

Sistemas acuosos bifásicos para la extracción de HNO₃ Aqueous two-phase system for the HNO₃ extraction

Y. Quijas-Morales ^a, D. L. Navarro-Segura ^a, D. F. Cholico-González ^b, M. Ávila-Rodríguez ^{c,*}

^a División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, 36050, Guanajuato, México.

^b Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58030, Morelia, Michoacán, México.

^c Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, 36040, Guanajuato, México.

Resumen

La extracción de especies por sistemas acuosos bifásicos (ATPS) ha sido de gran relevancia en los últimos años debido a que son de fácil operación y que no provocan daños en el medio ambiente. No obstante, al formarse por dos fases ricas en agua representan una gran complejidad para comprender los mecanismos de extracción. Así, este trabajo se enfoca en la evaluación del comportamiento de extracción de HNO₃ en un sistema ATPS formado por 20% p/p Na₂SO₄ y 35% p/p PEG-1000. Se evaluó la estabilidad de las ATPS a diferentes concentraciones de HNO₃ y se determinó el porcentaje de extracción y el coeficiente de distribución de H⁺ y NO₃⁻ de la fase acuosa a la fase polímero a partir de los cuales se propuso un esquema de extracción.

Palabras Clave: ácido nítrico, extracción, sistemas acuosos bifásicos, polietilenglicol.

Abstract

In the last years, the extraction of species by the aqueous two-phase system (ATPS) has been relevant because they are easy to operate and do not cause damage to the environment. However, these systems are complex to understand the extraction mechanisms due to are formed by two water-rich phases. Therefore, this work focuses on the evaluation of the HNO₃ extraction behavior in an ATPS prepared by 20 wt% Na₂SO₄ and 35 wt% PEG-1000. The stability of the ATPS at different HNO₃ concentrations was evaluated, and the extraction percentage and distribution coefficient of H⁺ and NO₃⁻ from the aqueous phase to the polymer phase was determined, and an extraction scheme was proposed.

Keywords: nitric acid, extraction, aqueous two-phase system, polyethylene glycol.

1. Introducción

La demanda actual de metales (ferrosos, base, preciosos y tierras raras) se ha incrementado exponencialmente debido a sus aplicaciones en diversas áreas. Es por ello que se han explorado diferentes metodologías para su extracción de fuentes primarias como minerales (Gunarathne et al., 2022) o bien para su recuperación a partir de desechos electrónicos (Ashiq, Kulkarni, & Vithanage, 2019; Debnath, Chowdhury, & Ghosh, 2018) como circuitos impresos (Hao, Wang, Wu, & Guo, 2020), baterías (Chagnes & Pospiech, 2013), escorias (Shen & Forssberg, 2003) y lodos industriales (Gunarathne et al., 2022). En todos los casos, se recurre principalmente a la vía hidrometalúrgica para su procesamiento y posterior separación de los diferentes metales de interés según el desecho que se trate (Ashiq et al., 2019). Esta vía incluye etapas de conminución, lixiviación o digestión en medios de

elevada acidez, separación a partir del licor y finalmente una precipitación u obtención de los elementos presentes en forma metálica (Debnath et al., 2018). La etapa crítica para lograr un proceso eficiente es la separación de los iones metálicos de valor además de la posibilidad de recuperar las elevadas cantidades de ácidos empleadas que puedan ser reutilizadas en el proceso. Así, se recurre a técnicas como la extracción líquido-líquido, adsorción, o intercambio iónico (Gunarathne et al., 2022). La extracción líquido-líquido es ampliamente utilizada para separar, concentrar y purificar iones metálicos (Chagnes & Pospiech, 2013) y ácidos H₂SO₄ (Agrawal, Kumari, & Sahu, 2008), HCl, HNO₃ y H₃PO₄ (Kesieme, Chrysanthou, Catulli, & Cheng, 2018). No obstante, tiene la desventaja de usar diluyentes con alta presión de vapor, que pueden generar un grado de contaminación en el medio ambiente. Para sobrellevar esta desventaja, se han evaluado nuevos esquemas de separación que sean amigables con el

*Autor para la correspondencia: avilam@ugto.mx

Correo electrónico: y.quijas.morales@ugto.mx (Ytzel Quijas-Morales), dianasnavarro2160@gmail.com (Diana Laura Navarro-Segura), dfcholico27@gmail.com (Diana Fabiola Cholico-González), avilam@ugto.mx (Mario Ávila-Rodríguez).

medio ambiente sin comprometer su efectividad. De aquí que los sistemas acuosos bifásicos o ATPS (por sus siglas en inglés *aqueous two-phase system*) han cobrado gran relevancia en los últimos años (Iqbal et al., 2016), implementándose especialmente para áreas biológicas y su aplicación se ha extendido para la extracción de iones metálicos (Hamta & Dehghani, 2017). Este tipo de sistemas pueden ser formados por las combinaciones de polímero-polímero o polímero-sal (Grilo, Raquel Aires-Barros, & Azevedo, 2016; Iqbal et al., 2016) y en algunos casos se ha incluido alcoholes o líquidos iónicos (Iqbal et al., 2016). Dentro de las ventajas que ha demostrado tener estos sistemas se encuentra que al estar basado en medios acuosos, implican un menor costo, no son tóxicos y en algunos casos las extracciones permiten la reutilización de los metales obtenidos (Bulgariu & Bulgariu, 2013; Hamta & Dehghani, 2017). Debido a que la recuperación de metales de valor se realiza en un medio ácido, es de gran interés evaluar el comportamiento de las ATPS para la extracción de ácidos como el HNO_3 ya que se tienen muy pocos reportes de la extracción de ácidos por ATPS (Falcon-Millan et al., 2017) y el mecanismo de partición es complejo (Hatti-Kaul, 2001). Por lo que, este trabajo se centró en evaluar el comportamiento de extracción de HNO_3 en un sistema de ATPS polímero-sal preparado a partir de polietilenglicol-1000 y Na_2SO_4 .

2. Metodología

2.1. Reactivos

Todos los reactivos fueron adquiridos de la marca Karal a menos que se indique lo contrario. Para la preparación de las ATPS se empleó como fase acuosa una disolución a concentración de 20% p/p Na_2SO_4 (pureza 99%), mientras que la fase orgánica estuvo constituida del polímero polietilenglicol de peso molecular 1000 g mol^{-1} (grado analítico) PEG-1000 en un 35% p/p. Se empleó HNO_3 concentrado (68-70% de pureza) que fue diluido a la concentración necesaria (0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 0.7 y 1.0 mol L^{-1}). Todas las fases fueron preparadas usando agua desionizada.

2.2. Extracción de HNO_3 por ATPS

Para llevar a cabo la extracción de HNO_3 por ATPS, la fase acuosa compuesta por 20% p/p Na_2SO_4 conteniendo una concentración de HNO_3 , y la fase orgánica de PEG-1000 al 35% p/p se pusieron en contacto en una relación de volúmenes (V_{ac}/V_{org}) de 1:1, en una incubadora orbital INO 650V-7 marca Prendo con agitación de 100 rpm, por 30 minutos a 25°C . Se dejó un tiempo de separación de las fases de 2 horas para asegurar la desaparición completa de la turbidez. Posteriormente, se midió el cambio de volumen y las fases fueron separadas con ayuda de un embudo. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado. El proceso se esquematiza en la Figura 1.

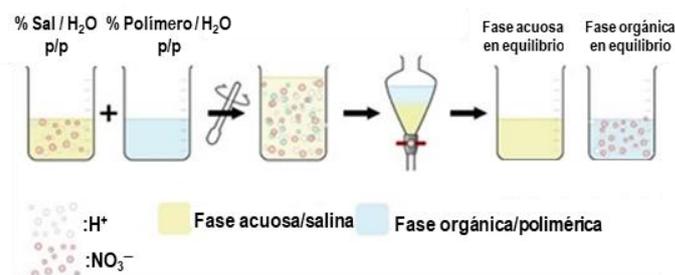


Figura 1: Esquema de la extracción de HNO_3 por ATPS.

La determinación de la concentración de protones (H^+) en las fases acuosas y orgánicas se realizó mediante titulación ácido-base empleando un titulador automático marca Metrohm 798 MPT Titrimo usando $\text{NaOH } 0.047 \text{ mol L}^{-1}$ como valorante. Para determinar la concentración de NO_3^- , se empleó un espectrofotómetro UV-Visible marca Varian Cary 50 Probe. Primero fue obtenido el espectro de absorción en un rango de 200 a 800 nm para caracterizar las fases acuosas y orgánicas e identificar la presencia de NO_3^- , mientras que las curvas de calibración mostradas en la Figura 2, fueron medidas a una longitud de onda de 302 nm y usadas para la cuantificación.

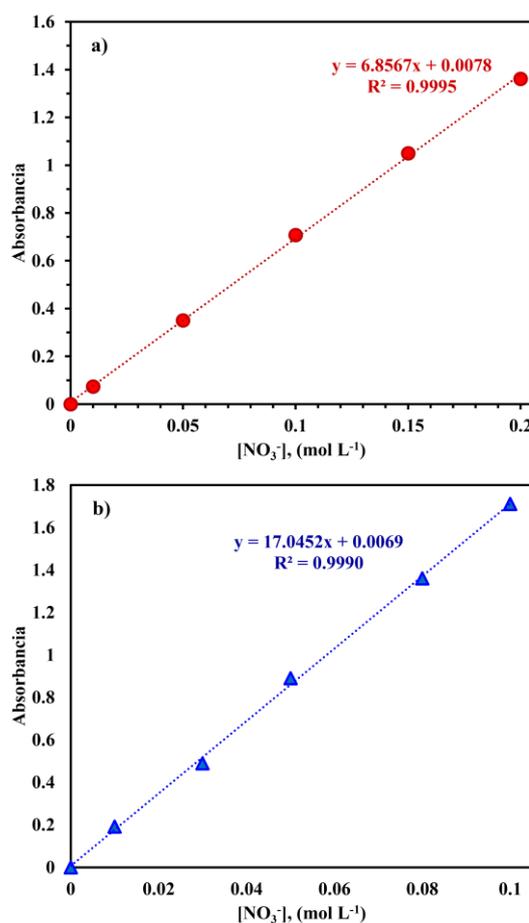


Figura 2: Curvas de calibración de NO_3^- en a) fase acuosa y b) fase orgánica (PEG-1000).

La eficiencia de extracción ($\%E$) de las especies H^+ y NO_3^- se calculó con la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{[A_0]V_0 - [A_f]V_f}{[A_0]V_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde: $[A_0]$ y $[A_f]$ corresponden a las concentraciones inicial y final de las especies H^+ y NO_3^- en la fase acuosa; V_0 es el volumen inicial de la fase acuosa y V_f el volumen final después de la extracción.

El coeficiente de distribución D_A , fue calculado a partir de:

$$D_A = \frac{[A_{org}]V_{f,org}}{[A_f]V_f} = \frac{[A_0]V_0 - [A_f]V_f}{[A_f]V_f} \quad (2)$$

Donde $[A_{org}]$ y $V_{f,org}$ corresponden a la concentración de las especies H^+ y NO_3^- en la fase orgánica y al volumen de fase orgánica después de la extracción, respectivamente.

3. Resultados y discusión

3.1. Estabilidad de la ATPS

En la Figura 3 se condensan los cambios de volumen observados después de la extracción de HNO_3 por ATPS. En todos los casos el volumen inicial de ambas fases fue de 5 mL. En la figura se puede apreciar que al incrementar la concentración de HNO_3 inicial, el cambio de volumen es mayor especialmente para concentraciones superiores a 0.1 mol L^{-1} , en las que este cambio es más notable. Para el caso de 1 mol L^{-1} , los volúmenes después de extracción fueron de 2.25 y 7.75 mL para las fases acuosa y orgánica, respectivamente. Este cambio de volumen se explica debido a que el HNO_3 es un ácido fuerte que en medios acuosos se disocia en H^+ y NO_3^- que aunado a los protones contenidos en el PEG-1000, la fase orgánica se vuelve menos hidrofóbica tendiendo a formar una sola fase y por tanto incrementando el volumen. Dado el comportamiento observado, es posible que al aumentar la concentración de HNO_3 por arriba de 1 mol L^{-1} la formación de las fases en la ATPS no se logre.

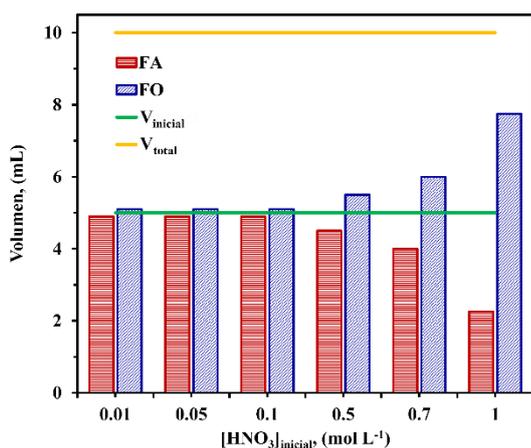


Figura 3: Variación de volúmenes de fase acuosa (FA) y fase orgánica (FO) después de la extracción de HNO_3 por medio de ATPS. $V_{total} = V_{FA} + V_{FO}$, $V_{inicial} = 5 \text{ mL}$.

Para caracterizar las fases acuosa y orgánica con NO_3^- , se obtuvieron los espectros que se presentan en la Figura 4, para una fase acuosa inicial (FI) conteniendo HNO_3 0.1 mol L^{-1} , para la fase acuosa de extracción (FA) y para la fase orgánica

de extracción (FO). Como se pueden apreciar en la Figura 4, los espectros muestran la banda característica de los NO_3^- en 302 nm , lo que muestra que la diferente naturaleza de las fases no influye en su identificación por este método. La mayor absorbancia se tiene en la fase acuosa inicial (FI), seguida de la FO y finalmente en la FA. Esto es un indicativo que los NO_3^- fueron distribuidos en ambas fases de la ATPS.

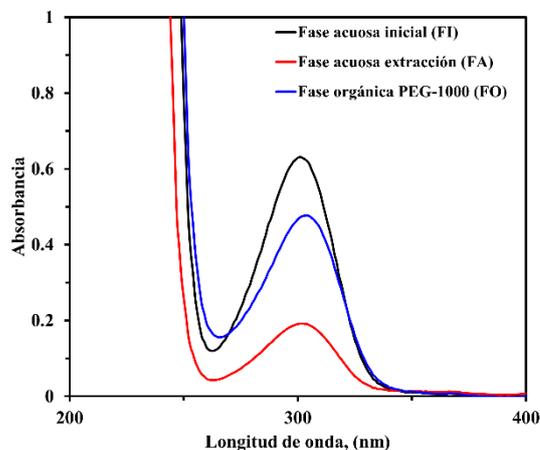


Figura 4: Espectros de absorción de fases: acuosa inicial (FI) HNO_3 0.1 mol L^{-1} , acuosa de extracción (FA), orgánica conteniendo PEG-1000 (FO) para una ATPS.

3.2. Extracción de HNO_3

Una vez que se ha demostrado que existe transferencia del HNO_3 a la fase polímero (FO), se procedió a evaluar el porcentaje de extracción tanto de los iones H^+ como de los iones NO_3^- , en función de la concentración de iones H^+ en la FA al equilibrio (fase acuosa de extracción). En la Figura 5, se puede observar que existe la tendencia a aumentar el porcentaje de extracción de ambas especies cuando se incrementa la concentración de iones H^+ . Este incremento en el valor del porcentaje de extracción está ligado a la variación de volumen, ya que conforme se incrementa la concentración del HNO_3 inicial, el volumen de la fase orgánica se incrementa teniendo una variación considerable a partir de una concentración de inicial de HNO_3 de 0.5 mol L^{-1} (ver Figura 3).

Por otro lado, es interesante observar que los iones nitrato presentan un mayor porcentaje de extracción que los protones. Este comportamiento puede ser explicado si se considera que parte de los iones H^+ proporcionados por el HNO_3 a la fase acuosa reaccionan con el ion SO_4^{2-} para formar el HSO_4^- . Esto se confirma con la variación del pH de la fase acuosa después del equilibrio en función de la concentración de iones H^+ en dicha fase (Figura 6). Se puede observar que el valor del pH varía de valores cercanos a 1 para una concentración de iones H^+ del orden de 0.6 mol L^{-1} , hasta valores de pH de 3.5 para concentraciones de protones de 0.01 mol L^{-1} . Cuando se tiene la fase acuosa inicial (Na_2SO_4) el valor del pH es superior a 7.5, después de la extracción los valores de pH disminuyen siguiendo el comportamiento de una disolución reguladora de HSO_4^-/SO_4^{2-} .

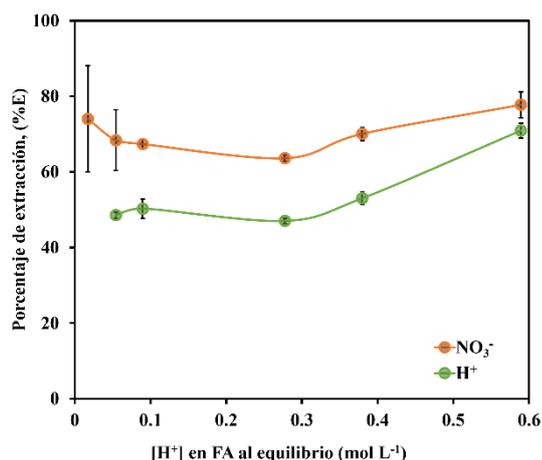


Figura 5: Porcentaje de extracción de H⁺ y NO₃⁻ en función de la concentración de H⁺ al equilibrio en FA.

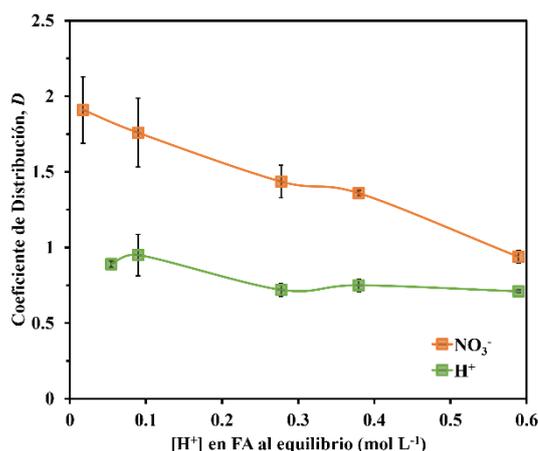


Figura 7: Coeficiente de distribución de H⁺ y NO₃⁻ en función de la concentración de H⁺ al equilibrio en FA.

El análisis de la variación del coeficiente de distribución (D_A) tanto de los iones H⁺ como de los iones NO₃⁻ en función de la concentración de protones en la fase acuosa al equilibrio confirma que existe una mayor extracción de iones nitrato a la fase de PEG que de protones (Figura 7). También se puede observar que el D_{NO_3} disminuye con el aumento de la concentración de HNO₃ en el medio, en tanto que el D_{H^+} se mantiene prácticamente constante. El comportamiento mostrado en la Figura 7 con respecto al mostrado en la Figura 5 es diferente, ya que en el caso del coeficiente de distribución, las variaciones no están ligadas al volumen sino a las interacciones presentes entre las especies extraídas y el medio, así como al efecto de masa.

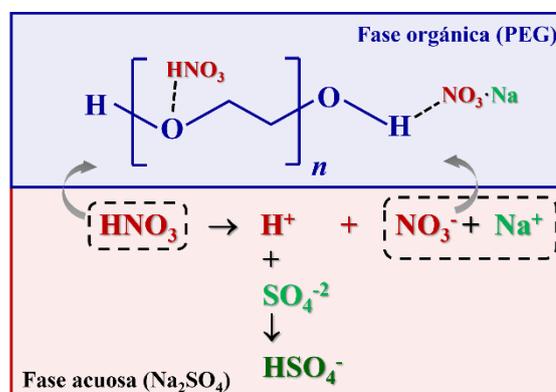


Figura 8: Esquema representativo de extracción de HNO₃ por ATPS.

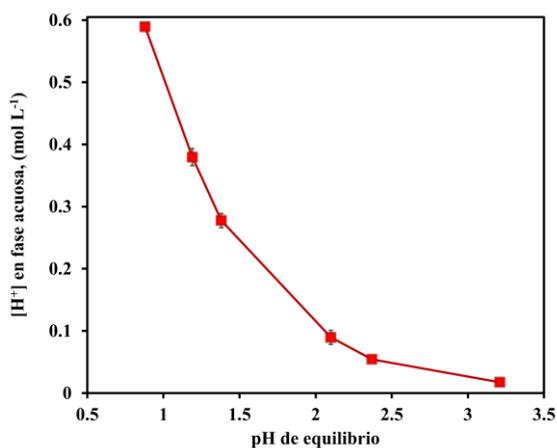


Figura 6: Variación de pH en la fase acuosa.

A partir del comportamiento observado en las Figuras 6 y 7 se puede proponer el esquema mostrado en la Figura 8, en el cual existe la extracción de iones NO₃⁻ asociada a los iones H⁺ (en su mayor proporción), así como a los iones Na⁺ (en menor proporción).

4. Conclusiones

Se evaluó la extracción de HNO₃ en un sistema ATPS compuesto por 20% p/p Na₂SO₄ y PEG-1000 al 35% p/p. Un incremento en la concentración de HNO₃ inicial promueve mayor cambio de volumen en las fases. La extracción de H⁺ o NO₃⁻ se disminuye con un aumento en la concentración de HNO₃ inicial, siendo menor para H⁺ que para NO₃⁻. Estos resultados representan la base para comprender el mecanismo de extracción de iones metálicos de medio ácidos en sistemas ATPS.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por la Dirección de Apoyo a la Investigación y Posgrado (DAIP, Universidad de Guanajuato), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través del proyecto CB-259307 así como al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM UG-UAA-CONACYT) para la realización de este trabajo.

Referencias

- Agrawal, A., Kumari, S., & Sahu, K. K. (2008). Liquid–liquid extraction of sulphuric acid from zinc bleed stream. *Hydrometallurgy*, 92(1), 42–47. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X08000121>
- Ashiq, A., Kulkarni, J., & Vithanage, M. (2019). Chapter 10 - Hydrometallurgical Recovery of Metals From E-waste. In M. N. V. Prasad & M. B. T.-E. W. M. and T. T. Vithanage (Eds.), (pp. 225–246). Butterworth-Heinemann. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128161906000108>
- Bulgariu, L., & Bulgariu, D. (2013). Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology*, 118, 209–216. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358661300422X>
- Chagnes, A., & Pospiech, B. (2013). A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(7), 1191–1199. John Wiley & Sons, Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>
- Debnath, B., Chowdhury, R., & Ghosh, S. K. (2018). Sustainability of metal recovery from E-waste. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12(6), 2. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1044-9>
- Falcon-Millan, G., Pilar Gonzalez-Muñoz, M., Durand, A., Antonio Reyes-Aguilera, J., Razo-Lazcano, T. A., & Avila-Rodriguez, M. (2017). Phosphoric acid partition in aqueous two phase systems. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 967–973. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217303227>
- Grilo, A. L., Raquel Aires-Barros, M., & Azevedo, A. M. (2016). Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Fundamentals, Applications and Trends. *Separation & Purification Reviews*, 45(1), 68–80. Taylor & Francis. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.983128>
- Gunarathne, V., Rajapaksha, A. U., Vithanage, M., Alessi, D. S., Selvasembian, R., Naushad, M., You, S., et al. (2022). Hydrometallurgical processes for heavy metals recovery from industrial sludges. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(6), 1022–1062. Taylor & Francis. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1847949>
- Hamta, A., & Dehghani, M. R. (2017). Application of polyethylene glycol based aqueous two-phase systems for extraction of heavy metals. *Journal of Molecular Liquids*, 231, 20–24. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216327799>
- Hao, J., Wang, Y., Wu, Y., & Guo, F. (2020). Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives. *Resources, Conservation and Recycling*, 157, 104787. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344920301087>
- Hatti-Kaul, R. (2001). Aqueous two-phase systems. *Molecular Biotechnology*, 19(3), 269–277. Retrieved from <https://doi.org/10.1385/MB:19:3:269>
- Iqbal, M., Tao, Y., Xie, S., Zhu, Y., Chen, D., Wang, X., Huang, L., et al. (2016). Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological Procedures Online*, 18(1), 18. Retrieved from <https://doi.org/10.1186/s12575-016-0048-8>
- Kesieme, U., Chrysanthou, A., Catulli, M., & Cheng, C. Y. (2018). A review of acid recovery from acidic mining waste solutions using solvent extraction. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(12), 3374–3385. John Wiley & Sons, Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/jctb.5728>
- Shen, H., & Forssberg, E. (2003). An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*, 23(10), 933–949. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X02001642>