

Recuperación de especies de alto valor agregado y contaminantes emergentes utilizando sistemas de extracción sustentables

Recovery of high value-added species and emerging pollutants using sustainable extraction systems

Isabel Guadalupe Mendoza Reyes¹, María Fernanda Ramírez Macías¹, Cynthia Jannet Killian Gallardo¹, Kenia Manriquez Mendoza¹, Yuritzi Dariana Guedea Olmos¹, Diana Esmeralda Martínez Rodríguez¹, Mario Avila Rodríguez².

¹División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

²Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.
avilam@ugto.mx¹

• Resumen

En este trabajo de investigación se muestran los resultados obtenidos en diversas aplicaciones de procesos de extracción líquido-líquido sustentables utilizando sistemas acuosos bifásicos (ATPS, por sus siglas en inglés), complementado por un estudio sobre las propiedades fisicoquímicas de tensoactivos biodegradables, los cuales pueden utilizarse como componentes de sistemas de extracción sustentables. Los ATPS permiten llevar a cabo procesos de recuperación, purificación y/o concentración de distintos tipos de moléculas utilizando componentes de baja toxicidad. En la primera parte del proyecto, se estudiaron diversos ATPS de conformación polietilenglicol (PEG)/sal (sulfato de sodio o citrato de sodio)/agua, para evaluar la eficiencia de extracción de diclofenaco, ibuprofeno y Rh(III). Dentro de este mismo contexto, se ha aplicado el uso de ATPS en la recuperación de fármacos (diclofenaco e ibuprofeno) contenidos en muestras reales complejas como lo son los medicamentos. En la segunda sección de este proyecto se ha realizado la determinación y el análisis de diversas propiedades fisicoquímicas de dos tensoactivos biodegradables. Los resultados obtenidos, en la primera parte del proyecto, muestran que es factible realizar la recuperación tanto de diclofenaco (con diferentes relaciones de volumen de fase de polímero/volumen de fase salina) como de ibuprofeno con elevados porcentajes de extracción a la fase de polímero (del orden del 99%). En el caso de la extracción de Rh(III) la eficiencia de extracción en el ATPS conformado por PEG/citrato de sodio/agua es menor que aquella obtenida en el caso de un ATPS conformado por PEG/sulfato de sodio/agua. Por último, en la segunda sección de este proyecto se ha realizado la determinación y el análisis de la viscosidad cinemática y dinámica, la tensión superficial e interfacial, así como la conductividad de polisorbatos que son utilizados como tensoactivos biodegradables.

Palabras clave: Sistemas acuosos bifásicos, Diclofenaco, Ibuprofeno, Rodio, Propiedades fisicoquímicas, Tensoactivos

• Extracción de diclofenaco modificando la relación de fases de cada sistema acuosos bifásico.

El diclofenaco es un medicamento utilizado como antiinflamatorio, este pertenece a los antiinflamatorios no esteroideos (AINE), los cuales según el Instituto Nacional del Cáncer (NIH) se les define como medicamentos que disminuyen malestares como dolor, enrojecimiento, hinchazón y fiebre ^[1]. En México el uso de este medicamento se encuentra menos controlada que en otros países. Este compuesto llega a las aguas superficiales donde posteriormente se hace el tratamiento de estas para su reintroducción a los cuerpos de agua ^[2]. La remoción, degradación o extracción de estos contaminantes emergentes ha sido muy importante porque es difícil realizarlo con los tratamientos tradicionales, como sedimentación, precipitación, adsorción, filtración, intercambio iónico, lodos activados, reactores biológicos, filtración, aireada, cloración, ozonización y radiación ultravioleta ^[2]. Una alternativa interesante para la recuperación de contaminantes emergentes son los sistemas acuosos bifásicos (ATPS), ya que es una técnica de separación que es amigable con el medio ambiente. Los ATPS se componen de dos solutos solubles en agua que al disolverse forman una disolución que llega a separarse en dos fases ricas en agua, debido a un efecto 'salting out'. Cada fase posee propiedades diferentes por lo que hace que estos sistemas sean muy utilizados para la extracción, separación y purificación de ciertos materiales, ya que permite que las moléculas de interés sean afines a cualquiera de las dos fases formadas. Algunas de las ventajas que presenta este tipo de sistemas en comparación con otros, es que la cinética de extracción es rápida y, en general, el costo es accesible. Otra ventaja que se observa en comparación con otros métodos de extracción es la fácil recuperación de los productos ^{[3][4]}.

Así, en esta parte del proyecto, se evaluó la eficiencia de extracción de sistemas acuosos bifásicos (ATPS) para la recuperación del diclofenaco, contaminante emergente que ha afectado a animales acuáticos y que presenta un problema en la salud humana. Los ATPS estudiados tienen la conformación Polímero/Sal, considerando diferentes relaciones de volumen de fase polímero/volumen de fase salina (V_{FP}/V_{FS}). Como polímero se utilizó Polietilenglicol (PEG) de pesos moleculares 1000 g/mol o 400 g/mol y como fase salina se utilizó sulfato de sodio o citrato de Sodio.

Preparación de cada ATPS.

Se eligieron dos relaciones de fases para cada ATPS, uno con mayor volumen de fase polimérica (V_{FP}) y uno con menor volumen de V_{FP} , con respecto al volumen de la fase salina (V_{FS}). Para formar las fases se adicionó a un vial una concentración con cierto porcentaje p/p de sal (citrato de sodio o de sulfato de sodio), otra porción de porcentaje p/p de polímero (polietilenglicol (PEG) PEG-1000 g/mol o PEG-400 g/mol) y por último se adicionó el porcentaje p/p de agua desionizada, todo esto dependiendo del ATPS elegido. Se mantuvo en agitación constante hasta su completa disolución. Posteriormente cada sistema se dejó en reposo hasta llegar a la completa separación de las fases. Una vez ocurrido esto, se procedió a medir los volúmenes de fases.

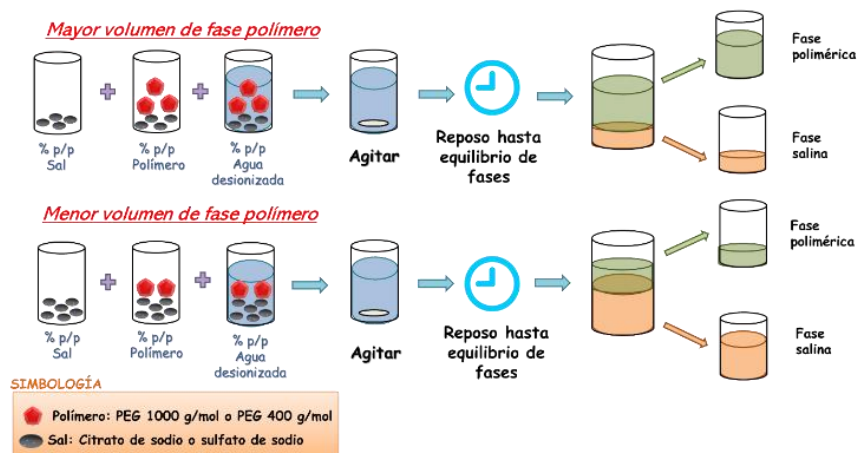


Figura 1. Proceso de formación de fases a diferente relación de volúmenes de fases.

Proceso de extracción del diclofenaco sódico.

Una vez determinadas las condiciones para tener las diferentes relaciones de volúmenes de fases, se llevó a cabo el proceso de extracción de diclofenaco (10 ppm) de un medio acuoso. En la Figura 2, se representa la metodología de extracción, la cual es un proceso similar la mostrada en la Figura 1, pero en presencia del fármaco de interés. Después de la separación de las fases, la fase polimérica y la fase salina se sometieron a análisis de caracterización y cuantificación del diclofenaco mediante espectroscopia UV/Vis en un equipo Varían, Cary 50 probe. Para la cuantificación del fármaco en medio acuoso, antes de la extracción (en medio acuoso), se realizó una curva de calibración de concentraciones de 2 a 10 ppm del fármaco. Después se analizaron las muestras eligiendo la longitud de onda característica del fármaco (276 nm), usando una celda de cuarzo. Después de la extracción, para cada sistema se realizó una curva de calibración diferente donde cada curva de calibración (de mismas concentraciones anteriores) fue realizada con fase polimérica como diluyente, posteriormente se procedió al análisis mediante espectroscopía UV/Vis.

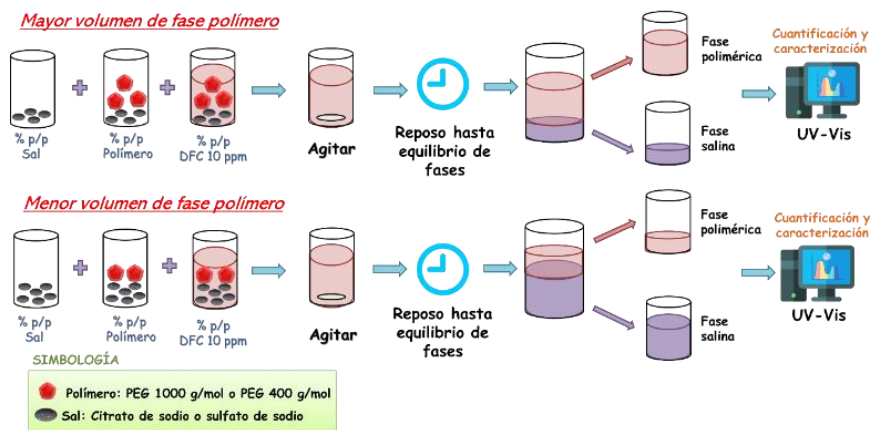


Figura 2. Proceso de extracción de diclofenaco modificando la relación de fases.

Resultados

Los volúmenes obtenidos de las dos fases formadas V_{FP} y V_{FS} después de alcanzar el equilibrio y separar las fases, se reportan en la Tabla 1, donde, de igual manera, se muestra la relación de volúmenes.

Tabla 1. Relación de fases elegidas para cada ATPS

ATPS	V_{FP} (mL)	V_{FS} (mL)	Relación de volúmenes
PEG-400/Citrato de sodio	5.7	3	1.9
	2.2	6	0.4
PEG-400/Sulfato de sodio	5.6	3.2	1.8
	3	5.5	0.5
PEG-1000/Citrato de sodio	6	2.7	2.2
	2.7	5.5	0.5
PEG-1000/Sulfato de sodio	6	3	2
	2.7	5.7	0.5

El porcentaje de extracción del diclofenaco en todos los sistemas estudiados se reporta en la Tabla 2, en la cual se ha incluido además el factor de concentración en la fase de polímero y la desviación estándar.

El análisis de la Tabla 2, permite constatar que la extracción de diclofenaco es mayor al 99.9 % en todos los casos. Esto indica que todos los ATPS estudiados bajo esas relaciones de volúmenes, son idóneos para llevar a cabo la recuperación del fármaco de un medio acuoso. Es interesante señalar que existe un efecto de concentración de diclofenaco de hasta 2.5 veces su concentración inicial en fase salina.

Tabla 2. Porcentaje de extracción de diclofenaco y desviación estándar de las relaciones de fase elegidas en cada ATPS.

ATPS	Factor de concentración en fase de polímero	% Extracción	Desviación Estándar
PEG-400/Citrato de sodio	0.52	> 99.9 %	1.03
	2.5	> 99.9 %	0.84
PEG-400/Sulfato de sodio	0.55	> 99.9 %	0.62
	2.0	> 99.9 %	2.94
PEG-1000/Citrato de sodio	0.45	> 99.9 %	7.56
	2.0	> 99.9 %	2.45
PEG-1000/Sulfato de sodio	0.5	> 99.9 %	6.30
	2.0	> 99.9 %	0.52

El estudio de la caracterización tanto de la fase polímero como de la fase salina, de cada sistema con espectroscopía UV-Vis entre un rango de longitud de onda de 200 a 400 nm se muestra en la Figura 3.

En el análisis de estos espectros se observa que el pico de diclofenaco se presenta en la fase de polímero y está ausente cuando se mide en la fase salina (espectros similares a los utilizados como blanco). Por lo que se confirma que el

diclofenaco se extrae a la fase de PEG con una alta eficiencia. Por otro lado, en la fase polimérica la absorbancia de la señal es mayor cuando el volumen de la fase polímero es menor, esto en comparación con la señal obtenida de la fase polímero con mayor volumen en donde la absorbancia es menor. lo que indica que se tiene un efecto de concentración

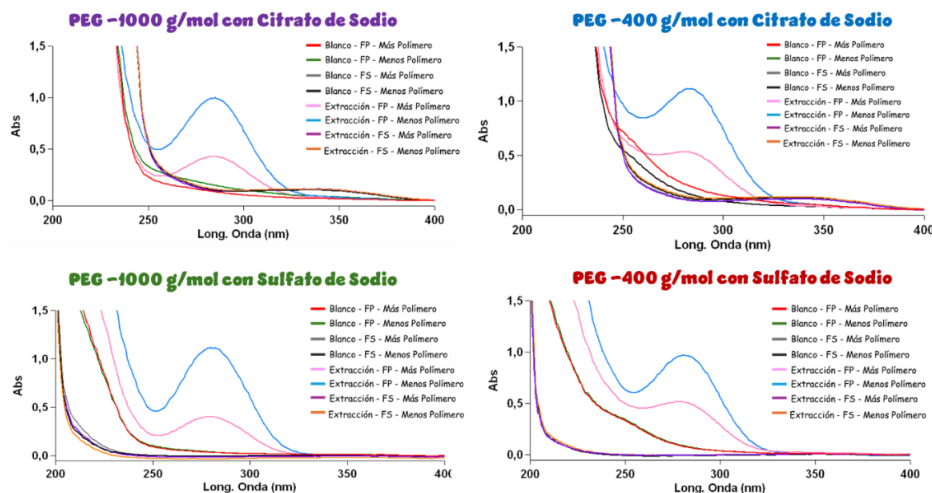


Figura 3. Espectros UV-Vis de fases poliméricas y fases salinas como blancos y después del proceso de extracción de diclofenaco para todos los ATPS estudiados.

• Recuperación de diclofenaco contenido en muestras farmacéuticas

Los fármacos son aliados indispensables para la salud, así mismo su cotidianidad nos ha permitido conocerlos e identificarlos fácilmente de muchas maneras y diferenciarlos en medicamentos de patente, (aquellos que han sido desarrollados por un laboratorio farmacéutico que ha invertido tiempo y recursos en la investigación y desarrollo del principio activo así como posesión del nombre comercial registrado y protegido por una patente otorgándole exclusividad en el mercado por tiempo limitado) y los medicamentos genéricos (aquellos que contienen el mismo principio activo, en la misma dosis y forma farmacéutica que el medicamento de patente pero no fueron elaborados por el laboratorio que desarrollo la investigación del principio activo). Así mismo también existen los medicamentos similares que contienen el mismo principio activo que el medicamento de referencia, pero pueden tener diferencias en la forma farmacéutica, excipientes o forma de fabricación [5].

En este trabajo se propone la extracción liquido-liquido utilizando un sistema bifásico acuoso (ATPS) (basado en PEG-1000 g/mol y citrato de sodio) como alternativa ecológica para la recuperación del diclofenaco contenido en medicamentos.

Evaluación de la concentración de diclofenaco reportada en las distintas formas farmacéuticas.

Se seleccionaron distintas formas farmacéuticas de diferentes marcas (patente y genéricos), que contuvieran el principio activo de interés (diclofenaco), las cuales se muestran en la Tabla 3. A cada una de ellas se le realizó un tratamiento específico, el cual se representa en la Figura 4, para evaluar el contenido de fármaco reportado en el empaque. Posteriormente, las muestras se disolvieron en agua desionizada, y se cuantificó el analito mediante espectroscopía UV/Visible (Marca: Varían, Modelo: Cary 50 probe). Para la cuantificación fue necesario construir una curva de calibración de diclofenaco en medio acuoso de concentraciones ascendentes desde 0 a 10 ppm, utilizando como blanco el agua desionizada. Se eligió la longitud de onda de 276 nm característica del fármaco en este medio y se utilizó una celda de cuarzo de 1 mm de espesor.

Tabla 3. Formas farmacéuticas evaluadas y su contenido de diclofenaco reportado.

Forma farmacéutica	Marca	Contenido de diclofenaco reportado	Equivalente del contenido en ppm
Gel	Voltaren (Patente)	2 gr/100 g	20 000
	Pharmalife (Genérico)	1 gr/100g	10 000
Cápsulas	Voltaren (Patente)	45 mg/400mg	625 000
Tabletas	Nediclon (Genérico)	200mg/400mg	489 169
Inyectable	PiSA (Genérico)	75 mg/3g	25 000

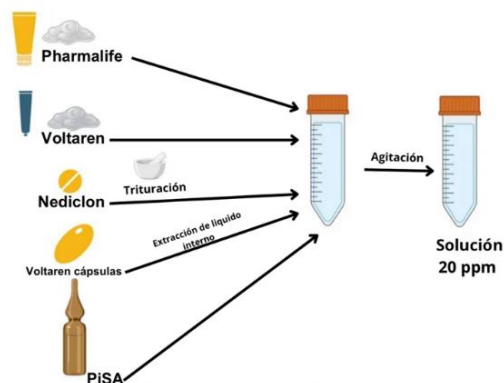


Figura 4. Tratamiento de los fármacos para generar una solución 20 ppm.

Proceso de recuperación de diclofenaco proveniente de las formas farmacéuticas elegidas.

Una vez cuantificado el contenido del fármaco en cada muestra, se llevó a cabo el proceso de extracción del fármaco, representado en la Figura 5, en donde se utilizó el sistema acuoso bifásico conformado por PEG-1000 g/mol, citrato de sodio y agua desionizada que contenía 20 ppm aproximadamente del diclofenaco, en cada tubo de centrifuga se adicionaron los porcentajes p/p correspondientes de cada compuesto para obtener en el equilibrio dos fases acuosas (una superior llamada fase polimérica y otra inferior llamada fase salina). Cada ATPS se mantuvo en agitación hasta la homogenización de los compuestos y posteriormente, se esperó el equilibrio de las fases para separarlas y realizar la caracterización y cuantificación mediante espectroscopia UV/Vis.

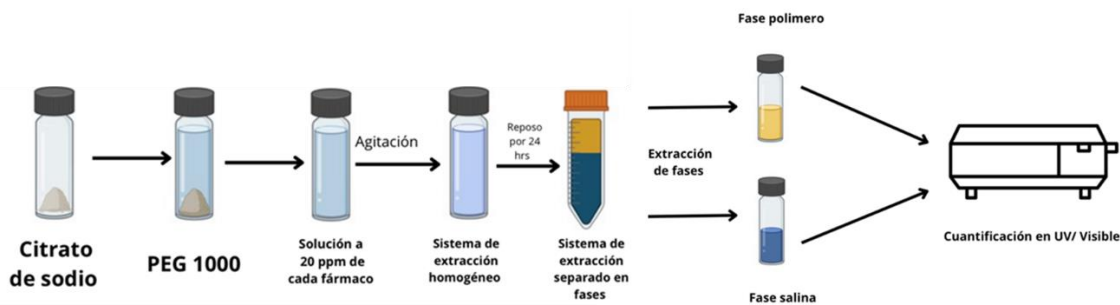


Figura 5. Proceso de separación de fases y cuantificación de la extracción por UV/Visible.

Resultados

Después de realizar el procedimiento de dilución de las formas farmacéuticas en medio acuoso, se utilizó una curva de calibración que fue elaborada de 0 a 10 ppm en agua desionizada para calcular la concentración del fármaco y realizar la comparación de la cantidad reportada con la concentración real obtenida experimentalmente, estos datos mostrados en la Tabla 4. Se puede observar que se obtuvieron valores muy aproximados al valor reportado por los laboratorios, esto nos asegura un correcto reporte de la cantidad de principio activo contenido con un porcentaje de error relativamente bajo para cada muestra analizada.

Tabla 4. Resultados de la comparación del contenido de diclofenaco reportado vs. el determinado experimentalmente.

Forma farmacéutica	Marca	Contenido de diclofenaco reportado (ppm)	Contenido de diclofenaco evaluado (ppm)	Porcentaje de error (%)
Gel	Voltaren	20 000	21 438.06	7.19
	Pharmalife	10 000	11 700.90	17.00
Cápsulas	Voltaren	625 000	688 267.87	10.12
Tabletas	Nediclon	489 169	454 331.95	7.12
Inyectable	PiSA	25 000	24 781.64	0.87

En el proceso de extracción del fármaco se obtuvieron porcentajes de recuperación eficientes mayores al 99.9 % de diclofenaco presente en la fase polimero, esto se representa en la Figura 3. Es importante mencionar que en el análisis cualitativo de los espectros obtenidos mediante espectroscopia UV/Vis se observa que la señal del diclofenaco sólo está

presente en la fase de polímero y está ausente en las fases salinas después del proceso de extracción, esto confirma que todo el fármaco se encuentra extraído en la fase polímero.

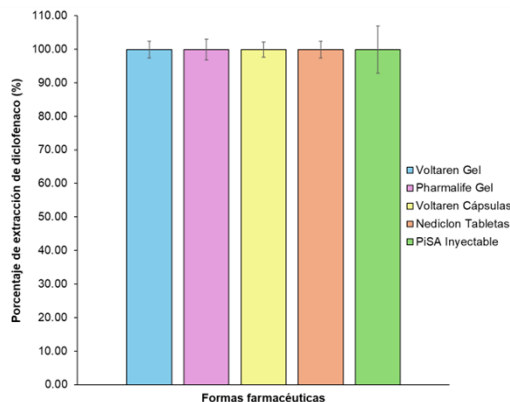


Figura 6. Porcentaje de extracción de diclofenaco obtenido.

Es importante señalar que, se logró evaluar y verificar la cantidad de principio activo reportado en el empaque con la cantidad real de fármaco presente teniendo un valor muy aproximado conforme a lo reportado por los laboratorios que elaboran estos medicamentos. La extracción de diclofenaco con el ATPS propuesto permitió evaluar la efectividad de este sistema para recuperar al fármaco de una muestra compleja (como lo son los medicamentos) con una alta eficiencia.

- **Recuperación de ibuprofeno aplicando los ATPS conformados por PEG-400 g/mol y citrato de sodio y PEG-1000 g/mol y citrato de sodio.**

El ibuprofeno fue uno de los primeros IPS (Inhibidores de la Prostaglandina Sintetasa) derivados del ácido propiónico que fueron introducidos en 1974; es un compuesto no esteroideo con propiedades antiinflamatorias, analgésicas y antipiréticas, se utiliza en el tratamiento de afecciones inflamatorias como artritis reumatoide, osteoartritis, dolor leve a moderado, dismenorrea, dolor de cabeza y fiebre [6]. Los residuos de ibuprofeno se consideran contaminantes emergentes y pueden ser descargados en los medios acuáticos a través de las aguas residuales domésticas e industriales. Su presencia en el medio ambiente, especialmente en aguas superficiales, suelos y aguas subterráneas, puede tener efectos sinérgicos en los organismos acuáticos [7] y en los seres humanos. La creciente presencia de contaminantes emergentes en los medios acuáticos ha generado preocupación y ha llevado a la búsqueda de soluciones efectivas para su eliminación. En este estudio se propone una alternativa para la recuperación del ibuprofeno, priorizando el uso de compuestos ambientalmente amigables para minimizar la toxicidad de los residuos generados en el proceso. Para ello se utilizó la técnica de sistemas acuosos de dos fases (ATPS) para estudiar el comportamiento de la extracción del fármaco de interés. Se evaluó la capacidad de sistemas de conformación polímero/sal, específicamente PEG-400 g·mol⁻¹/Citrato de sodio y PEG-1000 g·mol⁻¹/Citrato de sodio, para realizar la extracción de ibuprofeno como reactivo y proveniente de cápsulas.

Pruebas de solubilidad de ibuprofeno.

Se realizaron diversas pruebas de solubilidad del fármaco, las cuales se representan en la Figura 1. Para cada una de ellas se colocaron 10 mg del reactivo ibuprofeno y de adición 1 mL del disolvente indicado en la Figura 7.



Figura 7. Disoluciones utilizados para las pruebas de solubilidad del ibuprofeno.

Proceso de extracción de ibuprofeno (como reactivo y proveniente de cápsulas).

La extracción del ibuprofeno se realizó utilizando 2 metodologías diferentes. En la Figura 8A se muestra gráficamente que el ibuprofeno reactivo se adiciona de manera directa, al momento de preparar la ATPS. En un vial se coloca el porcentaje p/p de citrato de sodio, así como de PEG-1000 o PEG-400 (dependiendo del sistema que se esté utilizando), y el correspondiente porcentaje p/p de agua desionizada y 10 mg de reactivo de ibuprofeno. Se coloca en agitación hasta la homogenización del sistema, posteriormente, se deja en reposo para lograr el equilibrio de las fases y que estas se separen por completo. Una vez que se han separado, se separan cuidadosamente las fases y se llevan a análisis mediante espectroscopia UV-Vis para la caracterización de los sistemas y la cuantificación del ibuprofeno.

En la Figura 8B se muestra la metodología para la extracción de ibuprofeno proveniente de una muestra real (cápsulas). Para esto, se extrajo de una cápsula de ibuprofeno la porción líquida interna y se adicionaron 0.02 g de esta muestra a un vial, además se agregó el correspondiente porcentaje p/p citrato de sodio y de PEG-1000 o PEG-400 (dependiendo del sistema elegido) y de agua desionizada. Se coloca en agitación, se deja en reposo, se separan cuidadosamente las fases y se llevan a análisis mediante espectroscopia UV-Vis.

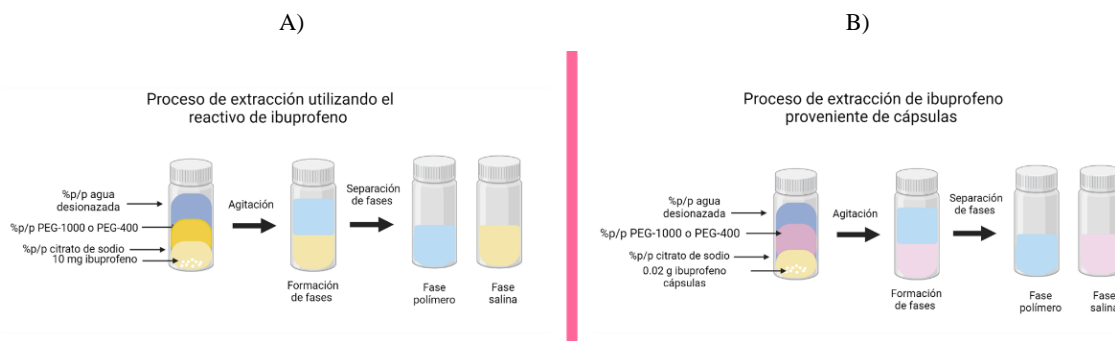


Figura 8. Metodologías para la extracción de ibuprofeno utilizando ATPS.

Resultados

Los resultados de las pruebas de solubilidad del ibuprofeno se muestran en la Tabla 5, los cuales permitieron tener una idea de cómo llevar a cabo el proceso de extracción y qué camino seguir para llevar a cabo la caracterización y cuantificación del analito mediante espectroscopia UV/Vis.

Del análisis de la Tabla 5 se determinó que el ibuprofeno es soluble en NaOH 0.1 M y en buffer de boratos a pH 10. Sin embargo, se descartó el uso del buffer boratos debido a su alta toxicidad. Por lo tanto, se utilizó NaOH 0.1 M para construir la curva de calibración del ibuprofeno y así cuantificarlo en medio acuoso.

Tabla 5. Resultados de las pruebas de solubilidad del ibuprofeno en distintos solventes.

Disolvente	Resultado
Agua desionizada	No soluble
NaOH 0.01 M	No soluble
NaOH 0.1 M	Soluble
Buffer amonio amoniaco pH 9	No soluble
Buffer de boratos pH 10	Soluble

Fase polímero (PEG-1000/Citrato de sodio/H ₂ O)	No soluble
Fase salina (PEG-1000/Citrato de sodio/H ₂ O)	No soluble
Fase polímero (PEG-1000/Citrato de sodio/NaOH 0.1 M)	No soluble
Fase salina (PEG-1000/Citrato de sodio/NaOH 0.1 M)	No soluble

Debido a que el fármaco resultó ser insoluble en las fases salinas de los ATPS propuestos (ver Tabla 5). Se decidió llevar a cabo el proceso de extracción añadiendo directamente el reactivo de ibuprofeno, tal y como se muestra en la Figura 8A. Al agregar el fármaco de esta manera, se logra solubilizar por completo en ambos ATPS estudiados.

La Tabla 6 contiene los porcentajes de extracción del ibuprofeno adicionado como reactivo y como muestra proveniente de cápsulas.

Tabla 6. Porcentajes de extracción de ibuprofeno como reactivo y proveniente de capsulas, utilizando los ATPS: PEG-1000/Citrato de sodio y PEG-400/Citrato de sodio.

Reactivo Ibuprofeno				Cápsulas Ibuprofeno			
PEG-1000/ Citrato de sodio		PEG-400/ Citrato de sodio		PEG-1000/ Citrato de sodio		PEG-400/ Citrato de sodio	
% Extracción	Desv. Est.	% Extracción	Desv. Est.	% Extracción	Desv. Est.	% Extracción	Desv. Est.
98.18	0.027	> 99.9	5.59	91.33	11.47	> 99.9	15.08

Ambos sistemas resultaron ser idóneos para realizar un proceso de extracción eficiente. Sin embargo, el de mayor porcentaje de extracción es el ATPS conformado por PEG-400/Citrato de sodio, esta mayor eficiencia puede deberse a que en este sistema hay una mayor cantidad de polímero y sal en el medio, lo cual puede coadyuvar a la transferencia de masa hacia la fase polímero.

Adicional a esto, se caracterizó cada sistema mediante espectroscopía UV/Vis, en donde se pudo observar cómo el fármaco es transferido a la fase polimérica debido a que aparecen sus señales características en este medio, esto se ilustra en la Figura 9.

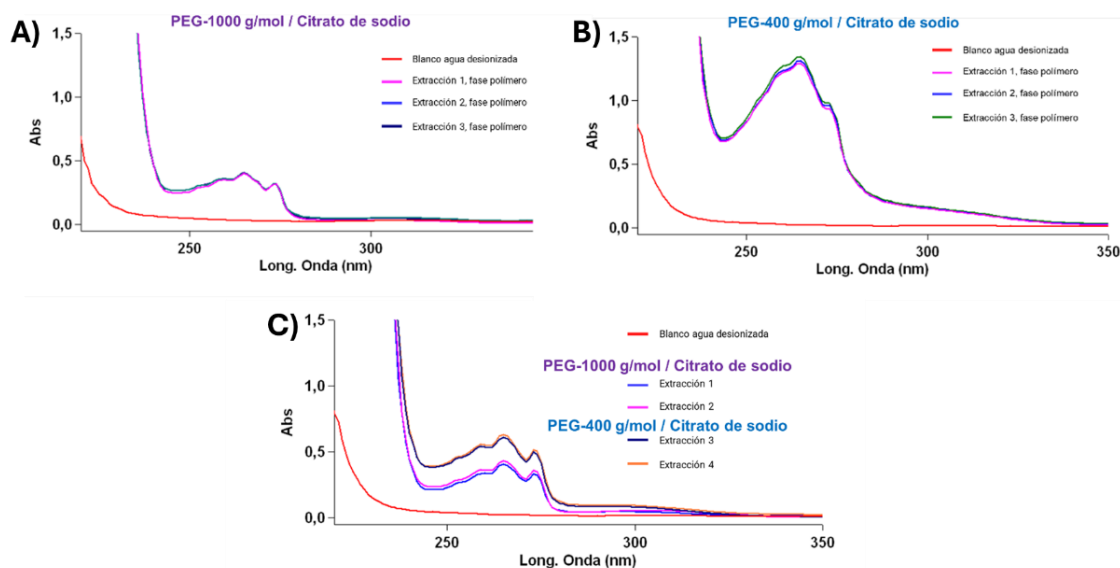


Figura 9. Espectros UV/Vis de las fases polímero de los sistemas PEG-400/Citrato de sodio y PEG-1000/Citrato de sodio para la extracción de A) y B) ibuprofeno adicionado como reactivo y C) ibuprofeno proveniente de cápsulas.

Al realizar la lectura en espectroscopia UV/Vis de las fases polímero diluidas en NaOH 0.1 M (para evitar la saturación en los espectros y la precipitación del fármaco), se observaron los dos picos característicos elegidos del ibuprofeno, lo que indica que el fármaco se transfirió a esta fase. En la lectura de la fase polímero del sistema PEG-1000/citrato de sodio, las señales se encontraron en 265.03 nm y 273.41 nm, mientras que en la fase polímero del sistema PEG-400/Citrato de sodio, se observaron en 264.96 nm y 273.12 nm. Esta ligera variabilidad en las longitudes de onda puede atribuirse a las interacciones que se llevan a cabo entre el fármaco y el polímero.

En cuanto a la lectura de las diluciones de la fase polímero de la muestra real proveniente de tabletas, las señales se observaron en 264.99 nm y 273.11 nm. Con ello confirmamos que la molécula de interés fue transferida a la fase polimérica.

• Extracción de Rodio (Rh^{3+}) modificando la metodología de formación de fases de sistemas acuosos bifásicos.

Los metales del grupo del platino ocupan un lugar destacado en el mundo contemporáneo debido a sus propiedades únicas y diversas aplicaciones en la industria moderna. Debido a esto, la demanda de metales como el platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh) es sumamente alta en industrias automotrices debido a su uso generalizado como catalizadores en el control de emisiones de escape de automóviles [8]. En este trabajo, nos enfocamos sólo en la extracción de Rh^{3+} . La obtención de este metal se logra gracias a la minería, el rodio tiende a aparecer junto con los depósitos de platino y se obtiene principalmente como subproducto de la minería y refinación del platino o níquel por lo que suelen ser metales que se encuentran contiguos. La abundancia estimada de la corteza de este metal es de 1 parte por 200 millones [9] en consecuencia, el alto valor de este metal ha creado un mercado para su recuperación incluso a partir del final de su vida útil, se estima que la tasa de reciclaje de este elemento y en general de los metales del grupo de platino (MPG) es mayor al 50% [10].

Los procesos de extracción de rodio conllevan distintas metodologías como la extracción de rodio con espuma de poliuretano. Baghai y Bowen [11] han informado de la separación de miligramos de rodio e iridio de soluciones de ácido clorhídrico mediante una espuma de caucho de silicona tratada con tri-n-octilamina. Otra técnica de recuperación es mediante la extracción líquido-líquido con cloruro de tricaprilo monometil amonio, como extractante [12].

En este artículo se explora un método de extracción líquido-líquido mediante sistemas acuosos de dos fases (ATPS). Se llevaron a cabo varias extracciones donde se recurrió al uso de las sales citrato de sodio y sulfato de sodio como fase salina, así como polietilenglicol 400 g/mol y 1000 g/mol como fase polímero.

Proceso de extracción de Rh^{3+}

La metodología llevada a cabo para la extracción de Rh(III) se muestra en la Figura 10. En un vial se adicionó el porcentaje p/p de sal (sulfato de sodio o citrato de sodio), de polímero y de una disolución de Rh^{3+} a 100 ppm, correspondientes a cada sistema para lograr la formación de dos fases. Todos los compuestos se sometieron a agitación hasta la completa disolución de estos. Las fases se dejaron en reposo hasta su completa separación. La determinación de Rh(III) se llevó a cabo por medio de espectroscopia de absorción atómica de flama con un equipo Perkin Elmer AAnalyst 200, a una longitud de onda de 343.49 nm. Aunado a este proceso de extracción, también se hizo el análisis de pH de las fases posterior al proceso de extracción, para ello se utilizó un potenciómetro con un electrodo de membrana de vidrio (Metrohm 913 pH meter).

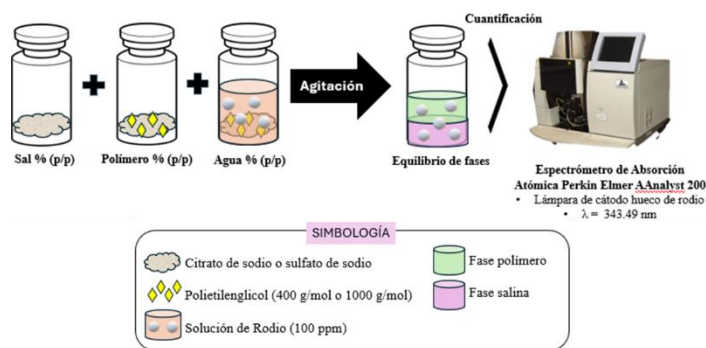


Figura 10. Proceso de extracción de Rh^{3+} a 100 ppm sin pre-equilibrio de fases.

Proceso de extracción de Rh^{3+} con fases pre-equilibradas.

Para el proceso de pre-equilibrio de fases se adicionó a un vial el porcentaje p/p de sal, de polímero y de agua desionizada, correspondientes a cada sistema para lograr la formación de dos fases, tal y como se representa en la Figura 11. Todos los compuestos se sometieron a agitación hasta la completa disolución de estos, los sistemas se dejaron en reposo hasta

la completa separación de las fases. Una vez ocurrido lo anterior, las fases se separaron y a la fase salina se le adicionaron 100 ppm de Rh^{3+} . Posteriormente, se pusieron en contacto 3 mL de fase salina con 100 ppm de Rh^{3+} y 3 mL de fase polímero, los sistemas se llevaron a agitación durante 1 hora a 100 rpm. Una vez separadas las fases se realizó la determinación de Rh(III) espectroscopia de absorción atómica. Aunado a este proceso de extracción, también se hizo el análisis de pH de las fases posterior al proceso de extracción.

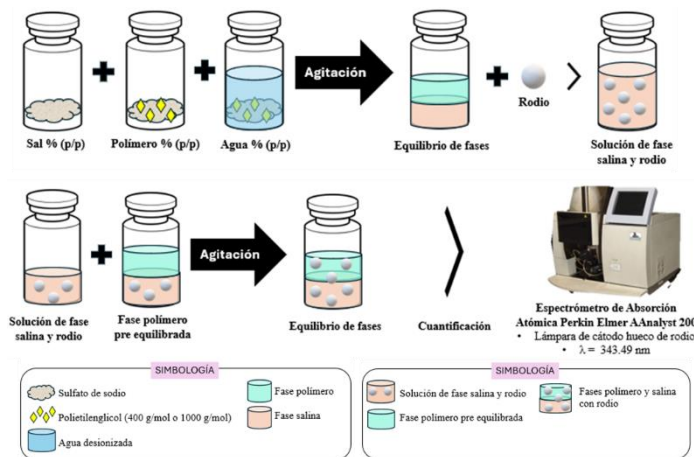


Figura 11. Proceso de extracción de Rh a 100 ppm utilizando fases pre-equilibradas.

Resultados

En la Tabla 7 se muestran los porcentajes de extracción de Rh^{3+} obtenidos al realizar el proceso de extracción sin pre-equilibrar las fases. Se puede observar que los sistemas más eficientes son aquellos que están conformados por sulfato de sodio, además, aquel sistema que contiene PEG-400 resultó tener la mayor eficiencia de extracción (> 99.9 %). Por otro lado, el hecho de que la extracción de Rh^{3+} decaiga para los sistemas que contienen citrato de sodio puede estar aunado al pH del entorno cuando se lleva a cabo el proceso de extracción ya que hay algunos estudios en la literatura donde se menciona que a medida que aumenta el pH puede precipitar la especie de hidróxido de rodio (dependiendo también de la concentración del metal) [13], es por tal razón que sólo observamos una parte del Rh^{3+} recuperado en la fase polímero para estos sistemas.

Tabla 7. Porcentajes de extracción de Rh y pH de la fase polímero y fase salina después de la extracción, para cada sistema sin pre-equilibrar.

Sistema Acuoso Bifásico	% de Extracción	Desviación Estándar	pH Fase polímero	pH Fase salina
PEG-400/Citrato de sodio	42.39	4.23	6.19	6.41
PEG-1000/Citrato de sodio	15.75	3.51	6.28	6.16
PEG-400/Sulfato de sodio	> 99.9	5.60	2.06	1.81
PEG-1000/Sulfato de sodio	88.70	17.61	2.15	2.14

Considerando que los sistemas más eficientes fueron aquellos que están confirmados por sulfato de sodio, se realizó el proceso con las fases pre-equilibradas para analizar el comportamiento de la extracción del Rh^{3+} si se adiciona directamente a la fase salina pre-equilibrada. En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos tanto del porcentaje de extracción como del pH de las fases después del proceso de recuperación del metal. En principio, se puede deducir que el método no es tan eficiente como el anterior, posiblemente porque la adición del metal a la fase salina hace que cambie la manera en cómo se equilibran las fases después de la agitación. Estos resultados también podemos confirmar que el sistema que contiene PEG-400 presenta el mayor porcentaje de recuperación debido a la mayor cantidad de sal que hay en ese sistema.

Tabla 8. Porcentajes de extracción de Rh y pH de la fase polímero y fase salina después de la extracción, para cada sistema pre-equilibrado.

Sistema Acuoso Bifásico	% de Extracción	Desviación Estándar	pH Fase polímero	pH Fase salina
PEG-400/Sulfato de sodio	54.97	3.26	2.45	2.1
PEG-1000/Sulfato de sodio	31.84	2.42	2.35	1.94

Los resultados obtenidos muestran que los sistemas con sulfato de sodio y PEG-400 presentan un mayor porcentaje de recuperación por lo que estos sistemas de extracción resultaron ser idóneos. Por otra parte, se debe resaltar que el pH también representa un factor significativo en el proceso de extracción. SEGUNDA SECCIÓN:

- **Análisis de las propiedades fisicoquímicas de polisorbatos en medio acuoso.**

Los tensoactivos, también conocidos como surfactantes, son compuestos químicos que tienen propiedades específicas que los hacen útiles en una variedad de aplicaciones industriales y domésticas ya que son moléculas que tienen una parte hidrófila (afinidad por el agua) y una parte lipófila (afinidad por los lípidos o grasas). Esta estructura dual les permite reducir la tensión superficial entre dos medios que normalmente no se mezclarían fácilmente, como el agua y aceite, son fundamentales en numerosas aplicaciones industriales y domésticas, incluyendo la industria alimentaria, la agricultura (como agentes dispersantes), la cosmética, la fabricación de papel, la industria textil y más. Las emulsiones requieren un agente estabilizador, como un tensoactivo o emulsionante, para prevenir la coalescencia de las gotas de la fase dispersa y evitar que se separen de la fase continua. Este agente se adsorbe en la interfase entre las fases, reduciendo la energía interfacial y permitiendo que las gotas permanezcan dispersas. En estas existe una fase dispersa la cual se encuentra en forma de pequeñas gotas dentro de la fase continua, por otro lado, la fase continua se encuentra generalmente en fase acuosa, como el agua la cual puede contener otras sustancias, dependiendo de su finalidad. Las encontradas en las muestras son emulsiones del tipo (O/W) aquí la fase dispersa es el aceite y la fase continua es el agua. Analizar las propiedades fisicoquímicas de compuestos químicos y sus mezclas es de suma importancia para obtener información sobre interacciones moleculares y aportar datos importantes cuando se requiere escalar algunos procesos a nivel industrial. Así, en este trabajo se han estudiado las propiedades de dos tensoactivos comerciales que son considerados biodegradables el Tensapol® 20T y el Tensapol® 80T.

El monolaurato de sorbitán etoxilado (Tensapol® 20T), cuya estructura se muestra en la Figura 12, se encuentra comúnmente en la formulación de cremas, lociones, maquillaje y productos para el cuidado del cabello, donde actúa como emulsionante y estabilizador de la textura. También se utiliza en productos alimenticios para estabilizar emulsiones en productos como aderezos para ensaladas, cremas, y productos lácteos. Por otra parte, el Monooleato de sorbitán etoxilado (Tensapol® 80T) cuya estructura se muestra en la Figura 12), tiene aplicaciones en la industria cosmética ya que es un emulsionante, solvente y dispersante.

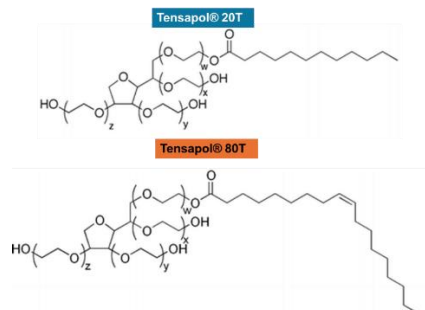


Figura 12. Estructura química del Tensapol® 20 T y Tensapol® 80 T.

Las propiedades que se han determinado son la viscosidad dinámica y cinemática, la tensión superficial e interfacial, así como la densidad y la conductividad.

Los compuestos de Tensapol® 20T y Tensapol® 80T fueron amablemente proporcionados por la empresa Polioles S.A. de C.V. Para preparar las disoluciones se utilizó agua desionizada (Karal).

En la Figura 13 se representa la metodología general para la determinación de las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones de los tensoactivos estudiados.

Determinación de la viscosidad dinámica y cinemática.

La viscosidad se determinó a 25 ° C utilizando viscosímetros Cannon-Fenske de tamaño 100 para las disoluciones 10⁻⁶ M, 10⁻⁴ M, 10⁻² M, 0.02 M y 0.05 M; de tamaño 200 para las muestras de concentraciones 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M; y el tamaño 300 para las concentraciones de 0.4 M y 0.5 M.

La viscosidad dinámica se determina con la Ecuación 1, y se utilizaron las constantes correspondientes a cada viscosímetro.

$$\text{Viscosidad cinemática (cSt)} = (\text{Tiempo de flujo (s)}) \times (\text{Constante del viscosímetro}) \quad (1)$$

La viscosidad cinemática se determinó con la Ecuación 2:

$$\text{Viscosidad dinámica (cP)} = (\text{Viscosidad cinemática (cSt)}) \times (\text{Densidad (g/mL)}) \quad (2)$$

Determinación de la densidad.

La densidad se analizó en un densímetro automático (DMA 4500 Anton Paar) a 25 °C. El equipo fue calibrado con agua desionizada.

Análisis de la tensión superficial e interfacial.

La tensión superficial e interfacial fue determinada con un equipo de Angulo de contacto (OCA 15 DataPhysics). Para calibrar el equipo se analizó una muestra de agua desionizada la cual dio un valor de tensión superficial de: 74 mN/m el cual es muy aproximado al valor teórico de 72.8 mN/m. Para la medición de la tensión interfacial se utilizó como ambiente keroseno.

Análisis de la conductividad.

Para este procedimiento se utilizó un conductímetro (Metrohm 712), el equipo fue calibrado con una solución estándar de conductividad de KCl (Hanna Instruments) de 1413 $\mu\text{S/cm}$ a 25 °C.

Pruebas de emulsificación.

Se llevaron a cabo pruebas de emulsificación (representadas en la Figura 3) colocando en contacto un compuesto orgánico con las disoluciones que contenían al tensoactivo de interés. En tubos de ensayo con tapa rosca se adicionaron 2 mL de keroseno y 2 mL de disolución con Tensapol® 20T o Tensapol® 80T. Todas las muestras se llevaron a agitación durante dos horas a 100 rpm a 25°C, posteriormente se dejaron 7 días en reposo a temperatura ambiente y se observó si hubo o no formación de emulsión en el medio.

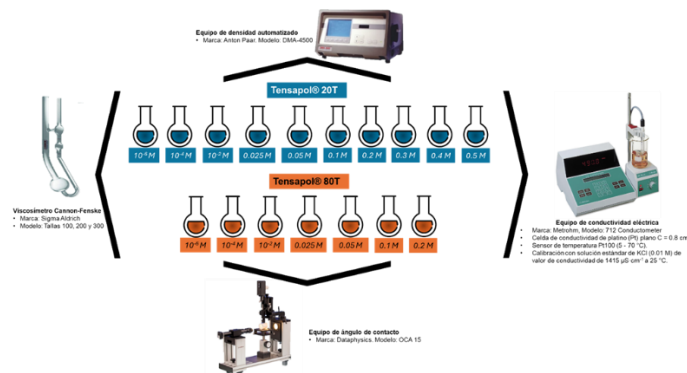


Figura 13. Representación de las propiedades fisicoquímicas determinadas con los equipos y material correspondiente para las disoluciones Tensapol® 20T y Tensapol® 80T, respectivamente.

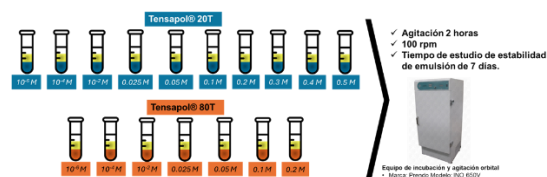


Figura 14. Representación de las pruebas de formación de emulsiones conformadas por keroseno y las disoluciones Tensapol® 20T y Tensapol® 80T, respectivamente.

Resultados

El comportamiento fisicoquímico de las disoluciones de los tensoactivos se presenta en la Figura 15. En el caso de la viscosidad cinemática (Figura 15 A), se puede observar que, al aumentar la concentración de los reactivos, la viscosidad aumenta, esto puede deberse a varias razones, como las interacciones moleculares, el compuesto puro es viscoso y puede interactuar con las moléculas del fluido base aumentando las fuerzas de cohesión entre ellas y, por lo tanto, aumentando la resistencia al flujo. La viscosidad dinámica de un fluido se refiere a su resistencia interna al flujo, es decir, la fuerza que se opone al movimiento relativo entre las capas de fluido cuando este se está deformando. En la Figura 15 B, se puede observar que esta propiedad aumenta por razones similares a las discutidas en la viscosidad cinemática, además de que en esta determinación también está en función de la densidad. Esta última (Figura 15 C) aumenta a medida que hay más concentración del soluto en el medio acuoso, especialmente si el soluto es más denso que el solvente. Esto ocurre porque el soluto incrementa la masa total de la solución sin aumentar en su volumen.

Para el caso de la tensión superficial, cuando se aumenta la concentración de un tensoactivo en una solución acuosa, tanto la tensión superficial como la tensión interfacial generalmente disminuyen. A medida que se añade más tensoactivo a una solución acuosa, las moléculas del tensoactivo se acumulan en la superficie del agua, las cabezas hidrófilas del tensoactivo se orientan hacia el agua, mientras que las colas hidrofóbicas se extienden hacia el aire. Esta disposición altera las fuerzas de atracción intermoleculares en la superficie del agua, reduciendo efectivamente la tensión superficial (este comportamiento se puede observar en la Figura 15 D). Menos energía es necesaria para romper la superficie del agua porque los tensoactivos facilitan la separación de las moléculas de agua en la interfaz con el aire.

En la tensión interfacial también se observa un decremento en el valor (Figura 15 E). Las moléculas del tensoactivo se adsorben en la interfaz entre los líquidos reduciendo las fuerzas de atracción entre las fases incompatibles, esto facilita la mezcla o la interacción entre fases que normalmente no se mezclarían bien, como en la formación de emulsiones estables o en la limpieza de superficies sólidas.

La conductividad eléctrica de las soluciones aumenta conforme aumenta la concentración de iones disueltos en ella (Figura 15 F), debido a que los iones son los portadores de carga que permiten el paso de la corriente eléctrica a través del medio, sin embargo, al sobrepasar el 0.2 M la conductividad baja esto puede deberse a tanto la saturación iónica como a las interacciones iónicas ya que los iones de la misma carga pueden repelerse a los iones de carga opuesta pueden formar pares iónicos. Estas interacciones pueden reducir la movilidad efectiva de los iones en la solución, disminuyendo así la conductividad.

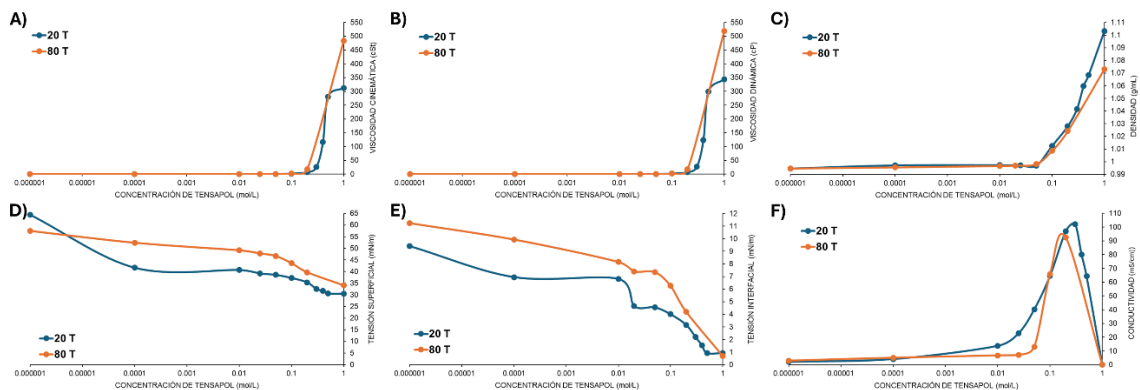


Figura 15. Propiedades fisicoquímicas A) Viscosidad cinemática, B) Viscosidad dinámica, C) Densidad, D) Tensión superficial, E) Tensión interfacial y F) Conductividad de las disoluciones de Tensapol® 20T (azul) y Tensapol® 80T (naranja)

En todas las pruebas se lograron observar emulsiones pero a diferentes proporciones ya que es una propiedad de los compuestos. En las muestras del Tensapol® 20T de concentraciones de 0.01 M, 0.025 M, 0.05 M y 0.1 M (las cuales se muestran en la Figura 15) se puede observar que las emulsiones se mantuvieron estables durante el tiempo de análisis. Para las diluciones del Tensapol® 80T las emulsiones fueron estables para las concentraciones 0.01 M, y 0.05 M. (Figura 16). Este comportamiento puede deberse a que a dichas concentraciones los compuestos llegan un equilibrio entre la fase dispersa y la fase continua, también existe una inestabilidad cinética, cambios como la temperatura o presión, las concentraciones son cruciales en este proceso de desestabilización de la emulsión.

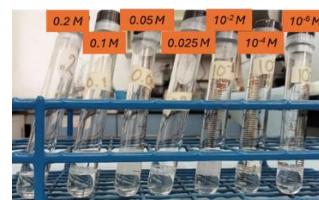


Figura 15. Presencia de emulsiones estables en las concentraciones 0.01 M, 0.025 M, 0.05 M y 0.1 M formadas por Tensapol® 20T/Agua/Keroseno.

Figura 16. Presencia de emulsiones estables en las concentraciones 0.01 M, y 0.05 M formadas por Tensapol® 80T/Agua/Keroseno.

El estudio de las propiedades fisicoquímicas de tensoactivos Tensapol® 20T y Tensapol® 80T aporta información de suma relevancia para el nivel laboratorio e industrial debido a que muchos procesos pueden mejorarse si se conoce el comportamiento fisicoquímico de los compuestos químicos en distintos medios. Los tensoactivos estudiados pueden utilizarse como componentes de sistemas de extracción sustentables por lo que este análisis puede coadyuvar a futuros proyectos de esta índole.

REFERENCIAS

- [1] Diccionario de cáncer del NCI. (s. f.-b). Cancer.gov. <https://www.cancer.gov/espanol/publicaciones/diccionarios/diccionario-cancer/def/medicamento-antiinflamatorio-no-esteroides>.
- [2] Ardila Arias AN, Balbin Olarte Y, Bedoya Urrego SA, Arriola-Villaseñor E, Reyes Calle J, Berrio Mesa E. Validación de un método por cromatografía líquida de alta resolución para la determinación simultánea de diclofenaco e ibuprofeno en aguas. *rev. ion.* 2022;35(2):111-125. doi:10.18273/revion.v35n2-2022009
- [3] Pedrosa Cano, C. (2018) Formación de sistemas bifásicos acuosos empleando polímeros y sales: aplicación a la extracción de biomoléculas. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. https://oa.upm.es/72488/1/TFG_CLARA_PEDROSA_CANO2.pdf
- [4] García Gómez, J. O. (2019) Análisis de sistemas bifásicos acuosos con sales inorgánicas para separar la mezcla bioproducto-agua. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. División de estudios de Posgrado Facultad de ingeniería Química http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/bitstream/handle/DGB_UMICH/4913/FIQ-M-2019-0186.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [5] Invención de fármacos y la industria farmacéutica. (s. f.). McGraw Hill Medical. <https://accessmedicina.mhmedical.com/content.aspx?bookid=1468&ionid=93489733#1119640938>
- [6] Heberer, T. (2002). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266 (3): 175-189.
- [7] Pérez-Alvarez, I., Islas-Flores, H., Gómez-Oliván, L.M., Barceló, D., López De Alda, M., Pérez Solsona, S., SánchezAceves, L., SanJuan-Reyes, N., Galar-Martínez, M. 2018. Determination of metals and pharmaceutical compounds released in hospital wastewater from Toluca, Mexico, and evaluation of their toxic impact. *Environmental Pollution*, 240, 330-341, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.116>.
- [8] Yu, P., Huang, K., Zhang, C., Xie, K., He, X., & Liu, H. (2011). One-Step Separation of Platinum, Palladium, and Rhodium: A Three-Liquid-Phase Extraction Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(15), 9368-9376. <https://doi.org/10.1021/ie200883u>
- [9] Helmenstine, A. (2024, 26 junio). Rhodium Facts - Rh or Atomic Number 45. *Science Notes And Projects*. <https://sciencenotes.org/rhodium-facts-rh-or-atomic-number-45/>
- [10] Narita, H., Nicolson, R. M., Motokawa, R., Ito, F., Morisaku, K., Goto, M., Tanaka, M., Heller, W. T., Shiwaku, H., Yaita, T., Gordon, R. J., Love, J. B., Tasker, P. A., Schofield, E. R., Antonio, M. R., & Morrison, C. A. (2019). Proton Chelating Ligands Drive Improved Chemical Separations for Rhodium. *Inorganic Chemistry*, 58(13), 8720-8734. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01136>
- [11] Al-Bazi, S. J., & Chow, A. (1981). Extraction of rhodium and iridium with polyurethane foam. *Analytical Chemistry*, 53(7), 1073-1076. <https://doi.org/10.1021/ac00230a034>
- [12] Campbell, M. H. (1968). Rapid determination of rhodium and palladium using liquid-liquid extraction with tricaprilmethylammonium chloride and flame photometry. *Analytical Chemistry*, 40(1), 6-9. <https://doi.org/10.1021/ac60257a047>
- [13] Güven, A., & Timur, S. (2003). Comparing the Precipitation Techniques on Rhodium Recovery from Waste Solutions. *ITU ARI Bulletin of Istanbul Technical University*, 53(01), 77-81. <https://ari.itu.edu.tr/index.php/ituari/article/view/24>