

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



**DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN QUÍMICA**

**“PURIFICACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO POR SISTEMAS ACUOSOS DE DOS
FASES”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTOR EN QUÍMICA

PRESENTA:

Q. GUADALUPE FALCÓN MILLÁN

NOVIEMBRE 2018.
GUANAJUATO, GTO.

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA SEDE PUEBLITO DE ROCHA, DE LA DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS DE LA UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO.

Se agradece especialmente:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo número 337477, agosto 2012-julio 2017.

Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular UG-CONACYT por el apoyo para llevar a cabo el trabajo de espectroscopía Raman para este proyecto de investigación.

Al Dr. Julio Cesar Armas Pérez, con número de proyecto 201701033N (renovación) en el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica.

Al Laboratorio de Química-Física Macromolecular de la Escuela Nacional de Industrias Químicas de la Universidad de Lorena en Nancy, Francia; por los recursos otorgados para realizar la estancia de doctorado durante el periodo febrero 2015 – enero 2016.

Por medio de la presente, me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo que lleva por título:

“Purificación de ácido fosfórico por Sistemas Acuosa de Dos Fases”

El cuál fue realizado por la Q. Guadalupe Falcón Millán, para obtener el grado de Doctor en Química en los laboratorios de Química Analítica Ambiental y de Procesos Industriales del Departamento de Química Sede Pueblito de Rocha de la Universidad de Guanajuato, bajo la dirección de la Dra. María del Pilar González Muñoz y la codirección del Dr. José Antonio Reyes Aguilera.

Una parte del proyecto se realizó en el Laboratorio de Química Física Macromolecular de la Escuela Nacional Superior de Industrias Químicas de la Universidad de Lorena en Nancy, Francia; bajo la asesoría del Dr. Alain Durand.

Dra. María del Pilar González Muñoz

Dr. José Antonio Reyes Aguilera

Miembros del jurado del examen de titulación que para obtener el grado de Doctor en Química, presenta la Q. Guadalupe Falcón Millán.

PRESIDENTE: Dr. Ricardo Navarro Mendoza

SECRETARIO: Dr. Mario Ávila Rodríguez

VOCAL: Dr. Julio César Armas Pérez

VOCAL: Dr. Rafael Manuel Ríos Vera

VOCAL: Dra. Julieta Torres González

SUPLENTE: Dr. Zeferino Gamiño Arroyo

“Hay, en verdad, dos cosas diferentes: saber y creer que se sabe. La ciencia consiste en saber y la ignorancia en creer que se sabe”

- Hipócrates

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Pilar González por la oportunidad de permitirme formar parte de este proyecto, por el conocimiento transmitido, por la dirección de tesis y por las enseñanzas tanto en lo profesional como en lo personal.

Al Dr. Antonio Reyes por el trabajo y la perseverancia invertidos en este proyecto.

Al Dr. Mario Ávila por el interés en el proyecto, por brindar ideas y ser guía durante la investigación.

Al Dr. Alain Durand por ser parte fundamental en la asesoría de la parte del proyecto desarrollada en Francia.

Al Dr. Julio Armas por colaborar de manera importante con el proyecto.

Al Conacyt por la beca otorgada para que se llevara a cabo el proyecto doctoral.

Al Dr. Ricardo Navarro, al Dr. Mario Ávila, a la Dra. Julieta Torres, al Dr. Julio Armas, al Dr. Rafael Ríos y al Dr. Zeferino Gamiño por aceptar formar parte del jurado evaluador y enriquecer el documento doctoral.

A Tere Razo, Ivette Sandoval, Darío Rivera y Fabiola Arias por el apoyo, la motivación y la amistad que hicieron los días ligeros y llenos de risas.

DEDICATORIAS

A mis padres por ser mi mejor y más grande ejemplo. Por enseñarme que rendirse nunca es una opción y que siempre se puede llegar a la meta. Por formar la persona que soy el día de hoy. Este trabajo es para ustedes.

A mi esposo Rodrigo por el apoyo incondicional, por el camino recorrido siempre a mí lado, por motivarme día a día a seguir adelante, por tanto amor y paciencia.

A mis hermanas Karla y Cynthia por enseñarme que una inmensa lucha todo lo puede, por todo el cariño y por creer siempre en mí.

A mis sobrinos Suri, Emilia y José Carlos por brindarme el cariño, la ternura y la fuerza en cada momento.

A mi abuela Emma[†] que, desde el cielo siempre me cuida y me guía.

RESUMEN

En este trabajo de investigación se trabajaron sistemas ATPS formados por PEG/ Na_2SO_4 para la extracción de H_3PO_4 de una fase acuosa a una fase rica en polímero. Las condiciones óptimas para formar los sistemas bifásicos en presencia de ácido fosfórico se determinaron experimentalmente y se obtuvo el diagrama de fases de los sistemas ATPS compuestos de H_2O , PEG, Na_2SO_4 y H_3PO_4 . Se cuantificaron los diferentes componentes presentes en los sistemas como PEG, Na_2SO_4 , H_3PO_4 y las impurezas presentes en el ácido como Al(III), Ca(II), Fe(III), Cd(II), V(IV) en cada una de las fases, mostrando que fue posible transferir aproximadamente el 75% del H_3PO_4 a la fase rica en PEG. Además de que aproximadamente el 80% de las impurezas permanecieron en la fase rica en sal. El proceso de desextracción de H_3PO_4 se lleva a cabo con la formación de Na_2HPO_4 utilizando NaOH, que lleva a la formación de un segundo sistema ATPS capaz de recuperar el 87% de la sal fosfatada en la fase rica en sal en solo una etapa.

Se realizó la caracterización de los sistemas ATPS por espectrometría Raman para verificar la interacción entre el PEG y el H_3PO_4 , que se muestra en el desplazamiento de las señales Raman en los espectros. Se trabajó también con la simulación por dinámica molecular de los sistemas PEG- H_3PO_4 - H_2O para conocer el comportamiento de las interacciones por puente de hidrógeno que se dan entre las especies. Por último, se propone el modelo de extracción de H_3PO_4 para conocer los coeficientes estequiométricos de los solvatos propuestos y para confirmar el comportamiento entre las moléculas de H_3PO_4 y PEG.

Este trabajo de investigación demuestra por primera vez es posible utilizar sistemas ATPS para diseñar un proceso de purificación de ácido fosfórico amigable con el medio ambiente

ABSTRACT

In this work a polyethylene glycol (PEG)/Na₂SO₄ aqueous two phase system (ATPS) was formulated for the extraction of phosphoric acid from an aqueous solution to a polymer rich phase. The optimal conditions to form a biphasic system in the presence of phosphoric acid were determined experimentally. The phase diagram of ATPS composed of water, PEG, Na₂SO₄ and H₃PO₄ was obtained. Different components as PEG 1000 g/mol, Na₂SO₄, H₃PO₄ and acid impurities as Al(III), Ca(II), Fe(III), Cd(II), V(IV) were titrated in each phase of the systems showing that it was possible to transfer approximately a 75% of H₃PO₄ to the polymer rich phase. Moreover, up to 80% of the impurities stay in the salt rich phase. The stripping of H₃PO₄ was performed by the formation of Na₂HPO₄ using NaOH, which led to the formation of a second ATPS allowing the recovery of 87% of phosphate salt in the salt rich phase in only one stage.

Raman spectrometry was used to verify if there are interactions between PEG and H₃PO₄ in the ATPS, the displacement of the Raman signals in each one of the phases shows that there are bond hydrogen interactions in the systems. It was also studied the Molecular Dynamics of the ATPS to know the behavior of the hydrogen bonds interactions between PEG-H₂O-H₃PO₄. Finally, the extraction modeling for H₃PO₄ is proposed to establish the stoichiometric coefficients of the solvates and to confirm the behavior between PEG-H₃PO₄ molecules in the ATPS.

This work demonstrated for the first time the possible use of ATPS for designing a greener purification process of phosphoric acid.

ÍNDICE TEMÁTICO

Introducción	1
Justificación	2
1. Antecedentes	3
1.1 El ácido fosfórico	3
1.1.1 Propiedades físicas y químicas	3
1.1.2 Fabricación del ácido fosfórico	4
1.1.3 Procesos de producción	4
1.1.4 Purificación del ácido fosfórico	8
1.1.5 Usos y aplicaciones	11
1.2 Sistemas de dos fases acuosas	18
1.2.1 Efecto de las sales sobre la solubilidad de una especie	20
1.2.2 Formación de los sistemas acuosos de dos fases	21
1.2.3 Las fases	22
1.2.4 Coeficientes de partición en sistemas acuosos de dos fases	23
1.2.5 Efectos inter-iónicos en las soluciones electrolíticas	27
1.2.6 Aplicaciones de ATPS	28
1.2.7 Métodos de caracterización para los ATPS	31
1.2.7.1 Titulación potenciométrica ácido-base	31
1.2.7.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible	31
1.2.7.3 ICP-OES	32
1.2.7.4 Espectroscopía Raman	33
1.2.7.5 Método Karl-Fischer	34
1.3 Dinámica Molecular	35
1.3.1 Interacciones moleculares	35
1.3.2 El algoritmo dinámico molecular	38
1.3.3 GROMACS	41
1.4 Modelado de una operación de extracción líquido-líquido	44
1.4.1 Equilibrio líquido-líquido	44
1.4.2 Sistemas de extracción	45
1.4.3 Coeficientes de actividad y modelo de Pitzer	47
1.4.4 Sistema $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	50
1.4.5 Simulación de procesos	51
Objetivos	
Objetivo general	55
Objetivos particulares	55
2. Metodología	56
2.1 Reactivos	56
2.2 Parte experimental	56
2.2.1 Preparación de los sistemas ATPS	56
2.2.2 Diagrama de fases	58
2.2.3 Cuantificación de ácido fosfórico	58
2.2.4 Cuantificación de PEG 1000 g/mol	60

2.2.5 Cuantificación de sulfato de sodio	60
2.2.6 Cuantificación de impurezas presentes en los sistemas de dos fases acuosas	61
2.2.7 Proceso de desextracción	62
2.2.8 Proceso de reutilización	64
2.2.9 Análisis por espectroscopía Raman	64
2.2.10 Determinación de contenido de H ₂ O en los ATPS	66
3. Resultados ATPS y caracterización	68
3.1 Estudio del proceso de sistemas acuosos de dos fases para la purificación de H ₃ PO ₄ y su caracterización	68
3.1.1 Curva binodal del sistema acuoso de dos fases PEG/Na ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄	68
3.1.2 Variación del porcentaje de extracción de H ₃ PO ₄ en función a la variación de la concentración de H ₃ PO ₄	70
3.1.2.1 Porcentaje de extracción de H ₃ PO ₄ en función a la variación en la concentración de PEG	73
3.1.3 Polietilenglicol y sulfato de sodio en el sistema PEG/Na ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄ acuoso de dos fases	75
3.1.3.1 Determinación de PEG variando la concentración de PEG en los ATPS	75
3.1.3.2 Determinación de sulfato de sodio variando la concentración de PEG en los ATPS	77
3.1.4 Selectividad en los sistemas ATPS para la extracción de H ₃ PO ₄	79
3.1.5 Proceso de desextracción de la molécula de H ₃ PO ₄ de la molécula de PEG	81
3.1.6 Reutilización del polietilenglicol	82
3.2 Estudio de ATPS para la purificación de H ₃ PO ₄ por espectrometría Raman	84
4. Resultados de simulación molecular y modelo de extracción	95
4.1 Dinámica Molecular	95
4.1.1 Simulación de dinámica molecular en fase polímero	95
4.1.2 Simulación de dinámica molecular en fase salina	100
4.2 Modelo de extracción líquido-líquido por sistemas acuosos de dos fases de H ₃ PO ₄ por medio de PEG 1000 g/mol	103
4.2.1 Relación PEG-H ₃ PO ₄	103
4.2.2 Determinación estequiométrica de los solvatos de H ₃ PO ₄ -PEG extraídos a la fase rica en polímero y sus constantes de extracción	109
4.2.3 Estequiometría de los posibles solvatos de H ₃ PO ₄ -PEG extraídos a la fase rica en polímero y sus constantes de extracción	112
CONCLUSIONES	117
PERSPECTIVAS	118
BIBLIOGRAFÍA	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1 Diagrama de flujo para la producción de H_3PO_4 por el proceso térmico	6
Figura 1.1.2 Diagrama de flujo del proceso de producción de H_3PO_4 por vía húmeda	8
Figura 1.2.1 Representación de un sistema acuoso de dos fases (ATPS) para la purificación de ácido fosfórico	19
Figura 1.2.2 Diagrama de fases para un sistema de dos fases acuosas	21
Figura 2.2.1 Representación de un sistema acuoso de dos fases para la purificación de H_3PO_4	57
Figura 2.2.2 Sistema ATPS formado por PEG/ Na_2SO_4 para la purificación de H_3PO_4	57
Figura 2.2.3 Titulador automático Titrino 798 de la marca Methrom	58
Figura 2.2.4 Espectrofotómetro Cary 50 Probe de la marca Varian	60
Figura 2.2.5 Espectrómetro de emisión óptica Optima 8300 de la marca Perkin Elmer	62
Figura 2.2.6 Diagrama de desextracción de PEG de la molécula de H_3PO_4	63
Figura 2.2.7 Espectrómetro DXR Raman Microscope de la marca Thermo Scientific	64
Figura 3.1.1 Curva binodal del sistema ATPS PEG/ Na_2SO_4 y curva binodal del sistema ATPS PEG/ $[Na_2SO_4 + H_3PO_4]$	69
Figura 3.1.2 Porcentaje de extracción de H_3PO_4 en función de la variación en la concentración de H_3PO_4	71
Figura 3.1.3 Isotherma de extracción de H_3PO_4 con PEG 1000 g/mol 0.37 M y Na_2SO_4 1.87 M	72
Figura 3.1.4 Diagrama de predominio de especies de H_3PO_4	73
Figura 3.1.5 Porcentaje de extracción de H_3PO_4 en función de la concentración de PEG en la fase rica en polímero, utilizando 1.87 M de Na_2SO_4 y 3 M de H_3PO_4	74
Figura 3.1.6 Porcentaje de extracción de H_3PO_4 en función de la concentración de PEG en la fase rica en polímero, utilizando 1.87 M de Na_2SO_4 y 3 M de H_3PO_4 y la disolución de cationes Fe(III), Cd(II), Al(III), Ca(II) y $(VO)^{+2}$	74

Figura 3.1.7 Porcentaje en peso de PEG en fase rica en polímero y fase salina en función de la concentración de PEG utilizando 1.87 M de Na ₂ SO ₄	76
Figura 3.1.8 Porcentaje en peso de PEG en fase rica en polímero y fase salina en función de la concentración de PEG utilizando 1.87 M de Na ₂ SO ₄ y 3 M de H ₃ PO ₄	76
Figura 3.1.9 Porcentaje en peso de sulfato de sodio en fase rica en polímero y fase rica en sal en función de la concentración de PEG utilizando 1.87 M de Na ₂ SO ₄	78
Figura 3.1.10 Porcentaje en peso de sulfato de sodio en fase rica en polímero y fase rica en sal en función de la concentración de PEG utilizando 1.87 M de Na ₂ SO ₄ y 3 M de H ₃ PO ₄	78
Figura 3.1.11 Porcentaje de extracción de iones en la fase rica en polímero en función del tiempo de agitación	79
Figura 3.2.1 Espectro Raman de PEG 1000 en solución acuosa	85
Figura 3.2.2 Espectro Raman de la mezcla PEG + Na ₂ SO ₄	86
Figura 3.2.3 Espectro Raman de la mezcla PEG + H ₃ PO ₄	87
Figura 3.2.4 Espectro Raman del Na ₂ SO ₄ en solución acuosa	87
Figura 3.2.5 Espectro Raman de la disolución de H ₃ PO ₄ 3 M	88
Figura 3.2.6 Espectro Raman de la mezcla de H ₃ PO ₄ + Na ₂ SO ₄	88
Figura 3.2.7 Espectro Raman de la fase rica en PEG del ATPS en ausencia de H ₃ PO ₄	89
Figura 3.2.8 Espectro Raman de la fase rica en PEG del ATPS en presencia de H ₃ PO ₄	89
Figura 3.2.9 Espectro Raman de la fase rica en Na ₂ SO ₄ en ausencia de H ₃ PO ₄	90
Figura 3.2.10 Espectro Raman de la fase rica en Na ₂ SO ₄ en presencia de H ₃ PO ₄	91
Figura 3.2.11 Espectros Raman de la fase rica en PEG utilizando H ₃ PO ₄ 1, 2, 3, 4 y 5 M	92
Figura 3.2.12 Espectros Raman de la fase rica en Na ₂ SO ₄ utilizando H ₃ PO ₄ 1, 2, 3, 4 y 5 M	93
Figura 4.1.1 Gráfico de número de enlaces de hidrógeno en función del tiempo, obtenido de la simulación por dinámica molecular de la fase rica en polímero	96
Figura 4.1.2 Imagen de simulación por dinámica molecular de fase rica en polímero	96

Figura 4.1.3 Imagen de la simulación molecular de la fase rica en polímero con las moléculas de PEG (color gris), H_3PO_4 (color verde), y H_2O (color rojo) presentes	98
Figura 4.1.4 (B-D) Modelo que describe el arreglo de enlaces por puente de hidrógeno, una primera capa de hidratación estable seguida de la formación de bultos de agua	98
Figura 4.1.5 Gráfico de distribución de distancia de enlace de hidrógeno en la fase rica en polímero	100
Figura 4.1.6 Gráfico de numero de enlaces de hidrógeno en función del tiempo obtenido de la simulación por dinámica molecular de la fase rica en sal	101
Figura 4.1.7 Gráfico de distribución de distancia de enlace de hidrógeno de la fase rica en sal	102
Figura 4.2.1 Isoterma de extracción de logaritmo de concentración de H_3PO_4 en fase polímero en función del logaritmo de la concentración de H_3PO_4 en fase salina	104
Figura 4.2.2 Logaritmo del coeficiente de distribución de H_3PO_4 en función del logaritmo de la concentración de H_3PO_4 en fase polímero al equilibrio	105
Figura 4.2.3 Logaritmo del coeficiente de distribución del H_3PO_4 en función del logaritmo de la concentración de PEG utilizando 1.87 M de Na_2SO_4 y 3 M de H_3PO_4	107
Figura 4.2.4 Porcentaje de extracción de H_3PO_4 en función de la variación de la concentración de H_3PO_4	115

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.1 Análisis típico de un ácido fosfórico industrial de diferente calidad	12
Tabla 1.3.1 Unidades de medida básicas utilizadas en GROMACS	41
Tabla 1.3.2 Cantidades reducidas de Lennard Jones	42
Tabla 2.2.1 Concentraciones típicas de las principales impurezas presentes en una muestra de H_3PO_4 de grado industrial	61
Tabla 3.1.1 Porcentaje en peso de PEG y Na_2SO_4 utilizados para trazar la curva binodal del sistema acuoso de dos fases	69
Tabla 3.1.2 Valores de β para la formación de complejos con sulfatos	80
Tabla 3.1.3 Porcentaje de H_3PO_4 presente en cada fase después de la reutilización de PEG, utilizando H_3PO_4 3 M, Na_2SO_4 1.87 M y PEG 0.5 M	82
Tabla 3.2.1 Contenido de las muestras de las que se obtuvieron los espectros Raman para el análisis de los sistemas ATPS para la purificación de H_3PO_4	84
Tabla 4.2.1 Coeficiente de actividad molar de H_3PO_4 y actividad molar de H_2O en función de la concentración de H_3PO_4 y de Na_2SO_4	108
Tabla 4.2.2 Estequiometrías posibles de los solvatos propuestos.	113
Tabla 4.2.3 Solvatos y constantes de extracción de H_3PO_4	114

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es después del ácido sulfúrico el de mayor producción en el mundo. Es utilizado como materia prima para la fabricación de fosfatos.

Aproximadamente el 90% del H_3PO_4 producido a nivel mundial es obtenido por el proceso húmedo, que produce un ácido que se caracteriza por un bajo costo y por un elevado contenido de impurezas catiónicas, por lo que para la gran mayoría de sus aplicaciones requiere ser purificado. La purificación del ácido se lleva a cabo principalmente por extracción con solventes, requiriendo de otras etapas como desextracción, precipitación y evaporación, lo que hace que el proceso resulte complicado y con costos de operación elevados. Por lo cual resulta útil el desarrollo de nuevas tecnologías para la purificación de dicho ácido.

Dentro de la extracción líquido-líquido se encuentran los procesos bifásicos, también llamados sistemas ATPS (Aqueous Two Phase Systems, por sus siglas en inglés). Los sistemas de dos fases acuosas se forman al mezclar dos polímeros inmiscibles, un polímero y una sal o surfactante y una sal en presencia de agua. Al alcanzar el equilibrio, el sistema se separa en dos fases, cada una enriquecida en uno de los componentes. Dicho proceso es comúnmente utilizado para la purificación de biomoléculas como proteínas y también para la purificación de fármacos.

Es por lo anterior que resulta interesante estudiar este tipo de sistemas en la purificación de otro tipo de moléculas. Por este motivo, el objetivo de este proyecto es purificar el ácido fosfórico utilizando sistemas ATPS.

El documento se conforma básicamente de cuatro partes: I. Antecedentes, la cual aborda obtención, usos y aplicaciones del H_3PO_4 , así como la descripción de los sistemas ATPS y lo reportado hasta ahora. Se muestran además los fundamentos de simulación molecular, modelado de extracción y de las técnicas de caracterización utilizadas para el proyecto. II. Metodología de los sistemas trabajados. III. Resultados y discusión obtenidos del trabajo de investigación y IV. Conclusiones y perspectivas del proyecto de investigación desarrollado.

JUSTIFICACIÓN



El ácido fosfórico es el segundo ácido producido a gran escala, después del ácido sulfúrico; y es debido a las múltiples aplicaciones que tiene éste, que requiere en algunas de ellas un grado de pureza.

Los métodos de extracción líquido-líquido, neutralización y precipitación utilizados actualmente para la purificación de ácido fosfórico involucran el uso de solventes orgánicos, los cuales son compuestos volátiles y tóxicos para el medio ambiente, así como otras etapas en el proceso en las cuales se requiere gasto energético.

Debido a lo anterior, resulta útil e importante desarrollar nuevas tecnologías para la purificación de ácido fosfórico proveniente del proceso por vía húmeda, donde el método propuesto en este proyecto doctoral bajo el proceso de extracción por formación de sistemas de dos fases acuosas sustituya de manera eficiente la purificación del ácido fosfórico por extracción con solventes y las etapas subsecuentes necesarias.

Es por ello por lo que en este proyecto se propone trabajar con el sistema de dos fases acuosas para la purificación de ácido fosfórico.

1. ANTECEDENTES

1.1 EL ÁCIDO FOSFÓRICO

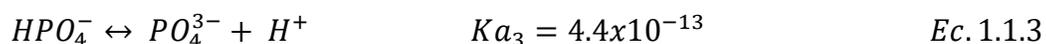
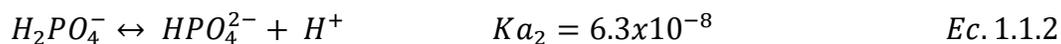
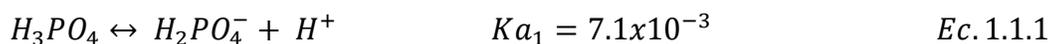
El ácido fosfórico (H_3PO_4) es el segundo ácido producido a gran escala después del ácido sulfúrico (H_2SO_4) [1]. En su forma cristalina es un sólido incoloro e inodoro y en su forma líquida es viscoso y transparente. Este ácido es utilizado como materia prima para la fabricación de fosfatos, los cuales sirven para la elaboración de detergentes, productos alimenticios, dentífricos y fertilizantes. Los procesos industriales más importantes para producir el ácido fosfórico son el proceso térmico y el proceso húmedo.

1.1.1 Propiedades físicas y químicas

La sustancia obtenida por la reacción química del pentóxido de fósforo (P_2O_5) con agua (H_2O) tiene una composición que corresponde a la fórmula H_3PO_4 , y es llamada ácido ortofosfórico, aunque ésta no es la única forma de ácido fosfórico que existe, pues se tiene también el ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$), ácido tripolifosfórico ($H_5P_3O_{10}$) y ácido metafosfórico ($(HPO_3)_n$) [1].

El ácido ortofosfórico 100% puro, es un sólido cristalino ortorrómbico de color blanco que funde a $42.35\text{ }^\circ\text{C}$, para convertirse en un líquido muy viscoso. Es soluble en etanol y muy soluble en agua. Las concentraciones comunes de las soluciones acuosas del ácido fosfórico industrial son del 75 al 85% de H_3PO_4 .

El ácido fosfórico cristaliza con una fuerte tendencia al sobre enfriamiento formando el hemidrato, que tiene un punto de fusión de $29.25\text{ }^\circ\text{C}$, comienza a ser anhidro a $130\text{ }^\circ\text{C}$ y gradualmente cambia a ácido metafosfórico cuando se calienta a $300\text{ }^\circ\text{C}$. En solución acuosa, el H_3PO_4 , actúa como un ácido triprótico, teniendo tres átomos de hidrógeno ionizables [2].



1.1.2 Fabricación del ácido fosfórico

El H_3PO_4 comercialmente se obtiene de fosfato mineral. El fosfato mineral tiene la composición $Ca_5(PO_4)_3X$, donde X puede ser F, Cl, OH, o $\frac{1}{2} CO_3$. El mineral más frecuente es la apatita (flúor-apatita), $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$ [3]. Por erosión del fosfato mineral se forma la fosforita (roca fosfórica), como acumulaciones de fosfato de calcio que con el tiempo se cristalizan. Su composición química se puede representar por la fórmula $Ca_5(PO_4)_3F$. Los yacimientos de fosforita se encuentran normalmente, en forma de extensos depósitos de origen sedimentario. Una gran mayoría está formada por gránulos pequeños, aglomerados con carbonatos cálcicos, arcilla y sílice.

Casi todas las fosforitas contienen también impurezas, material orgánico, óxidos de aluminio y hierro, sílice, carbonatos de calcio y magnesio, fluoruro, arcillas o compuestos de uranio.

Para separar las impurezas y enriquecer al mineral, se somete éste, después del molido al proceso de flotación, el producto resultante contiene entre el 31 y el 36% de P_2O_5 [4].

1.1.3 Procesos de producción.

El ácido fosfórico es el ácido mineral producido a gran escala. Los procesos industriales más importantes para producirlo son el proceso térmico y el proceso húmedo [4].

1.1.3.1 Proceso térmico (ácido de horno).

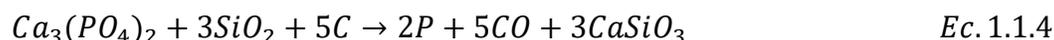
En este proceso el fósforo en forma elemental es calentado para producir pentóxido de fósforo (P_2O_5). Este compuesto es hidratado, los lodos son removidos y el H_3PO_4 es colectado como una fina niebla. Debido a las altas temperaturas de combustión, la reactividad del P_2O_5 caliente y la naturaleza corrosiva del ácido producido, Tennessee Valley Authority (TVA) adoptó un diseño para quemar fósforo con cámaras revestidas con grafito para evitar la corrosión en las instalaciones [5].

1. ANTECEDENTES



En el proceso de obtención del ácido fosfórico en hornos de arco eléctrico, las fosforitas se reducen a fósforo elemental por la acción del calor y coque, en presencia de sílice. Después el fósforo se oxida a pentóxido de fósforo, el cual se hace reaccionar con agua para obtener ácido fosfórico.

Las reacciones involucradas en el proceso son las siguientes:



Las fosforitas se cargan primero en un horno de sinterización para darles la forma de nódulos y facilitar con ello el escape de vapores de fósforo. Posteriormente se añade coque triturado y arena, se pasa la mezcla al horno de arco, donde hay tres electrodos de carbón, conectados a una corriente trifásica alterna. La carga se funde a más de 1300 °C, reduciendo los fosfatos y formándose vapores de fósforo elemental.

Los gases producidos en el horno, fósforo y CO, salen a altas temperaturas a través de un ventilador, y se mezclan con una corriente de aire, oxidándose el fósforo a P₂O₅ y el CO a CO₂. Entonces los gases pasan a una torre en la que se hace circular agua formándose el ácido fosfórico en una concentración del 80-85% que está prácticamente exento de impurezas [6].

En la Figura 1.1.1 se muestra el diagrama de flujo para la obtención del ácido fosfórico por el proceso térmico TVA donde se emplean torres separadas para la combustión y la hidratación [6].

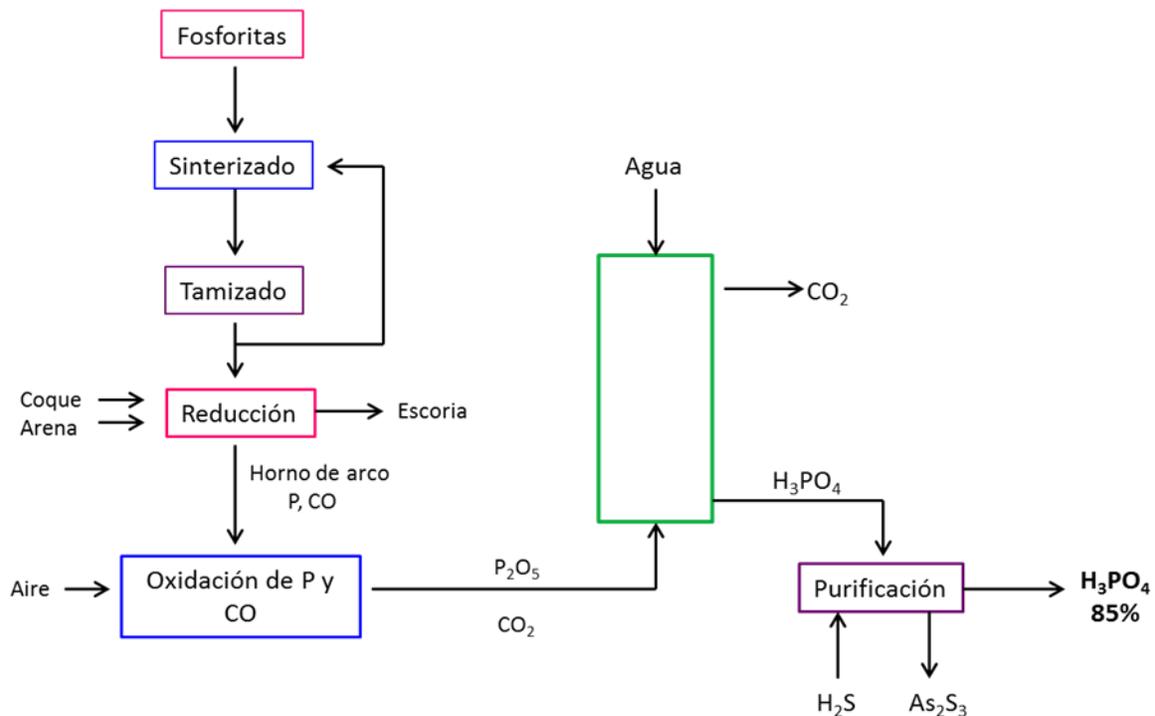


Figura 1.1.1 Diagrama de flujo para la producción de H₃PO₄ por el proceso térmico TVA (ácido de horno).

1.1.3.2 Proceso húmedo.

El proceso húmedo es el proceso más importante para producir el ácido fosfórico. Cerca del 90% del ácido fosfórico producido tanto en los Estados Unidos, como a escala mundial se obtiene por este proceso y es usado casi exclusivamente para aplicaciones agrícolas, tanto en fertilizantes como en suplementos alimenticios. Sólo un pequeño porcentaje de éste se utiliza para aplicaciones técnicas después de su purificación.

La obtención del ácido fosfórico por vía húmeda se lleva a cabo por disgregación de los fosfatos minerales en el ácido sulfúrico. Los minerales fosfatados (fosforitas) son sustancias insolubles en el agua que contienen muchas impurezas, sobre todo silicatos y fluoruros de calcio, magnesio, aluminio y hierro. Además de reducir el contenido de P₂O₅ en la roca, las impurezas pueden también aumentar los gastos de la producción y afectar adversamente la calidad del producto [7].

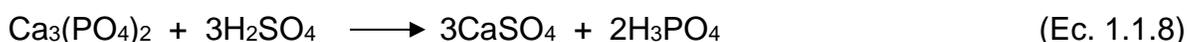
1. ANTECEDENTES



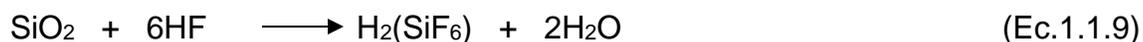
La reacción entre el ácido sulfúrico y la fosforita para obtener el ácido fosfórico es la siguiente:



El principio químico del proceso consiste en desplazar con el ácido sulfúrico, al fosfato que forma parte del fosfato mineral y que una vez desplazado se puede separar después como H_3PO_4 . El ácido sulfúrico se combina como sulfato cálcico casi insoluble, generando la siguiente reacción.



El fluoruro de hidrógeno se separa en forma de un compuesto de silicio.



La producción del ácido fosfórico por vía húmeda supone las siguientes etapas (Figura 1.1.2):

1. Molienda, debe haber un control del tamaño de cristal. Sí es grande, queda roca sin atacar y si es fino, alteraría el equilibrio por formación de cristales irregulares al presentar zonas de alta acidez libre y otras de baja.
2. Disolución de la roca en H_2SO_4 .
3. Retención de la suspensión ácida.
4. Separación del sulfato cálcico por filtración.
5. Concentración del ácido hasta el valor deseado.

En este proceso se utilizan fosforitas que contienen entre el 30 y el 35% de P_2O_5 , muy pulverizadas. La mayor o menor eficacia del proceso depende de las pérdidas de P_2O_5 en la reacción y en la filtración por disolución incompleta de las rocas, por la formación de fosfatos insolubles o por lavado insuficiente de la masa filtrada.

La forma en que finalmente se precipite el sulfato de calcio depende de las condiciones de la reacción. Operaciones a una temperatura de 70-80 °C y con una concentración de P_2O_5 de 30%

1. ANTECEDENTES

en la fase líquida dan como resultado la precipitación de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A temperaturas de 80-90 °C y una concentración de P_2O_5 de 40%, se tiene la forma de semihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Operaciones fuera de estas condiciones generalmente resultan en una velocidad de filtración pobre. El tipo de sulfato de calcio producido y la concentración de ácido obtenido, influyen en las diferencias fundamentales que hay entre los diferentes procesos [7].

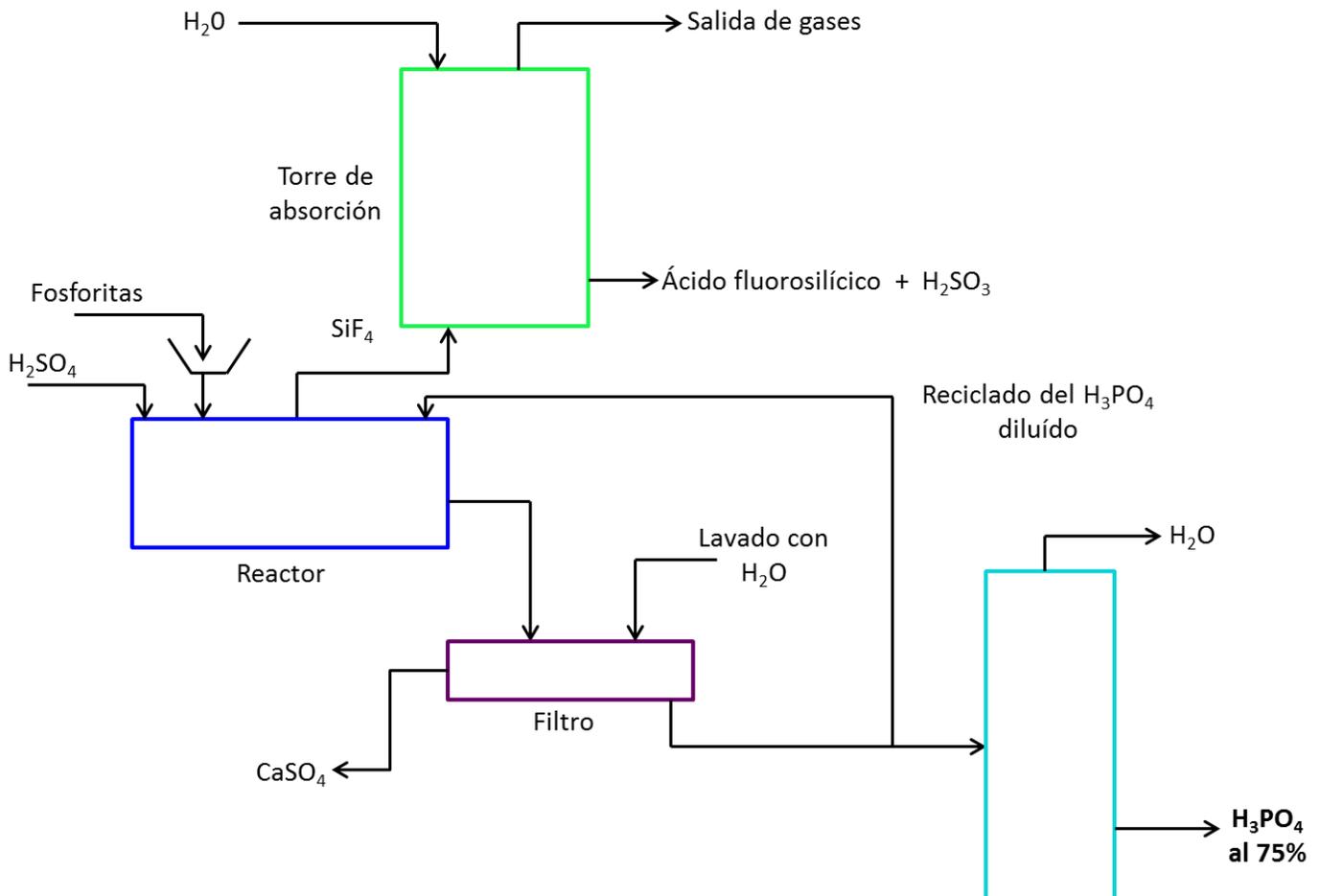


Figura 1.1.2 Diagrama de flujo del proceso de producción de H₃PO₄ por vía húmeda.

1.1.4 Purificación del ácido fosfórico.

Cualquiera que sea el método usado en una planta industrial para la manufactura del ácido fosfórico, éste contiene impurezas. Dentro de este grupo de impurezas, las principales son de tipo catiónicas que afectan la densidad y la viscosidad del ácido fosfórico particularmente a altas

concentraciones de P_2O_5 . Las impurezas inorgánicas también conducen a la precipitación de lodos de complejos de fosfatos y de fluorosilicatos que pueden interferir en el proceso de producción por vía húmeda. Las principales impurezas aniónicas son los iones sulfato y los cloruros. Las impurezas orgánicas, además de tener un efecto potencial en el proceso húmedo de producción, pueden dar lugar a una coloración negra intensa en el producto [8].

1.1.4.1 Purificación del ácido fosfórico del proceso térmico.

La principal impureza en el ácido fosfórico obtenido por el proceso térmico es el arsénico, en forma de ácido arsenioso, presente en una concentración de 20-100 ppm en el fósforo elemental y en el ácido fosfórico. Para remover arsénico, el ácido fosfórico destinado para aplicaciones alimenticias, farmacéuticas y algunas a escala industrial se trata con sulfuro de hidrógeno (H_2S). En general, el tratamiento reduce el contenido de arsénico a menos de 0.5 ppm [6].

1.1.4.2 Purificación del ácido fosfórico del proceso húmedo.

El ácido del proceso húmedo es negro y contiene metales y flúor disueltos, así como compuestos orgánicos disueltos y coloidales.

Antes de la purificación, el ácido fosfórico crudo se concentra y clarifica mediante evaporación, precipitación y filtración. Durante este paso, el flúor es removido como fluoruro de hidrógeno. Para varias aplicaciones en industrias de no-fertilizantes, el ácido fosfórico obtenido por vía húmeda, aún después de la clarificación, es demasiado impuro. El ácido fosfórico obtenido por vía húmeda, desde el punto de vista económico, es un producto atractivo. Sin embargo, es necesario purificar este ácido para la mayoría de las aplicaciones.

Dentro de los procesos utilizados para purificar ácido fosfórico están:

a) Procesos de neutralización.

Cuando el ácido purificado es requerido únicamente para la producción de fosfatos, la remoción de impurezas es facilitada por la neutralización. Empleando en general, carbonato de sodio o hidróxido de sodio, ya que muchas de las impurezas son precipitadas como fosfatos insolubles.

Este proceso de purificación no permite la obtención de un producto lo suficientemente puro para aplicaciones alimenticias [5].

b) Procesos utilizando solventes.

- i. Precipitación. Un solvente orgánico miscible en agua es adicionado en exceso al ácido fosfórico y esto tiene el efecto de insolubilizar muchas impurezas disueltas en el ácido. Los solventes más utilizados son: metanol, acetona, metiletilcetona y dioxano. El inconveniente de este tipo de procesos es que el ácido fosfórico tiene que ser separado del exceso de solvente, generalmente por destilación, proceso que es muy costoso.
- ii. Extracción líquido-líquido. Se basa en la extracción de ácido fosfórico utilizando un solvente orgánico, de manera selectiva respecto a las impurezas catiónicas presentes en el ácido. Muchas veces no es suficiente la selectividad por el ácido respecto a las impurezas aniónicas, por lo que son incluidas etapas de precipitación o evaporación en la purificación [5]. Los solventes utilizados para este tipo de procesos de purificación son alcoholes de cadena corta (C_4 a C_8), éteres, cetonas, aminas y ésteres de fosfato.

M.I. Amin y colaboradores, realizaron purificación de H_3PO_4 por extracción líquido-líquido con alcoholes alifáticos (butanol, hexanol y octanol) para separar los iones metálicos y los fluoruros de la solución acuosa [9], obteniendo porcentajes de hasta 90% de extracción de ácido fosfórico 9.2 M en tres etapas de extracción. N.S. Awwad y colaboradores también proponen una técnica de purificación de ácido fosfórico utilizando alcoholes. En este caso, utilizan pentanol, hexanol, heptanol, octanol y alcohol isoamílico y queroseno como diluyente. Porcentajes del 90% de extracción de ácido fosfórico se alcanzan en tres etapas utilizando estos componentes [10].

Por otro lado, Hannachi Ahmed y colaboradores purifican ácido fosfórico obtenido del proceso húmedo, utilizando una mezcla de solventes, metil isobutil cetona (MIBK) y fosfato de tributilo (TBP). Ambos solventes resultan atractivos para la purificación, por su inmiscibilidad en soluciones acuosas, selectividad hacia el ácido fosfórico y fácil recuperación [11]. Un parámetro importante que controlar en este caso es la temperatura, ya que el TBP tiene alta viscosidad y

es necesario aumentar la temperatura para que la extracción se pueda llevar a cabo de manera satisfactoria. Utilizando esta mezcla de solventes, ellos obtienen hasta un 60% de purificación de ácido fosfórico.

Otra manera de purificar el ácido fosfórico es minimizando las impurezas catiónicas que contiene, Ahmed A. El-Asmy y colaboradores utilizan tres diferentes minerales (bentonita, caolinita y vermiculita) para remover ácidos húmicos y materiales suspendidos del ácido fosfórico obtenido del proceso húmedo [12]. Por otro lado, para remover hierro, fluoruros y otros cationes utilizaron una mezcla de $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, K_2SO_4 y aditivos de xantato amílico de potasio para precipitar dichas impurezas. Logrando remover fluoruros hasta un 93.89% y hierro hasta un 79.19%. Este es un método alternativo para purificar ácido fosfórico en el que de alguna manera se trabaja con las impurezas no con el ácido directamente. A.A El-Bayaa y colaboradores proponen algo similar extrayendo hierro y uranio de ácido fosfórico obtenido por el proceso húmedo utilizando arena de sílice blanca, logrando remover hasta el 84% de hierro y el 75% de uranio [13]

Utilizando la Kola apatita para purificar ácido fosfórico, R. Kijkowska y colaboradores, logrando purificar el 50% de H_3PO_4 y disminuyen el contenido de sulfatos y fluoruros. Trabajando a temperaturas de 80°C y en tres etapas de purificación, este proceso es selectivo para las impurezas presentes en el ácido fosfórico obtenido por la vía húmeda [14].

Otro proceso innovador e interesante para la purificación de H_3PO_4 es el uso de la nanofiltración y la osmosis inversa. El proceso involucra el uso de diferentes membranas de uso comercial y se logran porcentajes de purificación de ácido fosfórico de hasta el 98% [15].

1.1.5 Usos y aplicaciones.

El ácido fosfórico industrial se produce en varios grados de pureza, de acuerdo con su uso y/o aplicación, entre ellos se tiene los grados técnico, alimenticio, farmacéutico y electrónico. En la Tabla 1.1.1 se presenta un análisis del ácido para estos grados de pureza.

1. ANTECEDENTES

Tabla 1.1.1 Análisis típico de un ácido fosfórico industrial de diferentes calidades [16].

Ácido fosfórico grado técnico	
Pureza	85 % mín.
HCl	0.001 % máx.
SO₄²⁻	0.01 % máx.
Fe	0.005 % máx.
As	0.01 % máx.
Metales pesados	0.05 % máx.
Ácido fosfórico grado alimenticio	
Pureza	85 % mín.
As	1 ppm máx.
F	10-15 ppm máx.
HCl	5 ppm máx.
Metales pesados	10 ppm máx.
SO₄²⁻	50 ppm máx.
Ácido fosfórico grado farmacéutico	
Pureza	85 % mín.
As	1 ppm máx.
Fe	20 ppm máx.
HCl	5 ppm máx.
Metales pesados	10 ppm máx.
SO₄²⁻	50 ppm máx.
Ácido fosfórico grado electrónico	
Pureza	85 % mín.
Pérdida sobre ignición	0.1 % máx.
Cl⁻	2 ppm máx.
SO₄²⁻	10 ppm máx.
NO₃⁻	3 ppm máx.
Mn	1 ppm
Fe	10 ppm
As	1 ppm máx.
Metales pesados	5 ppm máx.

1. ANTECEDENTES



Los fertilizantes fosfatados enriquecen los suelos y ayudan al crecimiento de las plantas.

La mayor parte del ácido fosfórico producido no utilizado en fertilizantes se convierte en fosfatos. La combinación de fósforo especialmente en forma de fosfatos solubles son componentes esenciales de los organismos animales y vegetales. Se les encuentra en la sustancia ósea, nerviosa y celular. Los fosfatos son por ello necesarios para la alimentación del hombre, de los animales y de las plantas, y por consiguiente como componentes importantes de los fertilizantes [3,4].

Una parte de los fosfatos producidos a partir del ácido fosfórico se utiliza como componente nutritivo en la fabricación de alimentos para el hombre y suplementos alimenticios para ganado. Otra parte se dedica a la fabricación de los detergentes. Como componente esencial de los detergentes sintéticos está el polifosfato y el trifosfato pentasódico $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

El ácido fosfórico grado técnico también es usado para infinidad de aplicaciones entre las que se incluye el tratamiento de metales, refractarios y catálisis.

El ácido grado alimenticio es usado también en una amplia gama de aplicaciones dentro de la industria de los alimentos y bebidas. El ácido fosfórico en soluciones diluidas no es tóxico y presenta agradable sabor. Por lo que es usado en bebidas de cola, cervezas, algunas jaleas, quesos y conservas.

Otras aplicaciones en alimentos incluyen su uso como regulador de pH en la preparación de gelatinas y mermeladas, limpiador ácido para equipo de producción de lácteos y en el proceso de clarificación durante la fabricación de azúcar.

El ácido grado farmacéutico se utiliza en la fabricación de algunos cementos dentales, en la práctica médica se administran cantidades de ácido fosfórico para suplir la falta de acidez en el estómago, sin que produzca efectos secundarios.

Entre otras de las aplicaciones del ácido fosfórico se encuentran: grabado y litografía en los textiles, el abrillantamiento de las sedas coloreadas, en algunos procedimientos para teñir algodón y en la síntesis de ciertos colorantes. El desarrollo de nuevas aplicaciones en la década

de los 80's y 90's incluye formulaciones a base de ácido fosfórico para la limpieza de partes plásticas de automóviles y la demanda de ácido fosfórico de alta pureza de grado electrónico.

1.1.5.1 El ácido fosfórico como fertilizante.

Se necesitan conocer dos aspectos básicos para entender el funcionamiento del fósforo en el sistema suelo-planta: su dinámica en el suelo y la fisiología del cultivo. Luego del nitrógeno, el fósforo es el macronutriente que en mayor medida limita el rendimiento de los cultivos, interviene en numerosos procesos bioquímicos a nivel celular, contribuye a las raíces y a las plántulas a desarrollarse rápidamente y mejora su resistencia a las bajas temperaturas, incrementa la eficiencia del uso del agua y contribuye a la resistencia de algunas plantas a enfermedades.

El fósforo se encuentra en los suelos tanto en forma orgánica como inorgánica y su solubilidad en el suelo es baja. Las formas orgánicas de fósforo en el suelo se encuentran en el humus del suelo, en diferentes niveles de estabilización, distinguiendo entre ellas sustancias orgánicas más accesibles para las plantas y otras de menor accesibilidad. El proceso queda regulado por la actividad microbiana. Las formas inorgánicas se encuentran en los minerales primarios (apatitas), el fósforo absorbido en las arcillas. El fósforo en solución es el que pueden aprovechar las plantas (HPO_4^{2-} y H_2PO_4^-) [17].

Es importante conocer la movilidad del fósforo del sistema suelo-planta y cómo es la movilidad de nutrientes en el suelo. Las entradas se dan con el agregado de fertilizantes con fuentes de fósforo y con el fósforo orgánico o inorgánico. Las salidas se dan con la extracción por el cultivo, erosión, escurrimiento y lixiviación.

La movilidad del fósforo es a través del mecanismo de difusión y los factores que influyen en la difusión son: la constante de solubilidad, el gradiente de concentración de fósforo entre dos puntos considerados, la humedad y la temperatura, ya que la difusión aumenta con el incremento de la temperatura.

Por lo tanto, la fuente de fósforo debería ser colocada, en un cultivo, en el momento de la siembra y lo más cerca de las semillas.

1.1.5.2 Los fosfatos en suelos.

La importante interacción de los fosfatos aportados por la fuente de fósforo con la fase sólida del suelo hace que el aprovechamiento instantáneo del fósforo por la planta sea realmente escaso. La eficiencia de la fuente de fósforo varía según el tipo de suelo (pH y tipo de arcilla), fuente de fósforo aplicada y técnica de aplicación.

El P_2O_5 es esencial para el crecimiento de las plantas, desempeña un papel importante en la fotosíntesis, la respiración, el almacenamiento y transferencia de energía, y en la división y el crecimiento celular. Promueve la rápida formación y crecimiento de las raíces, mejora la calidad de la fruta, el follaje de las hortalizas, de los granos y es vital para la formación de las semillas, ya que está involucrado en la transferencia de las características genéticas de una generación a otra.

El P_2O_5 tiene muy poca movilidad en el suelo, y es un producto muy estable, por lo que las pérdidas por lixiviación son mínimas. Debido a esta característica, es determinante para su máximo aprovechamiento el método y la profundidad de aplicación dependiendo del cultivo. Esto es, colocarlo dentro del área de desarrollo y asegurar con ello la cercanía con el área de absorción de las raíces. El pH es un factor que influye sobre la solubilidad y disponibilidad del fósforo, éste es más disponible en pH de 6 a 7.

Las plantas pueden adsorber solamente el fósforo disuelto en la solución de suelo. Y puesto que la mayor parte del fósforo en el suelo existe en compuestos químicos estables, solo una pequeña cantidad de fósforo está disponible para la planta en cualquier momento dado. [18].

Las plantas absorben el fósforo de la solución del suelo como el ion HPO_4^{2-} o $H_2PO_4^-$. La forma en que el fósforo es absorbido es afectada por el pH. Las raíces pueden absorber el fósforo solamente de su entorno inmediato.

1. ANTECEDENTES



Las diferencias entre los residuos orgánicos y los fertilizantes minerales son principalmente: a) velocidad de disponibilidad para el cultivo: los residuos orgánicos tienen que ser primero descompuestos por la materia orgánica, mientras que los fertilizantes minerales ya tienen los compuestos en la forma que la planta los utiliza; b) Concentración: los residuos orgánicos tienen concentraciones más bajas de fósforo que los compuestos minerales, llegan al suelo con un contenido de fósforo variable entre el 0.05% y 0.5%.

Para poder estimar la cantidad de fósforo que un cultivo necesitará para su desarrollo, es recomendable realizar un análisis de suelo previo a la siembra. Esto no sólo permite conocer los niveles de fósforo en el suelo, sino que es una ayuda para no convertir la dosis de la fuente agregada en un problema ambiental.

Los índices químicos de determinación de fósforo en suelo son eficientes para evaluar la disponibilidad o la capacidad de suministro de fósforo para las plantas por parte del suelo, en términos relativos, pero no la cantidad que el suelo puede fijar en formas no disponibles y por lo tanto cuánto de lo aplicado queda para la planta. Por ello, es que la dosis requerida depende más del suelo y de su capacidad de retención de fósforo.

La concentración admisible de fósforo en soluciones de nutrientes es de 30-50 ppm, aunque se comprobó que se puede reducir a 10-20 ppm. En las soluciones de nutrientes que fluye continuamente, la concentración de fósforo puede ser incluso tan bajo como 1-2 ppm [18,19].

Para la mayoría de los cultivos, de 1-4 ppm de fósforo en la solución de suelo es suficiente para el crecimiento, desarrollo y fructificación normales. Por procesos de fijación y adsorción, el agua de riego debe ser mucho más concentrada en fósforo en el orden de 10 a 50 ppm.

El H_3PO_4 es el fertilizante más utilizado en riego por goteo, tanto por su aporte de fósforo como por su acción desincrustante y de prevención de precipitados [19-22].

Uno de los abonos más utilizados para incorporar fósforo al cultivo es el ácido fosfórico. Un fertilizante que viene en forma líquida, cómodo de utilizar (con sus respectivas precauciones), con un aporte genérico de 52% p/p de fósforo, con pH ácido y con un mayor control del aporte que se realiza para fertirrigación. Además, que también consigue eliminar restos orgánicos.

1. ANTECEDENTES



El fósforo interviene en la respiración celular y en el transporte y almacenamiento de energía. Interviene también en la formación de flores y adelanto en la maduración. A niveles bajos de fósforo, la planta reduce de producción de flores.

La conservación de una concentración adecuada de fósforo en el suelo para que pueda ser tomado por la planta depende de la velocidad relativa de descomposición de la materia orgánica.

Es debido a la importancia en el control de calidad que tienen en particular hoy en día los fertilizantes y otros productos de consumo humano, que las concentraciones y la pureza de la materia prima (ácido fosfórico) para obtener fosfatos debe mantenerse en límites permitidos para su uso.

1.2 SISTEMAS DE DOS FASES ACUOSAS Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Los sistemas de extracción líquido-líquido han demostrado ser las técnicas más utilizadas para la purificación y concentración de ácido fosfórico en un solvente orgánico inmiscible en agua. Una de las ventajas del proceso de extracción es que los solventes orgánicos usados son tóxicos, flamables, volátiles y generan residuos peligrosos. Debido a esto se ha estimulado el desarrollo de nuevas técnicas de extracción más seguras y amigables con el medio ambiente.

Dentro de este contexto la técnica de extracción líquido-líquido basada en un sistema de dos fases acuosas ha demostrado ser altamente efectiva y con un costo de inversión bajo, debido a que el mayor componente del sistema es agua. Esto provee una tecnología de extracción que elimina la necesidad del uso de compuestos orgánicos volátiles y es catalogado dentro de la química verde, además la técnica es fácilmente escalable [23].

Inicialmente la técnica fue desarrollada en 1896 cuando Martinus Willem Beijerinck accidentalmente encontró sistemas acuosos de dos fases mientras mezclaba soluciones acuosas de gelatina y almidón. Sin embargo, su aplicación real fue descubierta por Per-Ake Albertsson. Desde entonces, los ATPS han sido utilizados para varios propósitos [24-26] como la recuperación primaria y purificación parcial de una gran variedad de productos biológicos tales como proteínas, materiales genéticos, nanopartículas, etc. Recientemente, los ATPS han sido utilizados para la recuperación de metales.

Estos sistemas están formados por dos componentes: 1) sistema polímero-polímero, 2) sistema polímero-sal, 3) sistema alcohol-sal, 4) sistema basado en líquidos iónicos y 5) sistemas micelares [23]. Al ser combinados sobre concentraciones críticas el resultado es la formación de dos fases líquidas inmiscibles.

Los sistemas de dos fases acuosas más comunes son los formados por dos polímeros, usualmente polietilenglicol y dextrano; o los formados por un polímero y una sal (fosfato, sulfato o citrato). Otros tipos de sistemas incluyen, líquidos iónicos y alcoholes de cadena corta [24,25,27-31]. En adición a esto, los surfactantes iónicos y no iónicos son utilizados para la formación de ATPS micelares. Los sistemas polímero-polímero se utilizan preferentemente para

la separación, recuperación y purificación de solutos sensibles al ambiente iónico, ya que estos sistemas poseen una fuerza iónica baja.

En los sistemas polímero-sal, la incorporación de sales a los ATPS afecta la partición de partículas en ellos, pues su presencia lleva a un cambio en la interacción de las moléculas en el sistema. Además, las especies iónicas asociadas a las sales no se distribuyen de manera uniforme entre las fases. Esto genera una diferencia en el potencial eléctrico entre ellas que también influencia el comportamiento de moléculas dentro del sistema acuoso.

Este tipo de sistemas polímero-sal se representa en la Figura 1.2.1.

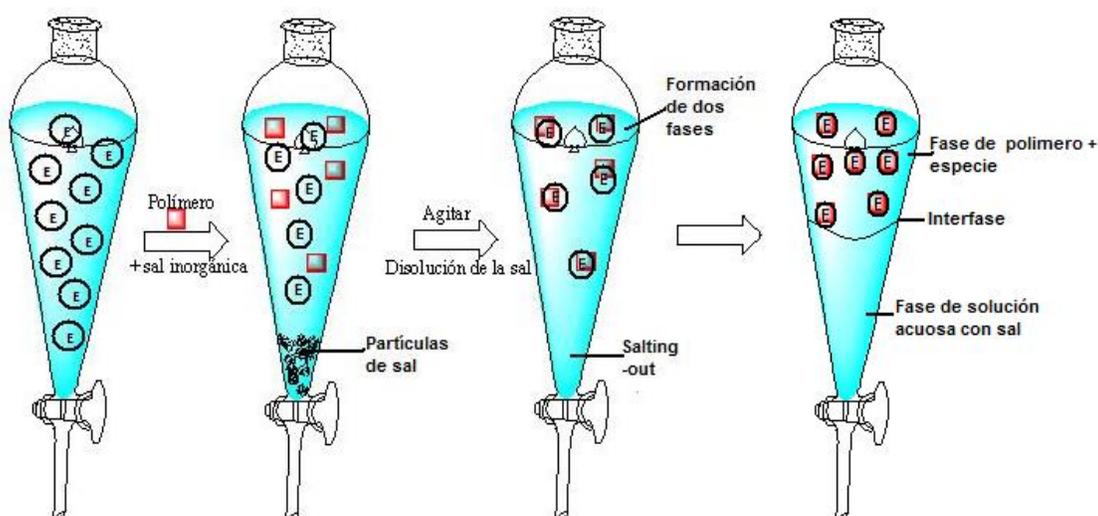


Figura 1.2.1. Representación de un sistema acuoso de dos fases (ATPS) para la purificación de ácido fosfórico.

Variables como la composición del sistema, el pH, la temperatura, la composición de la sal y la concentración del extractante en el sistema, afecta el comportamiento en la partición y en la separación de iones en los sistemas acuoso de dos fases. Los ATPS también se caracterizan particularmente por baja tensión superficial y baja densidad entre las dos fases acuoso, así como alta viscosidad en la fase rica en polímero [32]. Estos parámetros están fuera de rango de las características físicas típicas presentes en los sistemas orgánicos. Y los ATPS también consumen poca energía y tienen la posibilidad de reusar al agente extractante.

1.2.1 Efecto de las sales sobre la solubilidad de una especie.

Las sales influyen en la conformación de las otras moléculas presentes en el medio por interacciones electrostáticas. Esto hace que, en función de la fuerza iónica, las sales puedan solubilizar o precipitar a las otras especies presentes. Cuando a un sistema se le adicionan sales neutras en concentraciones menores a 1 M, las proteínas incrementan su solubilidad, esto se conoce como efecto “*salting in*”. A concentraciones mayores que 1 M, las proteínas tienden a precipitar, esto se conoce como efecto “*salting out*”.

El efecto “*salting in*” es el fenómeno por el cual la concentración de sal aumenta la solubilidad de la especie en solución. El efecto “*salting in*” se da cuando los cationes y aniones de estas sales reaccionan con los grupos ionizables de las otras moléculas y de esta manera evita que se establezcan interacciones entre las cadenas laterales o extremos terminales cargados de las moléculas.

Basados en la teoría de Debye-Hückel, el aumento de la concentración de contraiones reduce las interacciones electrostáticas entre macroiones, protegiéndolos de los demás. Hasta cierto punto, la adición de más contraiones (es decir, el aumento de la fuerza iónica), ayuda a disolver una molécula. El resultado de la interacción entre la especie y la sal es que decrece la energía libre electrostática de la especie y aumenta la actividad del solvente que genera el aumento en la solubilidad. Debido a que las diferentes especies responden de manera diferente a la misma concentración de sal, tanto los efectos “*salting in*” y “*salting out*” se pueden usar para purificar especies moleculares.

Cuando la solubilidad de una especie disminuye se denomina “*salting out*”. Una descripción simplificada del mecanismo de “*salting out*” está basada en el hecho de que la adición de las sales elimina el agua de la especie hidratada, dejando las regiones hidrofóbicas en libertad de combinarse intermolecularmente. Aquellas especies que presentan mayor número de regiones hidrofóbicas sobre su superficie forman agregados y precipitan más rápidamente que aquellas que presentan pocas regiones hidrofóbicas. Debido a esta propiedad hay especies que pueden permanecer en solución a altas concentraciones de sal [33].

1.2.2 Formación de los sistemas acuosos de dos fases.

Para la formación de dos fases acuosas es necesario preparar dos soluciones independientes, una de ellas se prepara con un alto contenido en polímero y la otra solución se prepara con un alto contenido en la sal. De acuerdo con los diagramas binodales del sistema, se pueden establecer las cantidades necesarias de los componentes para cada una de las soluciones que forman el sistema [34]. Al alcanzar el equilibrio en sistema se separa en dos fases, cada una enriquecida en uno de los componentes.

1.2.2.1 Diagramas binodales en sistemas acuosos de dos fases.

Los ATPS se pueden describir mediante diagramas de fases, como en que se muestra en la Figura 1.2.2. En este diagrama, la curva binodal marca el límite sobre el cual se forman las dos fases en los sistemas. De esta forma, sobre la curva existen dos fases y bajo ella sólo existe una fase. La recta AC es la llamada "Tie-line", la cual permite conocer la composición de las fases en equilibrio. Todos los sistemas que tengan una composición global dentro de esta "Tie-line", tal como el punto B, en el equilibrio se separan en dos fases descritas por los puntos A y C. Estos puntos corresponden a las composiciones de la fase inferior y superior respectivamente.

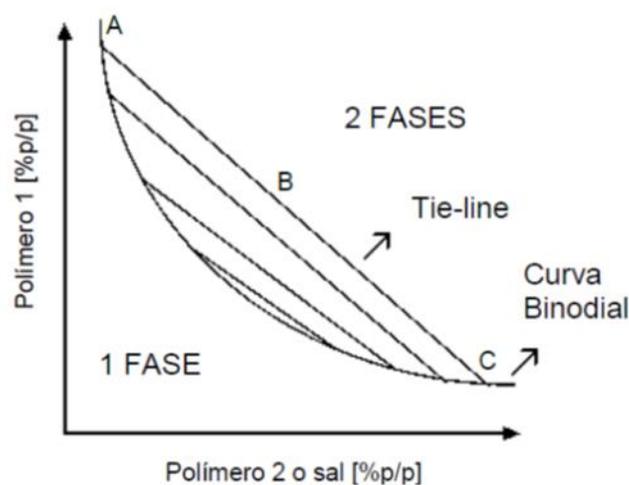


Figura 1.2.2 Diagrama de fases para un sistema de dos fases acuosas [34].

1.2.3 Las fases.

El concepto de sistema heterogéneo implica el concepto de fase. Fase es toda porción de un sistema con la misma estructura o arreglo atómico, con aproximadamente la misma composición y propiedades en todo el material que la constituye y con una interfase definida con toda otra fase vecina. Puede tener uno o varios componentes.

Debe diferenciarse del concepto de componente, que se refiere al tipo de material que puede distinguirse de otro por su naturaleza química diferente. Por ejemplo, una solución es un sistema homogéneo (una sola fase), pero sin embargo está constituida por al menos dos componentes. Por otro lado, una sustancia pura puede aparecer en dos de sus estados físicos en determinadas condiciones, y así identificar dos fases con diferente organización atómica y propiedades cada una y con una clara superficie de separación entre ellas (interfase).

Los equilibrios entre fases pueden corresponder a los más variados tipos de sistemas heterogéneos: un líquido en equilibrio con su vapor, una solución saturada en equilibrio con el soluto en exceso, dos líquidos parcialmente solubles el uno con el otro, dos sólidos totalmente solubles en equilibrio con su fase fundida, dos sólidos parcialmente solubles en equilibrio con un compuesto formado entre ellos, etc. En cada caso mencionado, el objetivo es describir completamente el sistema.

En la regla de fases de Gibbs la existencia de dos fases, (α y β), en equilibrio implica la condición:

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p) \quad (\text{Ec.1.2.1})$$

Lo cual significa que las dos variables intensivas, no son independientes entre sí, sino que están relacionadas. Por lo que sólo se necesita una para describir el estado del sistema, el sistema tiene un grado de libertad o es univariante.

Considerando que dos fases están en equilibrio:

$$D = 2 - F + C = 2 - 2 + 1 = 1 \quad (\text{Ec.1.2.2})$$

1. ANTECEDENTES



Donde D describe el número de grados de libertad en un sistema cerrado en equilibrio, el número 2 es el número de componentes químicos en el sistema, F es el número de fases separadas y C es el número de variables no composicionales.

La regla de fases de Gibbs es muy útil porque precisa límites en el número de fases F que están simultáneamente en equilibrio para un número dado de componentes.

El comportamiento de estos sistemas en equilibrio se estudia por medio de gráficos denominados como diagramas de fase; se obtienen graficando en función de variables como presión, temperatura y composición y el sistema en equilibrio queda definido para cada punto.

A partir de los diagramas de fase se puede obtener información como:

1. Conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de equilibrio.
2. Determinar la solubilidad, en el estado líquido y en el equilibrio, de los compuestos presentes en el sistema.
3. Determinar la temperatura en la cual una mezcla enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar.
4. Conocer la temperatura a la cual comienzan a solubilizar las diferentes fases.

Los equilibrios de fase y sus respectivos diagramas de fase en sistemas multi componentes tienen aplicaciones importantes en química, geología y ciencia de los materiales científicos y tecnológicos.

1.2.4 Coeficientes de partición en sistemas acuosos de dos fases.

Al incorporar una partícula en los ATPS, como por ejemplo una proteína, ésta se distribuirá entre las dos fases. Esta partición se describe mediante el coeficiente de partición K , definido como el cociente entre las concentraciones de la partícula en la fase superior e inferior del sistema:

1. ANTECEDENTES

$$K = \frac{C_{\text{sup}}}{C_{\text{inf}}} \quad (\text{Ec.1.2.3})$$

Esta ecuación es válida sólo con disolventes puros y, cuando el soluto se encuentra en la misma forma química tanto en la fase del polímero como en la acuosa. Esta condición restringe la aplicabilidad de esta constante ya que es frecuente que en un proceso de extracción se produzca una variedad de condiciones o reacciones secundarias que modifiquen la forma química y ocasionen una desviación aparente de la constante de distribución.

El reparto de moléculas en ATPS depende de distintos factores, los cuales, a su vez, interactúan entre sí, lo que dificulta el modelado de este fenómeno. Estas variables se dividen en factores asociados al sistema y los correspondientes a la naturaleza de la partícula en partición.

Entre las principales propiedades de los ATPS que afectan la partición de partículas están la temperatura y pH del sistema, los tipos de sales y polímeros utilizados y su concentración y el peso molecular de los polímeros involucrados.

En particular, el efecto de la temperatura del sistema en la partición de partículas no es claro. Se ha observado en sistemas formados por polietilenglicol (PEG) y fosfato de potasio, que un aumento de temperatura conduce a una alteración en la composición de las fases, llevando a un incremento de la concentración de PEG y sal en las fases superior e inferior, respectivamente, y a la obtención de un coeficiente de partición más elevado [35]. Este fenómeno se atribuye a una disminución de las moléculas de agua libres para la disolución de PEG y de moléculas menos polares que la sal en la fase inferior provocada por una intensificación del efecto de “salting out”.

Adicionalmente, es importante considerar la temperatura cuando se requiere conocer la entalpía del sistema, que determina la naturaleza del proceso de extracción (endotérmico o exotérmico) o para establecer si la velocidad de transferencia de masa es controlada por difusión o por reacciones químicas, así como, conocer la variación de la constante de extracción en función de la temperatura.

Por otro lado, el pH del sistema también afecta la partición de moléculas. Se ha observado que una diferencia de pH positiva entre las fases superior e inferior de un sistema acuoso lleva a

1. ANTECEDENTES



que moléculas con carga positiva prefieran la fase inferior y las que tienen cargas negativas prefieran la superior [36,37]. De esta manera, producto de la interacción iónica entre el sistema y los solutos cargados, moléculas negativas tendrán una constante de partición superior que su equivalente neutro, mientras que las moléculas con carga positiva tendrán un coeficiente de partición menor.

Además, cambios en el pH del sistema provocan cambios en la carga neta de las moléculas. Un pH superior al punto isoeléctrico de una molécula provocará que su carga neta sea negativa mientras que uno inferior hará que sea positiva. Así, es posible provocar cambios en la afinidad de las moléculas por las fases del sistema, mediante el manejo del pH.

Con respecto a la concentración de polímeros utilizados para la formación del sistema, en general, se tiene que mientras mayor es esta concentración, la diferencia en la composición de las fases se hará más marcada, provocando que la preferencia por una u otra fase por parte de los solutos en partición sea mayor [38].

Otra característica de los polímeros que influye en la partición de moléculas en ATPS es su peso molecular. Cambios en este parámetro provoca alteraciones en la composición de las fases del sistema y en la interacción polímero-molécula. En sistemas de PEG/dextrano, se ha observado que el coeficiente de partición de proteínas que prefieren la fase inferior rica en dextrano, se incrementa con el aumento del peso molecular del dextrano y disminuye con el del polietilenglicol [39]. Esto se explica debido a que a medida que aumenta el peso molecular de un polímero en solución la red que forman sus cadenas se hace más densa haciendo más difícil la entrada de otras moléculas en ella [40].

La incorporación de sales a los ATPS también afecta la partición de partículas en ellos, pues su presencia lleva a un cambio en la interacción de las moléculas en el sistema por un efecto de "salting-out". Además, las especies iónicas asociadas a las sales no se distribuyen de manera uniforme entre las fases. Esto genera una diferencia en el potencial eléctrico entre ellas, que también influencia el comportamiento de biomoléculas dentro del sistema acuoso.

Con respecto a las moléculas incorporadas al sistema, sus propiedades fisicoquímicas tales como, hidrofobicidad, carga y tamaño, también influyen su coeficiente de partición en los ATPS.

1.2.4.1 Equilibrios de distribución.

La extracción por sistemas acuosos de dos fases está regida por la Ley de Distribución desarrollada por W. Nernst en 1898, la cual establece que, en el equilibrio, a presión y temperatura constantes, la relación de concentraciones de un soluto entre dos fases inmiscibles es constante, siempre y cuando el soluto se encuentre en la misma forma tanto en fase del polímero como en fase acuosa.

Los parámetros que permiten conocer la eficiencia de un sistema de extracción son: el coeficiente de distribución y el rendimiento de extracción.

Ya que la Ecuación 1.2.1 sólo es válida para cuando el soluto se encuentra en la misma forma química tanto en la fase acuosa como en la fase polimérica, se define una constante condicional denominada relación de distribución (D), que es la relación entre la concentración total del soluto A en fase del polímero ($[\bar{A}]_T$) y la concentración total de A en fase acuosa ($[A]_T$) en todas las formas químicas, una vez alcanzado el equilibrio y se representa como:

$$D = \frac{\sum[\bar{A}]}{\sum[A]} = \frac{[\bar{A}]_T}{[A]_T} = \frac{[\bar{A}_1] + [\bar{A}_2] + [\bar{A}_3] + \dots + [\bar{A}_n] + \dots}{[A_1] + [A_2] + [A_3] + \dots + [A_n] + \dots} \quad (\text{Ec.1.2.4})$$

Adicionalmente, el rendimiento de extracción o recuperación (%R), es la relación de la cantidad de soluto extraído hacia la fase del polímero al equilibrio, con respecto a la cantidad inicial de soluto presente en la fase acuosa. El porcentaje de extracción se relaciona con la relación de distribución (D) de la siguiente manera:

$$R\% = \frac{100 * D_A r}{D_A r + 1} \quad (\text{Ec.1.2.5})$$

Donde r es la relación de fases, definida por:

$$r = \frac{V_{pol}}{V_{ac}} \quad (\text{Ec.1.2.6})$$

Siendo V_{pol} y V_{ac} los volúmenes tanto de la fase orgánica como de la acuosa, respectivamente.

Con el coeficiente de distribución es posible obtener la modelización de los fenómenos de extracción. Y el rendimiento de extracción es útil en análisis donde se requiere disponer de reacciones cuantitativas y en la industria donde la cantidad de producto es uno de los criterios más importantes.

1.2.5 Efectos inter-iónicos en las soluciones electrolíticas.

P. Debye y E. Hückel, estudiaron los fenómenos relacionados con las interacciones iónicas, sobre la base de que los iones en solución se encuentran rodeados de un exceso de iones de carga opuesta (atmósfera iónica), lo que limita su movimiento. El movimiento se ve limitado en dos aspectos: la atmósfera iónica es deformada cuando el ion central se mueve, de manera que su centro se encuentra detrás del ion, y el movimiento de éste es retardado por la atmósfera (efecto de relajación). Ésta última, al tener carga opuesta a la del ion central, tenderá a moverse en sentido contrario a la del ion, debido al campo eléctrico, durante la migración (efecto electroforético).

Las atracciones inter-iónicas y el efecto del solvente son, en esencia, la causa de la desviación que sufren los electrolitos del comportamiento ideal.

Es importante hacer referencia a la cantidad conocida como fuerza iónica (I). La fuerza iónica se define como un medio de la sumatoria de la concentración molar o molal de cada tipo de ion (c_i), multiplicada por el cuadrado de la valencia (z_i). Matemáticamente se expresa como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{Ec.1.2.7})$$

1.2.6 Aplicaciones sobre ATPS.

Los sistemas acuosos de dos fases se han reportado principalmente en la separación de biomoléculas como proteínas, aminoácidos, fármacos. Por otro lado, en menos cantidad, pero también importante, en la separación de iones metálicos y moléculas neutras.

La demanda de una alta producción y métodos económicos de purificación ha incrementado con el tiempo. La cromatografía para la purificación de proteínas no es un método adecuado para aplicarse a gran escala debido a las grandes caídas de presión. Sistemas acuosos compuestos por solventes orgánicos tampoco se consideran adecuados para la purificación de proteínas por su baja solubilidad en estos sistemas. Para superar dichas limitaciones, la investigación se ha enfocado en los ATPS. Por tal motivo, la recuperación de proteínas de una muestra cruda de alimentación a gran escala ha sido realizada utilizando ATPS y esta aplicación ha atraído gran interés.

La partición de proteínas en ambas fases depende principalmente de los componentes del sistema y de sus propiedades de superficie. La proteína se acumula en la fase superior, la cual se caracteriza por ser hidrofóbica y menos polar.

La taumatina es un edulcorante natural conocido. En 1990, Cascone y colaboradores estudiaron el comportamiento en la partición de la taumatina en ATPS formado por PEG-dextrano y PEG-fosfatos. Investigaron los efectos en los cambios de la formación de fases en los coeficientes de partición K y se observó que, el peso molecular del PEG, el pH, y la concentración de sal afectan el coeficiente de partición. El análisis de la proteína se hizo por HPLC (High Performance Liquid Chromatography, por sus siglas en inglés). Y se recuperó la proteína en un 90-95% [41].

Se tiene también la extracción de la roxitromicina, un antibiótico cuyos desechos tienen efectos tóxicos, de muestras de agua por ATPS. Chun-Xiang Li y colaboradores [42]. Trabajaron con el tetrafluoroborato del 1-butil-3-metilimidazolio como líquido iónico y Na_2CO_3 como sal para obtener porcentajes de extracción del 90.8%. También está la extracción de sulfametoxazol (SMX), fármaco utilizado para infecciones urinarias cuyos desechos son tóxicos, Xueqiao Xie y

1. ANTECEDENTES



colaboradores [43] utilizaron un sistema ATPS formado por polipropilenglicol (PPG) y NaH_2PO_4 obteniendo porcentajes de extracción de hasta un 99%. Para ello emplearon un pH en el cual predomina la especie neutra; los porcentajes de extracción más elevados se deben a fuertes interacciones hidrofóbicas entre el polímero y la especie neutra del SMX.

Sharjahan Mohamed Ali y colaboradores [44] realizaron un estudio de sistemas ATPS para la recuperación y purificación de *Auricularia polytricha*, variando condiciones como pH y el peso molecular promedio del polímero, en este caso, polietilenglicol (PEG). Dichos factores son muy importantes para obtener buenos porcentajes de recuperación o purificación de la especie. Al incrementar el peso molecular del PEG disminuye la relación de grupos hidrofílicos/área hidrofóbica, provocando un incremento en la hidrofobicidad. Este parámetro induce a la partición de la enzima hacia la fase del polímero en este tipo de sistemas. Se ha estudiado, en el caso de PEG, que trabajando con pesos moleculares bajos la partición de la especie a purificar es pobre, por lo tanto, la purificación de la especie también lo es.

Una aportación importante para este proyecto es el trabajo de Patrick Diedierich y colaboradores, donde evalúan la mezcla de PEG/fosfatos en sistemas de dos fases acuosas para la purificación de avidina [45]. Lo importante de esta investigación es que trabajan con un sistema polímero/fosfatos, que da la pauta para saber que este tipo de sistema funciona para la formación de ATPS y para la purificación de especies. Ellos varían parámetros como concentración de sal (NaCl), pH y concentración de PEG, para analizar los porcentajes de purificación de la proteína.

La teanina es una molécula neutra, es un aminoácido que se encuentra en desechos de producción y que se extrae en su forma neutra. Se extrae formando ATPS con una mezcla de surfactantes de bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB) y dodecil sulfato de sodio (SDS) y con NaBr como sal. Se alcanza hasta un 96% de extracción de teanina y las interacciones presentes en la extracción son de tipo hidrofóbicas entre la teanina (neutra) y la mezcla de surfactantes, que al ser uno positivo (CTAB) y el otro negativo (SDS), tienen carga neutra [46].

1. ANTECEDENTES



Por otro lado, se ha mencionado anteriormente la importancia de remover las impurezas catiónicas presentes en el ácido fosfórico obtenido por la vía húmeda para las diferentes aplicaciones que tiene dicho ácido. Es por eso por lo que es importante resaltar lo que hasta ahora está reportado sobre remoción de iones metálicos por sistemas acuosos de dos fases.

Para la extracción de Cr(VI), utilizando ATPS, se mezcla bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, con porcentajes de extracción de 90% [47]. En este caso en particular es importante conocer a qué pH se tiene la especie con mayor carga (pH de 1.5 a 4), para que las interacciones electrostáticas sean más fuertes y el porcentaje de extracción aumente. Para el caso de la extracción de Co(II), Fe(III) y Ni(II), se forma un sistema con óxido de polietileno (PEO), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y KSCN, que permite que los metales formen complejos con el SCN^- y no con la sal. La extracción se favorece por la formación de los complejos metal- SCN^- . La hidrofobicidad de la fase superior del sistema, causada por la presencia de micelas favorece los porcentajes de extracción y la selectividad de los iones, teniendo porcentajes de extracción de 99.7%, 84.4% y 15.3% para Co(II), Fe(III) y Ni(II), respectivamente [48].

Cabe resaltar que las principales impurezas presentes en el ácido fosfórico son Ca(II), Fe(III), Cd(II), Al(III) y V(IV), y ya hay reportado en la bibliografía el comportamiento de algunos de estos iones en los sistemas ATPS. Como es el caso del Cd(II), el cual se puede extraer en presencia de yoduro o con 1-nitroso-2-naftol, como agentes extractantes. También bajo estas condiciones se puede extraer Hg(II), pero en ambos casos es necesario un agente acomplejante como el yoduro para que la transferencia a la fase rica en polímero se lleve a cabo [49].

Por otro lado, para la extracción de calcio por ATPS a la fase rica en polímero, se puede llevar a cabo sin un extractante, siempre y cuando la concentración de PEG sea pequeña, ya que conforme aumenta la concentración de PEG, el porcentaje de extracción de Ca(II) disminuye [50].

Por lo anteriormente expuesto, en este proyecto doctoral, se propone trabajar con un sistema acuoso de dos fases formado por una sal y un polímero que permita llevar a cabo la purificación del ácido fosfórico. Así como definir y evaluar el comportamiento del sistema propuesto.

1.2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN EN LOS ATPS PARA ESTABLECER LA PURIFICACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO.

1.2.7.1 Titulación potenciométrica ácido-base.

El método de titulación ácido-base se fundamenta en que los iones hidrógenos presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de solutos, son neutralizados mediante titulación con un álcali estándar. El proceso consiste en la medición y registro del potencial de la celda (en milivoltios o pH) después de la adición del reactivo (álcali estándar) utilizando un potenciómetro o medidor de pH. Para conocer la concentración del analito se construye una curva de titulación graficando los valores de pH observados contra el volumen acumulativo, en mililitros, de la solución titulante empleada. La curva obtenida debe mostrar uno o más puntos de inflexión.

1.2.7.2 Espectroscopía Ultravioleta Visible.

La espectroscopía UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ion, pasando ésta al estado excitado, X^* , el resto de la radiación es transmitida [51].

La principal aplicación de este método es en la determinación exacta de cantidades de constituyentes y para el análisis de trazas.

a) Regiones del espectro Ultravioleta-Visible.

La región por debajo de 200 nm, conocida como Ultravioleta lejano, presenta características que hacen complicada su utilización, ya que de 100 a 190 nm el nitrógeno atmosférico absorbe este tipo de radiación, por lo que se debe efectuar el vacío para poder excluir las absorbancias de este gas .

La región entre 200 y 400 nm, llamada Ultravioleta cercana, es de gran utilidad en la determinación estructural de insaturación conjugada, aromaticidad o de ciertos grupos insaturados con pares electrónicos libres. Se requieren materiales ópticos de cuarzo si se quiere acceder a la zona de longitudes de onda inferiores a 350 nm, mientras que el vidrio es utilizable en el resto de la región Ultravioleta cercana y toda la región visible.

La región Visible, de 400 hasta cerca de 800 nm, es la única del espectro electromagnético detectable por el ojo humano. Las transiciones que se presentan en esta zona corresponden a transiciones electrónicas de muy baja energía. Todos los compuestos coloreados absorben selectivamente en esta región.

1.2.7.3 ICP-OES

ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*, por sus siglas en inglés, es una de las herramientas analíticas más poderosas y populares para la determinación de elementos a nivel traza de diferentes tipos de muestras. El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptica (OES) constituyen el equipo de ICP-OES.

En esta técnica, muestras líquidas o gaseosas se inyectan directamente al instrumento, mientras que muestras sólidas requieren de extracción o de digestión ácida para que los analitos puedan estar presentes en solución. Un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio

frecuencia. El núcleo del plasma de acoplamiento inductivo sostiene una temperatura de aproximadamente 10 000 K, para que el aerosol sea vaporizado rápidamente. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados y ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático [52].

1.2.7.4 Espectroscopía Raman

Las moléculas están constituidas de átomos, los cuales tienen una cierta masa y están conectados por enlaces elásticos. Como resultado, ellos pueden desarrollar movimientos periódicos, teniendo grados de libertad vibracional. Todos los movimientos de los átomos en una molécula relativa a otra son una superposición de las también llamadas vibraciones normales, en las cuales todos los átomos vibran con la misma frecuencia normal.

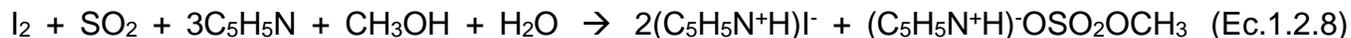
Los espectros Raman dependen de la masa de los átomos, su arreglo geométrico y la fuerza de sus enlaces químicos.

Espectros Infrarrojo y Raman son las herramientas más importantes para observar espectros de vibración. Dependiendo de la naturaleza de la vibración, la cual es determinada por la simetría de la molécula, las vibraciones pueden ser activas o prohibidas en el espectro Raman o Infrarrojo [51]. A diferencia de IR que implica una absorción infrarroja, Raman es una técnica de dispersión. En ella se mide la intensidad y frecuencia de fotones que se dispersan en el material al ser irradiado con luz monocromática de alta intensidad (láser). Raman está libre de la interferencia debida a bandas de agua, que en cambio dominan los espectros de IR.

Los espectros vibracionales contienen información acerca de cualquier aspecto de la estructura molecular. Cálculos muy simples pueden ayudar a asignar las bandas observadas a características estructurales o a predecir los efectos de un cambio de la estructura molecular o del cristal como resultado de una reacción química o transición de fase.

1.2.7.5 Método Karl Fischer

La determinación volumétrica de agua está basada en la reacción cuantitativa del agua con una solución anhidra de dióxido de azufre y yodo en presencia de una solución amortiguadora, que reacciona con los iones hidrógeno, como se muestra en la siguiente reacción:



Dado que el Reactivo K-F es altamente higroscópico, el aparato debe garantizar una exclusión de la humedad atmosférica. Asimismo, la determinación del punto final debe ser adecuada. En el caso de la valoración directa de una solución incolora, el punto final se puede observar visualmente como un cambio de color amarillo intenso a ámbar. El caso inverso se observa cuando se realiza una valoración por retorno (indirecta) de una muestra en ensayo.

La estandarización del método se realiza colocando una cantidad suficiente de metanol o de otro solvente adecuado en el vaso de valoración para cubrir los electrodos y agregar suficiente Reactivo K-F hasta obtener el color característico del punto final. Se puede usar agua purificada, tartrato de sodio dihidratado, o un estándar comercial con un certificado de análisis. El factor de equivalencia del reactivo, el volumen de valoración recomendado, el tamaño de la bureta y la cantidad de estándar que se va a pesar son factores por considerar al momento de seleccionar el estándar y la cantidad que se va a usar.

1.3 Dinámica Molecular

Con el objetivo de dilucidar con mayor detalle las interacciones intermoleculares responsables del fenómeno estudiado, se ha propuesto utilizar a las simulaciones moleculares como una herramienta complementaria en este trabajo de investigación.

Las simulaciones moleculares permiten describir, entender, reproducir y predecir mediante experimentos en “computadora”, ciertas propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas de interés.

Las simulaciones moleculares se pueden definir como la descripción del comportamiento de átomos basados en sus interacciones intra- e intermoleculares. Para ello, se propone la modelación matemática de las interacciones existentes entre los átomos que conforman el sistema. Basados en esta información, es posible determinar la evolución dinámica de cada átomo a lo largo del tiempo. A este conjunto de metodologías se les denomina Dinámica Molecular y es ampliamente aplicado en diversas áreas de la ciencia como son la Química, la Ingeniería Química, Ciencia de Materiales, Nanotecnología y Biología.

Se pueden considerar a las simulaciones moleculares como un puente entre la información obtenida mediante una descripción microscópica y el comportamiento macroscópico que se observa en el experimento. La dinámica molecular está dividida en etapas discretas. Para cada etapa, las fuerzas que actúan en cada átomo se calculan en función de un potencial intermolecular efectivo. Y de esta manera, posiciones y velocidades de los átomos se actualizan utilizando mecánica clásica.

1.3.1 Interacciones moleculares.

Para un sistema atómico simple, se puede relacionar el comportamiento dinámico con la interacción intermolecular de acuerdo con las siguientes definiciones:

1. ANTECEDENTES



$$m_i a_i = f_i, \quad f_i = -\frac{\partial U_i}{\partial r_i} \quad (1.3.1)$$

Donde f_i es la fuerza que actúa en el átomo i , $U_{ij}(r^N)$ es la energía potencial y $r^N=(r_1, r_2, \dots, r_N)$ representa el conjunto completo de $3N$ coordenadas atómicas.

La velocidad es la derivada de la posición, así como la aceleración es la derivada de la velocidad y pueden ser escritas como:

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i, \quad \frac{dv_i}{dt} = \frac{f_i}{m_i} \quad (1.3.2)$$

1.3.1.1 Interacciones de no enlace.

Las interacciones de no enlace se pueden clasificar en corto o largo alcance, dependiendo la naturaleza de las mismas. En el caso de la modelación de una interacción de corto alcance, como las fuerzas de atracción repulsión y fuerzas de Van Der Waals, el potencial 12-6 o comúnmente conocido como Lennard-Jones, es el más ampliamente utilizado:

$$v^{IJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (1.3.3)$$

Donde σ es el diámetro efectivo entre los átomos, ε es la profundidad del potencial y r_{ij} es la distancia entre átomos. El potencial está conformado una región donde la fuerza atractiva actúa a grandes distancias y una fuerza repulsiva que actúa a pequeñas distancias [53].

Para aplicaciones en donde están presentes cargas electrostáticas, se adiciona el potencial de Coulomb:

1. ANTECEDENTES



$$v^{Coulomb}(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.3.4)$$

Donde Q_1 , Q_2 , son las cargas y ϵ_0 es la permitividad del espacio libre. El manejo correcto de las fuerzas de largo alcance en una simulación es un aspecto esencial para simulaciones de polielectrolitos [54].

1.3.1.2 Potenciales de enlace.

El cálculo químico cuántico de una sola molécula puede ser utilizado para estimar la densidad del electrón a lo largo de la molécula, que puede ser después modelado por una distribución de cargas parciales (ecuación 1.3.4), o más exacto por distribución electrostática de multipolos. Para moléculas también se consideran las interacciones intramoleculares. El modelo más simple incluye los siguientes términos:

$$U_{intramolecular} = \frac{1}{2} \sum_{enlace} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (1.3.5a)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\text{ángulos de enlace}} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2 \quad (1.3.5b)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\text{ángulos de torsión}} \sum_m k_{ijkl}^{\varphi,m} (1 + \cos(m\varphi_{ijkl} - \gamma_m)) \quad (1.3.5c)$$

Los enlaces generalmente involucran la separación r_{ij} entre los pares adyacentes de átomos en la estructura molecular, y se asume en la ecuación 1.3.5a una forma armónica con separación de equilibrio específica. Por otro lado, los ángulos de enlace θ_{ijk} (*bend angles*) se encuentran entre vectores de enlace sucesivos y por esto involucran tres coordenadas atómicas.

Los ángulos de torsión (*torsion angles*) φ_{ijkl} están definidos en términos de tres enlaces conectados, por esto las cuatro coordenadas atómicas.

El software de simulación de campo de fuerza especificará la forma precisa de la ecuación 1.3.5, así como los parámetros k y otras constantes que se hay en ella.

1.3.1.3 Campo de fuerza

Un campo de fuerza es una expresión matemática que utiliza coordenadas de partículas de un sistema para describir su energía. Es una forma funcional y un conjunto de parámetros utilizados para calcular la energía potencial de un sistema de átomos ó de partículas de grano grueso en mecánica molecular y simulaciones de dinámica molecular.

Los parámetros se pueden obtener por simulación ab initio, mecánica cuántica o por la alimentación de datos experimentales como difracción de rayos X, resonancia magnético nuclear, infrarrojo, Raman.

El campo de fuerza reemplaza al verdadero potencial de las moléculas con un modelo simplificado que puede ser válido en la región que es simulada.

Una familia de campos de fuerza como AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) [55], CHARMM (*Chemistry at Harvard Macromolecule Mechanics*) [56] y OPLS (*Optimized Potential for Liquid Simulations*) [57] están diseñados más para moléculas grandes como polímeros y proteínas, en fases condensadas.

1.3.2 El algoritmo dinámico molecular.

Un algoritmo global para simular un sistema en el marco de referencia de la dinámica molecular se describe a continuación:

1. ANTECEDENTES



1. Definir condiciones iniciales: interacciones intra e intermoleculares como función de las posiciones de los átomos. Posiciones r de todos los átomos del sistema. Velocidades v de todos los átomos del sistema.
2. Cálculo de fuerzas: la fuerza de cualquier átomo es $f_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i}$ y se calcula con la fuerza entre los pares de átomos con no enlace más las fuerzas dadas por las interacciones de enlace, más las fuerzas externas y de restricción.
3. Configuración de actualización: El movimiento de los átomos es simulado integrando numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton: $\frac{dr_i}{dt} = v_i$, $\frac{dv_i}{dt} = \frac{f_i}{m_i}$.
4. Si es necesario en su caso, escribir posiciones, velocidades, energías, temperatura, presión.

Un sistema compuesto de átomos con coordenadas $r^N = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ y energía potencial $U(r^N)$, se introduce el momento atómico $p^N = (p_1, p_2, \dots, p_N)$, en dichos términos la energía cinética se puede escribir como $K(p^N) = \sum_{i=1}^N |p_i|^2 / 2m_i$. Entonces la energía o el hamiltoniano puede ser escrito como la suma de energía cinética y potencial: $H = K + U$. Las ecuaciones de movimiento se escriben de la siguiente forma:

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad y \quad \dot{p}_i = f_i \quad (1.3.6)$$

Los algoritmos de simulación tienden a ser de bajo orden (es decir, no implica almacenar derivadas de posiciones, velocidades.), lo que permite incrementar el paso del tiempo lo más posible sin poner en riesgo la conservación de energía.

Todas estas observaciones tienden a favorecer el algoritmo de Verlet, que se describirá en la siguiente sección.

1.3.2.1 El Algoritmo de Verlet

El algoritmo de Verlet es la integración numérica de ecuaciones diferenciales, que se aplica a la dinámica newtoniana, por lo que se emplea en la dinámica molecular [58]. Existen varias, esencialmente equivalentes, versiones de el algoritmo de Verlet y puede ser escrito como se muestra a continuación:

$$p_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = p_i(t) + \frac{1}{2}\delta t f_i(t) \quad (1.3.7a)$$

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \frac{\delta t p_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)}{m_i} \quad (1.3.7b)$$

$$p_i(t + \delta t) = p_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\delta t f_i(t + \delta t) \quad (1.3.7c)$$

Las características importantes del algoritmo de Verlet son:

- a) El tiempo es reversible.
- b) Es de bajo orden en tiempo, es decir, permite largos pasos de tiempo.
- c) Requiere solo una evaluación de fuerza por etapa.
- d) Para este proyecto de investigación se eligió el software GROMACS (Groningen machine for chemical simulations) para realizar la simulación de dinámica molecular.

1.3.3 GROMACS

Es un programa de alto rendimiento, de código abierto, multiplataforma utilizado para realizar la simulación de dinámica molecular de sistemas de millones de partículas.

“El paquete GROMACS es una colección versátil de programas y librerías para la simulación de la dinámica molecular y el análisis subsecuente de los datos de trayectoria. A pesar de que su objetivo inicial fueron moléculas biológicas con interacciones complejas de enlace, la implementación efectiva de cálculos de fuerza de no enlace hizo a GROMACS adecuado para todo tipo de simulaciones de la dinámica molecular basadas en pares de potenciales” [59].

1.3.3.1 Unidades en GROMACS

Tabla 1.3.1 Unidades de medida básicas utilizadas en GROMACS.

Unidad de medida	Símbolo	Unidad
<i>Longitud</i>	r	nm = 10^{-9} m
<i>Masa</i>	m	U (unidad de masa atómica) = $1.660538921 \times 10^{-27}$ Kg
<i>Tiempo</i>	t	ps = 10^{-12} s
<i>Carga</i>	q	e = carga elemental = $1.602176565 \times 10^{-19}$ C
<i>Temperatura</i>	T	K

1.3.3.2 Unidades reducidas

En GROMACS es posible utilizar unidades reducidas, representadas comúnmente con un asterisco. Para obtener esto, se deben dar valores de entrada en estas unidades. Una

1. ANTECEDENTES



excepción es la temperatura, que está expresada como 0.0083144621 en unidades reducidas. Por lo que no es T^* , sino $k_B T$ la temperatura reducida. Una temperatura $T^* = 1$ en GROMACS significa una temperatura reducida 0.008 unidades.

Tabla 1.3.2 Cantidades reducidas de Lennard Jones.

Cantidad	Símbolo	Relación con el SI
<i>Longitud</i>	r^*	$R\sigma^{-1}$
<i>Masa</i>	m^*	mM^{-1}
<i>Tiempo</i>	t^*	$T\sigma^{-1}$
<i>Temperatura</i>	T^*	$K_B T \epsilon^{-1}$
<i>Energía</i>	E^*	$E \epsilon^{-1}$
<i>Fuerza</i>	f^*	$F \sigma \epsilon^{-1}$
<i>Presión</i>	P^*	$P \sigma^3 \epsilon^{-1}$
<i>Velocidad</i>	v^*	$v \sqrt{\frac{M}{\epsilon}}$
<i>Densidad</i>	ρ^*	$N \sigma^3 v^{-1}$

1.3.3.3 Condiciones periódicas de frontera

Las condiciones periódicas de frontera son frecuentemente usadas para eliminar los efectos de frontera y consisten en una caja unitaria o caja de simulación con una geometría adecuada para una división perfecta en tres dimensiones y cuando un objeto pasa a través de una cara de la celda vuelve a aparecer en la cara opuesta con la misma velocidad. Las copias de estas divisiones en la celda unitaria son llamadas imágenes, de las cuales hay infinitud. Durante la simulación sólo las propiedades de la celda unitaria deben ser guardadas. La convención de

1. ANTECEDENTES



imágenes mínimas es una forma común de conteo de partículas, donde cada partícula individual en la simulación interactúa con la imagen más cercana de las restantes partículas en el sistema.

GROMACS está basado en celdas unitarias triclinicas porque son las más generales para rellenar el espacio. GROMACS utiliza condiciones periódicas de frontera combinadas con la convención mínima de imagen: sólo la imagen más cercana de cada partícula es considerada para términos de interacciones de no enlace de corto alcance.

1.4 MODELADO DE UNA OPERACIÓN DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO.

La extracción en fase líquida es la operación de transferencia de materia en un sistema de dos fases líquidas. Los componentes de una disolución se separan al ponerse en contacto con otro líquido inmiscible o parcialmente miscible, distribuyéndose selectivamente entre las dos fases líquidas. Se denomina soluto al componente que se separa, disolvente al que se introduce para crear una nueva fase y separarlo, y diluyente a aquel del que se quiere separar del soluto. La fase que sale del equipo de extracción y contiene la mayor parte del disolvente y del soluto se conoce como extracto, mientras que la fase que contiene la mayor parte del diluyente se denomina refinado.

Una etapa de equilibrio es aquella en la que se mezclan dos líquidos inmiscibles hasta que se alcanzan concentraciones de equilibrio, para después separar las dos fases físicamente

1.4.1 Equilibrio líquido-líquido.

Teniendo lugar la siguiente reacción de equilibrio



Se denomina constante de reparto K al cociente entre la concentración de soluto en el extracto y la concentración de soluto en el refinado [60].

$$K = \frac{[A]_{org}}{[A]_{ac}} \quad \text{Ec. 1.4.2}$$

La separación relativa o selectividad α , entre dos componentes A y B se puede definir como la relación entre los dos coeficientes de reparto.

$$\alpha_{(A/B)} = \frac{K_A}{K_B} \quad \text{Ec. 1.4.3}$$

1. ANTECEDENTES



El coeficiente de distribución D es la relación entre la concentración total del soluto en la fase orgánica y la concentración total del soluto en la fase acuosa, generalmente medida en el equilibrio.

$$D = \frac{[A]_{tot}^{org}}{[A]_{tot}^{ac}} \quad \text{Ec. 1.4.4}$$

Es importante distinguir entre K y D . La constante de reparto tiene un valor, mientras que el coeficiente de distribución puede cambiar con las condiciones de disolución si las cantidades relativas de las especies cambian [61].

En la termodinámica de la extracción líquido-líquido no existe una teoría sencilla como la de disoluciones ideales para la del equilibrio líquido-vapor. A menudo es preferible el uso de datos experimentales en lugar de predicciones basadas en correlaciones con coeficientes de actividad. Estos datos pueden ser corregidos mediante el uso de ecuaciones de coeficiente de actividad.

Para poder proponer un modelo de cómo se lleva a cabo el proceso de transferencia de una especie en extracción líquido-líquido es importante conocer los tipos de sistemas de extracción estudiados.

1.4.2 Sistemas de extracción.

Es posible clasificar en dos categorías a estos sistemas [62]: a) Extracción por intercambio iónico y b) extracción por solvatación.

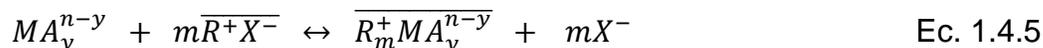
a) Extracción por intercambio iónico.

Existen dos tipos de extracción por intercambio iónico; el intercambio iónico simple y el intercambio iónico acoplado a la formación de complejos.

1. ANTECEDENTES



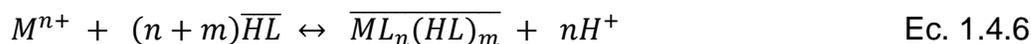
En el intercambio iónico simple el metal a extraer está presente en la fase acuosa en forma de complejo aniónico del tipo MA_y^{n-y} . El extractante es un compuesto orgánico R^+X^- hidrófobo. El metal se extrae a la fase orgánica al formar un par iónico entre el reactivo catiónico R^+ del extractante y el complejo metálico aniónico, la reacción se describe mediante:



En donde las especies testadas se encuentran en la fase orgánica.

Por otro lado, en el intercambio iónico acoplado a la formación de complejos, el extractante está constituido por una parte hidrófoba y un grupo funcional acomplejante con carácter ácido, simbolizado como HL. Dicho extractante con tales características tiene la capacidad de ceder un protón y de formar un complejo hidrófobo, con el metal a extraer, soluble en fase orgánica.

En general, la reacción de extracción puede ser representada por:



En donde \overline{HL} y $\overline{ML_n(HL)_m}$ son el extractante y el complejo respectivamente, contenidos en la fase orgánica.

Existe un intercambio entre los protones ligados al extractante y M^{n+} . En este caso, el rendimiento de extracción depende del pH. La desextracción se realiza en medio ácido, a un pH inferior al de extracción de manera que el equilibrio se desplaza a la izquierda, liberando a M^{n+} .

b) Extracción por solvatación.

Este tipo de extracción está basado en la diferencia de energía de solvatación de una especie eléctricamente neutra (molécula o par neutro) entre la fase orgánica y la fase acuosa. El mecanismo general de este tipo de extracción consiste en que, si la energía de solvatación de la especie a extraer es menor en la fase orgánica que en la fase acuosa, la especie a extraer

pasará a la fase orgánica. Esto debido a que la naturaleza de todos los cuerpos tiende a estar en su nivel más bajo de energía.

Los extractantes empleados en algunos casos pueden ser simplemente solventes orgánicos polares que disponen de átomos donadores de electrones como ésteres, alcoholes, cetonas; aunque en la mayoría de los casos se emplea un solvente orgánico apolar en el cual está disuelto un extractante de polaridad relativamente alta.

La extracción de iones metálicos por este mecanismo de extracción involucra también la extracción de ácidos minerales y agua, especies que se encuentran en la solución acuosa acompañando al ión metálico. La extracción de ácidos y agua juegan un papel importante en la extracción de un ión metálico, por lo que se debe tomar en cuenta si se desea tener una mejor comprensión de los mecanismos de extracción. Además, en este tipo de sistemas de extracción es frecuente encontrar concentraciones elevadas de iones por lo que, el desarrollar un modelo matemático de extracción es complicado debido a los cambios en los coeficientes de actividad de las especies que participan en el proceso de extracción [63].

1.4.3 Coeficientes de actividad y modelo de Pitzer.

Los coeficientes de actividad hace varias décadas que se utilizan para la representación de los potenciales químicos de los solutos en soluciones de electrolitos, y los coeficientes osmóticos representan el potencial químico del solvente. La importancia de estos coeficientes en la investigación radica en que las soluciones de electrolitos son de importancia fundamental en los sistemas biológicos, geológicos e industriales, así como en el campo de la investigación básica.

El método isopiéstico fue descrito por primera vez por Bousfield en 1917 [64]. El nombre se deriva del griego iso piexein que significa de igual compresibilidad o igual presión. La característica fundamental del equilibrio termodinámico para sistemas en equilibrio debido a la transferencia de solvente es la igualdad de la energía de Gibbs del solvente (potencial químico), y, por tanto, la igualdad de las actividades del solvente de cada una de las soluciones.

Las mediciones isopiésticas tienen numerosas ventajas como son la posibilidad de trabajar con una solución con uno o varios electrolitos. Puede utilizarse con uno o más solutos e incluso con mezclas de solventes. Básicamente el método isopiéstico se basa en obtener el equilibrio termodinámico entre las disoluciones, una de referencia, de la cual se conoce la actividad del solvente en función de la concentración a la temperatura de interés, y otra que es la solución que se investiga.

El tratamiento teórico del comportamiento de las soluciones de electrólitos en términos de sus actividades o de sus coeficientes de actividad, se basa en la evaluación de las interacciones iónicas en la solución. Los tipos básicos de interacción en una solución electrolítica son las interacciones ion-ion y ion-solvente.

Los modelos derivados de la relación de Debye-Hückel se basan en una hipótesis según la cual el comportamiento no ideal de un electrólito en solución puede ser explicado en términos de una contribución electrostática de tipo coulombico de largo alcance muy importante en soluciones diluidas y una contribución no electrostática de corto alcance notable en soluciones concentradas [65].

El modelo de Pitzer o teoría de interacción iónica es una profundización de la teoría de interacción específica propuesta por Bronsted [66], según el cual habrá interacción entre dos iones de signo opuesto y la interacción entre iones del mismo signo dependería exclusivamente de la carga eléctrica.

La base teórica del modelo de Pitzer propone que los iones del mismo signo tienden a permanecer alejados entre sí y, por lo tanto, las fuerzas de corto alcance entre ellos tendrían muy pocas consecuencias. Al contrario, los iones de signo contrario se acercarían lo máximo posible y en consecuencia estarían afectados por las fuerzas de corto alcance.

1. ANTECEDENTES



El modelo de Pitzer, como un modelo de interacción, a diferencia de los modelos de asociación, es aplicable a solutos disociados, y las propiedades de las soluciones están descritas en términos de interacción entre iones libres, pero, además, este modelo también considera las interacciones entre pares de iones del mismo signo y entre tripletas de iones [67].

El modelo de interacción de Pitzer está basado en la expresión de la energía libre de Gibbs de la solución de acuerdo con la ecuación de Debye-Hückel y una expansión virial de las molalidades de las especies disueltas, que pueden ser iónicas o neutras.

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{\alpha m^{\frac{1}{2}}}{1 + \beta m^{\frac{1}{2}}} + \sum_{i=1} B_i m^i \quad \text{Ec. 1.4.7}$$

En la ecuación anterior, el coeficiente de actividad está dado como una sumatoria de una serie de potencias.

La ecuación de Debye-Hückel es una función de fuerza iónica mientras que la ecuación de Gibbs-Duhem es una función de molalidad. La ecuación de Pitzer se propone como una consecuencia debido a la teoría de Debye-Hückel que es sólo aplicable a muy bajas concentraciones, por tanto, se adicionan una serie de términos adhoc para tomar en cuenta las interacciones de corto alcance.

Aunque Pitzer se basa en los parámetros teóricos aceptados por Debye-Hückel, su ecuación incluye términos de origen empírico. Es así como la representación general de la ecuación de Pitzer asume que la energía de exceso de Gibbs está dada:

$$\frac{G^E}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} \quad \text{Ec. 1.4.8}$$

La función $f(I)$ depende de la fuerza iónica, la temperatura y las propiedades del solvente. Este término representa las fuerzas de largo alcance e incluye la ley límite de Debye-Hückel.

El parámetro $\lambda_{ij}(I)$ representa las interacciones de corto alcance entre dos partículas de soluto en el solvente: la dependencia de la fuerza iónica de este término permite la convergencia en la expansión virial.

El parámetro $\Lambda_{ij}(I)$ contiene las interacciones de tipo triple y son importantes sólo para altas concentraciones de soluto.

Teniendo en cuenta los conceptos anteriores, se presenta información sobre simulación de procesos de un sistema de ácido fosfórico y agua.

1.4.4 Sistema $H_3PO_4-H_2O$.

En el diseño y simulación de procesos químicos hay una necesidad por desarrollar modelos que generen propiedades termodinámicas. El ácido fosfórico es un producto importante en la industria mineral y el modelado de las propiedades termodinámicas del sistema $H_3PO_4-H_2O$ es esencial para comprender las reacciones involucradas en la producción de ácido fosfórico y de fertilizantes fosfatados.

Dado que las soluciones acuosas de ácido fosfórico contienen varias especies que se encuentran en equilibrio químico unas con otras, el modelado debe tomar en cuenta todas las disociaciones ácidas. El ácido fosfórico presenta tres disociaciones, sin embargo, debido al valor tan bajo de las constantes de disociación solo la primera tiene un efecto significativo en la composición de fases [68].

Mourad Cherif *et al.* [69], modelan un sistema $H_3PO_4-H_2O$ calculando los coeficientes de actividad de varias especies, así como los coeficientes osmóticos. Se apoyan en el modelo de Pitzer [64,70], y la diferencia consiste en que utilizan una base de datos que incorpora no solo datos de coeficientes osmóticos si no también datos experimentales de composición de fase líquida. Su modelo es más preciso que otros estudiados anteriormente [71-73] ya que su modelo es el único que permite una representación precisa de la composición en la fase líquida. Ellos

adaptan el modelo de Pitzer, ya que tiene muchas ventajas, y es que, debido a su flexibilidad, se ajusta al cálculo de coeficientes de actividad de especies iónicas [74].

1.4.5 Simulación de procesos.

La simulación de procesos permite predecir el comportamiento de un proceso utilizando relaciones básicas como balances de masa y de energía, y equilibrio químico y de fases.

Mediante datos termodinámicos fiables, condiciones de operación y modelos de equipos es posible llevar a cabo una simulación.

Para convertir un proceso en una simulación, en general es necesario, especificar los componentes químicos que participan en el proceso y especificar los modelos termodinámicos que representan las propiedades físicas de los componentes y sus mezclas en el proceso.

1.4.5.1 Simulación molecular en sistemas acuosos de dos fases.

La simulación molecular es una herramienta que se utiliza para comprender a nivel molecular los procesos de separación.

En los sistemas acuosos de dos fases, uno de los componentes que se utiliza la mayoría de los casos es el polietilenglicol. El polietilenglicol se utiliza como agente precipitante [75,76], como componente para formar fases en extracción líquido-líquido [77-79], como desplazador en cromatografía de interacción hidrofóbica a potencial aditivo en formulación de proteínas y agente modificador de fármacos. A pesar de sus aplicaciones, la naturaleza exacta de las interacciones del polímero como solvente, así como su dinámica estructural en solución sigue siendo un tanto desconocida.

Una aproximación para comprender la naturaleza de las moléculas en una escala atómica es la simulación de dinámica molecular (MD, por sus siglas en inglés, *molecular dynamics*). Esta

simulación ha probado ser una herramienta útil para comprender los enlaces y el comportamiento de elución de proteínas en cromatografía de intercambio iónico. Estos resultados pueden estar correlacionados con datos experimentales y a su vez usados de manera predictiva.

Existen estudios realizados para comprender las propiedades fisicoquímicas del polímero en solución. Como Tasaki *et al.* Quienes realizaron simulación de dinámica molecular a una molécula de PEG de 722 Da en 1996 [80], enfocados en la estructura secundaria de la interacción polímero-agua. Mientras que su estudio produjo ideas interesantes en la estructura tridimensional de las moléculas del PEG en solución, el avance computacional desde su publicación ha permitido más simulaciones de moléculas de PEG de cadena más larga.

Simulaciones de moléculas de PEG de cadena larga y la investigación de los efectos del peso molecular del polímero en propiedades del PEG como son su estructura secundaria, superficie hidrofóbica y el enlace de hidrógeno con el solvente no se han estudiado a profundidad.

Estas propiedades son importantes para procesos de separación y purificación, así que su comprensión en la escala molecular tendría beneficios.

Oelmeier *et al.* Han estudiado estas propiedades utilizando PEG de diferente longitud de cadena. [81]. Todas sus simulaciones comienzan con una cadena linear de PEG tomando en cuenta todos los parámetros geométricos como distancias y ángulos entre los átomos que forman el PEG. Concluyen el desarrollo de una estructura helicoidal en la molécula de PEG en solución y que ésta depende del campo de fuerza usado en la simulación. También estudian la flexibilidad del PEG, como decrece conforme aumenta la longitud de la cadena del polímero. Por lo tanto, cuanto mayor es la cadena de PEG, mayor estructura helicoidal tendrá y menor flexibilidad.

También estudian la hidrofobicidad superficial de las moléculas de PEG, vista en términos de la contribución de los grupos -CH. Dos efectos fueron identificados. Primero, la formación de regiones helicoidales incrementa la hidrofobicidad. Segundo, el efecto hidrofílico de los grupos terminales se diluye al incrementar la longitud de la cadena de PEG. Estos dos efectos pueden explicar la tendencia general en la hidrofobicidad superficial de las moléculas de PEG.

1. ANTECEDENTES



Por último, estudian la interacción PEG-solvente. Cuantificaron las moléculas de PEG que interactúan con las moléculas de agua que las rodean vía enlaces de hidrógeno y encontraron que el número de enlaces de hidrógeno por subunidad de PEG está en función de la longitud de la cadena de PEG y decrece al incrementar el número de subunidades de PEG. Esta afirmación tiene que ver con el hecho de que al incrementar la superficie hidrofóbica y la estructura helicoidal formada por las moléculas de PEG los átomos de oxígeno se localizan hacia adentro y se encuentran excluidos de las interacciones con el solvente.

Tasaki *et al.* [80] Han discutido acerca del promedio de moléculas de agua asociadas con las moléculas de PEG. Sus resultados varían en rango de 1 a 5 moléculas de agua por subunidad de PEG.

En general, la formación de enlaces de hidrógeno involucra un proceso exotérmico. La menor formación de enlaces de hidrógeno conforme aumenta la longitud de la cadena de PEG puede crear la necesidad de aumentar la proporción de moléculas de agua alrededor del PEG, lo que hace que el proceso entrópico se vea desfavorecido.

Existe una correlación directa entre la superficie hidrofóbica y la concentración mínima de PEG determinada experimentalmente, necesaria para la formación de dos fases acuosas.

En este trabajo de investigación se propone el uso de un proceso de extracción líquido-líquido basado en un sistema de dos fases acuosas (ATPS) para la purificación de ácido fosfórico. Este proceso de extracción se encuentra catalogado como amigable con el medio ambiente por los componentes del sistema.

Objetivo general.

Desarrollar y realizar el estudio de una metodología para la purificación del H_3PO_4 utilizando la extracción líquido-líquido basada en sistemas acuosos de dos fases (ATPS).

Objetivos particulares.

- a) Encontrar las condiciones óptimas de concentración y de tiempo de agitación para lograr obtener un sistema de dos fases acuosas.

- b) Realizar pruebas con sistemas constituidos por mezclas PEG/ Na_2SO_4 / H_3PO_4 , con el propósito de lograr la separación y purificación del H_3PO_4 .

- c) Evaluar la eficiencia de separación y purificación del ácido fosfórico variando la concentración del PEG y variando la concentración de sulfato de sodio, para establecer las condiciones óptimas para el proceso de purificación del ácido.

- d) Evaluar el sistema utilizando muestras modelo de H_3PO_4 para evaluar la influencia de las impurezas catiónicas en la eficiencia de purificación.

- e) Determinar las condiciones adecuadas para llevar a cabo el proceso de desextracción del H_3PO_4 .

- f) Realizar el modelado del proceso de extracción del ácido fosfórico por el sistema ATPS utilizado durante el trabajo doctoral.

2.1 Reactivos.

Se utilizó como polímero el polietilenglicol $[H(OCH_2CH_2O)_n OH]$ de peso molecular 1000 g/mol de la marca Karal, así como el sulfato de sodio (Na_2SO_4) de la misma marca. El ácido fosfórico (H_3PO_4) utilizado es producto de la marca Caledon con pureza del 85% y como sales para preparar la muestra con impurezas se utilizaron sulfato de hierro $[Fe_2(SO_4)_3]$, sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3]$, sulfato de calcio $[CaSO_4]$, sulfato oxido de vanadio $[VOSO_4]$ y sulfato de cadmio $[CdSO_4]$, todos adquiridos de Sigma Aldrich.

2.2 Parte experimental.

2.2.1 Preparación de los sistemas ATPS.

Se preparan dos disoluciones, la primera, llamada disolución rica en polímero, está compuesta en su mayoría por PEG y una pequeña cantidad de Na_2SO_4 y la segunda, llamada disolución rica en sal, compuesta en su mayoría por Na_2SO_4 , una pequeña cantidad de PEG, ácido fosfórico 3 M y las impurezas presentes en una muestra de H_3PO_4 obtenida del proceso húmedo, las cuales son Fe(III), Cd(II), Al(III), Ca(II) y $(VO)^{2+}$. Las fases se ponen en contacto durante 45 minutos agitando a 145 rpm y posteriormente se deja el sistema en reposo (Figura 2.2.1). Ya formado el sistema de dos fases acuosas (Figura 2.2.2) se procede a la caracterización de cada una de las fases.

2. METODOLOGÍA

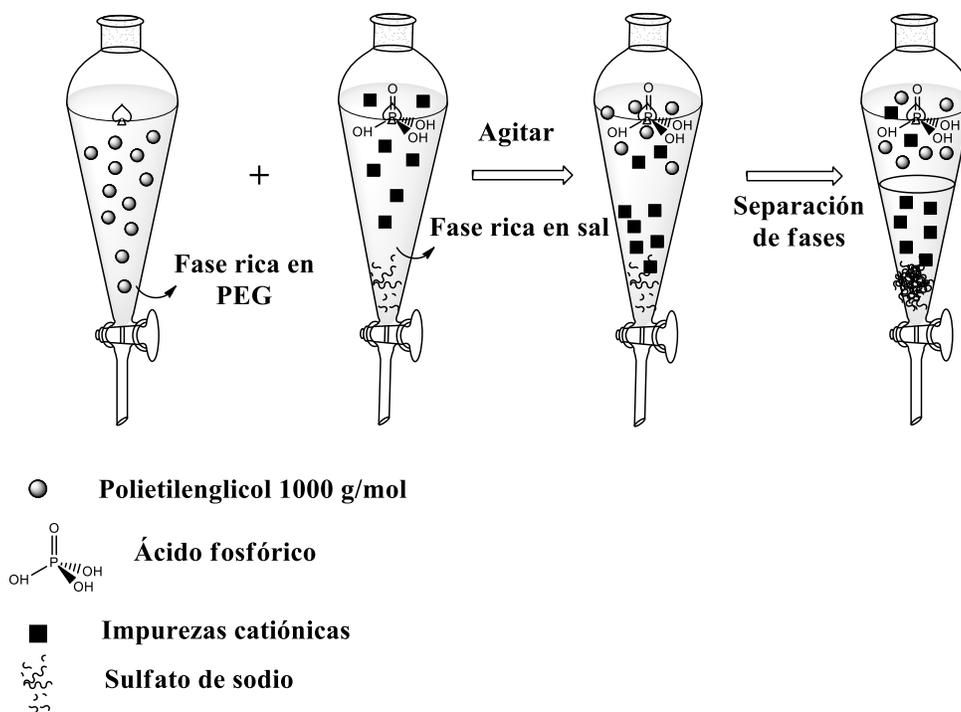


Figura 2.2.1 Representación de un sistema acuoso de dos fases (ATPS) para la purificación de H_3PO_4 .



Figura 2.2.2 Sistema ATPS formado por PEG/ Na_2SO_4 para la purificación de H_3PO_4 .

2. METODOLOGÍA

2.2.2 Diagrama de fases.

El diagrama de fases se basa en la construcción de una curva binodal, la cual se obtiene preparando disoluciones de diferente concentración en porcentaje peso/peso (%p/p) de PEG y de Na_2SO_4 y manteniendo constante la concentración de H_3PO_4 , la cual es 3 M. De igual manera, ambas soluciones se ponen en contacto, bajo agitación a velocidad constante y después de alcanzar el equilibrio en el sistema se procede a cuantificar cada uno de los componentes en ambas fases inmiscibles.

2.2.3 Cuantificación de ácido fosfórico.

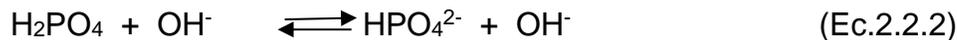
La concentración de ácido fosfórico se determina por titulación potenciométrica utilizando una solución valorada de NaOH como titulante. Como equipo se utilizó un titulador automático de la marca Methrom modelo Titrino 798 empleando un electrodo combinado (Figura 2.2.3).



Figura 2.2.3 Titulador automático Titrino 798 de la marca Methrom.

La titulación de ácido fosfórico presenta dos puntos de inflexión, que corresponden a la primera y segunda disociación. Las reacciones de neutralización del H_3PO_4 son las siguientes:

2. METODOLOGÍA



A partir de la curva de titulación se encuentra la concentración de ácido fosfórico usando la ecuación:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{(V_{\text{NaOH}} / 2)([\text{NaOH}])}{V_{\text{aliquota}}} \quad (\text{Ec.2.2.3})$$

Donde:

$[\text{H}_3\text{PO}_4]$: es la concentración de ácido fosfórico.

V_{NaOH} : es el volumen de NaOH empleado para titular el ácido fosfórico correspondiente al segundo punto de equivalencia

$[\text{NaOH}]$: es la concentración del titulante.

V_{aliquota} : es el volumen de muestra recolectado para la determinación de ácido fosfórico.

Después de obtener la concentración de H_3PO_4 en ambas fases, se calcular el porcentaje de extracción de ácido utilizando la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{sup}}}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{total}}} \times 100 \quad (\text{Ec.2.2.4})$$

Donde:

$\%E$: es el porcentaje de extracción del H_3PO_4 en el sistema.

$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{sup}}$: es la concentración del ácido fosfórico en la fase superior del sistema.

$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{total}}$: es la concentración total del ácido fosfórico en el sistema.

2. METODOLOGÍA

2.2.4 Cuantificación de polietilenglicol 1000 g/mol.

Se utilizó un espectrofotómetro de la marca Varian modelo Cary 50 Probe (Figura 2.2.4). La concentración de PEG 1000 en cada una de las fases se determina utilizando un método turbidimétrico con una disolución de yodo/yoduro de potasio 0.5 M [82]. Tanto la curva de calibración como las muestras reciben el mismo pretratamiento. A un volumen de 25 mL de muestra se le adicionan 0.5 mL de la disolución de yodo/yoduro de potasio y partículas suspendidas se generan pudiendo medir la absorbancia de dichas muestras a una longitud de onda de 288 nm.



Figura 2.2.4 Espectrofotómetro Cary 50 Probe de la marca Varian.

2.2.5 Cuantificación de sulfato de sodio.

Para la cuantificación de sulfato de sodio se utilizó un espectrofotómetro de la marca Varian modelo Cary 50 Probe. La determinación se lleva a cabo en medio ácido con cloruro de bario para que se formen cristales de sulfato de bario en disolución. La cantidad de partículas en suspensión es proporcional a la concentración de sulfato de sodio presente en el sistema [83, 84]. La absorbancia de la muestra se mide espectrofotométricamente a una longitud de onda de 254 nm. Se prepara una disolución acondicionadora formada por agua desionizada, HCl concentrado, alcohol isopropílico, NaCl y glicerol. Todos los componentes se mezclan y finalmente se afora la disolución. A la muestra se adicionan 2.5 mL de la disolución

2. METODOLOGÍA

acondicionadora y una pisco de cristales de cloruro de bario. Finalmente se procede a la cuantificación de Na_2SO_4 .

2.2.6 Cuantificación de impurezas presentes en los sistemas de dos fases acuosas.

A la disolución que simula una muestra típica de ácido fosfórico con impurezas obtenida del proceso húmedo se le llamará disolución modelo. Esta disolución se preparó con sulfato de hierro, sulfato de calcio, sulfato de aluminio, sulfato de óxido de vanadio y sulfato de cadmio. La selectividad estudiada fue llevada a cabo bajo con una concentración 3 M de H_3PO_4 y las concentraciones de las sales que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 2.2.1 Concentraciones típicas de las principales impurezas presentes en una muestra de H_3PO_4 de grado industrial.

Cationes	Concentración (mg/L)
<i>Fe(III)</i>	1160
<i>Cd(II)</i>	20
<i>Al(III)</i>	720
<i>Ca(II)</i>	810
<i>(VO)²⁺</i>	105

El tiempo de agitación fue de 45 minutos a una velocidad de 120 rpm, posteriormente el sistema se deja en reposo hasta la separación visible de las fases.

Finalmente, la cuantificación de los cationes se lleva a cabo utilizando la técnica de ICP-OES. Utilizando como equipo el espectrómetro de marca Perkin Elmer modelo Optima 8300 (Figura 7.5). Cuatro cationes se determinaron usando esta técnica: Fe(III), Ca(II), Al(III) y V(IV). Las curvas de calibración para los primeros tres cationes se realizaron a 0, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L y en el caso del vanadio se realizó la curva a 0, 1, 5, 10, 15 y 30 mg/L.

2. METODOLOGÍA

Tanto las disoluciones para la curva de calibración como las muestras de los sistemas de dos fases acuosas se disolvieron en HNO_3 al 2%, esto se hace para eliminar cualquier tipo de interferencia. Previo a la determinación, todas las muestras se filtran usando jeringas con filtros de acrodisco de $0.45 \mu\text{m}$.

Para la determinación del Cd(II) se utilizó la espectroscopía de absorción atómica con una curva de calibración de 0.5, 1, 1.5, 1.75 y 2 mg/L.



Figura 2.2.5 Espectrómetro de emisión óptica Optima 8300 de la marca Perkin Elmer.

2.2.7 Proceso de desextracción.

El proceso de desextracción del H_3PO_4 se da en la fase rica en PEG, esta etapa involucra la formación de un segundo sistema acuoso de dos fases ya que el ácido se separa del PEG en forma de la sal monofosfatada (Na_2HPO_4) (Figura 2.2.6).

2. METODOLOGÍA

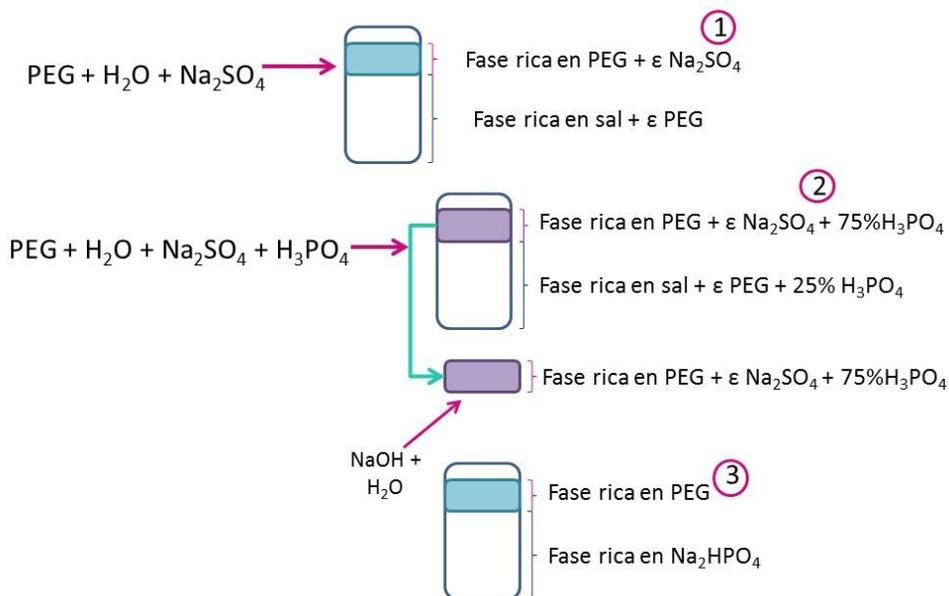


Figura 2.2.6 Diagrama de desextracción de PEG de la molécula de H_3PO_4 .

La eficiencia del proceso de desextracción se puede comprobar determinando por titulación potenciométrica la concentración de fosfato ácido de sodio usando como titulante el HCl. La concentración de la sal se obtiene por medio de la siguiente ecuación:

$$[Na_2HPO_4] = \frac{(V_{HCl} / 2)([HCl])}{V_{aliquota}} \quad (\text{Ec.2.2.5})$$

Donde:

$[Na_2HPO_4]$: es la concentración del fosfato ácido de sodio

V_{HCl} : es el volumen de HCl gastado para titular el Na_2HPO_4

$[HCl]$: es la concentración del titulante

$V_{aliquota}$: es el volumen de muestra

El proceso consiste en separar la fase rica en PEG del sistema acuoso de dos fases. A esta fase se le va adicionando lentamente y a agitación constante NaOH 0.5 M hasta la formación de otro sistema de dos fases acuosas que se observa fácilmente. Este nuevo sistema estará

2. METODOLOGÍA

formado por una fase superior rica en PEG con una pequeña cantidad de Na_2HPO_4 y una fase inferior rica en Na_2HPO_4 con poco PEG.

2.2.8 Proceso de reutilización

En los procesos de separación es importante recuperar los componentes que forman el sistema para generar una cantidad de residuos menor y reducir costos.

El método se lleva a cabo partiendo del sistema obtenido después de la desextracción, se separan ambas fases y se trabaja con la fase rica en PEG.

Se prepara una nueva fase rica en sal en presencia de H_3PO_4 que se pone en contacto con la fase rica en PEG recuperada, agitando a velocidad constante hasta la aparición de las dos fases acuosas en donde la fase superior es la fase rica en PEG, hacia donde se transfiere la mayor parte del ácido fosfórico, y la fase inferior rica en Na_2SO_4 . Posteriormente se separan las fases y se trabaja con la fase rica en PEG para repetir el proceso de desextracción y de reutilización.

2.2.9 Análisis por espectroscopía Raman.

El análisis por espectroscopía Raman se realizó utilizando un espectrómetro de la marca Thermo Scientific modelo DXR Raman Microscope (Figura 2.2.7).



Figura 2.2.7 Espectrómetro DXR Raman Microscope de la marca Thermo Scientific.

2. METODOLOGÍA

Se trabajó con un láser de 633 nm. Se trabajó con ATPS variando la concentración de H_3PO_4 en los sistemas, a una concentración de PEG de 0.5 mol/L y 1.87 mol/L de Na_2SO_4 . Las concentraciones que se utilizaron fueron de 1, 2, 3, 4, y 5 mol/L. Para poder realizar un análisis completo de los ATPS se obtuvieron los espectros Raman de las siguientes muestras:

1. H_3PO_4 3 M.
2. H_3PO_4 5 M.
3. PEG 1000 g/mol.
4. Na_2SO_4 .
5. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$.
6. PEG + H_3PO_4 .
7. PEG + Na_2SO_4 .
8. Fase rica en PEG sin H_3PO_4 .
9. Fase rica en PEG con H_3PO_4 .
10. Fase rica en sal sin H_3PO_4 .
11. Fase rica en sal con H_3PO_4 .
12. Fase rica en PEG con H_3PO_4 1 M.
13. Fase rica en PEG con H_3PO_4 2 M.
14. Fase rica en PEG con H_3PO_4 3 M.
15. Fase rica en PEG con H_3PO_4 4 M.
16. Fase rica en PEG con H_3PO_4 5 M.
17. Fase rica en sal con H_3PO_4 1 M.
18. Fase rica en sal con H_3PO_4 2 M.
19. Fase rica en sal con H_3PO_4 3 M.
20. Fase rica en sal con H_3PO_4 4 M.
21. Fase rica en sal con H_3PO_4 5 M.

Las muestras en solución se colocaron sobre un trozo de cinta de aluminio, la cual a su vez fue adherida a un portaobjeto para colocarlo sobre la platina del espectrómetro. Posteriormente se procedió a enfocar la muestra y finalmente a correr el análisis para obtener el espectro Raman.

2. METODOLOGÍA

2.2.10 Determinación de contenido de H₂O en los ATPS.

Se utilizó un titulador automático de la marca Methrom Swiss made modelo 701 KF Titrino. El primer paso fue mantener el equipo libre de humedad, se adiciona al vaso de valoración metanol anhidro y éste es valorado con el titulante, el cual es llamado Reactivo Karl Fischer. Posteriormente se adiciona la muestra a valorar, la cual es igualmente titulada con el Reactivo K-F [85].

Para calcular el contenido de agua presente en los ATPS trabajados se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido de agua} = \frac{(\text{reactivo KF})(\text{Título})(\text{Factor})}{\text{peso}} \quad (\text{Ec.2.2.6})$$

Donde:

Reactivo KF: es el volumen en mL utilizado para la titulación de la muestra.

Título: es una relación del peso de la muestra y el reactivo KF en mg/mL. Este valor lo da el equipo.

Factor: es un valor que depende de las unidades de peso que se utilice. Para gramos es 0.1 y para miligramos es 100.

Peso: es el peso de la muestra.

Se trabajó con ATPS variando la concentración de H₃PO₄ para conocer como varia la cantidad de agua en cada uno de los sistemas, en cada una de las fases. Las concentraciones trabajadas fueron de 1, 1.5, 2, 2.5 y 3 mol/L.

Esta sección se divide en dos capítulos. En el primer capítulo se presentan los resultados con su respectiva discusión del proceso de extracción de ácido fosfórico por sistemas de dos fases acuosas, que comprende la formación de los sistemas ATPS con la descripción del trazo de la curva binodal. Y la evaluación del comportamiento de los sistemas variando parámetros como la concentración de PEG y la concentración de ácido fosfórico. También se muestran los resultados del proceso de desextracción, el cual se lleva a cabo con la formación de un nuevo sistema ATPS. Por último, se muestra la posible reutilización del PEG en nuevos sistemas ATPS para la purificación de ácido fosfórico después de haber sido recuperado del proceso de desextracción.

Anexo a lo anterior, también se presentan los resultados del estudio de espectroscopía Raman que se realizó variando las concentraciones de H_3PO_4 en los sistemas ATPS trabajados con la finalidad de poder explicar las interacciones presentes entre el PEG y el H_3PO_4 .

En el segundo capítulo se presentan los resultados de la simulación por dinámica del sistema ATPS para el estudio de las interacciones intermoleculares. Por último, desarrolla el modelo de extracción de los sistemas ATPS.

Para la purificación de H_3PO_4 se trabajó con un sistema de dos fases acuosas formado por polietilenglicol (1000 g/mol) como polímero, Na_2SO_4 como sal y H_3PO_4 como la especie a purificar.

3.1 Estudio del proceso de sistemas acuosas de dos fases para la purificación de H_3PO_4 y su caracterización.

3.1.1 Curva binodal del sistema acuoso de dos fases PEG/ Na_2SO_4 / H_3PO_4 .

Los sistemas líquido-líquido se caracterizan por presentar comportamientos distintos. Para que un sistema de dos fases acuosas se pueda formar, es necesario encontrar las mejores condiciones para que se lleve a cabo el rompimiento de fases, es decir, las concentraciones adecuadas de cada uno de los componentes, la velocidad de agitación después de haber puesto ambas soluciones en contacto, control de temperatura, y el tiempo de contacto. Para definir las concentraciones de los componentes que forman el sistema se realizaron una serie de experimentos variando concentración de PEG en la solución del polímero y variando la concentración de Na_2SO_4 en la solución salina y manteniendo la concentración de H_3PO_4 constante en la solución salina. Se ponen en contacto ambas soluciones y posteriormente se observa que ocurre al llegar al equilibrio; si se forma un sistema homogéneo o si se forman dos fases. Es de esta manera que se construye una curva binodal para un sistema bifásico, que dará la información sobre las concentraciones a las cuales se puede formar el sistema. Las concentraciones iniciales de ambos componentes utilizados en porcentaje peso/peso (%p/p) se presentan en la Tabla 3.1.1

Después de mezclar ambas soluciones y agitarlas, se esperó aproximadamente un minuto a que se dé la separación de fases y posteriormente se cuantifican cada uno de los componentes para poder trazar la curva binodal (Figura 3.1.1). La curva binodal del ATPS formado por Na_2SO_4 /PEG se encuentra reportada en la bibliografía [86] y en la Figura 3.1.1 se presentan tanto la curva binodal ya reportada como la curva binodal obtenida experimentalmente del sistema ATPS con ácido fosfórico para poder observar las diferencias entre ambas y como afecta la presencia de H_3PO_4 en el sistema.

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

Tabla 3.1.1 Porcentaje en peso de PEG y Na_2SO_4 utilizados para trazar la curva binodal del sistema acuoso de dos fases.

[PEG] (%p/p)	[Na_2SO_4] (%p/p) + H_3PO_4 3 M
45%	23%
40%	23%
35%	24%
30%	25%
25%	27%
20%	29%
15%	33%
10%	35%
5%	40%
4%	42%
4%	44%

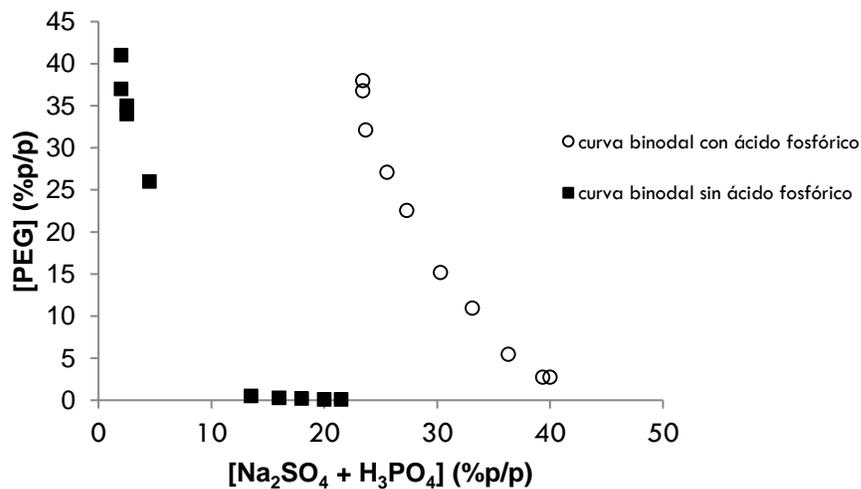


Figura 3.1.1. Curva binodal del sistema ATPS PEG/ Na_2SO_4 (■) [86] (curva binodal del sistema ATPS PEG/[$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$] (○)

Analizando la curva (Figura 3.1.1) se pueden conocer las concentraciones a las cuales se forman los sistemas de dos fases. Para el sistema de interés con H_3PO_4 3 M, con una concentración mínima de 4% (p/p) de PEG y 44% (p/p) de Na_2SO_4 , se pueden obtener dos fases en el sistema. Sin embargo, 44% (p/p) de sulfato de sodio es un porcentaje alto de sal para el sistema ya que disminuye la solubilidad y es más complicado trabajar con esas concentraciones. Considerando todas las concentraciones de sulfato y de PEG en las que se forman los sistemas de dos fases, se decidió trabajar con el 25% (p/p) de PEG y el 27% (p/p) de Na_2SO_4 ya que son concentraciones moderadas para cada componente, no disminuye la solubilidad de las disoluciones y se obtiene un sistema de dos fases acuosas adecuado para trabajar con su caracterización.

Hay un desplazamiento hacia la derecha de la curva binodal cuando está presente el H_3PO_4 , lo que muestra claramente afecta la presencia de ácido en el sistema ATPS debido a la modificación que hay en el ambiente en que se encuentran los componentes que forman el sistema, hay una variación en la fuerza iónica y en la actividad de agua ya que no solo hay presencia de moléculas de agua como en el ATPS de PEG/ Na_2SO_4 , sino que también están presentes moléculas de H_3PO_4 en la fase salina. La probable formación de puentes de hidrógeno entre el H_3PO_4 y el PEG hace que sea necesario utilizar una mayor cantidad de Na_2SO_4 para que la separación de fases se lleve a cabo.

Una vez que se tienen las condiciones a las cuales se pueden formar sistemas de dos fases acuosas en presencia de ácido fosfórico, se realizó el estudio del comportamiento de los sistemas variando concentraciones de los componentes.

3.1.2 Variación del porcentaje de extracción de H_3PO_4 en función a la variación en la concentración de H_3PO_4 .

Se realizó el estudio del comportamiento en el porcentaje de extracción de ácido fosfórico en el sistema ATPS variando la concentración de éste. Trabajando con 1.87 M de Na_2SO_4 , 0.37 M de PEG y 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 y 4 M de H_3PO_4 se puede observar en la Figura 3.1.2 como conforme aumenta la concentración de ácido fosfórico aumenta el porcentaje de transferencia de ácido a la fase rica en PEG hasta alcanzar un máximo.

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

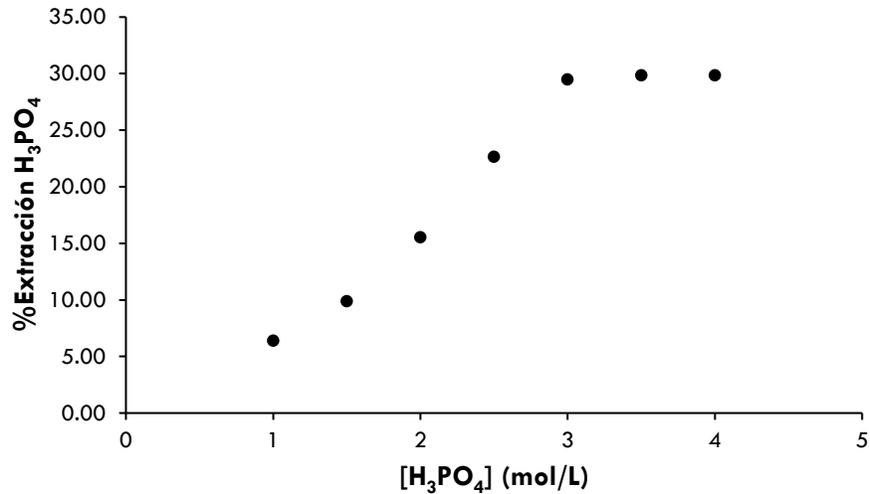


Figura 3.1.2. Porcentaje de extracción de H₃PO₄ en función de la variación en la concentración de H₃PO₄.

Se puede observar que de una concentración de 1 M hasta una concentración de 3 M de ácido fosfórico el porcentaje de extracción incrementa de manera proporcional conforme aumenta la concentración de ácido en el sistema. Cuando la concentración de ácido aumenta a 3.5 M el porcentaje de extracción aumenta muy poco, ya que utilizando las concentraciones de Na₂SO₄ y PEG antes mencionadas, a concentraciones mayores de 3 M de H₃PO₄ el porcentaje de extracción ya no varía. Lo que quiere decir, que, a partir de una concentración de 3 M de ácido fosfórico, la extracción en el sistema comienza a alcanzar su punto de saturación y ya no hay más transferencia de ácido fosfórico a la fase rica en PEG.

En este mismo estudio se obtuvieron también las concentraciones de H₃PO₄ en la fase rica en PEG y las concentraciones de H₃PO₄ en la fase rica en sal para construir la isoterma de extracción (Figura 3.1.3)

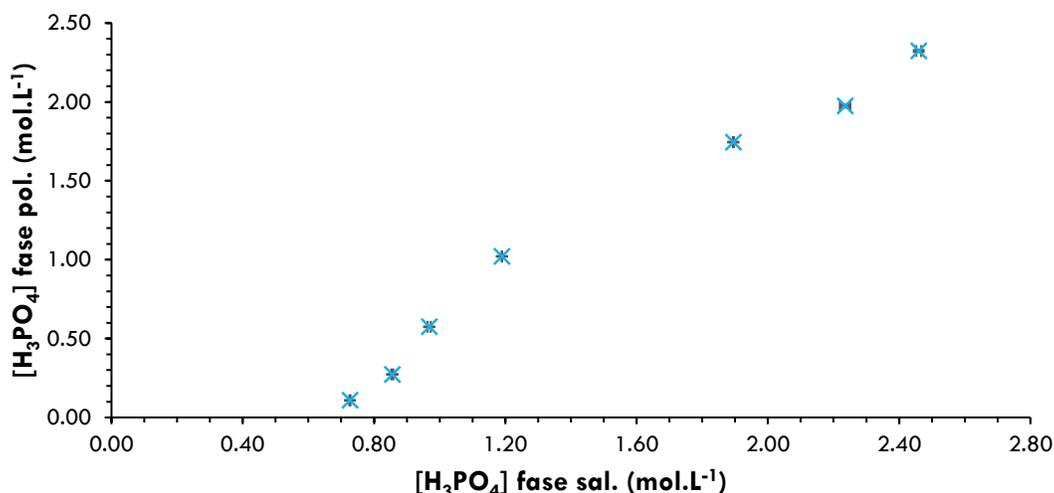


Figura 3.1.3. Isoterma de extracción de H₃PO₄ con PEG 1000 g/mol 0.37 M y Na₂SO₄ 1.87 M.

La isoterma extracción da información sobre cómo está distribuido el ácido fosfórico en ambas fases del sistema y puede servir de ayuda, más adelante, para calcular el número de etapas en el proceso de extracción. En el gráfico (Figura 3.1.3) se observa como conforme aumenta la concentración de ácido fosfórico, la partición de ácido también aumenta. Hasta que se llega a una concentración de 3 M de ácido en el que el coeficiente de partición (K) ya no varía significativamente con respecto a las concentraciones menores y va de 0.92 a 0.94. Es así como se corrobora la saturación de H₃PO₄ en el sistema y el balance de masa es consistente para cada sistema.

El ácido fosfórico al estar disuelto en agua comienza a disociarse y en solución pueden estar presentes el ácido fosfórico (H₃PO₄) y las especies disociadas (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ y PO₄³⁻). Con los valores de los pKa (pKa₁= 2.16, pKa₂= 7.21, pKa₃= 12.32), el pH y la concentración de ácido fosfórico, se puede construir un diagrama de predominio de especies y conocer que especie o especies están en mayor proporción en la disolución. En este caso, debido al pH que se tiene al inicio de cuantificar las fases, que es de aproximadamente 2, 1.9, 1.8, 1.72, 1.6, 1.56 y 1.5 para cada concentración de ácido respectivamente, se sabe que la especie predominante es la especie neutra de la molécula de H₃PO₄ (Figura 3.1.4) y es en esta forma que interactúa con el PEG por un efecto de solvatación y es transferido a la fase rica en polímero.

Para concentraciones bajas de ácido fosfórico, el pH de la fase rica en sal es de 2.20; bajo estas condiciones ya hay presencia de especies disociadas del ácido y es por este motivo que a concentraciones bajas de H_3PO_4 , la transferencia de éste hacía la fase rica en PEG es menor, ya que no está como especie neutra.

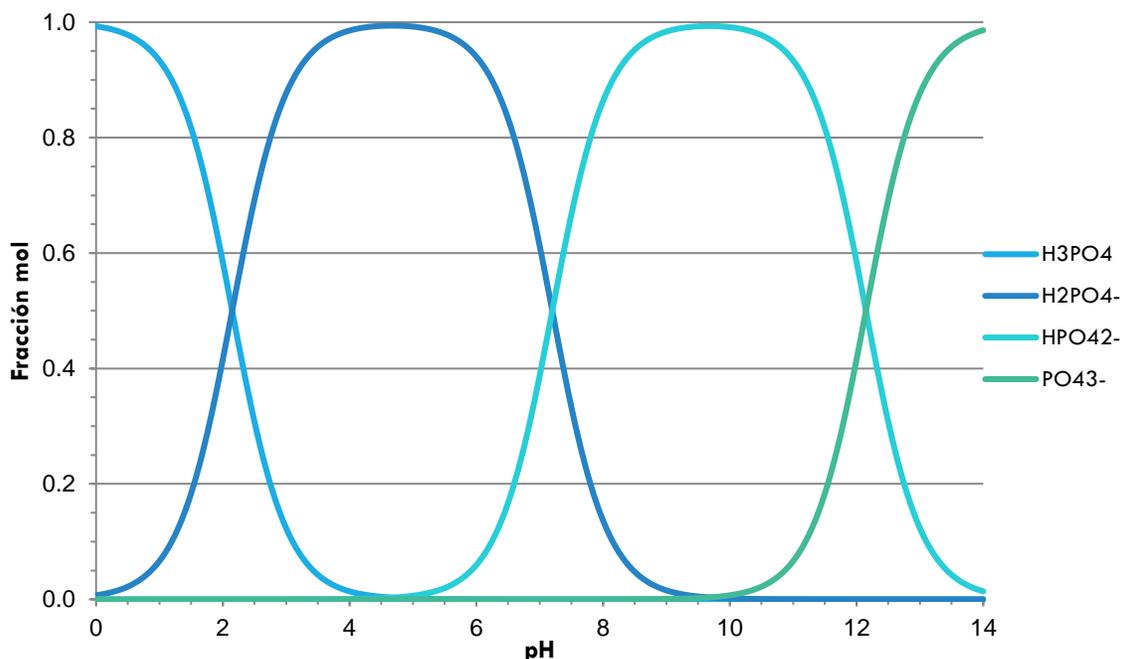


Figura 3.1.4. Diagrama de distribución de predominio de especies de H_3PO_4 (valores de constantes con $\mu=0$ [87])

3.1.2.1 Porcentaje de extracción de H_3PO_4 en función a la variación en la concentración de PEG.

Se realizó un estudio variando la concentración de PEG en el sistema ATPS para observar el comportamiento en el porcentaje de ácido fosfórico transferido a la fase rica en polímero. Dicho estudio se llevó a cabo trabajando con una disolución de H_3PO_4 3 M y con las impurezas típicas presentes en una muestra proveniente de la síntesis de ácido fosfórico por el proceso húmedo. Las concentraciones que se utilizaron de cada catión son las siguientes: Fe(III) 1160 mg/L, Cd(II) 20 mg/L, Al(III) 720 mg/L, Ca(II) 810 mg/L y $(\text{VO})^{2+}$ 105 mg/L. Los resultados para los ATPS trabajados en presencia de solo H_3PO_4 se presentan en la Figura 3.1.4 y en presencia de H_3PO_4 más los cationes se presentan en la Figura 3.1.5.

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

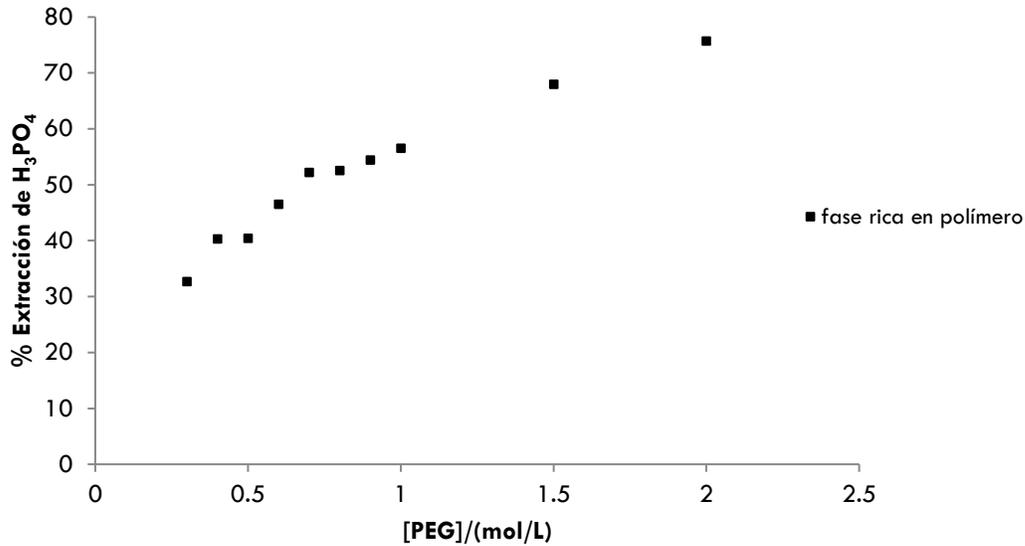


Figura 3.1.5. Porcentaje de extracción de H₃PO₄ en función de la concentración de PEG en la fase rica en polímero, utilizando 1.87 M de Na₂SO₄ y 3 M de H₃PO₄.

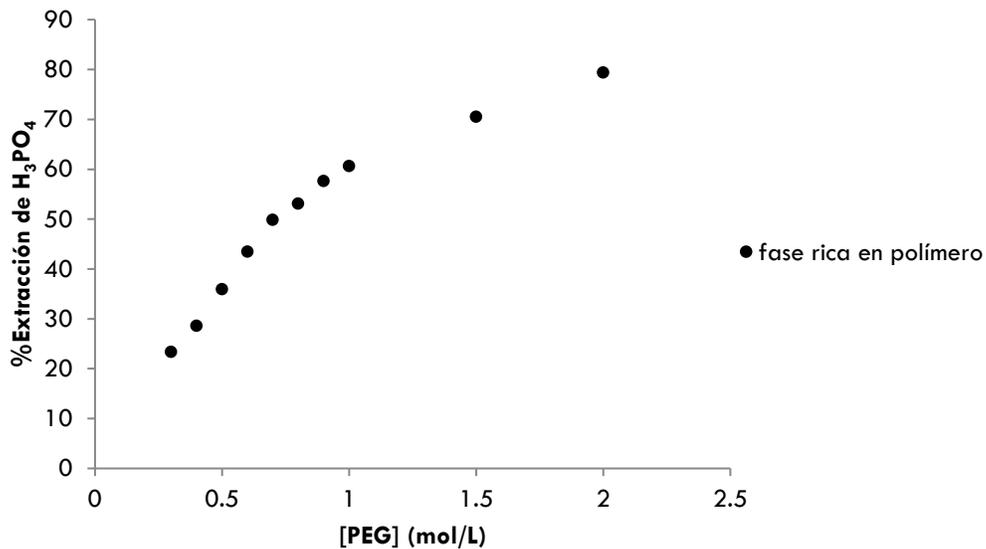


Figura 3.1.6. Porcentaje de extracción de H₃PO₄ en función de la concentración de PEG en la fase rica en polímero, utilizando 1.87 M de Na₂SO₄, 3 M de H₃PO₄ y la disolución de cationes Fe(III), Cd(II), Al(III), Ca(II) y (VO)²⁺.

En ambos gráficos se observa una misma tendencia, en la fase rica en polímero el porcentaje de extracción del ácido va en aumento conforme la concentración de PEG aumenta, hasta llegar

a transferir el 75% de ácido utilizando 2 M de PEG sin cationes y hasta 79% de ácido en presencia de cationes.

El PEG 1000 g/mol tiende a formar cadenas en forma de hélice y conforme aumenta la concentración de polímero las interacciones con el agua van disminuyendo. Debido a esto, el ambiente hidrofóbico aumenta y es cuando el PEG comienza a interactuar por enlaces de hidrógeno con el ácido fosfórico.

De esta manera se establece que para poder transferir un mayor porcentaje de H_3PO_4 a la fase rica en polímero necesitamos aumentar la concentración de PEG.

Se realizaron también experimentos variando la concentración de Na_2SO_4 esto con el fin de saber si a concentraciones menores de 1.87 M de sal se podía dar el rompimiento de fases y se podría formar el ATPS, comprobamos que a menores concentraciones de sulfato de sodio no hay rompimiento de fases, así que se trabajó con la concentración de 1.87 M de sulfato en el resto de los experimentos.

3.1.3 Polietilenglicol y sulfato de sodio en el sistema PEG/ Na_2SO_4 / H_3PO_4 acuoso de dos fases.

3.1.3.1 Determinación de PEG variando la concentración de PEG en los ATPS.

Del estudio anterior que se realizó variando la concentración de PEG, se determinó cuanto PEG queda presente en la fase rica en polímero y en la fase rica en sal después de haberse puesto en contacto las fases, para verificar si en el equilibrio la mayor cantidad de PEG permanece en la fase superior y la mayor parte de sulfato de sodio en la fase inferior. Recordando que esta serie de experimentos se realizaron variando la concentración de PEG de 0.3 M hasta 2 M, utilizando 1.87 M de Na_2SO_4 y 3 M de H_3PO_4 . Este estudio se realizó en presencia y en ausencia de H_3PO_4 para poder comparar como cambia el comportamiento de éste.

En la Figura 3.1.7 se presenta como se distribuye el PEG en ambas fases en ausencia de ácido fosfórico y en la Figura 3.1.8 es en presencia de ácido fosfórico.

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

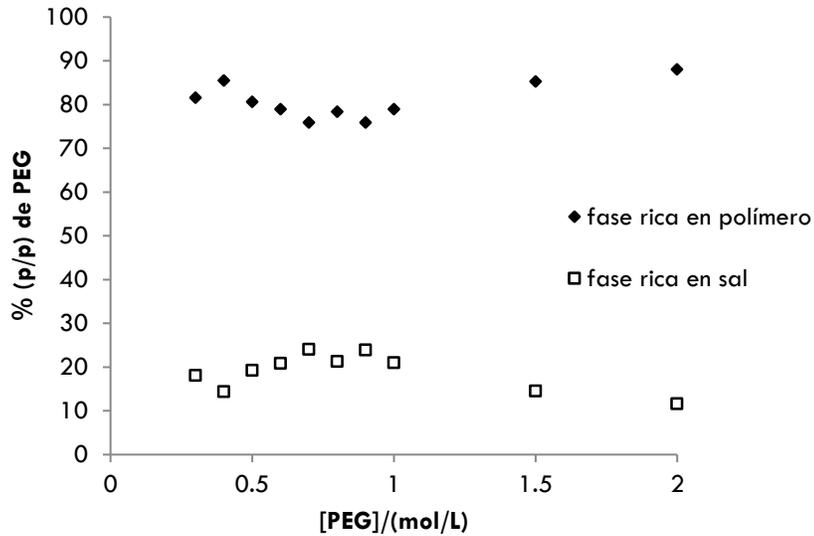


Figura 3.1.7. Porcentaje en peso de PEG en fase rica en polímero y fase salina en función de la concentración de PEG utilizando 1.87 M de Na_2SO_4 .

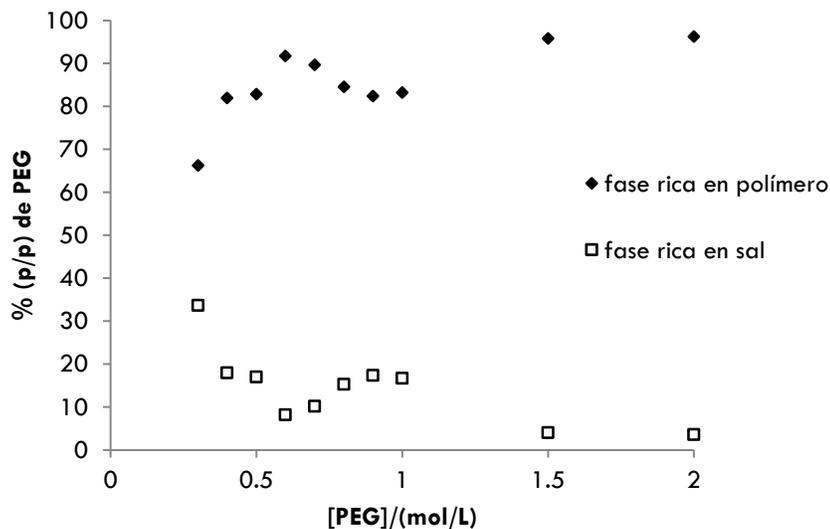


Figura 3.1.8 Porcentaje en peso de PEG en fase rica en polímero y fase salina en función de la concentración de PEG utilizando 1.87 M de Na_2SO_4 y 3 M de H_3PO_4 .

Como se observa en ambas figuras (Figura 3.1.7 y 3.1.8) la mayor cantidad de PEG permanece en la fase rica en polímero. Para bajas concentraciones de PEG 1000, hay mayor solubilidad del polímero en la fase rica en polímero, como se ha mostrado en la curva binodal (Figura 3.1.1).

Por otro lado, con el incremento de la concentración de PEG 1000, aumenta el contenido de éste en la fase rica en PEG de hasta un 96%. En los ATPS en los que hay ausencia de H_3PO_4 , el contenido de PEG 1000 en la fase rica polímero incrementa hasta un 88%.

Hay diferencias en cuanto a la distribución del PEG cuando hay presencia de H_3PO_4 en el sistema. Hay variaciones importantes en 0.6 M de PEG, el porcentaje de PEG en fase rica en polímero aumenta al igual que aumenta el porcentaje de extracción de ácido a esa concentración de PEG (Figura 3.1.5). Son este tipo de fluctuaciones presentes en la Figura 3.1.8 que tienen que ver con la extracción de H_3PO_4 .

Los balances de masa coinciden y las diferencias más significativas son por la presencia del ácido fosfórico en el sistema, ya que conforme aumenta la concentración de PEG, aumenta el porcentaje de ácido fosfórico presente en la fase rica en PEG, de esta manera hay mayor contenido de PEG que interacciona con el H_3PO_4 . También influyen las interacciones que se dan entre éste con el PEG y con el sulfato de sodio, así como el incremento en la fuerza iónica del sistema. Considerando las diferencias entre los ATPS con o sin ácido fosfórico, ambos sistemas mantienen el mayor porcentaje de PEG en la fase rica en polímero, aunque en presencia de ácido fosfórico hay mayor cantidad de PEG en la fase superior.

3.1.3.2 Determinación de sulfato de sodio variando la concentración de PEG en los ATPS.

Basándose en el mismo estudio de la variación en la concentración de PEG, se determinó la cantidad de Na_2SO_4 que hay presente en cada fase en los sistemas ATPS en ausencia y presencia de H_3PO_4 , ya que, así como es importante determinar el polímero es igualmente importante determinar la sal ya que gracias a ambos componentes se pueden formar los ATPS. En la Figura 3.1.9 se presentan los resultados del sulfato de sodio en los ATPS en ausencia del ácido fosfórico.

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

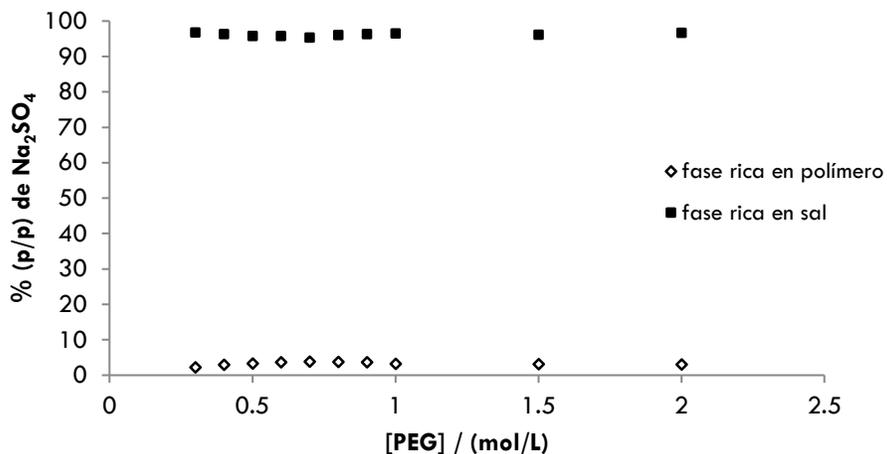


Figura 3.1.9 Porcentaje en peso de sulfato de sodio en fase rica en polímero y en fase rica en sal en función de la concentración de PEG, en ausencia de H_3PO_4 utilizando 1.87 M de Na_2SO_4 .

En este estudio, la cantidad de sulfato de sodio varía entre 95 y 97% en la fase rica en sal, no se presenta una diferencia significativa. En la Figura 3.1.10 se presentan los resultados de la cantidad de sulfato de sodio en cada fase en presencia de H_3PO_4 .

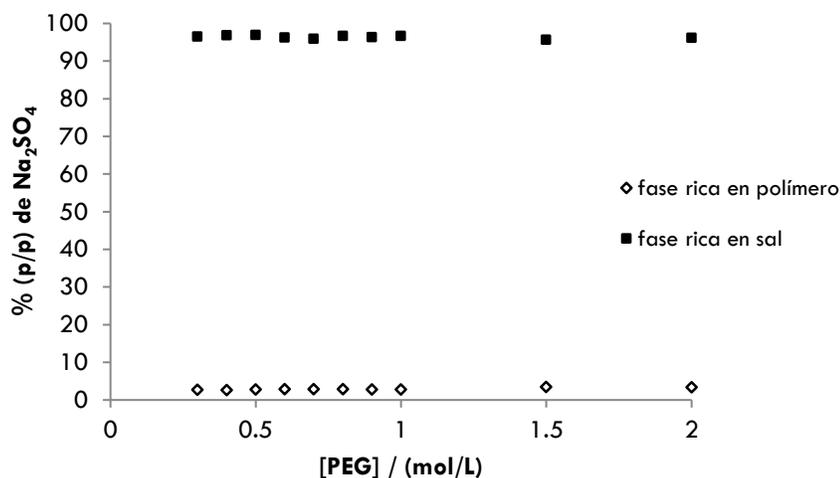


Figura 3.1.10 Porcentaje en peso de sulfato de sodio en fase rica en polímero y fase rica en sal en función de la concentración de PEG, en presencia de H_3PO_4 3 M utilizando 1.87 M de Na_2SO_4 .

Al igual que en el estudio anterior, ahora en presencia de ácido existe la misma variación en el porcentaje de Na_2SO_4 de 95 a 96.9% en la fase rica en sal. En el caso del sulfato de sodio no hay ninguna diferencia en la distribución de la sal en cada una de las fases, es decir, que la presencia de H_3PO_4 no influye en la distribución del sulfato de sodio como en el caso del PEG.

Debido a que, como se ha mencionado anteriormente, las interacciones significativas se dan entre el H_3PO_4 y el PEG y no con el Na_2SO_4 . Este estudio es importante para tener en cuenta que especies están interaccionando entre sí y descartar que el sulfato de sodio pueda formar parte del solvato formado por el PEG y el H_3PO_4 . También es importante resaltar que la concentración de sulfato de sodio permanece constante en todos los ATPS trabajados. El balance de masa coincide, ya que se parte de una masa inicial total de 1.26 g. y en el equilibrio se tiene 0.05 g de sulfato de sodio en la fase rica en PEG y 1.19 g de sulfato de sodio en la fase rica en sal.

3.1.4 Selectividad en los sistemas acuosos de dos fases para la extracción de H_3PO_4 .

Para determinar la selectividad en la extracción de ácido fosfórico en sistemas acuoso de dos fases se evaluó la transferencia de aluminio [Al(III)], calcio [Ca(II)], hierro [Fe(III)], vanadio [(VO)²⁺] y cadmio [Cd(II)] en presencia de H_3PO_4 . Las concentraciones de dichos iones ya se mencionaron en la sección 3.1.2.1 de los resultados. Este estudio se realizó en función del tiempo de agitación. Los resultados se presentan en la Figura 3.1.11

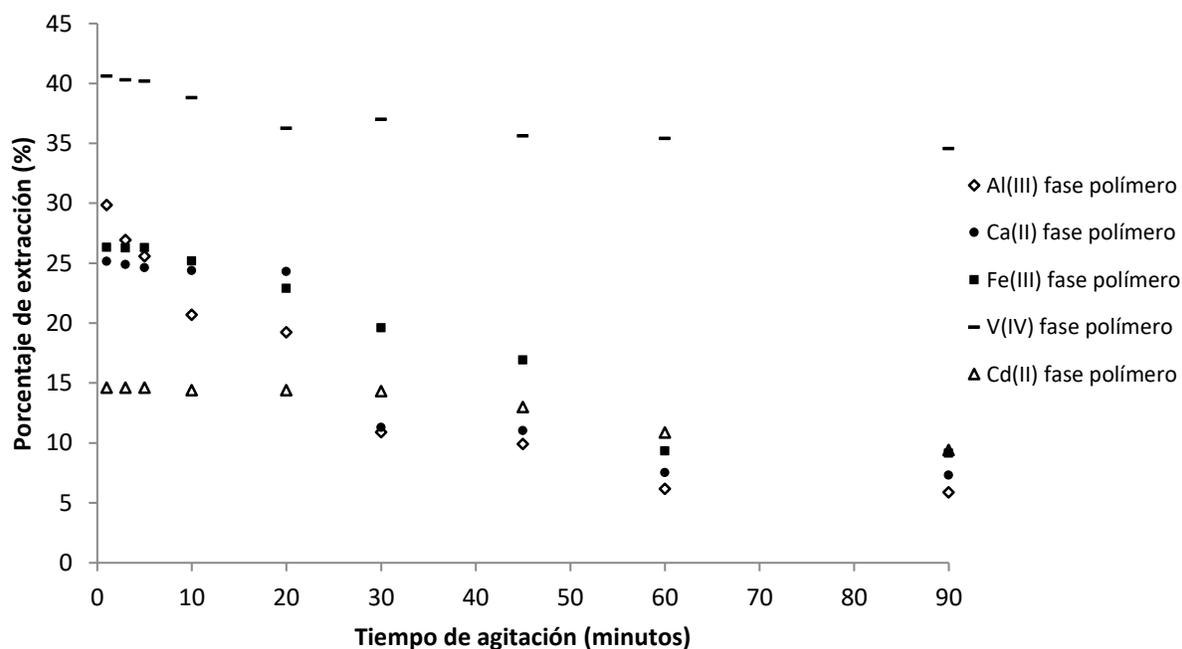


Figura 3.1.11 Porcentaje de extracción de iones en la fase rica en polímero en función del tiempo de agitación.

Como se puede observar, un mínimo porcentaje de iones se transfiere a la fase rica en polímero. Solo del 6 al 9 % de los iones se transfieren, a excepción del vanadio, mientras que el resto del porcentaje permanece en la fase rica en sal. Esto es posible ya que está reportado [88] que el Cd(II), el Fe(III) y el Ca(II) forman complejos con sulfatos (Tabla 3.1.2) y no con fosfatos, en el caso del cadmio no se forman y para el hierro y el calcio sí se llegan a formar son en forma de precipitado [89].

Tabla 3.1.2. Valores de β para la formación de complejos con sulfatos (SO_4^{2-}).

Complejo	Log β_1	Log β_2
CdSO_4	0.85	-
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	4	5.4
CaSO_4	2.3	-

Para el propósito de este proyecto, estos resultados son muy buenos ya que lo que se pretende es separar estos iones del ácido fosfórico que generalmente viene acompañado de ellos después de ser obtenido por el proceso húmedo y esto es posible ya que está reportado en la literatura que para que un ion se pueda transferir a la fase rica en polímero necesita la presencia de un agente complejante, generalmente se utiliza el SCN^- en los ATPS, para que interaccionen con los iones. Como en el caso de la extracción del Cd(II), por el cual ya ha sido reportado que puede ser extraído de soluciones acuosas formando ATPS en presencia de iodo o con 1-nitroso-2-naftol, como agentes extractantes [49, 90]. Otros iones metálicos como el Fe(III) puede ser extraído formando ATPS, siempre y cuando se cuente con la presencia del SCN^- [49].

Por otro lado, para el caso del Ca(II) se ha reportado que puede ser extraído a la fase rica en polímero en los ATPS sin algún agente complejante [50]. Aunque también está reportado que la transferencia de éste a la fase rica en PEG disminuye cuando la concentración de PEG aumenta. Ya que en nuestro sistema ATPS se trabaja con concentraciones significativas de PEG, puede ser el motivo por el cual el Ca(II) permanece en fase rica en sal. En este estudio no se cuenta con dicho agente es por eso por lo que la mayor cantidad de iones se quedan en la fase rica en sal. Mientras que el ácido fosfórico al interaccionar con el PEG es transferido en una cantidad importante hacia la fase rica en PEG.

En el caso del vanadio se logra transferir hasta un 40% hacia la fase rica en polímero, esta es la excepción ya que es un porcentaje importante, esto es debido a que el vanadio forma complejos importantes con los fosfatos [91] y debido a que hay un alto contenido de ácido fosfórico en la fase rica en PEG, un porcentaje significativo de vanadio se transfiere a la fase rica en polímero.

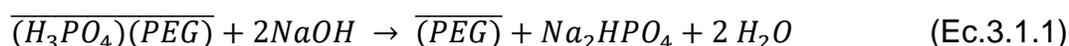
La distribución de los iones favorece el propósito de este proyecto, permaneciendo en fase rica en sal, contribuyen a la purificación del ácido fosfórico.

3.1.5 Proceso desextracción de la molécula de H_3PO_4 de la molécula de PEG.

Una vez realizado el estudio sobre la formación del sistema acuoso de dos fases para la transferencia del ácido fosfórico a la fase rica en PEG, es importante diseñar y estudiar un proceso para poder separar el ácido fosfórico del PEG. Para poder recuperar el PEG, lo que se propone es separar la fase rica en polímero del sistema en la que se encuentra presente el H_3PO_4 y el PEG y formar un nuevo sistema APTS en el que en la fase superior permanecerá el PEG en solución y en la fase inferior el ácido fosfórico que se transfirió, pero ya en forma de Na_2HPO_4 , ya que para poder llevar a cabo la separación se adiciona NaOH y es éste el que reacciona con el ácido dando como resultado una sal monofosfatada que se separa del PEG (Figura 2.2.6).

Cuando se separa la fase rica en PEG del sistema de dos fases acuosas inicial y se le adiciona NaOH para formar el nuevo sistema de dos fases acuosas, el ácido reacciona con el hidróxido de sodio para formar el fosfato ácido de sodio que se separa del PEG y queda en la fase inferior en forma de sal, es decir, se transfiere a la nueva fase rica en sal.

La reacción involucrada en el proceso de desextracción entre el H_3PO_4 y el NaOH se presenta a continuación,



La masa total de Na_2HPO_4 debe ser de 1.327 gramos. Después de haber determinado la cantidad de Na_2HPO_4 por titulación potenciométrica con HCl, se encontró que en la fase rica en

PEG se tiene 0.1632 gramos de sal y en la fase rica en sal se tienen 1.144 gramos. Esto quiere decir que el proceso de desextracción se lleva a cabo de manera exitosa, ya que el 87% del ácido se separa del PEG en forma de $(\text{HPO}_4)^{2-}$ a la fase rica en sal.

3.1.6 Reutilización del polietilenglicol

Después de la etapa de desextracción, ya que se tiene el nuevo sistema ATPS, se separa la fase rica en PEG para probar si ésta se puede reutilizar en un nuevo proceso de extracción de H_3PO_4 . La fase rica en PEG se pone en contacto con una nueva disolución rica en sal con ácido fosfórico para formar un nuevo sistema ATPS que permitirá volver a transferir H_3PO_4 a la fase rica en PEG en el mismo porcentaje que la primera extracción.

El proceso de extracción y desextracción con la fase rica en PEG se repite tres veces, es decir, se reutiliza el PEG tres veces y el porcentaje de H_3PO_4 transferido a la fase rica en PEG se mantiene constante.

Tabla 3.1.3 Porcentaje de H_3PO_4 presente en cada fase después de la reutilización del PEG, utilizando H_3PO_4 3M, Na_2SO_4 1.87 M y PEG 0.5 M.

	<i>Porcentaje de H_3PO_4 en fase rica en PEG</i>	<i>Porcentaje de H_3PO_4 en fase rica en Na_2SO_4</i>
<i>Primera reutilización</i>	43.46%	56.51%
<i>Segunda reutilización</i>	43.30%	56.69%
<i>Tercera reutilización</i>	43.13%	56.84%

En la primera extracción de ácido fosfórico se logra transferir en un 43.47% a la fase rica en PEG. Como se puede observar en la tabla los valores del porcentaje de ácido presente en la fase rica en PEG son muy similares, sólo hay diferencia de 0.2%. Es muy poco lo que se pierde entre cada etapa, y estas pérdidas pueden ser porque no todo el ácido fosfórico se separa durante la desextracción y pueden estar disminuyendo los sitios de interacción en la cadena del PEG.

Sin embargo, estos resultados son prometedores para el proceso de purificación de ácido fosfórico ya que se completa de manera exitosa el ciclo en el que se comienza por formar un

sistema acuoso de dos fases para transferir ácido fosfórico de la fase acuosa o fase rica en sal a la fase rica en polímero, después se trabaja con la fase rica en PEG para poder separar el H_3PO_4 del PEG y poder recuperarlo para reutilizarlo en otro proceso de extracción de H_3PO_4 y con los resultados presentados en la tabla se comprueba que no sólo se puede reusar el PEG en una sola etapa, incluso en más y esto representa un ahorro muy grande en los costos del proceso.

Conclusiones

Se definieron las condiciones adecuadas de concentración de PEG, Na_2SO_4 y H_3PO_4 para que se pudiera llevar a cabo el rompimiento de fases y generar las dos fases acuosas. Se trazó la curva binodal para definir a que concentraciones de PEG y de Na_2SO_4 en presencia de H_3PO_4 se tienen un sistema de una fase y en qué condiciones se tiene un sistema bifásico. Después de una serie de experimentos variando la concentración de H_3PO_4 se trazó la isoterma de extracción en la que se concluye que a concentraciones mayores de 3 M el sistema extrae el mismo porcentaje de ácido fosfórico. Variando concentración de PEG se concluye que conforme aumenta la concentración de polímero aumenta también el porcentaje de extracción del H_3PO_4 .

Las impurezas presentes en el ácido fosfórico se mantienen en la fase rica en sal por la formación de complejos con sulfatos y por la ausencia de agentes complejantes. Se caracterizaron cada una de las fases para conocer la distribución de cada componente en cada una de ellas y poder plantear un mecanismo de transferencia del H_3PO_4 a la fase rica en PEG. Se logró cerrar el ciclo del proceso con la desextracción de la molécula de H_3PO_4 en forma de Na_2HPO_4 . Y con la reutilización de la fase rica en PEG para formar un nuevo ATPS para continuar con la purificación de ácido fosfórico.

3.2 Estudio de ATPS para la purificación de H_3PO_4 por espectrometría Raman.

Para poder explicar el proceso de transferencia del H_3PO_4 hacia la fase rica en PEG se debe saber si el PEG interacciona con el H_3PO_4 y como se llevan a cabo estas interacciones. Para comenzar con este estudio se obtuvieron los espectros Raman de las muestras que se enlistan en la siguiente tabla para poder hacer un análisis comparativo de espectros y poder explicar si hay interacciones en el sistema de estudio.

Tabla 3.2.1 Contenido de las muestras de las que se obtuvieron los espectros Raman para el análisis de los sistemas ATPS para la purificación de H_3PO_4 .

MUESTRA	CONTENIDO
1	PEG
2	Na_2SO_4
3	H_3PO_4
4	PEG + Na_2SO_4
5	PEG + H_3PO_4
6	H_3PO_4 + Na_2SO_4
7	Fase rica en PEG
8	Fase rica en PEG c/ H_3PO_4
9	Fase rica en Na_2SO_4
10	Fase rica en Na_2SO_4 c/ H_3PO_4
11-15	Fase rica en PEG c/ H_3PO_4 utilizando diferentes concentraciones de ácido: 1, 2, 3, 4 y 5 M.
16-20	Fase rica en Na_2SO_4 c/ H_3PO_4 utilizando diferentes concentraciones de ácido: 1, 2, 3, 4 y 5 M.

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

Comenzando con los espectros de la disolución patrón de PEG 1000 g/mol, de la mezcla de PEG con Na_2SO_4 y de PEG con H_3PO_4 , que corresponde a las muestras 1, 4 y 5. Para poder discutir de mejor manera los espectros.

Cuando el PEG es disuelto en soluciones acuosas su estructura es similar al tipo hélice encontrada en el estado sólido. En la Figura 3.2.1 se observan varias señales del PEG, generalmente la región de bajas frecuencias desde 200 hasta 600 cm^{-1} corresponden a enlaces esqueléticos deformados C-O-C, mientras que las bandas ubicadas entre 845 y 857 cm^{-1} son conocidas por ser de conformación sensitiva. Las vibraciones típicas de cadenas largas en zig-zag de grupos $-\text{CH}_2-$ es clásica de los polietilenos, y es usual encontrar las vibraciones del grupo CH_2 de flexión en 1437 cm^{-1} , mientras una vibración de meneo muestra una débil señal para 1370 cm^{-1} y una vibración de torsión da una fuerte señal en 1295 cm^{-1} . Las vibraciones de las cadenas C-C son observadas en 1126 y 1059 cm^{-1} respectivamente. Estas son atribuidas a vibraciones de los enlaces C-C a través de la cadena entera [92]. A la señal que hay que prestarle especial atención es a la que se encuentra a 830 cm^{-1} que es la señal en la que notaremos cambios en los espectros posteriores y corresponde al grupo C-O-C.

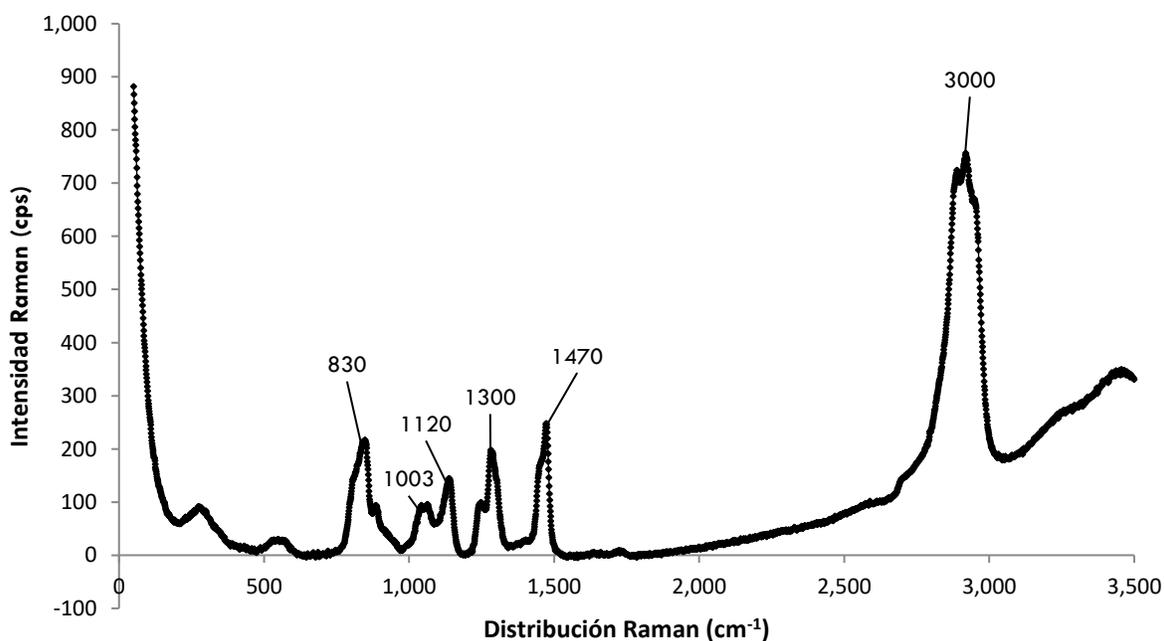


Figura 3.2.1 Espectro Raman del PEG 1000 en solución acuosa.

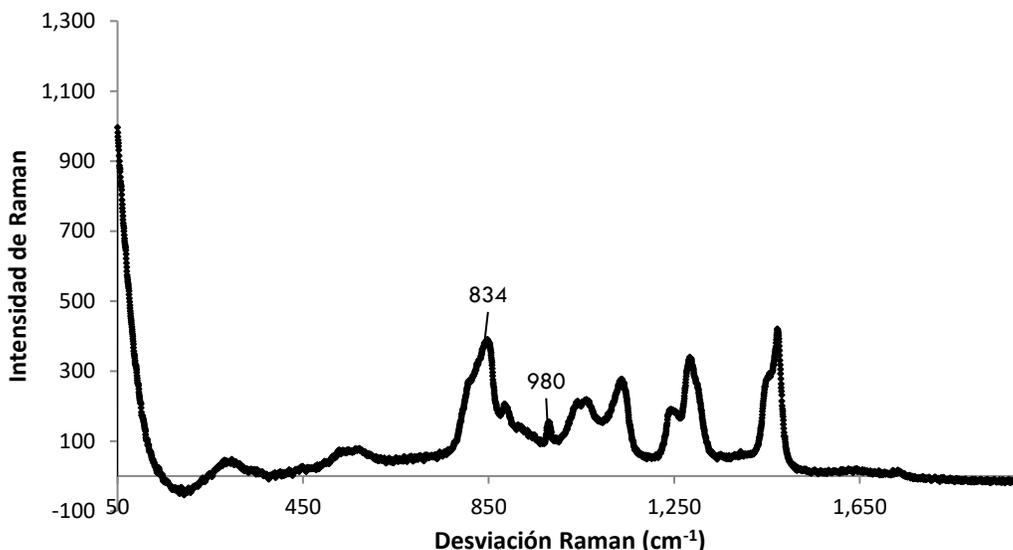


Figura 3.2.2 Espectro Raman de la mezcla de PEG + Na₂SO₄.

Se inicia con la Figura 3.2.2 en el que solo se tiene presente PEG y Na₂SO₄ y se encuentran las señales características del PEG y a 980 cm⁻¹ aparece una señal de menor intensidad que coincide con la señal del sulfato de sodio (Figura 3.2.4). La Figura 3.2.3 dará la pauta para hacer el análisis comparativo con los espectros de las fases de los ATPS.

En el espectro del PEG 1000 (Figura 3.2.1) se observa una señal a 830 cm⁻¹, en la Figura 3.2.3 esa señal cambia. Ahora se tienen dos señales muy cercanas, una a 838 cm⁻¹ y otra a 886 cm⁻¹, la primera es del PEG que corresponde a la de 830 cm⁻¹ de la Figura 3.2.1 y la última corresponde al H₃PO₄ con un ligero desplazamiento hacia la izquierda, ya que normalmente la señal del ácido fosfórico se observa alrededor de los 900 cm⁻¹ (Figura 3.2.5). Este desplazamiento indica que hay interacción entre el PEG y el H₃PO₄.

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

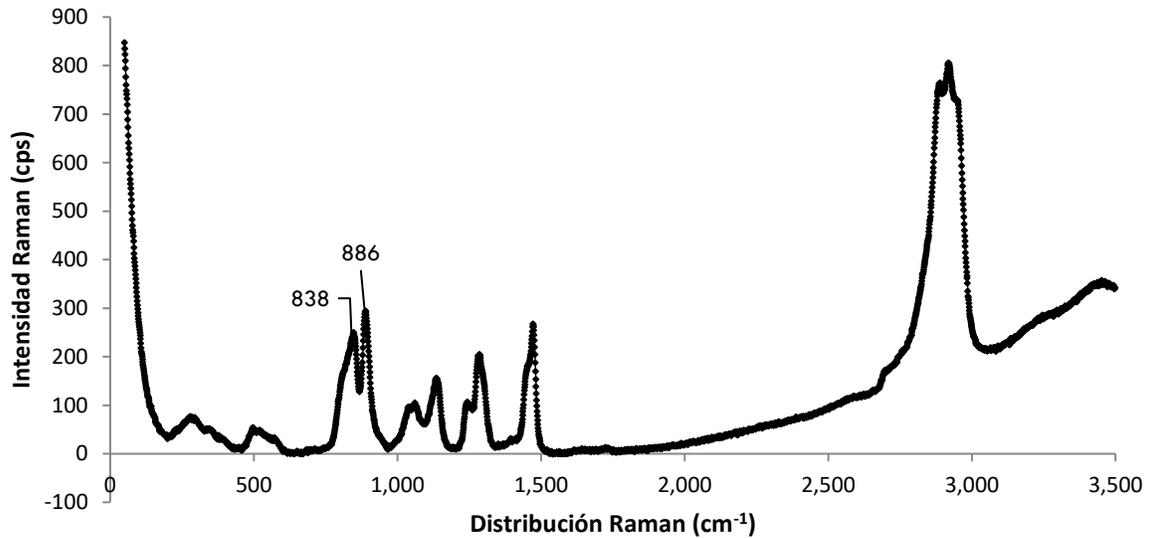


Figura 3.2.3 Espectro Raman de la mezcla de PEG + H₃PO₄.

En el espectro del Na₂SO₄ (Figura 3.2.4) se observa la señal importante del sulfato a 980 cm⁻¹, señal con la que se estará trabajando al analizar los sistemas ATPS. Y por último en el espectro del H₃PO₄ (Figura 3.2.5) se trabajará con la señal intensa que se encuentra a 900 cm⁻¹.

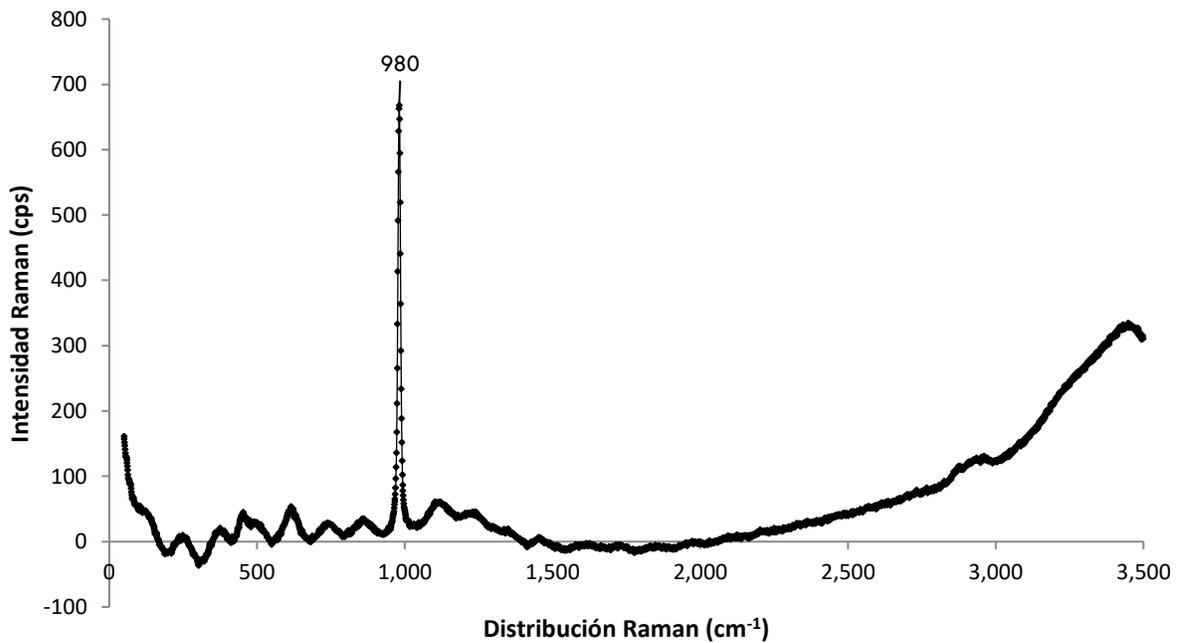


Figura 3.2.4 Espectro Raman del Na₂SO₄ en solución acuosa.

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

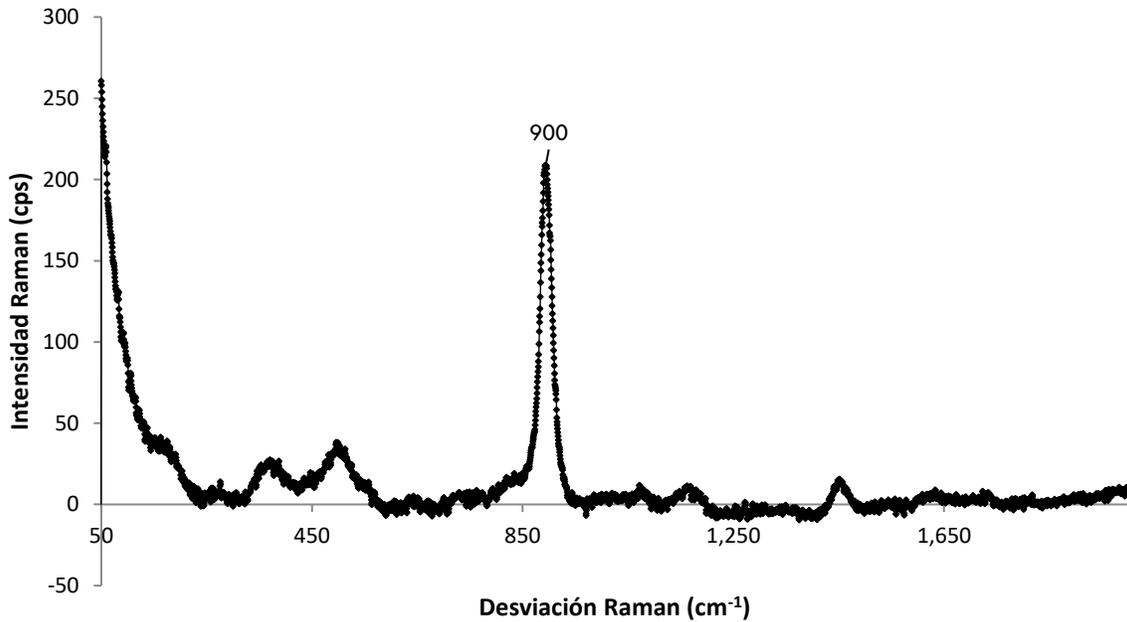


Figura 3.2.5 Espectro Raman de disolución de H₃PO₄ 3 M.

El espectro que se presenta a continuación es el que corresponde a la muestra 6 que es la mezcla de ácido fosfórico con sulfato de sodio.

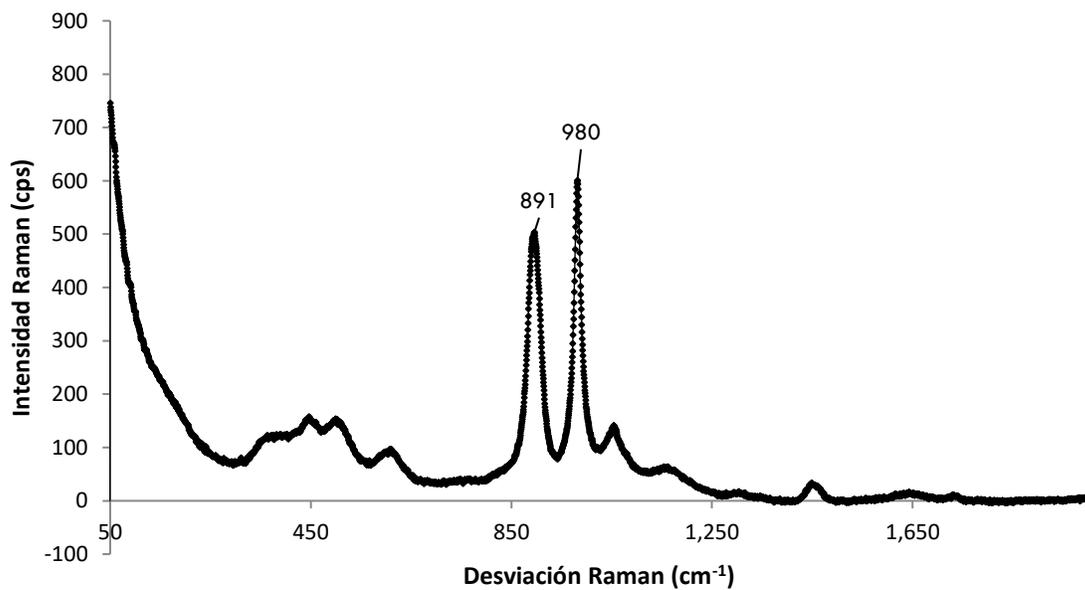


Figura 3.2.6 Espectro Raman de la mezcla H₃PO₄ + Na₂SO₄.

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

En la Figura 3.2.6 el Na_2SO_4 tiene una señal característica a 980 cm^{-1} . Se pueden observar dos señales, la del sulfato de sodio a 980 cm^{-1} y la del H_3PO_4 a 891 cm^{-1} . En la señal del sulfato no se observa ningún desplazamiento y en la señal del H_3PO_4 hay un ligero desplazamiento hacia la izquierda. No se puede asegurar que haya interacción entre ambas especies ya que la señal del sulfato no sufre cambio alguno.

A continuación, se presentan los espectros de las muestras 7, 8, 9 y 10 que corresponden a las fases de los ATPS en el equilibrio.

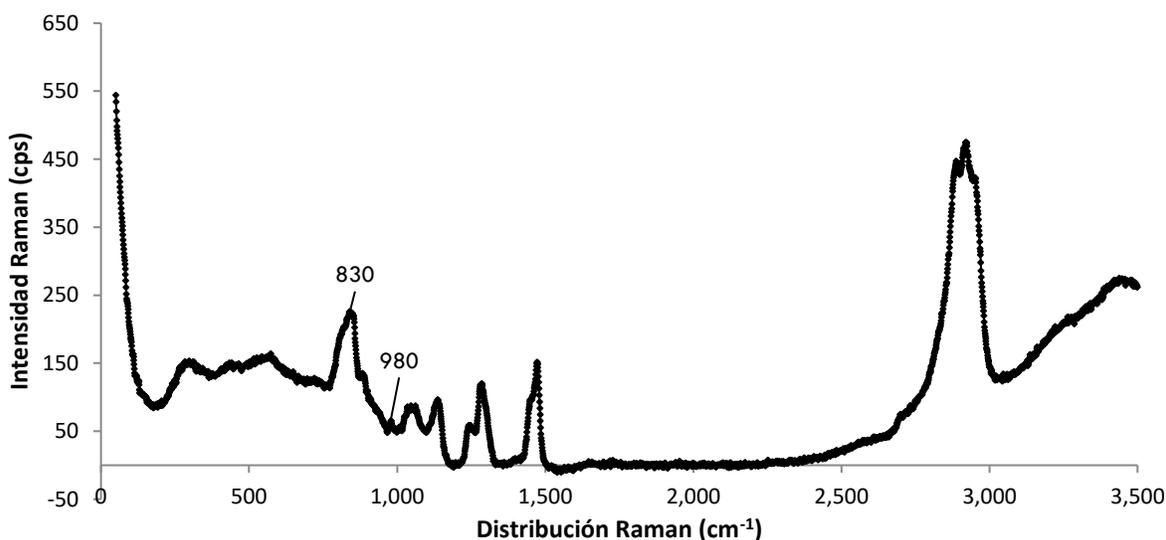


Figura 3.2.7 Espectro Raman de fase rica en PEG del ATPS en ausencia de H_3PO_4 .

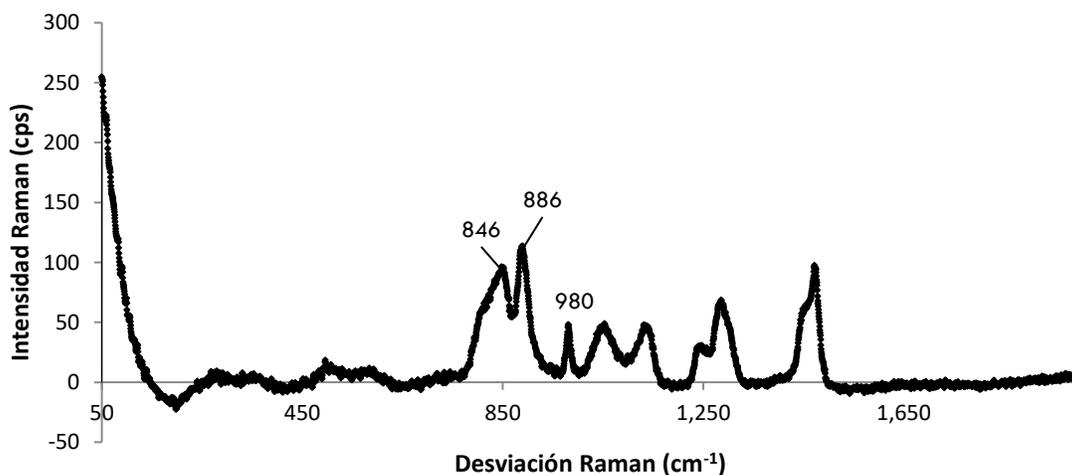


Figura 3.2.8 Espectro Raman de fase rica en PEG del ATPS en presencia de H_3PO_4 .

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

Como se puede notar la doble señal que ya había aparecido en la Figura 3.2.3 se vuelve a observar en la Figura 3.2.8. En donde ya se presenta el espectro de la fase rica en PEG del sistema acuoso de dos fases en presencia de ácido fosfórico (señal a 886 cm^{-1}), aquí se puede comprobar que el ácido se transfiere a la fase de polímero. Y también se puede observar que la intensidad de la señal es alta, es decir que hay una importante cantidad de ácido fosfórico en esta fase. También se puede observar la señal del Na_2SO_4 aparece a 980 cm^{-1} sin sufrir ningún desplazamiento, solo se comprueba que hay presencia del sulfato de sodio en la muestra pero que lo más probable es que no interaccione con el resto de las moléculas presentes en la muestra de la fase.

Por otro lado, también es importante comparar los espectros de la fase rica en Na_2SO_4 con y sin H_3PO_4 para poder completar el análisis. Dichos espectros se presentan a continuación.

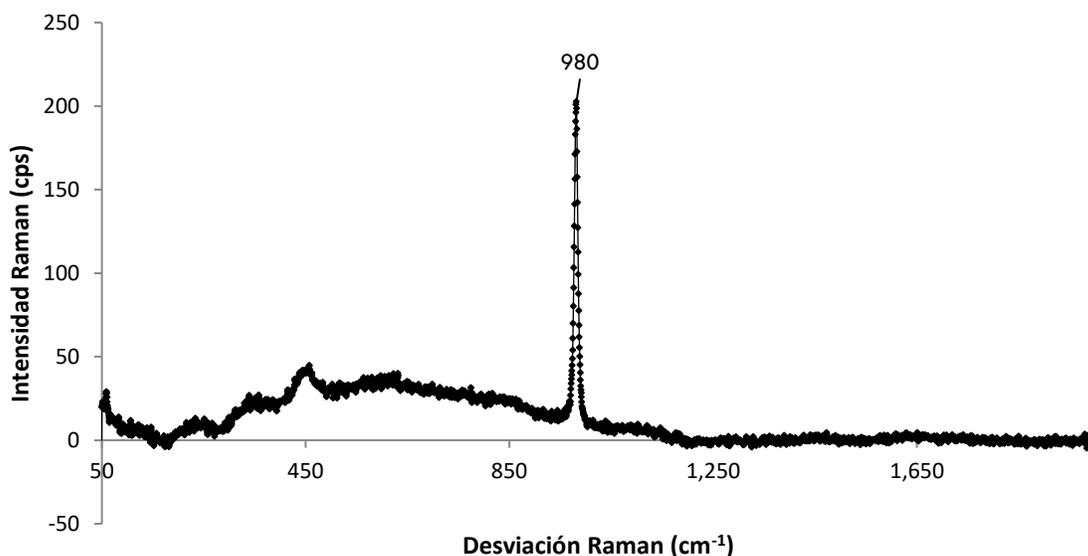


Figura 3.2.9 Espectro Raman de la fase rica en Na_2SO_4 en ausencia de H_3PO_4 .

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

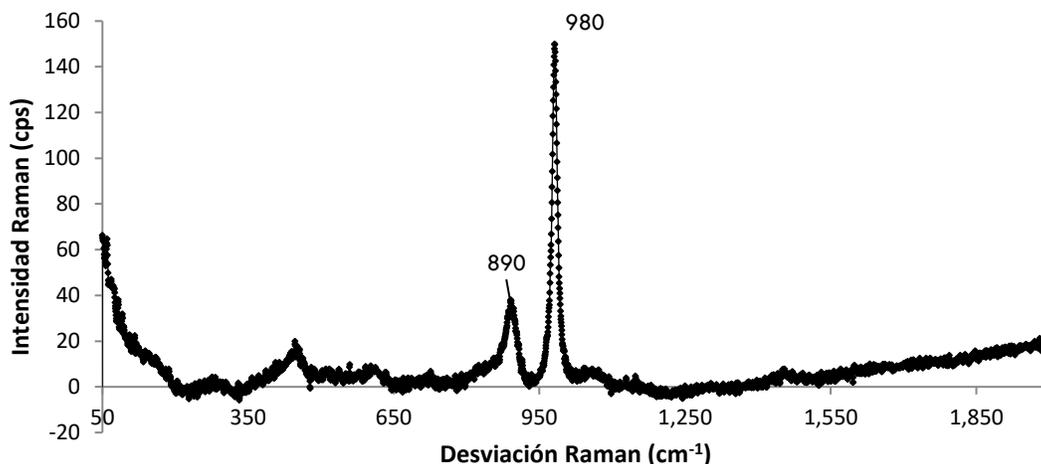


Figura 3.2.10 Espectro Raman de la fase rica en Na_2SO_4 en presencia de H_3PO_4 .

Estos espectros son fáciles de analizar ya que simplemente cuando no hay ácido fosfórico, aparece en el espectro la señal del sulfato a 980 cm^{-1} (Figura 3.2.9) y cuando hay ácido fosfórico se tienen ambas señales, la del sulfato y la del ácido a 890 cm^{-1} (Figura 3.2.10). Si se compara con la Figura 3.2.6 con la 3.2.10 se puede observar que, son muy parecidas, la única diferencia es la intensidad de la señal del H_3PO_4 , la cual es menos intensa en el espectro de la fase rica en sulfato de sodio ya que el H_3PO_4 se encuentra en menor cantidad en esta fase y la intensidad de la señal es proporcional a la concentración del contenido de la muestra. No hay un desplazamiento significativo en la señal del ácido fosfórico, simplemente se puede observar la presencia de éste en la fase rica en sal ya que probablemente no esté interaccionando con el sulfato de sodio.

También se obtuvieron los espectros de las muestras 11 a 15 que corresponden a fases rica en PEG variando la concentración de H_3PO_4 para verificar como cambia la intensidad de la señal del H_3PO_4 cuando aumenta su concentración. En la Figura 3.2.11 se presentan los cinco espectros correspondientes a la fase rica en PEG.

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

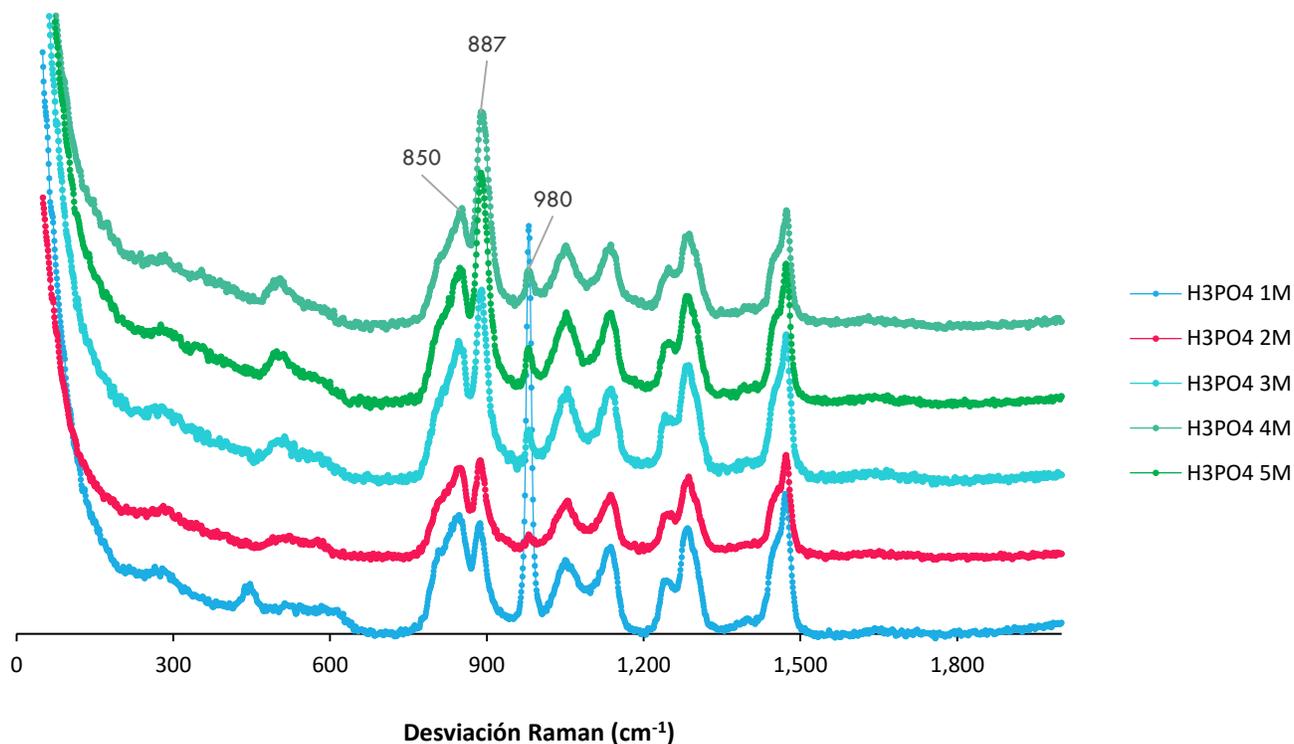


Figura 3.2.11 Espectros Raman de la fase rica en PEG utilizando H₃PO₄ 1, 2, 3, 4 y 5 mol/L.

Los cinco espectros son de fases ricas en PEG variando la concentración de ácido fosfórico (1, 2, 3, 4 y 5 M). Como se puede observar las señales son prácticamente las mismas solo incrementa la intensidad de éstas. A excepción de los sistemas con H₃PO₄ 1 M en el que la señal del sulfato de sodio aparece a alta intensidad, esto quiere decir que hay una cantidad considerable de sal en la fase rica en PEG a esta concentración de ácido. La señal que hay que resaltar es la de 887 cm⁻¹ la cual corresponde a la señal del ácido fosfórico que es la que va aumentando su intensidad de acuerdo con el aumento en la concentración.

Se trabajaron diferentes concentraciones de H₃PO₄ en dicho sistema para analizar el comportamiento de las señales obtenidas para cada espectro Raman realizado. El H₃PO₄ interacciona con el PEG y es por este motivo que se transfiere a la fase rica en PEG, la espectrometría Raman contribuye a explicar este fenómeno ya que se observa que la señal del H₃PO₄ se presenta a 900 cm⁻¹; la señal del Na₂SO₄ a 980 cm⁻¹ y, el PEG presenta una serie de señales, siendo la más importante para este estudio la presentada por el grupo C-O-C a 830

3. RESULTADOS ATPS Y CARACTERIZACIÓN

cm^{-1} que corresponde a un tipo de estiramiento simétrico. Dicha señal, C-O-C del PEG, sufre un desplazamiento al realizar el proceso de extracción y separar la fase rica en polímero se observa la aparición de dos señales intensas muy cercanas, una a 850 cm^{-1} que corresponde al PEG y, la otra a 886 cm^{-1} que corresponde al H_3PO_4 , este desplazamiento en las señales, aunque ligero, evidencia la interacción entre el grupo polar del PEG, implicando una interacción tipo puente de hidrógeno entre el oxígeno del PEG, y los hidrógenos del H_3PO_4 , para formar un solvato más estable que el PEG o el ácido fosfórico de forma individual. Con respecto a los espectros de la fase rica en Na_2SO_4 , se observa una señal muy intensa a 980 cm^{-1} , correspondiente a la sal y, otra señal con poca intensidad a 895 cm^{-1} , que corresponde al H_3PO_4 remanente en fase salina. No hay un desplazamiento significativo de señales para las muestras en fase rica en sal (Figura 3.2.12) evidenciando poca interacción entre sus componentes. Finalmente, el aumento en la concentración de H_3PO_4 muestra un incremento en la intensidad de la señal del ácido en su respectivo espectro.

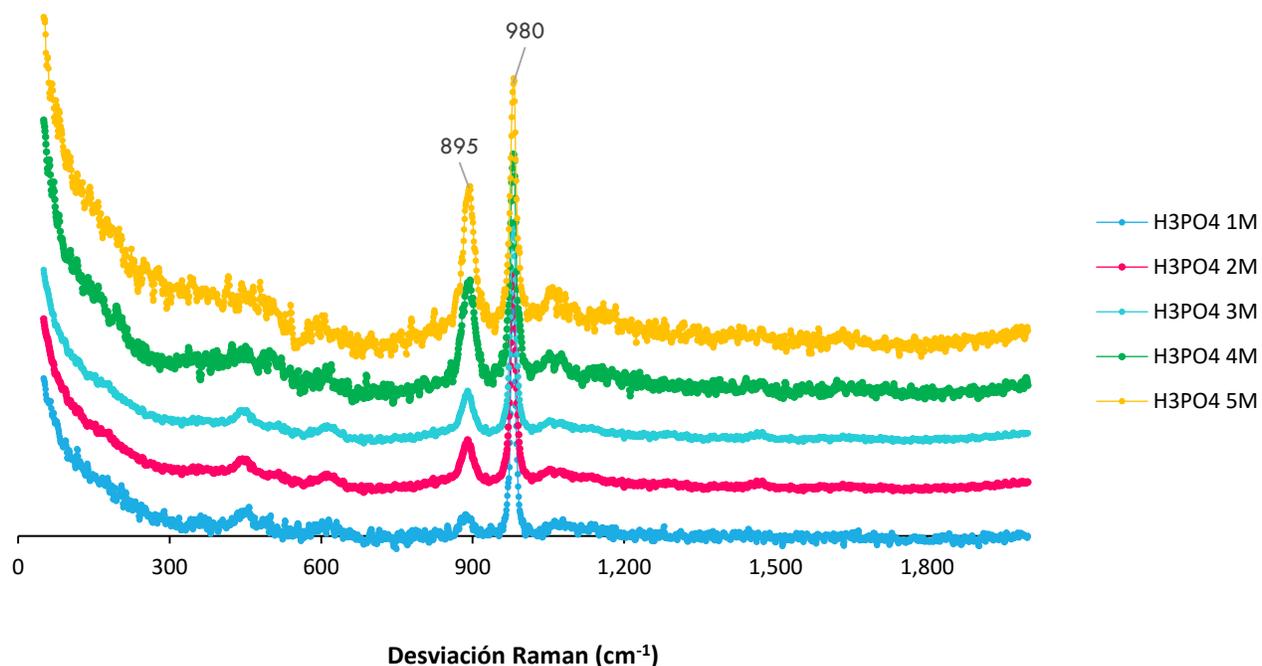


Figura 3.2.12 Espectros Raman de la fase rica en Na_2SO_4 utilizando H_3PO_4 1, 2, 3, 4 y 5 mol/L.

Conclusiones

Analizando las señales de los espectros Raman de cada muestra se pudo establecer con mayor certeza el mecanismo de transferencia de ácido fosfórico a la fase rica en PEG. Se propone un mecanismo por solvatación en el que el PEG interacciona con el ácido por interacciones de tipo puente de hidrógeno.

4.1 Dinámica Molecular

Los resultados mostrados en esta sección fueron obtenidos mediante simulación molecular de dos sistemas: un sistema ATPS formado por una fase con alta concentración de PEG en presencia de H_3PO_4 y agua; y otra fase con baja concentración de PEG en presencia de H_3PO_4 y agua. La dinámica molecular permite determinar si hay interacciones entre el PEG y el H_3PO_4 y de esta manera poder entender el fenómeno de transferencia de ácido fosfórico hacia la fase rica en polímero.

Con las simulaciones de dinámica molecular se obtuvieron datos como distancia de enlace, número de enlace por puente de hidrógeno, ángulo de enlace, entre otros. Dichos datos dan la información para determinar las posibles interacciones entre los componentes del sistema ATPS estudiado.

Se analizarán y discutirán los resultados obtenidos en cada una de las fases.

4.1.1 Simulación de dinámica molecular en fase polímero.

La simulación de la fase polímero se realiza tomando en cuenta las concentraciones experimentales de los componentes del sistema ATPS correspondientes a la fase rica en polímero.

En la figura 4.1.1 se presenta el gráfico de enlaces de hidrógeno en la fase polímero. En donde se muestran los enlaces de hidrógeno entre moléculas de PEG (negro), entre moléculas de PEG y H_3PO_4 (rojo), entre moléculas de PEG y agua (verde), entre moléculas de H_3PO_4 (azul) y entre moléculas de H_3PO_4 y agua (amarillo).

De acuerdo con la parte experimental, el 75% del H_3PO_4 total del sistema se transfiere a la fase rica en PEG. La simulación se realizó con 100 moléculas de PEG, por lo que hay aproximadamente 1.38 enlaces de hidrógeno PEG- H_3PO_4 por molécula de PEG y un mayor número de enlaces de hidrógeno entre moléculas de PEG y moléculas de PEG-agua. Esto es debido a que el PEG tiende a formar capas (Figura 10.2) ya que existen interacciones entre moléculas de polímero. Existen estudios de infrarrojo donde se muestran las bandas de

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

interacción entre los grupos -OH y el átomo de oxígeno del grupo éter de la cadena de PEG por puente de hidrógeno [93].

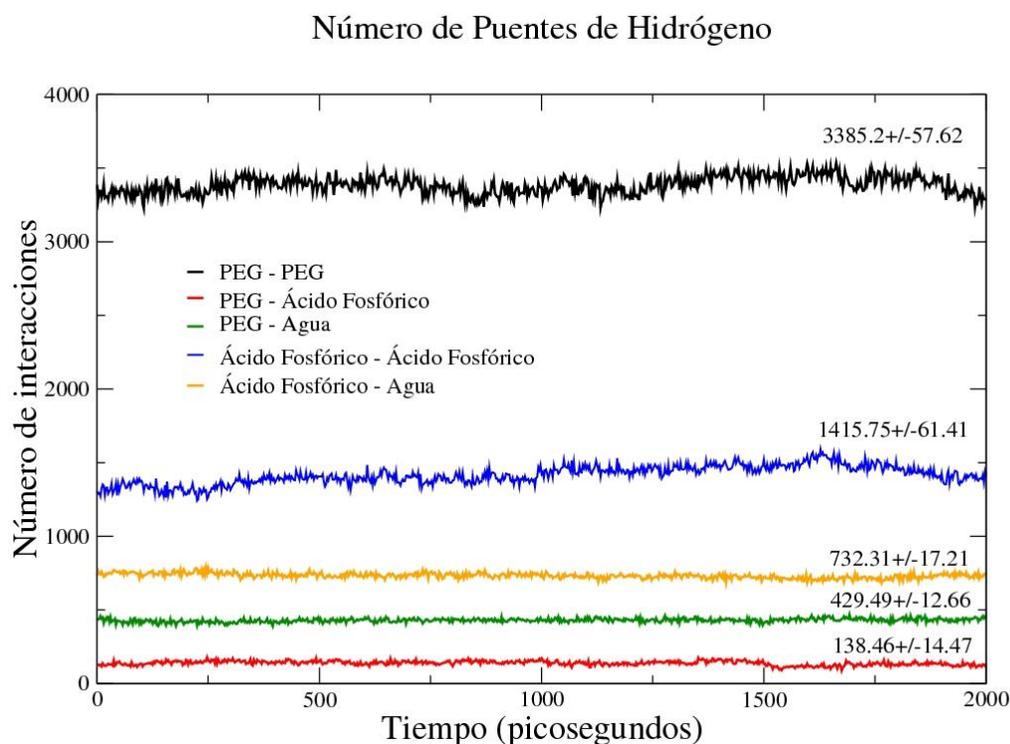


Figura 4.1.1 Gráfico de número de enlaces de hidrógeno en función del tiempo obtenido de la simulación por dinámica molecular de la fase rica en polímero.

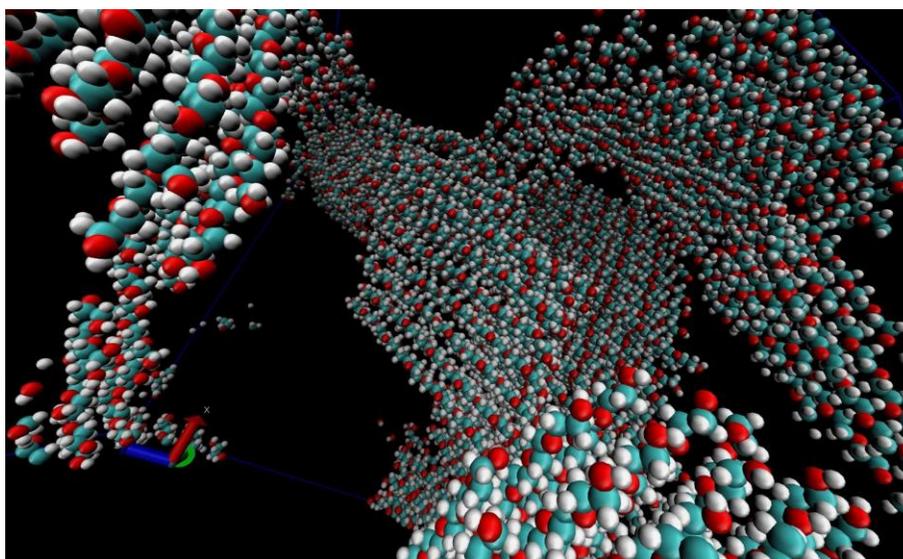


Figura 4.1.2 Imagen de simulación por dinámica molecular de fase rica en polímero con las moléculas de PEG presentes.

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

También se puede dar la interacción inter- o intramolecular entre los grupos -OH terminales de la cadena de PEG. El tipo de interacciones por puente de hidrógeno que predomine en el sistema tendrá que ver la longitud de la cadena de PEG, así como la conformación que tenga la molécula.

Debido a la gran cantidad de moléculas de PEG que se tienen en el sistema, que hay una mayor número de enlaces por puente de hidrógeno PEG-PEG en la fase rica en polímero (Figura 4.1.1).

Por las interacciones descritas anteriormente, se comienzan a sobreponer capas de moléculas de PEG unas con otras y es de esta forma que el PEG interacciona con las moléculas de H₂O.

El PEG es una molécula ya estudiada, la cual se sabe es soluble en agua [94,95]. Aunque está reportado en la literatura que el componente -CH₂-O-CH₂- del PEG es suficientemente hidrofóbico para escapar del agua, a pesos moleculares de PEG mayores a 500 g/mol, el PEG forma monocapas colapsadas que interaccionan con las moléculas de agua tanto con los grupos -OH de las colas de la cadena de PEG, así como con algunos sitios internos de la cadena [95], formando una capa de hidratación. Ya que la capa de hidratación está formada, el resto de las moléculas de agua presentes en el sistema comienzan a formar lo que llaman bulto de agua (*bulk-like water*), este bulto lo forman las moléculas de agua entre sí [96], como se observa en la Figura 4.1.4. Hay un aspecto sobre la hidratación de PEG estudiado anteriormente y que ahora es importante para entender porque se forma el llamado bulto de agua. El PEG exhibe una termodinámica inusual. La entalpía de solución de PEG en agua es negativa, indicando que las interacciones son más favorables en solución que con especies por separado. Ya que la primera contribución energética es el enlace por puente de hidrógeno, la exotermicidad de la solución indica que el agua pierde pocos enlaces de hidrógeno, ya que los puede formar con los átomos de oxígeno del PEG.

La entropía de solución también es negativa, indicando que a pesar de que la entropía intrínseca incrementa con la mezcla, y el incremento potencial de la flexibilidad del polímero; las restricciones en el agua importunan de alguna manera el equilibrio neto en la entropía.

En otras palabras, tanto la entalpía como la entropía son conducidos por el mismo origen estructural microscópico subyacente de mantener la red de enlaces de hidrógeno del agua [96].

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

Por tal motivo, en la simulación molecular se reportan un valor de 4.29 enlaces por puente de hidrógeno PEG-H₂O por molécula de PEG en la fase rica en polímero.

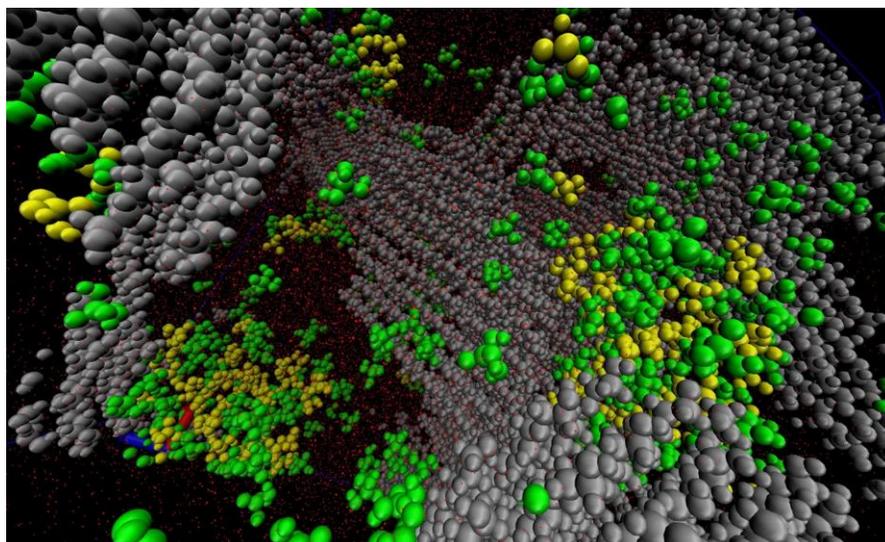


Figura 4.1.3 Imagen de la simulación molecular de la fase rica en polímero con las moléculas de PEG (color gris), H₃PO₄ (color verde) y H₂O (color rojo) presentes.

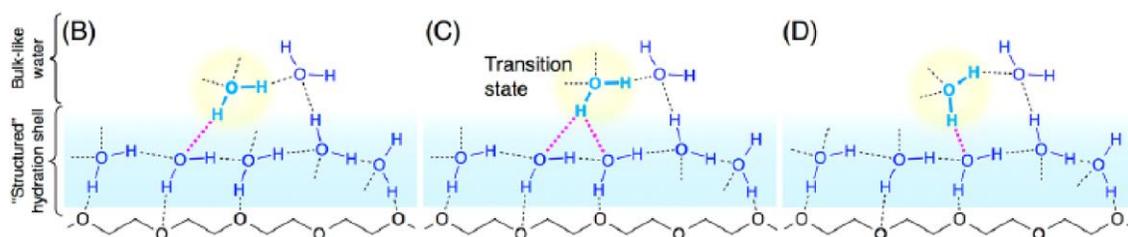


Figura 4.1.4 (B-D) Modelo que describe el arreglo de enlaces por puente de hidrógeno, una primera capa de hidratación estable seguida de la formación de bultos de agua [4].

Ya que se conoce la forma de interacción entre el PEG-H₂O y el PEG-PEG, se procede a explicar cómo es que el H₃PO₄ interacciona con el PEG para que pueda ser transferido de la fase rica en sal a la fase rica en polímero.

Analizando la Figura 4.1.1, se observa que el número de enlaces por puente de hidrógeno entre el PEG y el H₃PO₄ es de aproximadamente 1.38 por molécula de PEG. Es un valor pequeño en

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

comparación con el número de enlaces por puente de hidrógeno que existen entre las moléculas de PEG y el PEG y el H₂O, ya que la probable interacción que puede tener el H₃PO₄ con el PEG se presenta en las colas de la cadena del polímero. De la simulación por dinámica molecular se obtiene que aproximadamente una molécula de ácido fosfórico interacciona con una molécula de PEG, y los estudios experimentales dicen que aproximadamente el 75% de H₃PO₄ se transfiere a la fase rica en polímero.

La manera en la que se da el proceso de transferencia es debido a la red que de agua que se forma en la monocapa del PEG. Esta red de agua es la que interacciona con las moléculas de ácido fosfórico.

La simulación por dinámica molecular (Figura 4.1.1) dice que hay 7.32 enlaces por puente de hidrógeno entre H₃PO₄-H₂O y 14.15 enlaces por puente de hidrógeno entre molécula de H₃PO₄-H₃PO₄. Son valores importantes que dicen que la mayor parte de las interacciones por puente de hidrógeno se dan entre las moléculas de H₃PO₄ y las moléculas de H₃PO₄ y el H₂O. Es de esta manera que el PEG interacciona con las moléculas de agua formando la red y la red de moléculas de agua interaccionan con las moléculas de H₃PO₄ haciendo que la mayor parte del ácido fosfórico sea transfiera a la fase rica en PEG y se mantenga.

Por otra parte, para verificar que las interacciones presentes en el sistema efectivamente son por puente de hidrógeno, la simulación da datos como el valor de la distancia de enlace (Figura 4.1.5). La mayoría de las distancias se encuentran entre 0.25 y 0.3 nm. Ya se ha reportado en la literatura que los enlaces por puente de hidrógeno para el caso de PEG-PEG se encuentran en este rango. Siendo que el grupo OH es un donador de protón para el enlace de hidrógeno con una longitud de 0.21 nm. Adicionalmente, se tiene el enlace débil por puente de hidrógeno C-H...O que también se puede formar a una longitud de 0.25 y 0.3 nm [97].

También existen estudios sobre las interacciones PEG-H₂O y etilenglicol-H₂O, en donde la distribución radial del enlace O-O se encuentra a 0.31 nm y el enlace O-H(O) se encuentra a 0.235 nm [98,99]. Estos valores concuerdan con los obtenidos en la simulación por dinámica molecular para el sistema acuoso de dos fases estudiado en este trabajo.

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

Distribución Puentes de Hidrógeno

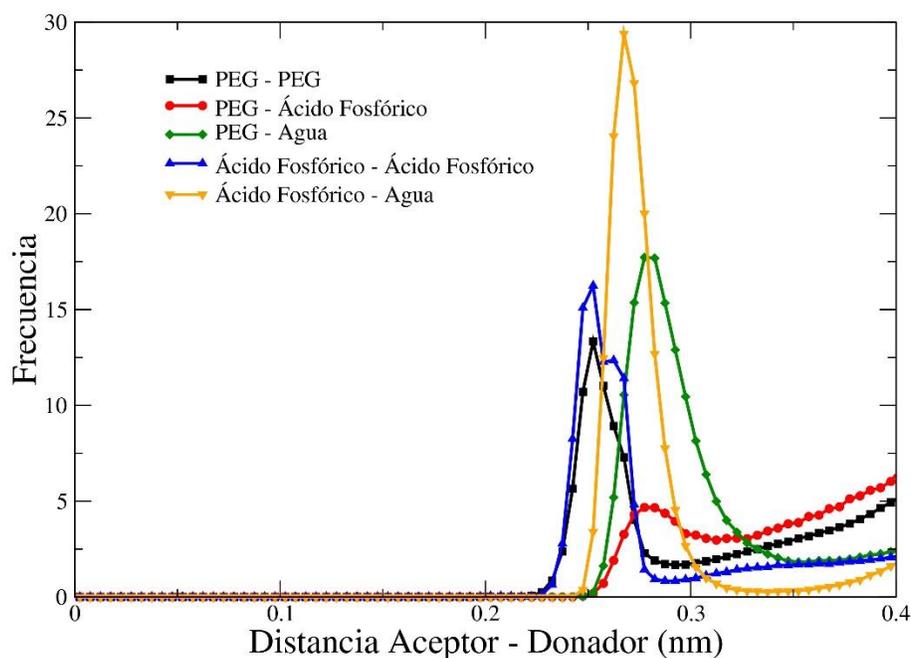


Figura 4.1.5 Gráfico de distribución de distancia de enlace de hidrógeno de la fase rica en polímero.

4.1.2 Simulación de dinámica molecular en fase salina.

Lo que se espera que ocurra en la fase rica en sal es que haya una concentración pequeña de PEG y una cantidad importante de H_3PO_4 y H_2O , y es lo que muestra la dinámica molecular para verificar dicha información. En la Figura 4.1.6 se observa como la mayor parte de las interacciones por puente de hidrógeno se dan entre las moléculas de H_3PO_4 - H_2O . Por otro lado, se observa cómo no aparecen interacciones por puente de hidrógeno entre las moléculas de PEG, ya que hay una cantidad demasiado pequeña de polímero y las capas que el PEG forma en la fase rica en polímero no se forman en esta fase.

Debido a la cantidad de PEG tan baja es que se observan enlaces por puente de hidrógeno de PEG- H_3PO_4 de un valor de 0.30 por molécula de PEG, enlaces de PEG- H_2O de 3.20 y de H_3PO_4 - H_3PO_4 de 5.80 por molécula de PEG. Son valores más bajos a excepción del H_3PO_4 -

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

H₂O, ya que en la fase salina hay una concentración mayor de H₂O con la que el ácido fosfórico puede interactuar. El resto de las interacciones con el PEG se da en menor proporción por la concentración baja de PEG que queda en fase salina.

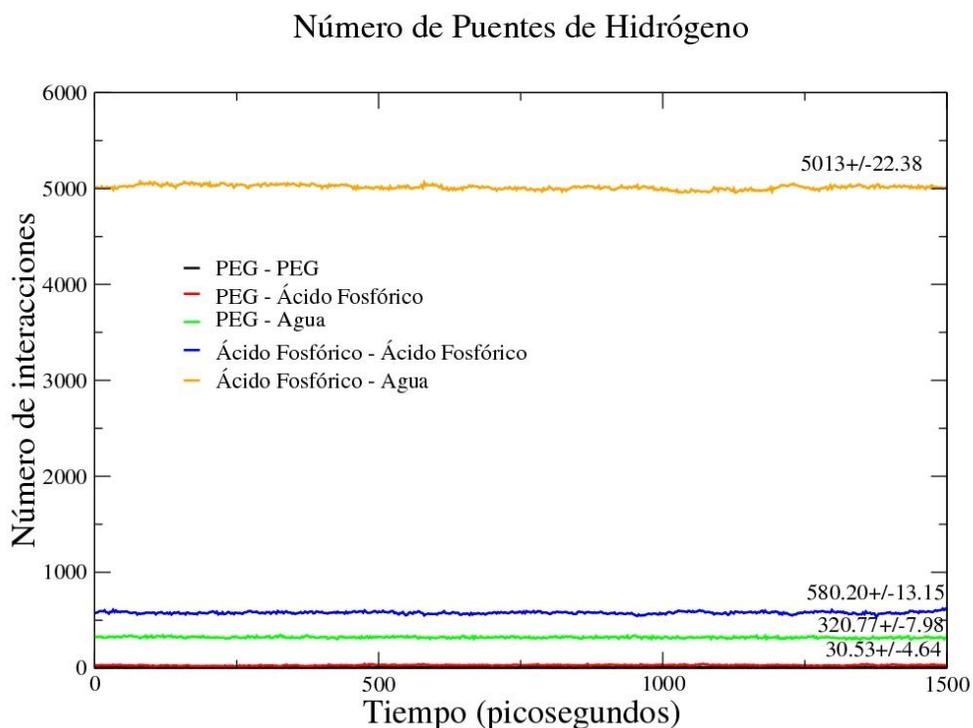


Figura 4.1.6 Gráfico de número de enlaces de hidrógeno en función del tiempo obtenido de la simulación por dinámica molecular de la fase rica en sal.

De la misma manera que ocurre en fase rica en polímero, los resultados de simulación presentan valores de la distribución de los enlaces por puente de hidrógeno que se forman en esta fase del sistema. En la Figura 4.1.7 se observa que las distancias de enlace no varían de manera significativa con respecto a las de la fase rica en polímero. Los valores van de los 0.25 nm a 0.3 aproximadamente, que son valores esperados para la formación de enlaces por puente de hidrógeno en sistemas como el nuestro donde está presente el PEG y el H₂O.

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

Y es mediante la simulación por dinámica molecular que se puede explicar el mecanismo de transferencia de las moléculas de H_3PO_4 que inicialmente están presentes en la fase rica en sal, a la fase rica en PEG.

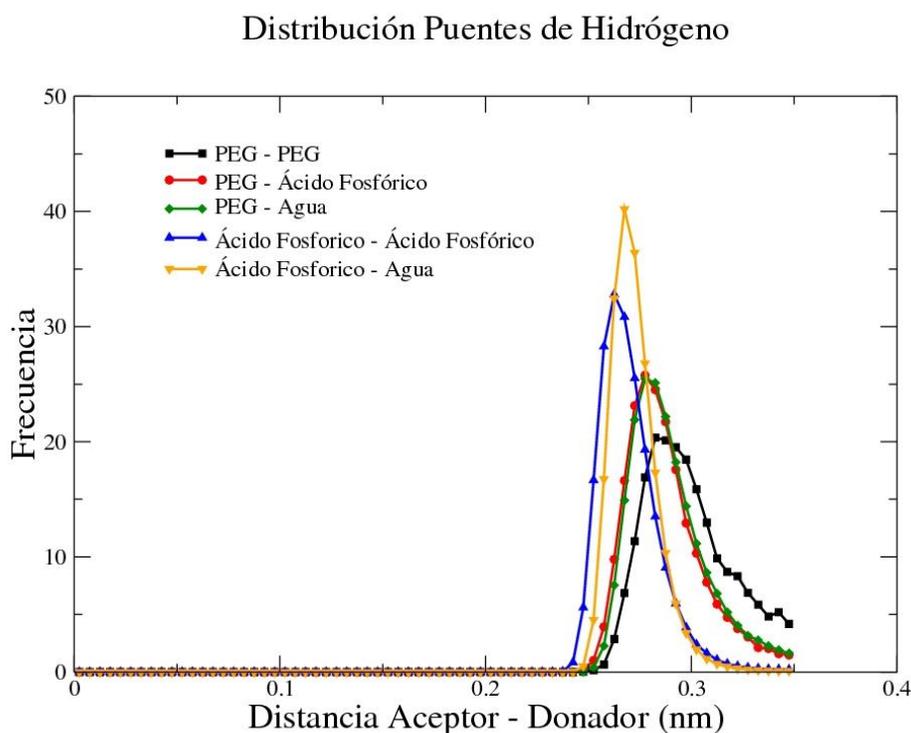


Figura 4.1.7 Gráfico de distribución de distancia de enlace de hidrógeno de la fase rica en sal.

Conclusiones

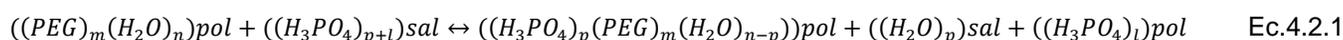
Se logra identificar el tipo de interacciones que se dan entre el PEG y el H_3PO_4 , ambas moléculas interactúan formando puentes de hidrógeno en los sitios finales de la cadena de PEG. Debido a la información que da la dinámica molecular, ahora se puede establecer que el PEG forma redes con las moléculas de H_2O y éstas a su vez formar puentes de hidrógeno con las moléculas de H_3PO_4 , es de esta manera como el ácido fosfórico se transfiere de la fase rica en sal a la fase rica en polímero en los sistemas ATPS trabajados.

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

4.2 MODELO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO POR SISTEMAS ACUOSOS DE DOS FASES DE H₃PO₄ POR MEDIO DE POLIETILENGLICOL 1000

4.2.1 Relación PEG-H₃PO₄.

La extracción del H₃PO₄ por medio del PEG se realiza por un mecanismo de solvatación por interacciones por puente de hidrógeno. La ecuación general se puede expresar de la siguiente manera:



Donde m, n, p y l representan los coeficientes estequiométricos para el PEG, H₂O y H₃PO₄ respectivamente. $((H_3PO_4)_p(PEG)_m(H_2O)_{n-p})_{pol}$ representa cada uno de los solvatos que forma el H₃PO₄ extraído a fase rica en polímero. Cabe resaltar que no todo el H₃PO₄ presente en la fase rica en polímero interacciona con PEG, por tal motivo aparece en la reacción de extracción en término $((H_3PO_4)_l)_{pol}$ que se refiere al H₃PO₄ libre en la fase rica en polímero.

Por lo tanto, la constante termodinámica para la ecuación 4.2.1 está dada por:

$$K_{ext} = \frac{[(H_3PO_4)_p(PEG)_m(H_2O)_{n-p}]_{pol} [(a_{H_2O})]_{sal}^p [(H_3PO_4)]_{pol}^l \gamma_{H_3PO_4}^l \gamma_{pol}}{[(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol} [(H_3PO_4)]_{sal}^{p+l} \gamma_{H_3PO_4}^{p+l} \gamma_{(PEG)_m(H_2O)_n}} \quad \text{Ec. 4.2.2}$$

En donde el valor de γ_{solv} y $\gamma_{(PEG)_m(H_2O)_n}$ se aproxima a 1. Por lo tanto, la constante aparente está dada por:

$$K_{ext} = \frac{[(H_3PO_4)_p(PEG)_m(H_2O)_{n-p}]_{pol} [(a_{H_2O})]_{sal}^p [(H_3PO_4)]_{pol}^l \gamma_{H_3PO_4}^l \gamma_{pol}}{[(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol} [(H_3PO_4)]_{sal}^{p+l} \gamma_{H_3PO_4}^{p+l}} \quad \text{Ec. 4.2.3}$$

Los datos obtenidos experimentalmente permiten construir la isoterma de extracción del sistema (figura 4.2.1), en la cual se nota el comportamiento de la distribución del ácido fosfórico a determinadas concentraciones de éste. Siendo que, a concentraciones iniciales de 1, 1.5 y 2 M

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

se observa una tendencia como lo muestra la ecuación de la línea color azul, después hay un cambio en el comportamiento de la isoterma para concentraciones iniciales de H_3PO_4 de 2.5, 3, 3.5 y 4 M se observa una tendencia distinta que a bajas concentraciones. Teniendo la evidencia de un cambio en el comportamiento de la distribución del H_3PO_4 en cada fase, se puede esperar dicho cambio en los resultados del modelo propuesto.

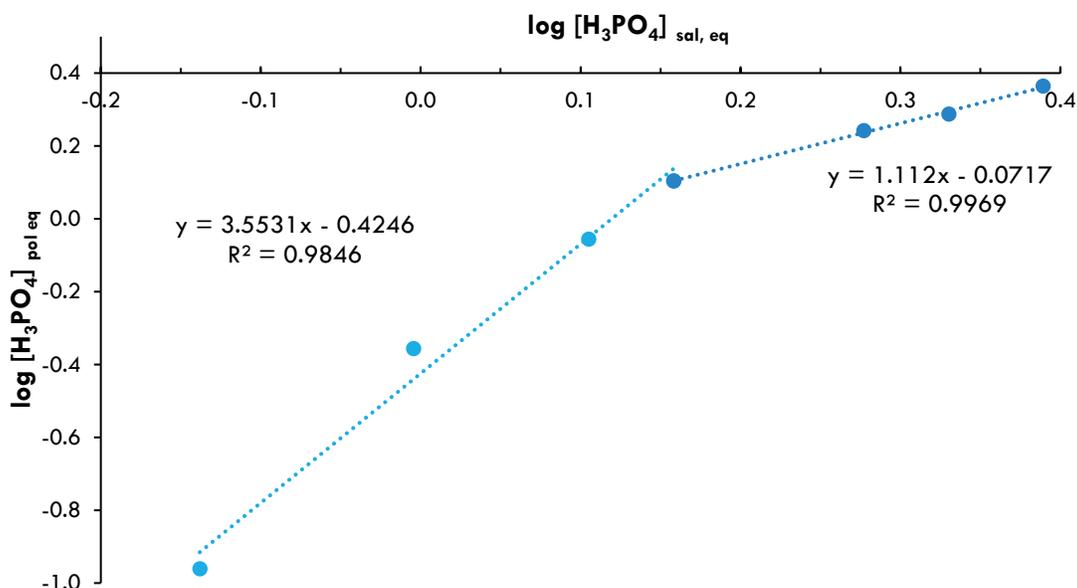


Figura 4.2.1 Isoterma de extracción de logaritmo de la concentración de H_3PO_4 en fase polimérica al equilibrio en función del logaritmo de la concentración de H_3PO_4 en fase salina al equilibrio.

Por otra parte, se construye el siguiente gráfico (figura 4.2.2), que representa el comportamiento del logaritmo del coeficiente de distribución con respecto al logaritmo de la concentración de H_3PO_4 en la fase rica en polímero al equilibrio. Se puede observar un comportamiento similar al de la isoterma de extracción en el aspecto en que se notan dos tendencias distintas exactamente a las mismas concentraciones, a 2 M de H_3PO_4 inicial cambia el comportamiento de la tendencia, generando dos líneas con su respectiva ecuación de la recta. Dichas tendencias dicen que a concentraciones menores de 2 M de H_3PO_4 inicial la cantidad de ácido fosfórico incrementa en la fase rica en polímero de manera importante, por el contrario, a concentraciones mayores de 2 M de H_3PO_4 inicial, la cantidad de ácido fosfórico en la fase rica en polímero no cambia de manera significativa. Este comportamiento debido al cambio en la estequiometría de la reacción. Lo que corrobora la información que da la isoterma de extracción, en cuanto a la

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

distribución del ácido en cada fase que incrementa en menor proporción a altas concentraciones de H_3PO_4 .

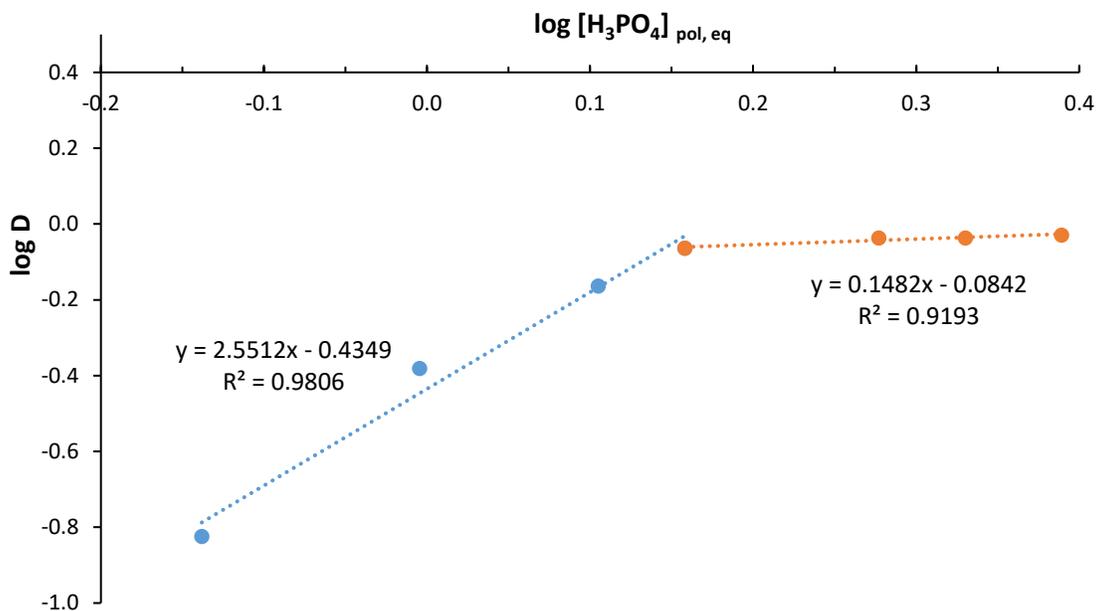


Figura 4.2.2 Logaritmo del coeficiente de distribución (D) de H_3PO_4 en función del logaritmo de la concentración de H_3PO_4 en fase polímero al equilibrio.

Con la ecuación 4.2.1 y 4.2.3 se realiza el tratamiento adecuado a las ecuaciones para construir el gráfico que relacione el coeficiente de distribución con la concentración de PEG y de esta manera obtener información sobre la estequiometría de la reacción con las condiciones experimentales por el método de pendientes.

El desarrollo de las ecuaciones se da de la siguiente forma:

$$\frac{[(H_3PO_4)_p(PEG)_m(H_2O)_{n-p}]_{pol}[(H_3PO_4)]_{pol}^l}{[(H_3PO_4)]_{sal}^{p+l}} = \frac{K_{ext}[(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol}\gamma_{H_3PO_4}^{p+l}}{[(a_{H_2O})]_{sal}^p \gamma_{H_3PO_4}^l} \quad \text{Ec. 4.2.4}$$

Sumando $\frac{[(H_3PO_4)]_{pol}}{[(H_3PO_4)]_{sal}^{p+l}}$ a la ecuación anterior tenemos:

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

$$\frac{[(H_3PO_4)_p(PEG)_m(H_2O)_{n-p}]_{pol}}{[(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l}} + \frac{[H_3PO_4]_{pol}}{[(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l}} = \frac{1}{[(H_3PO_4)_{pol}]^l} * \frac{K_{ext}\gamma_{H_3PO_4sal}^{p+l}}{[(a_{H_2O})_{sal}]^p\gamma_{H_3PO_4pol}^l} [(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol} + \frac{[H_3PO_4]_{pol}}{[(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l}}$$

Ec. 4.2.5

Realizando un despeje se tiene lo siguiente:

$$\frac{[(H_3PO_4)_p(PEG)_m(H_2O)_{n-p}]_{pol} + [H_3PO_4]_{pol}}{[(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l}} = \frac{[(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l-1}}{[(H_3PO_4)_{pol}]^l} * \frac{K_{ext}\gamma_{H_3PO_4sal}^{p+l}}{[(a_{H_2O})_{sal}]^p\gamma_{H_3PO_4pol}^l} [(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol} + \frac{[H_3PO_4]_{pol}}{[(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l}}$$

Ec. 4.2.6

Se sabe que:

$$D_{H_3PO_4} = \frac{\Sigma[H_3PO_4]_{pol}}{\Sigma[H_3PO_4]_{sal}} = \frac{\Sigma([H_3PO_4]_{pol,ligado} + [H_3PO_4]_{pol,libre})}{\Sigma[H_3PO_4]_{sal}}$$

Ec. 4.2.7

El término de la izquierda de la ecuación 4.2.6 es igual a D (ecuación 4.2.7), por lo tanto, la ecuación 4.2.5 queda de la siguiente forma:

$$D = \frac{[(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l-1}}{[(H_3PO_4)_{pol}]^l} * \frac{K_{ext}\gamma_{H_3PO_4sal}^{p+l}}{[(a_{H_2O})_{sal}]^p\gamma_{H_3PO_4pol}^l} [(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol} + \frac{[H_3PO_4]_{pol}}{[(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l}}$$

Ec. 4.2.8

Al término $\frac{K_{ext}\gamma_{H_3PO_4sal}^{p+l}}{[(a_{H_2O})_{sal}]^p\gamma_{H_3PO_4pol}^l}$ se le denominará "B", de tal manera que al sacar logaritmos la ecuación se simplifique y tengamos lo siguiente:

$$\begin{aligned} \log D &= (p + l - 1)\log[H_3PO_4]_{sal} - l\log[H_3PO_4]_{pol} + \log B + \log[(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol} \\ &\quad + \log[H_3PO_4]_{pol} - (p + l)\log[H_3PO_4]_{sal} \\ \log D + \log[H_3PO_4]_{sal} + (l + 1)\log[H_3PO_4]_{pol} &= \log B + \log[(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol} \end{aligned}$$

Ec. 4.2.9

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

Para trazar el gráfico se tomaron en cuenta los datos experimentales de la variación de la concentración de PEG al equilibrio (sección 3.1.2.1) y los datos experimentales del coeficiente de distribución de los ATPS variando la concentración de PEG.

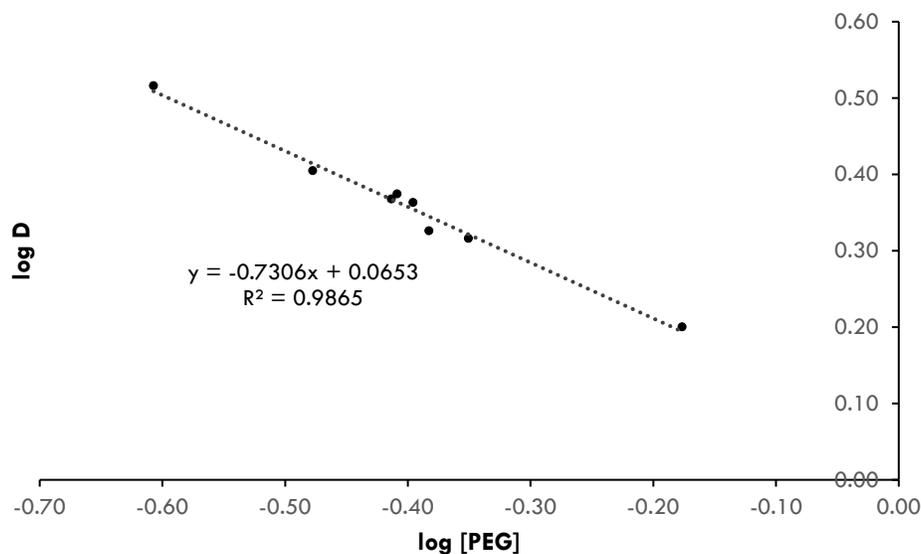


Figura 4.2.3 Logaritmo del coeficiente de distribución del H_3PO_4 en función al logaritmo de la concentración de PEG utilizando $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 1.87 M y $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 3 M.

La figura anterior representa el comportamiento estequiométrico de PEG- H_3PO_4 , la línea recta que se genera de la tendencia de los datos graficados da una pendiente negativa, lo que indica que al aumentar la concentración de PEG disminuyen la relación de moles de PEG por moles de H_3PO_4 involucradas en el solvato que se extrae. Dicho comportamiento confirma la información ya reportada del comportamiento de PEG en solución acuosa, en cuanto a que al aumentar la concentración de PEG disminuyen los puentes de hidrógeno formados con el agua [79]. En este caso ocurre algo similar ya que sabemos por la sección de simulación por dinámica molecular que el PEG forma puentes de hidrógeno con el H_3PO_4 y al aumentar la concentración de PEG disminuyen los puentes de hidrógeno formados con el H_3PO_4 ya que incrementan las interacciones entre las cadenas de PEG.

Con los comportamientos de la isoterma de extracción y del gráfico de log D en función a log [PEG] se tienen las bases para realizar una comparación entre el comportamiento experimental

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

y el comportamiento estequiométrico propuesto por el modelo de extracción que se presenta a continuación.

Para abordar el desarrollo del modelo se debe tomar en cuenta que la extracción de H_3PO_4 por ATPS se realiza en un medio de alta concentración de electrolitos y es necesario tomar en cuenta la influencia del Na_2SO_4 y del H_3PO_4 que tienen sobre la actividad del agua.

En la tabla 4.2.1 se presentan los valores de los coeficientes de actividad molar del H_3PO_4 y la actividad molar del H_2O para cada uno de los sistemas acuosos de dos fases trabajados calculados por el programa CALCACT.

Tabla 4.2.1 Coeficiente de actividad molar de H_3PO_4 y actividad molar de H_2O en función de la concentración de H_3PO_4 y de Na_2SO_4 .

ATPS FASE SALINA	$\gamma_{H_3PO_4}$ F.SAL	a_{H_2O} F.SAL	ATPS FASE POLÍMERO	$\gamma_{H_3PO_4}$ F.POL	a_{H_2O} F.POL
H_3PO_4 0.7275 M Na_2SO_4 1.63 M	1.808	0.927	H_3PO_4 0.1095 M Na_2SO_4 0.092 M	1.300	0.994
H_3PO_4 0.9898 M Na_2SO_4 1.62 M	1.928	0.920	H_3PO_4 0.4397 M Na_2SO_4 0.092 M	1.295	0.988
H_3PO_4 1.2737 M Na_2SO_4 1.63 M	2.091	0.911	H_3PO_4 0.8788 M Na_2SO_4 0.090 M	1.336	0.978
H_3PO_4 1.4395 M Na_2SO_4 1.63 M	2.195	0.905	H_3PO_4 1.2697 M Na_2SO_4 0.090 M	1.456	0.969
H_3PO_4 1.8928 M Na_2SO_4 1.61 M	2.506	0.890	H_3PO_4 1.7456 M Na_2SO_4 0.090 M	1.638	0.956
H_3PO_4 2.1388 M Na_2SO_4 1.62 M	2.726	0.880	H_3PO_4 1.9373 M Na_2SO_4 0.091 M	1.723	0.950
H_3PO_4 2.4503 M Na_2SO_4 1.62 M	3.058	0.865	H_3PO_4 2.3145 M Na_2SO_4 0.092 M	1.916	0.937

Como se puede observar en la tabla anterior, que conforme la concentración de H_3PO_4 aumenta en los sistemas el coeficiente de actividad molar del ácido fosfórico aumenta y la actividad del H_2O disminuye. Estos valores son importantes de considerar ya que definen el comportamiento

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

de ambas especies en el medio en presencia de Na_2SO_4 y definen los valores de las constantes de extracción determinadas en el modelo de extracción.

4.2.2 Determinación estequiométrica de los solvatos de H_3PO_4 -PEG extraídos a la fase rica en polímero y sus constantes de extracción.

La concentración total de H_3PO_4 está determinada por la función de distribución (α) de la disociación del ácido fosfórico.

$$\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{total}}} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad \text{Ec. 4.2.10}$$

En donde K_{a1} , K_{a2} y K_{a3} con las constantes de disociación del H_3PO_4 en solución.

El H_3PO_4 se extrae a la fase rica en polímero debido a la formación de puentes de hidrógeno principalmente entre PEG- H_2O - H_3PO_4 , y es importante determinar en qué proporción es extraído el ácido fosfórico por el PEG.

Siguiendo la ecuación 4.2.3 y despejando la concentración del solvato, tenemos la siguiente ecuación:

$$[(\text{H}_3\text{PO}_4)_p(\text{PEG})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-p}]_{\text{pol}} = \frac{K_{\text{ext}}[(\text{PEG})_m(\text{H}_2\text{O})_n]_{\text{pol eq}} [(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{sal}}]^{p+l} \gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4\text{sal}}^{p+l}}{[(\alpha_{\text{H}_2\text{O}})]_{\text{sal}}^p \gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4\text{pol}}^l [\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{pol}}^l} \quad \text{Ec. 4.2.11}$$

Se tiene además que:

$$[(\text{PEG})_m(\text{H}_2\text{O})_n]_{\text{pol eq}} = [(\text{PEG})_m(\text{H}_2\text{O})_n]_{\text{pol inic.}} - [(\text{PEG})_m(\text{H}_2\text{O})_n]_{\text{pol reacc.}} \quad \text{Ec. 4.2.12}$$

Y $[(\text{PEG})_m(\text{H}_2\text{O})_n]_{\text{pol reacc.}}$ es precisamente la cantidad que se forma en el solvato (ecuación 4.2.12); por lo tanto, la ecuación 4.2.13 se reescribe de la siguiente manera:

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

$$[(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol\ eq} = [(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol\ inic.} - \frac{K_{ext}[(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol\ eq} [(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l} \gamma_{H_3PO_4\ sal}^{p+l}}{[(a_{H_2O})_{sal}]^p \gamma_{H_3PO_4\ pol}^l [(H_3PO_4)_{pol}]^l} \quad \text{Ec. 4.2.13}$$

Despejando $[(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol\ eq}$ de la ecuación anterior, se obtiene lo siguiente:

$$[(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol\ eq} = \frac{[(PEG)_m(H_2O)_n]_{pol\ inic.}}{1 + \frac{K_{ext}[(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l} \gamma_{H_3PO_4\ sal}^{p+l}}{[(a_{H_2O})_{sal}]^p \gamma_{H_3PO_4\ pol}^l [(H_3PO_4)_{pol}]^l}} \quad \text{Ec. 4.2.14}$$

Al término derecho de la ecuación 4.2.14 se le denominará A, sustituyendo A en la ecuación 4.2.12 se obtiene la siguiente ecuación, y conociendo la concentración del solvato se calcula el coeficiente de distribución del H_3PO_4 (ecuación 4.2.16).

$$[(H_3PO_4)_p(PEG)_m(H_2O)_{n-p}]_{pol} = \frac{K_{ext}[A] [(H_3PO_4)_{sal}]^{p+l} \gamma_{H_3PO_4\ sal}^{p+l}}{[H_2O]_{sal}^p \gamma_{H_2O\ sal}^p \gamma_{H_3PO_4\ pol}^l [(H_3PO_4)_{pol}]^l} \quad \text{Ec. 4.2.15}$$

$$D_{H_3PO_4} = \frac{\sum [H_3PO_4]_{pol}}{\sum [H_3PO_4]_{sal}} = \frac{[H_3PO_4]_{pol,ligado} + [H_3PO_4]_{pol,libre}}{[H_3PO_4]_{sal}} = \frac{\sum_{i=1}^n [p[(PEG)_m(H_2O)_{n-p}(H_3PO_4)_p]_{pol} + l[(PEG)_m(H_2O)_{n-p}(H_3PO_4)_p]_{pol}]}{[H_3PO_4]_{sal}} \quad \text{Ec. 4.2.16}$$

Donde el superíndice n de la sumatoria representa el número de solvatos propuestos.

La cantidad total de H_3PO_4 está determinada por la concentración de H_3PO_4 en la fase rica en polímero y la concentración de H_3PO_4 en la fase rica en sal.

$$[(H_3PO_4)]_{tot} = [(H_3PO_4)]_{pol} + [(H_3PO_4)]_{sal} \quad \text{Ec. 4.2.17}$$

La concentración de H_3PO_4 en fase salina se calcula de la siguiente manera:

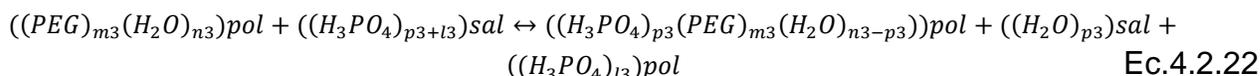
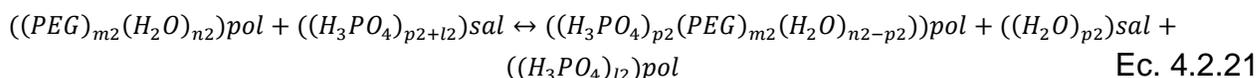
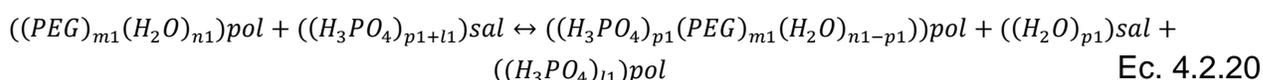
$$[H_3PO_4]_{sal} = [H_3PO_4]_{inicial} - [H_3PO_4]_{pol} \quad \text{Ec. 4.2.18}$$

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

Ya teniendo la ecuación para el cálculo de $[H_3PO_4]_{pol}$ cómo se indica en la ecuación 4.2.16, y sustituyendo la ecuación 4.2.18 en la ecuación del coeficiente de distribución (ecuación 4.2.16), se tiene finalmente el cálculo para el $D_{teórico}$.

$$D_{teórico} = \frac{\sum_{i=1}^n [p[(PEG)_m(H_2O)_{n-p}(H_3PO_4)_p]_{pol} + l[(PEG)_m(H_2O)_{n-p}(H_3PO_4)_p]_{pol}]}{\sum_{i=1}^n [(H_3PO_4)_{inicial} - [p[(PEG)_m(H_2O)_{n-p}(H_3PO_4)_p]_{pol} + l[(PEG)_m(H_2O)_{n-p}(H_3PO_4)_p]_{pol}]}]} \quad \text{Ec. 4.2.19}$$

Debido a la manera en que se dan las interacciones entre el H_3PO_4 -PEG es que se establece la reacción de extracción proponiendo tres solvatos (subíndice 1, 2, 3) diferentes como se presenta en las ecuaciones siguientes:



Proponiendo un valor inicial para las constantes de extracción de cada solvato, y con los valores teóricos calculados de las concentraciones de H_3PO_4 en cada fase se puede calcular el coeficiente de distribución teórico y posteriormente se define la función U y se define como:

$$U = D_{H_3PO_4,teórico} - D_{H_3PO_4,experimental} \quad \text{Ec. 4.2.23}$$

Durante el desarrollo del modelo de extracción, se realiza una iteración de los valores de las constantes de extracción propuestas para cada solvato, de tal manera que la sumatoria al cuadrado de U minimice, como se presenta en la siguiente ecuación:

$$\sum (D_{H_3PO_4,teórico} - D_{H_3PO_4,experimental})^2 = 0 \quad \text{Ec. 4.2.24}$$

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

El valor teórico de las constantes de extracción para cada solvato está determinado cuando la ecuación 4.2.24 tenga un valor muy cercano a cero.

El desarrollo del modelo de extracción de H_3PO_4 utilizando sistemas ATPS se realizó con la ayuda del programa Solver.

Solver es un programa de complemento de Microsoft Excel que se puede utilizar para llevar a cabo análisis de datos. Se utiliza Solver para encontrar la solución a una serie de ecuaciones no lineales mostrando un valor óptimo que satisfaga el sistema representado por dicha serie de ecuaciones. Para ello, se genera en Solver una serie de ecuaciones que concluyen en una ecuación final presentada en una celda de la hoja de cálculo de Excel, a dicha celda se le llama celda objetivo; el valor en dicha celda se determina mediante una serie de iteraciones en la serie de ecuaciones diseñadas para representar el sistema a modelar y que se ingresan en diferentes grupos de celdas llamadas variables. Solver trabaja y ajusta los valores de este grupo de celdas llamadas celdas variables, las cuales están sujetas a restricciones o limitaciones en los valores que pueden tomar, para calcular el valor mostrado en la celda objetivo. Cuando Solver logra ajustar valores de las celdas variables y cumplir con los límites y restricciones impuestos se dice que el sistema ha sido resuelto.

Mediante la aplicación de este programa se lograron obtener los valores de las constantes de extracción para cada uno de los tres solvatos propuestos.

4.2.3 Estequiometría de los posibles solvatos de H_3PO_4 -PEG extraídos a la fase rica en polímero y sus constantes de extracción.

Con las ecuaciones 4.2.11, 4.2.12 y 4.2.13 que representan las reacciones de los tres solvatos propuestos, el modelo propone las estequiometrías posibles de los solvatos que se presentan en la siguiente tabla:

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

Tabla 4.2.2 Estequiometrías posibles de los solvatos propuestos. Donde m representa las moléculas de PEG, n las moléculas de H_2O , p las moléculas de H_3PO_4 ligadas al PEG, l las moléculas de H_3PO_4 libres.

	m	n	p	l	$p+l$
Solvato 1	0.98	3	0.060	1.23	1.29
Solvato 2	0.99	3	0.050	1.40	1.45
Solvato 3	1.00	3	0.050	1.91	1.96

Como se observa en la tabla anterior, para los 3 solvatos se toma en cuenta 1 molécula de PEG. Para el solvato 1, una molécula de PEG interacciona con 3 moléculas de H_2O y con 0.060 moléculas de H_3PO_4 , mientras que aproximadamente 1.23 moléculas de H_3PO_4 quedan libres en la fase rica en polímero. Para el solvato 2, una molécula de PEG interacciona con 3 moléculas de H_2O y 0.050 moléculas de H_3PO_4 , mientras que 1.40 moléculas de H_3PO_4 quedan libres en la fase rica en polímero. Por último, para el solvato 3, una molécula de PEG interacciona con 3 moléculas de H_2O y con 0.050 moléculas de H_3PO_4 , quedando 1.91 moléculas de H_3PO_4 libres en la fase rica en polímero. Los valores de las estequiometrías de los solvatos son similares ya que como se explica en la sección de simulación por dinámica molecular, la interacción entre el PEG y el H_3PO_4 solo se puede dar en los sitios finales de la cadena de PEG y debido a la manera en la que el PEG va formando capas con otras cadenas de PEG, la formación de puentes de hidrógeno entre el PEG- H_3PO_4 no es tan evidente.

La manera en la que la mayoría de las moléculas de H_3PO_4 interacciona con el PEG formando puentes de hidrógeno, es por medio de las moléculas de H_2O . Que como se menciona en la sección de simulación, las moléculas de H_2O interaccionan con el PEG formando una red de enlaces por puente de hidrógeno y el H_3PO_4 interacciona de igual manera con la red de moléculas de H_2O , por tal motivo el H_3PO_4 se transfiere a la fase rica en PEG. Por esta razón, los valores de las moléculas de H_3PO_4 que interaccionan con el PEG en el modelo de extracción es bajo para los tres solvatos.

En la siguiente tabla se presentan los valores de los solvatos y las constantes de extracción de H_3PO_4 determinados por el modelo de extracción.

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

Tabla 4.2.3 Solvatos y constantes de extracción de H₃PO₄.

Extracción por sistemas acuosos de dos fases de H₃PO₄ a diferentes concentraciones. Condiciones iniciales en fase rica en polímero: [PEG] 0.37 M y [Na₂SO₄] 0.058 M. Fase rica en sal: [PEG] 0.0049 M y [Na₂SO₄] 1.87 M.

[H ₃ PO ₄] _{inic.} (mol/L)	Fracción mol en fase polímero			Experimental			Teórico			
	Solvato 1	Solvato 2	Solvato 3	[PEG] f.pol (mol/L)	[H ₃ PO ₄] f.pol (mol/L)	[H ₃ PO ₄] f.sal (mol/L)	[PEG] f.pol (mol/L)	[H ₃ PO ₄] f.pol (mol/L)	[H ₃ PO ₄] _{f.sal} (mol/L)	
0.916	0.0346	0.1498	0.8155	0.332	0.1095	0.7275	0.338	0.1262	0.7254	
1.481	0.0698	0.2415	0.6887	0.335	0.4397	0.9898	0.343	0.6039	0.9911	
1.979	0.0873	0.2791	0.6337	0.335	0.8788	1.2737	0.341	1.1709	1.1589	
2.411	0.0932	0.2906	0.6162	0.337	1.2697	1.4395	0.341	1.6099	1.3285	
3.171	0.0996	0.3025	0.5979	0.339	1.7456	1.8928	0.343	2.5181	1.5652	
3.521	0.1035	0.3094	0.5871	0.339	1.9373	2.1388	0.343	3.0251	1.6338	
4.151	0.1083	0.3177	0.5740	0.340	2.3145	2.4503	0.345	3.8941	1.7771	
Constantes de extracción						Coefficientes de distribución				
K _{ext} 1		K _{ext} 2		K _{ext} 3		D _{H3PO4} , teórico		D _{H3PO4} , experimental		(D _{teo} - D _{exp}) ²
0.753		2.11		3.17		0.079		0.15		0.00503
						0.277		0.416		0.01934
						0.459		0.686		0.05143
						0.551		0.864		0.09808
						0.731		0.919		0.03523
						0.842		0.919		0.00599
						0.996		0.936		0.00360
										Σ= 0.1429

En la Tabla 4.2.3 se presentan los valores de la fracción mol de los solvatos formados, de las concentraciones teóricas y experimentales de PEG en la fase rica en polímero, así como los valores de las concentraciones experimentales y teóricas de las concentraciones de H₃PO₄ iniciales y al equilibrio de la fase rica en polímero y de la fase rica en sal.

Se puede observar, Tabla 4.2.3, que los solvatos presentes de manera significativa son el solvato 2 y el solvato 3. Los valores del solvato 2 incrementan en función al incremento en la concentración de H₃PO₄, mientras que la fracción mol del solvato 3 disminuye cuando la concentración de H₃PO₄ aumenta, lo que quiere decir que la reacción de extracción de este solvato se favorece a bajas concentraciones de H₃PO₄.

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

Por otra parte, las diferencias mínimas en las concentraciones de PEG existen diferencias entre los valores teóricos y experimentales muestran, que el balance de masa cierra correctamente.

Para el caso del ácido fosfórico en fase salina se observan diferencias para las concentraciones de H_3PO_4 entre los valores teóricos y experimentales, que, aunque son pequeñas a bajas concentraciones de fosfórico, dichas diferencias incrementan al incrementar la concentración de fosfórico. Por otra parte, la fase rica en polímero presenta diferencias que comienzan a ser significativas cuando se trabaja a concentraciones iniciales de 2.5 a 4 M de H_3PO_4 . Lo que indica que el modelo converge para concentraciones bajas de ácido fosfórico (1, 1.5 y 2 M), y es a 2.5 M de H_3PO_4 que el sistema ya comienza a extraer prácticamente el mismo porcentaje de H_3PO_4 (Figura 4.2.4).

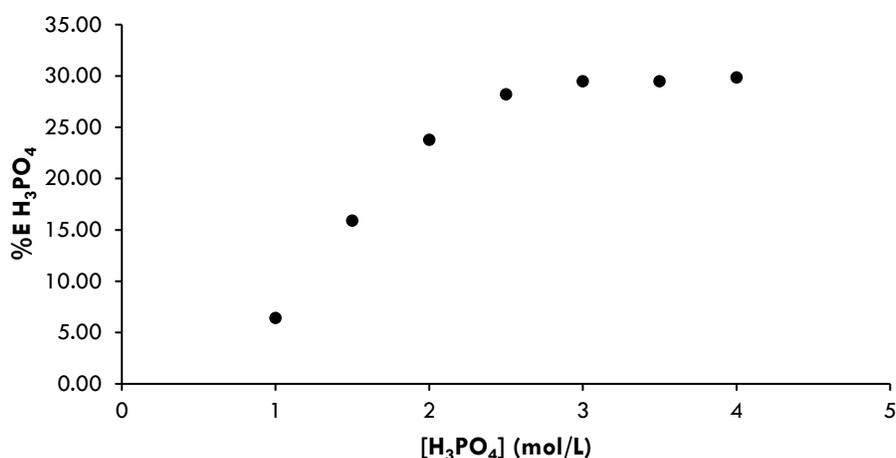


Figura 4.2.4 Porcentaje de extracción de H_3PO_4 en función a la variación de la concentración de H_3PO_4 (1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 y M) en sistemas ATPS con [PEG] 0.37 M y $[Na_2SO_4]$ 0.058 M en fase pol. y [PEG] 0.0049 M y $[Na_2SO_4]$ 1.87 M en fase salina.

De 2.5 a 4 M de H_3PO_4 se extrae de 28.2% a 29.5% aproximadamente. Estos datos indican un cambio en el comportamiento del sistema ATPS, cambio que se ve afectado en el modelo de extracción propuesto que lo hace no converger de manera adecuada a altas concentraciones de H_3PO_4 .

Algo similar pasa con las figuras 4.2.1 y 4.2.2 como ya se explicó anteriormente.

Los valores de las constantes de extracción se determinaron para los tres solvatos propuestos, siendo los valores más significativos los del solvato 2 y el solvato 3.

4. RESULTADOS SIMULACIÓN MOLECULAR Y MODELO DE EXTRACCIÓN

El cambio del modelo a altas concentraciones de ácido fosfórico puede deberse a la forma de determinar los coeficientes de actividad de ácido fosfórico en fase polímero, los cuales fueron determinados considerando la mezcla $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ a la concentración correspondiente, sin embargo, la presencia de una alta concentración de PEG, la cual no está considerada en el cálculo, impacta evidentemente en el valor de dichos coeficientes de actividad, en especial a altas concentraciones del ácido.

Conclusiones

Se logró desarrollar el sistema de ecuaciones para el modelo de extracción del H_3PO_4 por sistemas ATPS. Con los datos de simulación por dinámica molecular, se obtienen los coeficientes estequiométricos para 3 solvatos propuestos, en donde los más significativos son los solvatos 2 y 3. Comparando los datos teóricos y experimentales se logra converger el modelo a bajas concentraciones de H_3PO_4 ya que se tiene evidencia experimental de que a concentraciones mayores de 2 M de ácido el comportamiento en la extracción cambia, lo que no hace converger el modelo a altas concentraciones de ácido fosfórico.

CONCLUSIONES

- ✓ Se determinaron experimentalmente las condiciones óptimas para la formación de los sistemas acuosos de dos fases para la separación del H_3PO_4 .
- ✓ A partir de una fase rica en polímero con 2 M de PEG, 0.058 M de Na_2SO_4 y 3 M de H_3PO_4 fue posible transferir aproximadamente el 75% del H_3PO_4 a la fase rica en PEG. Además de que aproximadamente el 80% de las impurezas permanecieron en la fase rica en sal.
- ✓ Se desextrae el H_3PO_4 de la fase rica en polímero en forma de Na_2HPO_4 utilizando NaOH para formar un segundo sistema ATPS en donde la fase salina queda enriquecida por la sal monofosfatada.
- ✓ Se logró reutilizar el PEG que se separa después de la desextracción del H_3PO_4 . Pudiendo utilizarlo al menos en tres ciclos y pudiendo extraer el mismo porcentaje de H_3PO_4 de la fase salina a la fase rica en PEG.
- ✓ Se logró identificar la presencia de interacciones PEG- H_3PO_4 por medio de la espectrometría Raman por el desplazamiento de las señales Raman.
- ✓ Se identificó que el tipo de interacciones entre el PEG y el H_3PO_4 son por formación de puente de hidrógeno utilizando la simulación por dinámica molecular. También se establece que el H_3PO_4 se transfiere en mayor cantidad a la fase rica en polímero por los puentes de hidrógeno que forma con las moléculas de H_2O , las cuales forman una red que interacciona con las cadenas de PEG.
- ✓ Se desarrollo el modelo de extracción del H_3PO_4 para conocer los coeficientes estequiométricos de los solvatos propuestos por la reacción de extracción. Dicho modelo converge a concentraciones menores de 2 M de H_3PO_4 .

- ❖ Probar diferentes pesos moleculares de PEG para la extracción de H_3PO_4 para analizar como varía el porcentaje de extracción.
- ❖ Continuar con el estudio de la dinámica molecular de los sistemas ATPS para analizar cómo se comportan las interacciones del sistema variando condiciones de equilibrio.
- ❖ Continuar con el desarrollo del modelo de extracción para plantear las ecuaciones adecuadas para que el modelo converja a concentraciones mayores a 2 M de H_3PO_4 .
- ❖ Probar la extracción de otra molécula utilizando los sistemas ATPS.

- [1] C.M. Wahba, K. Y. Hill and A. I. More. *“Phosphoric Acid, Outline of the Industry”*. Editorial The British Sulphur Corporation Limited, 1th Edition. Londres. 1980. p. 45-76.
- [2] S. Budavari. *“The Merck Index”*. Editorial Centennial, 11th Edition. New Jersey. 1989. p. 1166-1167.
- [3] V. Hopp. *“Fundamentos de Tecnología Química”*. Ed. Reverté, 1^a Edición. Barcelona. 1984. p. 285-289.
- [4] R. N. Shreve. *“Chemical Process Industries”*. Ed. Mc. Graw Hill, 3th Edition. New York. 1967. p. 265-285.
- [5] T. J. Austin. *“Manual de Procesos Químicos en la Industria”*. Tomo II. Editorial Mc. Graw Hill, 1^a Edición. México. 1989. p. 315-338.
- [6] E. P. Yúfera y J. M. Dorrien. *“Química Agrícola. Suelos y Fertilizantes”*. Editorial Alhambra, 1^a Edición. Madrid. 1973. p. 141-167.
- [7] V. Sauchelli. *“Química y Tecnología de los Fertilizantes”*. Editorial Alhambra, 1^a Edición. Pp. Madrid. 1966. p. 249-310.
- [8] H. Hui. *“Encyclopedia of Food Science and Technology”*. Volumen 3. Editorial John Wiley & Sons, 4th Edition. New York. 1992. p. 2061-2065.
- [9] M.I. Amin, M.M. Ali, H.M. Kamal, A.M. Youssef, M.A. Akl. *“Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohol”*. Hydrometallurgy. 105. 2010. p. 115-119.
- [10] N.S. Awwad, Y.A. El-Nadi, M.M. Hamed. *“Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process”*. Chem. Eng. Process. 74. 2013. 69-74.
- [11] Hannachi Ahmed, Habaili Diamonta, Chtara Chaker, Ratel Abdelhamid. *“Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures”*. Separation and Purification Technology. 55. 2007. p. 212-216.
- [12] Ahmed A. El-Asmy, Homam M. Serag, Mohammad A. Mahdy, Moustafa I. Amin. *“Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride”*. Separation and Purification Technology. 61. 2008. p. 287-292.
- [13] A.A. El-Bayaa, N.A. Badawy, A.M. Gamal, I.H. Zidan¹, A.R. Mowafy. *“Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand”*. Journal of Hazardous Materials. 190. 2011. p. 324-329.

BIBLIOGRAFÍA

- [14] R. Kijkowska, D. Pawlowska-Kosinska, Z. Kowalski, M. Jodko, Z. Wzorek. “*Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulfates, fluorine and metals*”. Separation and Purification Technology 28. 2002. p. 197-205.
- [15] M.P. González, R. Navarro, I. Saucedo, M. Avila, J. Revilla, Ch. Bouchard. “*Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration*”. Desalination. 147. 2002. p. 315-320.
- [16] Long Fiend Chemicals Co. “*Phosphoric Acid*”.
www.gzchemweek.com/ifchem/products/p-acid.htm
- [17] “*Estrategias en materia de Fertilizantes*”. Asociación Internacional de la Industria de los Fertilizantes. Roma, 2000.
- [18] Walton T. G. III. “*Phosphoric acid and phosphatic fertilizers: A Profile*”. Economics Analysis Branch, Office of Air Quality Planning and Standards. U.S. Environmental Protection Agency. 1993 p. 2-4.
- [19] Nziguhepa G., Smolders E. “*Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries*”. Science of the Total Environment. 390. 2008. p. 53-57.
- [20] Mattiello E. M., Resende Filho I. D. P, Barreto M. S., Soares A. R., Da Silva I. R., Vergütz L., Melo L. C. A, Soares E. M. B. “*Soluble phosphate fertilizer production using acid effluent from metallurgical industry*”. Journal of Environmental Management. 166. 2016. p. 140-146.
- [21] Zhang F., Wang Q., Hong J., Chen W., Qi C., Ye L. “*Life cycle assessment of diammonium and monoammonium-phosphate fertilizer production in China*”. Journal of Cleaner Production. 141. 2017. p. 1087-1094.
- [22] Cole J. C., Smith M. W., Penn Ch. J., Cheary B. S., Conaghan K. J. “*Nitrogen, phosphorus, calcium, and magnesium applied individually or as a slow release or controlled release fertilizer increase growth and yield and affect macronutrient and micronutrient concentration and content of field-grown tomato plants*”. Scientia Horticulture. 211. 2016. p. 420-430.
- [23] Benavides, J., M. Rito-Palomares, et al. “*Practical Application of Aqueous Two Phase Partition to Process Development for the Recovery of Biological Products*”. Journal of Chromatography B. 807. 2004. p. 3-11.
- [24] Grilo A.L., Raquel Aires Barros, Azevedo A.M. “*Partitioning in aqueous two-phase systems: fundamentals, applications and trends*”. Separation and Purification Reviews. 45. 2016. p. 68-80.

BIBLIOGRAFÍA

- [25] Van Berlo M., Luyben K.C.A., Van Der Wielen L.A. “*Poly (ethylene glycol)-salt aqueous two-phase systems with easily recyclable volatile salts*”. Journal of Chromatography B. 711. 1998. p. 61-68.
- [26] Albertsson P.A. “*Partition of cell particles and macromolecules*”. Hoboken: Wiley Intersciences, 1986.
- [27] Hatti-Kaul R. “*Aqueous two-phase systems: Methods and protocols*”. Berlín: Springer Science and Business Media, 2000.
- [28] Ruiz-Ruiz F., Benavides J., Aguilar O., Rito-Palomares M. “*Aqueous two-phase affinity partitioning systems: current applications and trends*”. Journal of Chromatography A. 1244. 2012. p. 1-13.
- [29] Hatti-Kaul R. “*Aqueous two-phase systems*”. Molecular Biotechnology. 19. 2001. p. 269-277.
- [30] Asenjo J.A., Andrews B.A. “*Aqueous two-phase systems for protein separation: phase separation and applications*”. Journal of Chromatography A. 1238. 2012. P.1-10.
- [31] Molino J.V.D, Marques V., De Araújo D., Júnior A.P., Mazzola P.G., Gatti M.S.V. “*Different types of aqueous two-phase systems for biomolecule and bioparticle extraction and purification*”. Biotechnology Progress. 29. 2013. p.1343-1353.
- [32] S. Rode, A. Durand, I. Mabile, E. Favre. “*Flooding characteristics of an aqueous two-phase system in a counter-current Kühni-type column*”. Chemical Engineering Science. 98. 2013. p. 98-103.
- [33] Rodrigues, G. D., M. d. C. H. Da Silva, et al. “*Liquid-Liquid extraction of metal ions without use of organic solvent*”. Separation and Purification Technology. 62. 2008. p. 687-693.
- [34] Ferreira, L. A., J. A. Teixeira, et al. “*Effect of salt additives on partition of nonionic solutes in aqueous PEG-sodium sulfate two-phase system*”. Journal of Chromatography A. 1218. 2011. p. 5031-5039.
- [35] Eiteman, M.A., “*Predicting partition coefficients of multi-charged solutes in aqueous two-phase systems*”. J Chromatogr A. 668. 1994. p. 21-30.
- [36] Eiteman, M.A. and Gainer, J.L., “*Partition of isomeric dipeptides in poly(ethylene glycol)/magnesium sulfate aqueous two-phase systems*”. Biochim Biophys Acta. 1073. 1991. p. 451-5.

BIBLIOGRAFÍA

- [37] Johansson, G., Albertsson, P.-A. and Tjerneld, F., "Aqueous Two-Phase Separations, in *Separation Processes in Biotechnology*". J.A. Asenjo, Editor. CRC Press. 1990. p. 287-328.
- [38] Lin, D.-Q., Wu, Y.-T., Mei, L.-H., Zhu, Z.-Q. and Yao, S.-J., "Modeling the protein partitioning in aqueous polymer two-phase systems: influence of polymer concentration and molecular weight". *Chemical Engineering Science*. 58. 2003. p. 2963-2972.
- [39] Berna Kavakçiođlu, Leman Tarhan*. "Initial purification of catalase from *Phanerochaete chrysosporium* by partitioning in poly(ethylene glycol)/salt two phase systems". *Separation and Purification Technology*. 105. 2013. p. 8-14.
- [40] Ana M. Ferreira, João A.P. Coutinho, Ana M. Fernandes, Mara G. Freire*, "Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems". *Separation and Purification Technology*. 128. 2014. p. 58-66.
- [41] Cascone O., Andrews B., Asenjo J. "Partitioning and purification of thaumatin in aqueous two-phase systems". *Enzyme Microbiological Technology* 13. 1991. p. 629-635.
- [42] Chun-Xiang L., Juan H., Yun W., Yong-Sheng Y.*, Xiao-Hui X., Jian-Ming P., "Extraction and mechanism investigation of trace roxithromycin in real water samples by use of ionic liquid-salt aqueous two-phase system". *Analytica Chimica Acta*. 653. 2009. p. 178-183.
- [43] Xueqiao X., Yun W., Juan H., Yongsheng Y. "Extraction mechanism of sulfamethoxazole in water samples using aqueous two-phase systems of poly(propylene glycol) and salt". *Analytica Chimica Acta*. 687. 2011. p. 61-66.
- [44] Sharjahan Mohamed Ali, Tau Chuan Ling, Sekaran Muniandy, Yee Shin Tan, Jegadeesh Raman, Vikineswary Sabaratnam*. "Recovery and partial purification of fibrinolytic enzymes of *Auricularia polytricha* (Mont.) Sacc by an aqueous two-phase system". *Separation and Purification Technology*. 122. 2014. p. 359-366.
- [45] Patrick Diederich, Sven Amrhein, Frank Hämmerling, Jürgen Hubbuch, "Evaluation of PEG/phosphate aqueous two-phase systems for the purification of the chicken egg white protein avidin by using high-throughput techniques". *Chemical Engineering Science*. 104. 2013 p. 945-956.
- [46] Zhang J., Wang Y., Peng Qijun. "Extraction of Theanine from Waste Liquid of Tea Polyphenol Production in Aqueous Two-phase Systems with Cationic and Anionic Surfactants". *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 21. 2013 p. 31- 36.

BIBLIOGRAFÍA

- [47] Yoshifumi A.*, Ahat S., “*Extraction mechanism of Cr(VI) on the aqueous two-phase system of tetrabutylammonium bromide and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mixture*”. *Talanta*. 57. 2002. p. 681–686.
- [48] Da Rocha Patrício P., Cabral Mesquita M., Mendes da Silva L.E, Hespanhol da Silva M.*, “*Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach*”. *Journal of Hazardous Materials*. 193. 2011. p. 311-318.
- [49] L. Bulgariu, D. Bulgariu. “*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. 2013. p. 209-216.
- [50] L. Henrique Santos, P. L. Gutierrez Carvalho, G. Dias Rodrigues, M. Borges Mansur. “*Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two-phase systems*”. *Hydrometallurgy*. 156. 2015. p. 259-263.
- [51] Londoño Canderón C.L. “*Síntesis y caracterización del compuesto polietilenglicol PEG/ V_2O_5* ”. Departamento de Física y Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Colombia. 2010. p. 70-90.
- [52] Hou X., Jones B. T. “*Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*”. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2000. p. 9468-9485.
- [53] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. “*Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*”. *Physical Reviews*. 159. 1967. p. 98-103.
- [54] C. Holm. “*Dealing with long range interactions: Polyelectrolytes. In computational soft matter: from synthetic polymers to proteins*”, 2004.
- [55] S.J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case, U. C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, P. Weiner. “*A new force-field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins*”. *Journal of the American Chemical Society*. 106. 1984. p. 765-784.
- [56] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus. “*CHARMM- A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations*”. *Journal of Computational Chemistry*. 4. 1983. p. 187-217.
- [57] W. L. Jorgensen, D.S Maxwell, J. TiradoRives. “*Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids*”. *Journal of the American Chemical Society*. 118. 1996. p. 11225-11236.

BIBLIOGRAFÍA

- [58] L. Verlet. "Computer experiments on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions". *Physical Reviews*. 165. 1968. p. 201-214.
- [59] E. Lindahl, B. Hess, D. van der Spoel. "GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis". *Molecular Modeling Annual*. 7. 2001. p. 306-317.
- [60] Sánchez Levozo A. "Modelado del proceso de extracción de ácido acético con recuperación del disolvente orgánico". Universidad Politécnica de Madrid. Industriales ETSII/UPM. 2016. p. 20,21.
- [61] Valcarcel Casas M., Silva Rodríguez M. "Teoría y práctica de la extracción líquido-líquido". Madrid. Editorial Alambra. 1984. Cap. 2.
- [62] Reyes Aguilera J.A. "Preparación de membranas líquidas soportadas utilizando extractantes solvatantes. Aplicación a la recuperación de iones metálicos de medios acuosos concentrados". Universidad de Guanajuato. 2008. p. 22-25.
- [63] Desnoyers J.E., Jolicouer C. "Hydration effects and thermodynamics properties of ions". Plenum Press, Nueva York. 1969.
- [64] Pitzer K.S. "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations". *Journal of Physical Chemistry*. 77. 1973. p. 268-277.
- [65] Brønsted J.N. "Studies on solubility. IV. The principle of the specific interaction of ions". *Journal of the American Chemical Society*. 44. 1922. p. 877-898.
- [66] MacMillan W.G, Mayer J.E. "The statistical thermodynamics of multicomponent systems". *Journal of Chemical Physics*. 13. 1945. p. 276.
- [67] Clegg S.L, Whitfield M. "Activity coefficients in natural waters". *Activity coefficients in electrolyte solutions*". Segunda edición. CRS Press, Boca Ratón, 1991.
- [68] Preston C.M., Adams W.A. "A laser Raman spectroscopic study of aqueous orthophosphate salts". *Journal of Physical Chemistry*. 63. 1979. p. 814.
- [69] Cherif M., Mgaidi A., Ammar M.N., Abderrabba M., Fürst W. "Modelling of the equilibrium properties of the system $H_3PO_4-H_2O$: representation of VLE and liquid phase composition". *Fluid Phase Equilibria*. 175. 2000. p. 197-212.
- [70] Pitzer K.S, Mayorga G. "Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent". *Journal of Physical Chemistry*. 77. 1973. p. 2300-2306.

BIBLIOGRAFÍA

- [71] Pitzer K.S., Silvester L.F. *“Thermodynamics of electrolytes. IV. Weak electrolytes including H_3PO_4 ”*. Journal of Solution Chemistry. 5. 1976. p. 269-278.
- [72] Rumpf B., Maurer G. *“Solubility of ammonia in aqueous solutions of phosphoric acid: model development and application”*. Journal of Solution Chemistry. 23. 1994. p. 37-51.
- [73] Nosrati M., Haghtalab A. *“Nonrandom factor model for the Gibbs free energy of weak electrolytes including phosphoric acid”*. Fluid Phase Equilibria. 152 .1998. p. 43-55.
- [74] Cherif. M., Mgaidi A., Ammar M.N., Vallee G., Fürst W. *“A new investigation of aqueous orthophosphoric acid speciation using Raman spectroscopy”*. Journal of Solution Chemistry. 29. 2000. p. 255-269.
- [75] Atha D.H., Ingham K.C. *“Mechanism of precipitation of proteins by polyethylene glycols. Analysis in terms of excluded volume”*. Journal of Biological Chemistry. 256. 1981. p. 12108-12117.
- [76] Shulgin I.L., Ruckenstein E. *“Preferential hydration and solubility of proteins in aqueous solutions of polyethylene glycol”*. Biophysical Chemistry. 120. 2006. p. 188-198.
- [77] Albertsson P.Å. *“Particle fractionation in liquid two-phase systems. The composition of some phase systems and the behavior of some model particles in them; application to the isolation of cell walls from microorganisms”*. Biochimica and Biophysica Acta. 27. 1958. p. 378-395.
- [78] Hatti-Kaul R. *“Aqueous two-phase systems. A general overview”*. Molecular Biotechnology. 19. 2001. p. 269-277.
- [79] Hansson U.B., Wingren C. *“Separation of antibodies by liquid-liquid aqueous partition and by liquid-liquid partition chromatography”*. Separation and Purification Methods. 27. 1998. p. 169-211.
- [80] Tasaki K. *“Poly(oxyethylene)-water interactions: A Molecular Dynamics study”*. Journal of the American Chemical Society. 118. 1996. p. 8459-8469.
- [81] Oelmeier S.A., Dimer F., Hubbuch J. *“Application of an aqueous two-phase systems high-throughput screening method to evaluate mAb HCP separation”*. Biotechnology and Bioengineering. 108. 2010. p. 69-81.
- [82] M. Francois, R. De Neve. *“Determination of polyethylene glycols by precipitation with iodine”*. Talanta. 6. 1985. p. 491-494.
- [83] C.A. Severiche, H. González. *“Evaluación analítica para la determinación de sulfatos en aguas por método turbidimétrico modificado”*. Ing. USBMed. 2. 2012. p. 6-11.

BIBLIOGRAFÍA

- [84] I. Aguilera Rodríguez, R.M. Pérez Silva, A. Marañón Reyes. “*Determinación de sulfato por el método turbidimétrico en aguas y aguas residuales. Validación del método*”. Revista Cubana de Química 3. 2010. p. 39-44.
- [85] Manual de Instrucciones para el uso 8.798.1005 de 798 MPT Titrino. Metrohm. Análisis iónico. CH-9101 Herisau. Suiza.
- [86] S. M. Snyder, K. D. Cole, D. C. Szlag. “*Phase compositions, viscosities, and densities for aqueous two-phase systems composed of polyethylene glycol and various salts at 25 °C*”. Journal of Chemical Engineering Data. 37. 1992. 268-274.
- [87] Bjerrum, Schwar, Zenbach, Sillén. “*Stability constants of inorganic ligands*”. 1958.
- [88] John A. Dean. “*Lange Manual de Química*”. Tomo II. 13^a ed. McGraw-Hill.
- [89] J. Hidalgo Tогores. “*Tratado de Enología*”. Tomo I. 2^a ed. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid-México. 2011. p. 1430.
- [90] G. Dias Rodrigues, L. Rodrigues de Lemos, L. H. Mendes da Silva, M. C. Hespanhol da Silva. “*Application of hydrofobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium*”. Journal of Chromatography A. 1279. 2013. p. 13-19.
- [91] N. Butenko, J. P. Pinheiro, J. P. da Silva, A. I. Tomaz, I. Correia, V. Ribeiro, J. Costa Pessoa, I. Cavaco. “*The effect of phosphate on the nuclease activity of vanadium compounds*”. Journal of Inorganic Biochemistry. 147. 2015. p.165-176.
- [92] Ferraro John R., Nakamoto K., Brown Chris W. “*Introductory Raman Spectroscopy*”. Academic Press, 2a Ed. 2008. p. 267-292.
- [93] O. E. Philippova, S. I. Kuchanov, I. N. Topchieva, V. A. Kabanov. “*Hydrogen bonds in dilute solutions of poly (ethylene glycol)*”. Macromolecules. 18. 1985. 1628-1633.
- [94] B. Heymann, H. Grubmüller. “*Elastic properties of poly (ethylene glycol) studied by molecular dynamics stretching simulations*”. Chemical Physical Letters. 307. 1999. p. 425-432.
- [95] K. Prasitnok, M. R. Wilson. “*A coarse-grained model for poly (ethylene glycol) in bulk water and at a water/air interface*”. Physical Chemistry Chemical Physics. 15. 2013. p. 17093-17104.
- [96] K. R. Daley, K. J. Kubarych. “*An “iceberg” coating preserves bulk hydration dynamics in aqueous PEG solutions*”. Journal of Physical Chemistry B. 121. 2017. p. 10574-10582.
- [97] M. Kozłowska, J. Goclon, P. Rodziewicz. “*Intramolecular hydrogen bonds in low molecular weight polyethylene glycol*”. Chemical Physics and Physical Chemistry. 17. 2016. p. 1143-1153.

BIBLIOGRAFÍA

- [98] R. Kumar, J. R. Schmidt, J. L. Skinner. *“Hydrogen bonding definitions and dynamics in liquid water”*. Journal of Chemical Physics. 126. 2007. 204107.
- [99] A. Kaiser, O. Ismailova, A. Koskela, S. E. Huber, M. Ritter, B. Cosenza, W. Benger, R. Nazmutdinov, M. Probst. *“Ethylene glycol revisited: Molecular dynamics simulations and visualization of the liquid and its hydrogen bond network”*. Journal of Molecular Liquids. 189. 2014. p. 20-29.