

Extracción de HNO_3 con sistemas bifásicos acuosos

Ytzel Quijas Morales¹, Diana Laura Navarro Segura², Mario Ávila Rodríguez²

¹División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato. ²Departamento de Química, Universidad de Guanajuato.
y.quijas.morales@ugto.mx¹, avilam@ugto.mx²

Resumen

La extracción de iones metálicos, utilizando sistemas acuosos bifásicos (ATPS) ha ido en aumento en los últimos años, debido a que es una técnica de fácil operación y que no provoca daños en el medio ambiente. Este tipo de sistemas de extracción son complejos, ya que se tienen dos fases ricas en agua, por lo que para comprender los mecanismos de extracción de iones metálicos es necesario considerar la influencia del medio y en particular del medio ácido. Así en este trabajo, se muestran los resultados obtenidos de la distribución de ácido nítrico en un sistema ATPS formado por 20% p/p Na_2SO_4 y 35% p/p PEG-1000. Se evaluó la estabilidad de las ATPS en presencia de diferentes concentraciones de ácido y se determinó el coeficiente de distribución y porcentaje de extracción del ácido de la fase acuosa a la fase polímero.

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

Introducción

La demanda actual de metales para la aplicación de estos en diversas áreas ha aumentado, debido a esto se han buscado nuevas maneras de extraerlos. Uno de los principales métodos es mediante extracción por disolventes, la cual utiliza diluyentes con alta presión de vapor, lo cual puede generar contaminación al medio ambiente. Por lo que se han buscado otras alternativas que no sean solo menos costosas, sino que sean asimismo más amigables con el medio ambiente. Es por lo que se propone la aplicación de sistemas acuosos bifásicos.

Este tipo de sistemas se conforma generalmente de una combinación polímero-polímero o polímero-sal, no obstante, existen otras variantes que pueden incluir alcoholes o líquidos iónicos [1]. Con implementaciones más populares en áreas biológicas para la separación de partes celulares, desde su primera aplicación por Per-Åken para la purificación de cloroplastos [2]. Su uso en diversas áreas ha aumentado hasta abarcar la extracción de iones metálicos como material de residuo resultante de otros procesos, que pueden tener consecuencias graves tanto para el ambiente como para la salud de las personas expuestas a estos. Ya que esta última implica el cuidado del ambiente, el uso de ATPS resulta provechoso 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 [3,4].

Dentro de estos procesos de extracción, es relevante recordar que del medio inicial en el que se encuentren los iones metálicos por extraer depende en gran medida el porcentaje de extracción resultante. En algunos casos este llega a ser un medio ácido, involucrando ácido clorhídrico, sulfúrico [5] o nítrico, siendo este último especialmente encontrado en residuos nucleares. Además, se ha investigado la extracción de iones metálicos en medio de ácido nítrico, mayormente con sistemas de extracción líquido-líquido [6, 7, 8]. Sin embargo, se tienen muy pocos reportes de la extracción de ácidos por ATPS. Debido a esto, el objetivo de este trabajo es realizar el estudio de la distribución del ácido nítrico en un sistema ATPS y comprender su comportamiento en ese sistema para una mejor comprensión de la transferencia de masa de los iones metálicos. La Figura 1 ilustra el proceso de extracción empleado en este trabajo.

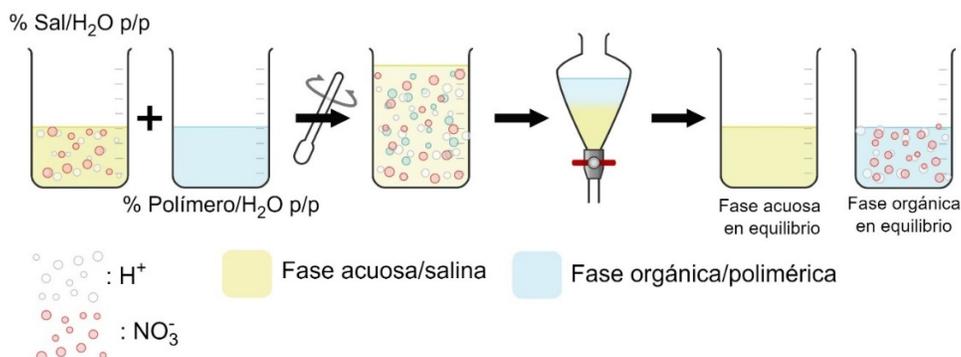


Figura 1. Proceso de extracción por ATPS.

Metodología y reactivos

Todas las disoluciones fueron realizadas utilizando agua desionizada marca Karal.

Para realizar la extracción de HNO_3 en un sistema ATPS, se utilizó como fase acuosa sulfato de sodio (Na_2SO_4) con pureza de 99% y para la fase orgánica, el polímero polietilenglicol de 1000 g/mol de grado analítico (PEG-1000) ambos adquiridos por Karal. Para el analito a extraer, se utilizó HNO_3 al 68-70% de pureza, de la marca Karal.

La extracción de HNO_3 se realizó mediante un sistema de dos fases no miscibles, una fase acuosa de Na_2SO_4 al 20% p/p y una fase orgánica de PEG-1000 al 35% p/p. Las concentraciones evaluadas de HNO_3 fueron: 0.01M, 0.05M, 0.1M, 0.5M, 0.7M y 1.0M, respectivamente.

La fase acuosa compuesta por $\text{Na}_2\text{SO}_4/[\text{HNO}_3]$ al 20% p/p 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, empleándose una incubadora orbital INO 650V-7 marca Prendo con agitación de 30 minutos a 100 rpm y 25°C. El tiempo de separación de fases fue de 2 horas hasta desaparición completa de turbidez, posteriormente se realizó la medición del cambio de volumen y separación de fases.

La determinación de protones se realizó mediante titulación ácido-base de las fases acuosas y orgánicas antes y después de la extracción, empleando un titulador automático marca Metrohm 798 MPT Titrimo.

La determinación cuantitativa y cualitativa de NO_3^- se determinó usando un espectrofotómetro UV-Visible marca Varian Cary 50 Probe. La longitud de onda para la determinación cuantitativa de NO_3^- fue de 302 nm.

La eficiencia de extracción (%E) y el coeficiente de distribución (D) de H^+ y NO_3^- , se calcularon con las siguientes ecuaciones:

$$\%E = \left\{ \frac{[M]_{org}[V]_{org}}{[M]_{i,ac}[V]_{i,ac}} \right\} \times 100 \quad \text{Cuando: } V_{ac} \neq V_{org} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

$[M]_{org}$ = Concentración del metal en fase orgánica después de la extracción

$[M]_{i,ac}$ = Concentración inicial del metal en fase acuosa

$[V]_{org}$ = Volumen de la fase orgánica después de la extracción

$[V]_{i,ac}$ = Volumen de la fase acuosa inicial antes de la extracción

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{ac}} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

$[M]_{org}$ = Concentración de la especie en todas sus formas en fase orgánica

$[M]_{ac}$ = Concentración de la especie en todas sus formas en fase acuosa

Resultados y discusión

Análisis cualitativo por espectrofotometría UV-Visible

Para la identificación de la extracción de NO_3^- en el sistema se recurrió a un barrido espectral en el espectrofotómetro UV-Visible. En la Figura 2, las líneas de color verde, azul rey y rojo representan a la muestra madre (MM), la fase orgánica (FO) y la fase acuosa (FA) respectivamente. Con las absorbancias de cada una podemos afirmar que existe una mayor presencia de nitratos en la FO que en la FA, pero menor que en la MM, con ello se confirma el paso de los nitratos de la fase acuosa inicial (MM) a la FO que contiene al polímero.

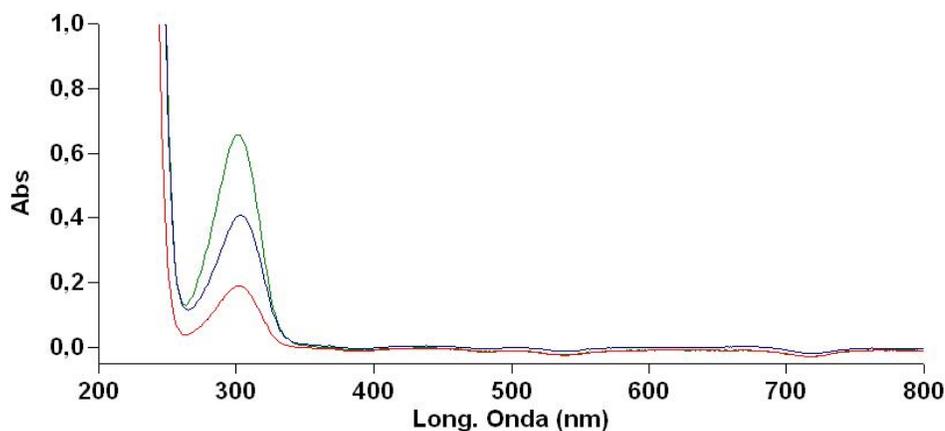


Figura 2. Comparación de absorbancias de NO_3^- en muestra madre (verde), fase orgánica (azul rey) y fase acuosa (rojo).

En la Figura 3 se muestra la variación de la absorbancia a 302 nm con la concentración de iones nitrato en el medio (disolución de sulfato de sodio al 20% p/p). Lo anterior, ha permitido obtener la recta de calibración para concentraciones de 0.01M a 0.2 M de iones nitrato, como se muestra en la Figura 4, con una correlación $R^2 = 0.9999$. Por lo anterior, es posible realizar la determinación cuantitativa de NO_3^- , durante el proceso de extracción por un sistema ATPS.

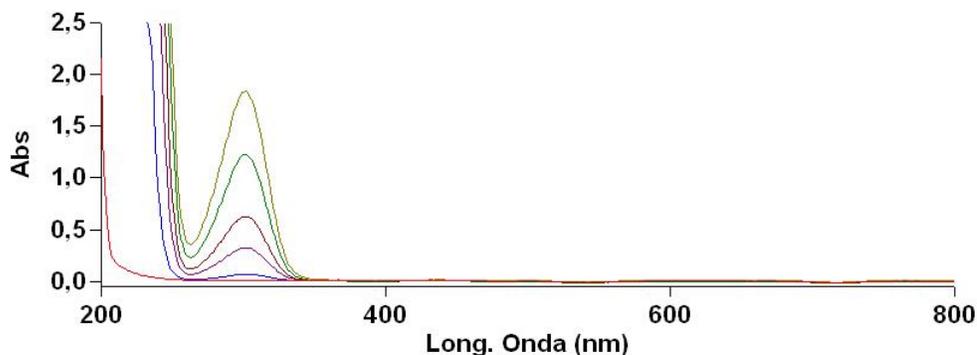


Figura 3. Barrido espectral de curva de calibración de HNO_3 en Na_2SO_4 20%.

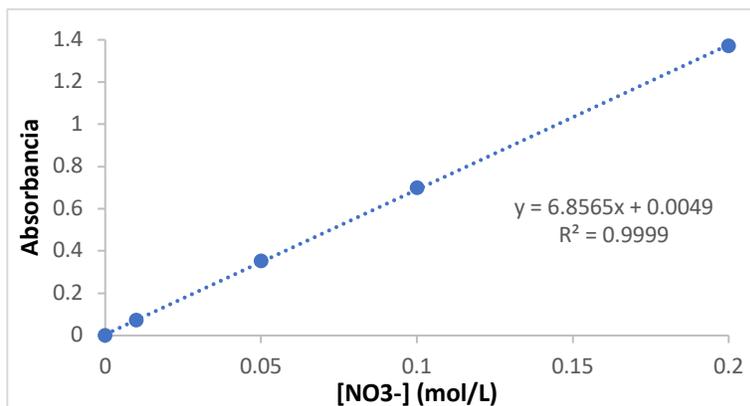


Figura 4. Curva de calibración de HNO₃ en Na₂SO₄ 20%.

Cambio de volumen en el sistema acuoso bifásico

En la Figura 5 se representa la variación de volúmenes de fase salina y de fase orgánica en función de la concentración inicial de protones en el medio. Se puede observar la formación de ambas fases, siendo una concentración de 1.0M de HNO₃ en la que se encuentra una mayor diferencia. Es posible que a mayores concentraciones de ácido la formación de las fases no sea posible. Al ser un ácido fuerte, el ácido nítrico en medios acuosos se encuentra disociado en protones (H⁺) y nitratos (NO₃⁻) y debido a la gran cantidad de protones contenidos en el PEG este tiende a ser menos hidrofóbico y por lo tanto se tiende a formar una sola fase.

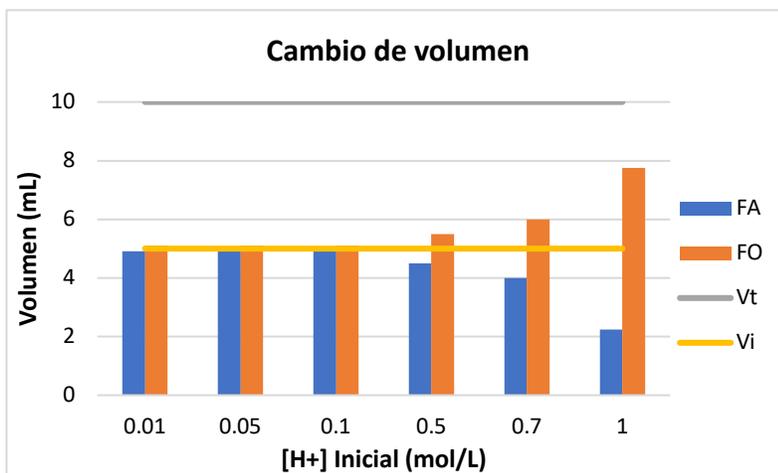


Figura 5. Cambio de volumen en función de concentraciones iniciales de ácido nítrico en fase acuosa, siendo FA la fase acuosa de extracción, FO la fase orgánica, Vt el volumen total (VFA+VFO) y Vi el volumen inicial de ambas fases.

Distribución de H⁺ y NO₃⁻ en ATPS.

En la Figura 6 se observa el porcentaje de extracción tanto de H⁺ como de NO₃⁻ en PEG-1000. Con respecto a los NO₃⁻ encuentra comienza con porcentajes que van por encima del 70% y disminuye en la siguiente concentración para volver a aumentar a la par del aumento de la concentración del ácido en las fases acuosas

en equilibrio. Esto se debe al cambio de volumen que se observó en la Figura 5. Para los H^+ estos presentan un comportamiento similar, pero a menores porcentajes de extracción. Con ello se identificó que existe una mayor extracción de los iones NO_3^- , además que, a mayor concentración de ácido en el sistema, existe también una mayor extracción de ambas especies.

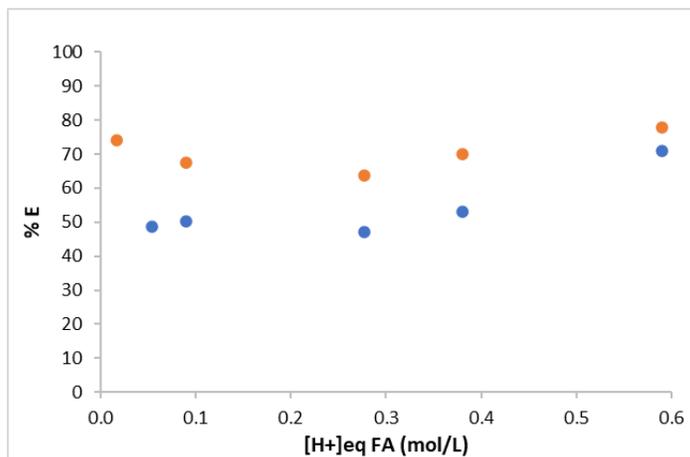


Figura 6. Porcentaje de extracción en PEG-1000 de H^+ y NO_3^- . Círculos azules: H^+ y círculos naranjas: NO_3^- .

Por otro lado, en la Figura 7 se representa el coeficiente de distribución para H^+ y NO_3^- en función de la concentración de ácido en la fase acuosa en equilibrio. En el caso de los iones H^+ , en un inicio, su coeficiente de distribución aumenta un poco para volver a disminuir cuando aumenta también la concentración del ácido en la fase acuosa en equilibrio. Por otra parte, el comportamiento del coeficiente de distribución para el caso de los NO_3^- es más constante y de manera general se observa que este disminuye con la concentración de ácido.

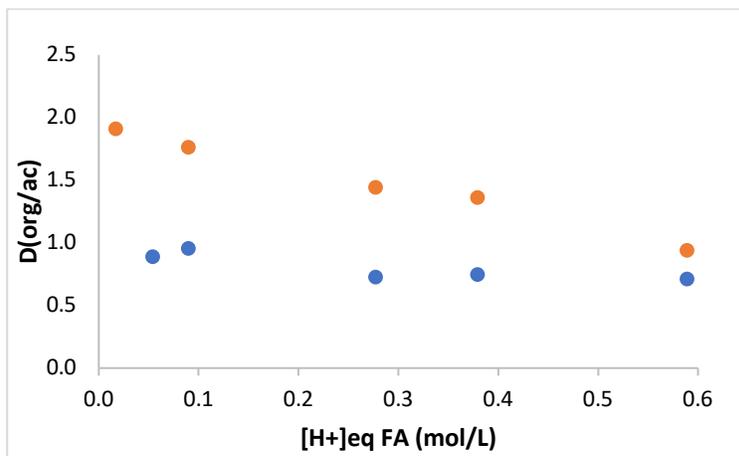


Figura 7. Coeficiente de distribución (D) para H^+ y NO_3^- . Círculos azules: H^+ y círculos naranjas: NO_3^- .

Comportamiento del pH

Finalmente, en la Figura 8 se muestra, la concentración de iones H^+ con respecto al pH en las fases acuosas en equilibrio (FA). Es importante recordar que en el medio salino existen los iones SO_4^{2-} , que en presencia de iones H^+ va a formar el HSO_4^- , lo que justifica el valor del pH observado en la Figura 8.

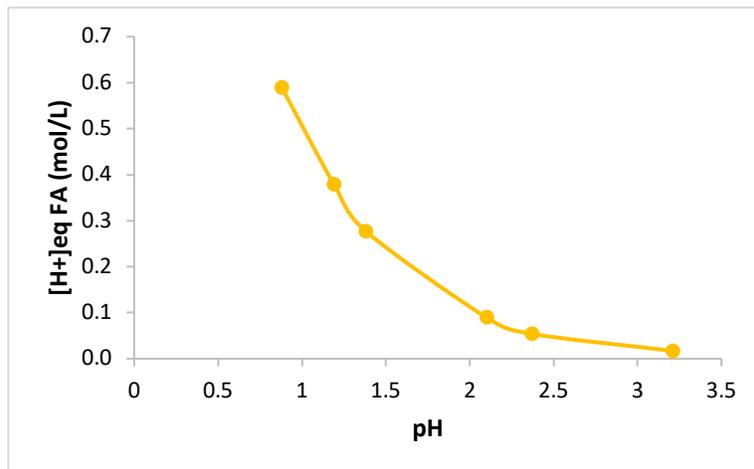


Figura 8. Variación del pH en la fase acuosa en equilibrio.

Conclusión

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que la presencia de HNO_3 en un sistema ATPS compuesto por 20% p/p Na_2SO_4 y PEG-1000 al 35% p/p, permite la formación de dos fases hasta una concentración 0.9 M, por arriba de esta concentración, no es posible la formación bifásica. Por otro lado, existe extracción de HNO_3 a la fase polimérica, sin embargo, la extracción de H^+ es menor a la correspondiente extracción de NO_3^- , lo que sugiere que los nitratos pueden ser extraídos como HNO_3 o bien $NaNO_3$ a fase polímero. Estos resultados serán de mucha utilidad para comprender los mecanismos de extracción de iones metálicos en sistemas ATPS

Referencias

- Iqbal, M., Tao, Y., Xie, S., Zhu, Y., Chen, D., Wang, X., Huang, L., Peng, D., Sattar, A., Shabbir, M. A. B., Hussain, H. I., Ahmed, S., & Yuan, Z. (2016). Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological Procedures Online*, 18(1). <https://doi.org/10.1186/s12575-016-0048-8>
- Griolo, A. L., Raquel Aires-Barros, M., & Azevedo, A. M. (2014). Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Fundamentals, Applications and Trends. *Separation & Purification Reviews*, 45(1), 68–80. <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.983128>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.084>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.007>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.085>
- SASAKI, Y., ZHU, Z. X., SUGO, Y., & KIMURA, T. (2007). Extraction of Various Metal Ions from Nitric Acid ton-dodecanen by Diglycolamide (DGA) Compounds. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 44(3), 405–409. <https://doi.org/10.1080/18811248.2007.9711301>
- Chan, G. Y. S., Drew, M. G. B., Hudson, M. J., Iveson, P. B., Liljenzin, J. O., Skålberg, M., Spjuth, L., & Madic, C. (1997). Solvent extraction of metal ions from nitric acid solution using N,N '-

- substituted malonamides. Experimental and crystallographic evidence for two mechanisms of extraction, metal complexation and ion-pair formation. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 4, 649–660. <https://doi.org/10.1039/a605577j>
- Biswas, R., Banerjee, T., Ghosh, P., & Ali, S. M. (2019). Stripping and recycling of metal ions in aqueous nitric acid solutions: Experimental and molecular dynamics insights. *AIChE Journal*, 65(9). <https://doi.org/10.1002/aic.16686>