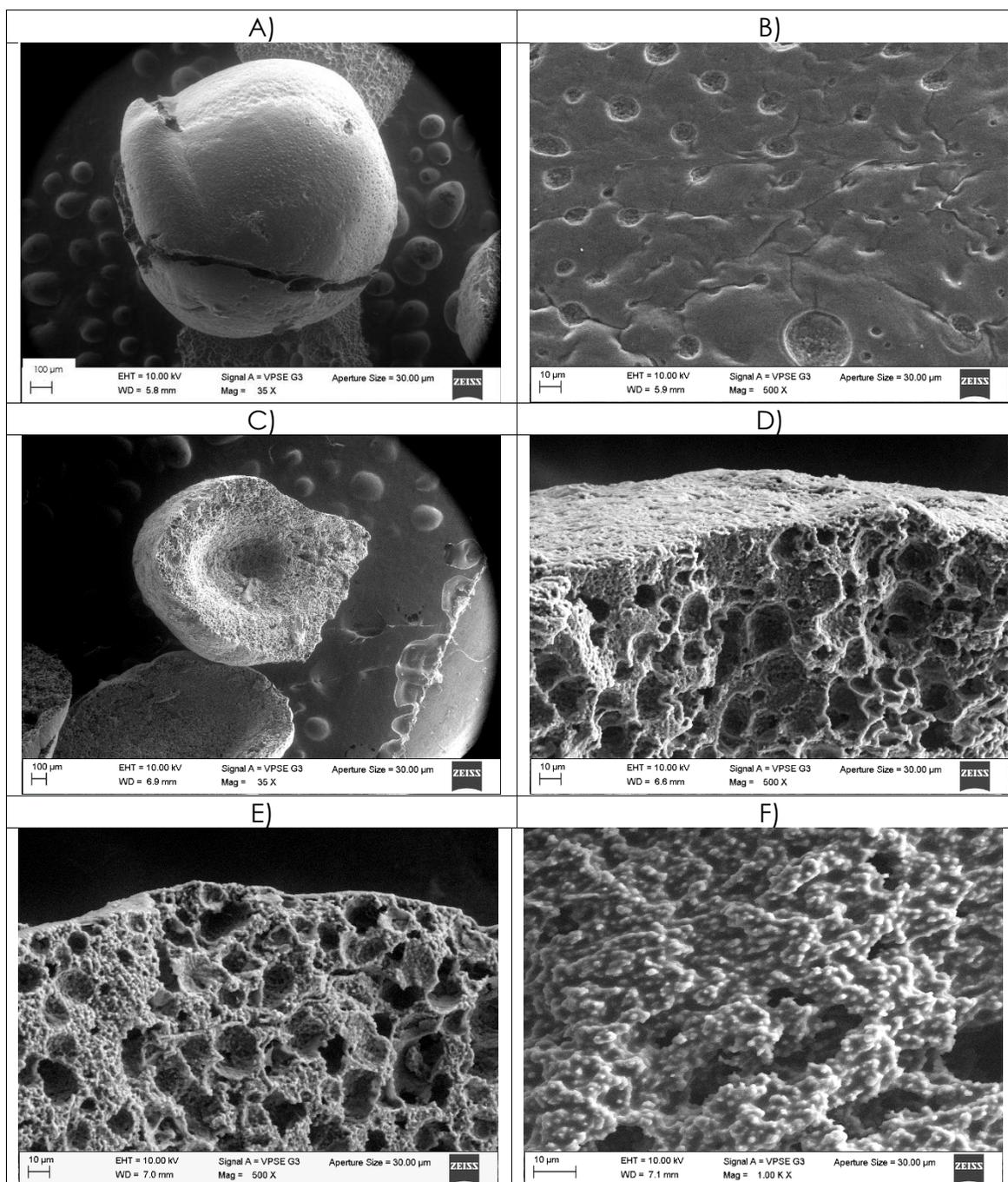
	
MC1. LI: 5 %; TR: 20 min; dp: 1.87 mm	MC2. LI: 5 %; TR: 24 h; dp: 1.85 mm
	
MC3. LI: 10 %; TR: 20 min; dp: 1.90 mm	MC4. LI: 15 %; TR: 20 min; dp: 1.82 mm
	
MC5. LI: 20 %; TR: 20 min; dp: 1.95 mm	MC6. LI: 30 %; TR: 20 min; dp: 1.95 mm

#### 4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de las microcápsulas reticuladas con TPP (MC3, LI: 10%, TR:20 min), obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) se muestran en la Tabla 4.2. Las microcápsulas se observan ligeramente deformadas por la deshidratación del gel debido a las condiciones de vacío durante el análisis. La superficie externa de la MC se percibe relativamente lisa a bajas magnificaciones (Imagen 4.2A: 35X), sin embargo, a mayores magnificaciones (Imagen 4.2B: 500X), se observan una especie de cráteres circulares, con diámetros entre 10 y 20  $\mu\text{m}$  aproximadamente, los cuales son de poca profundidad, percibiéndose una superficie porosa en su interior. 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 constituye la MC es amorfo, irregular, con partículas granulares submicrométricas, inmersas en el sólido, como si fuera una fase granular dispersa en una fase sólida (Imagen 4.2F). Estas partículas podrían estar constituidas por el reticulante utilizado: tripolifosfato de sodio.

**Tabla 4.2.** Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con TPP (MC3, Li: 10%, TR:20 min). A) MC entera; B) superficie externa; C) corte transversal; D) Contraste de superficie externa e interna; E) y F) superficie interna de las MC.



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

A los materiales fabricados, se les realizó una prueba de resistencia mecánica a la agitación utilizando diferentes soluciones de HCl: 0.01, 0.1 y 1 M. En la Tabla 4.3, se resumen los resultados de los materiales fabricados, en donde transcurridas 48 h de agitación con HCl 1 M, los materiales MC1, MC2, MC3 no presentan deterioro evidente. Por el contrario, a concentraciones de HCl 0.01 y 0.1 M, todos los materiales (MC1-MC6), desde las 24 h de agitación, empiezan a presentar fragmentaciones, incluso las MC2, las cuales se reticularon durante 24 h. Además, se observa que conforme se aumenta la cantidad de Cyphos IL 101 (15, 20 y 30 %), la emulsión se vuelve más inestable, observando fugas del extractante y las microcápsulas se fragmentan por completo desde las 24 h, incluso en HCl 1 M. Las pruebas de resistencia mecánica a la agitación utilizando soluciones de Au(III) en HCl (0.01, 0.1 y 1 M), mostraron un comportamiento similar, solamente presentaron buena estabilidad las MC con 5 y 10 % de LI (MC1-MC3) en HCl 1 M.

**Tabla 4.3.** Evaluación de resistencia mecánica de las microcápsulas reticuladas con TPP (MC1-MC6). Agitación en soluciones de HCl y de Au(III) en HCl. Tiempo de agitación: 48 h; Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm.

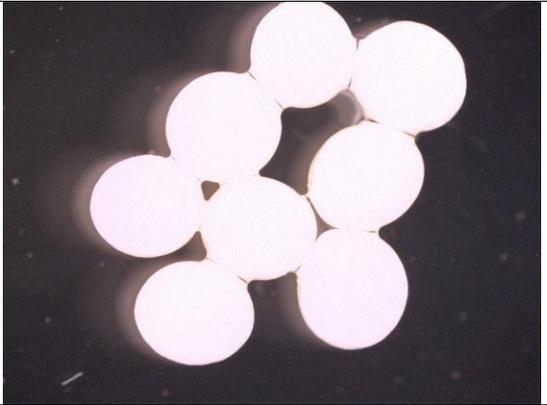
Variables	Tiempo de reticulacion	Cyphos IL 101 %	HCl 0.01 M	HCl 0.1 M	HCl 1 M	Au(III) en HCl 0.01 M	Au(III) en HCl 0.1 M	Au(III) en HCl 1 M
MC1	20 min	5	X	X	✓	X	x	✓
MC2	24 h	5	X	x	✓	X	X	✓
MC3	20 min	10	X	X	✓	X	X	✓
MC4	20 min	15	X	X	X	X	X	X
MC5	20 min	20	X	X	X	X	X	X
MC6	20 min	30	X	X	X	x	X	X

x: baja resistencia mecánica (microcápsulas fragmentadas)

✓: alta resistencia mecánica

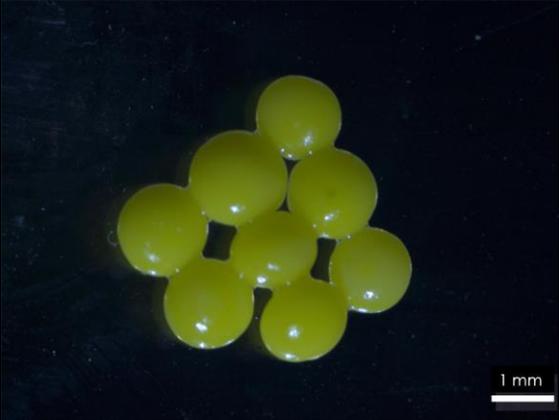
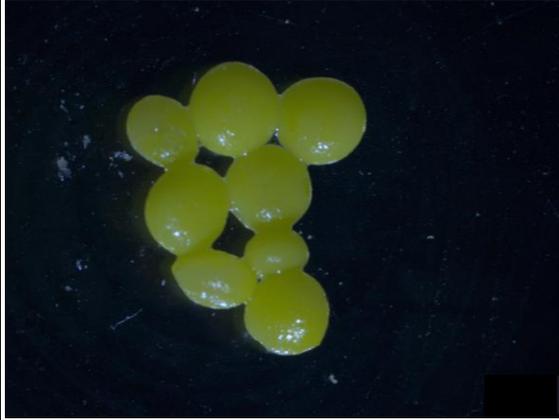
En la Tabla 4.4, se presentan las imágenes de las microcápsulas fabricados con 5 y 10% del extractante (MC1-MC3) después de haber sido sometidas a 48 h de agitación en una solución de HCl 1M, demostrando que son resistentes para su aplicación en el proceso de extracción de Au(III).

**Tabla 4.4.** Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con TPP. MC después de 48 h de agitación en una solución de HCl 1M.

LI (%)	Tiempo de reticulación	
	20 min	24 h
5	 <p>MC1. dp: 1.87 mm</p>	 <p>MC2. dp: 1.85 mm</p>
10	 <p>MC3. dp: 1.90 mm</p>	

En la Tabla 4.5, se muestran las microcápsulas MC1-MC3 que se pusieron en contacto con las soluciones de Au(III) en HCl 1 M, inicialmente de color amarillo. Se observó una decoloración parcial de la solución y un cambio de coloración de las microcápsulas de blanco a amarillo, lo cual evidencia una rápida y eficiente extracción del Au(III), en estas condiciones, conservando las MC su forma original.

**Tabla 4.5.** Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con TPP. MC después de 48 h de agitación en una solución de Au(III) a 200 ppm en HCl 1M.

LI (%)	Tiempo de reticulación	
	20 min	24 h
5	 <p>MC1. dp: 1.89 mm</p>	 <p>MC2. dp: 1.82mm</p>
10	 <p>MC3. dp: 1.90 mm</p>	

Con los resultados obtenidos, se encontró que las cantidades óptimas de Cyphos IL 101 utilizadas en la fabricación de las microcápsulas es 5 y 10% y se mantienen más estables en soluciones con una concentración de HCl 1 M.

## 4.2. Microcápsulas sin reticular

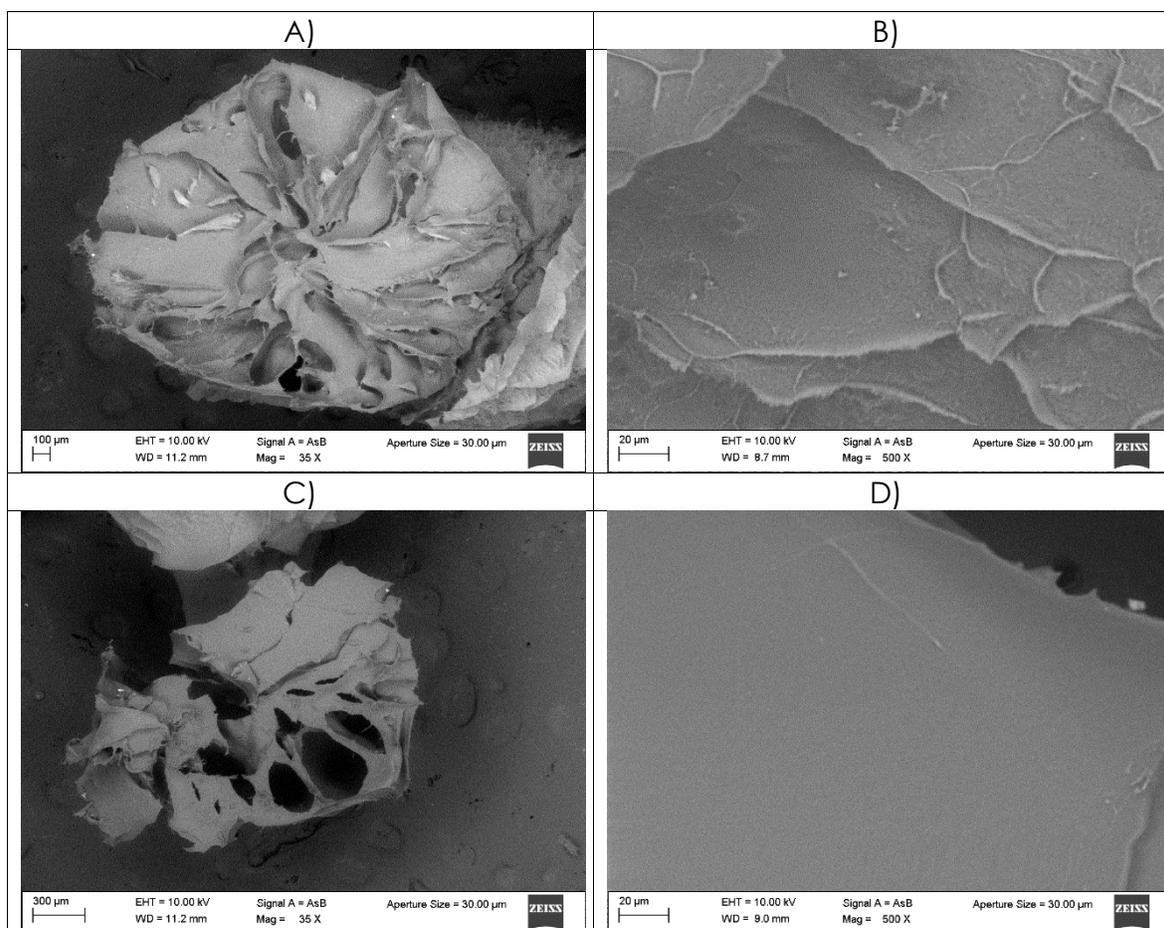
A continuación, se muestran los resultados de las microcápsulas que no contienen Cyphos IL 101, gelificadas con NaOH durante 24 h (MC0), antes de ser reticuladas con GLA o ECH. El estudio de microscopía óptica se presenta en la Figura 4.1, en donde se muestra el tamaño (dp: diámetro promedio de las MC). Las microcápsulas fabricadas son de color blanco brillante, de superficie lisa y presentan una morfología esférica, ligeramente ovalada, con una distribución de tamaño homogénea.



**Figura 4.1.** Microcápsulas sin reticular, sin líquido iónico (MC0. dp: 2.34 mm)

Las imágenes de las microcápsulas sin reticular, sin líquido iónico (MC0), obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) se muestran en la Tabla 4.6. Las microcápsulas se observan ligeramente deformadas por la deshidratación del gel debido a las condiciones de vacío durante el análisis. La superficie externa de las MC (Imagen 4.6B) es rugosa, apreciándose la presencia de una red de microfibras. El interior de las MC está constituido por estructuras de tipo laminar, con grandes poros. La superficie interna de la MC se percibe relativamente lisa en comparación con la superficie externa. El material es frágil debido a la falta de reticulación.

**Tabla 4.6.** Análisis MEB de las microcápsulas sin reticular, sin líquido iónico (MC0). A) MC entera; B) superficie externa; C) corte transversal; D) superficie interna de las MC.

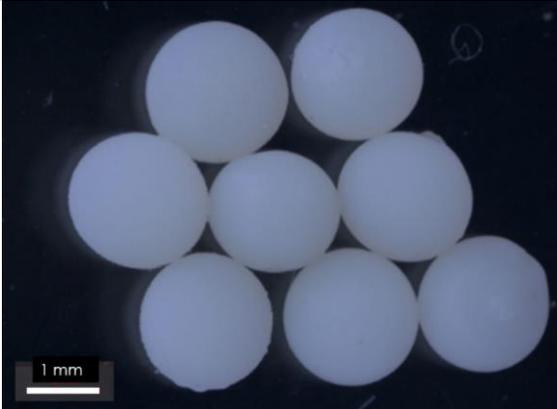
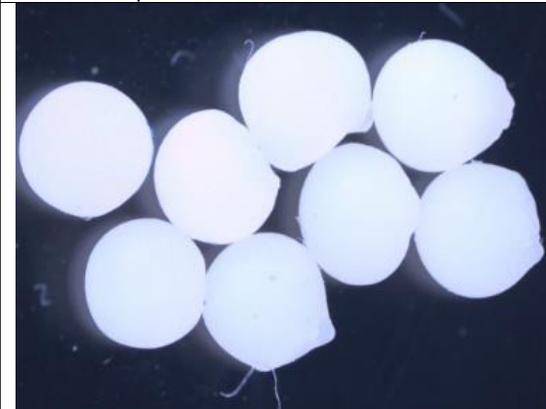


### 4.3. Microcápsulas reticuladas con glutaraldehído

#### 4.3.1. Microscopía óptica

Los resultados del estudio por microscopía óptica de las microcápsulas reticuladas con glutaraldehído en diferentes tiempos (6 ó 24 h) y diferentes concentraciones del extractante (0, 5 ó 10 %) se presentan en la Tabla 4.7, en donde se muestra el tamaño (dp: diámetro promedio de las MC) obtenido para cada caso. Las microcápsulas fabricadas son de color blanco brillante, de superficie lisa y presentan una morfología esférica, ligeramente ovalada, con una distribución de tamaño homogénea, en un intervalo entre 1.94 y 2.32 mm.

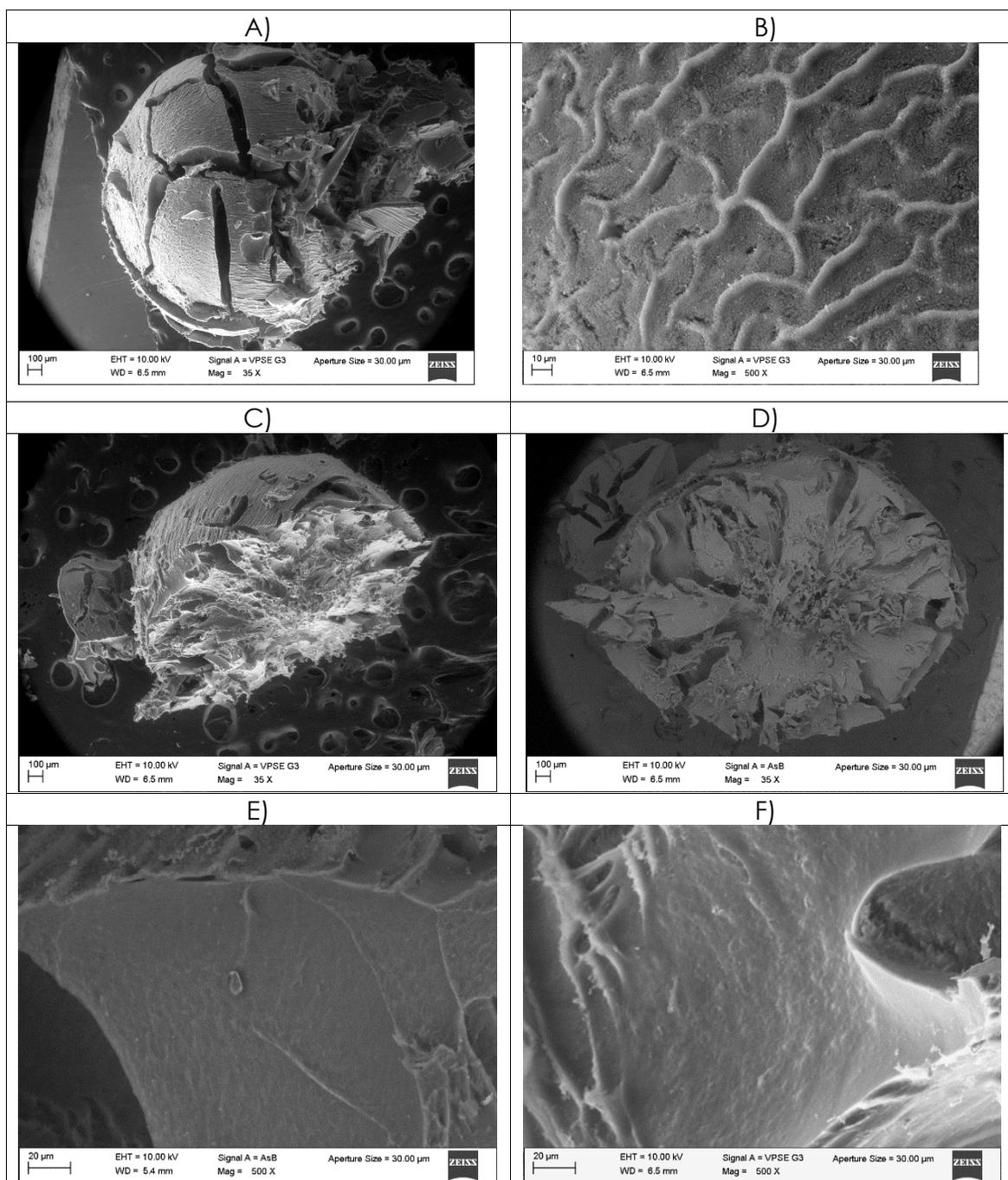
**Tabla 4.7.** Microcápsulas reticuladas con glutaraldehído.

LI (%)	Tiempo de reticulación (h)	
	6	24
0		 <p>MC7.dp: 2.31 mm</p>
5	 <p>MC10. dp: 2.27 mm</p>	 <p>MC8. dp: 1.94 mm</p>
10	 <p>MC11. dp: 2.29 mm</p>	 <p>MC9. dp: 2.32 mm</p>

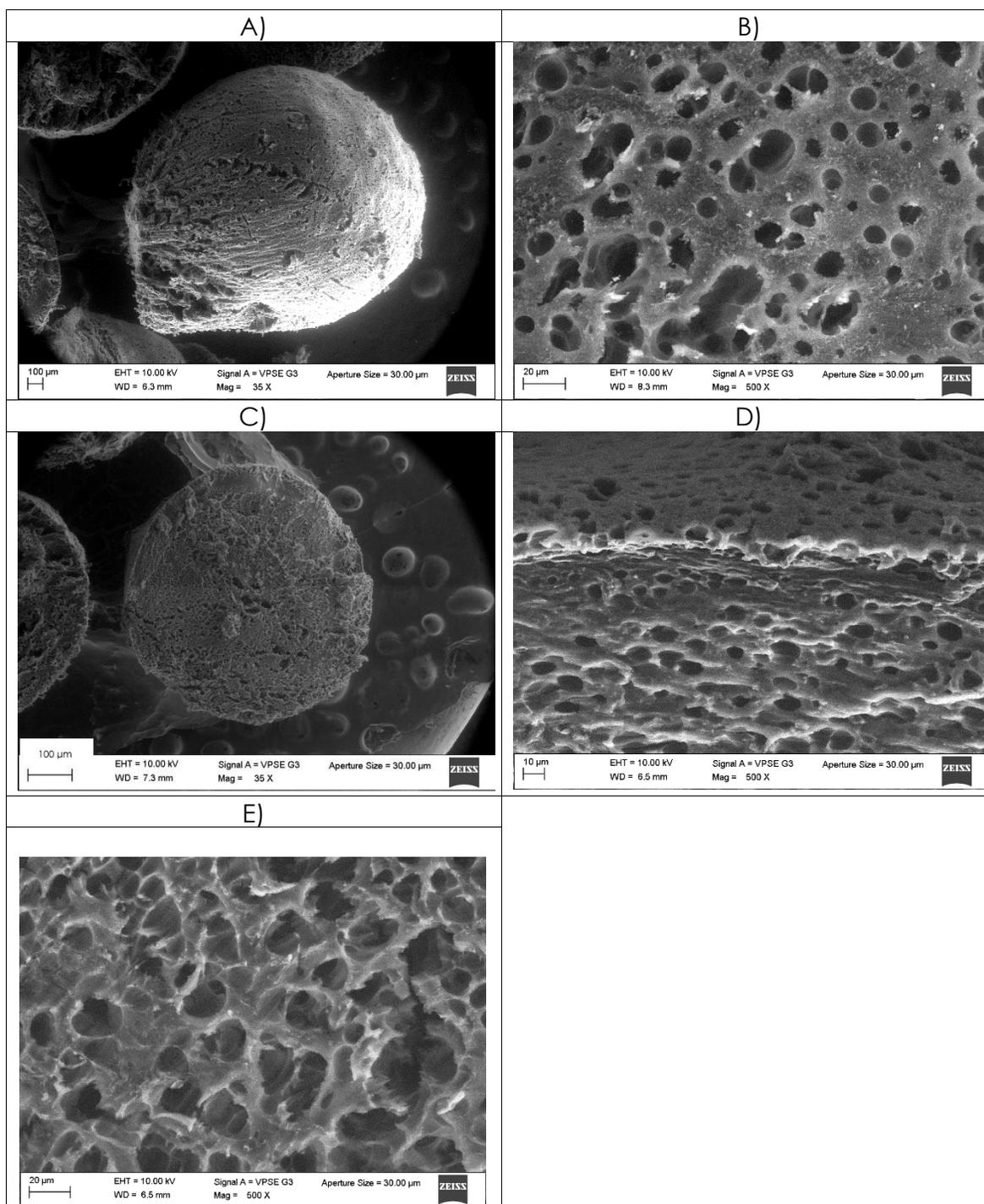
### 4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de las microcápsulas reticuladas con GLA (MC7, LI: 0%, TR: 24 h) y (MC9, LI: 10%, TR: 24 h), obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), se muestran en la Tabla 4.8 y 4.9. Las MC sin extractante (Imagen 4.8A) se deformaron y fracturaron por el efecto de la deshidratación, debido al vacío aplicado durante el análisis por MEB. La superficie externa de las MC (Imagen 4.8B) es rugosa, apreciándose la presencia de una red de microfibras de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de ancho. En el interior de las MC está constituido por estructuras de tipo laminar, con grandes poros, con tamaños superiores a las 100  $\mu\text{m}$ . La superficie de los fragmentos laminares es lisas y compactas, a diferencia de las MC reticuladas con TPP que mostraban una apariencia granular. Por el contrario, en el caso de las MC con 10% de extractante, la estructura es muy diferente. Las MC sufrieron menor deformación, observándose una superficie externa rugosa (Imagen 4.9A). Mayores magnificaciones de la superficie externa (Imagen 4.9B) muestran una superficie externa con una gran cantidad de poros, la mayoría con diámetros entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ . El interior de las MC es muy poroso, con poros globulares, aislados, de tamaño relativamente homogéneo, la mayoría con diámetros entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Estos poros son atribuidos a gotas del extractante en la emulsión utilizada para preparar las MC.

**Tabla 4.8.** Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con GLA (MC7, Li: 0%, TR: 24 h). A) MC entera; B) superficie externa; C) y D) corte transversal; E) Contraste de superficie externa e interna; F) superficie interna de las MC.



**Tabla 4.9.** Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con GLA (MC9, LI: 10%, TR: 24 h). A) MC entera; B) superficie externa; C) corte transversal; D) Contraste de superficie externa e interna; E) superficie interna de las MC.



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

A los materiales reticulados con GLA se les realizó una prueba de resistencia mecánica a la agitación, utilizando una solución de HCl 1 M. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.10, en donde se observa que, aún después de 48 h de agitación con HCl 1 M, las microcápsulas con un porcentaje de 0, 5 y 10% de Cyphos IL 101 no presentan deterioro evidente, pero si un cambio de coloración, se observan de un color amarillo, el cual aumenta con el tiempo de reticulación.

**Tabla 4.10.** Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con GLA. MC después de 48 h de agitación en una solución de HCl 1 M.

LI (%)	Tiempo de reticulación (h)	
	6	24
0		 MC7. dp: 2.29 mm
5		 MC8. dp: 1.99mm
	MC10. dp: 2.24 mm	

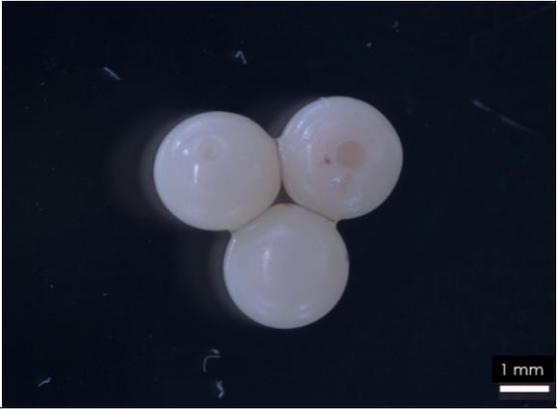
**Tabla 4.10.** Continuación

10		
	MC11. dp: 2.29 mm	MC9. dp: 2.32 mm

Los resultados muestran que la reticulación con glutaraldehído es eficiente incluso a tiempo menores de las 24 h, ya que las microcápsulas no se fragmentan y mantienen su morfología durante la prueba de resistencia mecánica a la agitación.

En la Tabla 4.11, se muestran las microcápsulas que se pusieron en contacto con las soluciones de Au(III) de color amarillo. Se observa una decoloración parcial de la solución y un cambio de coloración de las microcápsulas de blanco a rojizo, lo cual evidencia una eficiente extracción del Au(III). Las microcápsulas reticuladas con glutaraldehído durante 6 h muestran una coloración más rojiza que las microcápsulas reticuladas durante 24 h.

**Tabla 4.11.** Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con GLA. MC después de 48 h de agitación en una solución de Au(III) a 200 ppm en HCl 1 M.

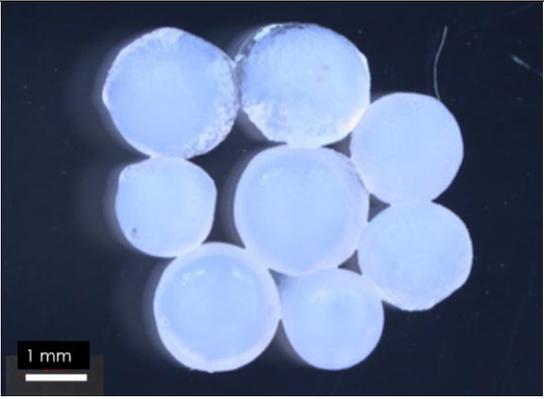
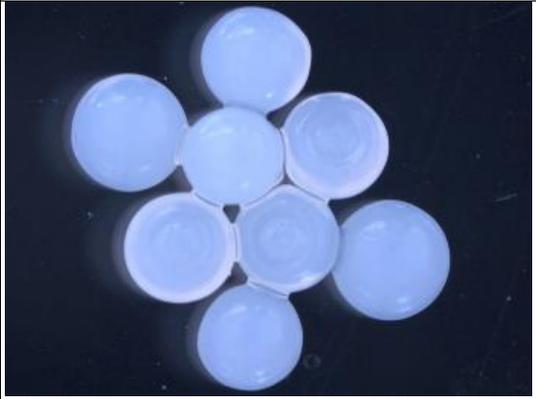
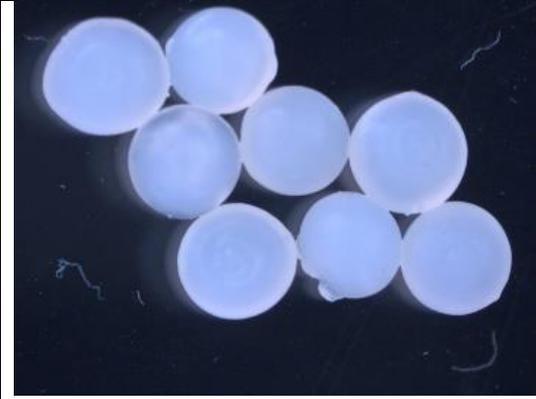
LI (%)	Tiempo de reticulación (h)	
	6	24
0		 <p>MC7. dp: 2.29 mm</p>
5	 <p>MC10. dp: 2.24 mm</p>	 <p>MC8. dp: 1.99mm</p>
10	 <p>MC11. dp: 2.29 mm</p>	 <p>MC9. dp: 2.32 mm</p>

#### 4.4. Microcápsulas reticuladas con epíclorhidrina

##### 4.4.1. Microscopía óptica

El estudio por microscopía óptica de las microcápsulas reticuladas con epíclorhidrina en diferentes tiempos (6 ó 24 h) y diferentes concentraciones del extractante (5 ó 10 %) se presentan en la Tabla 4.12, en donde se muestra el tamaño (dp: diámetro promedio de las MC) obtenido para cada caso. Las microcápsulas fabricadas son de color blanco brillante, de superficie lisa y presentan una morfología esférica, ligeramente ovalada, con una distribución de tamaño homogénea, en un intervalo entre 2.15 y 2.19 mm.

**Tabla 4.12.** Microcápsulas reticuladas con epíclorhidrina.

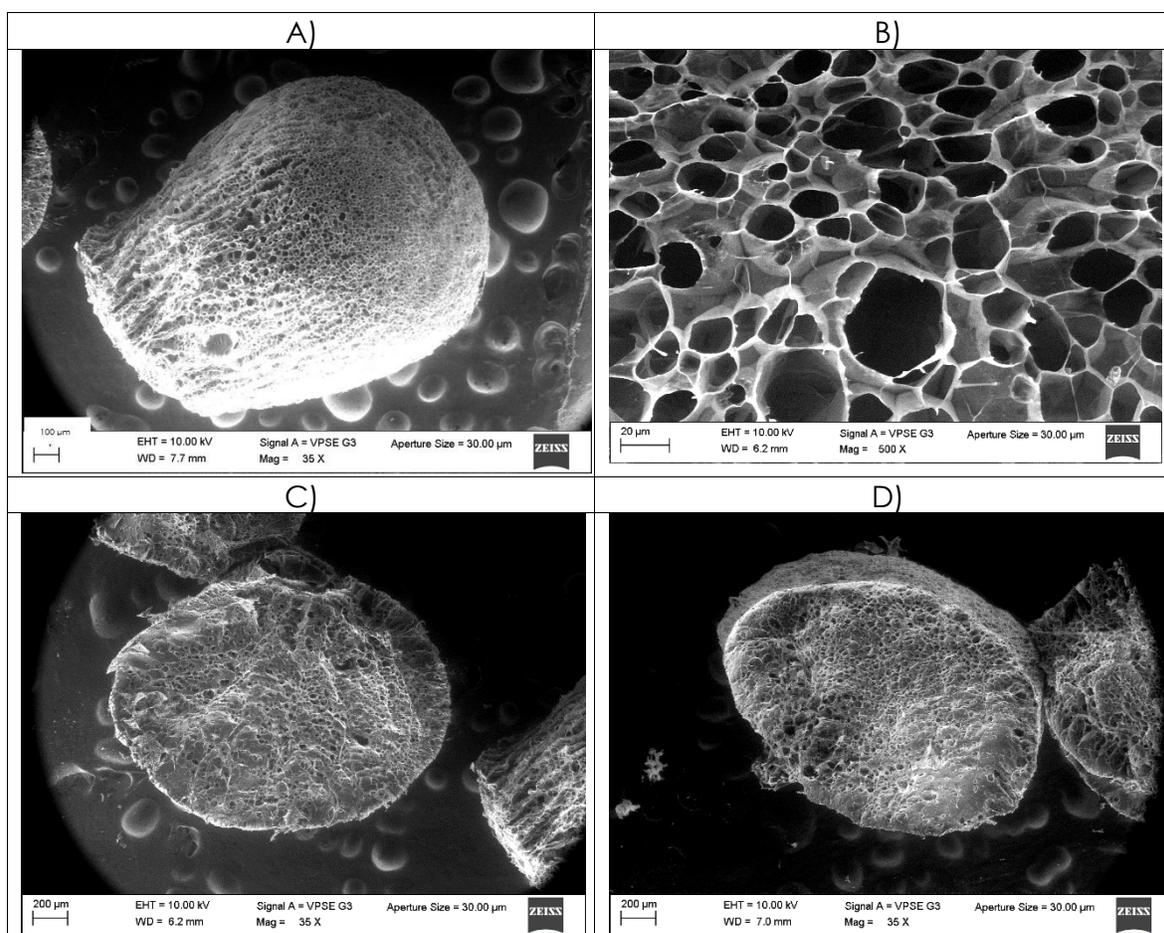
LI (%)	Tiempo de reticulación (h)	
	6	24
5	 <p>MC13. dp: 2.19 mm</p>	 <p>MC12. dp: 2.15 mm</p>
10	 <p>MC15. dp: 2.18 mm</p>	 <p>MC14. dp: 2.16 mm</p>

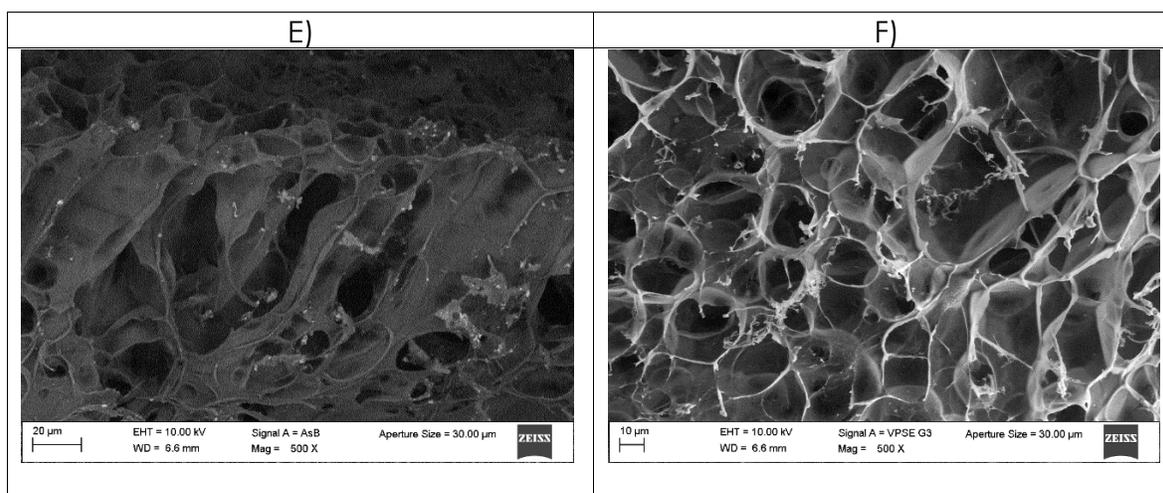
Se observa que las microcápsulas reticuladas en un tiempo de 6 h y 5 % del extractante presentan una gelificación incompleta, pero estas no presentan fragmentación.

#### 4.4.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de las microcápsulas reticuladas con ECH (MC14, LI: 10%, TR: 24 h), obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), se muestran en la Tabla 4.13. Las MC sufrieron una deformación por efecto de la deshidratación, haciéndose un poco más ovaladas (Imagen 4.13A). La superficie externa es muy porosa, con apariencia de panal de abejas, con poros ovalados, la mayoría con diámetros entre 15 y 40  $\mu\text{m}$ , rodeados por finas capas laminares submicrométricas (Imagen 4.13B). El interior de las MC es también sumamente poroso, relativamente homogéneo, formado por poros globulares, aislados por finas capas laminares submicrométricas.

**Tabla 4.13.** Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con ECH (MC14, LI: 10%, TR: 24 h). A) MC entera; B) superficie externa; C) y D) corte transversal; E) Contraste de superficie externa e interna; E) superficie interna de las MC.

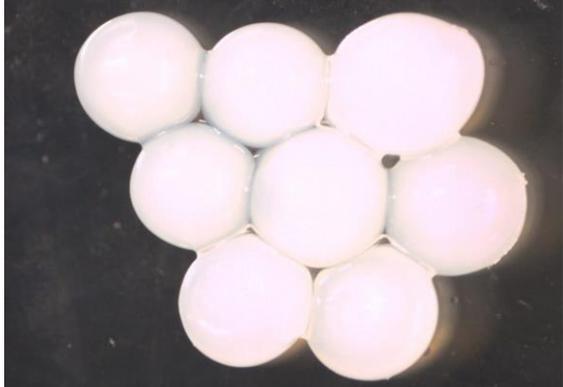


**Tabla 4.13.** Continuación

#### 4.4.3. Evaluación de la resistencia mecánica de las MC en soluciones de HCl y en soluciones de Au en HCl

A los materiales reticulados con ECH se les realizó una prueba de resistencia mecánica a la agitación, utilizando una solución de HCl 1 M. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.14, en donde se observa que, aún después de 48 h de agitación con HCl 1 M, las microcápsulas con tiempo de reticulación de 24 h no presentan deterioro evidente y no presentan cambios de coloración, pero las MC reticuladas en un tiempo de 6 h se fragmentaron desde las 24 h de agitación con la solución de HCl 1 M (resultados no mostrados).

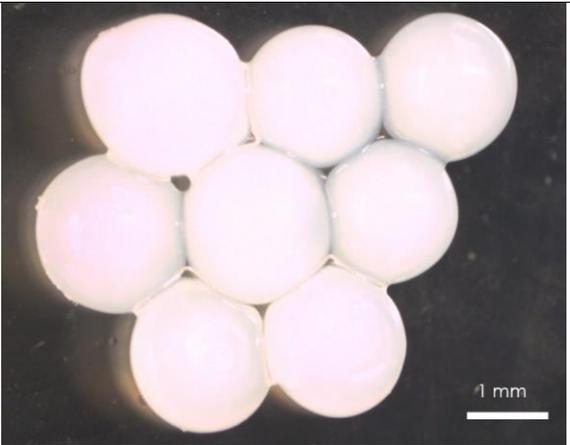
**Tabla 4.14.** Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con ECH. MC después de 48 h de agitación en una solución de HCl 1M.

IL %	Tiempo de reticulación 24 h
5	
MC12. dp: 2.15 mm	
10	
MC14. dp: 2.15 mm	

Los resultados muestran que se necesita un tiempo mayor de 6 h de reticulación con epiclorhidrina para que los materiales obtenidos sean adecuados para su posterior aplicación, ya que los materiales reticulados durante 6 h no presentan una buena resistencia mecánica a la agitación.

En la Tabla 4.15, se muestran las microcápsulas que se pusieron en contacto con las soluciones de Au(III) de color amarillo. Se observa que no hay decoloración de la solución y no hay un cambio de coloración de las microcápsulas, lo cual evidencia que no está ocurriendo una eficiente extracción del Au(III).

**Tabla 4.15.** Evaluación de resistencia mecánica de las MC reticuladas con ECH. MC después de 48 h de agitación en una solución de Au(III) a 200 ppm en HCl 1M.

IL %	Tiempo de reticulación 24 h
5	
	MC12. dp: 2.15 mm
10	
	MC14. dp: 2.16 mm

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS DEL ESTUDIO DE EXTRACCIÓN DE Au(III)

En este capítulo se presentan y discuten los resultados más relevantes del estudio termodinámico y cinético de la extracción de Au(III) de medio HCl, utilizando el líquido iónico Cyphos IL101 encapsulado con quitosano reticulado.

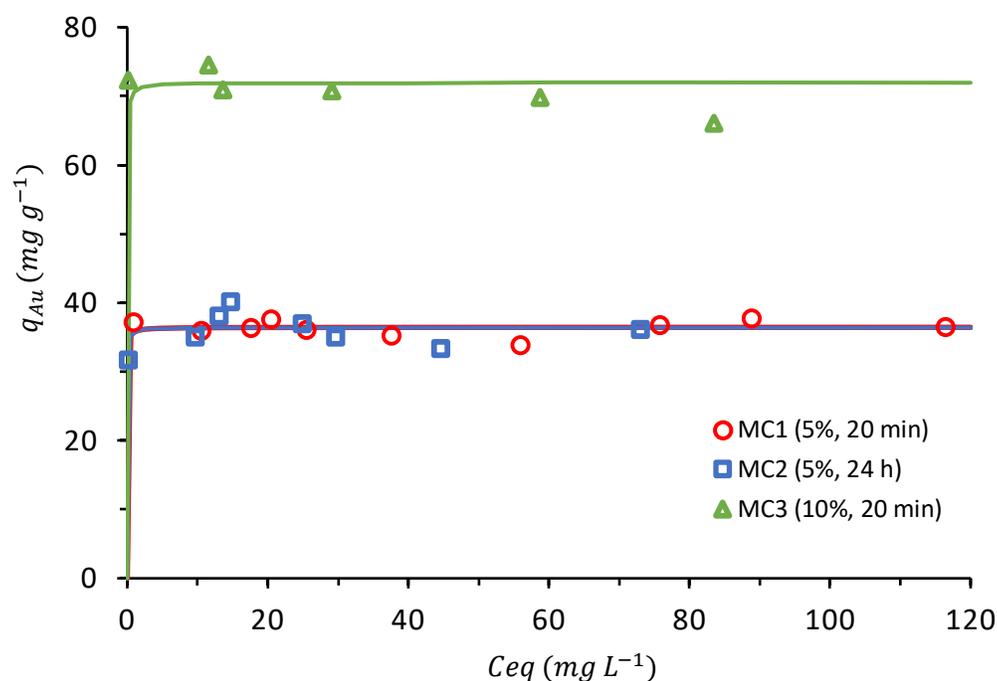
El estudio cinético de la extracción de Au(III) de soluciones de HCl 1 M, se realizó utilizando microcápsulas de quitosano con Cyphos IL 101 reticuladas con diferentes reticulantes (tripolifosfato de sodio (TPP), glutaraldehído (GLA) y epíclorhidrina (ECH)), en donde se varió la concentración del extractante, el tipo de reticulante y el tiempo de reticulación. Con el fin de conocer la cantidad máxima de Au(III) que son capaces de extraer las microcápsulas, se obtuvieron las isothermas de sorción con los diferentes materiales preparados. También se muestran los resultados del análisis MEB de las microcápsulas después de haber sido utilizadas para la extracción de Au(III).

### 5.1. Microcápsulas reticuladas con Tripolifosfato de sodio

Primeramente, se muestran los resultados de las isothermas de sorción de Au(III) en HCl 1 M, con las microcápsulas reticuladas con tripolifosfato de sodio (MC1, MC2 y MC3), 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). En la Figura 5.1, se muestran los resultados obtenidos.

La forma de la curva es la característica del Modelo de Langmuir, en la cual se observa que la cantidad de Au(III) adsorbido ( $q_{Au}$ ) aumenta con la concentración del metal en solución en equilibrio ( $C_{eq}$ ) hasta alcanzar un valor máximo ( $q_{max}$ ). Las isothermas 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 en solución es prácticamente nula y los puntos quedan sobre el eje Y, alcanzando un valor cercano a la  $q_{max}$ . 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 isothermas fueron modeladas utilizando el modelo de Langmuir (Ecuación 2.2) 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 ( $>10^6$ ) y 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  $q_{max}$ . Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.1, en donde el valor de  $b$  debe ser considerado solo como indicativo. En la Figura 5.1, se puede observar una buena concordancia entre los datos experimentales (símbolos) y el modelo de Langmuir (línea continua), utilizando los parámetros mostrados en la Tabla 5.1. Para las dos microcápsulas con 5% de extractante (MC1 y MC2), las curvas y los valores de  $q_{max}$  ( $36.4 \text{ mg g}^{-1}$ ) 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 otra parte, las microcápsulas con 10 % de extractante (MC3) presentan una  $q_{max}$  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.



**Figura 5.1.** Isotermas de sorción. Influencia de la concentración de Cyphos IL 101 en los materiales. 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 M, m/V: 2 g L<sup>-1</sup>.

**Tabla 5.1.** Parámetros obtenidos para las isotermas de sorción de Au(III).

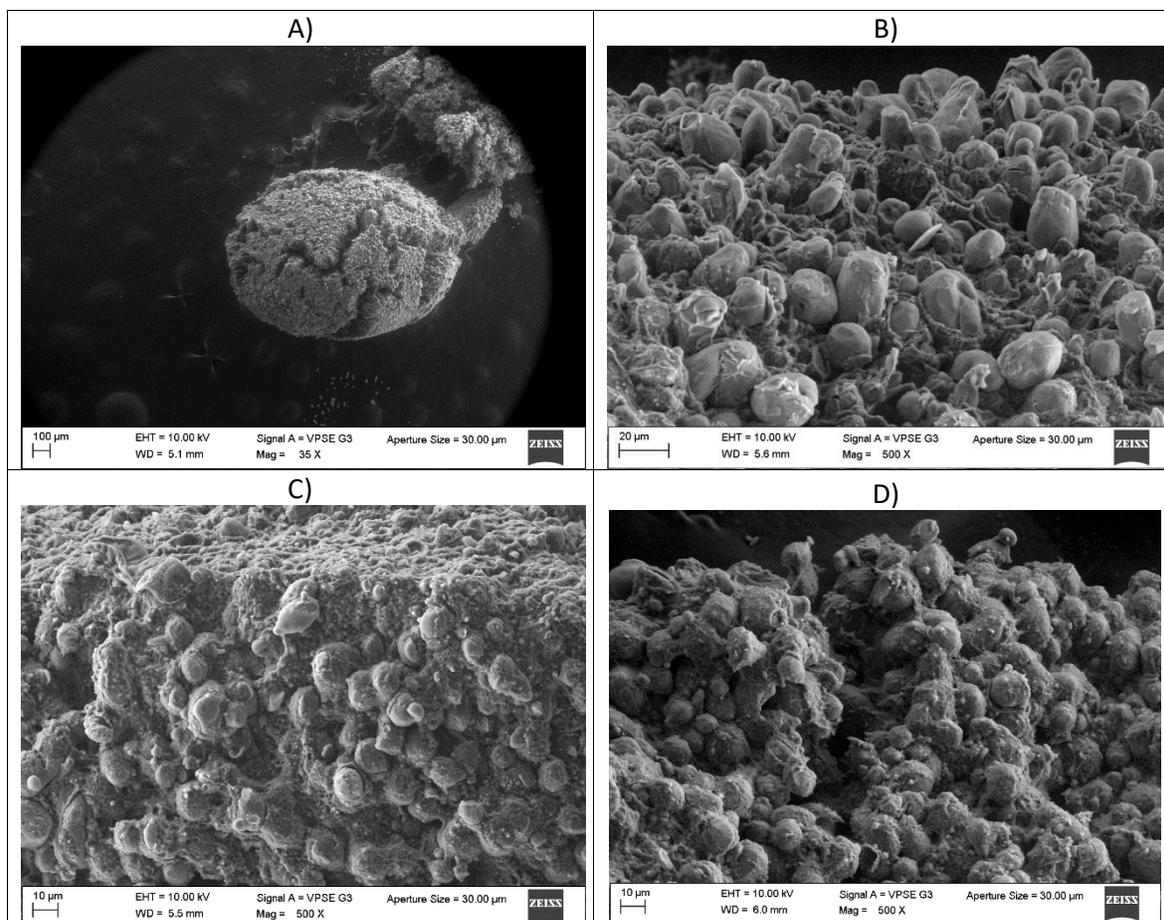
Material	Cyphos IL 101 (%)	Tiempo de reticulación	b (L mg <sup>-1</sup> )	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )
MC1	5	20 min	50	36.4
MC2	5	24 h	50	36.4
MC3	10	20 min	50	72

A continuación, se muestran las imágenes de las microcápsulas reticuladas con TPP (MC3; LI: 10%, TR:20 min, después de extracción de Au ( $C_0$ : 95 ppm)), las cuales se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido (MEB). En la Tabla 5.2 se muestran las imágenes obtenidas con el detector de electrones secundarios bajo condiciones de presión variable (VPSE), mientras que en la Tabla 5.3, se muestran las imágenes obtenidas con el detector de electrones retrodispersos de ángulo selecto (AsB). En el primer caso (VPSE), se pueden apreciar mejor las características texturales y superficiales de los materiales y en el segundo (AsB) se obtiene un contraste en la brillantez de las imágenes dependiendo de la

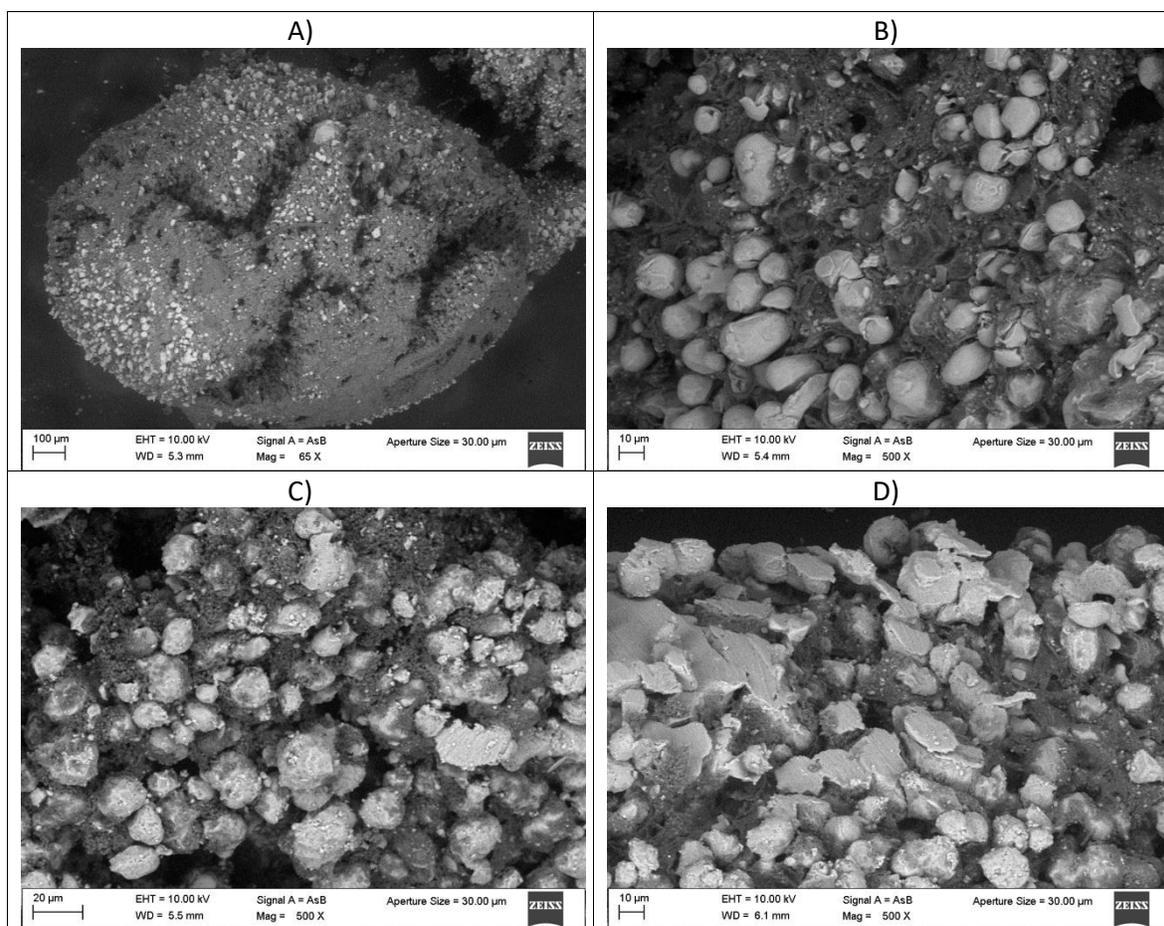
composición elemental de los materiales, de manera que las zonas compuestas por elementos de mayor masa atómica aparecen más brillantes.

Las imágenes 5.2A corresponde a la MC completa, la cual se ve agrietada, con una superficie granular, relativamente homogénea. Las imágenes 5.2B-5.2D muestran el contraste entre la superficie externa y el interior de la MC. En la superficie externa se observa un conjunto de gránulos ovalados, con forma globular que parecen superpuestos sobre la superficie, la mayoría con tamaño entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ , aproximadamente; mientras que en el interior de la microcápsula se observan también los gránulos, pero incluidos en una especie de matriz sólida, porosa, en la que se distinguen gránulos muy finos submicrométricos, al parecer relacionados con el TPP. En las imágenes de la Tabla 5.3, obtenidas con el detector AsB, se perciben con mayor claridad los glóbulos anteriormente comentados y el contraste con respecto al material que los rodea. Los glóbulos lucen muy claros y brillantes, lo cual es atribuido a la presencia de oro, por ser un elemento de alta masa atómica. La imagen 5.3D muestra claramente el corte transversal de unos glóbulos, los cuales tienen una composición homogénea, de apariencia pastosa. Estas imágenes muestran que los glóbulos están constituidos esencialmente por el Cyphos IL 101 y el Au(III) extraído y que 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 TPP. 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), tanto a nivel superficial, como en el interior de toda la microcápsula.

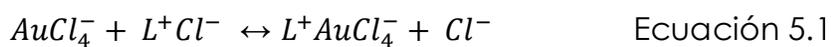
**Tabla 5.2.** Análisis MEB (VPSE) de las microcápsulas reticuladas con TPP (MC3; LI: 10%, TR: 20 min, después de extracción de Au (C0: 95 ppm)). A) MC entera; B) superficie externa; C) contraste de superficie externa e interna; D) superficie interna de las MC.



**Tabla 5.3.** Análisis MEB (AsB) de las microcápsulas reticuladas con TPP (MC3; LI: 10%, TR: 20 min, después de extracción de Au (C0: 95 ppm)). A) MC entera; B) superficie externa; C y D) superficie interna de las MC.



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 ( $AuCl_4^-$ ) con el anión  $Cl^-$  del líquido iónico, de acuerdo con la siguiente reacción:

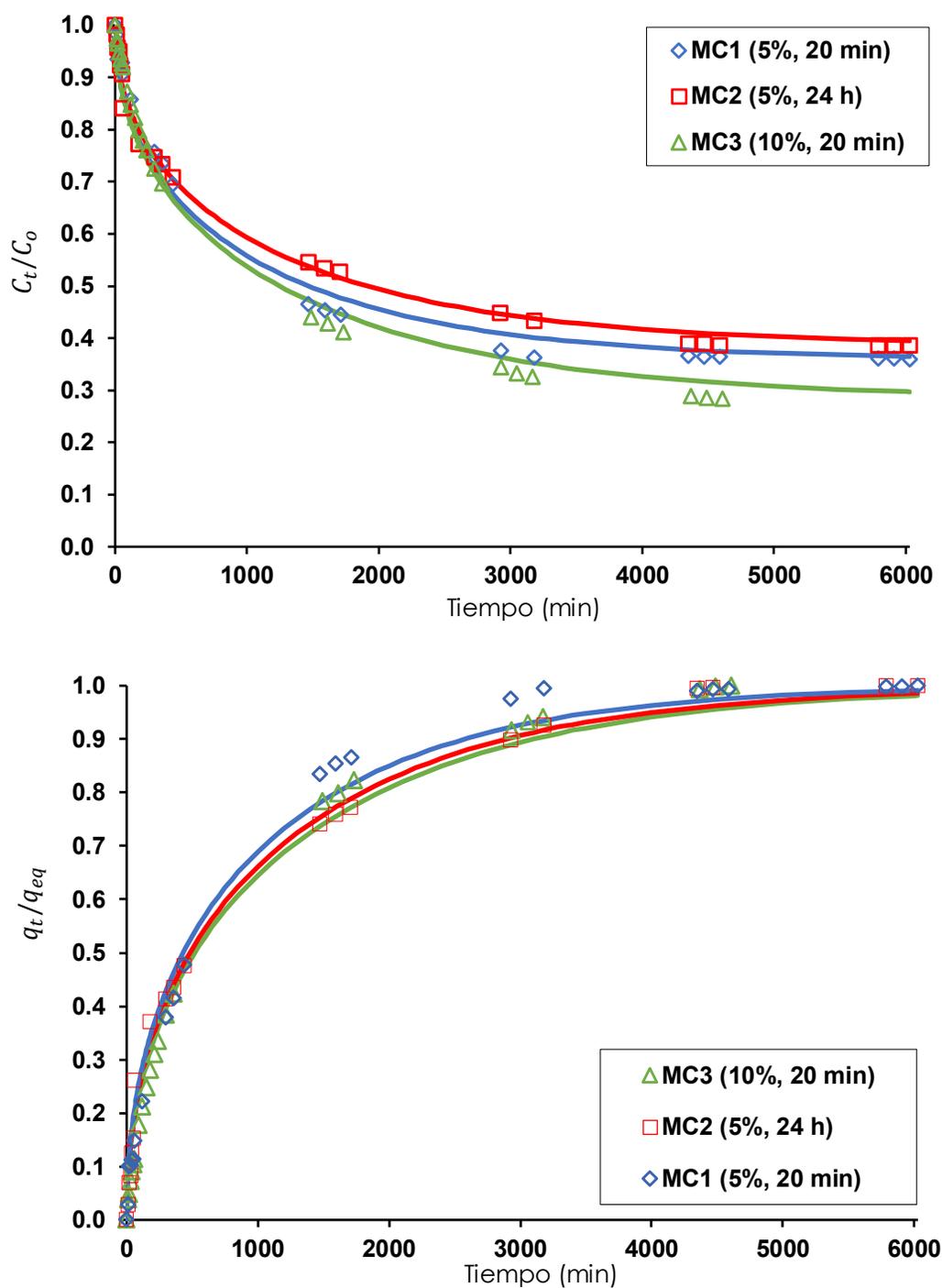


Donde  $L^+Cl^-$  representa el Cyphos IL 101 retenido en la microcápsula ( $L^+$ : ion tetraalquilfosfonio) y  $L^+AuCl_4^-$  es la especie de oro adsorbida en la microcápsula.

En la Figura 5.2, se muestran gráficamente los resultados del estudio cinético de sorción de Au(III) en HCl 1 M con las microcápsulas reticuladas con

tripolifosfato de sodio (MC1, MC2 y MC3), 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 5.4, 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  $C_t/C_o$  y  $q_t/q_{eq}$  en función del tiempo.  $C_t$  y  $C_o$  son las concentraciones de Au(III) en solución al tiempo  $t$  y al inicio, respectivamente, mientras que la relación  $C_t/C_o$  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 la 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  $C_t/C_o$  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  $C_t/C_o$  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  $C_t/C_o$  en equilibrio (0.36 y 0.39), en comparación con los valores obtenidos (0.28) con las microcápsulas MC3, que tienen un mayor contenido de extractante (10 %). Es importante señalar que las isothermas para MC3 se obtuvieron 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.



**Figura 5.2.** Cinética de adsorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con TPP. 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;  $C_{HCl}$ : 1 M.  $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>; m/V: 0.4 g L<sup>-1</sup> (para MC3) ó 0.8 g L<sup>-1</sup> (para MC1 y MC2).

También se puede apreciar que las curvas correspondientes a las microcápsulas MC1 y MC2, con la misma concentración de extractante (5%), presentan comportamientos muy similares, a pesar de que fueron preparadas con tiempos de reticulación muy diferentes (20 min y 24 h, respectivamente).

Se observa además que, en los tres casos, las curvas  $q_t/q_{eq}$  son prácticamente iguales, obteniendo valores muy similares para los coeficientes de difusión intraparticular (Tabla 5.4), aunque para las MC1, se perciben tiempos un poco menores para alcanzar el equilibrio, así como coeficientes de difusión intraparticular ligeramente mayores ( $6.26 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$ ).

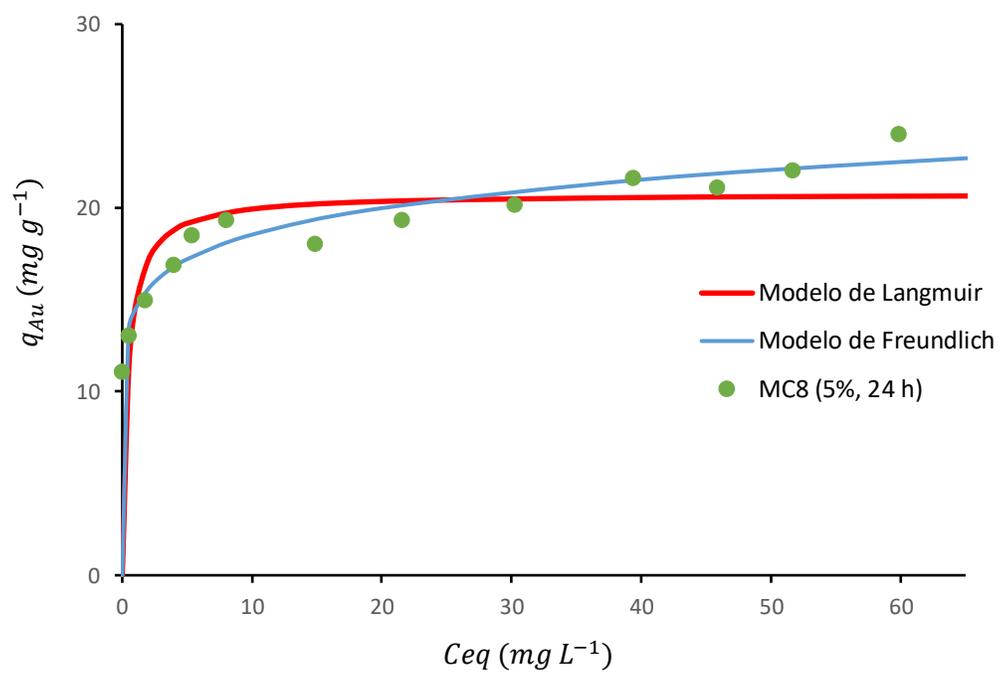
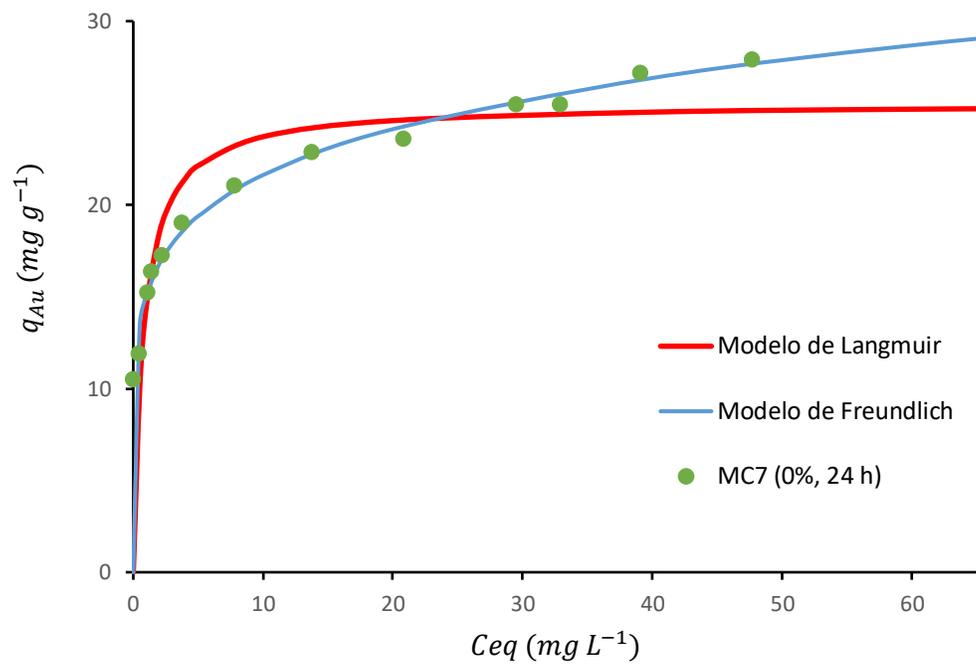
**Tabla 5.4.** Coeficientes de difusión intraparticular obtenidos para la sorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con TPP.

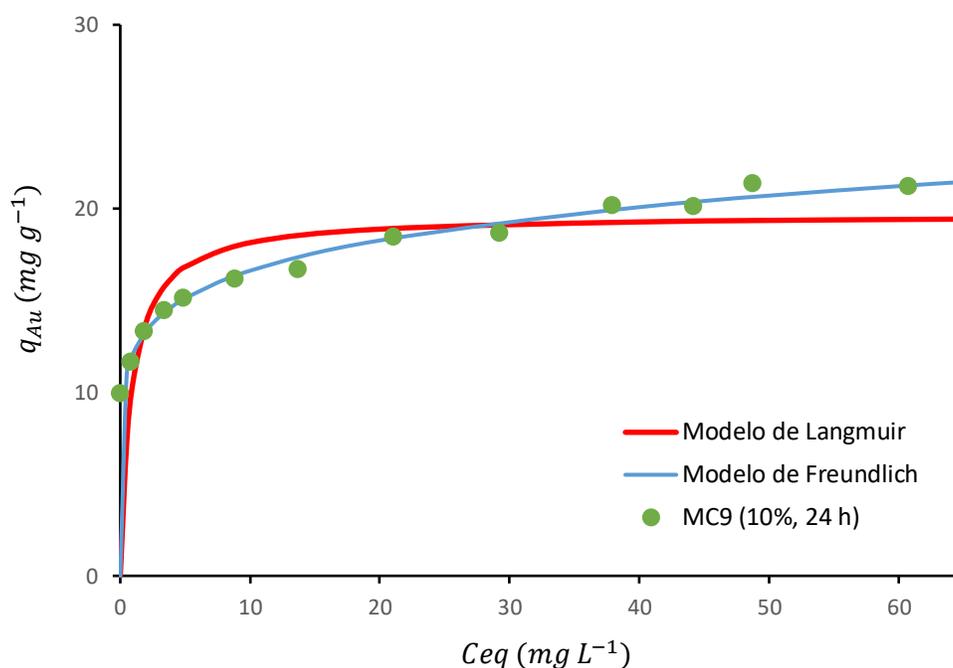
Microcápsulas	Cyphos IL 101 (%)	Tiempo de reticulación	Coefficiente de difusión intraparticular ( $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$ )
MC1	5	20 min	6.26
MC2	5	24 h	5.46
MC3	10	20 min	5.33

De los resultados anteriores, se concluye que, en el caso de las microcápsulas reticuladas con TPP, el Au(III) es extraído por el líquido iónico, mediante un mecanismo intercambio iónico; la eficiencia de extracción se incrementa con la concentración de extractante en la microcápsula, pero no afecta significativamente la velocidad de extracción; y el tiempo de reticulación no afecta significativamente la capacidad, ni la velocidad de extracción del Au(III).

## 5.2. Microcápsulas reticuladas con glutaraldehído

En el caso de las microcápsulas reticuladas con glutaraldehído (GLA), primeramente se obtuvieron las isothermas de extracción de Au(III) para microcápsulas (MC7, MC8 y MC9) con diferente contenido de extractante (0, 5 y 10%, respectivamente), todas obtenidas con un tiempo de reticulación de 24 h. En la Figura 5.3, se muestran los resultados obtenidos. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas fueron obtenidas con los modelos de Langmuir y de Freundlich.

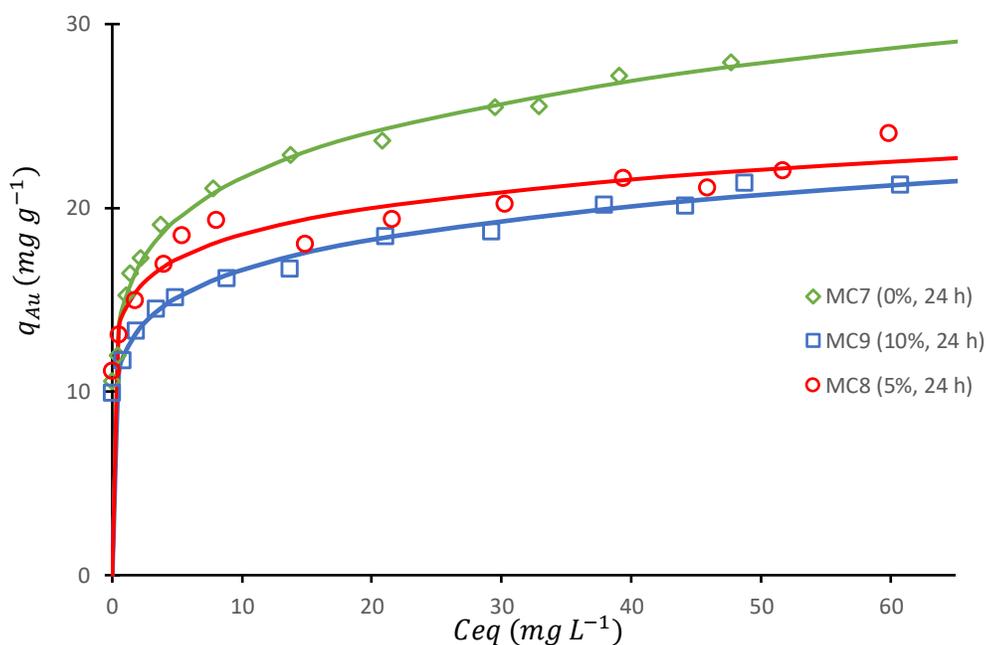




**Figura 5.3.** Isothermas de extracción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con GLA. Comparación de los modelos de Langmuir y de Freundlich. MC7 (LI: 0%, TR: 24 h); MC8 (LI: 5%, TR: 24 h); MC9 (LI: 10%, TR: 24 h); Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M; m/V: 2 g L<sup>-1</sup>.

Resulta evidente que el modelo de Freundlich representa de manera más adecuada los resultados experimentales. El mejor ajuste del modelo de Freundlich considera que el proceso de adsorción es multicapa, con distribución no uniforme de la adsorción, sobre una superficie heterogénea.

En la Figura 5.4, se comparan gráficamente los resultados obtenidos con estos materiales y en la Tabla 5.5, se muestran los valores de los parámetros del Modelo de Freundlich (Ecuación 2.3), obtenidos por regresión no lineal. Llama la atención el hecho de que, el valor del parámetro  $K_f$  y la capacidad de extracción disminuyen con la concentración del extractante en las microcápsulas, incluso se observa una mayor capacidad de extracción para las microcápsulas sin extractante (MC7). Estos resultados sugieren que la extracción del Au(III) no está relacionada con el extractante, es decir que el mecanismo de extracción es diferente al observado en el caso de las microcápsulas reticuladas con TPP.



**Figura 5.4.** Isotermas de sorção de Au(III) com microcápsulas reticuladas com GLA. Influência de la concentración de Cyphos IL 101 en los materiales. MC7 (LI: 0%, TR: 24 h); MC8 (LI: 5%, TR: 24 h); MC9 (LI: 10%, TR: 24 h); Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M; m/V: 2 g L<sup>-1</sup>.

**Tabla 5.5.** Parámetros del modelo de Freundlich obtenidos para las isotermas de sorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con GLA.

Material	Cyphos IL 101 (%)	Tiempo de reticulación (h)	n	$K_f$ (mg g <sup>-1</sup> )(L/mg) <sup>1/n</sup>
MC7	0	24	6.3	15.0
MC8	5	24	9.3	14.5
MC9	10	24	7.3	12.1

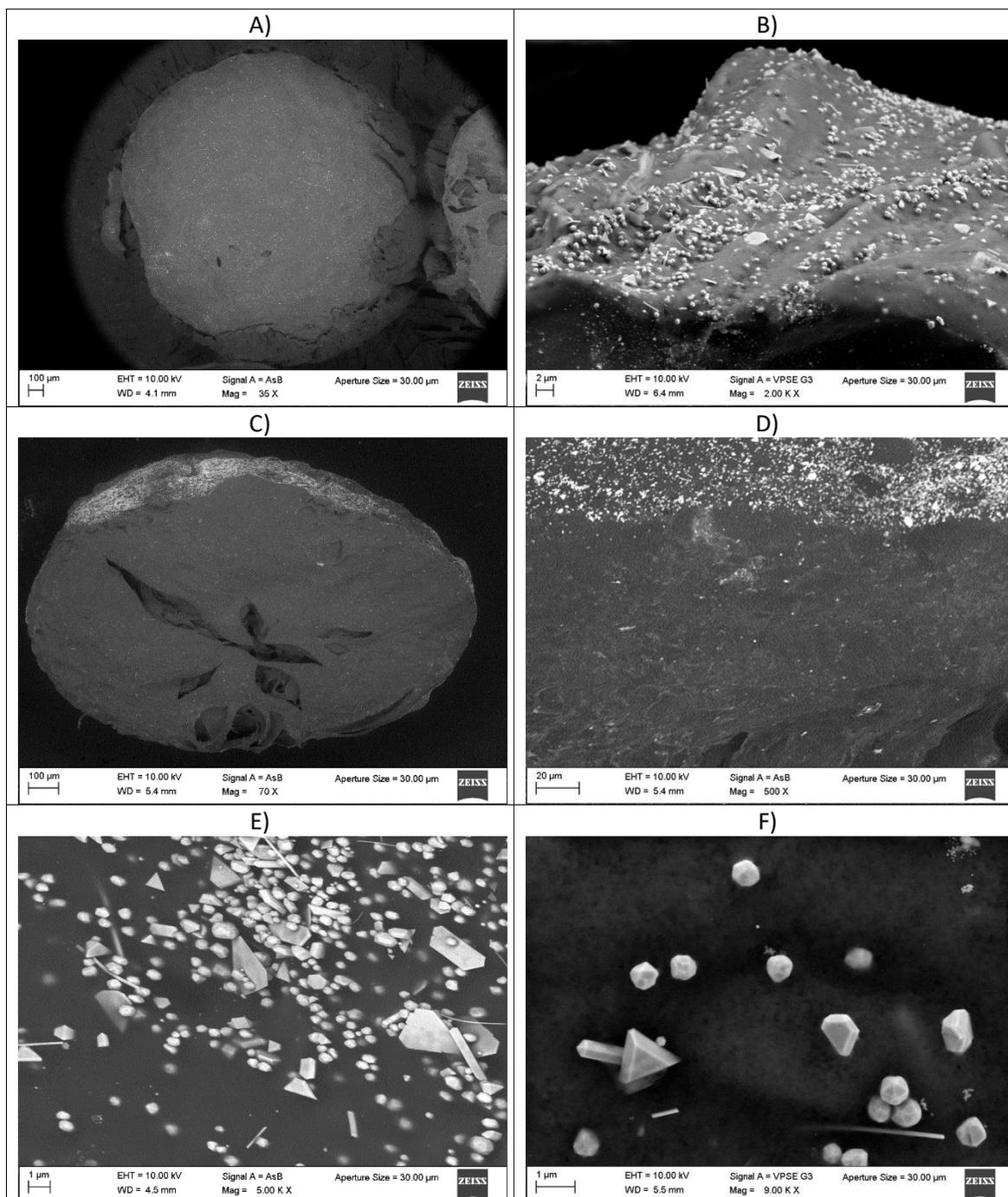
A continuación, se muestran las imágenes MEB de las microcápsulas reticuladas con GLA, después de haber estado en contacto con soluciones de Au(III). En la Tabla 5.6 se presentan las imágenes de las microcápsulas sin extractante (MC7; LI: 0%, TR:24 h, después de extracción de Au (C<sub>0</sub>: 115 ppm)) y en la Tabla 5.7 las imágenes de las microcápsulas con 10 % de extractante (MC9; LI: 10%, TR:24 h, después de extracción de Au (C<sub>0</sub>: 110

ppm)). En ambos casos, se observa que hay una acumulación de partículas metálicas de oro sobre la superficie externa de las MC, mientras que en la superficie interna estas son casi inexistentes. En el caso de las MC sin extractante (Tabla 5.6), el interior de las microcápsulas tiene la apariencia de un sólido no poroso, solamente se observan unos cuantos canales de grandes dimensiones, probablemente relacionados con el proceso de deshidratación de los materiales. En cambio, en el caso de las MC con 10 % de extractante (Tabla 5.7), se observa que, tanto la superficie externa como el interior, presentan una gran cantidad de poros, la mayoría con tamaño entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ , presumiblemente formados por la emulsión del extractante en la solución de quitosano, la cual fue utilizada para la fabricación de las microcápsulas.

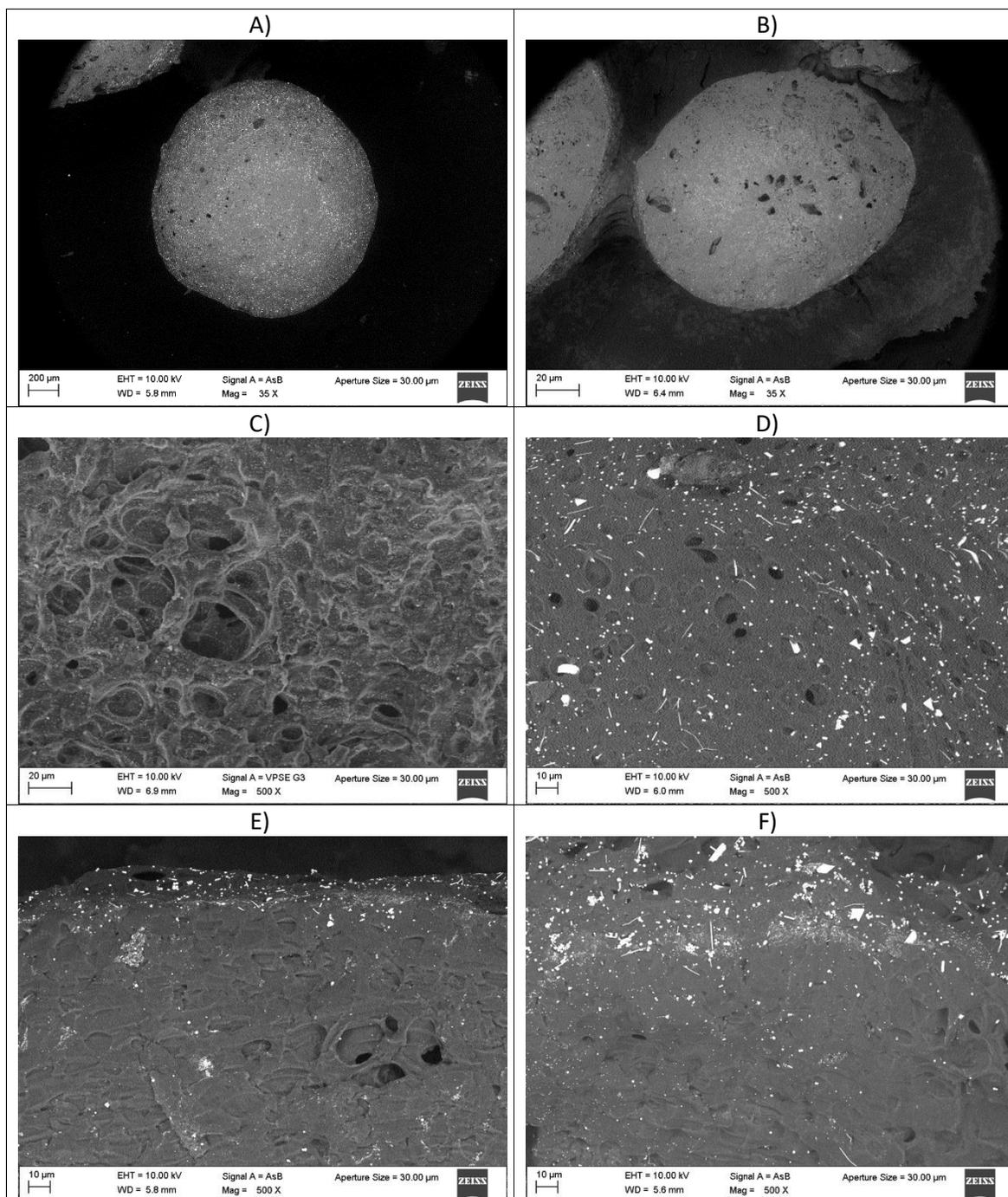
A diferencia de las microcápsulas reticuladas con TPP, en las microcápsulas reticuladas con GLA, no se observaron los glóbulos de líquido iónico cargados con Au(III), si no que el oro se identificó, preponderantemente a nivel de la superficie externa de las MC, y en forma de cristales con la morfología característica del oro metálico. Este sorprendente hallazgo confirma que, en este caso, el oro es extraído por un mecanismo diferente, en el que no participa el líquido iónico, ya que el oro se extrae incluso en los materiales que no contienen extractante.

Lo anterior puede ser explicado analizando el proceso de reticulación. El agente reticulante utilizado (glutaraldehído) es un dialdehído que reacciona con las aminas primarias del quitosano, formando iminas, de manera que el glutaraldehído puede servir como puente de unión, formando enlaces covalentes, entre dos cadenas de quitosano (Figura 2.13). Sin embargo, la reticulación se realizó utilizando un exceso estequiométrico de glutaraldehído, de manera que algunas moléculas de glutaraldehído sin reaccionar podrían quedar momentáneamente atrapadas en la red polimérica. Este aldehído en exceso puede actuar como agente reductor del Au(III), para generar el Au metálico. La generación de las partículas de oro, preferencialmente sobre la superficie externa puede deberse a una pobre difusión de los iones  $\text{AuCl}_4^-$  a través del quitosano reticulado, de manera que, inicialmente, reacciona con el glutaraldehído presente a nivel superficial y después con glutaraldehído libre, en exceso, que se difunde del interior de las MC hacia su superficie externa.

**Tabla 5.6.** Análisis MEB de las microcápsulas sin extractante, reticuladas con GLA (MC7; LI: 0%, TR: 24 h, después de extracción de Au (C0: 115 ppm)). A) MC entera; B) superficie externa; C) corte transversal; D) Contraste de superficie externa e interna; E) y F) cristales sobre la superficie externa.

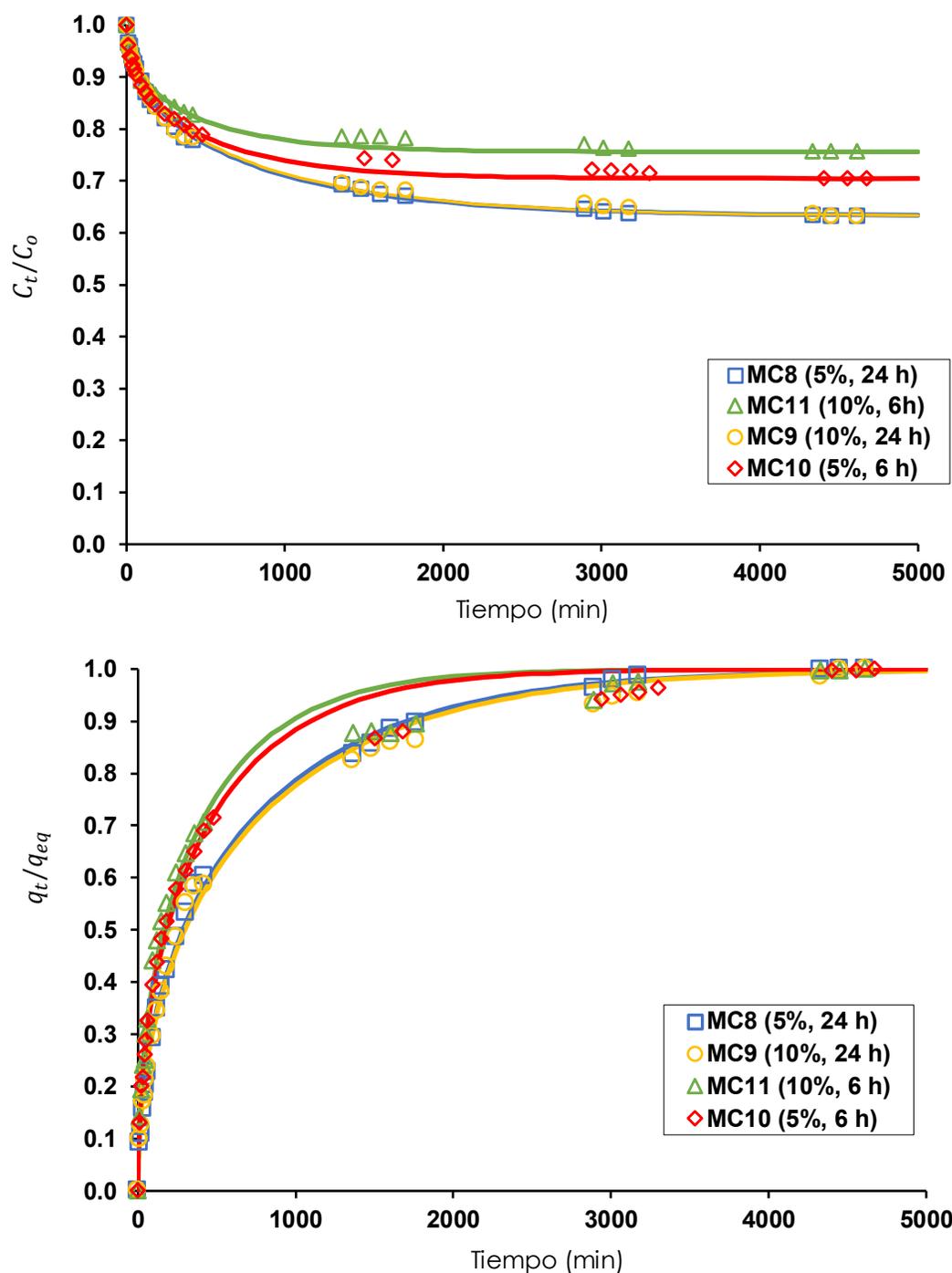


**Tabla 5.7.** Análisis MEB de las microcápsulas con extractante reticuladas con GLA (MC9; LI: 10%, TR: 24 h, después de extracción de Au (C0: 110 ppm)). A) MC entera; B) corte transversal; C) y D) superficie externa; E) y F) Contraste de superficie externa e interna.



Por otra parte, también se realizó un estudio cinético de la extracción de Au(III) con las microcápsulas reticuladas con GLA, utilizando materiales (MC8-MC11) con diferente contenido de extractante (5 y 10%) y diferentes tiempos de reticulación (6 y 24 h). Los resultados se muestran en la Figura 5.5. Se puede observar que las curvas  $C_t/C_o$  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 con 24 h de reticulación (MC8 y MC9) tienen un comportamiento idéntico ( $C_t/C_o = 0.63$ ), aún cuando tienen concentraciones diferentes de extractante (5 y 10%, respectivamente). En el caso de las MC con 6 h de reticulación, la eficiencia de extracción es menor (mayor valor de  $C_t/C_o$ , 0.77 y 0.70, para MC10 y MC11, respectivamente), pero la velocidad de extracción es más grande, como se puede observar en las curvas de la fracción de aproximación al equilibrio ( $q_t/q_{eq}$ ). En la Figura 5.5, se observa que hay una buena correlación entre los datos experimentales (símbolos) y las líneas de tendencia obtenidas con el modelo de difusión intarparticular, utilizando los datos de la Tabla 5.8, en donde se puede observar que los valores obtenidos son muy similares para materiales con el mismo tiempo de reticulación, independientemente del contenido de extractante.

De lo anterior, se concluye que la eficiencia de extracción de Au(III) es mayor para microcápsulas con un mayor tiempo de reticulación, sin importar demasiado el contenido de extractante. Pero, por el contrario, a mayor tiempo de reticulación, menor velocidad de extracción y menores valores de coeficiente de difusión. La correlación entre los datos experimentales y el modelo sugiere que la cinética de extracción corresponde a un proceso cuya velocidad está limitada por la difusión intraparticular, aun cuando se observó que el oro es retenido como partículas metálicas en la superficie de las MC. Esto, a su vez, sugiere que la velocidad de extracción del oro está determinada por la difusión del glutaraldehído desde el interior de las MC hacia su superficie. Mayores tiempos de reticulación provocan un mayor grado de reticulación del quitosano, pero también una mayor acumulación de glutaraldehído en el interior de las MC, que puede reducir una mayor cantidad de oro. La menor velocidad de extracción con materiales con mayor tiempo de reticulación se explica por un mayor grado de reticulación, que provoca una mayor resistencia a la difusión del glutaraldehído del interior de las MC hacia su superficie, en donde reduce al oro antes de que este pueda difundirse hacia el interior.



**Figura 5.5.** Cinética de adsorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con GLA. Representación  $C_t/C_0$  en función del tiempo y representación  $q_t/q_{eq}$  en función del tiempo. MC8 (LI: 5%, TR: 24 h); MC9 (LI: 10%, TR: 24 h); MC10 (LI: 5%, TR: 6 h); MC11 (LI: 10%, TR: 6 h). Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M;  $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>; m/V: 0.8 g L<sup>-1</sup>.

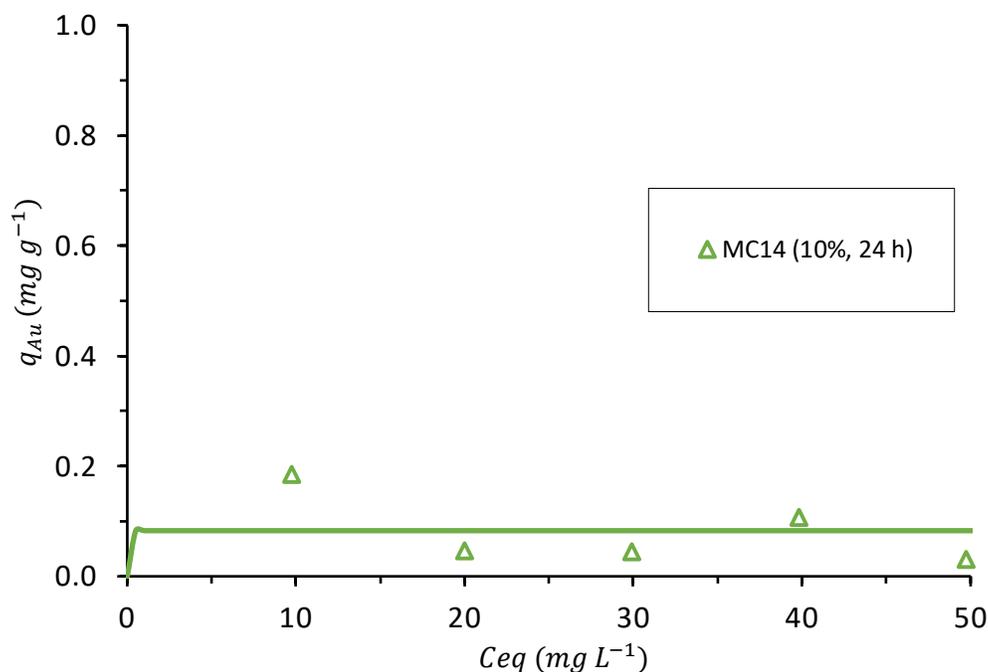
**Tabla 5.8.** Coeficientes de difusión intraparticular obtenidos para la sorción de Au(III) con microcápsulas reticuladas con GLA.

Microcápsulas	Cyphos IL 101 (%)	Tiempo de reticulación (h)	Coefficiente de difusión intraparticular ( $10^{-10} m^2 min^{-1}$ )
MC8	5	24	0.97
MC9	10	24	1.38
MC10	5	6	2.00
MC11	10	6	2.18

De todo lo anterior, se concluye que en el caso de las MC reticuladas con GLA, el Au(III) se extrae en forma metálica, en la superficie de las MC, por un mecanismo de reducción por el glutaraldehído residual que queda atrapado temporalmente en la matriz polimérica durante el proceso de reticulación.

### 5.3. Microcápsulas reticuladas con epíclorhidrina

Para el caso de microcápsulas reticuladas con epíclorhidrina (ECH), primeramente se obtuvo la isoterma de extracción de Au(III), utilizando las microcápsulas MC14, las cuales fueron fabricadas con 10 % de extractante y un tiempo de reticulación de 24 h. Los resultados se muestran en la Figura 5.6, en donde se puede observar que la sorción de Au es muy baja, aún para altas concentraciones de Au(III) en solución ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), obteniendo valores de  $q_{\text{max}}$  de apenas  $0.1 \text{ mg g}^{-1}$ .

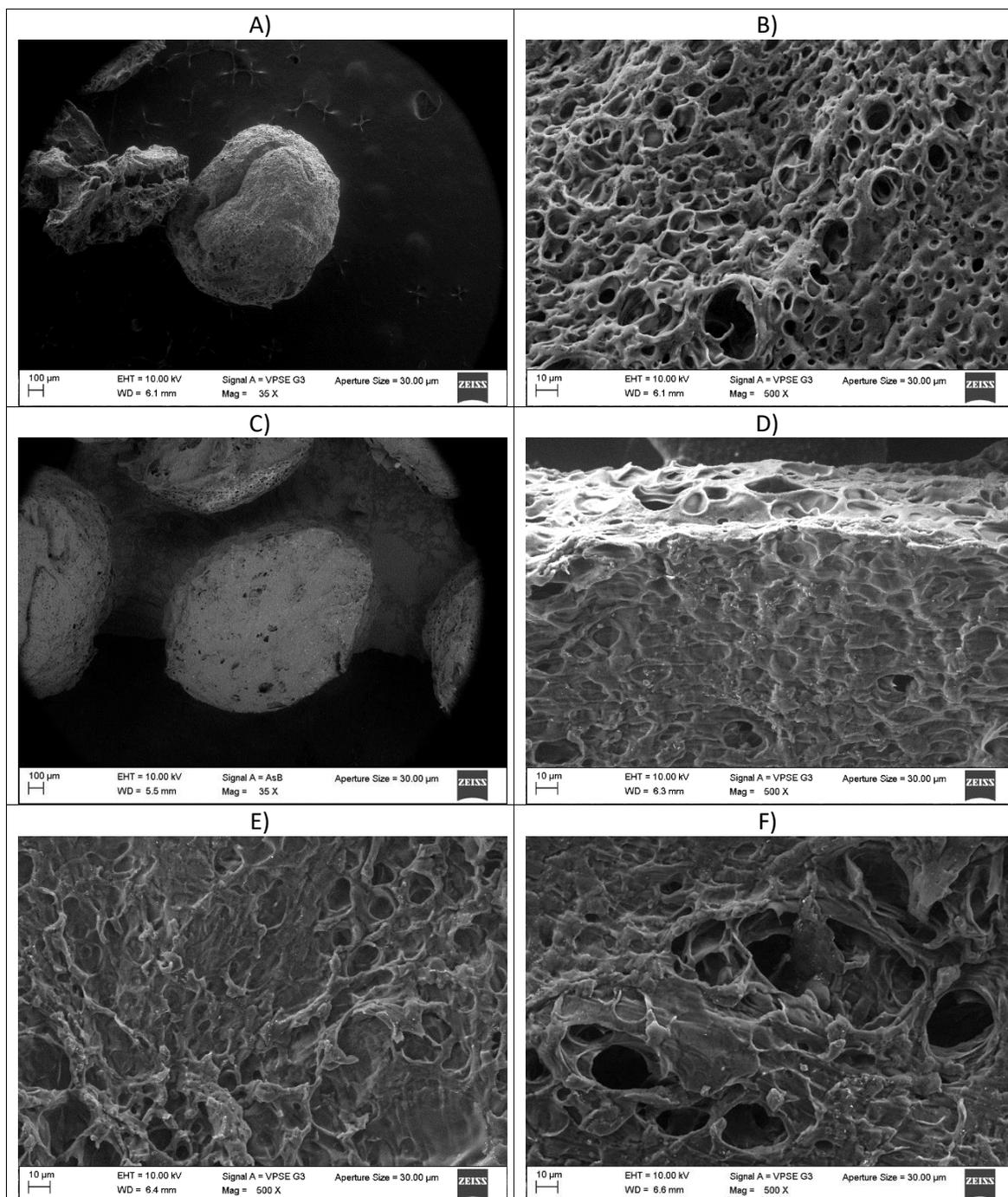


**Figura 5.6.** Isotermas de sorción de microcápsulas reticuladas con ECH. MC14 (LI: 10%, TR: 24 h). Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M; m/V: 2 g L<sup>-1</sup>.

Los resultados anteriores fueron confirmados con las imágenes de las MC obtenidas por MEB (Tabla 5.9), en donde no se pudieron identificar cantidades apreciables de oro, ni en la superficie externa, ni en el interior de las MC. La reticulación del quitosano podría reducir la difusión del Au(III) a través de las MC, pero tampoco se observa la presencia de Au a nivel superficial. Además, en las imágenes MEB, se puede apreciar que la superficie externa y la interior son muy porosa, con tamaños de poro en su mayoría entre 10 y 20  $\mu m$ . Estos poros, presumiblemente, fueron generados por la emulsión extractante-quitosano utilizada para preparar las MC. La alta porosidad observada sugiere que, en este caso, la baja sorción no es debida a un problema difusivo del Au(III) a través de las MC.

La baja sorción podría ser explicada por una pérdida del extractante durante el proceso de reticulación con ECH, pero esta hipótesis no ha sido comprobada. Algo similar podría suceder también en el caso de la reticulación con GLA, pero, en ese caso, si hay extracción de oro mediante un mecanismo de reducción por el GLA.

**Tabla 5.9.** Análisis MEB de las microcápsulas reticuladas con ECH (MC14; LI: 10%, TR: 24 h, después de extracción de Au (C0: 50 ppm)). A) MC entera; B) superficie externa; C) corte transversal; D) Contraste de superficie e interna; E) y F) superficie interna de las MC.

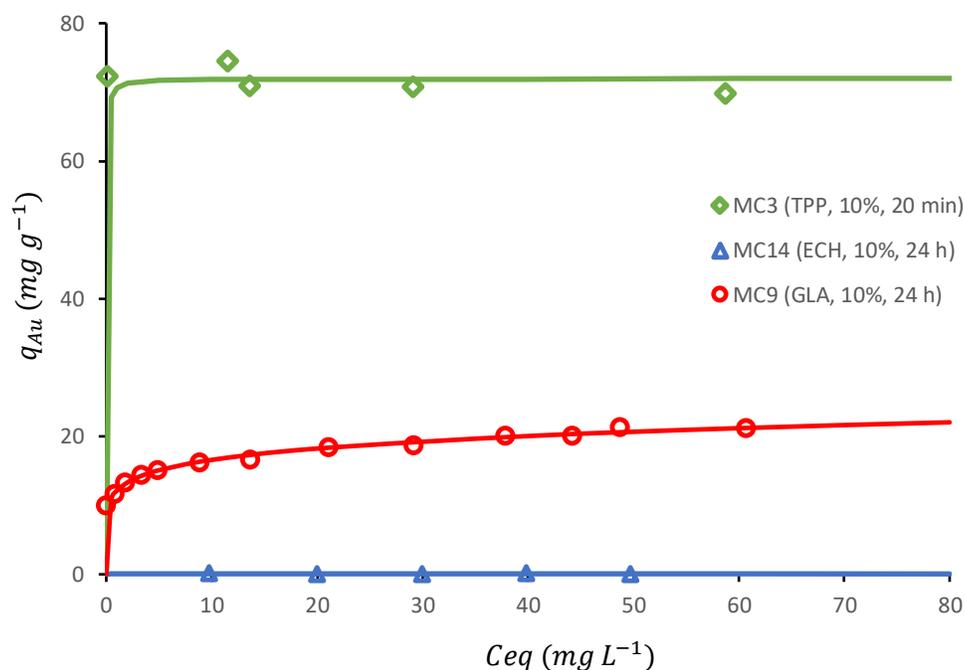


Los resultados de la cinética de sorción, confirman que la ECH inhibe la sorción del Au(III), la relación  $C_t/C_o$  en condiciones de equilibrio tiene un valor de 0.98, lo que representa una fracción mínima extraída (Figura 5.8).

De lo anterior, se puede concluir que la epiclorhidrina es un buen reticulante, obteniendo materiales resistentes, pero inhibe la sorción del Au(III), volviéndolo un material inútil para la extracción. Aparentemente, esto es debido a que durante el proceso de reticulación, el extractante es removido o inutilizado para la extracción de Au(III).

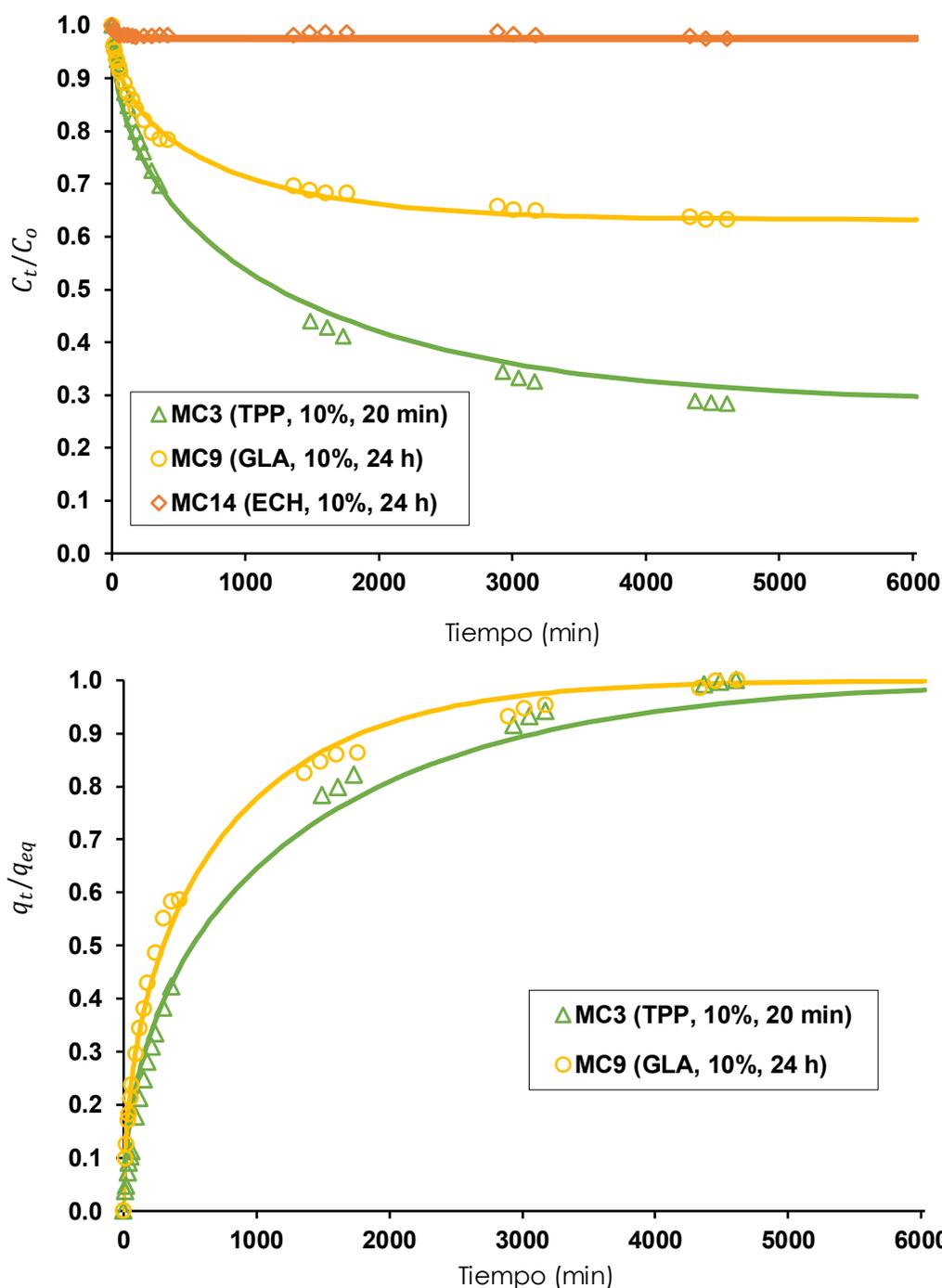
#### **5.4. Comparación de los estudios termodinámicos y cinéticos de la extracción de Au(III).**

En la Figura 5.7 se presentan la comparación de las isotermas de sorción de Au(III) en función del tipo de reticulante utilizado, en todos los casos con microcápsulas preparadas con 10 % de extractante. De manera general, se observa que las microcápsulas que presentan una mayor capacidad de sorción ( $q_{max}= 72 \text{ mg g}^{-1}$ ) son las MC3 que fueron reticuladas con TPP, siendo extraído el Au(III) por el líquido iónico, mediante un mecanismo de intercambio iónico. A pesar de que las microcápsulas MC9 (reticulada con GLA) y MC14 (reticulada con ECH) contienen la misma concentración del líquido iónico, se obtiene una menor capacidad de extracción. En el caso de las MC9, el Au se extrae en forma metálica en la superficie de las MC, mediante un mecanismo de reducción por el GLA. Finalmente, en el caso de las MC reticuladas con ECH (MC14), la extracción es prácticamente nula, probablemente debido a que durante el proceso de entrecruzamiento, el extractante es removido o inutilizado para la extracción de Au(III).



**Figura 5.7.** Comparación de isoterma de sorción de Au(III) con las MC fabricadas con los diferentes reticulantes estudiados. MC3(10%, TR: 20 min); MC9(10%, TR: 24 h); MC14 (LI: 10%, TR: 24 h). Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M; m/V: 2 g L<sup>-1</sup>.

En la Figura 5.8 se presenta la comparación de los resultados de los estudios cinéticos de extracción de Au(III) realizados con las MC fabricadas con los diferentes reticulantes estudiados. De manera general, se observa que las microcápsulas MC3 reticuladas con TPP presentan mayor eficiencia, pero menor velocidad de sorción. En el caso de las microcápsulas MC9 (reticuladas con GLA) la eficiencia es menor, pero el proceso de extracción es más rápido. Las MC14 reticuladas con ECH no muestran una extracción significativa, lo cual es coincidente con los resultados observados en las isoterma de sorción. Como ya se mencionó, las microcápsulas tienen un contenido igual de extractante, pero presentan diferentes capacidades y velocidades de extracción, debido a que tienen diferentes mecanismos de extracción.



**Figura 5.8.** Comparación de cinética de extracción de Au(III) con MC fabricadas con los diferentes reticulantes estudiados. Representación  $C_t/C_0$  en función del tiempo y representación  $q_t/q_{eq}$  en función del tiempo. MC3 (TPP, LI: 10%, TR: 20 min); MC9 (GLA, LI: 10%, TR: 24 h); MC14 (ECH, LI: 10%, TR: 24 h). Temperatura: 20°C; Velocidad de agitación: 150 rpm;  $C_{HCl}$ : 1 M;  $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>; m/V: 0.8 g L<sup>-1</sup>.

## CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos en la fabricación de los materiales (MC), y su posterior aplicación en la extracción de Au(III) se pueden emitir las siguientes conclusiones generales:

- Se logró la encapsulación del líquido iónico Cyphos IL 101 con quitosano reticulado con TPP, GLA y ECH.
- La resistencia mecánica de las microcápsulas disminuye al aumentar el contenido de Cyphos IL 101. Las cantidades óptimas del líquido iónico utilizadas en la fabricación de los materiales son 5 y 10 %, si se utilizan mayores cantidades, las microcápsulas se fragmentan por completo.
- Las microcápsulas reticuladas con TPP, extraen Au(III) mediante un mecanismo de intercambio iónico que involucra interacciones entre los grupos catiónicos alquilfosfonio del líquido iónico y los cloro complejos aniónicos de oro ( $L^+AuCl_4^-$ ). Aumentando la concentración de Cyphos IL 101 en las microcápsulas, se incrementa la eficiencia de extracción, pero esto no afecta significativamente la velocidad de extracción; el tiempo de reticulación no afecta de manera significativa la capacidad, ni la velocidad de extracción del Au(III).
- Las microcápsulas reticuladas con GLA muestran una mayor capacidad de extracción para los materiales sin extractante, esto debido a que la extracción de Au(III) no se lleva a cabo por el Cyphos IL 101, si no que se extrae por un mecanismo de reducción por el GLA residual que queda atrapado en el quitosano durante el proceso de reticulación. Las microcápsulas con un mayor tiempo de reticulación presentan una mayor eficiencia de extracción, pero una menor velocidad de extracción.
- La epíclorhidrina es un buen reticulante, obteniendo materiales con buena resistencia mecánica, pero este tipo de reticulación inhibe la sorción del Au(III), volviéndolo un material poco eficiente para la extracción. Aparentemente, esto es debido a que durante el proceso de reticulación, el Cyphos IL 101 es removido o inutilizado para la extracción de Au(III).
- De los materiales estudiados, las microcápsulas fabricadas con Cyphos IL 101 encapsulado con quitosano reticulado con TPP son la

mejor opción para la extracción de Au(III) de soluciones de HCl. Globalmente, los mejores resultados se obtuvieron con las microcápsulas con 10% de extractante y solo 5 min de reticulación (MC3).

---

**REFERENCIAS**

- [1] R. Navarro, M. Lira, I. Saucedo, A. Alatorre, M. Avila y E. Guibal, «Amberlite XAD Resins Impregnated with Ionic Liquids for Au(III) Recovery,» *Macromolecular Symposia*, vol. 374, nº 1, pp. 1-8, 2017.
- [2] M. Lira, R. Navarro, I. Saucedo, M. Martínez y E. Guibal, «Influence of the textural characteristics of the support on Au(III) sorption from HCl solutions using Cyphos IL101-impregnated Amberlite resins,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 302, pp. 426-436, 2016.
- [3] A. Sheel y D. Pant, «Recovery of gold from electronic waste using chemical assisted microbial biosorption (hybrid) technique,» *Bioresource Technology*, vol. 247, pp. 1189-1192, 2018.
- [4] M. Ahamed, . X. Mbianda, A. Mulaba-Bafubiandi y L. Marjanovic, «Selective extraction of gold(III) from metal chloride mixtures using ethylenediamine N-(2-(1-imidazolyl)ethyl) chitosan ion-imprinted polymer,» *Hydrometallurgy*, vol. 140, nº 1, pp. 1-13, 2013.
- [5] O. Huerta Pérez, *Microencapsulación de Cyanex 302 para la extracción de Paladio*, Tesis de Licenciatura. División de Ciencias Naturales y Exactas. Univerisidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto. México, 2014..
- [6] N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Oxford: Elsevier, 1997.
- [7] R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura y C. Bissonette, *Química General*, Madrid: Pearson Educación, 2011.
- [8] E. H. Macdonald, *Handbook of gold exploration and evalution*, Cambridge: Woodhead Publishing, 2007.
- [9] A. Aráneo, *Química Analítica Cualitativa*, México: Calypso, S.A., 1984.
- [10] S. Syed, «Recovery of gold from secondary sources—A review,» *Hydrometallurgy*, vol. 115, pp. 30-51, 2012.
- [11] R. Navarro, I. Saucedo, M. Lira y E. Guibal, «Gold(III) Recovery From HCl Solutions using Amberlite XAD-7 Impregnated with an Ionic Liquid (Cyphos IL-101),» *Separation Science and Technology*, vol. 45, pp. 1950-1962, 2010.

- [12] S. Yu, T. Yu, W. Song, X. Yu, J. Qiao, W. Wang, H. Dong, Z. Wu, L. Dai y T. Li, «Ultrasound-assisted cyanide extraction of gold from gold concentrate at low temperature,» *Ultrasonics - Sonochemistry*, vol. 64, 2020.
- [13] J. Cui y L. Zhang, «Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 158, pp. 228-256, 2008.
- [14] Y. Ding, S. Zhang, B. Liu, H. Zheng, C.-c. Chang y C. Ekberg, «Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review,» *Resources, Conservation & Recycling*, vol. 141, pp. 284-298, 2019.
- [15] D. Krajišnik, B. Čalijs y N. Cekić, *Microsized and Nanosized Carriers for Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs*, Academic Press, 2017, pp. 31-67.
- [16] S. K. Ghosh, *Functional Coating by polymer Microencapsulation*, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2006, pp. 1-28.
- [17] C. Thies, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Academic Press, 2003, pp. 3892-3903.
- [18] Z. A. Raza, S. Khalil, A. Ayub y I. M. Banat, «Recent developments in chitosan encapsulation of various active ingredients for multifunctional applications,» *Carbohydrate Research*, vol. 492, p. 108004, 2020.
- [19] B. Nogueiro Estevinho, F. Rocha, L. Santos y A. Alves, «Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications – A review,» *Trends in Food Science & Technology*, vol. 31, pp. 138-155, 2013.
- [20] M. Bruschi, *Strategies to Modify the Drug Release from Pharmaceutical Systems*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 87-194.
- [21] Y. P. Timilsena, T. O. Akanbi , N. Khalid, B. Adhikari y C. J. Barrow, «Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in microencapsulation,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 121, pp. 1276-1286, 2019.

- [22] P. Patil, D. Chavanke y M. Wagh, «A review on ionotropic gelation method: novel approach for controlled gastroretentive gelisphere,» *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, vol. 4, pp. 27-32, 2012.
- [23] 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 y E.-S. Chan, «Advances in fabricating spherical alginate hydrogels with controlled particle designs by ionotropic gelation as encapsulation systems,» *Particuology*, vol. 24, pp. 44-60, 2016.
- [24] Y. Chen, *Hydrogels Based on Natural Polymers*, Elsevier, 2019.
- [25] V. Nedovic y R. Willaert, *Fundamentals of Cell Immobilisation Biotechnology*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [26] Q. Xiao, G. Chen, Y. Zhang, H. Weng, M. Cai y A. Xiao, «Evaluation of a novel self-emulsifiable dodecyl succinylated agarose in microencapsulation of docosahexaenoic acid (DHA) through spray-chilling process,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 163, 2020.
- [27] Q. Xiao, G. Chen y A. Xiao, «Preparation, characterization, and emulsification properties of agarose fatty acid derivatives with different hydrophobic chains,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 141, 2019.
- [28] K. Y. Lee y D. J. Mooney, «Alginate: Properties and biomedical applications,» *Progress in Polymer Science*, vol. 37, 2012.
- [29] E. García, I. Saucedo, R. Navarro, M. Dzul, M. d. P. González, . E. Elorza y E. Guibal, «Encapsulation of Cyanex 302 with Alginate for Palladium Recovery,» *Macromolecular Symposia*, vol. 374, pp. 1-6, 2017.
- [30] J. F. Luna Martínez, «Nanoestructurados a base de una matriz polimérica de carboximetilcelulosa.,» *Tesis de Maestría. Facultad De Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, México, 2011.*
- [31] K. M. Zia, S. Tabasum, M. Nasif, N. Sultan, N. Aslam, A. Noreen y . M. Zuber, «A review on synthesis, properties and applications of natural polymer based carrageenan blends and composites,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 96, 2017.

- [32] M. V. Bhuiambar, P. K. Bhagwat y P. B. Dandge, «Extraction and characterization of acid soluble collagen from fish waste: Development of collagen-chitosan blend as food packaging film,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, 2019.
- [33] E. M. T. El-Mansi, J. Nielsen, D. Mousdale, T. Allman y R. Carlson, *Fermentation Microbiology and Biotechnology*, Fourth Edition, Boca Raton: CRC Press, 2019.
- [34] J. M. Teijón y A. G. Pertierra, *Fundamentos de bioquímica estructural 2ª Edición*, Madrid: TÉBAR, S. L., 2006.
- [35] S. Acosta Dávila, *Propiedades de films de almidón de Yuca y gelatina. Incorporación de aceites esenciales con efecto antifúngico. Tesis de doctorado.*, Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el desarrollo. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.
- [36] M. L. Pita-López, G. Fletes-Vargas, H. Espinosa-Andrews y R. Rodríguez-Rodríguez, «Physically cross-linked chitosan-based hydrogels for tissue engineering applications: A state-of-the-art review,» *European Polymer Journal*, vol. 145, 2021.
- [37] S. Kou, L. M. Peters y M. R. Mucalo, «Chitosan: A review of sources and preparation methods,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 169, pp. 85-94, 2021.
- [38] S. Torkaman, H. Rahmani, A. Ashori y S. H. Mahmoudi Najafi, «Modification of chitosan using amino acids for wound healing purposes: A review,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 258, 2021.
- [39] Y. Luo y Q. Wang, «Recent Advances of Chitosan and Its Derivatives for Novel Applications in Food Science,» *Journal of Food Processing & Beverages*, vol. 1, pp. 1-13, 2013.
- [40] X. Lin, . J. Liu, S. Wan, X. He, L. Cui y G. Wu, «A novel strategy for Cr(VI) removal from aqueous solution via CYPH@IL101/chitosan capsule,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 136, pp. 35-47, 2017.
- [41] T. Józwiak, U. Filipkowska, P. Szymczy, J. Rodziewicz y A. Mielcarek, «Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye,» *Reactive and Functional Polymers*, vol. 114, pp. 58-74, 2017.

- [42] A. d. A. Gonsalves, C. R. M. Araújo, N. Alves Soares, M. O. Fonseca Goulart y F. Caxico de Abreu, «Different strategies for crosslinking of chitosan,» *Quimica Nova*, vol. 34, nº 7, pp. 1215-1223, 2011.
- [43] K. Tae-Young , P. Seung-Shik y C. Sung-Yong , «Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, nº 4, pp. 1458-1464, 2012.
- [44] M. Kica, T. Vincent, A. Trochimczuk, R. Navarro y E. Guibal, «Tetraalkylphosphonium ionic liquid encapsulation in alginate beads for Cd (ii) sorption from HCl solutions,» *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 32, pp. 543-561, 2014.
- [45] J. Alba, R. Navarro, I. Saucedo, T. Vicent y E. Guibal, «Extractant Immobilization in Alginate Capsules (Matrix- and Mononuclear-Type): Application to Pb (II) Sorption from HCl Solutions,» *Materials*, vol. 10, nº 634, 2017.
- [46] R. Y. Wan y J. D. Miller, «Solvation Extraction and Electrodeposition of Gold from Cyanide Solutions.,» *Journal Of Metals*, vol. 38, nº 12, pp. 35-40, 1986.
- [47] F. Xie, T. A. Zhang, D. Dreisinger y F. Doyle, «A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions,» *Minerals Engineering*, vol. 56, pp. 10-28, 2014.
- [48] N. N. Hidayah y S. Z. Abidin, «The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review,» *Minerals Engineering*, vol. 121, pp. 146-157, 2018.
- [49] I. S. Elizarova y P. F. Luckham, «Layer-by-layer encapsulated nano-emulsion of ionic liquid loaded with functional material for extraction of Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 491, pp. 286-293, 2017.
- [50] R. Sepúlveda, J. Castillo, A. Plaza, J. Sánchez, A. Torres y J. Romero, «Improvement of recovery performance in the solvent extraction of Cu(II) using [bmim][Tf<sub>2</sub>N] and a  $\beta$ -diketone as extractant and its stripping with supercritical carbon dioxide,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 128, pp. 26-31, 2017.
- [51] R. Navarro, I. Saucedo, C. Gonzalez y E. Guibal, «Amberlite XAD-7 impregnated with Cyphos IL-101 (tetraalkylphosphonium ionic liquid) for Pd(II) recovery from HCl solutions,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 185–186, pp. 226-235, 2012.

- [52] A. Cieszynska y M. Wisniewski, «Extraction of palladium(II) from chloride solutions with Cyphos®IL 101/toluene mixtures as novel extractant,» *Separation and Purification Technology*, vol. 73, nº 2, pp. 202-207, 2010.
- [53] R. Navarro, M. A. Lira, I. Saucedo, A. Alatorre, M. Avila y E. Guibal, «Amberlite XAD Resins Impregnated with Ionic Liquids,» *Macromolecular Symposia*, vol. 374, nº 1, pp. 1-8, 2017.
- [54] A. Comesaña, J. Rodriguez-Monsalve, A. Cerpa y F. J. Alguacil, «Non-dispersive solvent extraction with strip dispersion (NDSXSD) pertraction of Cd(II) in HCl medium using ionic liquid CYPHOS IL101,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 175, pp. 228-232, 2011.
- [55] L. Cui , F. Cheng y J. Zhou, «Behaviors and Mechanism of Iron Extraction from Chloride Solutions Using Undiluted Cyphos IL 101.,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, nº 30, pp. 7534-7542, 2015.
- [56] P. Y. Ramos Suzaki, M. Tombini Munaro, C. Contini Triques, S. aiana Kleinübing,, M. R. Fagundes Klen, R. Bergamasco y L. M. de Matos Jorge, «Phenomenological mathematical modeling of heavy metal biosorption in fixed-bed columns,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 326, pp. 389-400, 2017.
- [57] C. Gerente , V. K. C. Lee , P. Le Cloirec y G. McKay, «Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review,» *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 37, nº 1, pp. 41-127, 2007.
- [58] G. McKay, Y. S. Ho y J. C. Y. Ng, «Biosorption of Copper from Waste Waters: A Review,» *Separation & Purification Reviews*, vol. 28, nº 1, pp. 87-125, 1999.
- [59] G. H. Major, S. Chatterjee y M. R. Linford, «Resolving a mathematical inconsistency in the Ho and McKay adsorption equation,» *Applied Surface Science*, vol. 204, 2020.
- [60] Y. Zhu y A. K. Sengupta, «Sorption Enhancement of Some Hydrophilic Organic Solutes through Polymeric Ligand Exchange,» *Envkon. Sci. Technol*, vol. 26, nº 10, pp. 1990-1998, 1992.