

## Sistemas de Extracción Líquido-Líquido con Alta Concentración de Electrolitos

### Liquid-Liquid Extraction Systems with High Electrolytes Concentration

Jabnel Denisse Campos Olvera<sup>1</sup>, Frida Mariana González Rodríguez<sup>1</sup>, Carlos Aaron González Soria<sup>1</sup>, Edgar Omar Moreno Hernández<sup>1</sup>, Diana Lizet Reyes Magaña<sup>1</sup>, Luis Antonio Rodríguez Velazquez<sup>1</sup>, Diana Esmeralda Martínez Rodríguez<sup>1</sup>, Mario Avila Rodríguez<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

<sup>2</sup>Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.  
avilam@ugto.mx

### Resumen

En este trabajo se muestran los resultados en la aplicación de sistemas de extracción líquido-líquido cuyas características fundamentales son que se tienen dos fases con alto contenido de agua no miscibles entre sí, y que tienen una concentración elevada de electrolitos. Este tipo de sistemas de extracción son conocidos como sistemas acuosos bifásicos (SAB) y tienen aplicación en distintas áreas, como en la recuperación de biomoléculas, iones metálicos, fármacos, colorantes, ácidos minerales, entre otros. En el caso de este trabajo los sistemas de extracción están compuestos por polietilenglicol/sal y se han aplicado en el estudio de la distribución de la urea, de la extracción de Nd(III) y de la extracción reductiva de Pd(II). Los resultados obtenidos muestran que es factible la aplicación de las SAB para este tipo de especies. Finalmente se ha evaluado la formación de SAB a partir de una salmuera rica en Li, con el fin de aprovechar el alto contenido de electrolitos para la formación de dos fases y determinar la aplicación de los SAB en este tipo de muestras reales.

**Palabras clave:** Sistemas acuosos bifásicos; Nd, Pd, Urea, Salmuera.

### Estudio de la extracción de la urea

La urea es el metabolito final de los compuestos nitrogenados en los mamíferos y representa del 80 al 90 % de la excreción de nitrógeno en los seres humanos. La urea es formada de manera exclusiva en el hígado para ser transportada principalmente por el torrente sanguíneo a los riñones donde se excreta en la orina [1]. Los intervalos normales para la urea plasmática varían mucho, entre ellos se tiene para varón: 4 - 8.5 mg/dl, mujer: 2.5 - 7.5 mg/dl, niños pequeños: 2.5 - 5 mg/dl. Sin embargo, en las muestras de orina puede estar hasta 50 veces más concentrada [2]. Como indicador de la función hepática y renal, la determinación de urea en estas matrices es una tarea esencial y frecuentemente solicitada en los laboratorios clínicos. Los orígenes metabólicos relacionados de las toxinas urémicas no identificadas en pacientes con función renal deficiente permiten que la urea se utilice como marcador para la cuantificación y el seguimiento de los tratamientos de hemodiálisis [3]. La urea es un compuesto orgánico nitrogenado soluble en agua y alcohol debido a su capacidad para formar múltiples enlaces de hidrógeno, presenta una coloración incolora o blanca pálida, es inodoro en estado puro, también es un sólido a temperatura ambiente con punto de fusión a 135°C. Se cristaliza a través del sistema de prisma y se clasifica químicamente como amida, también es considerada un compuesto nitrogenado no proteico. Es una de las fuentes de nitrógeno más utilizadas para cubrir parcialmente las carencias proteicas de las gramíneas de pasto, cubriendo una función como fertilizante [4]. Las técnicas para la determinación de urea, como ya se mencionó, tienen principalmente como objetivo el diagnóstico clínico de alguna enfermedad, aunque también es utilizada para análisis de extractos de suelo, muestras de fertilizantes y residuos de pesticidas [4].

En este trabajo, se estudió la capacidad de 2 SAB de conformación polietilenglicol (PEG)/sal (PEG-400 g·mol<sup>-1</sup>/Citrato de sodio y PEG-1000 g·mol<sup>-1</sup>/Citrato de sodio), para realizar un proceso de extracción de urea. Para evaluar la eficiencia de extracción en esta primera fase experimental, se determinó de manera cualitativa la presencia de la urea en la fase polimérica de cada sistema, una vez llevado a cabo el proceso de extracción.

Previo al proceso de extracción de la urea, se desarrolló la metodología para su determinación por espectroscopía de UV-VIS. Esta determinación se realizó utilizando el reactivo de Kovac el cual contiene en su formulación al reactivo de Ehrlich, éste último reactivo ha sido anteriormente utilizado para la cuantificación de urea en distintos medios [5]. Al mezclarse este reactivo con urea presenta una coloración amarilla verdosa. Se llevó a cabo el análisis a distintas concentraciones (de 100 a 1000 ppm) de urea disuelta en agua desionizada, a cada muestra se le adicionó 100  $\mu\text{L}$  del reactivo de Kovac. La reacción se agitó vigorosamente para homogenizar la muestra. Posteriormente se dejó reposar cada muestra durante 24 horas para reducir turbidez en la muestra generada y asegurar la reacción completa. Transcurrido el tiempo, se determinó el espectro de absorción de cada muestra en un espectrofotómetro UV-Visible (Marca: Varían; Modelo: Cary 5 probe), en un intervalo de longitudes de onda de 200 -800 nm, utilizando una celda de cuarzo de 10 mm (Marca: Perkin-Elmer). A partir de lo anterior se determinó la longitud de onda característica de la reacción de urea y reactivo de Kovac.

Para la extracción de la urea se prepararon las fases de la siguiente manera: se mezclaron los reactivos: PEG-400  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  o PEG-1000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , citrato de sodio y agua desionizada, agregando los porcentajes en peso (% (p·p<sup>-1</sup>)) correspondientes según el sistema deseado. La mezcla se sometió a agitación hasta la completa disolución de los reactivos, posteriormente se dejó en reposo durante 24 horas para asegurar el equilibrio completo en la separación de las fases. Para la extracción, la urea se solubilizó en el agua desionizada y se llevó a cabo la mezcla correspondiente (en porcentajes en peso (% (p·p<sup>-1</sup>)) según el tipo de SAB. Las fases se agitaron hasta la completa disolución de los reactivos y, posteriormente, ambos sistemas se dejaron en un reposo durante 24 horas para asegurar el equilibrio de las fases. Se realizaron triplicados de cada extracción. Pasado el tiempo de reposo, se separaron las fases, y cada una se adicionó 100  $\mu\text{L}$  del reactivo de Kovac, se agitaron las muestras y se dejaron reposar por 24 horas para que la turbidez se redujera y asegurar la reacción completa.

Los resultados en la construcción de la curva de calibración se muestran en la la Figura 2 y B. En la Figura 2A se presentan los espectros UV obtenidos de acuerdo con las reacciones de urea a distintas concentraciones en un rango de 100 a 1000 ppm con el reactivo de Kovac, utilizando como blanco agua desionizada. Cada espectro obtenido presentó un pico de absorbancia en una longitud de onda aproximada en 431 nm. Este pico no se observa al sólo tener en presente agua con reactivo Kovac, por lo tanto, se pudo descartar que el pico observado fuera perteneciente a dicho reactivo. Es importante mencionar que la reacción que se da solamente entre el reactivo de Ehrlich y la urea genera una longitud de onda característica en 420 nm [8]. Por lo tanto, el comportamiento de los espectros UV que se observa con la reacción de urea y reactivo Kovac puede atribuirse a que la urea reacciona con el reactivo de Ehrlich que se encuentra en la composición del reactivo de Kovac, pero el desplazamiento de la longitud de onda puede atribuirse a la influencia del resto de los componentes que contiene dicho reactivo como el ácido clorhídrico concentrado y el alcohol isoamílico. Obtenido lo anterior, se construyó la curva de calibración para observar si el método anteriormente aplicado cumplía con la linealidad al elegir esa longitud de onda. En la Figura 2B, se presenta la curva de calibración obtenida con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0.9959. Esta información revela que al trabajar una disolución de urea en agua desionizada es posible obtener valores cuantitativos para la determinación de urea a partir de 100 ppm.

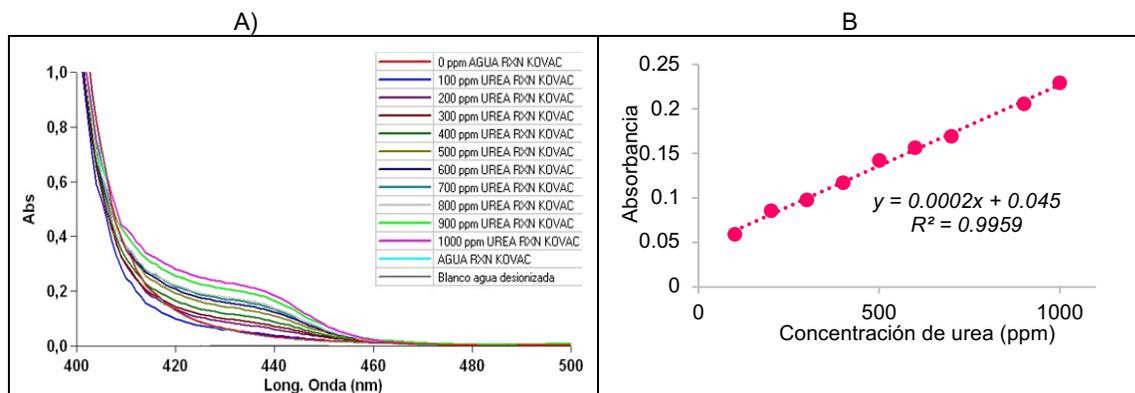


Figura 2. A) Espectros UV de la reacción de urea con reactivo Kovac en función de su concentración en un rango de 100 a 1000 ppm. B) Curva de extracción de urea a distintas concentraciones en un rango de 100 a 1000 ppm.

En las Figuras 3A y 3B se muestra el comportamiento de la reacción de urea con reactivo de Kovac una vez llevado a cabo el proceso de extracción. Se pudo observar en ambos SAB que se genera una coloración

intensa y amarillenta en la fase polimérica, la cual es la fase en donde se espera tener a la urea extraída gran proporción. El color que puede observarse se debe a la reacción que existe entre la urea con el reactivo de Ehrlich (*p*-dimetilaminobenzaldehído) presente en el reactivo. Es importante señalar que al momento de realizar la medida en UV-VIS, el pico de máxima absorción no fue detectable. Sin embargo, se puede decir, de manera cualitativa, que existe un porcentaje de extracción de urea no despreciable, sobre todo si se observa que no hubo desarrollo de la coloración en las fases salinas después de la extracción (Figuras 4A y 4B), ya que, ninguno de los experimentos presentó la tonalidad amarilla que anteriormente se observó en la fase polimérica. De hecho, puede observarse un aro de reactivo de Kovac que no reacciona con la muestra, este aro no se observa en muestras que si contienen urea. Por lo tanto, de manera cualitativa puede inferirse que no existe suficiente cantidad de urea en la fase salina como para que exista la reacción con el *p*-dimetilaminobenzaldehído.

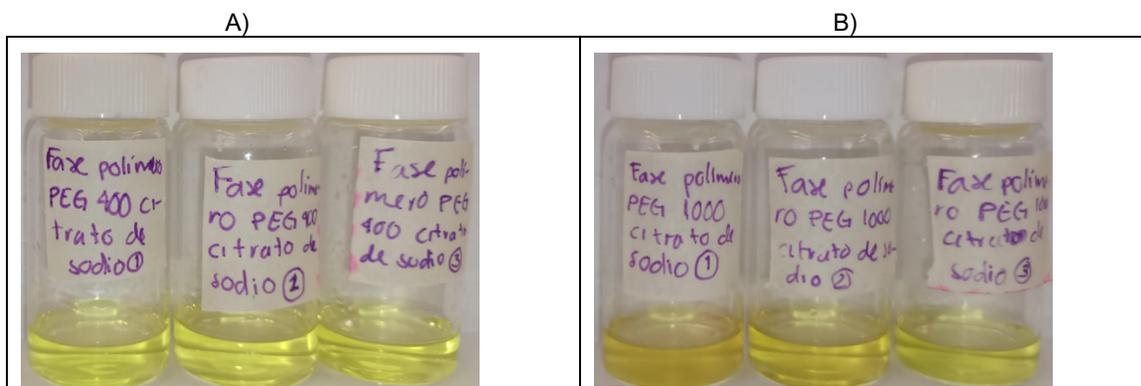


Figura 3. A) Fase polímero del sistema con PEG-400 g·mol<sup>-1</sup>/citratato de sodio. B) Fase polímero del sistema con PEG-1000 g·mol<sup>-1</sup>/citratato de sodio.

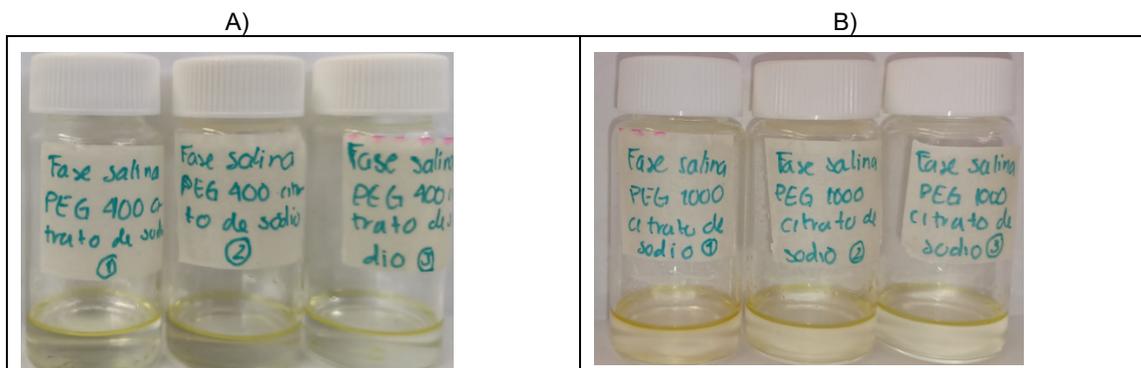


Figura 4. A) Fase salina del sistema con PEG-400 g·mol<sup>-1</sup>/citratato de sodio. B) Fase salina del sistema con PEG-1000 g·mol<sup>-1</sup>/citratato de sodio.

Adicionalmente, para descartar posibles falsos positivos a la prueba del reactivo de Kovac, se realizaron muestras de blancos, es decir PEG-1000 g·mol<sup>-1</sup>, PEG-400 g·mol<sup>-1</sup> y citratato de sodio, todos ellos en solución acuosa (sin presencia de urea), cada muestra se hizo reaccionar con el reactivo de Kovac, esto con la finalidad de comprobar que la coloración amarilla obtenida anteriormente se debe exclusivamente a la reacción de *p*-dimetilaminobenzaldehído con la urea. Los resultados obtenidos muestran que en ausencia de urea, tanto la fase salina como fase polímero, no existe el desarrollo del color al agregar el reactivo de Novac.

### Estudio de la extracción de neodimio (III)

La demanda de neodimio (junto con otras tierras raras) ha tenido un gran aumento en los últimos 20 años.<sup>13</sup> Es un recurso invaluable en los motores eléctricos y en “generadores magnéticos permanentes”.<sup>1, 13</sup> Su uso no solo se limita a estas dos industrias, ya que es un recurso altamente usado en teléfonos celulares, cámaras fotográficas y de video, computadoras y prácticamente en casi cualquier aparato electrónico actual.<sup>13</sup>

El principal uso que tiene el neodimio es ser manufacturado como imán permanente de neodimio-hierro-boro (NdFeB). Este se le podía y puede encontrar en los discos duros (HDD, por sus siglas en inglés), pero con la llegada de los discos de estado sólido (Solid State Disc o SSD), los HDD se han estado dejando de lado y migrando hacia el uso de SSD ya que tienen mejores características que los HDD [6-8].

Debido a sus varias aplicaciones, los residuos de este aumentan, siendo una materia de interés, por ejemplo, en la unión europea se investiga la recuperación de este metal y otras tierras raras para poder generar una economía circular alrededor de estos materiales [6].

Hay diversos métodos estudiados para poder extraer Nd (III), un método empleado es la extracción por solventes utilizando tenoitrifluoroacetona o compuestos organofosforados [9, 10]. Los compuestos organofosforados son altamente dañinos para el ser humano [11]. Por esto se buscan alternativas de extracción liquido-liquido de bajo impacto a la salud y al medioambiente. Así en esta parte del trabajo se presentan los resultados obtenidos de la extracción de Nd(III) por SAB conformado por PEG1000 (35% p/p)/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20% p/p), tanto de medio de HCl como de medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Es importante señalar que la determinación de Nd(III) se realiza por medio de espectroscopía de UV-VIS al formar un complejo del Nd(III) con el 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR).

Para la formación de las dos fases del sistema se empleó una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20% (p/p) y una solución de PEG-1000 al 35% (p/p). La relación de volumen v<sub>org</sub>/v<sub>vac</sub> fue de 1:1. La concentración inicial de Nd (III) en fase salina fue de 25 ppm. Dicha fase se puso en contacto con la fase polímero y se dejó en agitación en el agitador tipo Ping-Pong durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se substrajo un 1 mL de la fase salina después de la extracción y se llevó hasta un volumen de 10 mL con una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20%, esto para disminuir la concentración de Nd (III) y caiga dentro de las concentraciones de la curva de calibración.

Estudios previos, realizados en este laboratorio, muestran que es posible realizar la determinación cuantitativa del Nd(III) en fase salina (compuesta por Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) cuando se tiene una relación Nd(III)/PAR 1:2.2 a un pH de 7.

Previo a la extracción del Nd(III), se realizó un estudio de la formación del complejo Nd(III):PAR en la fase del polímero, es decir el la disolución de PEG 1000 al 35% p/p. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5A y 5B. En la primera se muestra el resultado de los espectros de absorción obtenidos en la formación del complejo con una relación metal/ligando de 1:2.2, a diferentes concentraciones de Nd(III), en tanto que en la Figura 5B, se muestra la curva de calibración obtenida cuando se lee el pico a 510 nm.

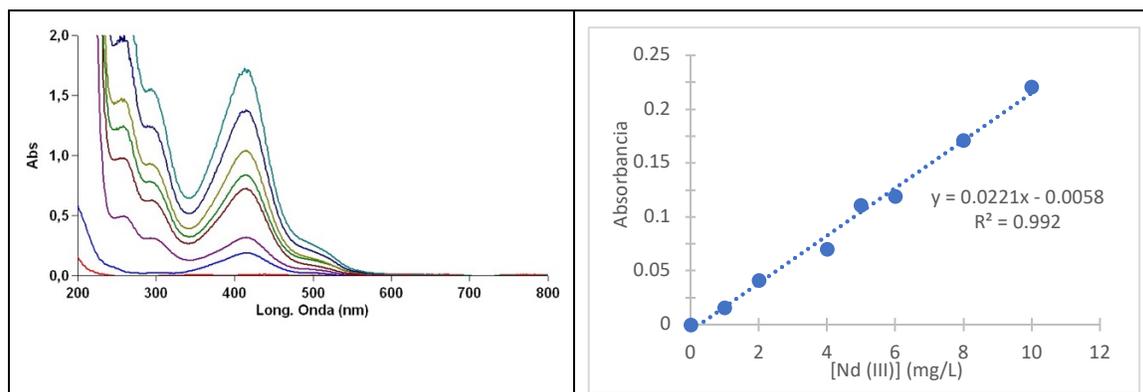


Figura 5. A) Espectros UV de la reacción del complejo Nd(III)/PAR. B) Curva de calibración de Nd(III). Relación metal:ligando; 1:2.2, pH 7.

Con respecto a la Figura 5A, se logran visualizar dos picos de absorción, el mas intenso corresponde al ligante que es el 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR), mostrando una absorción en el rango de 415 nm, ya que esta sal tiende a tener un color naranja. Por otro lado, el segundo pico de absorción corresponde al complejo Nd(III):PAR, que muestra una máxima absorción a 510 nm, con relación metal:ligando 1:2.2. Observando las absorbancias obtenidas del espectro de UV-Vis del complejo Nd:PAR, es posible decir que las absorbancias van en aumento en proporción directa a las concentraciones del metal que se van modificando de 1 mg/L a 10 mg/L. La curva de calibración obtenida muestra una coeficiente de correlación  $R^2$  de 0.992.

Con respecto a la extracción de Nd(III) de una fase salina por el PEG 1000 (fase polímero), los resultados obtenidos se muestran el las Figuras 6A y 6B, para el caso de la extracción en presencia de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente.

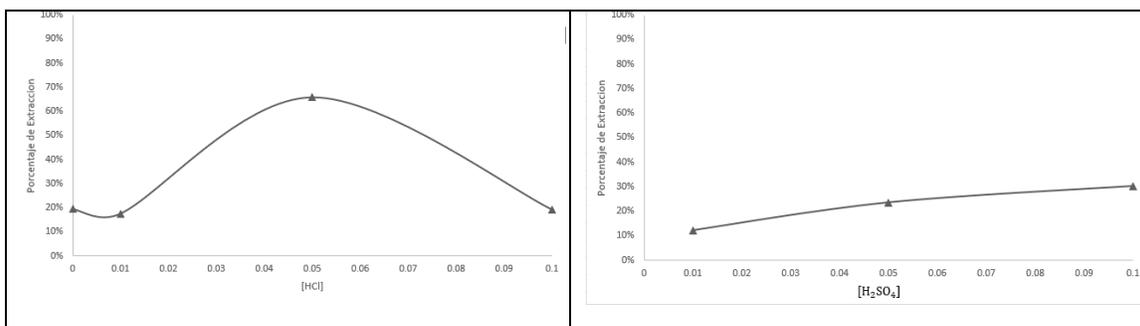


Figura 5. A) Espectros UV de la reacción del complejo Nd(III)/PAR. B) Curva de calibración de Nd(III). Relación metal:ligando; 1:2.2, pH 7.

En el caso de la extracción del Nd(III) en presencia de HCl (Figura 6A), se puede observar que existe una influencia importante de la concentración del HCl en la eficiencia de extracción del Nd(III) por el PEG 1000, alcanzando un rendimiento de extracción cercano al 70% para una concentración inicial de HCl de 0.05 mol/L.

En el caso de la extracción del Nd(III) en medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la eficiencia de extracción es baja ya que el máximo rendimiento de extracción es del orden del 30% para una concentración inicial de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0.1 mol/L.

## Estudio de la extracción reductiva de Pd(II)

El paladio (Pd) es un metal que pertenece al grupo del platino (Pt), teniendo el punto de fusión y la densidad más bajos de entre estos elementos. El Pd es un metal ampliamente utilizado por su uso en los catalizadores de los automóviles para la oxidación del monóxido de carbono, un gas tóxico producto de la combustión incompleta de la gasolina [12, 13]. Otra propiedad importante del Pd es su capacidad para adsorber, de manera reversible, grandes cantidades de hidrógeno, lo que lo hace altamente útil para el almacenamiento de este, como una superficie de reacción para reacciones de hidrogenación catalítica de compuestos orgánicos o como un electrodo en la semicelda de reducción del hidrógeno [14-16]. El Pd es un elemento cada vez más escaso, por lo que recientemente se han buscado maneras de recuperarlo de desechos, como disoluciones [15, 17, 18]. Para lograr esto, frecuentemente se recurren a técnicas de extracción líquido-líquido. Los disolventes utilizados en la fase orgánica frecuentemente son dañinos para el medio ambiente o la salud humana [17]. En este trabajo, se aborda una alternativa amigable con el medio ambiente, como son los sistemas aciosos bifásicos. Se muestran los resultados de la extracción reductiva de Pd(II), lo que implica primeramente un proceso de extracción ya la subsecuente reducción en fase de polímero, en un sistema de extracción en un SAB conformado por PEG-1000 al 35% p/p y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20% p/p. Se ha evaluado el efecto de factores como la temperatura, pH, concentración de Pd, y presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la reducción del Pd(II).

Se realizaron extracciones utilizando una solución salina de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20% p/p y una solución de polímero de PEG-1000 al 35% p/p. A la solución salina se le añadió Pd a 1000 ppm en HCl al 10% (estándar 1) o bien a partir de una disolución de 1057.5 ppm en HCl 4.56% (estándar 2) hasta obtener una concentración de Pd de 25 ppm. Se llevaron a cabo extracciones en estas condiciones a 25, 30, 40 y 60°C con agitación de tipo oscilante en una incubadora orbital SEV-PRENDINO INO 650V-7, a 60°C con calentamiento directo en una parrilla y agitación con agitador magnético, extracciones a 60°C en baño maría con un agitador magnético. En todas se mezclaron volúmenes de 5 mL de cada fase y se dejaron en contacto por aproximadamente media hora.

Para todas las extracciones realizadas con una solución salina de Pd(II) de 25 ppm, sin importar la temperatura a la que se hayan llevado a cabo, se observó la formación de unas finas partículas negras que se encuentran suspendidas en la fase polímero y causan que esta tenga un color amarillo ligeramente oscuro. Al cabo de unos días, la fase polímero recupera su color amarillo claro y partículas negras se depositan en la interfase y se adhieren débilmente al vidrio de las paredes de los viales en los que se llevaron a cabo las extracciones, formando un delgado anillo negro. La producción de partículas para las extracciones que se llevan a cabo con [Pd] = 100 ppm es significativamente menor que para los sistemas con [Pd(II)] = 25 ppm, sin importar el estándar que se haya utilizado para preparar la fase salina. Debido a los resultados obtenidos para las extracciones realizadas a diversas temperaturas, esta no parece ser un factor importante en la formación de las partículas, o por lo menos, no a temperaturas de apenas 60°, por lo que esta mayor reducción de Pd puede atribuirse al mayor tiempo de contacto entre fases. La formación de partículas parece no depender en gran medida de la concentración de Pd en el sistema, pero sí de la concentración de protones.

En las extracciones llevadas a cabo a 25 ppm a partir del estándar de Pd disuelto en HCl al 10%, se observa una formación significativa de partículas a todas las temperaturas y un pH final de 3 para ambas fases. En las extracciones llevadas a cabo a 100 ppm a partir del segundo estándar, la formación de partículas parece ser mucho menor y el pH final de ambas fases es de 2. Los tamaños de partícula fueron medidos, después de la dispersión de las partículas con sonicación con un equipo de luz dispersiva (z-sizer de Malvern). La Figura 6 muestra la distribución de los diferentes tamaños de partícula y sus respectivas intensidades. El tamaño de las partículas generadas en las extracciones a 60°C fue de 112, 152.5 y 259.1 nm. En la muestra con partículas de mayor tamaño también se observaron tamaños de partícula de 5459 nm, lo cual puede deberse a la agregación de las partículas con el tiempo. Cabe recalcar que se midió el tamaño de las partículas producidas en las tres extracciones antes mencionadas poco después de que se llevaran a cabo, mientras que se midió el tamaño de las partículas producidas.

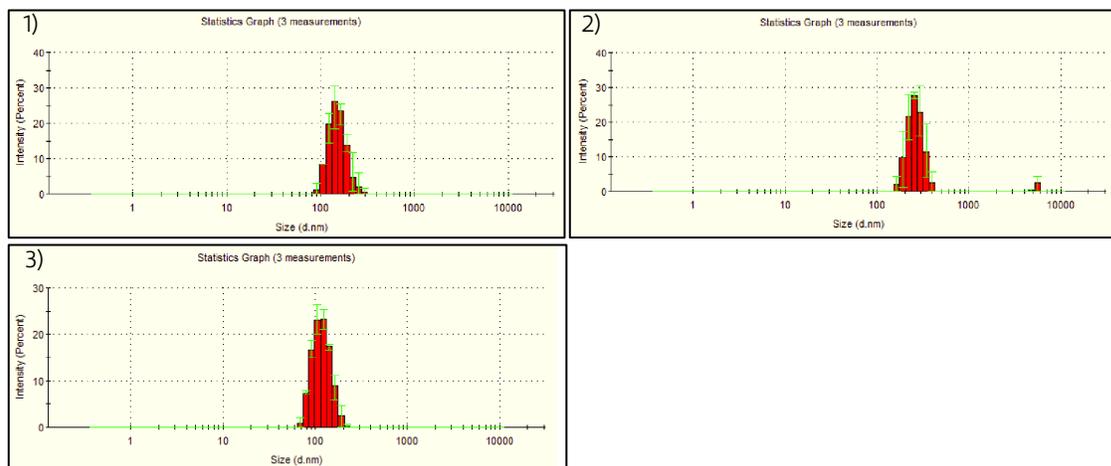
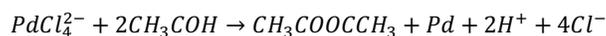
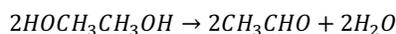


Figura 6. Intensidad de la señal de los diferentes tamaños de partículas de Pd en fase polímero

De acuerdo con la reacción de reducción planteada por Xia et al. [19] la reacción de reducción entre el etilenglicol y el tetracloruro de paladio involucra la ruptura inicial del etilenglicol para obtener dos moléculas de acetaldehído, las cuales reaccionan en una segunda etapa con el tetracloruro de paladio para producir Pd metálico, protones e iones cloruro. También se puede reducir al  $\text{PdCl}_4^{2-}$  con dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol, y ocurre por medio de un mecanismo análogo al que ocurre con el EG.



Ya que la reacción de reducción del EG libera protones al medio de reacción, el pH influye de manera importante en el equilibrio de la reacción. La adición de HCl al medio reduce la velocidad de formación de las partículas, mientras que la adición de NaOH o KOH tiene el efecto contrario. También se encontró que la adición de iones sulfato aumenta el poder reductor del DEG debido a la formación de enlaces de hidrógeno con los grupos -OH del DEG. En general, la velocidad de reducción de metales con polioles disminuye conforme aumenta el número de unidades en los polímeros de EG. La poca formación de partículas en las extracciones se debe al débil poder reductor PEG-1000 así como la moderada acidez de los sistemas. La menor velocidad para la reducción del Pd(II) con polímeros de PEG debería permitir que las partículas formadas tengan un tamaño y geometría similar entre sí, sin embargo, estas se aglomeran, haciendo evidente la necesidad de un agente estabilizador. Por otro lado, una mayor velocidad de reducción del Pd permite que se formen partículas con grandes diferencias entre sus geometrías y tamaños [19].

Es necesario señalar, que la proporción de partículas formadas no parece depender de la temperatura a la que se llevan a cabo las extracciones, pero sí de condiciones como el pH y la presencia del  $\text{SO}_4^{2-}$ . Igual que en el método de reducción de metales por polioles convencional, un medio alcalino favorece la reacción de reducción del Pd(II) debido al desplazamiento del equilibrio de la reacción. De manera opuesta, una alta concentración de protones en el medio de reacción parece disminuir la velocidad de formación de las partículas de Pd. Los iones sulfato aumentan el poder reductor del PEG al formar puentes de hidrógeno entre sus átomos de oxígeno y los átomos de hidrógeno del grupo -OH en el PEG.

## Formación de Sistemas Acuoso Bifásicos a partir de una Salmuera

En este estudio se investigaron diferentes alternativas para lograr la formación de dos fases acuosas, basándose en la fundamentación de los ATPS, el reto de este proyecto consistía en lograr la formación bifásica a partir de una salmuera sintética. Para lograr este objetivo se utilizó una salmuera sintética de la misma composición que la salmuera proveniente del Salar del Hombre Muerto, así como distintos compuestos por separado (polietilenglicol (PEG) de diferentes pesos moleculares, etanol y acetona) para encontrar las mejores condiciones para la formación de dos fases en el equilibrio. La perspectiva de esta investigación es tener una alternativa para separar el ácido bórico presente en la salmuera, ya que su concentración excesiva puede tener efectos negativos en la producción de litio, así como en la salud humana y el medio ambiente. El Salar del Hombre Muerto se encuentra ubicado en la Provincia de Catamarca a 4000 metros sobre el nivel del mar, cerca del límite con la Provincia de Salta, en la República Argentina. Es considerada una de las reservas de litio y otros minerales más importantes de la región [20]. Actualmente se explotan yacimientos de tinal (borato de sodio), ulexita (borato de calcio y sodio), colemanita (borato de calcio) e hidroboracita (borato de calcio y magnesio). La industrialización de estos minerales transformó a Argentina en un importante centro de exportación de boratos concentrados (colemanita, hidroboracita y ulexita), calcinados y fritas (de ulexita y tinal) y de refinados (ácido bórico y bórax) [21]. Dada su alta demanda industrial, ríos adyacentes al salar se han analizado proporcionando los siguientes valores de concentración máximos de boro cerca del salar y mínimos alejados del salar de entre  $3.02 - 15.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [22]. Aunque el boro es considerado un micronutriente esencial para la formación y funcionamiento de las paredes celulares de las plantas, las concentraciones mayores a  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (ppm) son consideradas dañinas para las plantas. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda que el agua potable contenga la presencia de boro en un máximo de  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (ppm) [23].

Este parte del proyecto, tiene como objetivo general el aplicar la fundamentación de los SAB, como una alternativa respetuosa con el medio ambiente, para extraer el ácido bórico de muestras de salmuera del Salar del Hombre Muerto. Para esta primer etapa del trabajo se tiene el objetivo específico de obtener la formación de dos fases en un medio que contiene una salmuera sintética. Esto con la finalidad de poder utilizar estos sistemas para la futura aplicación en la extracción de ácido bórico.

La reproducción de la salmuera "Hombre Muerto" se realizó mezclando las siguientes sales a diferentes concentraciones: ácido bórico, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de sodio, cloruro de potasio y sulfato de litio, disueltas en agua desionizada. La mezcla se sometió a agitación hasta la completa disolución de los reactivos.

Proceso de formación de ATPS con Salmuera y diferentes compuestos orgánicos.

Una vez realizadas las mezclas y pasando el tiempo de espera para observar si se formaban dos fases en cada sistema, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Resultados formación de ATPS con Salmuera y distintas fases orgánicas.

Solución de salmuera mezclada con:	Formación de fases:
PEG-1000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	No
PEG-4000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	No
Etanol	No
Acetona	Si

Proceso de formación de ATPS de conformación PEG/Salmuera, adicionando sulfato de sodio al medio.

Tras haber intentado pruebas con mezclas en distintas concentraciones se lograron formar dos fases y de la misma forma que se solubilizaron completamente los reactivos. Sin embargo, la relación de volumen entre

las dos fases no era la esperada (de  $R=1$  o  $R=2$ ), debido a esto no es posible utilizarlas efectivamente para las pruebas de extracción de ácido bórico.

Proceso de formación de ATPS a partir de Fase polimérica preequilibrada/Salmuera, adicionando cloruro de sodio al medio.

Después de realizar las mezclas se pudo observar que algunas de estas se observaba la formación de fases, pero los reactivos no solubilizaban completamente debido a la saturación del sistema por la alta concentración de iones presentes en la salmuera y el cloruro de sodio añadido en exceso. Aquellas muestras en donde si se solubilizaban por completo los reactivos, se lograron formar las dos fases, sin embargo, el volumen de las fases no resulta adecuado para realizar extracción de ácido bórico.

Proceso de formación de ATPS a partir de  $\text{PEG-4000 g}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ .

Para este proceso las mezclas se realizaron adecuadamente y se logró observar que, a pesar de realizar pruebas con distintas concentraciones de sales, estas no solubilizaban adecuadamente debido a la gran cantidad de iones presentes. Para lograr su solubilidad sometió a agitación cada sistema y se llevaron calentamiento hasta una temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , en este punto se pudo observar la solubilidad completa de los compuestos y la formación de fases luego de detener la agitación, pero manteniendo la misma temperatura. Este método de formación de fases no es idóneo, debido a la cantidad de energía necesaria para llevar a cabo el calentamiento y su poca practicidad al realizar la extracción de ácido bórico.

Proceso de formación de ATPS a partir de PEG/Salmuera diluida, adicionando sulfato de sodio al medio.

Tras la realización de las diferentes mezclas, se analizaron y se observaron bajo dos criterios: la solubilidad completa de las sales y la formación de fases, los resultados de las 30 mezclas realizadas se representan en la Figura 7. Dentro de aquellas mezclas que solubilizaron y formaron fases pocas tenían volúmenes adecuados o relación de fases  $R=1$  o cercana, por lo que no todas las mezclas realizadas resultan ser aptas para trabajar en la extracción.

Esta parte del proyecto se enfocó en investigar la formación de sistemas heterogéneos del tipo líquido-líquido con la fundamentación de los ATPS, utilizando una salmuera sintética de concentraciones similares a las del Salar del Hombre Muerto y adicionando diferentes compuestos orgánicos. A través de diversos experimentos, se logró observar la formación de fases en algunos casos, sin embargo, no todas las mezclas resultaron adecuadas para su futuro uso en la extracción de ácido bórico presente en la salmuera.

En particular, se encontró que la adición de ácido bórico y otras sales presentes en la salmuera afectó la solubilidad de los reactivos, lo que dificultó la formación de fases y la obtención de relaciones de volumen adecuadas. Además, en las muestras donde fue necesario el calentamiento de los sistemas para lograr mejorar la solubilidad de los compuestos, no resultó ser una solución práctica debido al alto consumo de energía. Aunque se obtuvieron resultados prometedores en algunos casos, es evidente que se requiere un mayor estudio y optimización de las condiciones experimentales para lograr la formación de ATPS con la salmuera del Salar del Hombre Muerto. Estos sistemas podrían ser de gran interés para la industria, ya que ofrecen ventajas significativas en términos de separación y purificación de compuestos, además de ser considerados más amigables con el medio ambiente.

En resumen, esta investigación representa un paso inicial para la aplicación de los ATPS en el procesamiento de la salmuera del Salar del Hombre Muerto para la futura extracción del ácido bórico presente en este medio, sin embargo, se requiere de un trabajo más exhaustivo para lograr sistemas eficientes y prácticos que puedan contribuir a una mejor gestión de los recursos y minimizar los impactos negativos en el medio ambiente y la salud humana.

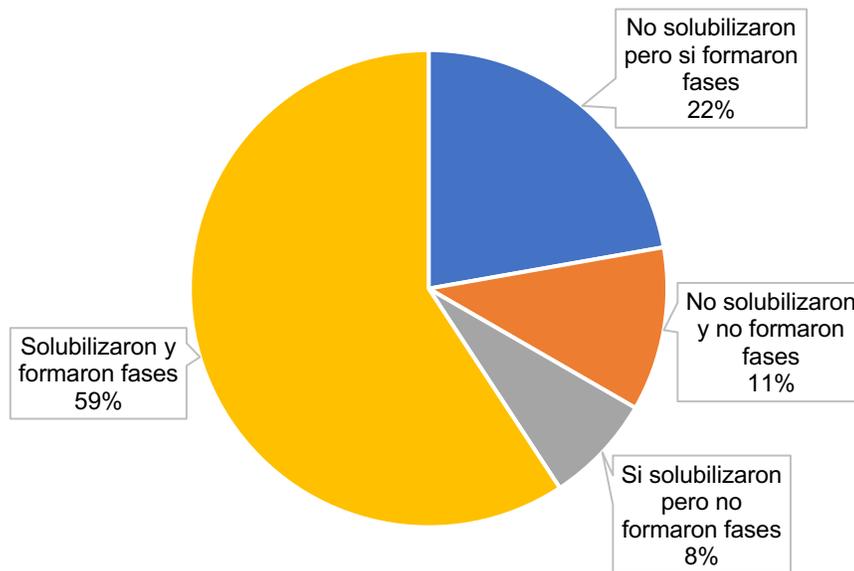


Figura 7. Diagrama de distribución de los resultados de las 30 mezclas para formar ATPS a partir de PEG/Salmuera diluida, adicionando sulfato de sodio al medio.

## Conclusiones

En este trabajo se han mostrado algunas aplicaciones de los sistemas acuosos de dos fases (SAB). El potencial de esta es muy grande, ya que presenta las ventajas de la extracción líquido-líquido pero son tener la desventaja del uso de disolventes orgánicos de alta presión de vapor. Es necesario hacer notar que la formación de las fases es debido a la separación de componentes mediante una combinación de interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas. El funcionamiento de los sistemas de dos fases acuosas se basa en las diferencias de afinidad y solubilidad de los componentes en las dos fases líquidas presentes. Los polímeros en la fase rica en polímeros interactúan con moléculas hidrofóbicas, mientras que las sales en la fase rica en sales interactúan con moléculas hidrofílicas. Se puede decir que esta técnica de separación es amigable con el medio ambiente y cuenta un potencial de aplicación muy grande.

## Referencias

- [1] Tortora, G. J., Derrickson, B., Tzal, K., de los Ángeles Gutiérrez, M., & Klajn, D. (2013). Principios de anatomía y fisiología (Vol. 7). OXFORD University press.
- [2] Baynes, J. W., & Dominiczak, M. H. (2019). Bioquímica médica. Elsevier.
- [3] Marín, R., Goicoechea, M. A., Gorostidi, M., Cases, A., Díez, J., Escolar, G., ... & Segura, J. (2006). Guía de la Sociedad Española de Nefrología sobre riñón y enfermedad cardiovascular. Versión abreviad. Nefrología, 26(1), 31-44.
- [4] Nolllet, L. M., & De Gelder, L. S. (Eds.). (2000). Handbook of water analysis. CRC press.
- [5] Martini, Pedro Domingo Hugo. (1956). Valoración colorimétrica de urea en líquidos biológicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0903\\_Martini.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0903_Martini.pdf)
- [6] Van Nielen, S. S., Sprecher, B., Verhagen, T. J., & Kleijn, R. (2023). Towards neodymium recycling: Analysis of the availability and recyclability of European waste flows. Journal of Cleaner Production, 394, 136252. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136252>
- [7] München, D. D., & Veit, H. M. (2017). Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs). Waste Management, 61, 372–376. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.032>

- [8] Alves Dias, P., Bobba, S., Carrara, S. and Plazzotta, B., The role of rare earth elements in wind energy and electric mobility, EUR 30488 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2020, ISBN 978-92-76-27016-4, doi:10.2760/303258, JRC122671.
- [9] Manchanda, V. K., & Chang, C. A. (1986). Solvent extraction studies of lanthanum (III) and neodymium (III) with ionizable macrocyclic ligands and thenoyltrifluoroacetone. *Analytical Chemistry*, 58(11), 2269–2275. doi:10.1021/ac00124a033
- [10] Park, H. J., & Tavlarides, L. L. (2010). Adsorption of Neodymium (III) from Aqueous Solutions Using a Phosphorus Functionalized Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(24), 12567–12575. <https://doi.org/10.1021/ie100403b>
- [11] Asociación Española de Pediatría, Pino, A., & Brezmes, M. (2021). Intoxicación por organofosforados. In *Protocolos de la Sociedad de Cuidados Intensivos Pediátricos (2021st ed.)*.
- [12] OH, S. & HOF LUND, G. (2007). Low-temperature catalytic carbon monoxide oxidation over hydrous and anhydrous palladium oxide powders. *J Catal* 245, 35–44.
- [13] Postole, G. et al. Characterisation of BN-supported palladium oxide catalyst used for hydrocarbon oxidation. *Appl Catal A Gen* 316, 250–258 (2007).
- [14] Adams, B. D. & Chen, A. (2011). The role of palladium in a hydrogen economy. *Materials Today* 14, 282–289.
- [15] De Marchi, S., Núñez-Sánchez, S., Bodelón, G., Pérez-Juste, J. & Pastoriza-Santos, I. Pd nanoparticles as a plasmonic material: Synthesis, optical properties and applications. *Nanoscale* vol. 12 23424–23443 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d0nr06270g> (2020).
- [16] Antolini, E. (2009). Palladium in fuel cell catalysis. *Energy and Environmental Science* vol. 2 915–931 Preprint at <https://doi.org/10.1039/b820837a>.
- [17] Milevskiy, N. A., Boryagina, I. V., Karpukhina, E. A., Kuznetsov, V. N. & Kabanova, E. G. Effect of Sodium Chloride and pH on the Composition of the Equilibrium Phases and the Partition of Palladium(II) in the Aqueous Two-Phase System PEG1500-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Water. *J Chem Eng Data* 66, 1021–1031 (2021).
- [18] Shahbazinasab, M. K. & Rahimpour, F. Liquid-liquid equilibrium data for aqueous two-phase systems containing PPG725 and salts at various pH values. *J Chem Eng Data* 57, 1867–1874 (2012).
- [19] Xiong, Y. et al. (2005). Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties. *J Am Chem Soc* 127, 17118–17127.
- [20] Salar del Hombre Muerto - Catamarca, Argentina - Landsat 8 OLI - 15. (2020, June 30). Argentina.gob.ar. <https://www.argentina.gob.ar/ciencia/conae/educacion-y-formacion-masiva/materiales-educativos/salar-del-hombre-muerto-catamarca-argentina-landsat-8-oli-15-de-septiembre-de-2014>
- [21] Montalbetti, M. T., Valdez, S., & Flores, H. (2011). Industria argentina de los boratos: situación actual y perspectivas. *Ingeniería Química*, 49(1), 56–63. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3440115>
- [22] Vinante, D., & Alonso, R. N. (2006). EVAPOFACIES DEL SALAR HOMBRE MUERTO, PUNA ARGENTINA: DISTRIBUCION y GENESIS. *Revista De La Asociación Geológica Argentina*, 61(2), 286–297. [https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/11336/80039/2/CONICET\\_Digital\\_Nro.b2cd2d14-e974-46c6-a3c3-aa865b61367d\\_A.pdf](https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/11336/80039/2/CONICET_Digital_Nro.b2cd2d14-e974-46c6-a3c3-aa865b61367d_A.pdf)
- [23] Orce Schwarz, A. M., Valdez, S. K., & Flores, H. R. (2019). Eliminación de boro de soluciones salinas por extracción líquido-líquido. *Revista Argentina de Ingeniería*. 13(5); 94-100