

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 175**

51 Int. Cl.:

G01N 31/22 (2006.01)

G01N 21/77 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2020** **PCT/FR2020/052406**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2021** **WO21130423**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2020** **E 20845190 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2024** **EP 4058798**

54 Título: **Procedimiento para determinar la acidez de una solución acuosa ácida**

30 Prioridad:

23.12.2019 FR 1915425

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.09.2024

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25 rue Leblanc
75015 Paris, FR y
ORANO RECYCLAGE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BROUSSARD, SYLVAIN;
COSTENOBLE, SYLVAIN;
LENGRAND, FABIEN y
SINOT, JOHANN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 979 175 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para determinar la acidez de una solución acuosa ácida

Área técnica

La invención se relaciona con el campo de la química analítica.

- 5 Más específicamente, se refiere a procedimientos para determinar la acidez de una solución acuosa ácida.

Estos procedimientos permiten medir la acidez total de una solución acuosa que comprende un ácido fuerte o una mezcla de ácidos fuertes y, si esta solución comprende uno o más cationes hidrolizables, es decir uno o más cationes que son capaces de reaccionar con agua disociándola en iones hidróxido OH^- y en protones H^+ , miden también la acidez libre.

- 10 La invención se puede implementar en todos los campos de investigación industrial y científica en los que se desee medir la acidez total o la acidez libre de soluciones acuosas de ácidos fuertes.

Sin embargo, es de particular interés:

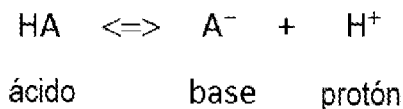
- 15 - por un lado, para determinar la acidez total de soluciones acuosas que comprenden un ácido fuerte o una mezcla de ácidos fuertes en una concentración tan elevada que hace inadecuado el uso de procedimientos utilizados convencionalmente para medir la acidez total tal como la pHmetría, y

- por otra parte, controlar, ya sea en el laboratorio o en una línea industrial, la acidez libre de soluciones acuosas de ácidos fuertes que comprenden uno o más cationes hidrolizables y que se utilizan en procesos industriales en los que esta acidez libre representa un parámetro clave.

- 20 Como ejemplos de tales procesos, podemos citar procesos hidrometalúrgicos para el tratamiento o extracción de elementos metálicos de interés, en particular minerales, y procesos para el tratamiento de superficies metálicas mediante decapado químico con ácido.

Estado de la técnica anterior

Según la teoría de Brönsted-Lowry, un ácido es una especie química (ion o molécula) capaz de ceder uno o más protones H^+ según la ecuación:



25

La acidez de una solución acuosa se caracteriza por tanto por la cantidad de protones H^+ presente en esta solución.

Cuando una solución acuosa incluye, además de un ácido, cationes hidrolizables que, por reacción con agua, también liberarán protones H^+ , entonces es posible distinguir entre la acidez total y la acidez libre de esta solución.

- 30 Así, la acidez total viene dada por la cantidad total de protones H^+ presente en la solución acuosa mientras que la acidez libre viene dada por la cantidad de protones H^+ sólo proporcionado por el ácido presente en esta solución. En otras palabras, la acidez libre no tiene en cuenta los protones H^+ proporcionados por cationes hidrolizables.

La acidez libre es un parámetro clave en muchos procesos industriales que involucran soluciones acuosas ácidas, cargadas o con probabilidad de cargarse con cationes hidrolizables.

- 35 En la literatura se han descrito muchos procedimientos para medir la acidez libre de soluciones acuosas ácidas que contienen cationes hidrolizables. Estos procedimientos tienen en común que anulan inicialmente la reacción de hidrólisis de los cationes hidrolizables, por ejemplo mediante precipitación, complejación o fijación sobre un soporte sólido de tipo resina, y luego determinan la acidez libre. Recientemente se publicó un estado de la técnica relacionado con estos procedimientos por T. G. Srinivasan y P. R. Rao dans Talanta 2014, 118, 162-171, en adelante referencia [1].

- 40 Recientemente, un procedimiento para medir la acidez libre de soluciones acuosas de ácido nítrico mediante análisis de inyección secuencial (o SIA de « Sequential Injection Analysis») fue propuesto por J. Néri-Quiroz et al. (Talanta 2016, 159, 330-335, en adelante referencia [2]).

Este procedimiento, que permite realizar mediciones de acidez libre en línea en muestras de 10 μL y generar efluentes de sólo 1,5 mL por muestra analizada, se basa en una complejación de cationes hidrolizables con oxalato de potasio,

seguida de una titulación con NaOH, el seguimiento de la titulación se realiza mediante colorimetría, en este caso utilizando rojo Congo.

Sin embargo, como parte de su trabajo, los inventores han logrado desarrollar procesos que permiten determinar con gran precisión la acidez total y la acidez libre de una solución acuosa ácida en función del tipo de acidez que se quiera determinar.

Para la medición de la acidez libre, la invención no sólo presenta las mismas ventajas que el procedimiento de referencia [2] (reducción del volumen de muestras analizadas, reducción del volumen de efluentes generados, posibilidad de automatización) sino también el de ser aún más sencillo de implementar y más económico en reactivos porque no requiere una reacción de titulación ácido-base y por tanto no utiliza un reactivo de titulación alcalino tal como el NaOH.

Presentación de la invención

Por tanto, la invención tiene por objeto un primer procedimiento que tiene como objetivo determinar la acidez total de una solución acuosa A1 que comprende un ácido fuerte o una mezcla de ácidos fuertes (con o sin cationes hidrolizables) y que comprende al menos las siguientes etapas:

a) suministro de una solución acuosa A5 mezclando:

- un volumen V1 de solución A1,

- un volumen V2 de una solución acuosa A2 de pH denominada pH_{A2}, que comprende un compuesto elegido entre un ácido débil, una base débil, una sal de un ácido débil o una sal de una base débil, y

- un volumen V4 de una solución A4 que comprende un colorante sensible al pH, que tiene una forma ácida y una forma básica, y una zona de cambio entre un primer pH y un segundo pH, siendo el segundo pH mayor que el primer pH pero menor que el pH_{A2};

b) determinación del espectro de absorbancia UV-visible del colorante presente en la solución A5 tomando la solución A2 como blanco de medición;

c) determinación de la concentración de al menos una de las formas ácida y básica del colorante en la solución A5 a partir del espectro de absorbancia obtenido en la etapa b);

d) determinación del pH, denominado pH_{A5}, de la solución A5 a partir de la concentración determinada en la etapa c); después

e) determinación de la acidez total de la solución A1 a partir del pH_{A5} determinado en la etapa d);

y en el que el pH_{A2} es tal que una mezcla de los volúmenes V1 y V2 tiene un pH que se sitúa en el intervalo de transición del colorante.

Así, este primer procedimiento se basa en la explotación de el intervalo de transición de un colorante sensible al pH, también llamado indicador de pH coloreado o indicador ácido-base.

Sin embargo, esta explotación es diferente a la que se realiza en el estado de la técnica anterior ya que, según la invención, no se utiliza el intervalo de transición del colorante sensible al pH ni para determinar el intervalo de valores en el que el pH de una solución acuosa ácida tampoco sirve para identificar la equivalencia química de una valoración ácido-base pero sí para determinar la concentración de protones H⁺ de una solución acuosa ácida a partir de la absorción de luz por el colorante sensible al pH.

En lo que antecede y sigue, los términos "fuerte" y "débil", aplicados a un ácido o a una base, tienen el significado que les dio Brönsted-Lowry, es decir, que se considera fuerte un ácido o una base que se disocia completamente en agua, mientras que débil se considera un ácido o base que no se disocia completamente en agua.

Según la invención, la elección del compuesto presente en la solución A2 (ácido débil, base débil, sal de un ácido débil o sal de una base débil), así como la elección del colorante, no están particularmente limitadas.

Así, el compuesto presente en la solución A2 puede elegirse entre los numerosos compuestos conocidos como ácidos débiles (ácidos carboxílicos y ácidos policarboxílicos en particular) o bases débiles (amoníaco, aminas y poliaminas en particular), así como entre sus sales.

Asimismo, el colorante puede elegirse entre los numerosos compuestos utilizados clásicamente como indicadores coloreados del pH tales como el verde de bromocresol, el rojo Congo, el azul de bromofenol, el amarillo de metilo, el rojo de metilo, etc.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el pH_{A2}, que corresponde al pH de la solución A2, debe ser tal que el pH de una mezcla de los volúmenes V1 y V2 se ubique en el intervalo de transición del colorante, lo cual se puede

verificar fácilmente de antemano preparando esta mezcla y determinando su pH mediante papel pH, una tira de pH, una sonda de pH o incluso mediante cálculo si se conoce el orden de magnitud de la acidez total de la solución A1.

Por lo tanto, el compuesto presente en la solución A2, su concentración en esta solución y el colorante se eligen en consecuencia, entendiéndose sin embargo que, si es necesario, el pHA2 puede ajustarse añadiendo a la solución A2 un ácido fuerte o una base fuerte, o uno y/ u otro de los volúmenes V1 y V2 se puede modificar de manera que el pH de su mezcla caiga dentro del intervalo de transición del colorante.

Según la invención, la determinación del espectro de absorbancia UV-visible del colorante presente en la solución A5 - o etapa b) - comprende preferiblemente:

- una adquisición del espectro de intensidad luminosa de la solución A2 en el rango UV-visible;

10 - una adquisición del espectro de intensidad luminosa de la solución A5 en el rango UV-visible; y

- un cálculo del logaritmo decimal de la relación entre los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A5 y los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A2;

adquiriéndose ventajosamente los espectros de intensidad luminosa de las soluciones A2 y A5 mediante una cámara de transferencia de carga, más conocida como cámara CCD (por « *Coupled Charge Device* »).

15 El espectro de absorbancia así obtenido muestra dos picos de absorbancia (o máximos) que se sitúan en dos longitudes de onda diferentes, uno de los cuales es característico de la forma ácida del colorante mientras que el otro es característico de su forma básica, y que varían a ambos lados de un punto isobéptico dependiendo del pH de la solución A5, pHA5.

20 En la etapa c), la concentración de al menos una de las formas ácida y básica del colorante en la solución A5 se determina ventajosamente aplicando la ley de Beer-Lambert en virtud de la cual la absorbancia medida para un soluto en solución a una longitud de onda dada es proporcional a la concentración de ese soluto en la solución, es decir, en la práctica, comparando la absorbancia máxima mostrada para esa forma por el espectro de absorbancia obtenido en la etapa b) con los valores de absorbancia de las curvas estándar previamente establecidas a partir de soluciones acuosas que comprenden el colorante en concentraciones variables y a pH variables.

25 En la etapa d), el pHA5 se puede determinar, por ejemplo, usando la ecuación (1) siguiente:

$$10^{-\text{pHA5}} = \frac{K_{\text{HC}} \times [\text{HC}]}{[\text{C}^-]}$$

(1)

en la que :

K_{HC} es la constante de disociación de la forma ácida del colorante en la solución A5;

$[\text{HC}]$ es la concentración de la forma ácida del colorante en la solución A5 en mol/L; y

30 $[\text{C}^-]$ es la concentración de la forma básica del colorante en la solución A5 en mol/L.

Alternativamente, el pHA5 también se puede determinar usando la ecuación (2) siguiente:

$$\text{pHA5} = -\log\left(K_{\text{HC}}\left(\frac{1}{R} - 1\right)\right)$$

(2)

en la que :

K_{HC} es como se definió anteriormente; y

35 R es la relación entre la concentración de la forma básica del colorante en la solución A5 y la concentración del colorante (forma ácida+, forma básica) en esta solución.

En la etapa e), la acidez total de la solución A1, expresada como concentración molar de protones H^+ , denotado $[\text{H}^+]$, se puede determinar, por ejemplo, utilizando la ecuación (3) siguiente:

$$[H^+] = \frac{10^{-pHA5} \times (V1 + V2) - 10^{-pHA2} \times V2 + Y}{V1}$$

(3)

en la que

V1 y V2, pHA2 y pHA5 son como se definieron previamente, expresándose V1 y V2 en L; y

Y se determina usando la ecuación (4) a continuación:

$$Y = \frac{10^{-pHA5} \times [A^-] \times V2 - K_{HA} \times [HA] \times V2}{K_{HA} + 10^{-pHA5}}$$

(4)

en la que :

K_{HA} es la constante de disociación ácida del ácido débil en la solución A5 (si la solución A2 incluye un ácido débil o una sal de un ácido débil) o del ácido conjugado de la base débil en la solución A5 (si la solución A2 comprende, como compuesto, una base débil o una sal de una base débil);

10 $[A^-]$ es la concentración de la base conjugada del ácido débil en la solución A3 o de la base débil en la solución A5 en mol/L;

$[HA]$ es la concentración del ácido débil en la solución A2 o el ácido conjugado de la base débil en la solución A5 en mol/L; y

V2 y pHA5 son como se definieron anteriormente, expresándose V2 en L.

15 Cabe señalar que la constante de disociación ácida K_{HA} del ácido débil o del ácido conjugado de la base débil en la solución A5 puede determinarse previamente a partir de datos bibliográficos o, preferiblemente, de manera experimental.

20 En el último caso, al volumen V2 de la solución A2 se añade un volumen V1 de una solución acuosa de un ácido fuerte de concentración conocida C1, tal como una solución estándar disponible comercialmente, luego se mide el pH de la mezcla M resultante usando una sonda de pH y K_{HA} se determina usando la ecuación (5) a continuación:

$$K_{HA} = \frac{[C2 \times V2 - (C1 \times V1 + n - 10^{-pH} \times (V1 + V2))] \times 10^{-pH}}{C1 \times V1 + n - 10^{-pH} \times (V1 + V2)}$$

(5)

en la que :

el pH corresponde al pH de la mezcla M;

C1 y C2 son como se definieron previamente y se expresan en mol/L;

25 V1 y V2 son como se definieron previamente y se expresan en L; y

n es el número de moles de ácido o de base que se han utilizado, en su caso, para ajustar el pH de la solución A2.

La constante de disociación K_{HC} de la forma ácida del colorante en la solución A5 también puede determinarse a partir de datos bibliográficos o, preferiblemente, de manera experimental.

30 En este último caso, el espectro de absorbancia UV-visible de la mezcla M previamente definida se determina tomando como blanco de medición la solución A2, luego el espectro de absorbancia de una mezcla M' resultante de la adición a la mezcla M del volumen V4 de la solución A4 se determina tomando como blanco de medición la mezcla M.

35 Con referencia a curvas de calibración previamente establecidas, es posible entonces determinar, a partir de los picos de las formas ácida y básica del colorante visibles en el espectro de absorbancia obtenido para la mezcla M', la concentración de una al menos de las formas ácida y básica del colorante en la mezcla M' y determinar la constante de disociación K_{HC} usando la ecuación (6) a continuación:

$$K_{HC} = \frac{10^{-pH}}{\frac{1}{R} - 1}$$

(6)

en la que :

pH es el pH de la mezcla M; y

R es la relación entre la concentración de la forma básica del colorante en la mezcla M' y la concentración del colorante (forma ácida + forma básica) en esta mezcla.

La invención también se refiere a un segundo procedimiento que tiene como objetivo determinar la acidez libre de una solución acuosa A1 que comprende un ácido fuerte o una mezcla de ácidos fuertes y uno o más cationes hidrolizables y que comprende al menos las siguientes etapas:

a) suministro de una solución acuosa A3 mezclando un volumen V1 de solución A1 y un volumen V2 de una solución acuosa A2 de pH denominada pH_{A2}, que comprende un compuesto elegido entre un ácido débil, una base débil, una sal de un ácido débil o una sal de una base débil y un agente que compleja los cationes hidrolizables en una concentración C2;

b) determinación del espectro de absorbancia UV-visible de los cationes hidrolizables presentes en la solución A3 tomando la solución A2 como blanco de medición;

c) determinación de la concentración C3 de los cationes hidrolizables en la solución A3 a partir del espectro de absorbancia obtenido en la etapa b);

d) proporcionar una solución acuosa A5 mezclando la solución A3 y un volumen V4 de una solución A4 que comprende un colorante sensible al pH, que tiene una forma ácida y una forma básica, y un intervalo de transición comprendido entre un primer pH y un segundo pH, siendo el segundo pH mayor que el primer pH pero menor que pH_{A2};

e) determinación del espectro de absorbancia UV-visible del colorante presente en la solución A5 tomando la solución A2 o la solución A3 como blanco de medición;

f) determinación de la concentración de al menos una de las formas ácida y básica del colorante en la solución A5 a partir del espectro de absorbancia obtenido en la etapa e);

g) determinación del pH, denominado pH_{A5}, de la solución A5 a partir de la concentración determinada en la etapa f); después

h) determinación de la acidez libre de la solución A1 a partir de la concentración C3 determinada en la etapa c) y el pH_{A5} determinado en la etapa e);

y en la cual:

pH_{A2} y los volúmenes V1 y V2 son tales que la solución A3 tiene un pH denominado pH_{A3}, que está situado en el intervalo de transición del colorante;

la concentración C2 y los volúmenes V1 y V2 son tales que el agente complejante está en exceso en comparación con el o los cationes hidrolizables en la solución A3.

Este segundo procedimiento se basa en el mismo principio que el primer procedimiento pero se distingue de este último por el hecho de que, por un lado, la solución A2 comprende un agente que compleja el o los cationes hidrolizables presentes en la solución A1 de la que queremos determinar la acidez libre y, por otro lado, incluye la determinación por espectrometría de la concentración de este(s) catión(es) hidrolizable(s), teniendo en cuenta esta concentración para determinar la concentración de protones H⁺ proporcionados únicamente por el ácido en la solución A1.

Según la invención, la elección del agente complejante no está particularmente limitada siempre que este agente complejante permita formar complejos estables y solubles en agua con el o los cationes hidrolizables que se sabe o se supone que están presentes en la solución A1.

Así, el agente complejante puede ser en particular glicina, un ácido policarboxílico del tipo ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico o ácido succínico, un ácido hidroxicarboxílico del tipo de ácido glucónico, ácido idónico o galactónico, un ácido hidroxidicarboxílico del tipo de ácido glucárico, ácido mícico o ácido manárico, un ácido aminopolicarboxílico del tipo ácido iminodiacético (o IDA), ácido nitrilotriacético (o NTA), ácido etilendiaminotetraacético (o EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (o DTPA), ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético (o DOTA), o una sal de estos ácidos, por ejemplo una sal de un metal

alcalino tal como sodio o potasio, una sal de un metal alcalinotérreo tal como calcio o magnesio, o incluso una sal de un metal de transición.

Preferiblemente, el compuesto presente en la solución A2 sirve también como agente complejante, lo que es particularmente posible si el compuesto presente en la solución A2 se elige entre los ácidos complejantes antes mencionados y sus sales y, en particular, si la solución A2 es una solución de ácido oxálico o una sal del mismo.

Según la invención, la etapa b) comprende preferiblemente:

- una adquisición del espectro de intensidad luminosa de la solución A2 en el rango UV-visible;

- una adquisición del espectro de intensidad luminosa de la solución A3 en el rango UV-visible; y

- un cálculo del logaritmo decimal de la relación entre los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A3 y los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A2;

los espectros de intensidad luminosa de las soluciones A2 y A3 se adquieren ventajosamente mediante una cámara CCD.

El espectro de absorbancia así obtenido es característico del o de los cationes hidrolizables presentes en la solución A3 y, por tanto, en la solución A1.

En la etapa d), la concentración C3 de los cationes hidrolizables en la solución A3 se determina ventajosamente a partir de los picos de absorbancia visibles en el espectro de absorbancia obtenido en la etapa c) para la solución A3, aplicando aquí también la ley de Beer-Lambert, es decir en la práctica comparando la absorbancia máxima mostrada por el espectro de absorbancia obtenido en la etapa c) con los valores d absorbancia de las curvas estándar previamente establecidas a partir de soluciones acuosas que comprenden el catión hidrolizable que se sabe que está presente o se presume que está presente en la solución A1 en concentraciones variables.

Según la invención, la etapa e) comprende preferiblemente:

- una adquisición del espectro de intensidad luminosa de la solución A5 en el rango UV-visible; y

- un cálculo del logaritmo decimal de la relación entre los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A5 y los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A3;

el espectro de intensidad luminosa de la solución A5 se adquiere, de nuevo, ventajosamente por medio de una cámara CCD.

La etapa f), que tiene como objetivo determinar la concentración de al menos una de las formas ácida y básica del colorante en la solución A5 a partir del espectro de absorbancia obtenido en la etapa e), se realiza ventajosamente de la misma manera que la etapa c) del primer procedimiento.

De manera similar, en la etapa g), el pHA5 se determina ventajosamente mediante una de las ecuaciones (1) y (2) previamente definidas para la etapa d) del primer procedimiento.

En la etapa h), la acidez libre de la solución A1, expresada como concentración molar de protones H^+ , denotado $[H^+]$, se determina teniendo en cuenta la concentración C3 determinada en la etapa c), por ejemplo mediante la ecuación (3) previamente definida para la etapa e) del primer procedimiento pero en la que Y se determina aplicando la ecuación (7) siguiente:

$$Y = \frac{10^{-pHA5} \times \left([A^-] \times V2 - \frac{n}{m} C3 \times V1 \right) - K_{HA} \times [HA] \times V1}{K_{HA} + 10^{-pHA5}} \quad (7)$$

en la que :

m es el coeficiente estequiométrico de los cationes hidrolizables en la reacción de complejación de estos cationes por el agente complejante;

n es el coeficiente estequiométrico del agente complejante en la reacción de complejación de los cationes hidrolizables por este agente; y

V1, V2, K_{HA} , $[A^-]$, $[HA]$ y C3 son como se definieron anteriormente, expresándose V1 y V2 en L y $[A^-]$, expresándose $[HA]$ y C3 en mol/L.

Ya sea en el primer procedimiento o en el segundo, la solución A2 comprende preferiblemente un ácido débil o una sal de un ácido débil.

Preferiblemente, la solución A2 comprende ácido oxálico o una sal del mismo, preferiblemente oxalato de sodio.

Además, el colorante es preferiblemente verde de bromocresol cuyo intervalo de transición está comprendido entre pH 3,8 y pH 5,4.

5 En cuyo caso, se prefiere particularmente que la solución A2 sea una solución que comprende 0,27 mol/l de oxalato de sodio y cuyo pH, inicialmente 8, se ajusta añadiendo un ácido fuerte, por ejemplo ácido sulfúrico, de manera que sea mayor que 5,4 siendo menor que 8, por ejemplo entre 5,5 y 6.

En cuanto a la solución A1, se trata preferiblemente de una solución acuosa de ácido nítrico que comprende o no cationes hidrolizables.

10 Sin embargo, la solución A1 también puede ser una solución acuosa distinta del ácido nítrico, tal como una solución acuosa que comprende ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, etc., o una mezcla de estos, con o sin cationes hidrolizables.

Otras características y ventajas de la invención se desprenderán de la descripción adicional que sigue, que se refiere a las pruebas que permitieron validar la invención y que se proporciona con referencia a las figuras adjuntas.

15 No hace falta decir, sin embargo, que esta descripción adicional se da sólo a modo de ilustración de la invención y en ningún caso debe interpretarse como una limitación de este objeto.

Breve descripción de las figuras.

La figura 1 ilustra, a modo de ejemplo, el espectro de intensidad de la luz (denominado I y expresado en recuentos) adquirido mediante una cámara CCD, en el rango de longitud de onda entre 400 nm y 750 nm, para una solución A2 que comprende 0,27 mol/L de oxalato de sodio, de pH 5,7.

20 La figura 2 ilustra, a modo de ejemplo, el espectro de intensidad de la luz (denominado I y expresado en recuentos) adquirido mediante una cámara CCD, en el rango de longitud de onda entre 400 nm y 750 nm, para una solución A3 obtenida mezclando 1 000 µL de solución A2 cuyo espectro se muestra en la figura 1 y una muestra de 50 µL de una solución acuosa A1 que comprende 2 mol/L de ácido nítrico y 0,56 mol/L de uranio(VI).

25 La figura 3 ilustra, a modo de ejemplo, el espectro de intensidad de la luz (denominado I y expresado en recuentos) adquirido mediante una cámara CCD, en el rango de longitud de onda entre 400 nm y 750 nm, para una solución A5 obtenida mezclando la solución A3 cuyo espectro de intensidad de la luz se muestra en la figura 2 y 150 µL de una solución acuosa A4 de verde de bromocresol al 0,02% en peso.

30 La figura 4 ilustra, a modo de ejemplo, el espectro de absorbancia (denotado A y expresado en unidades arbitrarias) de los cationes uranilo presentes en la solución A3, habiéndose obtenido este espectro tomando como medida el espectro de intensidad de la luz mostrado en la figura 2 y el espectro de intensidad de luz que se muestra en la figura 1 como blanco de medición.

35 La figura 5 ilustra, a modo de ejemplo, el espectro de absorbancia (denotado A y expresado en unidades arbitrarias) del verde de bromocresol presente en la solución A5, habiéndose obtenido este espectro tomando el espectro de intensidad de la luz mostrado en la figura 3 como medida y el espectro de intensidad de la luz mostrado en la figura 2 como blanco de medición.

Presentación detallada de modos de implementación específicos

40 El procedimiento de la invención ha sido validado mediante pruebas destinadas a verificar si este procedimiento permite encontrar con un sesgo aceptable (idealmente inferior al 5%) la acidez libre, es decir la acidez ligada a la única presencia de ácido nítrico, soluciones acuosas que comprenden, además de ácido nítrico en concentración conocida, uranio (VI) y/o plutonio (IV), también en concentración conocida.

Estas pruebas se realizaron de forma manual por un lado y de forma automática por otro.

Ejemplo I: pruebas manuales:

Las pruebas manuales se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20-25°C) en cajas de guantes nucleares utilizando:

45 - como solución A2: una solución acuosa saturada de oxalato de sodio, que comprende 0,27 mol/L de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y cuyo pH se ajustó a 5,7 añadiendo ácido sulfúrico;

- como soluciones A1 para analizar: una serie de soluciones acuosas que incluyen:

* ácido nítrico en una concentración que oscila entre 1,0 mol/L y 4,99 mol/L, y

* uranio(VI) en una concentración de 33 g/L, 66 g/L o 133 g/L, o plutonio(IV) en una concentración de 20 g/L;

- como solución A4: una solución acuosa de verde de bromocresol al 0,02%; y

- como espectrofotómetro: un espectrofotómetro UV-visible SpectraPro SP500i (Roper Scientific) equipado con un tanque con un recorrido óptico igual a 10 mm.

5 Cada prueba se llevó a cabo utilizando un volumen de 1000 µL de solución A2, un volumen de 50 µL de solución A1 y un volumen de 150 µL de solución A4.

La constante de disociación ácida K_{HA} del ácido oxálico y la constante de disociación K_{HC} de la forma ácida del verde de bromocresol en las condiciones de prueba se determinaron previamente de manera experimental.

Bajo las condiciones de prueba, K_{HA} es igual a 3,8 mientras que K_{HC} es igual a 4,55.

Las pruebas se realizaron siguiendo el siguiente protocolo operativo:

10 1. introducción del volumen de solución A2 en el tanque de espectrofotometría y adquisición del espectro de intensidad de la luz en el UV-visible (aquí 400 nm-750 nm);

2. adición del volumen de solución A1 al tanque de espectrofotometría, mezcla de este volumen con la solución A2 ya presente en este tanque y adquisición del espectro de intensidad luminosa en las mismas longitudes de onda que anteriormente;

15 3. adición al tanque de espectrofotometría del volumen de solución A4 y mezcla de este volumen con la mezcla de solución A2/solución A1 ya presente en este tanque y adquisición del espectro de intensidad luminosa en las mismas longitudes de onda que anteriormente;

20 4. determinación del espectro de absorbancia del catión hidrolizable, concretamente UO_2^{2+} en el caso del uranio (VI) y Pu^{4+} en el caso del plutonio (IV), en las mismas longitudes de onda que anteriormente mediante el cálculo del logaritmo decimal de la relación entre los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos en el punto 2 anterior y los valores de intensidad luminosa del espectro adquirido en el punto 1 anterior;

5. determinación del espectro de absorbancia del colorante en las mismas longitudes de onda que anteriormente mediante el cálculo del logaritmo decimal de la relación entre los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos en el punto 3 anterior y los valores de intensidad luminosa del espectro adquirido en el punto 2 anterior;

25 6. determinación, a partir de la absorbancia máxima observada para la forma básica del colorante en el espectro de absorbancia obtenido en el punto 5 anterior y con referencia a las curvas estándar previamente establecidas, de la relación R entre la concentración de la forma base del colorante presente en la mezcla de solución A2/solución A1/solución A4 y la concentración total del colorante en esta mezcla;

30 7. determinación del pH de la mezcla de solución A2/solución A1/solución A4 utilizando la ecuación (2) previamente definida, que en el presente caso pasa a ser:

$$pHA5 = -\log\left(10^{-4,55}\left(\frac{1}{R} - 1\right)\right);$$

y

8. determinación de la acidez libre de la solución A1, expresada como concentración molar de protones H^+ , denotado $[H^+]$, mediante la ecuación (3) tal como se definió anteriormente, que pasa a ser en el presente caso:

35
$$[H^+] = \frac{10^{-pHA5} \times (5 \cdot 10^{-5} + 10^{-3}) - 10^{-5,7} \times 10^{-3} + Y}{5 \cdot 10^{-5}}$$

y en la cual:

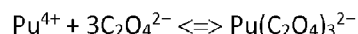
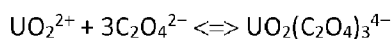
pHA5 es el pH de la mezcla de solución A2/solución A1/solución A4 tal como se determina en el punto 7 anterior, y

Y se determina mediante la ecuación (7) tal como se definió anteriormente, que pasa a ser en el presente caso:

$$Y = \frac{10^{-pHA5} \times ([A^-] \times 10^{-3} - \frac{n}{m} C3 \times 5 \cdot 10^{-5}) - 10^{-3,8} \times [HA] \times 5 \cdot 10^{-5}}{10^{-3,8} + 10^{-pHA5}}$$

40 en la que:

m es igual a 1 y n es igual a 3 porque, en alto exceso oxálico, las reacciones de complejación de los cationes UO_2^{2+} y Pu^{4+} están escritos:



C3 representa la concentración en mol/L del catión UO_2^{2+} o Pu^{4+} en la mezcla de solución A2/solución A1/solución A4.

5 En el contexto de las presentes pruebas, la concentración C3 no se obtuvo de manera experimental sino que se introdujo en la ecuación (7) tomando la concentración de uranio (VI) o plutonio (IV) en la solución A1 analizada.

La Tabla I a continuación presenta para cada solución A1 analizada:

- su concentración, expresada en g/L, en uranio(VI) o plutonio(IV),
- su concentración, expresada en mol/L, en ácido nítrico,
- 10 - el pH presentado teóricamente por la mezcla de solución A2/solución A1/solución A4 obtenida en el punto 3 anterior (llamado "pH teórico"),
- el pH de esta mezcla determinado en el punto 7 anterior (denominado "pH medido" en la Tabla I),
- la acidez libre de la solución A1, expresada en mol/L, determinada en el punto 8 anterior (llamada "acidez libre medida" en la Tabla I), así como
- 15 - la diferencia relativa, expresada en %, existente entre la concentración de ácido nítrico en la solución A1 y la acidez libre de esta solución.

Tabla I

Soluciones A1			pH teórico	pH medido	Acidez libre medida (mol/L)	Diferencia relativa (%)
[Catión] (g/L)		[HNO ₃] (mol/L)				
U(VI)	33	1,0	4,17	4,19	0,96	+4,00
	66		4,12	4,11	1,01	-1,00
	133		4,00	4,00	1,00	0
U(VI)	33	1,5	3,94	3,93	1,51	-0,66
	66		3,88	3,88	1,50	0
	133		3,74	3,72	1,54	-2,66
U(VI)	33	2,0	3,75	3,72	2,08	-3,8
	66		3,68	3,70	1,96	+2,0
	133		3,50	3,51	1,99	+0,50
Pu(IV)	20	3,02	4,10	4,11	3,04	-0,66
		3,93	3,95	3,98	3,85	+2,03
		4,99	3,79	3,81	5,00	-0,20

20 Esta tabla muestra que el procedimiento de la invención permite determinar la acidez libre de soluciones acuosas ácidas que comprenden un catión hidrolizable con un sesgo con respecto al valor real de esta acidez de como máximo el 4%, cualesquiera que sean las concentraciones en ácido y catión hidrolizable de estas soluciones.

Ejemplo II: pruebas automatizadas:

Las pruebas automatizadas se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20-25°C) utilizando un dispositivo que comprende:

- el mismo espectrofotómetro que el utilizado en las pruebas manuales descritas en el Ejemplo I anterior;

- 5 - un dispositivo que permite distribuir en el tanque del espectrofotómetro, mediante micropipetas, los volúmenes de soluciones A2, A1 y A4 necesarios para la realización de las pruebas; y
- un programa para controlar el dispositivo de distribución así como programa para procesar y analizar los datos proporcionados por los espectros UV-visible adquiridos utilizando el espectrofotómetro.

Estas pruebas se realizaron además utilizando:

- 10 - la misma solución A2 y la misma solución A4 que las utilizadas en las pruebas manuales descritas en el Ejemplo I anterior; y
- como soluciones A1 a analizar: soluciones acuosas, en adelante denominadas soluciones 1, 2, 3 y 4, que comprenden:

* ácido nítrico en una concentración que oscila entre 1,08 mol/L y 10,02 mol/L,

- 15 * uranio(VI) en una concentración que oscila entre 45 g/L y 75 g/L y plutonio(IV) en una concentración que oscila entre 4 g/L y 7 g/L.

La composición de estas soluciones se especifica en la Tabla II siguiente.

También se especifica en esta tabla, para cada solución A1 a analizar, el volumen de esta solución utilizado así como los volúmenes de solución A2 y A4 utilizados.

20 Tabla II

Soluciones A1	[U(VI)] (g/L)	[Pu(IV)] (g/L)	[HNO ₃] (mol/L)	Vol. de solución A1 (μL)	Vol. de solución A2 (μL)	Vol. de solución A4 (μL)
1	75	4	1,08	30	770	100
2	65	5	3,23	20	780	100
3	55	6	7,04	10	790	100
4	45	7	10,02	10	790	100

- 25 Todas las soluciones A1 se analizaron por duplicado siguiendo el mismo protocolo operativo que el descrito en el Ejemplo I anterior, excepto que las concentraciones de los cationes uranio UO_2^{2+} y Pu^{4+} en cada una de las mezclas de solución A2/solución A1/solución A4 se determinaron a partir del espectro de absorbancia obtenido en el punto 4 de este protocolo, tomando como referencia curvas estándar previamente establecidas.

Como anteriormente, la acidez libre de las soluciones A1, expresada en concentración molar de protones H^+ , denotado $[\text{H}^+]$, se determinó utilizando la ecuación (3) como se definió anteriormente.

La Tabla III a continuación presenta para cada solución A1 analizada y cada duplicado de esta solución:

- 30 - la concentración de uranio (VI) y la concentración de plutonio (IV) en la solución A1, determinadas a partir del espectro de absorbancia obtenido en el punto 4 del protocolo de funcionamiento, expresadas estas concentraciones en g/l,
- el pH presentado teóricamente por la mezcla de solución A2/solución A1/solución A4 obtenida en el punto 3 del protocolo de funcionamiento (llamado "pH teórico"),
- el pH de esta mezcla determinado en el punto 7 del protocolo de funcionamiento (denominado "pH medido" en la Tabla III),
- 35 - la acidez libre de la solución A1, expresada en mol/L, determinada en el punto 8 del protocolo de funcionamiento (denominada "acidez libre medida" en la Tabla III), así como

- la diferencia relativa, expresada en %, existente entre la concentración de ácido nítrico en la solución A1 y la acidez libre de esta solución.

Tabla III

Soluciones A1	[U(VI)] medido (g/L)	[Pu(IV)] medido (g/L)	pH teórico	pH medido	Acidez libre medida (mol/L)	Diferencia relativa (%)
1	81,5	5,3	4,333	4,342	1,066	+1,28
	82,9	5,1		4,344	1,063	+1,54
2	73,6	7,2	4,015	4,023	3,193	+1,14
	76,3	7,0		4,018	3,220	+0,30
3	52,8	8,1	4,057	4,054	7,081	-0,58
	55,8	7,9		4,052	7,100	-0,85
4	44,1	9,3	3,829	3,833	9,981	+0,39
	40,9	9,5		3,839	9,889	+1,31

- 5 Esta tabla muestra que el procedimiento de la invención, cuando se implementa de manera automatizada, permite determinar la acidez libre de soluciones acuosas ácidas que contienen cationes hidrolizables con un sesgo respecto al valor real de esta acidez inferior al 2%, independientemente de las concentraciones de ácidos y cationes hidrolizables en estas soluciones.

Referencias citadas

- 10 [1] T. G. Srinivasan et P. R. Rao, Talanta 2014, 118, 162-171
 [2] J. Néri-Quiroz et al., Talanta 2016, 159, 330-335

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para determinar la acidez total de una solución acuosa A1 que comprende un ácido fuerte o una mezcla de ácidos fuertes, que comprende al menos las siguientes etapas:

a) suministro de una solución acuosa A5 mezclando:

5 - un volumen V1 de solución A1,

- un volumen V2 de una solución acuosa A2 de pH denominada pH_{A2}, que comprende un compuesto elegido entre un ácido débil, una base débil, una sal de un ácido débil o una sal de una base débil, y

10 - un volumen V4 de una solución A4 que comprende un colorante sensible al pH, que tiene una forma ácida y una forma básica, y un intervalo de transición entre un primer pH y un segundo pH, siendo el segundo pH mayor que el primer pH pero menor que el pH_{A2};

b) determinación del espectro de absorbancia UV-visible del colorante presente en la solución A5 tomando la solución A2 como blanco de medición;

c) determinación de la concentración de al menos una de las formas ácida y básica del colorante en la solución A5 a partir del espectro de absorbancia obtenido en la etapa b);

15 d) determinación del pH, denominado pH_{A5}, de la solución A5 a partir de la concentración determinada en la etapa c); y

e) determinación de la acidez total de la solución A1 a partir del pH_{A5} determinado en la etapa d);

y en el que el pH_{A2} es tal que una mezcla de los volúmenes V1 y V2 tiene un pH que se sitúa en el intervalo de transición del colorante.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa b) comprende:

- una adquisición del espectro de intensidad luminosa de la solución A2 en el rango UV-visible;

- una adquisición del espectro de intensidad luminosa de la solución A5 en el rango UV-visible; y

- un cálculo del logaritmo decimal de la relación entre los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A5 y los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A2.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la concentración de al menos una de las formas ácida y básica del colorante en la solución A5 se determina aplicando la ley de Beer-Lambert.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el pH_{A5} se determina mediante la ecuación (1):

$$10^{-\text{pH}_{A5}} = \frac{K_{\text{HC}} \times [\text{HC}]}{[\text{C}^-]}$$

(1)

30 en la que:

K_{HC} es la constante de disociación de la forma ácida del colorante en la solución A5;

$[\text{HC}]$ es la concentración de la forma ácida del colorante en la solución A5 en mol/L; y

$[\text{C}^-]$ es la concentración de la forma básica del colorante en la solución A5 en mol/L.

35 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el pH_{A5} se determina mediante la ecuación (2):

$$\text{pH}_{A5} = -\log\left(K_{\text{HC}}\left(\frac{1}{R} - 1\right)\right)$$

(2)

en la que:

K_{HC} es la constante de disociación de la forma ácida del colorante en la solución A5; y

R es la relación entre la concentración de la forma básica del colorante en la solución A5 y la concentración del colorante en esta solución.

- 5 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la acidez total de la solución A1, expresada como concentración molar de protones H^+ , denotado $[H^+]$, se determina mediante la ecuación (3):

$$[H^+] = \frac{10^{-pHA5} \times (V1 + V2) - 10^{-pHA2} \times V2 + Y}{V1} \quad (3)$$

en la que:

V1 y V2 se expresan en L; y

Y se determina usando la ecuación (4):

$$Y = \frac{10^{-pHA5} \times [A^-] \times V2 - K_{HA} \times [HA] \times V2}{K_{HA} + 10^{-pHA5}} \quad (4)$$

en la que:

K_{HA} es la constante de disociación ácida del ácido débil en la solución A5 o del ácido conjugado de la base débil en la solución A5;

- 15 [A⁻] es la concentración de la base conjugada del ácido débil en la solución A2 o de la base débil en la solución A5 en mol/L;

[HA] es la concentración del ácido débil en la solución A2 o del ácido conjugado de la base débil en la solución A5 en mol/L; y

V2 se expresa en L.

- 20 7. Procedimiento para determinar la acidez libre de una solución acuosa A1 que comprende un ácido fuerte o una mezcla de ácidos fuertes y uno o más cationes hidrolizables, que comprende al menos las siguientes etapas:

a) suministro de una solución acuosa A3 mezclando un volumen V1 de solución A1 y un volumen V2 de una solución acuosa A2 de pH denominada pHA2, que comprende un compuesto elegido entre un ácido débil, una base débil, una sal de un ácido débil o una sal de una base débil, y un agente que compleja los cationes hidrolizables en una concentración C2;

- 25 b) determinación del espectro de absorbancia UV-visible de los cationes hidrolizables presente en la solución A3 tomando la solución A2 como blanco de medición;

c) determinación de la concentración C3 de los cationes hidrolizables en la solución A3 a partir del espectro de absorbancia obtenido en la etapa b);

- 30 d) suministro de una solución acuosa A5 mezclando la solución A3 y un volumen V4 de una solución A4 que comprende un colorante sensible al pH, que tiene una forma ácida y una forma básica, y un intervalo de transición entre un primer pH y un segundo pH, siendo el segundo pH mayor que el primer pH pero menor que el pHA2;

e) determinación del espectro de absorbancia UV-visible del colorante presente en la solución A5 tomando la solución A2 o la solución A3 como blanco de medición;

- 35 f) determinación de la concentración de al menos una de las formas ácida y básica del colorante en la solución A5 a partir del espectro de absorbancia obtenido en la etapa e);

g) determinación del pH, denominado pHA5, de la solución A5 a partir de la concentración determinada en la etapa f); después

h) determinación de la acidez libre de la solución A1 a partir de la concentración C3 determinada en la etapa c) y el pHA5 determinado en la etapa e);

- 40 y en el cual:

pHA2 y los volúmenes V1 y V2 son tales que la solución A3 tiene un pH denominado pHA3, que está situado en el intervalo de transición del colorante;

la concentración C2 y los volúmenes V1 y V2 son tales que el agente complejante está en exceso en comparación con el o los cationes hidrolizables en la solución A3.

5 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la etapa b) comprende:

- una adquisición del espectro de intensidad luminosa de la solución A2 en el rango UV-visible;

- una adquisición del espectro de intensidad luminosa de la solución A3 en el rango UV-visible; y

- un cálculo del logaritmo decimal de la relación entre los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A3 y los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A2

10 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la concentración de C3 del o de los cationes hidrolizables se determina aplicando la ley de Beer-Lambert.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que la etapa e) comprende:

- una adquisición del espectro de intensidad luminosa de la solución A5 en el rango UV-visible; y

15 - un cálculo del logaritmo decimal de la relación entre los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A5 y los valores de intensidad luminosa del espectro adquiridos para la solución A3.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la concentración de al menos una de las formas ácida y básica del colorante en la solución A5 se determina aplicando la ley de Beer-Lambert.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que el pHA5 se determina mediante la ecuación (1):

$$10^{-\text{pHA5}} = \frac{K_{\text{HC}} \times [\text{HC}]}{[\text{C}^-]}$$

(1)

20

en la que :

K_{HC} es la constante de disociación de la forma ácida del colorante en la solución A5;

$[\text{HC}]$ es la concentración de la forma ácida del colorante en la solución A5 en mol/L; y

$[\text{C}^-]$ es la concentración de la forma básica del colorante en la solución A5 en mol/L.

25 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que el pHA5 se determina mediante la ecuación (2):

$$\text{pHA5} = -\log\left(K_{\text{HC}}\left(\frac{1}{R} - 1\right)\right)$$

(2)

en la que:

K_{HC} es la constante de disociación de la forma ácida del colorante en la solución A5; y

30 R es la relación entre la concentración de la forma básica del colorante en la solución A5 y la concentración del colorante en esta solución.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el que la acidez libre de la solución A1, expresada como concentración molar de protones H^+ , denotado $[\text{H}^+]$, se determina mediante la ecuación (3):

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-\text{pHA5}} \times (V1 + V2) - 10^{-\text{pHA2}} \times V2 + Y}{V1}$$

(3)

35 en la que:

V1 y V2 se expresan en L; y

Y se determina usando la ecuación (7):

$$Y = \frac{10^{-pHA5} \times ([A^-] \times V2 - \frac{n}{m} C3 \times V1) - K_{HA} \times [HA]_1 \times V_1}{K_{HA} + 10^{-pHA5}} \quad (7)$$

en la que:

- 5 m es el coeficiente estequiométrico de los cationes hidrolizables en la reacción de complejación de este catión por el agente complejante;
- n es el coeficiente estequiométrico del agente complejante en la reacción de complejación de los cationes hidrolizables por este agente;
- 10 K_{HA} es la constante de disociación ácida del ácido débil en la solución A5 o del ácido conjugado de la base débil en la solución A5;
- $[A^-]$ es la concentración de la base conjugada del ácido débil en la solución A2 o de la base débil en la solución A5 en mol/L;
- $[HA]$ es la concentración del ácido débil en la solución A2 o del ácido conjugado de la base débil en la solución A5 en mol/L;
- 15 V1 y V2 se expresan en L y C3 se expresan en mol/L.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la solución A2 comprende un ácido débil o una sal de un ácido débil, preferiblemente ácido oxálico o una sal del mismo.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la solución A1 es una solución acuosa de ácido nítrico.

I (cps)

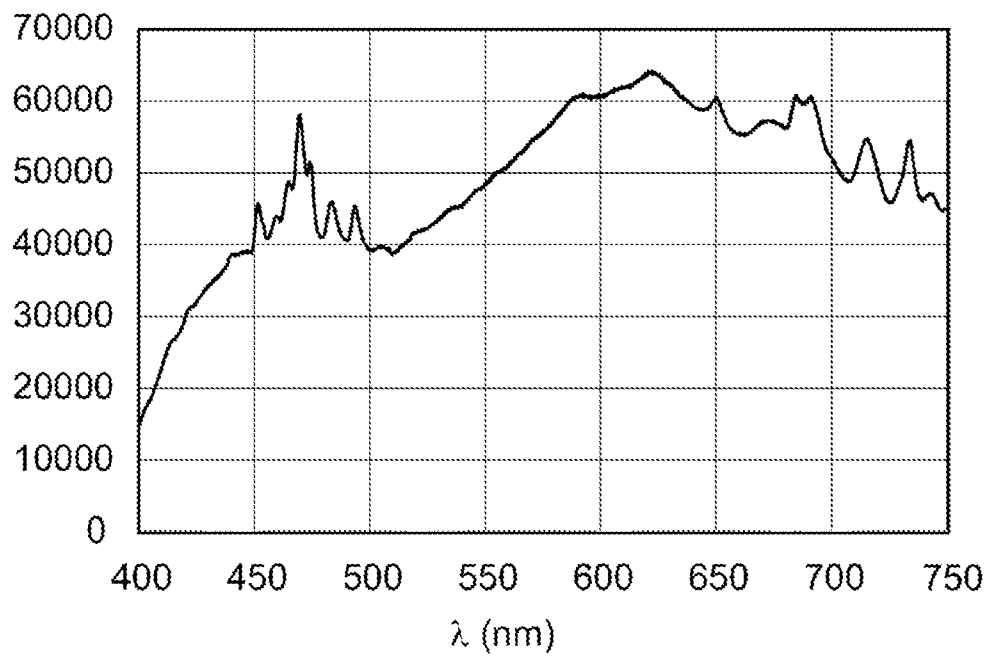


FIG. 1

I (cps)

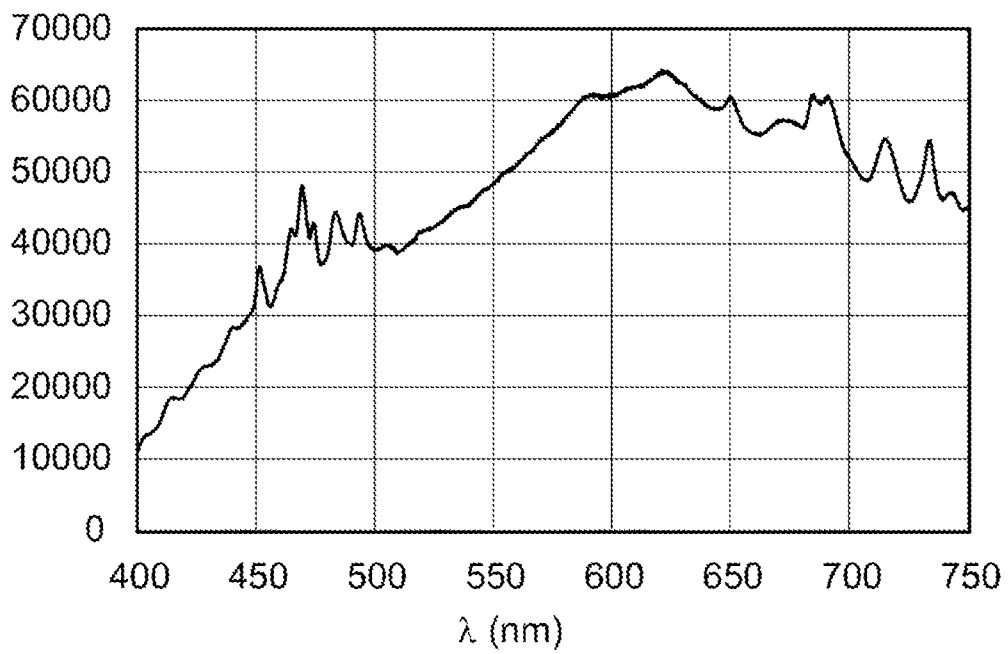


FIG. 2

I (cps)

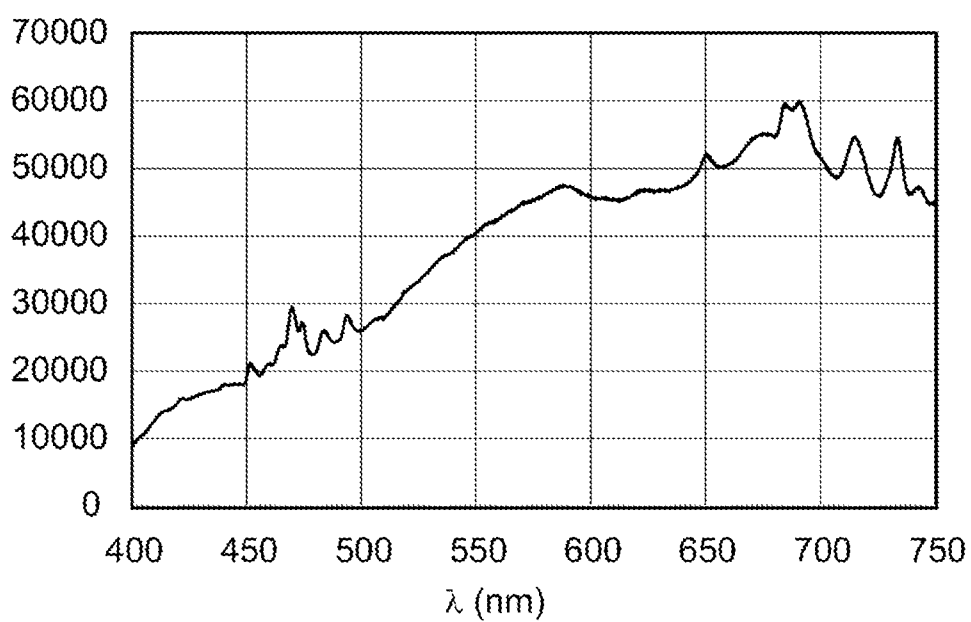


FIG. 3

A (u.a.)

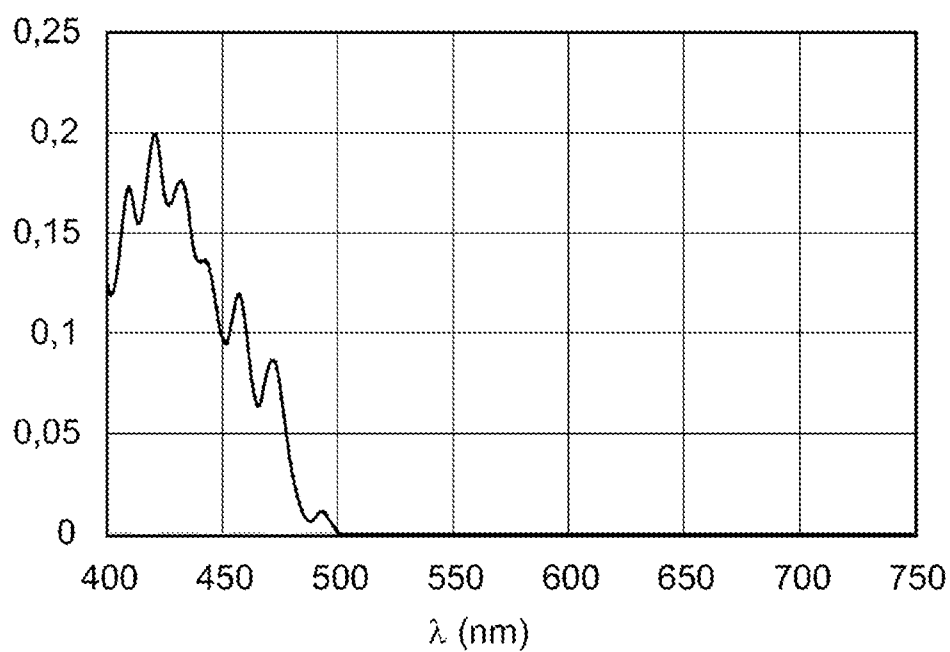


FIG. 4

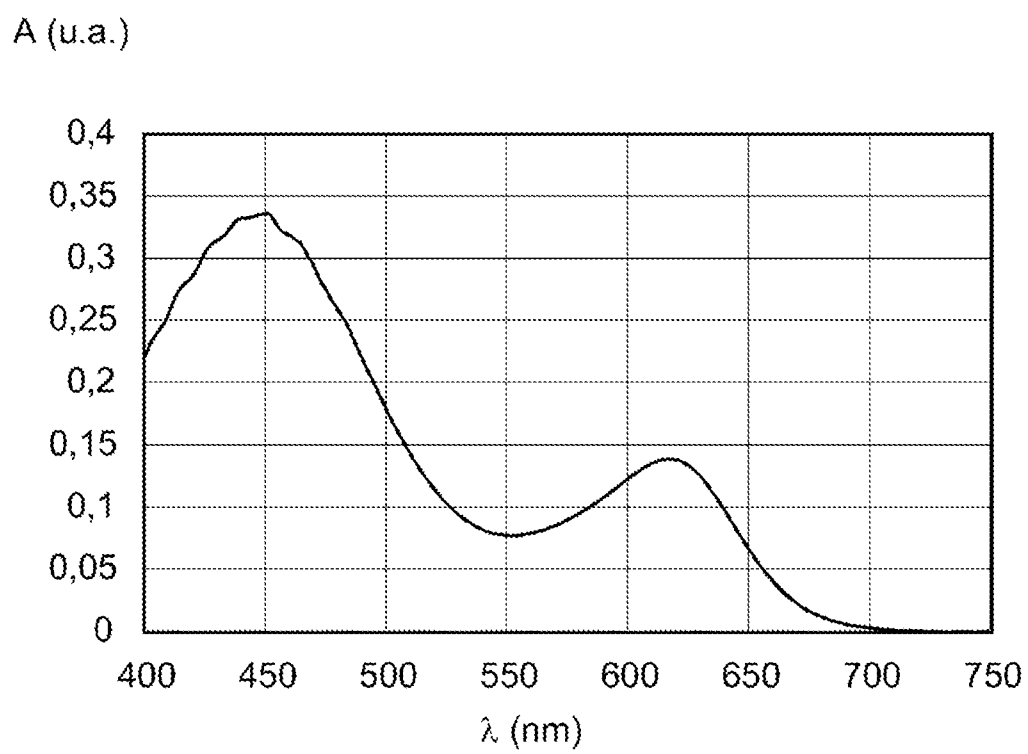


FIG. 5