



## PREPARACIÓN DE EXTRACTANTES ENCAPSULADOS PARA LA REMOCIÓN DE CADMIO

Evelyn Paola Ruiz Luna<sup>a</sup>, Teresa Imelda Saucedo Medina<sup>a</sup>, Ricardo Navarro Mendoza<sup>a</sup>, Mercy Sugey Dzul Erosa<sup>a</sup>, Mario Ávila Rodríguez<sup>a</sup>, Ma. del Pilar González Muñoz<sup>a</sup> y Eric Guibal<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas. [sauceti@ugto.mx](mailto:sauceti@ugto.mx)

<sup>b</sup>Escuela de Minas de Ales, Francia.

### RESUMEN

La encapsulación consiste en inmovilizar un extractante en el interior de una matriz polimérica, a través de la cual los iones metálicos puedan transportarse hasta el extractante. El alginato de sodio ha sido de los biopolímeros más utilizados para el encapsulamiento. Estos materiales pueden prepararse como cápsulas mononucleares, polinucleares o de tipo matriz, las cuales son coaguladas gota a gota en soluciones de  $\text{CaCl}_2$ . Mediante la gelificación del alginato, el extractante queda atrapado en la estructura macrorreticular de este biopolímero, en forma de pequeñas gotas. Estos materiales permiten extraer diversos iones metálicos dependiendo de la selectividad y especificidad del extractante encapsulado. En este trabajo se prepararon diferentes materiales: perlas de alginato sin extractante (P), microcápsulas mononucleares (MCM), polinucleares (MCP) y tipo matriz (MCTM), con diferentes proporciones de alginato y extractante (Cyanex 921: óxido de trioctilfosfina) para la extracción de  $\text{Cd(II)}$  de soluciones acuosas de  $\text{HCl}$ . Se estudió la estabilidad mecánica de los materiales y la capacidad de extracción de  $\text{Cd(II)}$ , observándose que todos los materiales presentan una buena resistencia mecánica, pero solamente las microcápsulas con extractante presentaron buena afinidad hacia el  $\text{Cd(II)}$ . Con las MCTM se estudió el efecto de la concentración de  $\text{HCl}$  sobre la eficiencia de extracción de  $\text{Cd(II)}$  encontrándose que a una concentración de  $\text{HCl}$  3 M se obtiene la máxima capacidad de sorción. Las isotermas y los estudios cinéticos de extracción mostraron que conforme aumenta la relación de extractante aumenta la capacidad de sorción, obteniéndose una capacidad de sorción máxima para las MCTM (relación 17:3) de  $44.3 \text{ mg Cd g}^{-1}$  microcápsulas en peso seco, un porcentaje de extracción (%E) de 65% y un coeficiente de difusión intraparticular de  $7.53 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

### 1. INTRODUCCIÓN

El cadmio es un metal altamente tóxico con propiedades químicas importantes y es utilizado para muchos fines industriales. Aproximadamente tres cuartas partes del cadmio producido se emplea en la fabricación de baterías, especialmente en las baterías de níquel-cadmio. Una parte importante se emplea en galvanoplastia (como recubrimiento), algunas sales se emplean como pigmentos, como estabilizantes de plásticos como el PVC, entre otros. Esto genera que la presencia del cadmio se encuentre en cantidades importantes (mg/L) en diferentes efluentes industriales, por lo que es importante el desarrollo de técnicas que permitan su recuperación, y así evitar la contaminación del medio ambiente. Se han propuesto técnicas de separación de metales tales como la precipitación, la coagulación-floculación, la separación con membranas, la extracción con solventes y la extracción líquido-sólido. En el caso de la extracción líquido-sólido se han estudiado diversos materiales adsorbentes, incluyendo biopolímeros (quitosano y sus derivados).



Se han desarrollado también técnicas que combinan ventajas de la extracción líquido-líquido y el intercambio iónico: las resinas impregnadas y los extractantes encapsulados. <sup>[1]</sup> La encapsulación consiste en inmovilizar el extractante en el interior de una matriz polimérica a través de la cual los iones metálicos puedan transportarse hasta el extractante. En esta técnica se evita el uso de disolventes, se reducen pérdidas del extractante y se facilita el proceso de separación de fases. Se ha propuesto el encapsulamiento utilizando diversas matrices poliméricas tales como alginato, carragenina, quitosano, gelatina y pectina. El alginato ha sido de los biopolímeros más utilizados. Estos materiales generalmente se preparan mediante la formación de suspensiones de extractante en soluciones de alginato de sodio, las cuales son coaguladas gota a gota en soluciones ácidas de  $\text{CaCl}_2$ . Mediante la gelificación del alginato, el extractante queda atrapado en la estructura macrorreticular de este biopolímero, en forma de pequeñas gotas <sup>[1-3]</sup> o bien, en forma de cápsula mononuclear la cual está constituida por un núcleo central de extractante, rodeado de una capa delgada de biopolímero que inmoviliza al extractante y le da a la partícula la resistencia mecánica necesaria para su aplicación en procesos de extracción líquido-sólido. En este trabajo, se estudió el encapsulamiento del Cyanex 921 (óxido de trioctilfosfina) con geles de alginato de calcio, preparados por coagulación de soluciones de alginato de sodio en soluciones de  $\text{CaCl}_2$ . Primeramente, se prepararon diferentes materiales, perlas de alginato sin extractante (P), microcápsulas mononucleares (MCM), polinucleares (MCP) y tipo matriz (MCTM). Posteriormente, se analizaron las propiedades mecánicas de cada uno de los materiales y su capacidad para la extracción de cadmio en medio acuoso de HCl. El material que presentó una mayor afinidad por el cadmio fue utilizado para la realización de los estudios cinéticos y termodinámicos de extracción de cadmio.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados fueron grado analítico: alginato de sodio (viscosidad:  $77.12 \pm 0.25$  cps determinada a  $40^\circ\text{C}$  en soluciones acuosas al 1%), cloruro de calcio, sulfato de cadmio pentahidratado, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico. El extractante estudiado fue el Cyanex 921 (óxido de trioctilfosfina) proporcionado por Cytec, Canadá y preparado a una concentración 0.6 M en keroseno con decanol al 10%. El agua empleada para la preparación de las soluciones fue grado MilliQ ( $18\text{ M}\Omega$ ). Se prepararon diferentes materiales, perlas de alginato sin extractante (P), microcápsulas mononucleares (MCM), polinucleares (MCP) y tipo matriz (MCTM) utilizando un encapsulador Buchi, con boquillas de diferente tamaño, el cual permite obtener partículas esféricas de tamaño homogéneo, imponiendo vibraciones y una diferencia de potencial eléctrico. La concentración de alginato utilizado fue de 1% y los diferentes materiales fueron coagulados gota a gota en soluciones de  $\text{CaCl}_2$  0.5 M. Las perlas de alginato y las cápsulas obtenidas se observaron con un microscopio estereoscópico Leica MZ 9.5. Se probó su resistencia mecánica agitándolas suspendidas en agua. Se estudió la difusión del  $\text{Cd}^{2+}$  a través de los materiales y el material que presentó la mayor afinidad por el cadmio se empleó para los estudios cinéticos y termodinámicos. Para evaluar la influencia de la concentración del ácido clorhídrico (HCl) en la eficiencia de extracción, se prepararon soluciones de  $\text{Cd(II)}$  de  $20\text{ mg L}^{-1}$  en medio HCl a diferentes concentraciones (0.1 - 8 M). Posteriormente, se puso en contacto 10 mL de cada solución con 0.1 g de material húmedo. Las isotermas de adsorción de  $\text{Cd(II)}$  se realizaron variando la concentración inicial de  $\text{Cd(II)}$  ( $5 - 250\text{ mg L}^{-1}$  en HCl 3 M), utilizando 10 mL de cada solución con 0.1 g de material húmedo. Para el análisis de los resultados se utilizó el modelo de Langmuir, obteniéndose los parámetros característicos de este modelo ( $q_m$  y  $b$ ) a través de una regresión no lineal, utilizando el programa Mathcad (Versión Plus 6.0 Mathsoft, Inc). Los estudios cinéticos se realizaron poniendo en contacto 5 g de microcápsulas (peso húmedo) con 500 mL de una solución



de Cd(II) de  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en HCl 3 M, colectándose periódicamente muestras. Los datos cinéticos fueron evaluados con el modelo Zhu y Sengupta.<sup>[4]</sup>

### 3. RESULTADOS

Se obtuvieron lotes de perlas de alginato sin extractante (P), microcápsulas mononucleares (MCM), polinucleares (MCP) y lotes tipo matriz (MCTM) (Figura 1). Se fabricaron tres tipos diferentes de MCTM variando entre ellas la proporción de alginato/extractante (v/v): MCTM<sub>1</sub> se obtuvo con una proporción de 19:1, MCTM<sub>2</sub> con 18:2 y MCTM<sub>3</sub> con 17:3. Las pruebas de resistencia mecánica mostraron que los materiales comienzan a deteriorarse después de 48 h de agitación. El porcentaje de humedad de los materiales fue del 99% para las perlas, 75% para las MCM y entre 88 – 92% para los tres lotes de MCTM (92% para MCTM<sub>1</sub>, 89% para MCTM<sub>2</sub> y 88% para MCTM<sub>3</sub>). De manera general se observa que conforme se aumenta la proporción de extractante en las MCTM disminuye el contenido de humedad esto es debido a la disminución de la proporción de alginato.

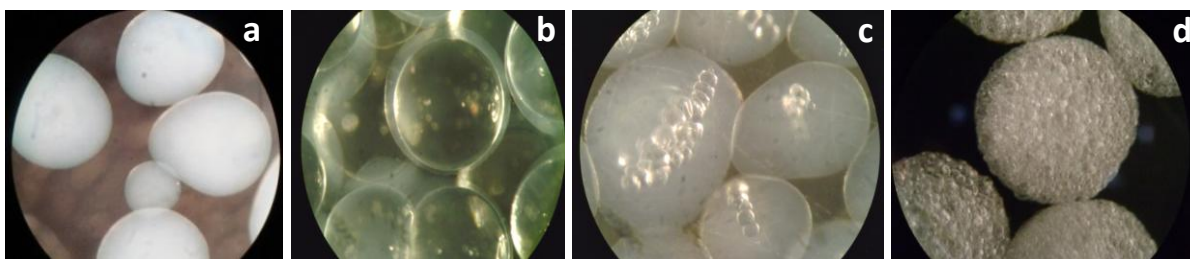


Figura 1. a) Perlas de alginato al 1% sin extractante (P), b) Microcápsulas mononucleares (MCM) de Cyanex 921 con alginato al 1%, c) Microcápsulas polinucleares de Cyanex 921 (MCP) con alginato al 1%, d) Microcápsulas tipo matriz (MCTM) de Cyanex 921 coaguladas en  $\text{CaCl}_2$  0.5 M.

Se realizaron estudios de extracción de Cd(II) con P, MCM, MCP y MCTM obteniéndose que las microcápsulas tipo matriz (MCTM) presentaban una mayor afinidad por el cadmio y este lote fue seleccionado para los estudios termodinámicos y cinéticos. Los estudios de la influencia del ácido clorhídrico realizados con MCTM mostraron que a bajas concentraciones de HCl (0.6 M) se obtienen bajos rendimientos de extracción (<10 %), los cuales se incrementan al aumentar la concentración del HCl, (hasta 85 % para HCl 4 M) y luego disminuyen nuevamente (hasta 50 % para HCl 8 M). La concentración de HCl seleccionada para los estudios posteriores fue de 3 M. Los resultados obtenidos para las isotermas de adsorción de Cd(II) en HCl 3 M con MCTM<sub>1</sub>, MCTM<sub>2</sub> y MCTM<sub>3</sub> se presentan en la Figura 2. Estos resultados muestran una buena concordancia entre los datos experimentales y el modelo de Langmuir (línea continua). Al inicio, se observa un incremento lineal de la cantidad de Cd extraído (q) para valores bajos de concentración de cadmio (menor a  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ), al incrementarse la concentración, los valores de q tienden a un valor máximo ( $q_m$ ) el cual corresponde a la saturación de las microcápsulas. La máxima capacidad de sorción de Cd(II) obtenida fue de  $44.3 \text{ mg g}^{-1}$  en peso seco con un valor de b igual a  $0.178 \text{ L mg}^{-1}$  correspondiente a las microcápsulas MCTM<sub>3</sub>. Para MCTM<sub>2</sub> se obtuvo una capacidad de  $36.6 \text{ mg g}^{-1}$  en peso seco y un valor de b igual a  $0.174 \text{ L mg}^{-1}$  y para MCTM<sub>1</sub> se obtuvo una capacidad menor de sorción de Cd(II) de  $31.6 \text{ mg g}^{-1}$  en peso seco con un valor de b igual a  $0.199 \text{ L mg}^{-1}$ .

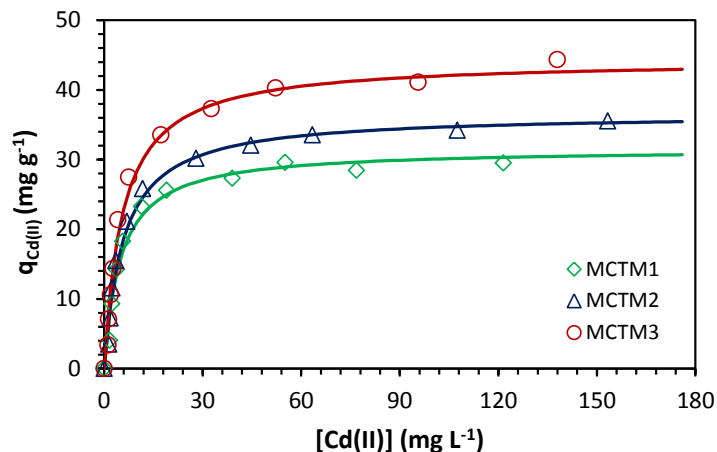


Figura 2. Isotherma de sorción de Cd(II) con microcápsulas tipo matriz.  $[HCl]= 3\text{ M}$ ,  $[Cyanex\ 921]= 0.6\text{ M}$ ,  $m/V= 10\text{ g L}^{-1}$ . La línea continua representa la curva obtenida con el modelo de Langmuir.

Los estudios cinéticos realizados con las microcápsulas tipo MCTM muestran de forma general como la fracción residual disminuye rápidamente en los primeros 90 minutos y después comienza a descender lentamente, hasta que la relación  $C_t/C_0$  permanece constante (a 150 min aproximadamente), lo cual indica que se ha alcanzado la condición de equilibrio (Figura 3), la fracción residual disminuye conforme aumenta la proporción del extractante en los MCTM debido a que a más altas proporciones de Cyanex 921 aumenta la extracción de Cd(II). En la Tabla 1 se presentan los coeficientes de difusión intraparticular ( $D$ ) obtenidos con el modelo cinético de Zhu y Sengupta<sup>[4]</sup> además de los porcentajes de extracción (%E) obtenidos en el equilibrio. El valor del coeficiente de difusión intraparticular obtenido para MCTM<sub>1</sub> es de  $3.33 \times 10^{-11}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  siendo éste más bajo que los coeficientes obtenidos con las microcápsulas con MCTM<sub>2</sub> y MCTM<sub>3</sub>. El coeficiente de difusión intraparticular para MCTM<sub>2</sub> es mayor comparado con el sistema MCTM<sub>3</sub> pero presenta un menor porcentaje de extracción (%E) en el equilibrio (51%).

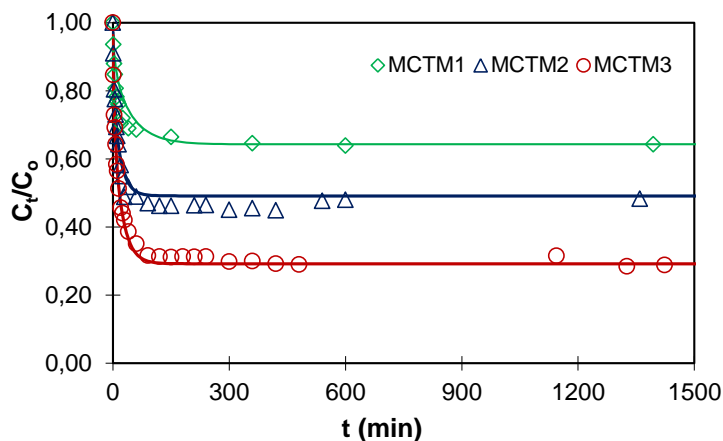


Figura 3. Influencia de la relación alginato/extractante sobre la cinética de extracción de Cd(II) con microcápsulas de alginato tipo matriz.  $[Cd]_0= 60\text{ ppm}$ ,  $m/V= 10\text{ g L}^{-1}$ ,  $[HCl]= 3\text{ M}$ .



Tabla 1. Efecto de la relación alginato/extractante sobre el coeficiente de difusión intraparticular para la sorción de Cd(II).

Tipo de microcápsulas	Relación Alginato/ Extractante (V/V)	Coefficiente de difusión intraparticular D ( $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	%E
MCTM <sub>1</sub>	19:1	3.33	36
MCTM <sub>2</sub>	18:2	8.93	51
MCTM <sub>3</sub>	17:3	7.53	71

#### 4. CONCLUSIONES

Las microcápsulas tipo matriz (MCTM) fueron las que presentaron una mayor afinidad para extracción de Cd(II) de soluciones de HCl, siendo posible alcanzar altas eficiencias de extracción a concentraciones de 3 M de HCl. La capacidad de extracción se incrementa al aumentar la proporción de extractante, obteniéndose una capacidad de  $44.3 \text{ mg Cd g}^{-1}$  MCTM en peso seco para las microcápsulas con una proporción de alginato/ extractante de 17:3. Por otro lado, los resultados de las cinéticas de extracción de Cd(II) muestran diferencias significativas en la velocidad y capacidad de sorción, pero en los tres casos se requiere de aproximadamente 150 min para alcanzar el equilibrio. El empleo de estos nuevos materiales ofrece una posibilidad interesante para su aplicación en la recuperación de Cd(II) de soluciones acuosas con altos contenidos de HCl.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. E. Guibal, K. Campos, P. Bunio, T. Vincent, A. Trochimczuk. *Separation Science and Technology*, Vol. 43, pp. 2406-2433.
2. T. Vincent, A. Parodi, E. Guibal. *Separation and Purification Technology*, Vol. 62, 2008, pp. 470-479.
3. T. Vincent, A. Parodi, E. Guibal. *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 68, 2008, pp. 4770-4780.
4. Y., Zhu, Sengupta. *Environmental Science and Technology*, Vol. 26(10), 1992, pp. 1990-1998.