



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

---

---

**“RECUPERACIÓN DE CADMIO DE BATERÍAS  
MEDIANTE MICROCÁPSULAS DE  
ACETATO DE CELULOSA - CYANEX 923”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO**

***LICENCIADA EN QUÍMICA***

**PRESENTA**

**GLADIS DHAMAR CANALES FELICIANO**

**ASESORAS DE TESIS**

**DRA. IRMA PÉREZ SILVA  
DRA. MARÍA ELENA PÁEZ HERNÁNDEZ**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**  
*Institute of Basic Sciences and Engineering*  
**Dirección**  
*Dean*

Mineral de la Reforma, Hidalgo, a 7 de febrero de 2018

Número de control: ICBI-D/159/2018

Asunto: Autorización de impresión

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de Licenciatura en Química **Gladis Dhamar Canales Feliciano**, quien presenta el trabajo de titulación "RECUPERACIÓN DE CADMIO DE BATERÍAS MEDIANTE MICROCÁPSULAS DE ACETATO DE CELULOSA-CYANEX 923" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

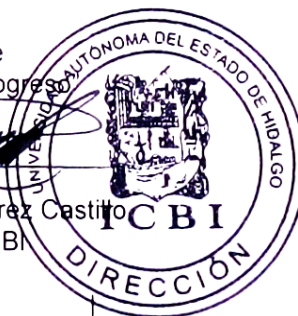
A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	M. en C. Araceli Sierra Zenteno
PRIMER VOCAL:	Dra. Irma Pérez Silva
SEGUNDO VOCAL:	Dra. María Elena Páez Hernández
TERCER VOCAL:	Dra. Silvia Nieto Velázquez
SECRETARIO:	Dr. Carlos Andrés Galán Vidal
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Gian Arturo Álvarez Romero
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo  
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
Colonia Carboneras  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx



[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)

---

# AGRADECIMIENTOS

A mis padres Ofelia Feliciano y Enrique Canales por el amor y apoyo incondicional que me brindan día a día.

A mi hermana Aishlin Canales por los ánimos que da y las sonrisas que me produce.

A la Dra. Irma Pérez Silva y la Dra. María Elena Páez Hernández por su paciencia, sus enseñanzas, por su tiempo y dedicación en la dirección de esta investigación, así como por su cariño, confianza y ejemplo.

A cada uno de los sinodales por el empeño en la revisión de este trabajo y sus inteligentes sugerencias.

A mis amigos por su amistad incondicional, apoyo y compañía.

---

---

# ÍNDICE



Índice de figuras	<i>iv</i>
Índice de tablas	<i>vii</i>
Introducción	<i>ix</i>
1. Antecedentes	
1.1. Métodos de separación	2
1.1.1. Absorción	5
1.1.2. Adsorción	5
1.2. Procesos analíticos de separación	8
1.3. Polímeros	10
1.4. Métodos de extracción mediante polímeros	12
1.4.1. Resinas impregnadas por solventes (RIS)	13
1.4.2. Membranas composite activadas (MCA)	14
1.4.3. Membranas poliméricas de inclusión (PIM)	14
1.4.4. Microcápsulas poliméricas (MC's)	15
1.4.4.1. Métodos de preparación de las microcápsulas	16
1.4.4.2. Aplicaciones de las microcápsulas	20
1.5. Generalidades del cadmio y su uso en baterías níquel-cadmio	22
1.5.1. Métodos de recuperación de cadmio en baterías	25
1.5.2. Extracción de cadmio con extractantes Cyanex	27
2. Objetivos	
2.1. Objetivo general	31
2.2. Objetivos particulares	31

3. Metodología	
3.1. Elaboración de las microcápsulas de acetato de celulosa	33
3.2. Proceso de extracción-recuperación de Cd	34
3.3. Preparación de la muestra real	35
4. Resultados y discusiones	
4.1. Caracterización de microcápsulas	38
4.2. Proceso de extracción	
4.2.1. Efecto de la concentración de extractante	39
4.2.2. Efecto de la masa de microcápsulas	40
4.2.3. Efecto de la concentración de medio	41
4.2.4. Efecto del tiempo de agitación	43
4.2.5. Isotermas de adsorción	44
4.3. Proceso de recuperación	
4.3.1. Elección del agente re-extractante	46
4.3.2. Efecto de la concentración de re-extractante	47
4.3.3. Efecto del tiempo de agitación para la recuperación	48
4.3.4. Vida útil de las MC's-Cy	49
4.4. Recuperación de Cd en la muestra de la batería Ni-Cd	50
5. Conclusiones	53
6. Referencias	55

---

# ÍNDICE DE FIGURAS



Figura 1	Proceso de absorción.	5
Figura 2	Proceso de adsorción.	6
Figura 3	Método de coacervación.	17
Figura 4	Método de evaporación de solvente.	18
Figura 5	Método de secado por atomización.	19
Figura 6	Método de polimerización interfacial.	19
Figura 7	Esquema de una batería de Ni-Cd.	23
Figura 8	Estructura de Cyanex 923	28
Figura 9	Esquema general para la elaboración de las microcápsulas.	33
Figura 10	Esquema general del proceso de extracción de Cd.	34
Figura 11	Esquema general del proceso de recuperación de Cd.	35
Figura 12	Preparación de la muestra real. (a) Cátodo (b) Electrolito (c) Ánodo	35
Figura 13	Proceso de digestión de la batería de Ni-Cd.	36
Figura 14	Análisis de las MC's-Cy. a) Fotografía a tamaño real. b) Microfotografía de las MC's-Cy a 22X. c) Corte transversal de la MC's-Cy a 50X.	38
Figura 15	Influencia de la concentración de Cyanex 923 sobre el coeficiente de distribución de Cadmio. Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [HCl]: 1M; 0.5 g de microcápsulas y 2 h de agitación.	40
Figura 16	Efecto de la masa de microcápsulas en la extracción de Cd. Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [HCl]: 1 M; [Cy]: 0.04 M y 2 h de agitación.	41
Figura 17	Influencia de la concentración de HCl en la distribución de especies de Cd. Diagrama elaborado con constantes reportadas en una concentración 3 M por Smith y Martell [51].	42

Figura 18	Influencia de la concentración de HCl sobre el coeficiente de distribución de Cadmio. Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [Cy]: 0.04 M; 0.5 g de microcápsulas y 2 h de agitación.	43
Figura 19	Isotermas de adsorción para el Cd sobre las microcápsulas de acetato de celulosa. a) Langmuir, b) Freundlich, c) Dubinin Radushkevich. Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [HCl]: 1.5 M; [Cy]: 0.04 M; 0.5 g de microcápsulas; 2 h de agitación.	45
Figura 20	Efecto del re-extractante en la recuperación de Cd. Condiciones de re-extracción: [re-extractante]:0.25 M, 0.5 g de microcápsulas; 2 horas de contacto.	47
Figura 21	Efecto del tiempo de agitación en la re-extracción de Cd. Condiciones de re-extracción: [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]:0.1 M y 0.5 g de microcápsulas.	48
Figura 22	Imágenes de microscopía electrónica de barrido de dos diferentes MC's-Cy: (a) acetato de celulosa con 1 mol /L Cyanex 923 a 1000X, (b) acetato de celulosa con 1 mol /L Cyanex 923 a 1000X después de 10 ciclos.	49

---

# ÍNDICE DE TABLAS



Tabla 1	Principios en las que se basan las técnicas de separación de una mezcla de sustancias.	3
Tabla 2	Clasificación de los procesos analíticos de separación basada en la naturaleza de las fases.	9
Tabla 3	Aplicaciones de las microcápsulas en la extracción de especies químicas.	20
Tabla 4	Efecto de la concentración del agente extractante presente en la solución polimérica utilizada para la formación de las MC's-Cy.	39
Tabla 5	Efecto de la concentración de HCl en la extracción de Cd.	42
Tabla 6	Efecto del tiempo de agitación en la extracción de Cd.	44
Tabla 7	Constantes de las diferentes isotermas de adsorción (Langmuir, Freundlich y Dubinin Radushkevich) del proceso de extracción de Cd mediante la utilización de MC's-Cy.	46
Tabla 8	Efecto de la concentración del agente re-extractante para la recuperación de Cd.	47
Tabla 9	Porcentaje de recuperación de Cd después de 10 ciclos de utilización.	49
Tabla 10	Porcentajes de recuperación de Cd y Ni en una muestra de batería de Ni-Cd a diferentes concentraciones	50

---

# INTRODUCCIÓN



En la actualidad, el aumento en la utilización de equipos electrónicos ha llevado al incremento del consumo de baterías de distintos tipos y tamaños, como lo son las de tipo recargable. Esto ha traído como consecuencia una gran contaminación y múltiples daños a la salud, por lo que surge la necesidad de contar con un tratamiento eficaz que permita recuperar los diversos contaminantes (principalmente metales) con los que se encuentran fabricadas y con ello, poder ser reutilizados.

Actualmente existen diversos métodos para dicho fin, sin embargo, presentan múltiples dificultades como lo son: bajos porcentajes de recuperación, baja selectividad, altos costos de operación y generación de residuos peligrosos altamente contaminantes. Con el afán de minimizar dichas desventajas, se han realizado múltiples investigaciones que han permitido innovar materiales y técnicas para la eliminación de este tipo de sustancias, asimismo cuentan con diversas ventajas sobre las ya existentes, dentro de las que destacan los polímeros impregnados, los cuales requieren un bajo consumo de solventes y suelen ser muy selectivos.

Considerando lo anterior, en este trabajo se presenta una propuesta para recuperar uno de los principales contaminantes presentes en las baterías, el cadmio. Para esto se desarrollaron microcápsulas de acetato de celulosa con Cyanex 923, capaces de recuperar el metal de un medio acuoso posterior a la lixiviación de la pila, se analizan diversos factores que afectan el proceso de extracción y recuperación como lo son: concentración de HCl, concentración de extractante y re-extractante, masa de microcápsulas y tiempos de agitación.

---

# 1. ANTECEDENTES



## 1.1 Métodos de separación [1]

El término *separación* es amplio, básicamente puede considerarse como una operación que consiste en dividir una mezcla en, al menos, dos partes de composición distinta. La separación es un proceso físico que se encuentra directamente involucrado en diversos procesos químicos con la finalidad de llevar a cabo la purificación de sustancias. La importancia de las técnicas de separación es cada vez más notoria y su aplicación ha contribuido con nitidez al desarrollo de la química, aunque con especial incidencia en la Química Analítica.

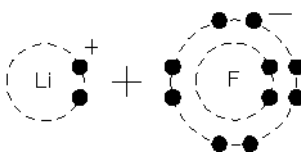
Si se considera el proceso analítico de manera globalizada, se tienen tres etapas principales:

- Las operaciones previas: esta primera etapa es muy distinta dependiendo de la problemática analítica a abordar y comprende operaciones tales como: toma y preparación de la muestra, medida (peso o volumen) de la misma, disolución, desarrollo de la(s) reacción(es) analítica(s) y transporte hacia el instrumento donde se llevará a cabo la medición de la señal analítica.
- Medición de la señal analítica: consiste en la medición de alguna propiedad física del analito (conductividad, potencial eléctrico, adsorción o emisión de luz, etc.) que está relacionada con su naturaleza y su concentración, esto con ayuda de un instrumento que convierte la señal analítica, no detectable por el ser humano, en otra que lo es.
- Toma y tratamiento de datos: en esta última etapa, las señales procedentes del instrumento son recogidas y tratadas convenientemente para ofrecer resultados.

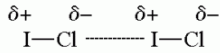
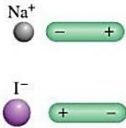
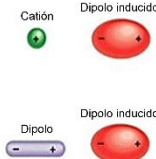
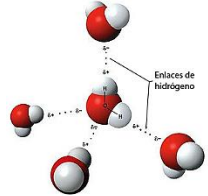
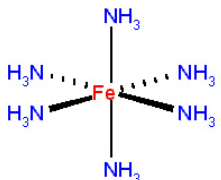
Dentro de la primera etapa del proceso analítico se encuentran las técnicas de separación, las cuales se utilizan para mejorar dos aspectos fundamentales en el método: la selectividad y la sensibilidad. Dichas técnicas suelen utilizarse también para aislar al analito de especies interferentes, o bien, pueden ser más ambiciosos e incluirlas en la metodología analítica para favorecer a la separación individual de todos o varios componentes de la muestra, permitiendo así su determinación simultánea.

La separación de una mezcla de sustancias tiene como fundamento la diferencia en sus propiedades intrínsecas, las cuales se resumen en las siguientes características básicas: peso molecular, volumen molecular, estructura molecular, momento dipolar, polarizabilidad, carga eléctrica, radio iónico, potencial de ionización y reactividad química; éstas son las encargadas de determinar el tipo de técnica a emplear. En la Tabla 1 se muestran los principios en los que se basan las técnicas de separación [2].

**Tabla 1.** Principios en las que se basan las técnicas de separación de una mezcla de sustancias.

Principio	Descripción	Representación
Fuerzas interiónicas	Son fuerzas electroestáticas que unen a los iones en un compuesto iónico (enlace iónico). Están regidas por la ley de Coulomb la cual establece que la energía potencial (E) entre dos iones es directamente proporcional al producto de sus cargas e inversamente proporcional a la distancia que los separa.	

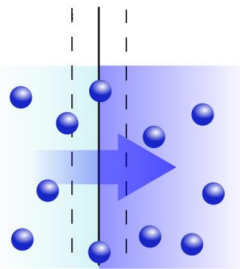
**Tabla 1.** Principios en las que se basan las técnicas de separación de una mezcla de sustancias (continuación).

Principio	Descripción	Representación
Fuerzas intermoleculares	Son fuerzas de atracción entre las moléculas, tales como las fuerzas de Van der Waals en sus tres tipos: dipolo-dipolo (a) (fuerzas de atracción entre moléculas polares), ion-dipolo (b) (fuerzas de atracción entre un ion ya sea un catión o anión y una molécula polar) y de dispersión (c) (fuerzas de atracción que se generan a partir de los dipolos temporales inducidos en átomos o moléculas).	 <p>(a) [4]</p>  <p>(b) [2]</p>  <p>(c) [2]</p>
Enlaces de hidrógeno intermoleculares	El átomo de hidrógeno de una molécula experimenta una atracción con un átomo electronegativo de otra molécula, como el oxígeno o nitrógeno.	 <p>[5]</p>
Fenómeno de transferencia de carga	Consiste en la formación de complejos o compuestos de coordinación; están formados por un átomo o ion central (generalmente un metal) que posee orbitales libres para aceptar pares de electrones, rodeado por un grupo de iones o moléculas neutras (ligandos), capaces de compartir uno o más pares de electrones, unidos al ion central por un enlace coordinado.	 <p>[6]</p>

Este conjunto de fuerzas es muy importante ya que da lugar a dos fenómenos principales dentro de las técnicas de separación, la absorción y la adsorción.

### 1.1.1 Absorción [2]

La absorción es un fenómeno en donde el sustrato cruza la superficie y entra al volumen del material y puede haber absorción física (proceso no reactivo donde sólo están involucradas las propiedades físicas como la solubilidad, la temperatura y la presión), o puede ser absorción química (reacción química que se produce cuando las moléculas de soluto se absorben) (Figura 1).

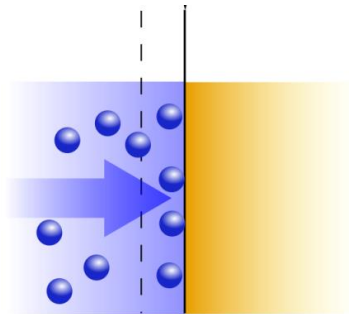


**Figura 1.** Proceso de absorción [7].

### 1.1.2 Adsorción

La adsorción es un fenómeno interfacial que refiere a la retención superficial por un sólido especial de uno o varios solutos inmersos en una fase líquida o gaseosa, es un fenómeno bastante complicado y depende de numerosos factores como son la naturaleza de la superficie adsorbente, la existencia de “sitios” de distinta actividad, la distancia entre estos sitios en relación con el tamaño de moléculas retenidas, la orientación de éstas en la superficie, la competencia de las moléculas del soluto y las de la fase líquida o gaseosa para ocupar el sitio activo, etc. Si dicha adsorción se lleva a cabo por interacciones de Van der Waals entre sustrato y adsorbato (molécula que se adsorbe) se tiene una fisisorción mientras que una quimisorción

involucra enlaces (por lo general covalentes) para unir el sustrato y el adsorbato [8]. Lo anterior puede evaluarse mediante el análisis de isothermas de adsorción.



**Figura 2.** Proceso de adsorción [7].

### Isotermas de adsorción [9]

Como ya se mencionó, las condiciones al equilibrio en un proceso de adsorción pueden ser descritas utilizando isothermas. Muchos modelos teóricos y empíricos han sido desarrollados para representar diversos tipos de isothermas de adsorción; entre los modelos más utilizados con este propósito se encuentran las isothermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R).

La isoterma de Langmuir es aplicable a procesos de adsorción homogénea y permite describir cuantitativamente la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, es válida para la adsorción por monocapas sobre una superficie que contiene un número finito de sitios idénticos. La forma lineal de la isoterma de Langmuir está representada por la ecuación 1:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o K_L} + \frac{C_e}{q_o} \quad (1)$$

donde  $q_e$  es la concentración de la especie adsorbida al equilibrio en el adsorbente (mg/g),  $C_e$  es la concentración del adsorbato en la solución (mg/dm<sup>3</sup>),  $q_o$  es la

capacidad de adsorción del adsorbente correspondiente a la cobertura de una monocapa (mg/g), y  $K_L$  es la constante de adsorción de Langmuir (l/kg).

La máxima capacidad de adsorción y las constantes de Langmuir son calculadas mediante la pendiente y la intersección de la línea que resulta de graficar  $C_e/q_e$  vs  $C_e$ , la pendiente  $1/q_0$  corresponde a la cobertura completa de una monocapa y la intersección a  $1/q_0K_L$ .

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden expresarse en términos del parámetro  $R_L$ , el cual es una constante adimensional que hace referencia a que tan favorable es la adsorción, es decir si  $R_L > 1$  se tiene una adsorción desfavorable, si  $0 < R_L < 1$  es favorable y si  $R_L = 0$  es irreversible [10]. Para la determinación de dicho parametro se utiliza la ecuación 2:

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L C_0)} \quad (2)$$

Donde  $C_0$  indica la concentración inicial (mg/l) del analito y  $K_L$  es la constante relacionada con la energía de adsorción (Constante de Langmuir, l/kg).

Por otro lado, la ecuación de Freundlich nos permite describir sistemas heterogéneos con adsorciones reversibles y no está restringida a la formación de monocapas como en el modelo anterior. Su representación linealizada se muestra en la ecuación 3:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

donde  $K_f$  es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción (l/g) y  $1/n$  indica intensidad de adsorción. Si el valor de  $1/n$  es inferior a uno indica una adsorción normal; si  $1/n$  está por encima de uno, indica una adsorción cooperativa. Al graficar  $\log q_e$  (mg/g) vs  $\log C_e$  (mg/dm<sup>3</sup>), la intersección y la pendiente corresponden a

$\log K$  y  $1/n$ , respectivamente. Los dos tipos de isothermas anteriormente descritos permiten determinar cómo se lleva a cabo el proceso de adsorción [11].

Para determinar la naturaleza del proceso de adsorción (físico o químico) se utiliza la isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R). La forma lineal de la isoterma D-R es (ecuación 4):

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (4)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de actividad relacionado con la energía libre media de adsorción ( $\text{mol}^2\text{J}^{-2}$ ) y  $\varepsilon$  es el potencial de Polanyi ( $\varepsilon = RT \ln 1 + \frac{1}{1/c_e}$ ) que indica el valor de la constante de la isoterma D-R, el cual se asocia directamente con el valor de la energía libre ( $E$ , kJ/mol) el cual se calcula utilizando los valores de  $\beta$  de la ecuación 5.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (5)$$

El valor de  $E$  da la información acerca del mecanismo de adsorción, físico o químico; si el valor está entre 8 y 16 kJ/mol el proceso de adsorción es químico, mientras que si  $E < 8$  kJ/mol el proceso de adsorción es físico. Las constantes  $q_e$  y  $\beta$  se calculan a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica experimental,  $\ln q_e$  vs  $\varepsilon^2$  [10].

## 1.2 Procesos analíticos de separación [1]

Desde el punto de vista químico-analítico, los procesos de separación pueden ser de dos tipos muy generales:

- a) Técnicas en donde la medición de la señal analítica se efectúa de manera discontinua respecto al proceso de separación, por ejemplo: la precipitación, extracción líquido-líquido, diálisis, etc.

- b) Aquellas técnicas donde la determinación del analito está involucrada de manera continua después de ser separadas, como la cromatografía líquida o gaseosa.

Se pueden tener distintas clasificaciones de los procesos de separación; uno de ellos, el que se muestra en la Tabla 2, está basado en las fases implicadas en los mismos, y que facilitan la separación de la mezcla problema.

**Tabla 2.** Clasificación de los procesos analíticos de separación basada en la naturaleza de las fases.

Fases	Nombre de la técnica
Sólido-líquido	Precipitación
	Cristalización
	Lixiviación
	Cromatografía líquida de adsorción
	Cambio iónico
	Cromatografía de exclusión
Sólido-gas	Cromatografía gas-sólido
	Sublimación
Líquido-líquido	Extracción
	Cromatografía líquida de partición
	Electrodeposición con cátodo de mercurio
Líquido-gas	Destilación
	Cromatografía gas-líquido
	Fraccionamiento espumante

En los últimos años, la técnica que ha tenido un crecimiento renovado es la extracción sólido-líquido, impulsada principalmente por la introducción de nuevos materiales de embalaje basados en la tecnología de polímeros especializados que supera algunas de las desventajas dentro de las demás técnicas y materiales que actualmente se utilizan [12].

### 1.3 Polímeros [13]

La palabra polímero proviene del prefijo griego *poly* que significa “muchos” y del sufijo *mer* que significa “partes”. Son largas cadenas de moléculas que se repiten (monómeros) y pueden constar de 10,000 hasta 200,000 unidades. Cada uno de ellos tiene propiedades únicas que dependen de qué tipo de moléculas están unidas y cómo están unidas. Dentro de las propiedades más generales destaca que tienen altos puntos de fusión y ebullición y debido al alto número de monómeros, suelen tener elevadas masas moleculares. Dentro de sus características más importantes, resaltan su bajo costo, su alta especificidad y adaptabilidad; debido a ellas, tienen una amplia gama de aplicaciones y puede ser en sí un producto final o sólo ser un ingrediente para mejorar otro producto.

El nacimiento de la ciencia de los polímeros se remonta a mediados del siglo XIX. En 1830, Charles Goodyear desarrolló el proceso de vulcanización que transformó el látex pegajoso en caucho natural útil para los neumáticos. En 1847, Christian F. Schonbein hizo reaccionar la celulosa con ácido nítrico formando el nitrato de celulosa, la cual en 1860 fue utilizada como el primer termoplástico hecho por el hombre [14].

En 1907, Leo Baekeland produjo baquelita (resina de fenol formaldehído). En 1930 los investigadores de Du Pont en Estados Unidos ya habían producido nuevos polímeros como el caucho sintético, el nylon y teflón. En los años 50, Ziegler y Natta desarrollaron una serie de catálisis estereoespecífica conduciendo a la

comercialización del polipropileno como un importante plástico de materias primas [14].

Los años sesenta y setenta fueron testigos del desarrollo de importantes polímeros de alto rendimiento los cuales podrían competir favorablemente con materiales más tradicionales, tales como metales, para aplicaciones automotrices o espaciales [14].

Los polímeros se clasifican en dos grupos principales [14]:

- Polímeros naturales, también conocidos como biopolímeros, algunos de los cuales cumplen funciones clave en los organismos actuando como proteínas estructurales o funcionales, ácidos nucleicos, polisacáridos estructurales o como moléculas de almacenamiento de energía. Algunos ejemplos son: la seda, caucho, celulosa, lana, ámbar, queratina, colágeno, almidón y el ADN.
- Polímeros sintéticos: El método de creación de éstos es la polimerización, la cual agrupa las reacciones químicas necesarias para que los monómeros sean unidos en la forma deseada (en estructura lineal, ramificada o en red) mediante enlaces covalentes. Algunos ejemplos son PVC (cloruro de polivinilo), poliestireno, caucho sintético, silicona, polietileno, neopreno y nylon, mismos que se utilizan para fabricar plásticos, adhesivos, pinturas, piezas mecánicas y múltiples objetos. Estos a su vez se sub-clasifican en tres grupos:
  - ✓ Polímeros termoestables: son rígidos y tienen un peso molecular alto; una vez que se deforma no vuelve a su forma original y normalmente se descompone antes de que se derrita. La baquelita y el caucho vulcanizado son algunos ejemplos.
  - ✓ Polímeros termoplásticos: son sólidos cuando están fríos, pero son flexibles y pueden moldearse a ciertas temperaturas; se

funden cuando se calientan. El acrílico, nylon y teflón son algunos ejemplos.

- ✓ Polímeros elastómeros: su característica principal es su capacidad de deformación elástica. Los polímeros que pertenecen a este grupo son principalmente derivados de caucho y siliconas.

Los polímeros han tenido un sin número de aplicaciones; una de ellas es la elaboración de membranas poliméricas para la purificación de aire y agua, así como para realizar separaciones en la industria química y biotecnológica. Los polímeros también han tenido gran aplicación en medicina, incluyendo la entrega controlada de fármacos, órganos artificiales y síntesis proteica. Algunos polímeros pueden conducir la electricidad y por ello se han usado como semiconductores, electrodos o electrolitos con importantes aplicaciones automotrices y aeroespaciales.

La ciencia y la química de los polímeros se ha convertido en una disciplina que trabaja en investigación aplicada y desarrollo. Dentro de los diversos campos en los que ha tenido una gran participación se encuentra la teoría de polímeros en estado sólido y en solución, la síntesis de nuevas estructuras y propiedades (mecánicas, electrónicas, biológicas, etc.) de polímeros, así como nuevos métodos de extracción.

#### **1.4 Métodos de extracción mediante polímeros**

El uso de polímeros como sorbentes ha traído múltiples beneficios al campo de la extracción. Por su gran estabilidad ante disolventes orgánicos y medios extremadamente ácidos o alcalinos, se han empleado como fases estacionarias en procesos de extracción sólido-líquido. Adicionalmente, poseen un área superficial elevada y se pueden encontrar de características polares y no polares, lo que hace de ellos materiales altamente versátiles.

Uno de los métodos de extracción mediante el uso de polímeros consiste en la inmovilización (impregnación) de un extractante orgánico de un sistema líquido-líquido bifásico sobre un soporte granulado (polímero). Ofrece diversas ventajas en comparación con los sistemas de extracción convencionales tal como la facilidad de separación de fases y la posibilidad de empaquetarse en columnas. Este tipo de materiales ha recibido el nombre de polímeros impregnados, dentro de los cuales se encuentran los siguientes:

#### *1.4.1 Resinas impregnadas con solvente (RIS) [15]*

El concepto de resinas impregnadas con solvente se basa en la incorporación de un agente extractante selectivo en los poros de una resina polimérica por impregnación física. Las RIS tienen dos posibles rutas de aplicación, en un sistema de extracción líquido-líquido o en uno sólido-líquido, combinando las ventajas de las características de las extracciones tipo líquido-líquido y de intercambio iónico de un material adsorbente polimérico convencional con las siguientes características:

- La especificidad y selectividad de los extractantes fácilmente disponibles.
- El mecanismo directo de interacción entre los iones metálicos con el extractante.
- Posibilidad de adaptar un proceso de separación continuo.
- Facilidad y versatilidad en la preparación de este tipo de polímeros.
- Contar con un amplio número de materiales para iones particulares en solución usando varias combinaciones de polímeros soportes y extractantes líquidos.

La principal desventaja de las RIS es la pérdida del agente extractante, lo que ocasiona la pérdida de la capacidad de adsorción del analito de interés después de varios ciclos de aplicación, disminuyendo así su vida útil. Este factor es su principal limitante para su amplia aplicación en la hidrometalurgia y otras industrias. Para solucionar lo anterior, se han propuesto dos procedimientos; uno de ellos se basa

en el acondicionamiento convencional de la RIS mediante la realización de varios ciclos de intercambio iónico. El segundo procedimiento implica un secado en húmedo de la RIS, el cual consiste en mantener la RIS en agua hirviendo durante varias horas; ambas técnicas han permitido estabilizar al material [16].

#### *1.4.2 Membranas composite activadas (MCA) [17]*

Las membranas composite activadas (MCA), fueron desarrolladas con la finalidad de minimizar las pérdidas de agente extractante que presentaban otro tipo de membranas como son: las membranas líquidas soportadas y las membranas poliméricas. El diseño de estas membranas se fundamenta en la idea de introducir un agente extractante en el interior de una membrana sólida formada por un soporte microporoso conocida como capa porosa, y una capa polimérica fina o densa sintetizada mediante una polimerización. Esta estructura hace que las membranas composite activadas sean capaces de combinar excelentes características selectivas (proporcionadas por la capa fina) con altas permeabilidades (procuradas por la capa porosa). El agente extractante introducido varía tanto en función de las especies que se quieren separar como del medio en el que se encuentran.

La principal desventaja de las MCA es su grosor, mismo que provoca que el tiempo necesario para lograr la separación sea generalmente elevado.

#### *1.4.3 Membranas poliméricas de inclusión (PIM) [18]*

Las membranas poliméricas de inclusión (PIM) son polímeros basados en membranas líquidas que se han utilizado en química analítica para la separación y preconcentración de muestras, en la extracción impulsada por electricidad, muestreo pasivo y en sistemas de análisis en línea y automatizados.

Las PIM, son un tipo de membranas líquidas compuestas por una fase líquida y un polímero base. El polímero base es el esqueleto de la membrana y se encarga de proporcionar la resistencia mecánica y contener la fase líquida (extractante/acarreador) la cual es responsable de separar la especie de interés mediante complejación o formación de pares iónicos. Algunos de los extractantes utilizados tienen propiedades plastificantes, sin embargo, un plastificante o modificador adicional puede ser incluido en la composición de la membrana con la finalidad de mejorar la flexibilidad o hacer que la especie extraída sea más soluble en la membrana.

Una de las ventajas de este tipo de membranas es su versatilidad, ya que la composición de la membrana le proporciona cierta selectividad al mismo tiempo que permite que la extracción y reextracción sucedan de forma simultánea. Su principal ventaja es que se considera respetuosa con el medio ambiente ya que la cantidad de disolventes orgánicos requeridos para su elaboración es muy pequeña.

#### *1.4.4 Microcápsulas poliméricas (MC's) [19]*

Las microcápsulas son esferas huecas hechas de un polímero en particular, en cuyo interior se encuentra un líquido (por ejemplo un agente extractante), que ha quedado atrapado durante la formación de las MC's.

Las microcápsulas poliméricas han atraído un gran interés debido a su aplicación en campos como la medicina, catálisis, cosméticos y alimentos. Cada una de estas aplicaciones presenta demandas específicas con respecto a sus propiedades, tamaño, distribución de tamaño, grosor de la carcasa, características mecánicas y estabilidad.

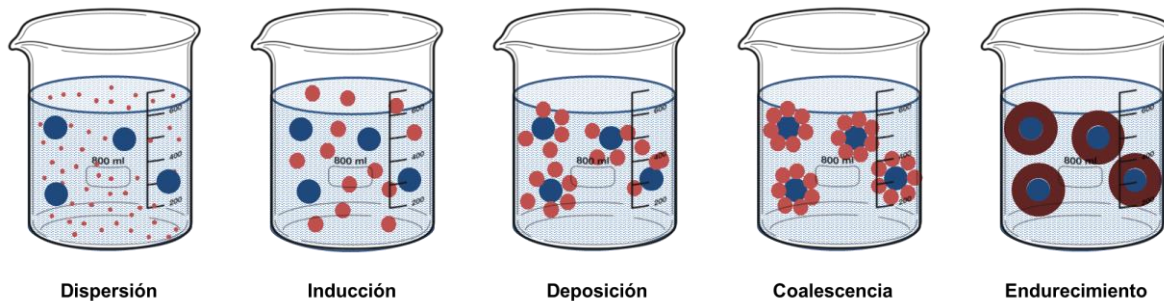
Otra de las aplicaciones que han tenido las microcápsulas es en la remoción/recuperación de diversos compuestos tóxicos para lo cual, como en todos los polímeros impregnados, se adiciona un agente extractante a la matriz polimérica porosa para hacerla altamente selectiva. La preparación de microcápsulas se lleva a cabo por diversos métodos, los cuales se describen a continuación.

#### 1.4.4.1 Métodos de preparación de las microcápsulas.

La microencapsulación es un proceso de recubrimiento de sustancias sólidas, líquidas o gaseosas con diferentes materiales, con miras a obtener partículas sólidas de tamaño micrométrico. Los productos resultantes de este proceso tecnológico reciben el nombre de “micropartículas”, “microcápsulas” o “microesferas”, las cuales se diferencian en su forma y estructura interna; sin embargo, todas presentan como característica común el poseer un tamaño de partícula inferior a 1,0 mm. Algunos de los principales métodos de preparación son:

- \* Método de coacervación: La coacervación es un fenómeno que está asociado con las sustancias coloidales. Un sistema coloidal está constituido por dos fases, una líquida continua (o fase dispersante) y otra altamente dispersa en el líquido (fase dispersa), formando partículas de un tamaño entre 0.001 a 0.5 micrones. En algunas ocasiones, la modificación de algunas características en un sistema coloidal, tales como cambio en el pH o la adición de una sal, puede producir una disminución de la solubilidad de la macromolécula, provocando su separación en una nueva fase. El desarrollo de la microencapsulación por coacervación puede resumirse en cinco etapas esenciales (Figura 3) [20]:
  - a) Preparación de un sistema en el que un vehículo líquido contiene el material de recubrimiento (sustancia de tipo coloidal) como fase continua y el material que va a encapsularse (núcleo), se encuentra como fase dispersa (etapa de dispersión).

- b) Modificación de las características de dispersión del coloide para producir la separación de fases (inducción).
- c) Adsorción de las gotas del líquido coloidal sobre el material que constituye el núcleo (deposición).
- d) Formación de una cubierta continua con gotas microscópicas alrededor de los núcleos (coalescencia).
- e) Endurecimiento de la cubierta depositada sobre el material microencapsulado.

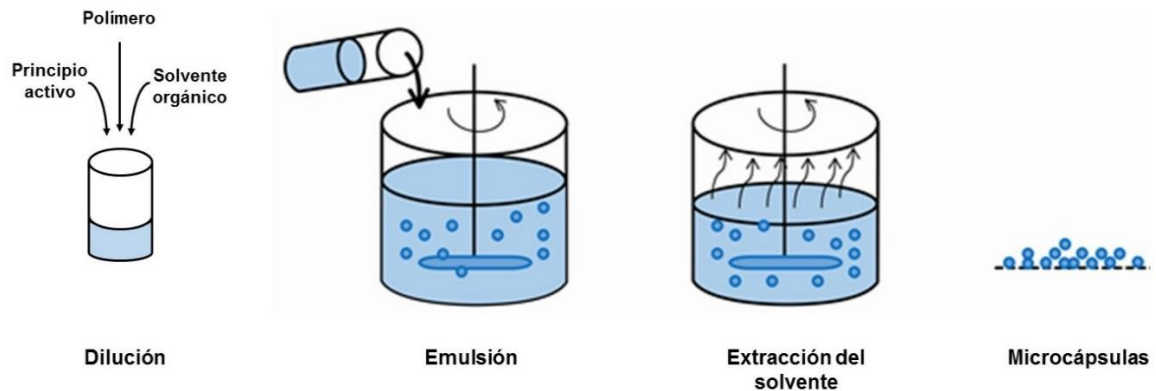


**Figura 3.** Método de coacervación [21].

\* Por evaporación del disolvente: Mediante esta metodología se obtienen microcápsulas poliméricas con una sustancia atrapada en su interior (agente extractante o un fármaco, por ejemplo). Los pasos a seguir son los siguientes (Figura 4) [22]:

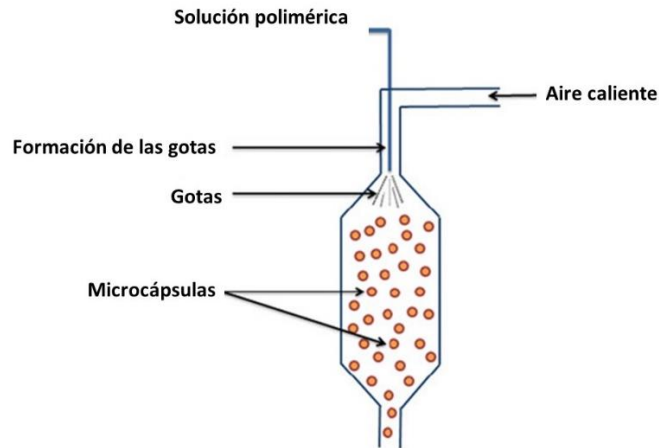
- a) Disolución de la sustancia a encapsular (generalmente hidrofóbico) en un disolvente que contiene el polímero.
- b) Emulsificación de esta fase orgánica, llamada también fase dispersa, en una fase acuosa llamada fase continúa.

- c) Extracción del disolvente de la fase dispersa por la fase continua, acompañada por la evaporación del solvente; con ello se transformarían las gotitas de fase dispersa en partículas sólidas.
- d) Recuperación y secado de las microcápsulas para eliminar el solvente residual.



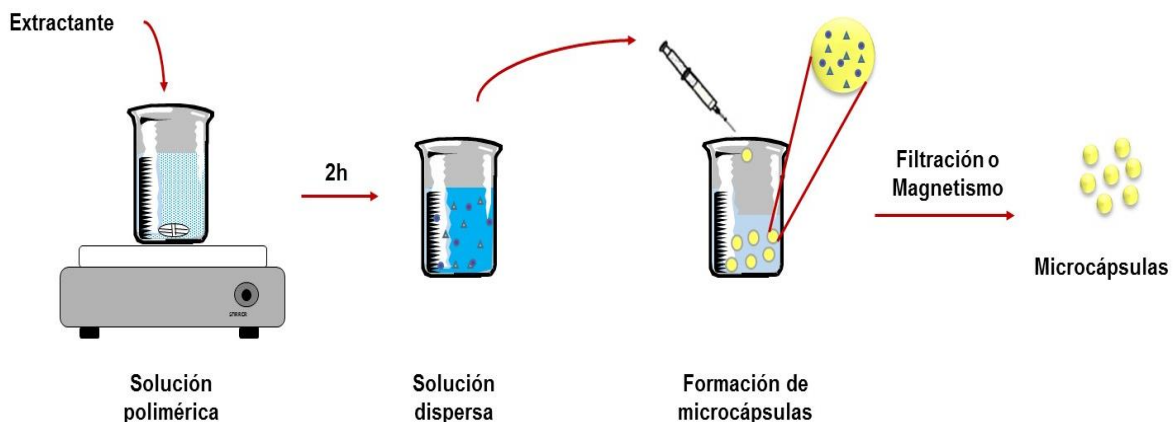
**Figura 4.** Método de evaporación de solvente [22].

- \* Método de secado por atomización (dispersión): es una técnica de encapsulación establecida y ampliamente utilizada especialmente en el campo de la tecnología de alimentos. En este método, el material de recubrimiento (polímero) se disuelve en un solvente apropiado y en esta solución se dispersa la sustancia, sólida o líquida, que va a quedar atrapada en el núcleo. Esta debe ser insoluble en el líquido utilizado como solvente del polímero. La dispersión se introduce en la cámara de atomización en contracorriente de aire. El aire caliente proporciona el calor de evaporación requerido para la remoción del solvente, produciéndose en esta forma la microencapsulación (Figura 5) [23].



**Figura 5.** Método de secado por atomización [24].

\* Método de polimerización interfacial: es un método químico de formación de microcápsulas en la cual se lleva a cabo una polimerización rápida de monómeros hidrofílicos y lipofílicos en una interfaz de una emulsión agua-aceite [20]. En esta técnica es posible formar microcápsulas que contengan en su interior sustancias polares o no polares dependiendo de la manera en que se ponen en contacto las soluciones. Para la formación de una microcápsula con sustancias no polares se vierte una fase orgánica a una fase acuosa (la cual contiene un surfactante). El contacto entre ambas fases permite la formación de la pared de la microcápsula mediante polimerización interfacial. (Figura 6) [22].



**Figura 6.** Método de polimerización interfacial [25].

Este mismo principio se ha utilizado para la preparación de microcápsulas con nanopartículas magnéticas (generalmente con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), para lo cual, una solución orgánica (fase dispersa) es agregada mediante goteo a una solución de solidificación etanol-agua. Las microcápsulas obtenidas son separadas de la solución por filtración o con ayuda de un magneto si es que se utilizaron nanopartículas magnéticas [25-28].

#### 1.4.4.2 Aplicaciones de las microcápsulas

Tal y como se mencionó anteriormente, las microcápsulas han tenido numerosas aplicaciones en la extracción de metales pesados y de otras especies químicas; algunos ejemplos se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Aplicaciones de las microcápsulas en la extracción de especies químicas.

Especie extraída	Descripción del método
Cr (VI)	Se utilizaron microcápsulas de polisulfona con Cyanex 923 preparadas mediante el método de evaporación de solvente. La extracción se llevó a cabo en 30 min a pH=1 logrando un porcentaje de extracción del 89% [29].
Cu (II), Zn (II), Ni (II)	Las microcápsulas de polisulfona con Cyanex 271 fueron utilizadas exitosamente ya que permitieron recuperar el 99.22%, 100% y 77.57% respectivamente de cada uno de los metales en cuestión [30].
4-clorofenol (4-CP) y 2-clorofenol (2-CP)	Mediante la utilización de microcápsulas de polisulfona con montmorillonita orgánica modificada y nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ fue posible recuperar el $97.1 \pm 5.2\%$ de 2-CP y el $105.1 \pm 1.5\%$ del 4-CP en una muestra de agua de río [25].

**Tabla 3.** Aplicaciones de las microcápsulas en la extracción de especies químicas (continuación).

Especie extraída	Descripción del método
Metales de tierras raras (Sm y Pr)	Uso de microcápsulas del copolímero de estireno (St)-divinilbenceno (DVB) con el ácido bis (2-etilhexil) fosfínico. Las microcápsulas son empaquetadas en una columna con un pH de 4.5 las cuales adsorben al Sm; posteriormente se hace pasar una solución de HCl 0.6 M y se recupera el 92% del metal [31].
Fenol	Se utilizaron microcápsulas magnéticas con Cyanex 923 a pH>9 con nanoparticulas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . Lo anterior con la finalidad de tener una separación fácil y rápida mediante la aplicación de un campo magnético. La capacidad máxima de adsorción de las microcápsulas fue de 62.489 mg/g con lo que fue posible tener un 98% de recuperación [28].
Cr (VI)/Cd (II) Cr (VI)/Zn(II)	En este caso fue necesario utilizar una columna empaquetada con microcápsulas de poliestireno preparadas con Aliquat 336, con lo cual fue posible recuperar el 90% de Cr(VI) en medios ácidos (pH=2.75) [32].
Ni (II)	Para la recuperación del 87% del Ni (II) presente en soluciones acuosas, se utilizaron microcápsulas de alginato con nanopartículas magnéticas (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y Cyanex 272 a partir de soluciones acuosas. La capacidad de adsorción máxima para este material fue de 0.52 mmol/g [33].
4-clorofenol (4-CF) 2-clorofenol (2-CP) 4-nitrofenol (4-NP) Fenol (Ph)	La recuperación de clorofenoles se llevó a cabo mediante microcápsulas de polisulfona con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y tributil fosfato (TBP). El tiempo de extracción es de 5 min con un orden de extracción de 4-CP>2CP>4-NP>Ph. En todos los casos se tiene un promedio de 90% de extracción con la posibilidad de reutilizar el polímero en seis ocasiones [34].

Tal y como se observa en la tabla anterior, el soporte polimérico por excelencia para la elaboración de microcápsulas es la polisulfona debido a su resistencia química y estabilidad térmica y mecánica [35]. No obstante lo anterior, su principal desventaja es no ser biodegradable, por lo que se han buscado opciones para su reemplazo. En años recientes, el acetato de celulosa ha sido considerado como una alternativa para la elaboración de diferentes productos que antes estaban basados en polisulfona. Esto, debido a que posee una baja reactividad con otros compuestos, tiene un bajo costo y puede ser fácilmente funcionalizado [36]. Aprovechando estas propiedades, en el presente trabajo se propuso la utilización del acetato de celulosa como soporte polimérico para combinar ambas ventajas: estabilidad y biodegradabilidad.

### **1.5 Generalidades del cadmio y su uso en baterías níquel-cadmio [37]**

El cadmio es un metal brillante de color blanco plateado con un peso atómico de 112.41 umas y se presenta generalmente en estado de oxidación +2 y en la corteza terrestre está presente como óxido de cadmio (CdO), carbonato de cadmio (CdCO<sub>3</sub>), cloruro de cadmio (CdCl<sub>2</sub>), sulfuro de cadmio (CdS) y el sulfato de cadmio (CdSO<sub>4</sub>) [38].

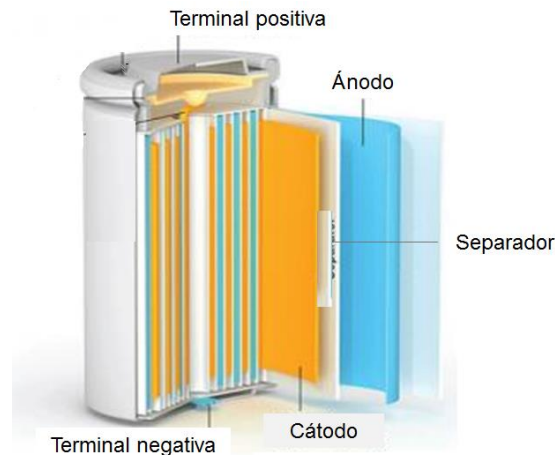
Las dos principales fuentes de exposición al cadmio son la inhalación del humo del cigarro o aire contaminado debido a emisiones de actividades industriales, incluida la extracción, fundición y fabricación de baterías, pigmentos, aleaciones y por la ingestión de alimentos que tienen pequeñas cantidades de cadmio como vegetales de hojas, papas, granos, semillas, hígado, riñones, crustáceos y moluscos.

Una ruta de distribución importante en el organismo es el sistema circulatorio, mientras que los vasos sanguíneos se consideran los principales órganos afectados por el cadmio. El cadmio es un irritante pulmonar y gastrointestinal severo, que

puede ser mortal si se inhala o se ingiere. La exposición crónica del cadmio se asocia con cambios en funciones pulmonares y con el enfisema, disminución de la densidad mineral ósea y osteoporosis.

El cadmio se usa con frecuencia en diversas actividades industriales. Dentro de sus principales aplicaciones se encuentran la producción de aleaciones, pigmentos y baterías. El uso de cadmio en baterías ha mostrado un crecimiento considerable en los últimos años, principalmente en las denominadas baterías níquel-cadmio [39].

Las baterías de Ni-Cd se encuentran constituidas por dos placas (positiva de hidróxido de níquel y placa negativa de hidróxido de cadmio); separadas por un electrolito de potasio cáustico contenido dentro de un tejido poroso (Figura 8).



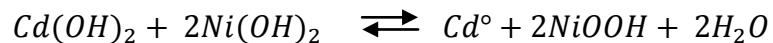
**Figura 7.** Esquema de una batería de Ni-Cd [40].

Las baterías Ni-Cd aprovechan las propiedades de dichos metales proporcionando un almacenamiento y posterior suministro de la energía eléctrica. Son capaces de reutilizarse cierto periodo de tiempo, teniendo así hasta 1000 ciclos de vida de carga y descarga que depende de las condiciones propias de temperatura, presión atmosférica y de la propia demanda de energía, llegando a tener un tiempo de vida de decenas de años.

La siguiente es cada una de las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos en las baterías Ni-Cd:



Así, la reacción resultante escrita de izquierda a derecha describe el proceso de carga y la reversibilidad indica el proceso de descarga:



Estas baterías son consideradas como un componente eléctrico que transforma energía química en energía eléctrica, y viceversa, por lo tanto lleva a cabo un proceso electroquímico. Sin embargo, a pesar de sus beneficios como fuente de energía, poseen la desventaja de la alta toxicidad de sus componentes. Por ello, los esfuerzos internacionales se han enfocado en establecer límites al contenido de metales potencialmente tóxicos en las pilas, en particular de mercurio y cadmio. Así, en Estados Unidos se ha prohibido la venta de pilas con mercurio añadido en forma intencional y en la Unión Europea se establecieron límites para el mercurio y el cadmio de 0.0005% y de 0.002% en peso por pila, respectivamente [41].

Durante el año 2006, en México se iniciaron los trabajos para elaborar la norma que establezca límites máximos permisibles para el contenido de mercurio y cadmio en las pilas que se comercializan en el país (PROY-NMX-AA-000-SCFI-2006). El proyecto de norma ha sufrido múltiples modificaciones y se encuentra en estado de revisión. Por otro lado, también se han realizado diversas campañas para el manejo adecuado de las pilas en los medios de comunicación, al mismo tiempo que grupos

ecologistas, la ciudadanía y diversos gobiernos locales han organizado campañas de acopio. En algunos casos las pilas se recogen a través de empresas autorizadas o se envían a un confinamiento controlado [41].

Las cifras del INEGI indican que un alto porcentaje de residuos sólidos urbanos se disponen en tiraderos a cielo abierto. En 2006 México contaba con 104 rellenos sanitarios con una capacidad de 19.7 millones de toneladas, y con 23 rellenos de tierra controlados con una capacidad de 3.7 millones de toneladas; los restantes 11 millones de toneladas de residuos sólidos urbanos fueron dispuestos en tiraderos a cielo abierto [41].

Aún y con todos los esfuerzos descritos anteriormente, existe un bajo control de desechos de baterías de tipo Ni-Cd ya que la mayoría de ellas terminan en rellenos sanitarios, y ante la ausencia de un método oficial para el tratamiento de estos desechos, varios métodos se han desarrollado para la recuperación de cadmio, tratando de evitar así, que este metal contamine aguas y al medioambiente en general.

#### 1.5.1 Métodos de recuperación de cadmio de baterías

La eliminación final de baterías domésticas está asociada con la gestión ambiental mundial, por lo que existen numerosos programas de recolección y clasificación para posteriormente realizar los procesos necesarios para evitar la liberación de las sustancias tóxicas que contienen. La bibliografía sobre el tratamiento para la recuperación de cadmio de las baterías usadas de níquel-cadmio muestra múltiples metodologías:

- El método pirometalúrgico, que básicamente consiste en la volatilización selectiva de metales a 900° C recuperando cadmio hasta con un 99% de pureza. Permite la destilación de metales por lo que es posible recuperar el

cadmio es formas metálicas u óxidos dependiendo de los diferentes tipos de tecnología de horno empleado. Es un método simple pero no tan versátil y consume altas cantidades de energía [42].

- Los procesos hidrometalúrgicos, parecen una buena alternativa para aumentar la capacidad de tratamiento de desechos, teniendo como ventajas sobre los procesos pirometalúrgicos que evita la liberación de cadmio al medio ambiente. Consiste en la trituración de la batería gastada seguida de la separación física de los elementos estructurales, después la lixiviación de materiales Ni-Cd en soluciones ácidas y la separación de metales por extracción con solvente, por intercambio iónico o recientemente por cementación [42].
- Técnica de electrodeposición potencioestática. El proceso de recuperación de Cd (II) se lleva a cabo por la electrodeposición potencioestática en un electrolito de lixiviación. El potencial óptimo aplicado está en el rango de 1100 a -1120 mV, y se tiene una eficiencia de recuperación entre 70% y 90% dependiendo de los parámetros del proceso como el licor de lixiviación, la concentración, potencial aplicado, la temperatura, relación molar y la tasa de transferencia de masa [43].
- Sistema acuoso de dos fases (ATPS), este tipo de separación consiste en mezcla dos sustancias solubles en agua que, a determinada concentración son inmiscibles entre sí; esto la ha convertido en una alternativa a la extracción liquido-líquido. Lacerda et. al, propusieron la utilización del ATPS para la recuperación de cadmio mediante la utilización de un polímero aniónico (L35),  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en agua y KI como agente extractante. Dichas soluciones fueron agitadas y centrifugadas por 5 y 15 min respectivamente para posteriormente ser calentadas a  $25^\circ\text{C}$  por 24 h, con lo que obtuvo una recuperación del 99.2% de cadmio [44].

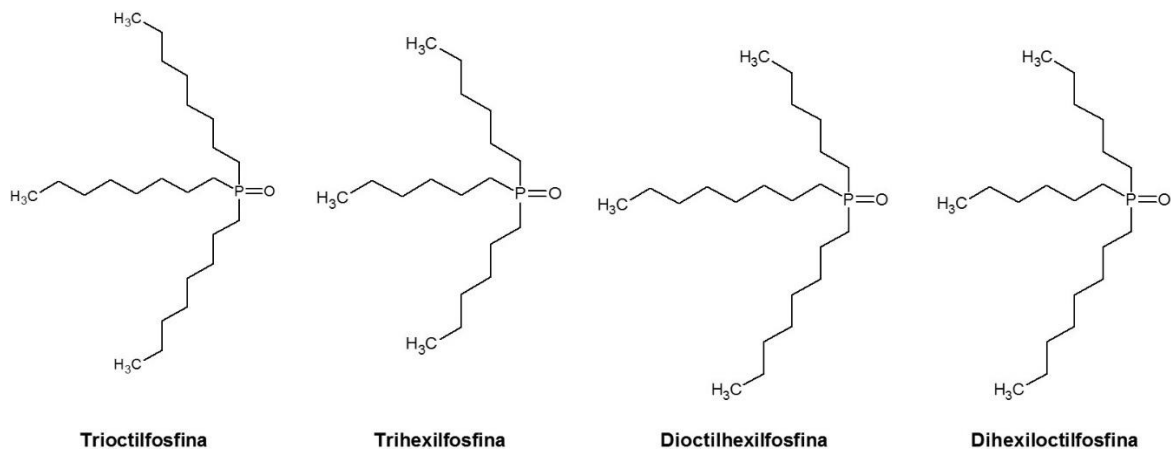
- Calcinación para obtener los óxidos de ambos metales, donde son lixiviados selectivamente y después por precipitación se obtiene  $\text{CdCO}_3$  y  $\text{NiSO}_4$  [45].
- Por destilación, que consiste en imponer una presión del sistema de 0.1 mbar y temperaturas entre 700 y 1100° C para realizar la destilación, pudiendo obtener el 99.9% de cadmio contenido en las baterías. Durante el proceso de destilación, los monóxidos de cadmio y níquel se descomponen primero, produciendo los óxidos de los elementos. Como el calentamiento continuo, se lleva a cabo la descomposición del óxido de cadmio y permitiendo así la formación de vapor de cadmio [46].
- Extracción líquido-líquido. La eliminación de Cd (II) mediante extracción líquido-líquido se ha llevado a cabo empleando extractantes tales como pirrolidín ditiocarbamato de amonio [47] cloruro de tricaprilmetilamonio (Aliquat 336) [48] o 1-fenil-3-hidroxi-4-dodecilditiocarboxilato-5-pirazolona [49]. Mención especial merece una serie de extractantes llamado Cyanex®, los cuales están conformados por ácidos fosfínicos. La extracción de cadmio por este grupo de extractantes, así como sus principales características se describe a continuación.

### 1.5.2 Extracción de cadmio con extractantes Cyanex

El grupo CYTEC Solvay desarrolló la serie de extractantes CYANEX® para proporcionar a la industria un método eficaz para la recuperación de iones metálicos. Estos extractantes basados en ácido fosfínico funcionan por mecanismos de quelación o mediante la solvatación de los analitos. En el caso del cadmio, su extracción con Cyanex 302 se puede realizar mezclando el licor de lixiviación en HCl 6M con una fase orgánica cargada de dicho extractante disuelto en queroseno, en una relación de 2:1 (A:O). Se obtienen hasta un 99.9% de extracción de Cd [50].

Una opción más atractiva y reciente para la extracción de cadmio es mediante la utilización de Cyanex 923. Este extractante (Figura 7) es una mezcla de óxidos de trialquilfosfina con una apariencia líquida incolora que actúa por solvatación [51]. Dentro de sus principales aplicaciones están:

- \* Extracción de ácidos carboxílicos (ácido acético en particular) de efluentes acuosos de plantas petroquímicas y fábricas de pasta de madera.
- \* Extracción de fenol producido en la licuefacción de carbón, la gasificación de carbón y en la industria petroquímica.
- \* Extracción de arsénico, antimonio y bismuto como impurezas de cobre.
- \* Extracción de niobio y tántalo
- \* Extracción de cadmio que normalmente se presenta como impureza en ácido fosfórico y otros ácidos.



**Figura 7.** Estructura de Cyanex 923.

Un proceso reportado para la extracción de cadmio presente en un medio de tiocianato de amonio fue utilizando Cyanex 923 (0.1 M) en tolueno, con lo que después de 5 min de contacto entre la fase acuosa y orgánica se alcanzó un porcentaje de extracción alrededor del 99% del Cd(II) presente en la solución [53].

Con base en este y otros estudios fue posible comprobar que existe una gran afinidad entre el Cyanex 923 y el cadmio por lo que este extractante se ha convertido en una opción viable y común para la extracción de Cd.

Todos los métodos anteriormente descritos para la eliminación de cadmio de medios acuosos presentan múltiples desventajas como lo son un alto gasto energético, el uso excesivo de solventes orgánicos o de sustancias ácidas y corrosivas, liberación de sustancias tóxicas al medio ambiente, así como la formación de precipitados de los metales o el desprendimiento de gases de los mismos, entre otros [52-53]. Por esta razón, y aprovechando las cualidades de los polímeros impregnados y la capacidad extractante del Cyanex 923, en el presente trabajo se propone la utilización de microcápsulas hechas con acetato de celulosa con Cyanex 923. Lo anterior, con la finalidad de crear una nueva técnica de recuperación de Cd (II) que contrarreste algunas de las desventajas de los métodos ya existentes y que impidan la liberación de este metal al medio ambiente.

---

## 2. OBJETIVOS



### **2.1. Objetivo general**

Desarrollar un método que permita la recuperación selectiva de cadmio en muestras de baterías mediante la utilización de microcápsulas de acetato de celulosa con Cyanex 923 (MC's-Cy).

### **2.2. Objetivos particulares**

- Desarrollar y caracterizar microcápsulas de acetato de celulosa con Cyanex 923 para la recuperación de cadmio.
- Evaluar los parámetros físicos y químicos que influyen en la extracción/recuperación de cadmio.
- Evaluar la capacidad de las microcápsulas de acetato de celulosa-Cyanex 923 para la recuperación de cadmio en una muestra de batería.

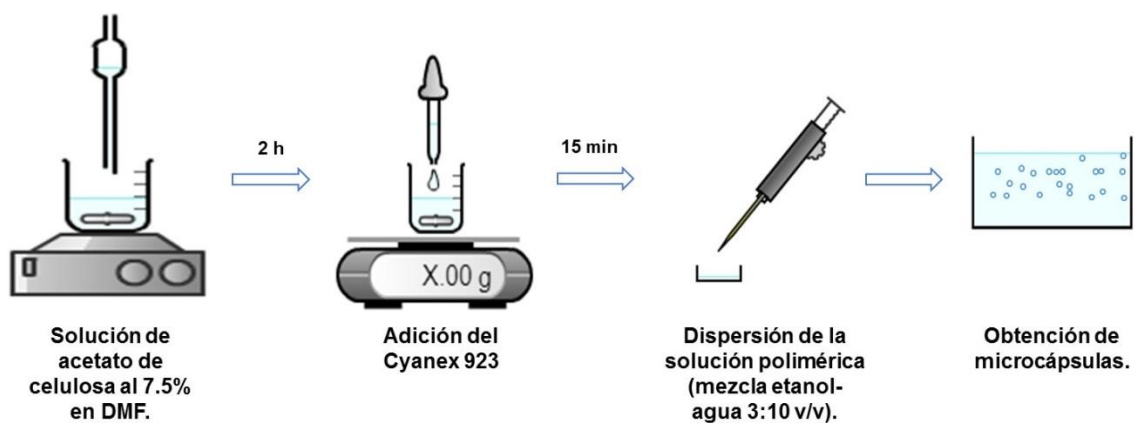
---

# 3. METODOLOGÍA



### 3.1 Elaboración de las microcápsulas de acetato de celulosa.

La elaboración de las microcápsulas de acetato de celulosa - Cyanex 923 (MC's-Cy) se llevó a cabo mediante un proceso de polimerización interfacial, para lo cual se preparó una solución de acetato de celulosa (Aldrich, ACS) al 7.5% en N,N-Dimetilformamida (Aldrich, ACS) como disolvente. La mezcla se puso en agitación durante 2 h, para posteriormente adicionar el agente extractante (Cyanex 923) en cantidades variables. Se obtuvieron las microcápsulas formando gotas de la solución polimérica con ayuda de una jeringa (0.36 mm de diámetro) y adicionándolas a un baño de solidificación que contenía una mezcla etanol-agua (3/10 v/v), necesaria para producir la encapsulación. Las microcápsulas formadas se separaron de la disolución etanólica y finalmente se lavaron con agua desionizada, tal y como se muestra en la Figura 9 [29].

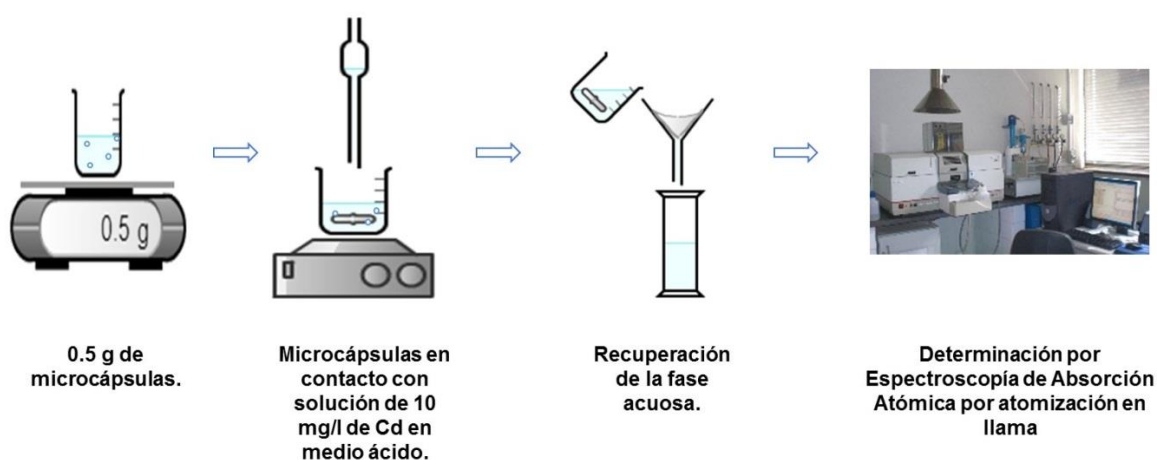


**Figura 9.** Esquema general para la elaboración de las microcápsulas (MC's-Cy).

Una vez preparadas, las MC's-Cy se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM-6300.

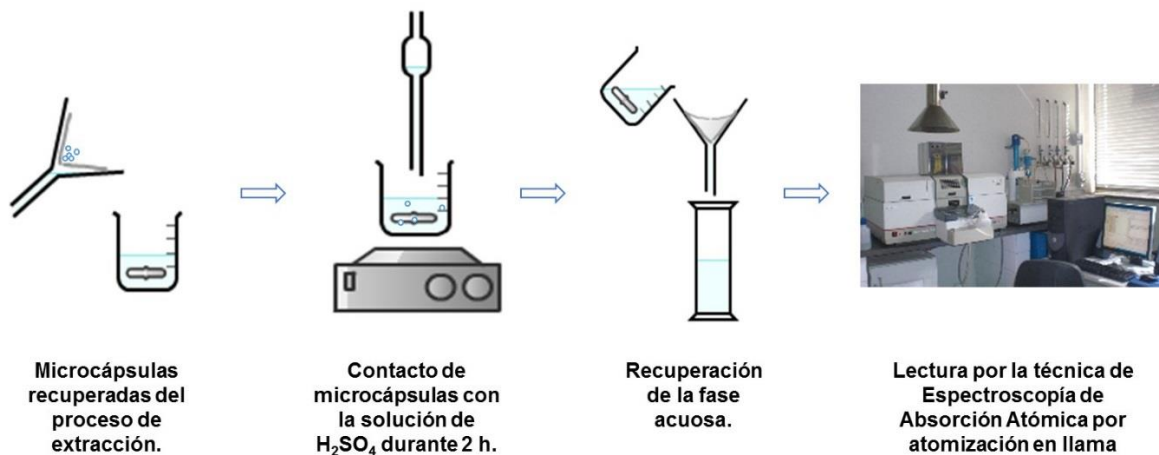
### 3.2 Proceso de extracción/recuperación de Cd

Para realizar el proceso de extracción de cadmio en un método en discontinuo, se pesaron 0.5 g de MC's-Cy y se pusieron en contacto con 10 mL de una solución de 10 mg/l de cadmio obtenida a partir de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (Aldyt) en medio ácido, debida a la adición de HCl. Una vez finalizada la extracción, se recuperó la fase acuosa para la determinación de Cd por la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica por atomización en llama con un equipo Varian modelo SpectrAA 880 (Figura 10).



**Figura 10.** Esquema general del proceso de extracción de Cd.

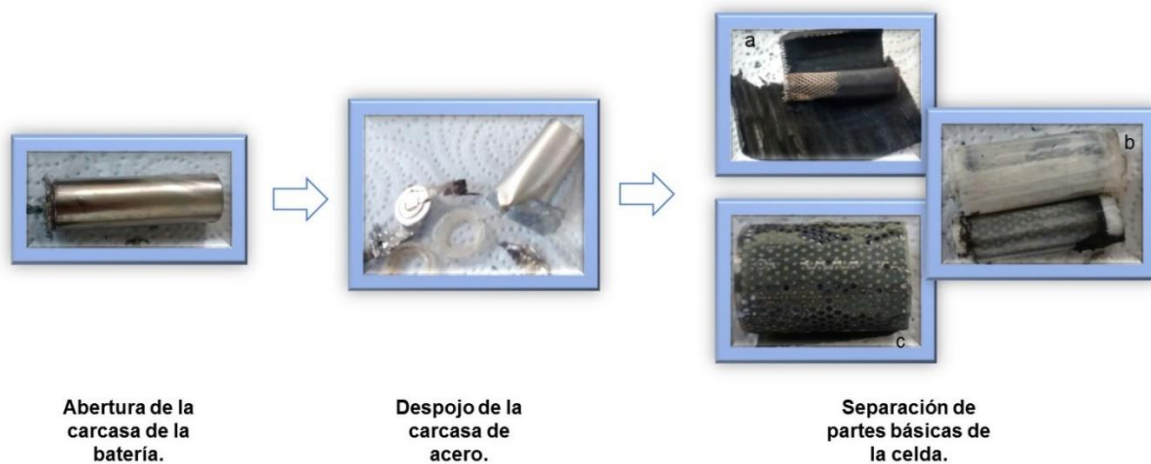
Por otro lado, la recuperación de cadmio se llevó a cabo al poner en contacto las MC's-Cy recuperadas del proceso de extracción con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 2 h para analizar la solución resultante por Espectroscopía de Absorción Atómica tal y como se muestra en la Figura 11. Cabe mencionar que cada experimento (extracción y recuperación) se realizó por triplicado.



**Figura 11.** Esquema general del proceso de recuperación de Cd.

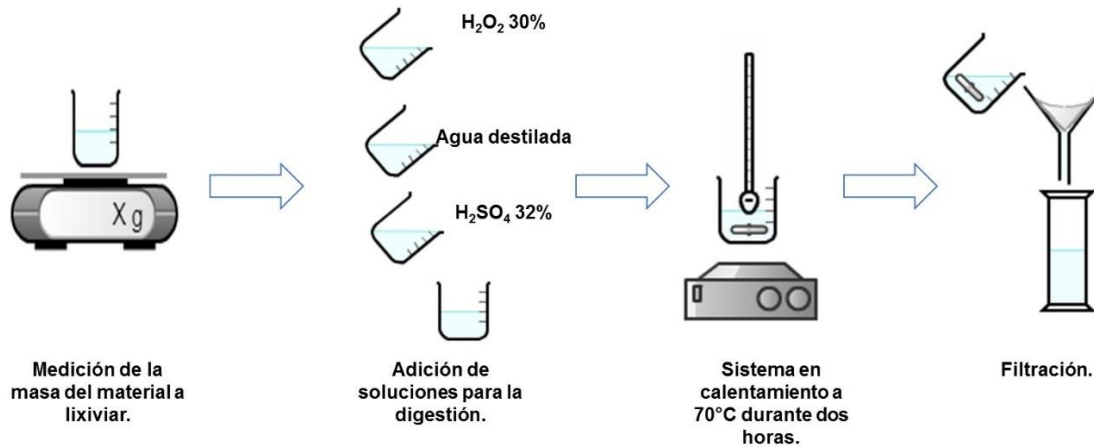
### 3.3 Preparación de la muestra real.

Para la obtención de la muestra real, se digestaron pilas Ni-Cd adquiridas en un comercio local. Cada una de estas pilas fue separada en sus componentes principales: el cátodo, que es una placa metálica de hidróxido de níquel de color negro (Figura 12a); el electrolito, que consiste en un papel blanco (Figura 12b) y el ánodo de hidróxido de cadmio, una placa de color verde (Figura 12c).



**Figura 12.** Preparación de la muestra real. (a) Cátodo (b) Electrolito (c) Ánodo

Una vez obtenidos los componentes básicos de la batería, se tomó un gramo de electrodo de cadmio (ánodo), se mezcló con una solución que contenía 2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Aldrich, ACS) al 32% (v/v), 6 mL de agua desionizada y 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% (v/v), dejando en contacto por 2h a 70 °C. La mezcla resultante se filtró y se diluyó a 500 mL con agua desionizada (Figura 13) [44]. La muestra obtenida después de este procedimiento contenía 1260 mg/l de Cd y 311.4 mg/l de Ni.



**Figura 13.** Proceso de digestión de la batería de Ni-Cd.

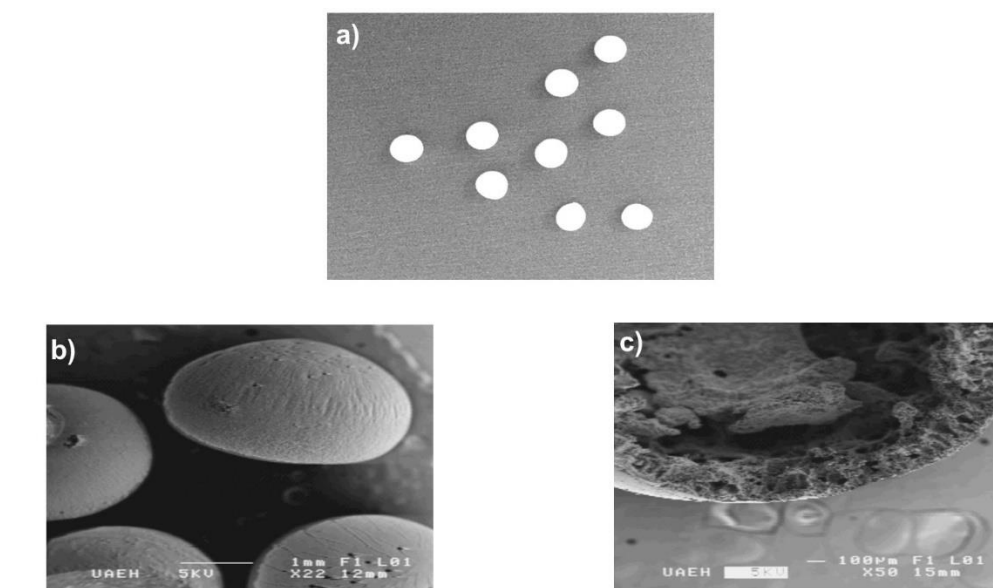
---

# 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES



#### 4.1 Caracterización de las microcápsulas

Al realizar la caracterización de la MC's se puede determinar la estructura y las propiedades morfológicas que posee el material. El método utilizado para dicha caracterización fue la microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados obtenidos para cada una de estas técnicas se muestran en la Figura 14:



**Figura 14.** Análisis de las MC's-Cy. a) Fotografía a tamaño real. b) Microfotografía de las MC's-Cy a 22X. c) .Corte transversal de la MC's-Cy a 50X.

Se puede observar que las MC's son regulares con un diámetro promedio de 2.2 mm (Figura 14a) al mismo tiempo que no son completamente esféricas (Figura. 14b), y que poseen una estructura hueca (Figura 14c); esto debido al crecimiento anómalo que tiene el núcleo al poner en contacto la solución polimérica con el agua, a causa de la difusión que presenta el DMF en el agua con lo que es posible tener un espesor de la microcápsula aproximado de 200  $\mu\text{m}$  [23].

## 4.2 Proceso de Extracción

Para poder llevar a cabo el proceso de extracción de una manera adecuada, fue necesario evaluar diferentes parámetros tanto físicos (masa de microcápsulas y concentración de extractante) como químicos, los cuales se muestran a continuación.

### 4.2.1 Efecto de la concentración de extractante

Como primer punto se analizó la concentración de Cyanex 923 en la solución polimérica; para ello se realizaron ensayos con concentraciones dentro del intervalo de 0 M hasta 0.45 M. Tal y como se muestra en la Tabla 4, el porcentaje de extracción de cadmio aumenta de forma importante conforme lo hace la concentración de extractante, lo que puede atribuirse a que un aumento de agente extractante en la solución polimérica puede ocasionar una mayor cantidad de sitios activos, con lo que la extracción se vuelve más eficiente. Es importante destacar que después de una concentración de 0.06M no se observan cambios importantes en el porcentaje de extracción, lo cual se puede atribuir a la saturación del polímero por parte del agente extractante. Con la finalidad de poder observar el efecto de los diferentes parámetros involucrados en la extracción de Cd se optó por utilizar la concentración 0.04 M.

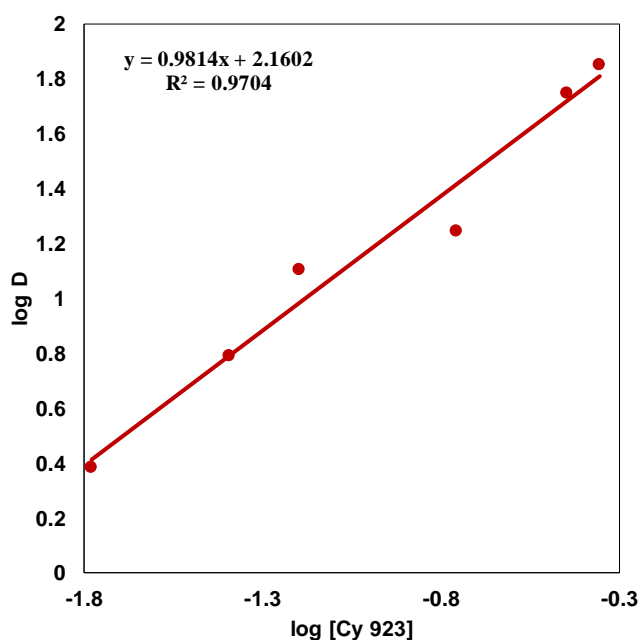
**Tabla 4.** Efecto de la concentración del agente extractante presente en la solución polimérica utilizada para la formación de las MC's-Cy.

Concentración de agente extractante (M)	% Extracción*
0.00	5.88 (0.06)
0.02	69.49 (4.72)
0.04	85.50 (1.01)
0.06	92.95 (2.27)
0.17	94.81 (3.29)
0.27	95.40 (0.49)
0.36	98.31 (0.57)
0.44	98.66 (0.56)

Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [HCl]:1 M; 0.5 g de microcápsulas y 2 h de agitación.

\*Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis.

Como puede apreciarse, existe una relación directa entre la concentración del agente extractante y la especie que se extrae durante el proceso de extracción. Para conocer lo anterior, se realizó una aproximación mediante el gráfico de log D vs log [extractante] (Figura 15), en donde la pendiente obtenida indica la estequiometría entre la especie extraída y el extractante la cual por aproximación puede considerarse 1:1, lo cual ocurre cuando se trabaja con concentraciones bajas de agente extractante [54].

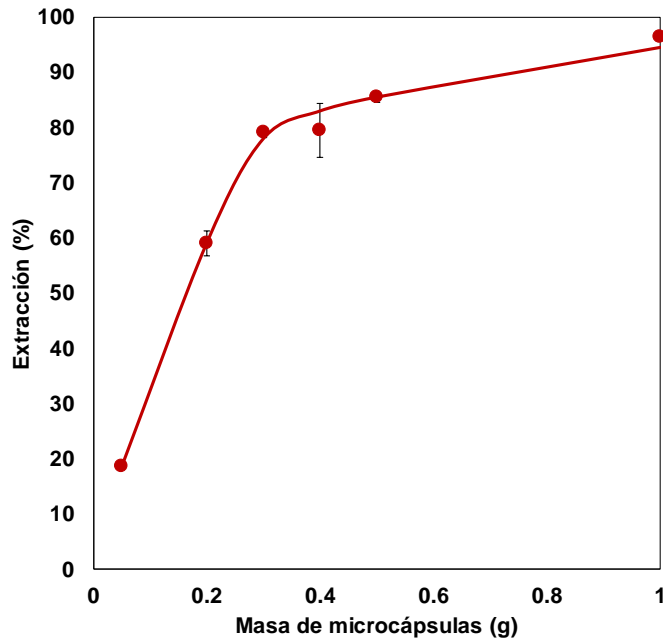


**Figura 15.** Influencia de la concentración de Cyanex 923 sobre el coeficiente de distribución de Cadmio. Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [HCl]: 1 M; 0.5 g de microcápsulas y 2 h de agitación.

#### 4.2.2 Efecto de la masa de microcápsulas

Como se mencionó anteriormente, la cantidad de Cd depende directamente de la cantidad de sitios activos presente en el material, por lo tanto, depende de la cantidad de sorbente la mejora en el proceso de eliminación de sorbato [28]. Para lograr lo anterior, se pesaron distintas cantidades de microcápsulas en un intervalo de 0.05 g a 1.00 g. Los resultados obtenidos mostraron que con sólo 1 g de

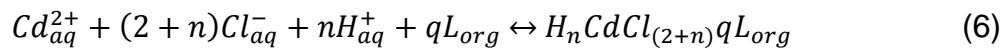
microcápsulas fue posible extraer hasta un 96% del Cd inicial; sin embargo, al utilizar 0.5 g de microcápsulas la extracción llega a un 85%, lo cual se considera apto para los siguientes experimentos (Figura 16).



**Figura 16.** Efecto de la masa de microcápsulas en la extracción de Cd. Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [HCl]: 1 M; [Cy]: 0.04 M y 2 h de agitación.

#### 4.2.3 Efecto de la concentración del medio

Tomando en consideración que el proceso de extracción se lleva a cabo por solvatación [55] y de acuerdo con la ecuación 6 [56], es necesario evaluar cómo influye la cantidad de HCl presente en el medio debido a que condiciona el tipo y la concentración de clorocomplejos presentes en la solución ( $CdCl_{(2+n)}^{2-p}$ ).



Por lo anterior, se varió la concentración de HCl en un intervalo de 0 a 6 M con los resultados que se muestran en la Tabla 5. Se puede observar que el porcentaje de extracción se incrementa conforme aumenta la concentración de HCl en el medio,

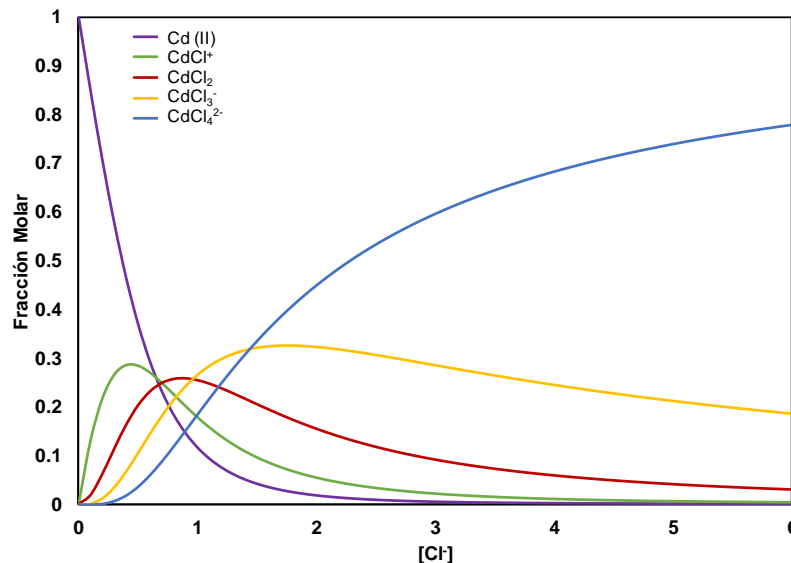
teniendo un porcentaje de extracción del 94% a partir de 1.5 M donde se tiene al  $\text{CdCl}_4^{2-}$  como especie predominante tal y como se muestra en el diagrama de distribución de especies (Figura 17). Sin embargo, cuando se utiliza una concentración de 6M el porcentaje de extracción disminuye al 82 % lo cual es causado por la competencia que existe entre el HCl y el Cd tal y como se presenta en otros sistemas [57].

**Tabla 5.** Efecto de la concentración de HCl en la extracción de Cd

Concentración de HCl (M)	% Extracción*
0.0	21.67 (0.65)
0.5	62.80 (9.44)
1.0	85.50 (1.18)
1.5	94.07 (1.23)
2.0	94.34 (0.56)
6.0	82.32 (1.39)

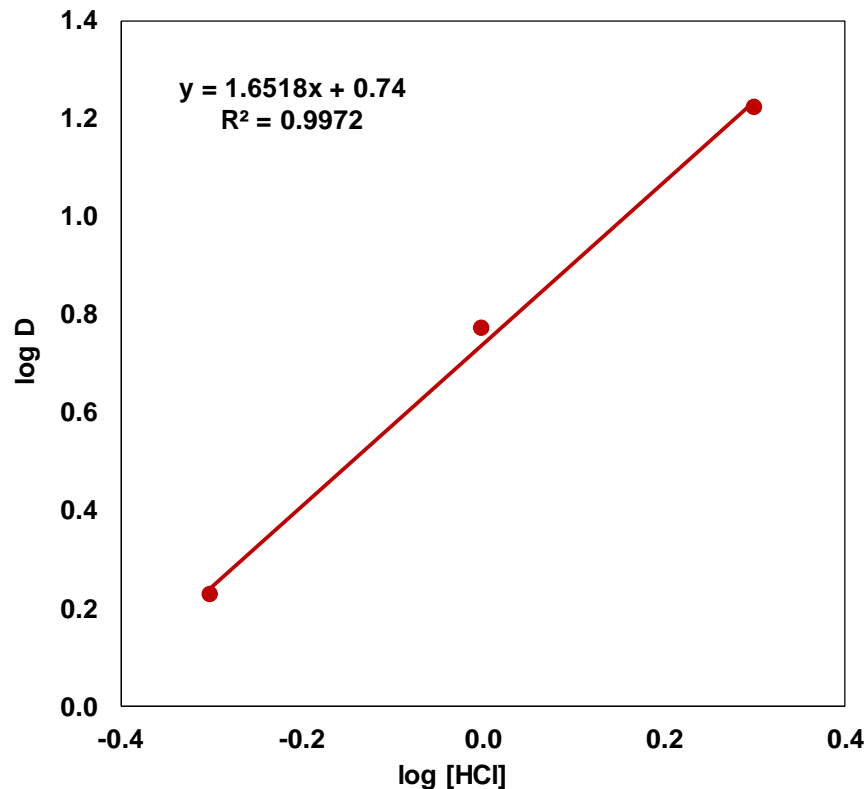
Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [Cy]:0.04M; 0.5 g de microcápsulas y 2 h de agitación. \*Porcentaje de desviación estándar relativa.

Considerando lo anterior, se propone utilizar una concentración de 1.5 M de HCl para pruebas posteriores.



**Figura 17.** Influencia de concentración de HCl en la distribución de especies de Cd. Diagrama elaborado con constantes reportadas en una concentración 3 M por Smith y Martell [58].

Lo anterior puede confirmarse con un gráfico  $\log D$  vs  $\log [Cl^-]$  (Figura 18), donde gracias a la pendiente se observa claramente que se necesitan 2 moles de cloro para la formación de la especie a extraer, indicando que la especie neutra es la que participa en el proceso de extracción.



**Figura 18.** Influencia de la concentración de HCl sobre el coeficiente de distribución de Cadmio. Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [Cy]: 0.04 M; 0.5 g de microcápsulas y 2 h de agitación.

#### 4.2.4 Efecto del tiempo de agitación

Otro parámetro evaluado fue el tiempo de agitación necesario para llevar a cabo la extracción de Cd, evaluando distintos tiempos de agitación iniciando con 15 minutos hasta 7 horas tal y como se muestra en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Efecto del tiempo de agitación en la extracción de Cd.

Tiempo de contacto (h)	% Extracción*
0.25	59.58 (2.10)
0.50	76.41 (2.83)
1.00	81.76 (3.94)
2.00	97.46 (0.67)
5.00	98.15 (0.17)
7.00	98.23 (0.68)

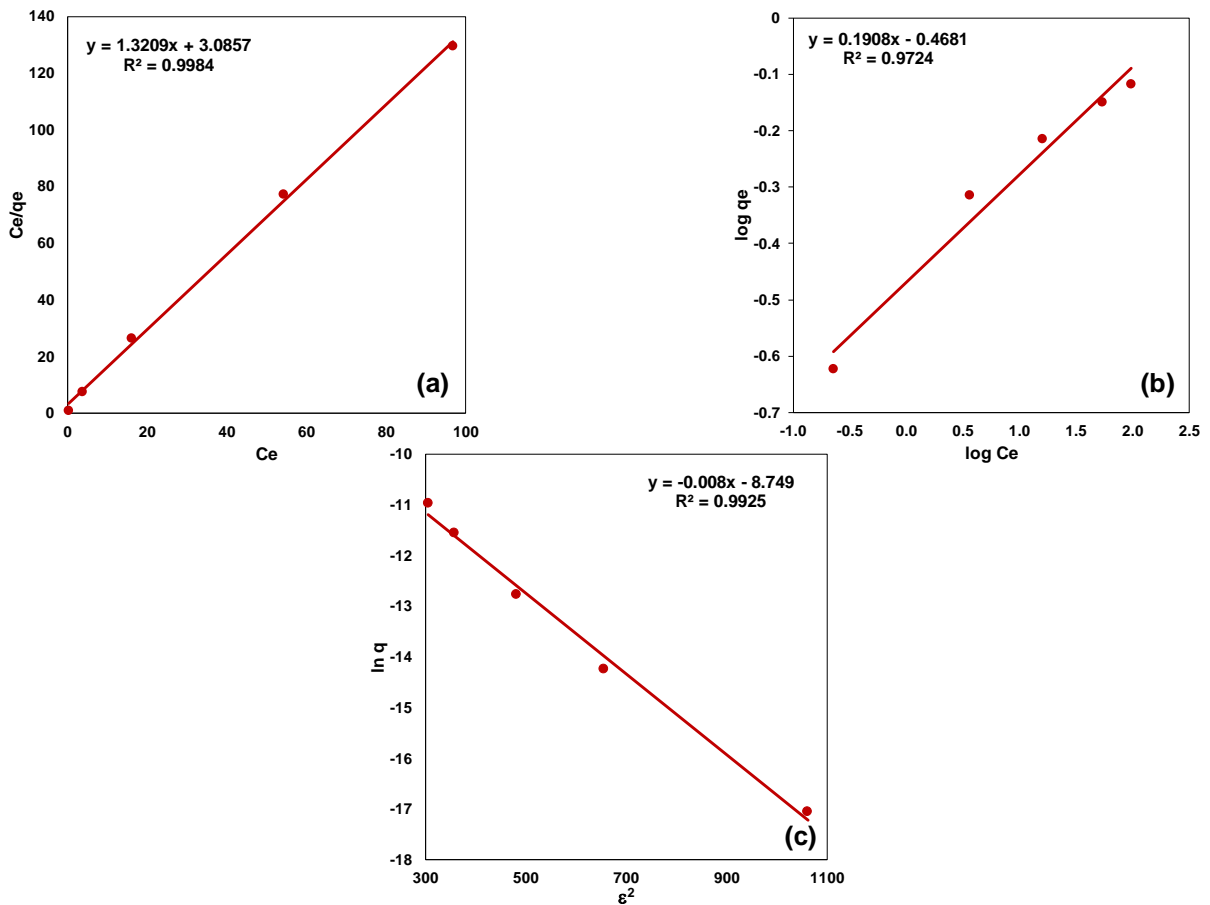
Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [HCl]:1.5 M; [Cy]:0.04M y 0.5 g de microcápsulas.

\*Porcentaje de desviación estándar relativa.

Como puede observarse en la Tabla 6, a partir de un tiempo de extracción de 2 h no existe un cambio en la cantidad de Cd extraído, por lo que se puede suponer que el sistema ha llegado al equilibrio. Así, este es el tiempo que se considerará para analizar el proceso de adsorción del Cd en las microcápsulas.

#### 4.2.5 Isotermas de adsorción

Con la finalidad de conocer cómo es el proceso de adsorción del Cd, se realizaron tres diferentes isotermas (Langmuir, Freundlich and Dubinin Radushkevich (D-R)) en un intervalo de concentraciones de 10 a 150 mg/l tal y como se muestra en la Figura 19.



**Figura 19.** Isothermas de adsorción para el Cd sobre las microcápsulas de acetato de celulosa. a) Langmuir, b) Freundlich, c) Dubinin Radushkevich. Condiciones de extracción: [Cd]: 10 mg/l; [HCl]: 1.5 M; [Cy]: 0.04 M; 0.5 g de microcápsulas; 2 h de agitación.

De acuerdo con los datos obtenidos, se puede decir que el modelo que se ajusta mejor a los resultados de adsorción del Cd en la superficie de la microcápsula es el de Langmuir (Tabla 7) por lo que podría afirmarse que el proceso se lleva a cabo en monocapas y con una adsorción favorable ( $0.01 < R_L < 0.15$ ) [59].

**Tabla 7.** Constantes de las diferentes isotermas de adsorción (Langmuir, Freundlich y Dubinin Radushkevich) del proceso de extracción de Cd mediante la utilización de MC's-Cy.

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
$q_0$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R^2$	$K_F$ (/g)	$n_0$	$R^2$
0.77	0.52	0.998	0.34	5.24	0.972
Isoterma de Dubinin Radushkevich					
$\beta$ (mol/J <sup>2</sup> )		$E$ (KJ/mol)		$R^2$	
0.008		7.91		0.993	

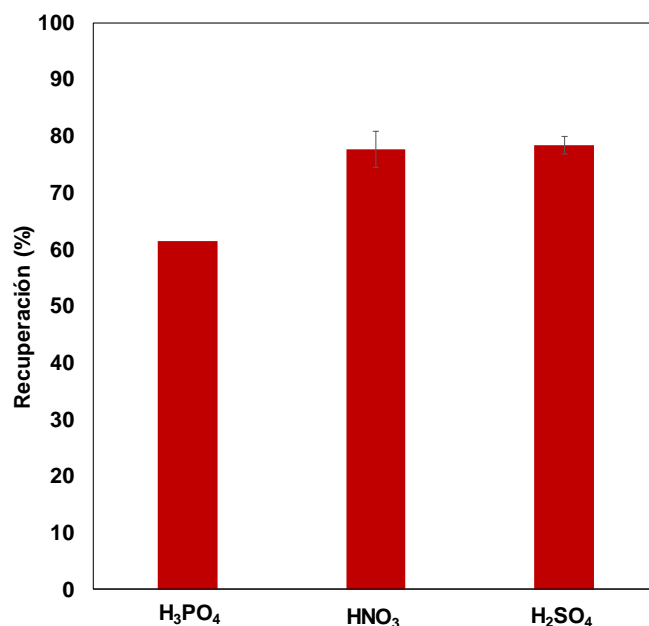
Condiciones experimentales: [Cd]: 10 mg/l; [HCl]:1.5 M; [Cy]:0.04 M; 0.5 g de microcápsulas y 2 h de agitación.

Por otro lado, con la aplicación de la isoterma de Dubinin–Radushkevich es posible observar que el proceso de adsorción es de tipo físico (fisisorción) ya que la energía es inferior a 8 KJ/mol [60].

### 4.3 Proceso de Recuperación

#### 4.3.1 Elección del agente re-extractante

Para llevar a cabo la recuperación de Cd es necesario contar con un agente re-extractante adecuado; debido a eso, se evaluaron 3 diferentes agentes re-extractantes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) con los resultados que se muestran en la Figura 20. Es posible observar que existe una mayor afinidad entre el Cd y los sulfatos y por lo tanto menos dispersión entre los porcentajes de recuperación, motivo por el cual será utilizado para pruebas posteriores.



**Figura 20.** Efecto del re-extractante en la recuperación de Cd. Condiciones [Re-extractante]: 0.25 M, 0.5 g de microcápsulas y 2 horas de contacto.

#### 4.3.2 Efecto de la concentración de re-extractante

Una vez elegido el mejor agente re-extractante se prosiguió a evaluar el efecto de su concentración entre 0.05 M y 1 M (Tabla 8).

**Tabla 8.** Efecto de la concentración del agente re-extractante para la recuperación de Cd.

Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	% Recuperación*
0.05	77.09 (7.31)
0.10	77.95 (2.96)
0.25	76.59 (3.27)
0.50	71.24 (6.25)
1.00	66.95 (3.13)

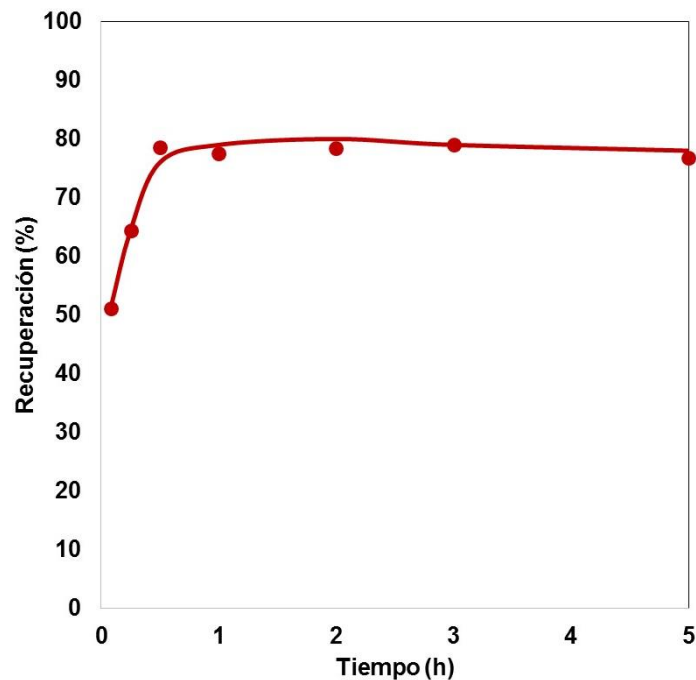
Condiciones de re-extracción: 0.5 g de microcápsulas y 2 h de agitación.

\*Porcentaje de desviación estándar relativa.

Como puede observarse en la Tabla 8, existe una relación inversa entre la concentración del  $H_2SO_4$  y el porcentaje de recuperación, lo cual puede atribuirse a que a concentraciones altas de ácido se favorece la extracción y no la recuperación [61-62].

#### 4.3.3. Efecto del tiempo de agitación para la re-extracción

Para determinar el tiempo de agitación necesario para la recuperación del Cd, se estudiaron distintos tiempos en un intervalo entre cinco minutos hasta cinco horas. Los resultados de la Figura 21 muestran que a partir de los cinco minutos ya existe un 50% de recuperación, mientras que en treinta minutos ya se ha completado el proceso. Considerando lo anterior, este será el tiempo utilizado en pruebas posteriores ya que adicionalmente hay un ahorro de energía.



**Figura 21.** Efecto del tiempo de agitación en la re-extracción de Cd. Condiciones de re-extracción:  $[H_2SO_4]:0.1M$  y 0.5 g de microcápsulas.

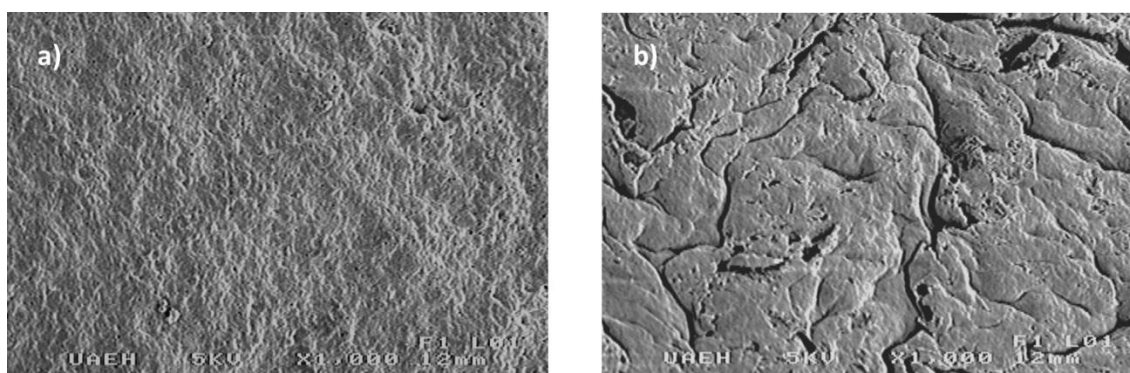
#### 4.3.4. Vida útil de las MC's

Una parte muy importante del uso de materiales poliméricos para la recuperación de especies químicas es que este pueda ser reutilizado, motivo por el cual las MC's se sometieron a 10 ciclos de trabajo observando una estabilidad hasta el quinto ciclo, lo cual permite suponer que existe una degradación del material debida a su continua utilización (Tabla 9). Para comprobar lo anterior, se realizó una microfotografía de los materiales antes y después del décimo ciclo de trabajo (Figura 22), donde se puede observar que efectivamente existe un desgaste en la superficie de la microcápsula, lo cual repercute directamente en la recuperación de Cd.

**Tabla 9.** Porcentaje de recuperación de Cd después de 10 ciclos de utilización.

Ciclo	%Recuperación <sub>Cd</sub> *
1	88.99 (0.31)
2	87.40 (5.68)
3	87.42 (0.81)
4	85.30 (3.02)
5	80.84 (2.63)
6	83.71 (7.38)
7	85.36 (0.36)
8	78.98 (1.53)
9	77.44 (1.17)
10	74.50 (3.19)

Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [Cy]: 0.04M; [HCl]: 1M; 0.5 g de microcápsulas y 2 h de agitación. Condiciones de re-extracción: [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 0.5 M y 30 min de contacto.



**Figura 22.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de dos diferentes MC's-Cy: (a) acetato de celulosa con 1 mol /L Cyanex 923 a 1000X, (b) acetato de celulosa con 1 mol /L Cyanex 923 a 1000X después de 10 ciclos.

#### 4.4 Recuperación de Cd en la muestra de la batería de Ni-Cd

Con la finalidad de aplicar las MC's-Cy en la recuperación de Cd presente en baterías de Ni-Cd se preparó una solución de 10 mg/l a partir de la muestra previamente digestada, observándose un porcentaje de extracción y recuperación del  $88.28 \pm 0.76 \%$  y  $79.59\% \pm 1.80$  respectivamente. Esto permite suponer que existe un ligero envenenamiento de las MC's-Cy debido a la presencia de los diferentes compuestos presentes en la pila, en especial por el níquel.

Debido a lo anterior, se evaluó la influencia de la concentración del Cd, Ni y masa de MC's-Cy cuando se utiliza una muestra real. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Porcentajes de recuperación de Cd y Ni en una muestra de batería de Ni-Cd a diferentes concentraciones

Cd (mg/l)	Ni (mg/l)	% Recuperación <sub>Cd</sub> *	% Recuperación <sub>Ni</sub> *
50	1.4	34.86 (0.88)	7.27 (2.63)
100	2.9	19.70 (0.66)	5.35 (1.60)
250	7.3	9.54 (8.22)	2.86 (0.63)

Condiciones de extracción: [Cd]:10 mg/l; [Cy]: 0.04M; [HCl]: 1M; 0.5 g de microcápsulas y 2 h de agitación. Condiciones de re-extracción: [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 0.5 M y 30 min de contacto.

\*Porcentaje de desviación estándar relativa

Acorde a los resultados mostrados en la Tabla 10, se puede observar que el porcentaje de recuperación del Ni es bajo comparado con el obtenido para el Cd independientemente de la concentración que se esté trabajando, esto permite suponer que el Cd recuperado tendrá una pureza superior al 90% lo cual es favorable para el método propuesto.

Es importante mencionar que si se desea aumentar estos porcentajes de recuperación o bien las concentraciones de trabajo, sólo bastaría con aumentar la masa de MC's-Cy con la que se está trabajando ya que cuando se pone en contacto la solución de 250 mg/l de Cd con el doble de la masa de MC's-Cy (1 g) el porcentaje de recuperación aumenta a un  $18.93 \pm 6.47\%$ .

De todo lo anterior se puede concluir que del cadmio total encontrado en la batería, es posible recuperar un 7.78% del metal por gramo de MC's-Cy, por lo que si se deseara recuperar todo el cadmio, sería necesario colocar 12.85 gramos de MC's-Cy con la batería lixiviada.

---

# 5. CONCLUSIONES



Después del análisis de los resultados presentados en el presente trabajo, se puede afirmar que resultó exitosa la elaboración de microcápsulas de acetato de celulosa para la recuperación de cadmio de baterías recargables de Ni-Cd.

Se pudo observar que la extracción de Cd se lleva a cabo gracias a la formación de la especie  $\text{CdCl}_2$  en la fase acuosa, mientras que en la MC's-Cy dicha especie se une al agente extractante con una estequiometría 1:1 debido a las bajas concentraciones de Cyanex 923 utilizado. Por otro lado, las mejores condiciones de extracción son 0.5 g de MC's con una concentración de Cyanex 923 de 0.04 M; mientras que la solución acuosa de Cd deberá contener HCl 1.5 M; bajo estas condiciones es posible obtener hasta un 97.46% de extracción. En lo que respecta a la recuperación del Cd, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es el mejor agente reextractante a concentraciones bajas (0.1M) con un tiempo de contacto de 30 minutos, recuperando hasta un 85% después de 7 ciclos de reutilización del material.

Todo lo anterior muestra que la utilización de MC's-Cy es una buena opción para la recuperación de Cadmio proveniente de baterías Ni-Cd, lo cual es muy importante debido a la alta toxicidad de dicho metal. Dentro de las ventajas que presenta la utilización de las MC's, es que es un método económico y amigable con el medio ambiente ya que reduce la utilización de solventes y presenta un ahorro de energía. Asimismo, la utilización de este material en el tratamiento de contaminantes es que pueden ser utilizados también como un sistema de confinamiento.

Por otro lado, la utilización de las MC's abre una ventana de oportunidad en el diseño de estrategias analíticas para la recuperación de diferentes especies de interés en ambiental o del campo de la salud.

---

# 6. BIBLIOGRAFÍA



1. M. Vancárcel Cases, A. Gómez Hens. (2008). *Técnicas analíticas de separación*. España: Reverté.
2. R. Chang, K. A. Goldsby. (2013). *Química*. México, D.F.: Mc Graw Hill.
3. Ámbito Científico Matemático. (2016). *Enlace químico*. Recuperado el 20 de diciembre de 2017 de: <https://galistepmar3.wordpress.com/tag/enlace-ionico/>.
4. J. R. Cuadros. (2010). *Fuerzas intermoleculares de Van der Waals*. Recuperado el 20 de diciembre de 2017 de: <https://quimica2bac.wordpress.com/2010/12/09/fuerzas-intermoleculares-fuerzas-de-van-der-w/>
5. Quimitube.com. (2013). *Enlaces de hidrogeno y fuerzas de Van der Waals*. Recuperado el 20 de diciembre de 2017 de: <http://www.quimitube.com/videos/enlaces-de-hidrogeno-y-fuerzas-de-van-der-waals>
6. Química inorgánica. (2012). *Quelatos*. Recuperado el 20 de diciembre de 2017 de: <http://depa.fquim.unam.mx/QI/ncoord/quelato.htm>.
7. Curioseando. (2017). *¿Qué diferencia adsorción y absorción?* Recuperado el 20 de diciembre de 2017 de: <https://curiosoando.com/que-diferencia-absorcion-y-adsorcion>
8. I. L.Limited (2014). *Chromatography Today*. Obtenido de Adsorption, Absorption and Desorption — What's the Difference?. Recuperado el 11 de diciembre de 2017, de <https://www.chromatographytoday.com/news/hplc-uhplc/31/breaking-news/adsorption-absorption-and-desorption-mdash-whats-quos-the-difference/31397>
9. R. Qu, C. Sun , F. Ma, Z. Cui, Y. Zhang, X. Sun, C. Ji, C. Wang, P. Yin. (2012). Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamide polymers. *FUEL* 92, 204-210.

10. A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada (2012) Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies Of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, 38-45.
11. A. Erdema, T. Shahwan, A. Cagir, A. E. Eroglu. (2011). Synthesis of aminopropyl triethoxysilane-functionalized silica and its application in speciation studies of vanadium (IV) and vanadium. *Chemical Engineering Journal* 174, 76-85.
12. R. E. Majors (2008). *Solutions for separation scientists*. Obtenido de The Role of Polymers in Solid/Phase Extraction and Sample Preparation. Recuperado el 13 de diciembre de 2017, de <http://www.chromatographyonline.com/role-polymers-solid-phase-extraction-and-sample-preparation>
13. A. Bradford (2017). *Live science*. Obtenido de What is the polymer?. Recuperado el 12 de diciembre de 2017, de <https://www.livescience.com/60682-polymers.htm>
14. J. R. Fried, (1995). *Polymer science and technology*. 2da. Edición, New Jersey: Ann Sollivan, Prentice Hall Upper
15. A. W. Trochimczuka, N. Kabayb, M. Ardac, M. Streat. (2004). Stabilization of solvent impregnated resins (SIRs) by coating with water soluble polymers and chemical crosslinking. *Reactive & Functional Polymers* 59, 1-7.
16. D. Muraviev, L. Ghantous, M. Valiente. (1998). Stabilization of solvent-impregnated resin capacities by different techniques. *Reactive & Functional Polymers* 38, 259-268.
17. J. M. Benito (2006). "Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas". Tesis de doctorado en la *Universidad Autónoma de Barcelona*.
18. M. I. G. S. Almeida, R. W. Catrall, S. D. Kolev. (2017). Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review. *Analytica Chimica Acta* 987, 1-14.

- 19.H. Sawalha, K. Schroen, R. Boom (2011). Biodegradable polymeric microcapsules: preparation and properties. *Chemical Engineering Journal* 169,1-10.
- 20.A.Kanellopoulos, P. Giannaros, D. Palmer, A. Kerr y A. Al-Tabbaa (2017). Polymeric microcapsules with switchable mechanical properties for self-healing concrete: synthesis, characterisation and proof of concept. *Smart Materials and structures* 26.
- 21.K. M. Manjanna, B. Shivakumar, T. M. Pramod Kumar (2010) Microencapsulation: An Acclaimed Novel Drug-Delivery System for NSAIDs in Arthritis *Crit Rev Ther Drug Carrier Syst.* 27 (6) 509-45.
- 22.M. Li, O. Rouaud, D. Poncelet. (2008). Microencapsulation by solvent evaporation: State of the art for process engineering approaches. *International Journal of Pharmaceutics* 363, 26-39.
- 23.W. W. Yang, G.S. Luo, F.Y. Wu, F. Chen, X.C.Gong. (2004). Di-2-ethylhexyl phosphoric acid immobilization with polysulfone microcapsules. *Reactive & Functional Polymers* 61, 91-99.
- 24.A.M. Bakry, S. Abbas, B. Ali, H. Majeed, M. Y. Abouelwafa, A. Mousa, L. Liang. (2016). Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 15,143-182.
- 25.X. Liua, J. Yina, L. Zhua, G. Zhaoa, H. Zhang. (2011). Evaluation of a magnetic polysulfone microcapsule containingorganic modified montmorillonite as a novel solid-phase extraction sorbent with chlorophenols as model compounds. *Talanta* 85, 2451-2457.
- 26.W. Li, L. Calle, P. Hintze, J. Curran, (2009). Smart coating for corrosion indication and prevention: recent progress, in: CORROSION 2009, Atlanta, Georgia, 22-26.
- 27.X.C Gong, G.S. Luo, W.W. Yang, F.Y. Wu. (2006). Separation of organic acids by newly developed polysulfone microcapsules containing triethylamine. *Separation and Purification Technology* 48, 235-243.

28. S. Ozcan, A. Tor, M. E. Aydin, F. Beduk, I. Akin. (2012). Sorption of phenol from aqueous solution by novel magnetic polysulfone microcapsules containing Cyanex 923. *Reactive & Functional Polymers* 72, 451-457.
29. S. Ozcan, A. Tor, M. E. Aydin. (2010). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by polysulfone microcapsules containing Cyanex 923 as extraction reagent. *Desalination* 259, 179-186.
30. M. F. Bari, M. S. Hossain, I. M. Mujtaba, S. B. Jamluddin, K. Hussin. (2009). Simultaneous extraction and separation of Cu(II), Zn(II), Fe(III) and Ni(II) by. *Hydrometallurgy* 95, 308-315.
31. S. Nishihama, N. Sguchi, T. Hirai, I. Komasaawa. (2002). Extraction and separation of rare earth metals using microcapsules. *Hidrometallurgy* 64, 35-42.
32. W.W. Yang, G.S. Luo, X.C. Gong. (2005). Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336. *Separation and Purification Technology* 43, 175-182.
33. F. Ngomsik, A. Bee, J. M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote. (2006). Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant. *Water Research* 40, 1848-1856.
34. J. Yin, R. Chen, Y. Ji, C. Zhao, G. Zhao, H. Zhang. (2010). Adsorption of phenols by magnetic polysulfone microcapsules containing tributyl phosphate. *Chemical Engineering Journal* 157, 466-474.
35. Z. Yi-Fan Zhao, Z. Li-Ping, Y. Zhuan, Z. Bao-Ku, X. You-Yi Xu (2013). Improving the hydrophilicity and fouling-resistance of polysulfone ultrafiltration membranes via surface zwitterionicalization mediated by polysulfone-based triblock copolymer additive, *J. Mem Sci* 440, 40–47.
36. J. K. Pandey, K. R. Reddy, A. K. Mohanty, M. Misra Editors; Handbook of Polymer nanocomposites. Processing, Performance and Application; Volume A: Layered Silicates; Springer; 2014; Springer Heidelberg New York Dordrecht London; Chapter 6, Recent Developments in Cellulose and

- cellulose Derivates/Clay Nanocomposites; Maria do Carmo Gonçalves and Marcia Maria Favaro Ferrarezi pag 109-128.
37. A. K. Shukla, S. K. Martha. (2001). Rechargeable Batteries. *Electrochemical Power Sources*, 52-63.
38. Reproductive and Cancer Hazard Assessment Section (RCHAS) Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) California Environmental Protection Agency (Cal/EPA): (1996). *Evidence on developmental and reproductive toxicity of cadmium*. <https://oehha.ca.gov/media/downloads/crnrcd-hid.pdf>.
39. P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, D. J. Sutton. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular clinical and environmental toxicology* , 133-164.
40. J. M. Diaz Olmo. (2014). Análisis técnico: Sistema de almacenamiento de energía. Recuperado el 01 de febrero de 2018 de: <http://www.caranddriver.es/formula-1/analisis-tecnico-sistema-de-almacenamiento-de-energia>.
41. A. Gavillán-García, L. Rojas-Bracho, J. Barrera-Cordero (2009). *Las pilas en México: un diagnostico ambiental*. Instituto Nacional de Ecología. SEMARNAT. Recuperado el 7 de diciembre de 2017, de: [http://www.inecc.gob.mx/descargas/sqre/pilas\\_diag\\_amb.pdf](http://www.inecc.gob.mx/descargas/sqre/pilas_diag_amb.pdf).
42. C.A. Nogueira, F. Margarido. (2004). Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel-cadmium batteries in sulphuric acid media. *Hydrometallurgy* 72 , 111-118.
43. C. C. Yang, (2003). Recovery of heavy metals from spent Ni-Cd batteries by a potentiostatic electrodeposition technique. *Journal of Power Sources*, 115, 352-359.
44. V. G. Lacerda, A. B. Mageste, I. J. B. Santos, L. H. Mendes, M. C. Hespnhol da Silva. (2009). Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. *Journal of Power Sources* 193, 908-913.

45. M. Bartolozzi, G. Braccini, S. Bonvini, P. F. Marconi. (1995). Hydrometallurgical recovery process for nickel-cadmium spent batteries. *Journal of Power Sources*, 247-250.
46. D. C. R. Espinosa, J. A. S. Tenório. (2004). Fundamental aspects of recycling of nickel-cadmium batteries through vacuum distillation. *Journal of Power Sources* 135, 320-326.
47. S. C. Apte, A. M. Gunn. (1987). Rapid determination of copper, nickel, lead and cadmium in small samples of estuarine and coastal waters by liquid/liquid extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analitica Chimica Acta* 193, 147-156.
48. T. Sato, T. Shimomura, S. Murakami, T. Maeda, T. Nakaura. (1984). Liquid-liquid extraction of divalent manganese, cobalt, copper, zinc and cadmium from aqueous chloride solutions by tricaprylmethylammonium chloride. *Hydrometallurgy* 12, 245-254.
49. A. Oliva, A. Molinari, F. Zuñiga, P. Ponce. (2002). Studies on the Liquid-Liquid Extraction of Nickel (II), Zinc (II), Cadmium (II), Mercury (II) and Lead (II) with 1-Phenyl-3-hydroxy-4-dodecylthiocarboxylate-5-pyrazolone.
50. G. Nikam, K. Mahanwar, S. Sabale, B. Mohite (2013) Extractive Separation of Cadmium(II) using Cyanex 923 from Ammonium Thiocyanate Medium. *Separation and Purification Technology* 48: 493–500.
51. O. S. Ayanda, F.A. Adekola, A.A. Baba, B.J. Ximba y O.S. Fatoki (2013). Application of Cyanex extractant in Cobalt/Nickel separation process by solvent extraction. *International Journal of Physical Sciences*, 89-97.
52. C. Cerruti, G. Curutchet, E. Donati. (1998). Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Biotechnology* 62, 209-219.
53. A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório. (2004). Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources* 130, 291-298.

54. A. Leopold (2010). Mathematical modeling of cadmium (II) solvent extraction from neutral and acid chloride media using Cyanex 923 extractant as a metal carrier. *Journal of Hazardous Materials* , 903-911.
55. R. Navarro, I. Saucedo, A. Nuñez, M. Ávila, E. Guibal. (2007). Cadmium extraction from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with Cyanex 921 (tri-octyl phosphine oxide). *Reactive & Functional Polymers* 68, 557-571.
56. A. M. Rodriguez, D. Gomez-Limón, F. J. Alguacil (2005). Liquid-Liquid extraction of cadmium (II) by Cyanex 923 and its application to a solid-supported liquid membrane system. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 967-972.
57. S. Martinez, A Sastre, N. Miralles, F.J. Alguacil, (1996) Gold (III) extraction equilibrium in the system Cyanex 923-HCl-Au (III), *Hydrometallurgy* 40, 77-88.
58. R.M. Smith, A.E. Martell. (1982). *Critical Stability Constants* (Vol. 5). New York and London: Plenum Press.
59. Y. Yuan, J. Liu, B. Zhou, S. Yao, H. Li, W. Xu (2010). Synthesis of coated solvent impregnated resin for the adsorption of indium (III). *Hydrometallurgy*, 101 (3-4), 148-155.
60. A. Cubuk, T. Akar, S. Tunali, O. Tabak (2006). Biosorption characteristics of *Bacillus* sp. ATS-2 immobilized. *Journal of Hazardous Materials* 136 (2), 317-323.
61. K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, A. K. Leuz, S. Sjöberg, H. Wanner (2011) Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$  systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 83, 1163-1214.
62. M. M. Benjamin, J. O. Leckle, (1982) Effects of Complexation by  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  on Adsorption Behavior of Cd on Oxide Surfaces *Environmental Science & Technology* 76, 162-170.