

Desarrollo de un método espectrofotométrico para la determinación de Nd(III) en sistemas acuosos bifásicos

Noemi Guadalupe Vázquez Navarro¹, Diana Laura Navarro Segura¹, Mario Ávila Rodríguez²

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

Resumen

En este trabajo se estudian las condiciones para determinar la concentración de Nd(III) por espectrofotometría UV-Visible utilizando como ligante el 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR), en un sistema de alta concentración de sal y polímero. Se analizan las diferentes relaciones metal:ligando, la influencia del tiempo de formación de complejo Nd(III):PAR, el pH, la influencia del Na₂SO₄ y la presencia de polietilenglicol. Posteriormente se evalúa la distribución de Nd(III) en una ATPS compuesto por 20% p/p Na₂SO₄/H₂O y PEG-1000/H₂O al 35% p/p en diferentes condiciones: sin ácido, 0.1M HCl y 0.1M H₂SO₄.

Palabras clave: 4-(2-piridilazo)resorcinol, Extracción, Neodimio, Sistemas acuosos bifásicos.

Introducción

El Neodimio (Nd) es un metal blando que pertenece al grupo de los elementos de las tierras raras. Es un elemento que se encuentra muy disperso en la naturaleza y en bajas concentraciones¹. Debido a sus propiedades, es muy difícil su recuperación por métodos convencionales en particular del mismo grupo de lantánidos. Se aísla al separar las sales encontradas en los minerales mediante técnicas como, el intercambio iónico y extracción por disolventes². También puede ser obtenido por reducción de haluros anhidros. El uso de este elemento va en incremento pues tiene varias aplicaciones importantes entre ellas la producción de catalizadores y su uso en la industria del cristal³.

La industria de producción de catalizadores y el manejo de los residuos producidos, actualmente exige procesos eficaces para la recuperación y determinación de Nd(III). El reciclaje de Nd(III) a partir de residuos industriales preconsumo es de gran importancia en el punto de "problema de equilibrio". En este contexto, diferentes técnicas separativas han sido estudiadas por diferentes grupos de investigación. La extracción líquido-líquido con sistemas bifásicos acuosos (aqueous two-phase system, ATPS por sus siglas en inglés) presenta varias ventajas, tales como condiciones suaves de trabajo, alta relación costo-beneficio, cortos tiempos de consumo y alto porcentaje de recuperación del producto final⁴.

Las ATPS se forman, por ejemplo, cuando dos polímeros incompatibles, exceden las concentraciones de umbral en un disolvente a base de agua, lo que resultará en la separación de fase líquido-líquido⁵. Existen diferentes tipos de ATPS como es polímero-polímero, polímero-sal, polímero-líquido iónico, líquido iónico-sal, entre otras. A lo largo de esta investigación se usará un sistema polímero-sal los cuales se caracterizan por presentar una fuerza iónica alta, útiles para la extracción de iones metálicos⁶. La problemática que se presenta para su determinación es el alto contenido de electrolitos en el medio que puede causar interferencias. Como es el caso del Nd, elemento de interés de este trabajo. En general su control analítico puede realizarse por espectrometría de absorción atómica (SAA) usando una flama de óxido nitroso-aire o bien por ICP-inductivo. Sin embargo, para usar SAA se requieren concentraciones muy altas de Nd(III) (7.3 - 200 mg/L con una longitud de onda de 492.4 nm) y para ICP-inductivo su costo es elevado. El uso de la espectrofotometría por ultravioleta-visible, utilizando ligantes coloridos se adecua para lograr medir concentraciones más bajas de Nd(III). Se han reportado el uso de diferentes ligantes que pueden formar complejos coloridos con el Nd, entre ellos el 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) para la formación de complejos Nd(III)-PAR, los cuales permiten determinar concentraciones bajas (2 - 8 mg/L) de este elemento y puede observarse en un rango de 510-515 nm de espectro.

Se han reportado con anterioridad investigaciones acerca de la formación de complejos PAR-metal, en 1964 los investigadores Kailash y col., realizaron un estudio acerca de la determinación espectrofotométrica de metales de tierras raras usando 4-(2-piridilazo)resorcinol como reactivo, a través de esta investigación se

determinaron algunas condiciones favorables para que el complejo se forme y pueda ser observado en UV-Visible⁷. Sin embargo, las condiciones reportadas no corresponden a un sistema ATPS, donde se tienen concentraciones elevadas de electrolitos, así como la presencia del polímero en fase orgánica. Es por ello que el objetivo de este trabajo, es determinar condiciones adecuadas para lograr determinación de Nd(III) en un sistema de alta concentración de sales y polímero.

Reactivos

Todas las disoluciones se prepararon usando agua desionizada de la marca Karal.

Para la formación del complejo Nd(III)-PAR, se utilizó un estándar ICP de Nd(III) de 1000 mg/L al 2-3% en HNO₃ (marca: Supelco), en cuanto al PAR se utilizó la sal monosódica del 4-(2-piridilazo)resorcinol (marca: Sigma-aldrich). Para la extracción de Nd(III), se utilizó Na₂SO₄ (marca: Karal al 99.0% de pureza) y polientilenglicol-1000 (marca: Karal de grado analítico). También se utilizaron HCl al 36.5 – 38.0 % de pureza y H₂SO₄ al 96 % de pureza, ambos de la marca Karal.

Metodología

Primeramente, se realizó la evaluación de la relación del complejo Nd(III):PAR (1:1; 1:2 y 1:0.5), para ello se prepararon soluciones de 5X10⁻⁴ M de PAR y 100 mg/L de Nd(III). A partir de estas se agregaron las cantidades de reactivo correspondientes para cada relación metal:ligando y se ajustó el pH entre 6 y 7 con NaOH 0.05 M y se realizó el barrido en UV-Vis para tener la relación adecuada.

Por otra parte, se prepararon las mismas soluciones preparadas anteriormente, pero en presencia de Na₂SO₄, con una relación metal ligando 1:1, para finalmente ser medido en UV-Visible.

Las curvas de calibración se prepararon bajo condiciones de presencia de Na₂SO₄, PEG y variando las relaciones metal:ligando (1:1 y 1:2.2), ajustando el pH entre 6 y 7 con NaOH 0.05 M.

Por último, se llevó a cabo la extracción (SX) de Nd(III) por un sistema ATPS, formado por dos fases no miscibles, una fase acuosa de Na₂SO₄ al 20% p/p y una fase orgánica de PEG-1000 al 35% p/p. Se evaluó la extracción de 25 mg/L de Nd(III) en medio ácido nítrico diluido, ácido clorhídrico (0.1M) y ácido sulfúrico (0.1M).

La fase acuosa compuesta por Na₂SO₄ al 20% p/p y la fase orgánica de PEG-1000 al 35% p/p se ponen 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 25°C y 100 rpm. El tiempo de separación de fases fue de 1 hora hasta desaparición completa de turbidez, posteriormente se realizó la medición del cambio de volumen y separación de fases.

El rendimiento de extracción (%E) de Nd(III) se realizó a partir de los datos obtenidos de la determinación en fase acuosa y en fase orgánica por balance de masa, con la siguiente ecuación:

$$\%E = \left\{ \frac{[Nd(III)]_o V_o - [Nd(III)]_f V_f}{[Nd(III)]_o V_o} \right\} \times 100$$

Donde:

[Nd(III)]_o es la concentración inicial del ion metálico en fase acuosa y el [Nd(III)]_f representa la concentración final del ion metálico en fase acuosa después de la extracción. Y V_o es el volumen inicial de la fase acuosa y V_f es el volumen final de la fase acuosa después de la extracción.

Resultados y discusión

Determinación de las condiciones del complejo Nd(III)-PAR para su determinación espectrofotométrica.

En la figura 1 se muestra el barrido espectral (200 – 800 nm) de una solución de PAR sin Nd(III) (línea color negra). Se puede observar que se encuentra un pico de absorción a ~400 nm, característico de este compuesto. Cuando se obtienen los espectros del complejo Nd(III)-PAR a diferentes relaciones metal:ligando

(línea roja: 1:0.5, línea azul:1:1 y línea morada: 1:2), se puede observar la presencia de un segundo pico a ~510 nm que corresponde al complejo Nd(III):PAR. También se puede observar que al incrementar la relación metal:ligando, el valor de la absorbancia del complejo Nd(III):PAR disminuye. Las soluciones se caracterizaron por ser compuestos coloridos como puede observarse en la figura 2.

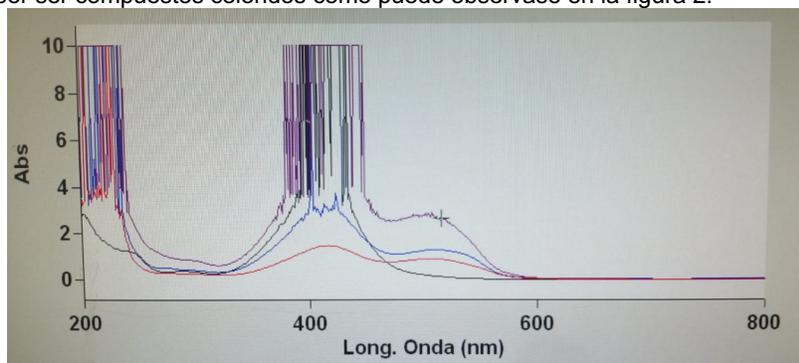


Figura 1. Espectro de absorción del complejo Nd(III):PAR. Línea negra: PAR, línea roja: 1:0.5, línea azul: 1:1, línea morada: 1:2. $[Nd(III)] = 20 \text{ mg/L}$



Figura 2. Soluciones que contienen el complejo Nd(III):PAR.

Efecto de dilución

Con la finalidad de visualizar de una manera más clara de los espectros obtenidos, se realizó una dilución con factor de 10, como se observa en la figura 3a, donde puede verse más claro el pico de PAR así como el pico del complejo Nd(III)-PAR. En la figura 3b, se observan las mismas muestras que fueron medidas por UV-Visible después de 1 hora de haber sido preparadas para estudiar si existía un cambio en la absorbancia y/o longitud de onda en el espectro. Además se realizó una solución de Nd(III):PAR con Na_2SO_4 , donde se obtuvo que el Na_2SO_4 no influye en la formación del complejo y la relación más adecuada para lograr acomplejar todo el Nd(III) es de 1:2.

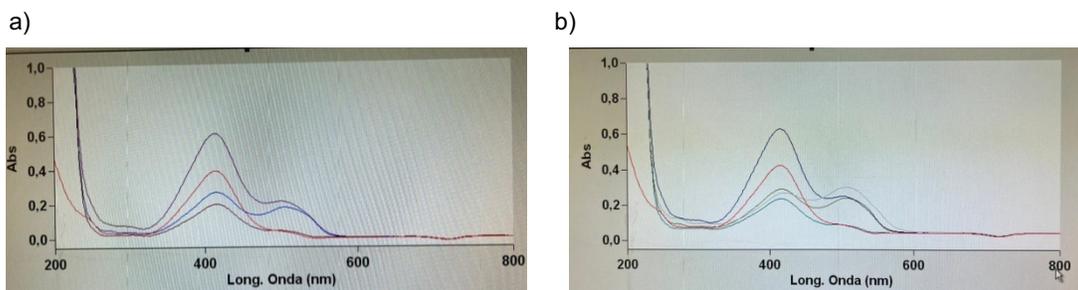


Figura 3. Espectro de absorción del complejo Nd(III):PAR con factor de dilución de 10, $[Nd(III)] = 2 \text{ mg/L}$. a) Línea roja: PAR, línea rojo oscuro: 1:0.5, línea azul: 1:1, línea morada: 1:2, b) Línea roja: PAR, línea verde: 1:0.5, línea gris oscuro: 1:1, línea azul oscuro: 1:2 y línea gris claro: $[Nd(III)] = 2 \text{ mg/L}$ con Na_2SO_4 (Nd(III)1:1PAR).

En la figura 4 se observan los espectros de absorción con una relación 1:1 para los estándares de 1, 3, 6 y 8 mg/L. Se puede observar que al incrementar la concentración del Nd(III) el pico de absorción Nd(III):PAR aumenta, como se corrobora con la curva de calibración. Es importante indicar que por debajo de 1 mg/L de Nd(III) no es posible realizar la determinación cuantitativa confiable.

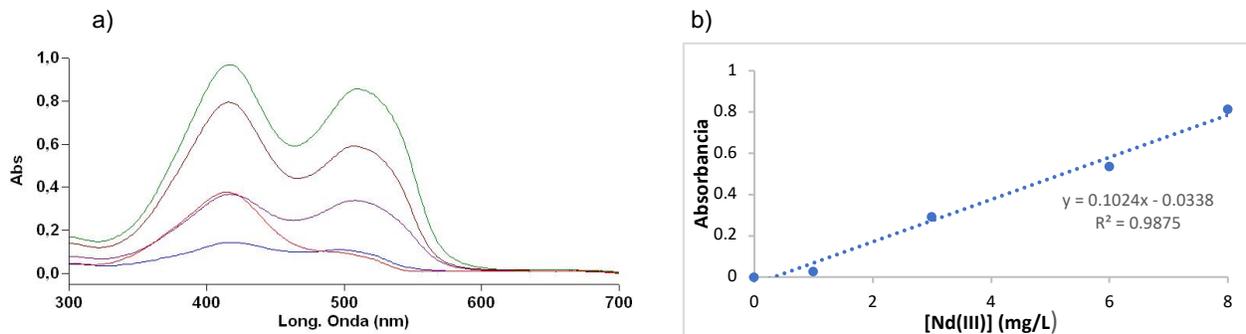


Figura 4. a) Barrido espectral del Nd:PAR a concentraciones 1, 3, 6 y 8 mg/L con Na_2SO_4 . Línea roja: PAR, línea azul: 1mg/L, línea línea morada: 3 mg/L, línea marrón: 6 mg/L, línea verde: 8 mg/L y b) Curva de calibración del complejo Nd(III):PAR 1:1.

En la figura 5 se muestran los espectros de absorción con una relación 1:2.2 para los estándares de 2, 4, 6 y 8 mg/L de Nd(III) en medio Na_2SO_4 . La curva de calibración obtenida muestra una buena correlación $R^2:0.9964$, por lo que puede ser utilizada para la determinación de Nd(III) en un medio Na_2SO_4 .

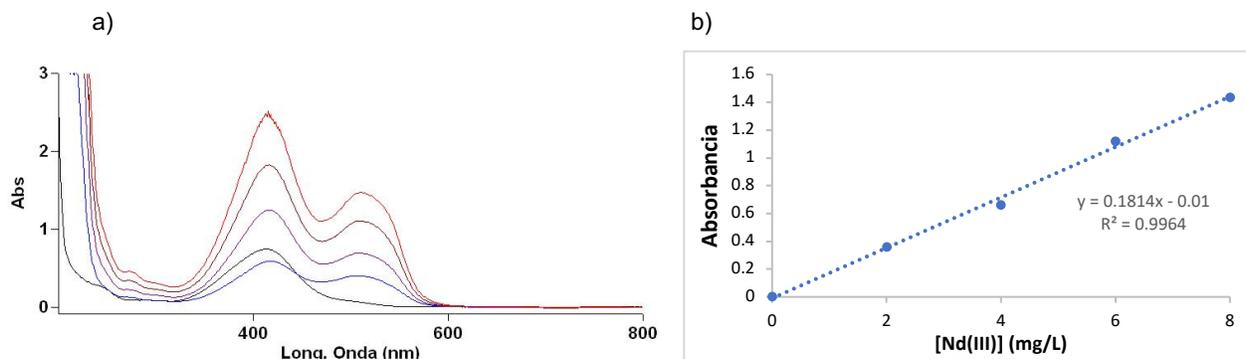


Figura 5. a) Barrido espectral del Nd:PAR a concentraciones 2, 4, 6 y 8 mg/L con Na_2SO_4 . Línea negra: PAR, línea azul: 2 mg/L, línea morada: 4 mg/L, línea marrón: 6 mg/L, línea roja: 8 mg/L y b) Curva de calibración del complejo Nd(III):PAR 1:2.2.

En la figura 6, se presenta los espectros de absorción con una relación 1:2.2 para los estándares de 2, 4, 6 y 8 mg/L de Nd(III) en medio polímero (PEG-1000). Se puede observar que no se logra la formación del complejo Nd(III):PAR, por ello no hay ningún pico en ~ 510 nm, lo que indica, que el Nd(III) no puede ser determinado en este medio.

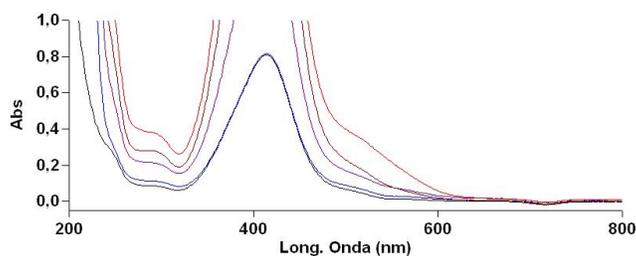


Figura 6. Barrido espectral del Nd:PAR (Relación 1:2.2) a concentraciones 2, 4, 6 y 8 mg/L con PEG-1000. Línea negra: PAR, línea azul 2 mg/L, línea morada: 4 mg/L, línea marrón 6 mg/L, línea roja: 8 mg/L.

Extracción de Nd(III) con ATPS

En la tabla 1, se muestra los resultados de la extracción de Nd(III) en un ATPS formada por 20% Na₂SO₄ y PEG-1000 al 35% p/p, a diferentes condiciones (agua, HCl 0.1M y H₂SO₄ 0.1M). Se puede observar que la condición de extracción más adecuada es en ausencia de ácido, ya que se tiene un 66.11% de extracción. En presencia de ácido, este rendimiento baja hasta 20.57% para HCl y 21.54% para H₂SO₄. Asimismo, el coeficiente de distribución disminuye de un valor de 1.57 en medio agua hasta 0.26 en medio ácido. También puede observarse que, al agregar ácido, la variación de volumen no es importante, debido a que su relación de volumen es 1 en ambos casos.

Tabla 1. Rendimiento de extracción (%E) y coeficiente de distribución (D) de Nd(III) sin ácido, 0.1M HCl y 0.1M H₂SO₄.

Muestra	Concentración	Extracción	D(org/ac)	Relación de volumen (RV)			
	mol/L	%	D	V(inicial) mL	V(E,ac) mL	V(E,org) mL	RV (FA/FO)
Sin ácido	0	66.11	1.57	5	4.6	5.4	0.85
HCl	0.1	20.57	0.26	5	5	5	1.00
H ₂ SO ₄	0.1	21.54	0.28	5	5	5	1.00

Conclusiones

Se lograron encontrar las condiciones para determinar la concentración de Nd(III) en sistemas ATPS en presencia de Na₂SO₄ por espectrofotometría UV-Visible con el uso del ligante 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) a través de la formación de complejos coloridos Nd(III)-PAR, cuya relación metal-ligando debe ser de 1:2.2 a una longitud de onda de 510 nm. La curva de calibración en medio Na₂SO₄ tiene una muy buena correlación, sin embargo en medio polímero no se logró formar el complejo Nd(III)-PAR. La extracción de Nd(III) por un sistema ATPS en ausencia de ácido es de 66.11%, en tanto que en medio ácido este porcentaje de extracción disminuye considerablemente.

Referencias

- Norman Neill Greenwood, Alan Earnshaw. Chemistry of the Elements. Amsterdam Etc., Elsevier Butterworth-Heinemann, Cop, 2016, p. <https://chemistrydocs.com/chemistry-of-the-elements-by-n-n-greenwood-and-a-earnshaw-second-edition>.
- De la Hoz Meriño, Sebastian. "Neodimio." Repository.eia.edu.co, 6 June 2022, repository.eia.edu.co/handle/11190/4578.
- Alguacil, F. J., & Rodríguez, F. (1997). Separation processes in rare earths. Revista De Metalurgia, 33(3), 187–196. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1997.v33.i3.862>.
- Dutra-Molino, J.V., Araujo Feitosa, V., de Lencastre-Novaes, L. C., Santos-Ebinuma, V. de Carvalho, Lopes, A. Moreni, Jozala, A. Faustino, Marques, D. de Araújo Viana, Pellegrini-Malpiedi, L., & Pessoa-Júnior, A.. (2014). Biomolecules extracted by ATPS: Practical examples. Revista mexicana de ingeniería química, 13(2), 359-377. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-27382014000200003&lng=es&tlng=en.
- Contreras Camarillo, Y. C., Cruz Rico, V. G., Moya Contreras, N. D., Prieto Manjarrez, L. G., Ramírez Sagaón, D. M., Robles Aguirre, L. M., Martínez Rodríguez, D. E., Navarro Segura, D. L., & Avila Rodríguez, M. (2021). Sistemas de Extracción Sustentables para la Recuperación de Iones Metálicos y Fármacos. JÓVENES EN LA CIENCIA, 10. Recuperado a partir de <https://www.jovenesenenciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenenciencia/article/view/3335>

Grilo, 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>

Munshi, K. N., & Dey, A. K. (1964). Spectrophotometric Determination of Rare Earth Metals with 4-(2-Pyridylazo)resorcinol. *Analytical Chemistry*, 36(10), 2003–2004. <https://doi.org/10.1021/ac60216a037>.