



Operações de Troca Iônica

Alcídio Abrão

São Paulo



Operações de Troca Iônica

Alcídio Abrão

in memoriam

São Paulo

Do original *Curso de Troca Iônica*, 1972, por Alcídio Abrão. Livro texto da matéria ministrada pelo autor da disciplina QFL-754 - *Operações de Troca Iônica* do curso de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Coordenação / Revisão Técnica

João Coutinho Ferreira - Doutor em Tecnologia Nuclear - IPEN/USP

José Antonio Seneda - Doutor em Tecnologia Nuclear - IPEN/USP

Capa

Katia Reiko Itioka

Todos os direitos para a língua portuguesa reservados para:

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - CNEN/SP

Av. Prof. Lineu Prestes, 2.242 - Cidade Universitária - CEP 05508-000 - SP - Brasil

Telefone (+55) (11) 3133-9000 - Fax (+55) (11) 3133-9018

Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida, guardada pelo sistema "retrieval" ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, seja este eletrônico, mecânico, de fotocópia, de gravação, ou outros, exceto para fins acadêmicos, sem prévia autorização, por escrito, do IPEN.

Dados de Catalogação na Publicação (CIP) Internacional
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Abrão, Alcídio

Operações de Troca Iônica / São Paulo: INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - CNEN/SP

ISBN 978-85-60238-02-6

Nota dos Coordenadores

Esta revisão resgata a memória das informações deixadas pelo Prof. Dr. Alcídio Abrão em troca iônica e relata sua grande experiência na área durante sua longa carreira realizada no Brasil.

Teve seu início em conversas destes coordenadores com o autor para transformar o livro de operações de troca iônica - edição papel - em edições eletrônicas, uma maneira de possibilitar melhor divulgação de seus fundamentos básicos, necessários para diversos estudos.

O autor incentivou lembrando apenas que este deveria conter a apresentação sobre o curso, redigida na época pelo professor Dr. Rui Ribeiro Franco.

Ao longo do trabalho percebeu-se que algumas figuras e tabelas precisariam ser refeitas, e a redação atualizada, evitando-se ao máximo modificar as informações originais para não interferir no estilo do autor.

Nas reações de troca iônica a estequiometria é baseada no número de equivalentes, ou seja, de cargas elétricas. Por isso a concentração deve vir expressa em termos de normalidade (N) e não em molaridade (M), que perde o significado no caso de íons polivalentes.

Ressaltamos que grande parte das referências recomendadas pelo autor estão disponíveis na biblioteca do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Agradecimentos

A Roberta e Gisele pela digitação do trabalho.

A equipe da biblioteca do IPEN pelo incentivo e apoio, principalmente Mery Piedade Zamudio Igami pela ajuda na revisão bibliográfica.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP, especialmente ao Superintendente Prof. Dr. José Carlos Bressiani, pelo apoio.

Aqueles que participaram de forma direta ou indireta deste trabalho.

Especial agradecimento a Dona Hilda e filhos pela transmissão dos direitos autorais desta publicação, possibilitando sua divulgação plena.

Dr. João Coutinho Ferreira
e-mail: jcferrei@ipen.br

Dr. José Antonio Seneda
e-mail: jaseneda@ipen.br

Apresentação

Esta publicação contém toda a matéria ministrada pelo autor da disciplina QFL-754 - Operações de Troca Iônica, do Curso de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

O Professor Doutor Alcídio Abrão, Diretor do Departamento de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, faz parte do grupo de professores deste Instituto que colabora com aquela Unidade da Universidade de São Paulo.

Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco

in memoriam

Instituto de Energia Atômica

Divisão de Ensino e Formação

1972

Prefácio

"O autor Alcídio Abrão (1925 - 2011), paulista de São José da Bela Vista, bacharel em Química pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP, em 1951, era licenciado em Química pela mesma faculdade e possuía especialização em Química Tecnológica Orgânica e Inorgânica pela Escola Politécnica da USP. Obteve o título de Doutor em Ciências em 1971, com distinção, pelo Instituto de Química da USP". Assim começa esta publicação baseada no material de aula da disciplina QFL-754 - Operações de Troca Iônica, que foi ministrada durante anos pelo Dr. Alcídio Abrão no curso de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Este trabalho, ainda como tese e sob a orientação do Dr. Paschoal Senise, teve início em meados dos anos 1960, e para entender a sua importância e o seu significado é preciso lembrar alguns dos mestres que exerceram significativa influência sobre o autor. Foram eles, segundo depoimento do Dr. Alcídio, além do Dr. Senise, Heinrich Rheinboldt, Heinrich Hauptmann, Simão Mathias, Ernesto Giesbrecht e Paulo Krumholz, todos grandes pesquisadores e mestres. Coincidentemente, os pioneiros que ajudaram a construir o que é hoje o Instituto de Química da USP. Ele também não escondia sua admiração pelos professores Marcello Damy, Fausto Walter de Lima e Rômulo Ribeiro Pieroni, responsáveis pela criação e consolidação do Instituto de Energia Atômica, atual Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Sendo verdade que o homem é o estilo e que o estilo é o homem, a forma de abordar os assuntos, assim como a abrangência e a profundidade com que foi escrito cada um dos capítulos deste verdadeiro tratado sobre a troca iônica, possibilita visualizar quem foi esse grande profissional da química, o Dr. Alcídio Abrão. É possível afirmar, sem medo de errar, que essa foi uma tentativa de esgotar o assunto, e essa afirmação pode ser constatada pela forma como foi apresentado o conteúdo, ou seja: *História da Cromatografia; Terminologia Geral em Cromatografia Líquida; Materiais Trocadores de Íons; Técnicas de Troca Iônica; Fatores Importantes na Troca Iônica; Considerações Teóricas para as Colunas; Metodologia em Cromatografia e Técnicas de Troca Iônica, em que quase todos os cátions são estudados. Há um capítulo especial sobre urânio e tório e outro para os lantanídeos. Para encerrar são apresentados usos da troca iônica em diferentes segmentos da indústria nuclear, nos processamentos biológicos e aplicações médicas e algumas aplicações de resinas em química orgânica.*

Esse livro, que o Dr. Alcídio humildemente chamava de apostila, é uma obra de singular importância por ser pioneira, por ser completa e por ter sido escrita em português. Além disso, por ignorar as fronteiras acadêmicas que dividem o estudo da química, também é globalizante.

A "apostila de troca iônica" contribuiu com a formação de um número incalculável de profissionais e estudantes, sendo, até hoje, uma referência na área. Nesse aspecto o homem e a obra se confundem impossibilitando saber a qual dos dois atribuir maior dimensão.

O Dr. Alcídio Abrão, um consultor ambulante e gratuito, nunca tinha pressa quando o assunto era a química. Para ele ciência, além de cultura, era lazer.

Prof. Dr. Afonso Rodrigues de Aquino

São Paulo, Março de 2014

Biografia



Alcídio Abrão (1925 - 2011), paulista de São José da Bela Vista, bacharel em Química pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP, em 1951, era licenciado em Química pela mesma faculdade e possuía especialização em Química Tecnológica Orgânica e Inorgânica pela Escola Politécnica da USP.

Obteve o título de Doutor em Ciências em 1971, com distinção, pelo Instituto de Química da USP. De 1952 a 1957 trabalhou nas Indústrias Químicas Orquima S.A.

Como pesquisador atuou na produção em escala piloto de elementos de terras raras e trabalhou, de 1957 a 1965, na Divisão de Radioquímica do IEA - atual Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

De 1965 a 1985 foi chefe do Centro de Engenharia Química e entre 1985 e 1991, diretor de Materiais e Ciclo do Combustível Nuclear.

Colaborou na elaboração da redação e acompanhamento de quinze processos de patentes relacionados aos

trabalhos executados no Departamento de Engenharia Química do IPEN. Abrão assinou três patentes.

Recebeu homenagens e distinções de instituições no país e no exterior, entre elas: o Diploma de Honra ao Mérito e a Medalha Carneiro Felipe pela Comissão Nacional de Energia Nuclear; a Medalha Mérito Tamandaré pelo Ministério da Marinha; e o Diploma Honor al Mérito Universitário pela Universidad Nacional de Asunción, Paraguai.

Tornou-se, em 1996, Comendador da Ordem Nacional do Mérito Científico - Área Tecnológica. Em Junho de 1999 conquista o Prêmio Fritz Feigl do Conselho Regional de Química. Em 2000 foi homenageado como Pesquisador Emérito do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Também era Professor de Pós-Graduação, matéria de troca iônica, onde formou diversos alunos na área de Tecnologia Nuclear.

Sumário

1. Introdução	1
1.1 Histórias da Cromatografia	1
1.2 Desenvolvimento Histórico da Cromatografia	3
1.3 Aplicações de Troca Iônica	6
2. Troca Iônica	8
2.1 Terminologia Geral em Cromatografia Líquida	8
2.1.1 Comentários Adicionais	14
2.2 Materiais Trocadores de Íons	15
2.2.1 Dupla Camada Elétrica	16
2.2.2 Coprecipitação e Adsorção	19
2.2.3 Zeólitos e Outros Trocadores Inorgânicos	21
2.2.3.1 Troca Iônica em Zeólitos	23
2.2.4 Trocadores Orgânicos Naturais	24
2.3 Resinas Sintéticas Trocadoras de Íons	27
2.3.1 Resinas Modernas-Estruturas	33
2.3.1.1 Controle de DVB	36
2.3.1.2 Estabilidade Química	36
2.3.1.3 Características	37
2.4 Curvas de Titulação	39
2.5 Requisitos Importantes para os Trocadores	41
2.5.1 Volume Interno ou Fase Resina	42
2.6 Técnicas de Troca Iônica	44
2.6.1 Operação em Copo (batch)	44
2.6.2 Operação em Coluna	45
2.7 Equilíbrio de Troca Iônica	45
2.8 Teoria de Equilíbrio da Membrana de Donnan	46
2.9 Lei de Ação das Massas	51
2.9.1 Teoria de Donnan	52
2.9.2 Expressões de Rothmund e Kornfeld	53
2.10 Relação entre K_d e K_a^b	54
2.11 Algumas Generalizações em Cromatografia de Troca Iônica	56
3. Cinética de Troca Iônica	65
4. Fatores Importantes na Troca Iônica	71
5. Troca Iônica em Coluna	72
5.1 Curvas de Breakthrough (BT)	72
5.2 Cromatografia de Troca, Curvas de Eluição	76
5.3 Cromatografia por Análise Frontal, Deslocamento e Eluição	76

Sumário

5.4 Curvas de Eluição	80
5.4.1 Isotermas de Troca Iônica	81
5.4.2 Isoterma de Freundlich	82
5.4.3 Isoterma de Langmuir	83
5.5 Informações Obtidas pelas Curvas de Eluição	85
5.5.1 Constante de Eluição	85
6. Considerações Teóricas para as Colunas	86
6.1 Eficiência da Coluna	90
6.2 Eficiência de Separação, Fator α	91
7. Metodologia em Cromatografia	92
7.1 A Escolha do Eluente	94
7.2 Acondicionamento da Resina	98
8. Técnicas de Troca Iônica	99
8.1 Materiais Alcalinos	100
8.2 Metais Alcalinos-Terrosos, Berílio, Alumínio	106
8.3 Ferro	109
8.4 Prata	110
8.5 Ouro	111
8.6 Metais do Grupo da Platina	112
8.7 Titânio	113
8.8 Zircônio e Háfnio	115
8.9 Nióbio e Tântalo	119
8.10 Molibdênio, Tungstênio e Vanádio	121
8.11 Índio, Tálho, Gálio e Cádmiio	126
8.12 Germânio	128
8.13 Selênio, Telúrio e Polônio	129
8.14 Tecnécio e Rênio	132
9. Urânio e Tório	134
10. Lantanídeos	147
11. Eliminação de Íons Interferentes	154
12. Determinação de Concentração Salina Total	155
13. Uso de Resinas na Purificação de Reagente	158
14. Uso de Resina na Transformação de Sal em Outro	158

Sumário

15. Uso de Resinas como Reagentes	159
16. Aplicações em Hidrometalurgia	160
16.1 Hidrometalurgia do Urânio	162
16.2 Recuperação, Purificação de Soluções de Cr-VI em Galvanoplastia	163
16.2.1 Recuperação e Aproveitamento de Soluções de Sais de Níquel ...	166
16.3 Reaproveitamento de Cobre no Processo Rayon	168
	170
17. Indústria Nuclear	170
17.1 Aplicações de Resinas Iônicas em Processamento de Radioisótopos	
	175
18. Aplicações de Resinas Iônicas em Produtos Farmacêuticos	176
18.1 Desionização	177
18.2 Neutralização	177
18.3 Intertroca	178
18.4 Eluição	178
18.5 Antibióticos, Vitaminas e Outros Produtos Farmacêuticos	179
18.6 Aminoácidos	180
18.6.1 Separação em Grupos	180
18.6.2 Cromatografia	180
18.7 Alcaloides	
	181
19. Processamentos Biológicos e Aplicações Médicas	182
20. Aplicações de Resinas em Química Orgânica	182
20.1 Produtos Orgânicos Purificados por Resinas	182
20.2 Tipos de Impurezas Removidas	183
20.2.1 Impurezas mais Comuns nos Produtos Purificados por Troca Iônica	
	186
Bibliografia Recomendada pelo Autor	188
Bibliografia Recomendada pelos Coordenadores	A1
Anexo A	

Índice de Figuras

Figura 1. Matriz estrutural de um trocador iônico	15
Figura 2. Dupla camada elétrica	17
Figura 3. Troca iônica em sols negativos	18
Figura 4. Corte da seção de rede cristalina de um precipitado	19
Figura 5. Zeólitos naturais	23
Figura 6. Polieletrólito natural	25
Figura 7. Síntese tipo Bayer	28
Figura 8. Bakelite C	29
Figura 9. Síntese de Adams e Holmes	30
Figura 10. Resinas difuncionais	31
Figura 11. PVC	33
Figura 12. Síntese de resina catiônica	34
Figura 13. Síntese de resina aniônica	35
Figura 14. Resina aniônica forte	37
Figura 15. Resina catiônica - tipo fraca	38
Figura 16. Titulação potenciométrica de resinas	40
Figura 17. Curvas de titulação de resinas em meio KCl e H ₂ O	41
Figura 18. Vermelho Congo	42
Figura 19. Equilíbrio de membrana	47
Figura 20. Resina específica para íon potássio	63
Figura 21. Curva de breaktrought - BT	73
Figura 22. Curvas BT para sódio e cálcio em resina R-H	75
Figura 23. Análise frontal	77
Figura 24. Análise por deslocamento	78
Figura 25. Cromatografia de eluição	79
Figura 26. Eluição em condição de equilíbrio e operação	80
Figura 27. Curva de eluição - distribuição gaussiana	81
Figura 28. Isotermas de troca iônica	81
Figura 29. Isotermas diferentes de troca iônica	82
Figura 30. Isoterma de Freundlich	82
Figura 31. Cromatograma da mistura de metais alcalinos	105
Figura 32. Resina Lewatit DN	168

Índice de Tabelas

Tabela 1. Classificação dos vários tipos de cromatografia	10
Tabela 2. Classificação dos sistemas cromatográficos líquidos	11
Tabela 3. Grupos funcionais	36
Tabela 4. Concentração da solução interna de trocadores catiônicos	43
Tabela 5. Coeficiente de atividade de íons em água	50
Tabela 6. Coeficientes e quocientes de seletividade para cátions	60
Tabela 7. Coeficientes e quocientes de seletividade para ânions	60
Tabela 8. Resina IRA-400, aniônica forte versus penicilina	64
Tabela 9. Tempo de troca em resinas catiônicas	67
Tabela 10. Tamanho das partículas usualmente fornecidas	70
Tabela 11. Fator de separação conforme Glueckauf	91
Tabela 12. Vazões recomendadas em cromatografia de troca iônica	97
Tabela 13. Coeficiente de distribuição para os metais alcalinos. Resina catiônica forte, Ag-SOW, X-8	101
Tabela 14. Método de separação de metais alcalinos	102
Tabela 15. Fracionamento de metais alcalinos	106
Tabela 16. Curva de eluição	107
Tabela 17. K_d^{Be} em resina Biorad AG 50 W-X8 (catiônica)	108
Tabela 18. K_d para Ti-IV em ácidos inorgânicos	114
Tabela 19. K_d para Ti-IV em meio HCl	115
Tabela 20. K_d para Zr e Hf	116
Tabela 21. K_d para Ta e Nb em diversos meios	120
Tabela 22. Algumas separações de Mo em resina aniônica forte	122
Tabela 23. K_d V em Dowex-50	124
Tabela 24. K_d em resinas catiônicas fortes	127
Tabela 25. K_d em resina aniônica forte em meio ácido sulfúrico	138
Tabela 26. K_d para urânio e outros elementos	139
Tabela 27. Separações Th, U e terras raras em resina catiônica	140
Tabela 28. Separação de U-VI e Th-IV em resinas aniônicas	142
Tabela 29. K_d para vários elementos em HCl em resinas aniônicas fortes	144
Tabela 30. K_d para vários elementos em HNO_3 - resina aniônica forte	145
Tabela 31. Separações de terras raras em resinas catiônicas	151
Tabela 32. Solução de anodização purificada em resina catiônica	164
Tabela 33. Exemplos de operações rotineiras	165
Tabela 34. Perda da capacidade de resina ILCO A 244	166
Tabela 35. Concentração das soluções de disposição	167
Tabela 36. Radioisótopos preparados e purificados com resinas iônicas	173
Tabela 37. Operações de troca iônica em processos farmacêuticos e biológicos	176

1. INTRODUÇÃO

1.1 *Histórias da Cromatografia*

A técnica de separação conhecida como cromatografia foi descrita pela primeira vez em 1903 por Michael Tswett, um químico-botânico russo, sendo por ele extensivamente usada. Tswett separou pigmentos verdes e amarelos dos cloroplastos usando uma técnica hoje conhecida como cromatografia de adsorção, em coluna. Usou pequena coluna de CaCO_3 e a mistura dissolvida em éter de petróleo, lavando em seguida a coluna com o solvente puro. Tswett chamou esta preparação de cromatograma. Previu o largo uso desta técnica para substâncias coloridas e também para as incolores.

Talvez porque a necessidade de separações químicas não era ainda muito premente, a técnica ficou sem uso até 1931, quando Kuhn, Winterstein e Lederer separaram isômeros de carotenos usando uma coluna tipo Tswett. Mas, enquanto estes compostos coloridos, hidrófobos, eram admiravelmente separados por esta técnica, a necessidade de separar compostos incolores (hidrófilos), como por exemplo, os constituintes das proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos, era cada vez mais evidente. Assim, como uma consequência lógica, o progresso seguinte da cromatografia era utilizar os fenômenos de troca iônica e partição.

Embora a troca iônica tenha sido primeira reconhecida como uma propriedade dos silicatos de alumínio nos solos, a divulgação do uso da cromatografia de troca iônica esperou a síntese da primeira resina, feita por Adams e Holmes, em 1935.

Em 1941, Martin e Synge desenvolvem a cromatografia de partição em coluna. Estes autores observaram que misturas de aminoácidos no topo da coluna de sílica gel contendo quantidades definidas de água poderia ser separada passando um solvente orgânico apropriado.

Logo depois, em 1944, Consden, Gordon e Martin substituíram a sílica gel como suporte por tiras de papel e estava, portanto, iniciada hoje a bem divulgada cromatografia de papel.

Ainda em 1944, Craig estabeleceu a técnica de separação por partição múltipla não cromatográfica da distribuição em contracorrente, desenvolvendo o primeiro aparelho prático.

Em 1952, James e Martin publicam o primeiro trabalho sobre cromatografia gás-líquido, na qual a fase móvel é um gás em vez de um líquido. Um desenvolvimento extraordinário na cromatografia de adsorção que envolva a utilização de um adsorvente na forma de uma camada delgada colocada sobre uma placa de vidro foi descrito por Stahl em 1958: estava iniciada a cromatografia de camada delgada.

Finalmente, a descoberta de Porath e Flodin, em 1959, de que os gels de dextran cruzada (Sephadex) possuíam a propriedade quase perfeita de “peneira molecular”, conduziu ao desenvolvimento de uma técnica cromatográfica única, conhecida como “filtração em gel - (gel filtration)”. Esta técnica permite o fracionamento de moléculas como proteínas em virtude de seus diferentes tamanhos.

No presente momento os pesquisadores, ainda não satisfeitos, procuram técnicas para separação de moléculas complexas dos componentes da célula e de outros sistemas bioquímicos, para os quais é requerido um maior progresso para a sua separação cromatográfica.

1.2 *Desenvolvimento Histórico da Cromatografia*

1850 – Descoberta da cromatografia de troca iônica, por Thompson e Way. Somente quase 100 anos depois são feitas as primeiras aplicações em análises cromatográficas;

1903 – M. S. Tswett, início da cromatografia moderna;

1907 – Gans, desenvolvimento de trocadores artificiais (zeólitos) em grande escala, para amolecimento de água;

1909 – Siedler menciona, no 7º. Congresso Internacional de Química Aplicada, que os zeólitos poderiam ser aplicados em química analítica, mas não indica nenhuma sugestão específica;

1910 – M.S. Tswett publica livro sobre cromatografia;

1917 – Folin e Bell – 1ª. aplicação analítica – determinação de amônia em urina. Aminoácidos interferem na determinação de NH_3 pelo reagente de Nessler. Os íons NH_4^+ são retidos em zeólitos e depois eluídos com NaOH . A técnica de separação foi feita em copo (batelada). A técnica em coluna é introduzida depois, por Wheteor, em trabalho com aminas, usando zeólitos sintéticos;

1927 – Bahrtdt introduz um método para determinação de SO_4^{2-} em águas naturais. Usou coluna de zeólito para a retenção de Ca^{2+} e de Mg^{2+} , interferentes, determinando sulfato no efluente. A retenção de cálcio e magnésio é tão eficiente que não podiam ser detectados no efluente. O trabalho de Bahrtdt recebeu pouca atenção, permanecendo a impressão de que eram necessárias colunas muito grandes para reter pequenas quantidades de Ca^{2+} e Mg^{2+} ;

1931 – Kuhn e Lederer “redescobrem” a cromatografia, tornando-a de uso geral. Kuhn Winterstein e Lederer separam isômeros de carotenos e xantofilas em escala preparativa usando colunas de alumina e carbonato de cálcio. Com isso demonstraram plenamente as possibilidades do método de Tswett. Depois os químicos orgânicos passaram a separar e isolar muitos compostos por esta técnica;

1935 – Adams e Holmes – primeiras resinas sintéticas. A troca iônica foi primeiro reconhecido como uma propriedade dos silicatos de alumínio nos solos, sua divulgação esperou a síntese de Adams e Holmes;

1938 – Reichstein introduziu a cromatografia líquida (flowing chromatogram), estendendo a aplicabilidade do método às substâncias incolores. Ele introduziu o método agora popular de análise por eluição. Aparece nesta época a primeira aplicação de cromatografia em Química Inorgânica;

1940/43 – Tiselius introduz a técnica de análise frontal e desenvolvimento por deslocamento;

Projeto Manhattan – creditado a Lederer e Outros – pedra fundamental da aplicação de troca iônica em Química Inorgânica;

1941 – Martin e Synge introduzem a cromatografia por partição, em coluna de sílica gel. São separados aminoácidos, colocados no topo da coluna e eluídos percolando um solvente apropriado;

1944 – Consden, Gordon e Martin – cromatografia em papel – Tiras de papel substituindo colunas de sílica gel, aplicação em Química Orgânica e Bioquímica. Uso de substâncias hidrófilas (proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos) em troca iônica e cromatografia de partição;

Craig – distribuição em contracorrente - construção do 1º. aparelho prático;

1947 – Vários artigos liberados pela US. AEC (Comissão Americana de Energia Atômica), notadamente por Boyd, Spedding e Tompkins – descrevendo a separação de produtos de fissão e misturas de terras raras;

1948 – Aparece, no final do simpósio organizado pela Academia de Ciências de Nova Iorque, um trabalho sobre troca iônica;

Cromatografia de papel em química inorgânica, introduzida por M. Lederer e Linstead;

1949 – Simpósio da Faraday Society: de 38 trabalhos inscritos, 10 eram sobre troca iônica no título e outros continham ou faziam referência à técnica de troca iônica no texto;

1952 – Cromatografia Gás-Líquido, por James e Martin – abre novo campo em Química Analítica (1º. Trabalho publicado);

1958 – Stahl – Cromatografia de Camada Delgada – desenvolvimento rápido na cromatografia de adsorção – camada delgada em placa de vidro;

1959 – Porath e Flodin - Sephadex (gel cruzado de dextran) propriedade quase perfeita de peneira molecular (Gel Filtration);

Hoje - Troca iônica é o campo dominante da cromatografia.

1.3 Aplicações de Troca Iônica

Principais Vantagens:

1. Técnica experimental simples;
2. Separações quantitativas;
3. Uso para “traços” e macroconcentrações;
4. Versatilidade.

Aplicações:

- Amolecimento de águas;
- Desionização;
- Catálise;
- Recuperações de metais;
- Purificações: retirada de impurezas ou eletrólitos interferentes;
- Dissolução de eletrólitos pouco solúveis;
- Concentração de eletrólitos (Ag, Cu, Co, Ni, Au, Pt, U), fatores de 100 a 1000;
- Preparação de reagentes: ácidos e bases padrões, NaOH isento de carbonato e silicato, preparação de KCl e sulfato de amônio;
- Retirada de íons interferentes (p. ex. íons de carga oposta);
- Separações: cromatografia de troca iônica, exclusão de íons, retardamento de íons, efeito peneira;
- Estudo de formação de complexos;
- Resolução de sistemas íons – não eletrólitos;
- Separação de constituintes “traços” e separações baseadas no tamanho dos íons;
- Enriquecimento isotópico;
- Uso como reagentes: $R-H^+$, $R-OH^-$, $R-S^{2-}$ e $R-CN^-$;
- Hidrometalurgia: U (carbonato, sulfato), Au, Ag, Pt, Cu, Pb, Sn, Li, K, Mg;
- Sistemas coloidais;

- Determinação da concentração salina total;
- Produção de radioisótopos;
- Tratamento de resíduos radioativos (resinas e trocadores inorgânicos);
- Indústria farmacêutica: xaropes de frutas (aprov. citrato de cálcio), suco de maçã (retirada de arsênio, inseticida); purificação de penicilina e outros antibióticos;
- Produtos orgânicos: Eliminação de impurezas comuns em açúcares, álcoois, aldeídos e ácidos orgânicos;
- Processamento biológico e farmacêutico: descalcificação de sangue; separação cromatográfica de aminoácidos e alcaloides (purificação e concentração de constituintes químico e morfina); antibióticos (neomicina e estreptomicina);
- Aplicações médicas: eliminação do excesso de Na^+ (R-H^+ e R-OH^-); uso como veículo para certos medicamentos (rim artificial);
- Preparativa em Química Orgânica: remover cor, odor e sabores indesejáveis;
- Aplicações não cromatográficas: ex. separação de $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ com R-Pb^{2+} ; reações de toque (spottes) com desenvolvimento da cor no grão;
- Desidratante;
- Retenção de gases: R-Cl retém HCl , HF e não CO_2 e SO_2 ;
- Recuperações industriais: rayon (Cu e NH_3); coquearias (NH_3 e produção de sulfato de amônio); galvanoplásticas: CrO_4^- , Ni^{2+} e Cu^{2+} , indústria têxtil: recuperação de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ e Zn^{2+} ;
- Efluentes: tratamento e disposição de resíduos: cobre, cromo, zinco;
- Transformação de um sal em outro.

2. TROCA IÔNICA

2.1 *Terminologia Geral em Cromatografia Líquida*

Cromatografia pode ser vista como uma técnica analítica para a separação de compostos baseada nas diferenças de afinidades por uma fase móvel e uma fase estacionária. Estas diferenças em afinidades envolvem os processos de **adsorção** ou de **partição**.

Adsorção envolve a ligação de um composto à superfície de uma fase sólida, por ex., a purificação de um composto por sua dissolução num solvente orgânico seguido de tratamento com carvão ativo (em batelada ou coluna) depende de a impureza ser preferencialmente sorvida no carvão.

Por outro lado, a partição envolve a solubilidade relativa de um composto em duas fases, resultando em partição do composto entre as duas fases. Por exemplo, extração de um composto orgânico numa fase aquosa pelo éter, que depende do composto ser preferencialmente solúvel na fase orgânica-éter.

Vários autores sugerem, para evitar confusão, que os termos usualmente empregados em cromatografia de gás (CG), tanto para os princípios como para os procedimentos, podem ser usados para a cromatografia líquida (CL). Para a CL os valores relativos dos termos devem ser levados em conta; na verdade, as condições ideais a nomenclatura é baseada nestes valores e raramente existe. Por exemplo, dada a retenção de água e outros solventes pelos mesmos materiais usados como fases estacionárias e papel do solvente (solvatação) como um líquido estacionário (mantido num suporte sólido), muitas vezes é impossível saber que distribuição se tem para o soluto: “adsorção pura” ou “partição pura”, ou uma combinação dos dois mecanismos.

Considerando-se que todos os métodos cromatográficos se baseiam na distribuição de um soluto entre duas fases (móvel e estacionária), um sistema simples de caracterizar os sistemas cromatográficos se baseia em:

1. Natureza da fase móvel. ex.: Cromatografia de gás (CG);
2. Natureza da fase móvel e da fase estacionária. ex.: Cromatografia Gás-Líquido (CGL);
3. Natureza das fases móvel e estacionária junto a algum fato especial na natureza da distribuição do soluto, ex.: cromatografia de partição Gás-Líquido.

Na Tabela 1 situa os vários tipos de cromatografia por partição e adsorção, considerando apenas a fase estacionária: (líquida = partição, sólida = adsorção).

TABELA 1 – Classificação dos vários tipos de cromatografia

Partição		
Fases		
Móvel	Estacionária	Exemplos
Líquido	Líquido	Cromatografia de partição em coluna Cromatografia de papel Cromatografia de placa delgada (TLC) Filtração em gel (Sephadex)
Gás	Líquido	Cromatografia gás-líquido (CGL) ou Fase vapor (CFV)
Adsorção		
Líquido	Sólido	Cromatografia de adsorção em coluna Cromatografia de placa delgada (TLC)
Solução eletrolítica	Polímero iônico sólido	Cromatografia de troca iônica

Na Tabela 2 apresentam-se os diversos sistemas cromatográficos líquidos.

TABELA 2 – Classificação dos Sistemas cromatográficos líquidos

Fases	Características especiais	Nome/Abreviação	Exemplos
Móvel	Estacionária		
Líquido	Sólido	Adsorção	Cromat. Adsorção (CLS) Cromat. em Al ₂ O ₃ ; Experiências Clássicas de Tswett
Líquido	Sólido	Troca Iônica	Cromat. Troca Iônica (TI) Separação de aminoácidos, Cátions e Ânions
Líquido	Líquido	Partição	Cromat. Partição (CLL) Cromat. de partição clássica, fase estacionária sobre suporte "inerte" (coluna, papel, placa delgada)
		Fase Direta	Fase estacionária polar
		Fase Reversa	Fase estacionária não polar
Líquido	Gel		Cromat. Líquido-Gel (CLG) Suporte: Polímeros cruzados (poliestireno, poliacrilamida, borracha, látex, dextran, etc)
Líquido	Gel	Peneira Molecular	Filtração ou permeação em gel Separação baseada no tamanho das moléculas. Ex. Proteínas
Líquido	Gel	Partição	Partição em gel Sistemas multicomponentes em CLG

Cromatografia Líquida (CL) se refere a todos os métodos de separação nos quais a fase móvel, sob as condições da análise, é líquida.

Cromatografia Líquido-Sólido (CLS) se refere aos sistemas cromatográficos líquidos onde a fase estacionária é sólida. Geralmente é referida como Cromatografia de Adsorção.

Cromatografia Líquido-Líquido (CLL), referindo-se à clássica cromatografia de partição. Na prática, a fase estacionária líquida não é necessariamente, equivalente a uma ou outra das duas fases líquidas imiscíveis. A fase estacionária líquida é ligada e distribuída num suporte, a distribuição em grau variável, e pode ser considerada como um filme líquido parcialmente “organizado”. Possíveis efeitos adicionais do suporte são óbvios e devem ser encarados, geralmente, como contribuintes ao efeito total de separação.

Na cromatografia de partição em coluna, um material sólido bem poroso (sílica gel, celulose, celite, alumina) foi impregnado com a fase líquida estacionária (usualmente água, mas pode ser um composto orgânico). Os componentes das misturas são então separados percolando-se a fase móvel (usualmente uma mistura de solventes orgânicos). Dependendo da solubilidade relativa dos componentes na fase estacionária, eles são fracionados entre duas fases e se movem para baixo na coluna com velocidades diferentes (por exemplo, os componentes que são mais solúveis na fase estacionária movem mais lentamente, descendo na coluna). Uma enorme variedade de compostos hidrófobos ou hidrófilos (de ácidos graxos a proteínas) já foram separados nestas colunas.

Na Cromatografia de papel (partição) uma folha de papel substitui a coluna e os componentes da mistura são fracionados entre a água ligada à celulose (fase estacionária) e a mistura de solventes orgânicos (fase móvel) que se movem no papel por ação capilar. Uma vantagem da cromatografia de papel: resolve pequenas quantidades de material, particularmente quando a cromatografia é feita em duas dimensões.

Na Cromatografia de Filtração Líquido-Gel (filtração em gel) a fase móvel tem as mesmas propriedades do solvente que a fase estacionária (gel). A separação é alcançada com base no efeito de “peneira molecular”, que resulta de uma difusão restrita. O gel é hidrófilo, ex: Sephadex, dextran cruzada, biogel, poliacrilamina, agarose (agar-agar), galactan não iônica do agar, na forma de pequenas esferas porosas contendo água como fases estacionária, a qual só é distinguida da fase móvel por sua imobilização dentro do grão. A faculdade de uma molécula penetrar depende só de seu tamanho e de sua forma e da porosidade da partícula. Os componentes da mistura são separados de acordo com o seu tamanho em virtude de distribuição diferencial entre a água facilmente deslocável no espaço entre os grãos (fase móvel) e a água imobilizada dentro dos grãos (fase estacionária). O valor da filtração em gel usado na desalinização (alternativa de diálise), separação, purificação e determinação de pesos moleculares de biopolímeros (particularmente proteínas e enzimas) resultou em seu uso extensivo em bioquímica.

De uma maneira geral, na cromatografia líquido-gel (CLG), a fase estacionária é um gel. Este tem dois efeitos estruturais: suportar a estrutura macromolecular e o líquido molecular (pequeno). Estes dois podem ser considerados como uma fase simples, onde o gel está em estado de “dissolução insipiente” e o líquido molecular é um líquido estacionário, mais ou menos organizado ao redor da rede macromolecular.

Vimos que é difícil uma classificação rígida de todos os tipos de cromatografia. Embora quase todos os sistemas cromatográficos líquidos possam ser colocados nas categorias acima discutidas, há certas técnicas que são caracterizadas de maneira mais funcional ou de uma maneira mais específica. Estão incluídas aí a cromatografia de troca iônica (independente de o trocador ser um sólido, líquido, ou gel ou se age como “adsorvente” ou trocador de íon). No caso da cromatografia de placa delgada se faz referência à geometria do sistema e não à natureza do processo de separação. Tipos específicos de cromatografia, como a cromatografia de formação de complexos, por exemplo, em sistema sílica gel impregnada com nitrato de prata ($\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$) e muitas outras técnicas especializadas.

Na Cromatografia de Adsorção em Coluna a separação dos componentes de uma mistura é determinada pela adsorção diferente destes componentes num sólido “ativo”, como por exemplo, alumina, sílica, gel, carvão ativo, considerados a fase estacionária, na qual a fase móvel (um solvente orgânico contendo os componentes a serem separados) percola numa coluna. Os componentes mais fracamente adsorvidos viajam para baixo na coluna mais rapidamente que os componentes mais fortemente adsorvidos. A tendência de formação de cauda, a dificuldade de preparar adsorventes de atividade uniforme, a tendência destes adsorventes catalisarem mudanças químicas no sistema, muitas vezes fazem com que a cromatografia de partição seja preferida à cromatografia de adsorção.

2.1.1 Comentários Adicionais

I - A facilidade com que a água adsorvida no suporte pode ser retida ou eliminada, por exemplo, por secagem, permite o uso da cromatografia de placa delgada tanto como partição como adsorção.

II - A divisão nos diversos tipos de cromatografia, Tabela 1, não é rígida, como vimos. Virtualmente todos os tipos de cromatografia mencionados exibem uma combinação de efeitos físicos. Assim, as resinas trocadoras de íons exibem também a propriedade de peneira molecular, enquanto os gels (dextran) exibem ambas as propriedades: troca iônica e adsorção. Por outro lado, ambas as cromatografias de placa delgada e cromatografia de adsorção exigem alguma água adsorvida para que a cromatografia de adsorção seja ótima. A cromatografia de papel pode usar água em ambas as fases: móvel e estacionária. Esta situação exemplifica ainda a natureza empírica da cromatografia e o fato de que a experiência e não a teoria é de maior valor.

2.2 Materiais Trocadores de Íons

Muitas substâncias naturais e artificiais apresentam propriedades trocadoras de íons. Um trocador iônico pode ser definido como um material que contém um “esqueleto” ou “matriz”, na qual são fortemente fixados íons de cargas positiva ou negativa. Na Figura 1 apresenta-se a matriz estrutural de um trocador iônico. Para preservar a neutralidade elétrica, este sólido deve conter íons móveis ou deslocáveis de carga oposta, consideraremos aqui apenas os materiais sólidos trocadores de íons embora alguns líquidos possam, modernamente, ser considerados como trocadores iônicos. Quando os íons fixos da matriz são negativos, os íons deslocáveis ou trocáveis devem ser positivos, neste caso o trocador é catiônico. No caso contrário, isto é, quando os íons fixados são positivos, os íons trocáveis (grupos ionogênicos ou counter íons) são negativos e portanto tem-se um trocador aniônico.

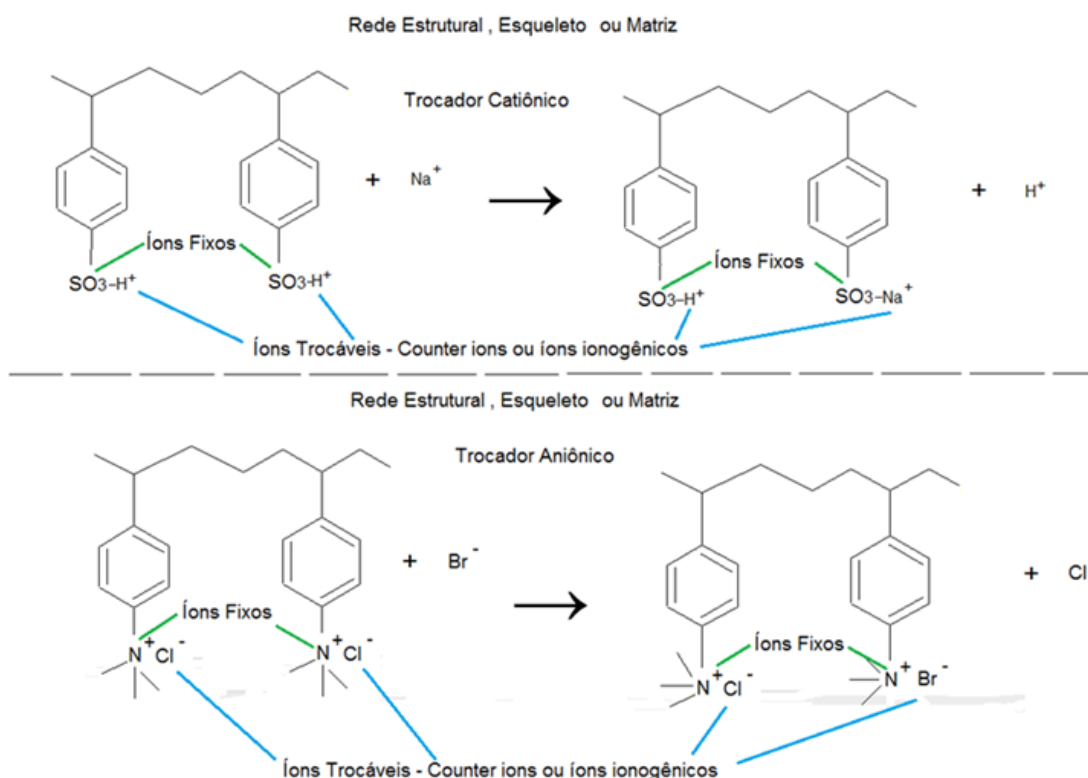


FIGURA 1 – Matriz estrutural de um trocador iônico

Os íons trocáveis típicos para o trocador catiônico são: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Th^{4+} , $FeCl_2^+$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ e íons orgânicos RNH_3^+ , R_4N^+ .

Os íons trocáveis típicos para o trocador aniônico são: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $FeCl_4^-$, $ZnCl_3^-$ e íons orgânicos $R-COO^-$.

Grande número de compostos, naturais ou sintéticos, podem ser enquadrado dentro deste conceito, começando já pelas superfícies de certos sais e outros compostos de estruturas cristalinas. Porém, como veremos, um trocador iônico eficiente e conveniente deve atender a outros requisitos essenciais. Assim, por exemplo, o trocador iônico deve ser construído de modo que os íons deslocáveis (trocáveis) sejam acessíveis, ou seja, possam difundir para fora da matriz com velocidades razoáveis de modo que o equilíbrio de troca iônica (prático) é atingido em tempo relativamente curto.

2.2.1 Dupla Camada Elétrica

A interface situada entre um meio aquoso e não-aquoso pode originar a chamada “dupla camada elétrica”, isto é, um lado da interface adquire um tipo de carga eletrostática, positiva ou negativa, e um número equivalente de íons de carga oposta (counter íons) forma uma camada difusa na fase aquosa. Tais camadas duplas são geralmente presentes nas superfícies de precipitados, suspensões e emulsões, sendo importantes na estabilização de materiais coloidais.

A camada dupla elétrica comumente se faz presentes em colóides, suspensões e precipitados. Ela pode ter origem por três vias diferentes, dependendo da química das substâncias envolvidas:

1. quando materiais quimicamente inertes, como parafina e sílica, são colocados em contato com água ou soluções eletrolíticas diluídas, uma carga superficial, relativamente pequena, é estabelecida por adsorção preferencial de um tipo de íon na superfície.

2. sais pouco solúveis como CaCO_3 , AgI e PbS liberam íons de sua rede cristalina até que o produto de solubilidade seja atingido na solução. Ambos os íons da rede tendem a ser fortemente absorvidos, mas geralmente um é mais fortemente que o outro, a partir de soluções de concentrações iguais. O resultado final é que o sólido em contato com sua solução saturada carrega um leve excesso de íon na sua superfície.

3. ácidos, bases ou anfólitos (lã) insolúveis, podem adquirir uma carga como resultado de dissociação e aparecimento de íons H^+ . A grandeza da carga e o seu sinal, no caso de anfólitos, é controlada pelo pH do meio.

Assim, partículas finamente divididas de substâncias pouco solúveis podem adquirir cargas elétricas pela adsorção de ânions ou cátions na sua superfície. Neste particular certos sulfetos metálicos e haletos de prata vêm sendo estudados há muito tempo. Na Figura 2 ilustra-se as interfaces da dupla camada elétrica.

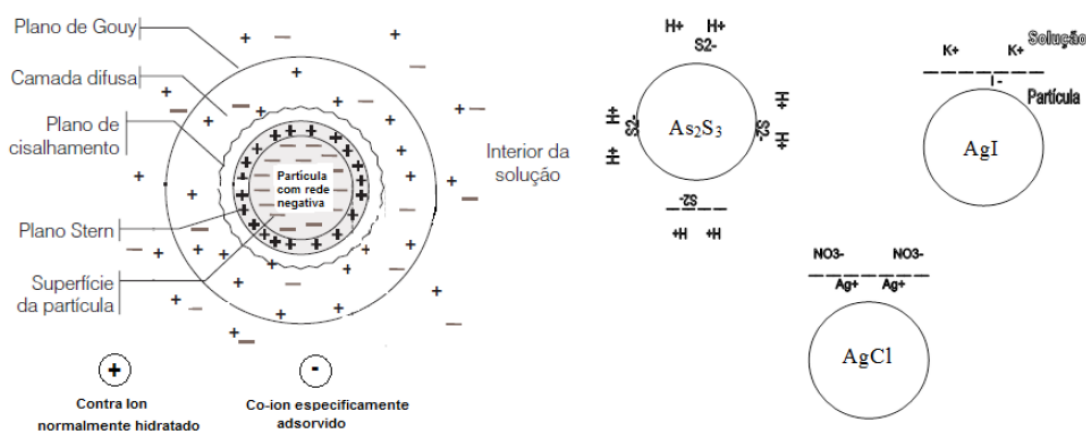


FIGURA 2 – Dupla camada elétrica^(*)

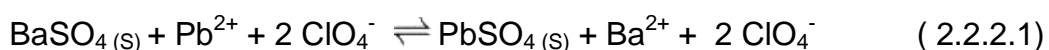
É sabido que o sulfato de As^{3+} adsorve S^{2-} da própria solução. O cloreto de prata adsorve cátions Ag^+ e o AgI adsorve os ânions I^- . Nestes casos os íons S^{2-} , Ag^+ e I^- são chamados de íons estabilizadores (inner íon) e são atraídos pela superfície sólida tão fortemente que se fixam nas superfícies das partículas do precipitado.

^(*)Fonte: JAFELICCI Jr, M.; VARANDA, L.C. O mundo dos colóides. *Química nova na escola*, v. 9, p. 9-13, maio, 1999.

Já em 1908 Rothe descobria a adsorção de íons Ag^+ e I^- em AgI puro. É conhecido também que BaSO_4 adsorve sais de bário. A adsorção, para as mesmas concentrações finais do sal não é a mesma para todos os sais solúveis em contato com o precipitado, mas a adsorção aumenta com a diminuição da solubilidade do sal adsorvido. Em 1922, Paneth estudou este fenômeno em PbSO_4 , cuja área superficial foi determinada, supondo que todos os íons da superfície são prontamente trocáveis enquanto nenhum íons das camadas mais internas toma parte na intertroca, hipótese que hoje é considerada não totalmente correta. Em decorrência de estudos deste tipo, F. Paneth, K. Fajans e O. Hahn afirmavam "Os íons cujos compostos com os constituintes da rede de carga contrária são pouco solúveis na solução e serão bem adsorvidos pela rede iônica do cristal". O exemplo seguinte ilustra esta tese: acetato de prata será muito mais adsorvido do que nitrato de prata pelo precipitado AgI, pois o acetato é menos solúvel que o nitrato.

2º. Adsorção de sais que não têm íon comum com o precipitado

Sais que não têm íon comum com o cristal iônico também podem ser adsorvidos no sólido. Realmente isso foi observado. Consideremos, por exemplo, uma solução de perclorato de chumbo em contato com BaSO_4 . Foi observado a presença de chumbo no cristal, admitindo-se a reação 2.2.2.1:

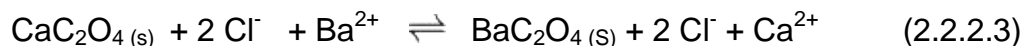


Quando sulfato de bário é agitado com solução diluída de perclorato de chumbo, ocorre uma troca entre Ba^{2+} e Pb^{2+} , estes últimos sendo fortemente atraído pelo BaSO_4 (na superfície). Aqui também se deve ao fato de que o PbSO_4 é pouco solúvel e se acomoda na rede cristalina. Já os íons ClO_4^- não têm tendência de serem adsorvidos, sendo o $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ bastante solúvel. A troca ocorre mesmo sem ter sido atingido o produto de solubilidade $\text{PS}_{(\text{PbSO}_4)}$.

Consideremos agora uma suspensão de oxalato de cálcio numa solução de sulfato de potássio. Neste caso foram observados as substituições dos íons $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, não havendo troca dos cátions, reação 2.2.2.2:



Oxalato de cálcio pode ter os íons $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ trocados, de maneira análoga, por IO_3^- e OH^- . Mas, na presença de cloreto de manganês-II e de cloreto de bário, reação 2.2.2.3, novamente a troca se faz pelos cátions:

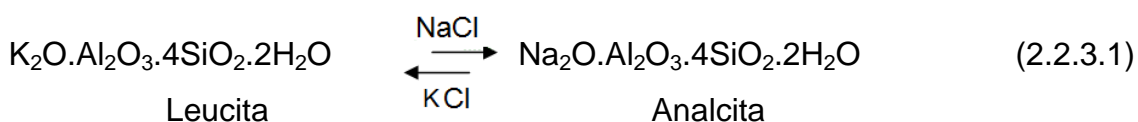


Nestes exemplos, considera-se que a adsorção é de troca iônica.

2.2.3 Zeólitos e outros trocadores inorgânicos

A descoberta do fenômeno de troca iônica é creditada a Thompson e Way, dois químicos agrícolas ingleses, em 1850. Verificaram eles a troca de Ca^{2+} por NH_4^+ em solos. Concluíram também que a troca se fazia em quantidades equivalentes de íons e diferia de uma adsorção física verdadeira. O grau de troca, que dependia das concentrações das soluções, e as características de troca foram atribuídas a presença de silicatos de alumínio no solo. Estas observações estimularam os estudos de vários minerais, para a verificação de seu comportamento de troca iônica.

Por exemplo, a leucita, um silico-aluminato, era transformada em analcita por percolação de solução de NaCl numa coluna. A analcita era depois regenerada por tratamento com solução de KCl, transformando-se novamente em leucita, reação 2.2.3.1.



Os zeólitos são silicatos de estrutura em cadeia, altamente insolúveis, porosos, permitindo o acesso e a acomodação de íons pequenos como Na^+ , K^+ , e Ca^{2+} quando em solução, ocorrendo a troca iônica sem destruição de sua rede cristalina.

A reação de troca pode ser representada como uma simples substituição ou troca de íons de cargas de mesmo sinal entre um eletrólito permeável e insolúvel (zeólito) e uma solução eletrolítica em contato com sólido trocador, reação 2.2.3.2.



Um zeólito que tenha sido tratado com uma solução de Ca^{2+} e agora na forma cálcio, pode ser regenerado na forma potássio por tratamento com solução de cloreto de potássio, reação 2.2.3.3.



Vários tipos de argila, de zeólitos e muitos solos exibem propriedades de troca iônica, mas de uma maneira geral seu uso é limitado, principalmente pela baixa capacidade de troca que apresentam. Contudo, os zeólitos foram bastante usados para amolecimento de águas e, como veremos, voltaram hoje a apresentar interesse como materiais trocadores de íons.

Os zeólitos são os trocadores naturais mais comuns, juntamente com certas argilas e minerais semelhantes, e têm importância na química dos solos. O estudo dos solos e particularmente porque eles tendem a reter sais altamente solúveis, como nitrato de amônio, impedindo que sejam lavados pelas chuvas, e deu a origem à descoberta do fenômeno de troca iônica. Os solos contêm certos materiais trocadores de íons, tanto de natureza orgânica como inorgânica.

2.2.3.1 Troca Iônica em Zeólitos

Os zeólitos naturais apresentam cargas negativas originais pela substituição, na sua rede cristalina, de um íon positivo por outro de carga menor, conforme Figura 5.

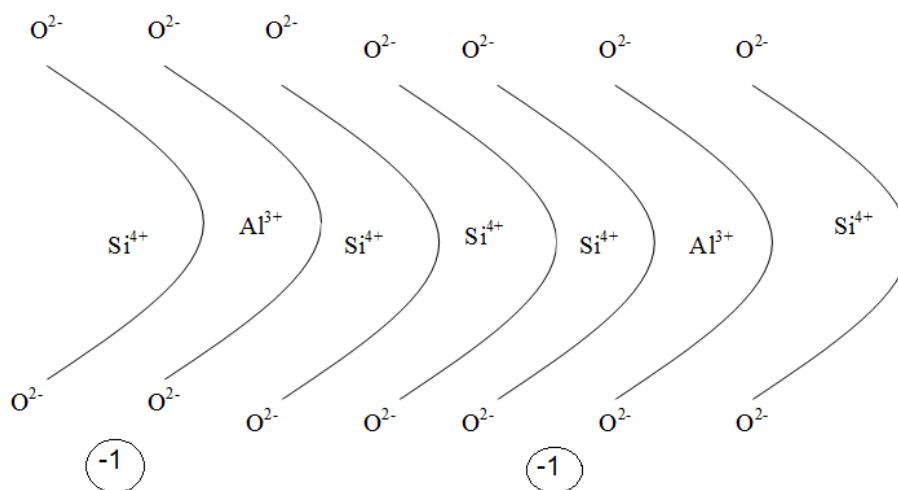


FIGURA 5 – Zeólitos naturais (*)

Admitimos a substituição de alguns átomos de silício por átomos de alumínio. Com isso resulta um excesso de carga negativa. Para compensar a eletroneutralidade, esta matriz inorgânica retém íons de carga oposta (positivos), portanto, os zeólitos são trocadores catiônicos. Embora o mecanismo mais aceito seja a substituição de Si por Al, admite-se também a substituição de Al por Mg. Acredita-se ainda que certas argilas tenham propriedades aniônicas, mas neste caso o mecanismo não está claramente estabelecido, devendo ser atribuído provavelmente de sua estrutura e transformação em óxidos.

(*) Vide Figura em: KARMEN M.; NATAŠA Z.; LOGAR, M.Š. AND ANAMARIJA, F. **Water Treatment**. Chapter 5, p. 85, 2013.

Já comentamos que os zeólitos foram bastante usados, principalmente para o amolecimento de água, aplicação industrial até hoje em demanda. Porém, entre os inconvenientes e dificuldades estão:

1º. Não Podem ser usados em toda a faixa de pH, sendo atacados (dissolução) por ácidos e sofrendo peptização por hidróxidos alcalinos;

2º. Em muitos casos não permitem regeneração ou eluição quantitativa.

Atualmente o interesse pela aplicação de zeólitos renasce, principalmente no campo de energia nuclear e para uso como peneiras moleculares. Neste último caso os zeólitos naturais oferecem vantagens sobre os zeólitos sintéticos.

Óxidos, fosfatos e vários outros compostos inorgânicos, naturais ou sintéticos, podem ser usados como trocadores iônicos. Estão enquadrados aí óxido de zircônio, óxido de alumínio, óxido de antimônio, fosfato de zircônio, fosfomolibdato de amônio, ferrocianeto e ferricianeto insolúveis. Estes materiais podem trabalhar como trocadores catiônicos ou aniônicos, dependendo de cada situação, e, geralmente, podem apresentar boa seletividade e especificidade com relação a determinados íons.

2.2.4 Trocadores Orgânicos Naturais

Em princípio consideram-se os trocadores orgânicos como substâncias sólidas contendo grupos ativos ou inorgânicos ou trocáveis. Por exemplo, grupamentos $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ (fenólico), $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ e derivados. Estes grupamentos devem estar firmemente ligados à estrutura do material sólido. Às vezes, um mesmo material pode apresentar mais de um tipo de grupamento funcional, como é o caso das proteínas.

Entre os trocadores orgânicos podem ser encontrados ácidos húmicos, formando sais através dos grupamentos $-\text{COOH}$, os ácidos algínicos, que também apresentam grupos carbóxicos, formados por unidade de ácido manurônico, como mostra a Figura 6, sendo os ácidos algínicos considerados polieletrólitos naturais.

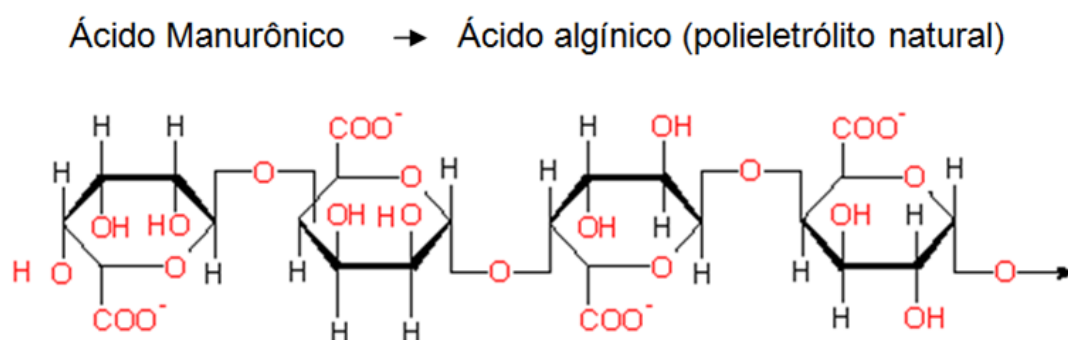


FIGURA 6 - Polieletrólito naturais

O agar é um material orgânico natural que apresenta grupamentos $-\text{C-SO}_3\text{Na}$ o mesmo grupo ionogênico introduzido nos polímeros orgânicos trocadores de íons (sintéticos). Certos materiais contendo fosfolipídios, ácidos nucleicos, lecitina, proteínas, e outros, têm grupamentos fracos como $-\text{OH}$ fenólicos e $-\text{SH}$ (cistina). As proteínas, por exemplo, são anfotéricas, trocando ânions em pH baixo, devido aos grupamentos $-\text{NH}_2$ e trocando cátions em soluções de pH altos, devido aos seus grupamentos $-\text{COOH}$. Materiais contendo grupamentos $-\text{NH}_2$ em soluções ácidas funcionam como trocadores aniônicos através da protonação dos grupos ionogênicos podendo trocar os ânions (como Cl^-) associados, reação 2.2.4.1.



Celulose é um material natural que apresenta fracas propriedades como trocador de íons, embora os derivados como a oxixelulose possam apresentar um número relativamente considerável de grupamentos carboxílicos. Porém, a celulose sulfonada (polpa sulfito), não descorada, é um trocador catiônico, porque possui grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. A primeira observação de troca iônica com celulose sulfonada foi a retenção de Cu^{2+} , fixando 93% de cobre de água nela percolada, este cobre tendo sido eluído posteriormente por tratamento ácido da celulose. Esta parece ter sido a primeira aplicação analítica de um trocador orgânico.

Os carvões foram estudados há muito tempo como materiais trocadores de íons. Os carvões naturais funcionam como trocadores catiônicos, dada a presença de grupo $-\text{SO}_3\text{H}$. A partir de 1930, são descritas técnicas e patentes para a introdução de maior número de grupamentos sulfônicos, de maneira controlada, para várias aplicações industriais. Sulfonação de carvões, de celulose, de ligninas e de vários outros materiais orgânicos naturais foi estudado, descrito e patenteado no período 1930-1936. Em 1935, começava o grande capítulo dos polímeros trocadores iônicos sintéticos, com as primeiras patentes registradas para a produção de resinas trocadoras de íons.

Vimos que tanto trocadores naturais inorgânicos como os orgânicos apresentavam deficiências e não podiam ser usados convenientemente, ou por apresentarem baixa capacidade de troca iônica, ou por possuírem grupos ionogênicos somente ionizados em soluções alcalinas. Diante disso, grande esforço foi feito para a introdução de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ em vários materiais, incluindo-se carvões, celulose, pectina e lignina. Destes, os carvões foram sulfonados com muito sucesso, introduzindo-se grupos sulfônicos nos anéis benzênicos da matriz aromática, neles existentes em grau variável de acordo com a origem do carvão. Em 1936, conseguia-se, pela primeira vez um trocador de íon capaz de operar no ciclo de hidrogênio (H^+), isto é, substituir todos os cátions de uma solução por prótons H^+ . Assim, existiam até 1935, duas linhas principais de trabalhos:

- 1º. A busca de um material natural que pudesse ser sulfonado e usado como um trocador de íons conveniente, como os carvões;

2º. A busca de processos de síntese trocadora de íons.

2.3 Resinas Sintéticas Trocadoras de Íons

As primeiras resinas sintéticas foram preparadas pelos químicos ingleses Basil Albert Adams e Eric Leighton Holmes, do Chemical Research Laboratories, Londres, em 1935. Estudaram a policondensação de formol com difenóis (condensação de ácidos fenóis saturados ou fenolsulfônico com formaldeído). Este tipo de reação já havia sido estudado por Baekeland em 1909, preparando a bakelite, na Figura 7 têm-se uma idéia das reações e dos produtos obtidos. As resinas fenol-formaldeído foram as primeiras do tipo termoestável produzidas comercialmente. Em 1872 Bayer notou que a reação entre fenóis e aldeídos dava massa resinosa, porém, ele estava interessado somente nos produtos cristalinos que se formavam inicialmente. Baekeland fez aplicação técnica desta reação, modificando o procedimento e obtendo as patentes para os bakelites A, B e C, Figura 8, em 1909 [Baekeland, 1909].

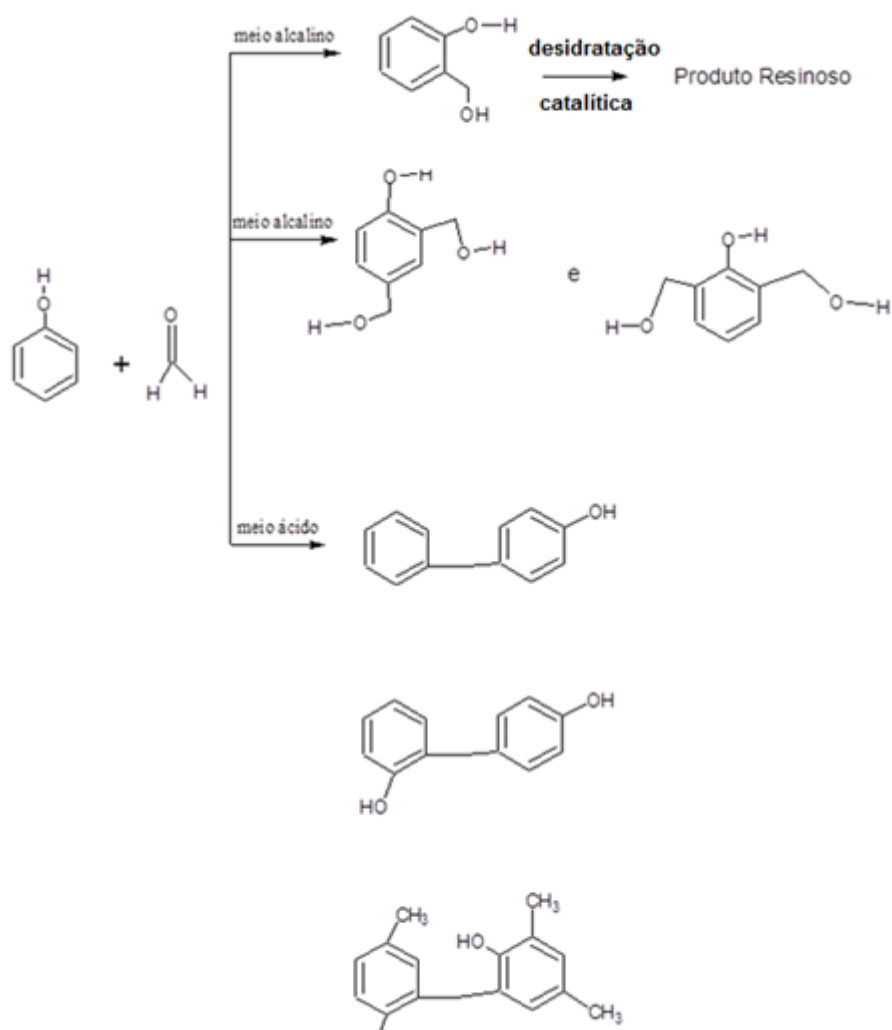


FIGURA 7 – Síntese tipo Bayer

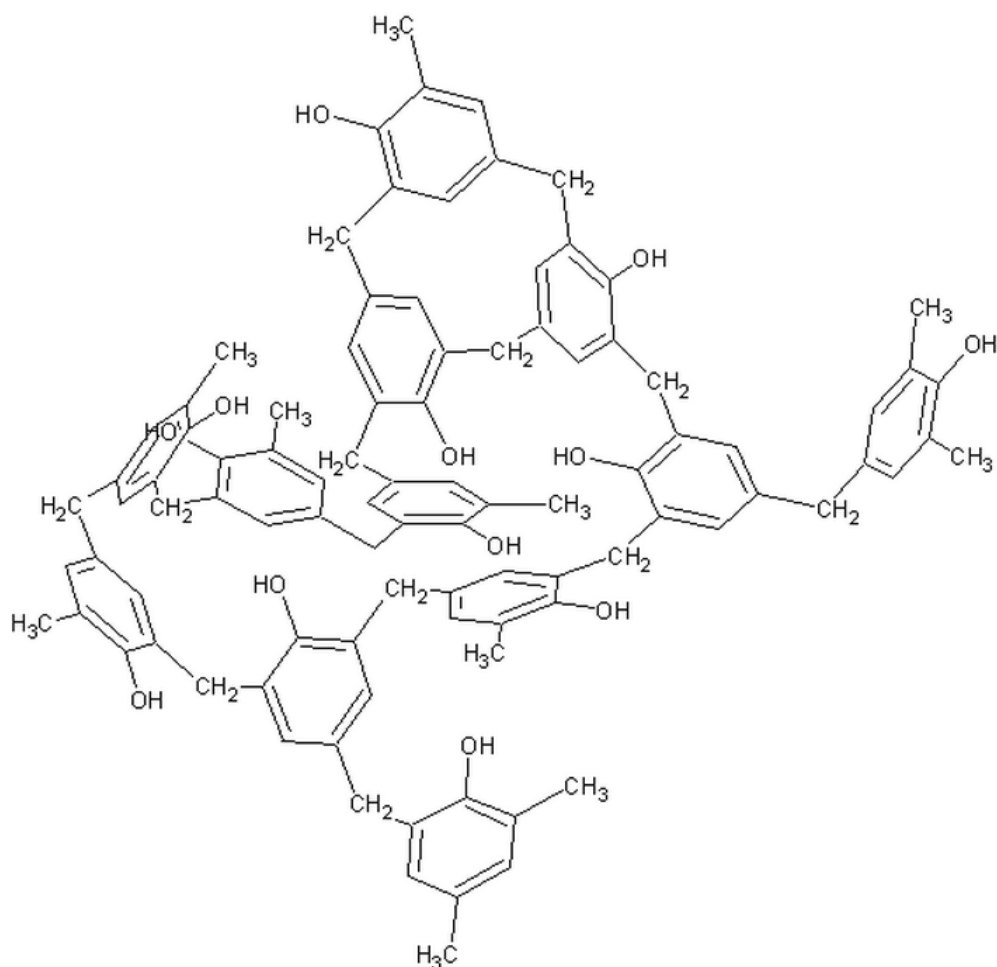


FIGURA 8 – Bakelite C^(*)

As primeiras sínteses de Adams e Holmes tinham como objetivo demonstrar que os grupos $-OH$ nas resinas eram de natureza ácida e poderiam então formar sais, embora somente em pH elevado, pois os fenóis são ácidos fracos. Esta dificuldade foi contornada depois, pela posterior sulfonação da resina obtida ou pela substituição do fenol por ácido fenolsulfônico na síntese. Com esta técnica foram obtidas resinas catiônicas eficientes como trocadoras, trabalhando em toda a faixa de pH e podendo ser colocadas na forma hidrogênio ($R-H^+$).

(*)Fonte: WIKIPÉDIA. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Baquelite>. Acesso em ago. 2013

Na Figura 9 apresenta-se a síntese de resina sintética usado por Adams e Holmes [Adams,1935].

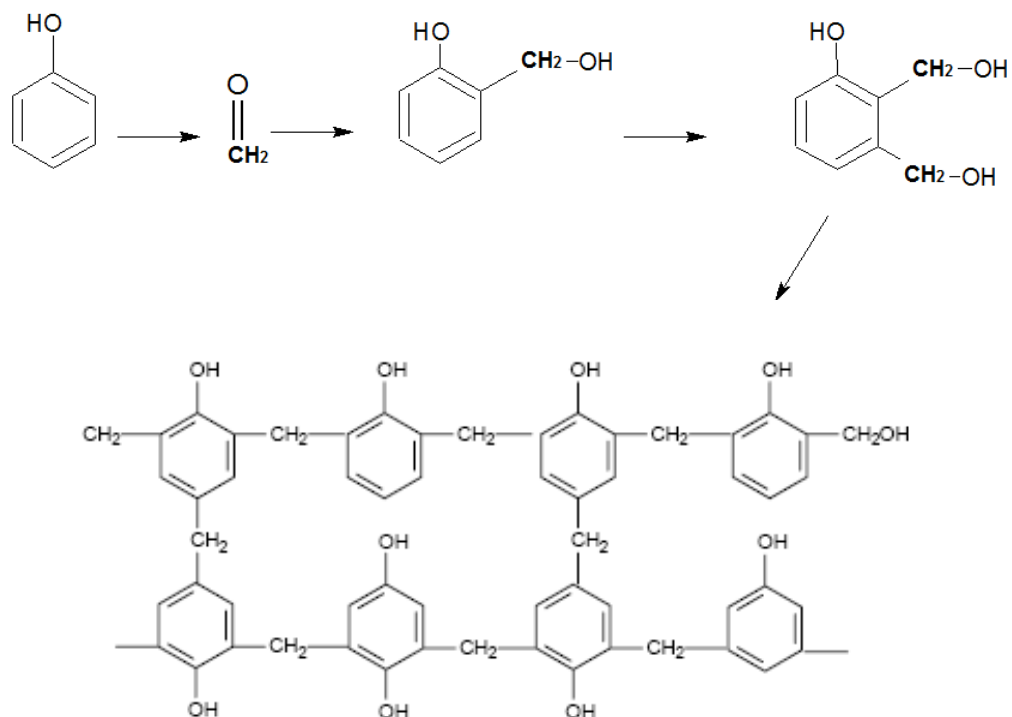


FIGURA 9 – Síntese de Adams e Holmes

Na Figura 10 apresentam-se os tipos de sulfonação e a obtenção de resinas poliméricas dos tipo “difuncional”, isto é, nas quais existe um grupo - SO₃H.

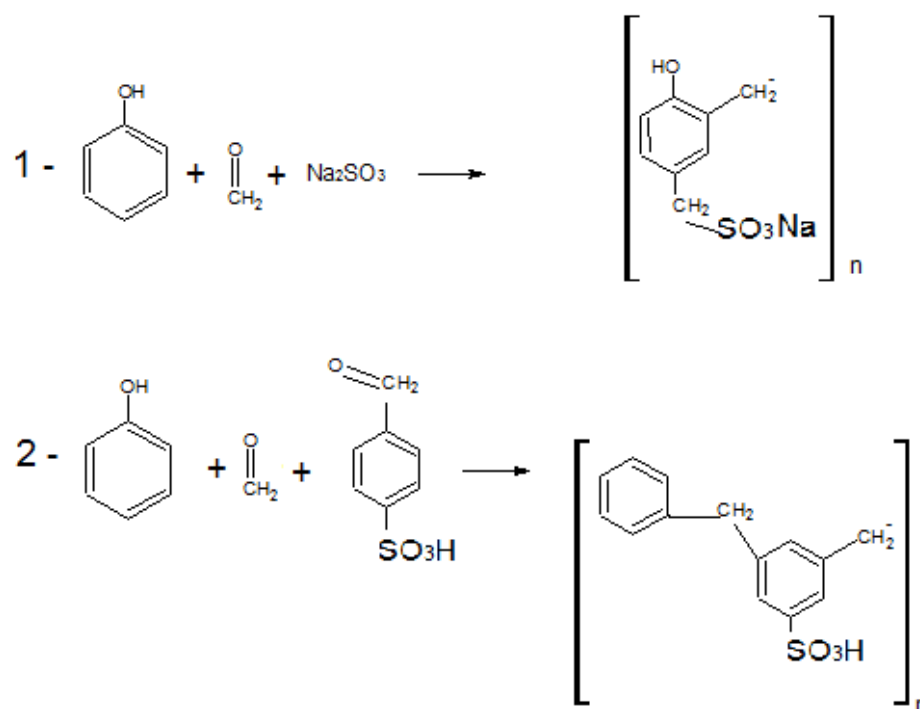
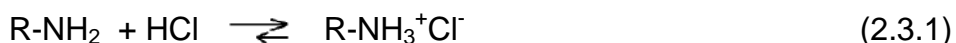
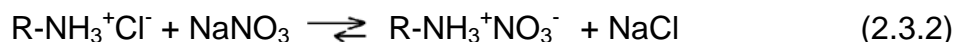


FIGURA 10 – Resinas difuncionais

Também as primeiras resinas aniônicas foram feitas por Adams e Holmes de modo análogo, usando aminas, como a m-fenilenodiamina, condensadas com formaldeído. Os grupos -NH_2 da resina se mostram capazes de reter ácidos, como por exemplo, ácido clorídrico, reação 2.3.1.



E os sais formados podem trocar os ânions, reação 2.3.2.



Estas resinas foram depois melhoradas pela I.G. Farbenindustrie, na Alemanha. Depois das sínteses de Adams e Holmes, várias modificações foram feitas, por exemplo, usando grupo metilenosulfônico para a síntese das resinas catiônicas, uma vez que estes grupos são menos suscetíveis de hidrólise com água quente; e no caso das resinas aniônicas foi usada guanidina para as sínteses, pois esta é base mais forte que as aminas primárias.

Após as sínteses de Adams e Holmes, o passo seguinte foi a aplicação da moderna química dos altos polímeros para conseguir trocadores de íons mais eficientes. Nas antigas resinas a estrutura era problemática, devido a uma série de reações consecutivas.

A polimerização de um monômero como o cloreto de vinila, $H_2C=CHCl$ leva a polímeros de cadeias solúveis em alguns solventes. Uma resina insolúvel pode ser obtida incorporando-se um monômero difuncional, como um composto vinílico, $H_2C=CH-R-CH=CH_2$, obtendo-se uma resina de cadeia cruzada, polimerizada. Na Figura 11 apresentam-se as etapas de obtenção do PVC.

A primeira resina polimerizada do tipo cruzada foi conseguida em 1944 (patente da General Electric Co), por D'Alelio. Era uma resina carboxílica cujo agente de cruzamento era do tipo etileno-dimetacrilato e ácido vinílico, com ácido acrílico, $H_2C=CH-COOH$. No mesmo ano D'Alelio introduziu a resina de maior sucesso, polimerizando estireno com divinilbenzeno (DVB) e sulfonando depois com ácido sulfúrico concentrado. Em 1945 a Dow Chemical Co. comercializava a resina de D'Alelio com a marca registrada "Dowex-50", uma resina catiônica do tipo forte. Somente em 1948 aparece a primeira resina aniônica bem sucedida, da Rohm & Haas Co, com a marca registrada Amberlite IRA-400, contendo grupos de amônio quaternário $-N(R_1R_2R_3)$, portanto, uma resina aniônica do tipo forte.

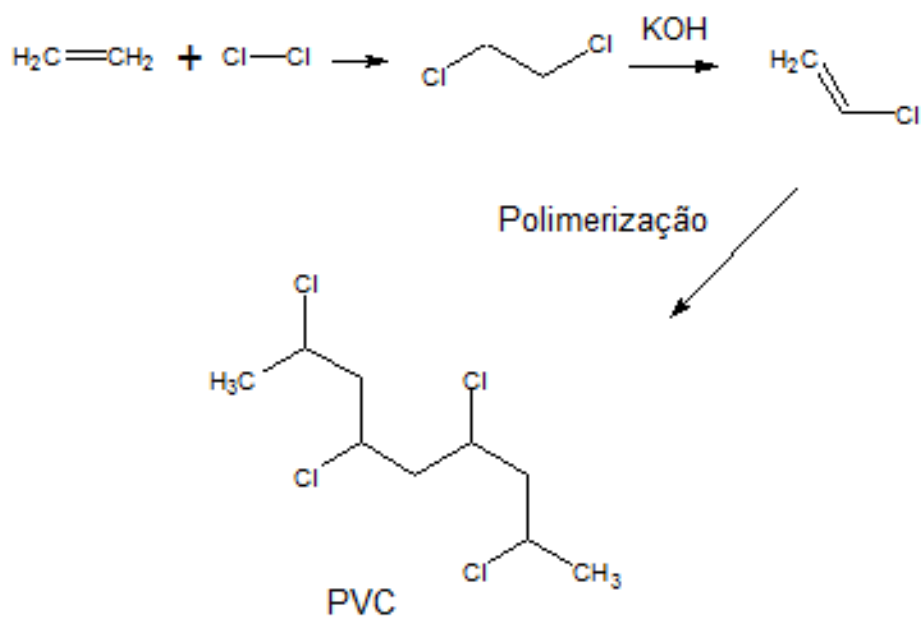


FIGURA 11 - PVC

2.3.1 Resinas Modernas-Estruturas

As resinas modernas são hidrocarbonetos altamente polimerizados, com ligações cruzadas, contendo grupos ionizados. A estrutura fundamental da resina pode ser vista como um íon grande, permeável, insolúvel, que não difunde, obtido na forma de um polímero de rede cruzada tridimensional. Esta estrutura está associada a um íon oposto (conter-íon, ou grupo ionogênico), carga oposta menor, de livre ação para migrar para dentro e para fora da estrutura cruzada da resina sob condições de troca iônica. Na Figura 12 e na Figura 13 apresentam-se as sínteses para resinas catiônica e aniônica tipo poliestireno-divinilbenzeno.

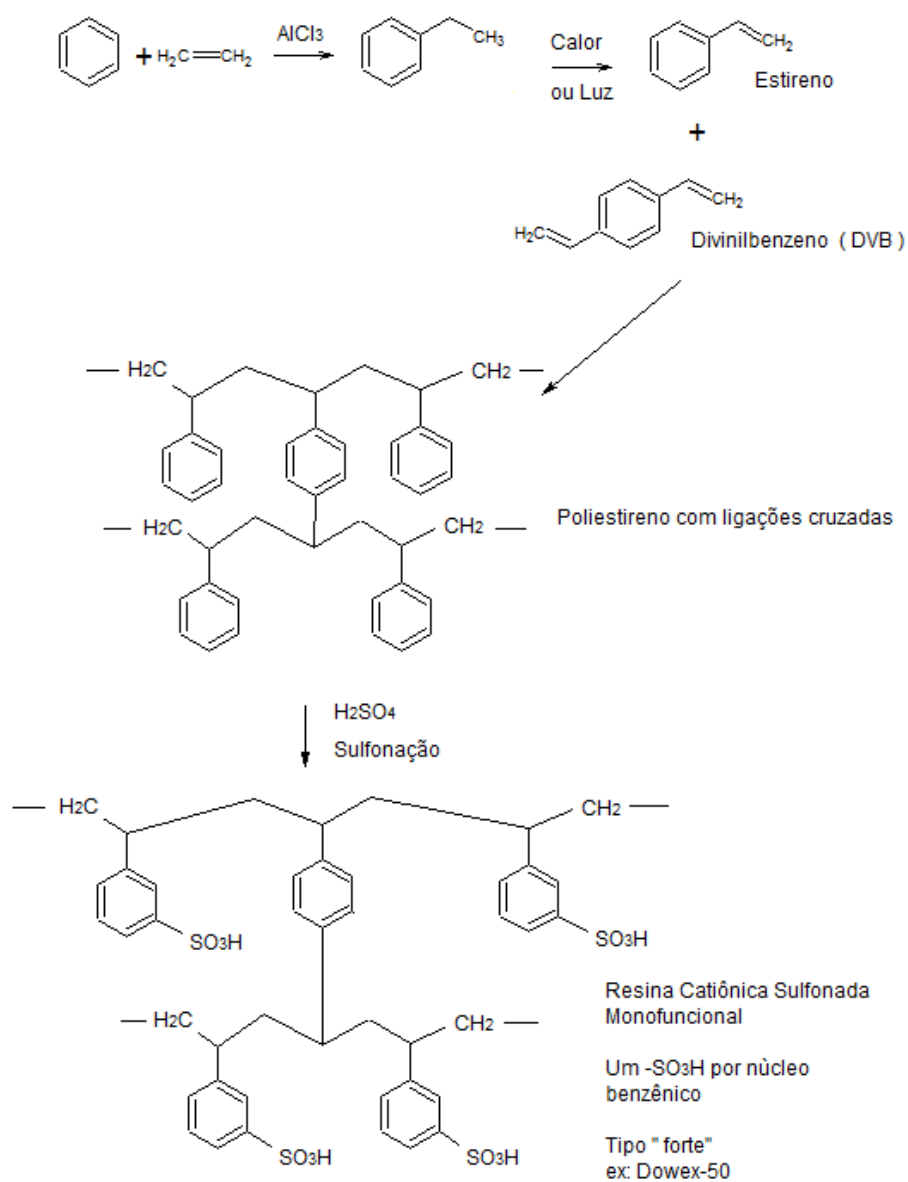


FIGURA 12 – Síntese de resina catiônica

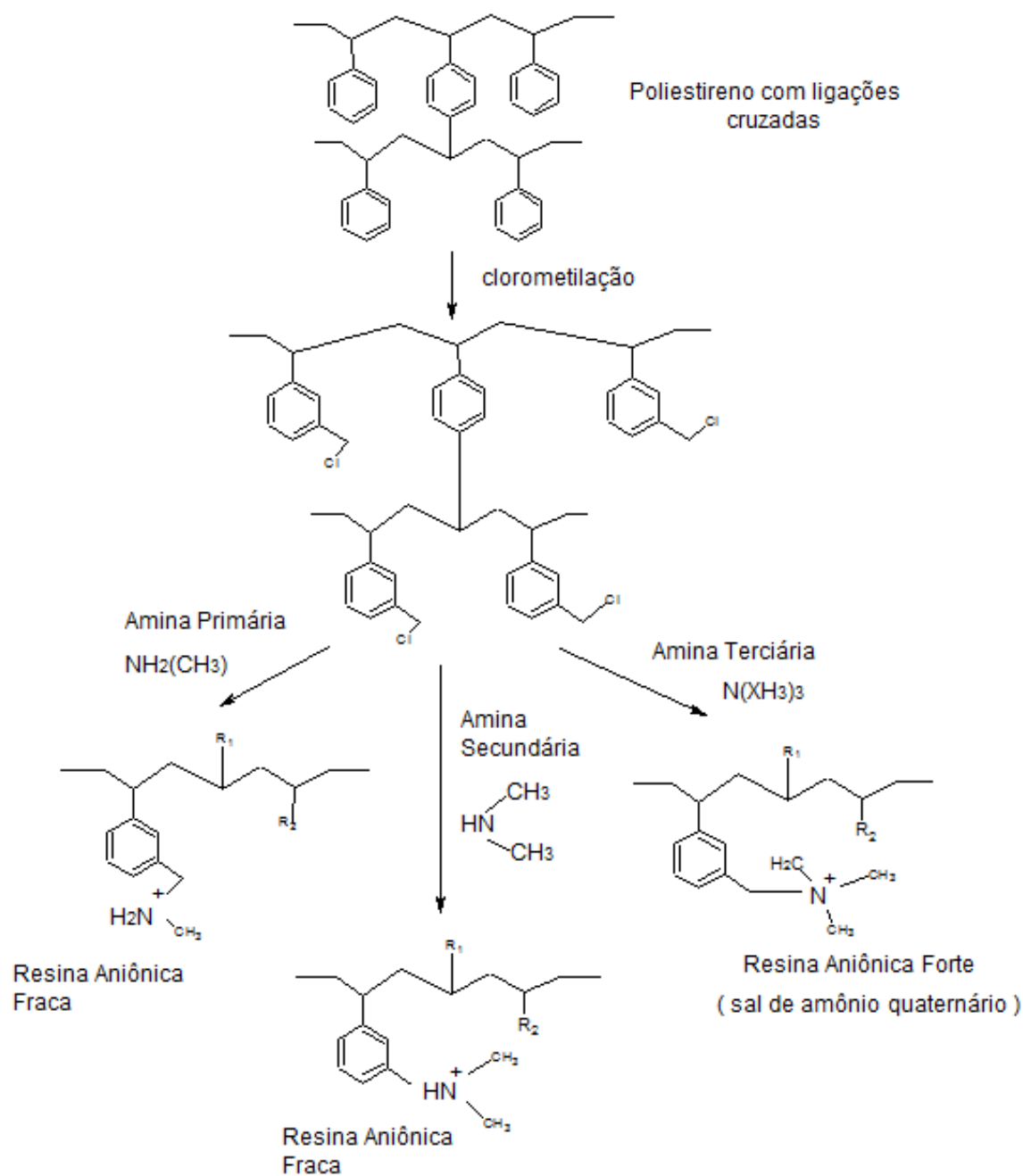


FIGURA 13 – Síntese de resina aniônica

Na Tabela 3 apresentam-se os principais grupos funcionais mais comuns ligadas às matrizes polimérica

TABELA 3 – Grupos funcionais

Resinas Catiônicas		Resinas Aniônicas	
Forte	Fraca	Forte	Fraca
-SO ₃ H	-COOH	-NR ₁ R ₂ R ₃	-NHR
-CH ₂ -SO ₃ H	-OH		-NHR ₁ R ₂
	-SH		-NH ₂
	-PO ₃ H ₂		

2.3.1.1 Controle de DVB

A porcentagem de Divinilbenzeno introduzida no polímero durante a síntese é muito importante. É a taxa de DVB que controla o “cruzamento” (cross-linkage) da resina. Polímeros com menos de 0,1% de DVB são solúveis. Aumentando a % DVB a solubilidade da resina diminui, sua porosidade e inchamento também diminui, mas, por outro lado, sua rigidez aumenta. As resinas comerciais possuem de 8 a 12 % de DVB. O inchamento da resina está diretamente ligado à % DVB. O inchamento é inversamente proporcional a % DVB.

2.3.1.2 Estabilidade Química

Nas resinas catiônicas a estabilidade química está limitada à ligação carbono-carbono. São, de modo geral, excepcionalmente estáveis. Resistem bem a ácidos, hidróxidos, agentes oxidantes e solventes orgânicos. Por exemplo, uma resina que retém íons radioativos, recebendo elevada dose, pode sofrer ruptura de suas ligações. Neste caso, as resinas catiônicas fortes (-SO₃H) sofrem ruptura também do grupamento funcional. Um teste para isso é a detecção de SO₄²⁻.

Já a estabilidade das resinas aniônicas se limita às ligações C-N. As resinas aniônicas são relativamente mais sujeitas à decomposição do que as catiônicas. Uma resina aniônica, forte ou fraca, na forma R-OH sofre decomposição, esta é acentuada em água quente.

2.3.1.3 Características

Vimos que de acordo com o grupo ionogênico ligado à resina, esta pode ser do tipo catiônico ou aniônico, e dependendo da natureza do grupo ionogênico, a resina pode ser do tipo forte e fraco. Esta característica se liga exclusivamente ao grau de dissociação dos grupos fixados à rede polimérica. Vimos por exemplo que uma resina catiônica do tipo poliestireno-DVB, com grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ pode ser considerada um ácido forte, altamente insolúvel, exibindo então propriedades de eletrólito forte.

Na Figura 14 apresentam-se duas resinas comerciais, bem conhecidas, tipo aniônica forte, e na Figura 15 uma resina catiônica do tipo fraca, ambas monofuncional.

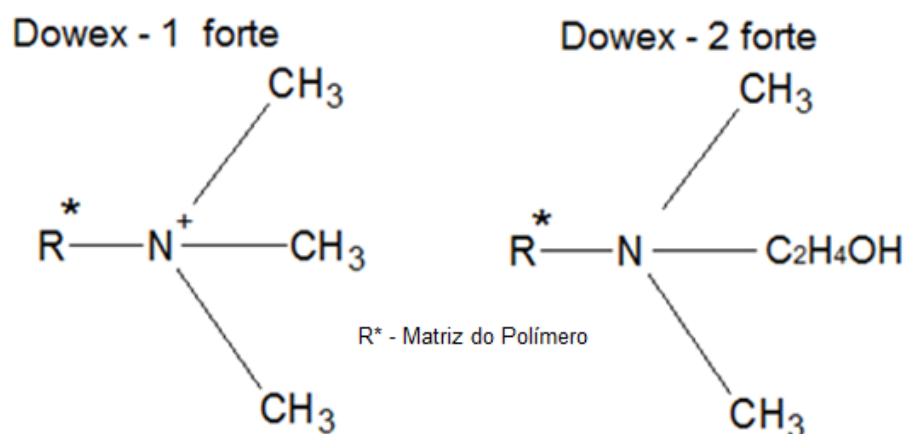


FIGURA 14 – Resina aniônica forte

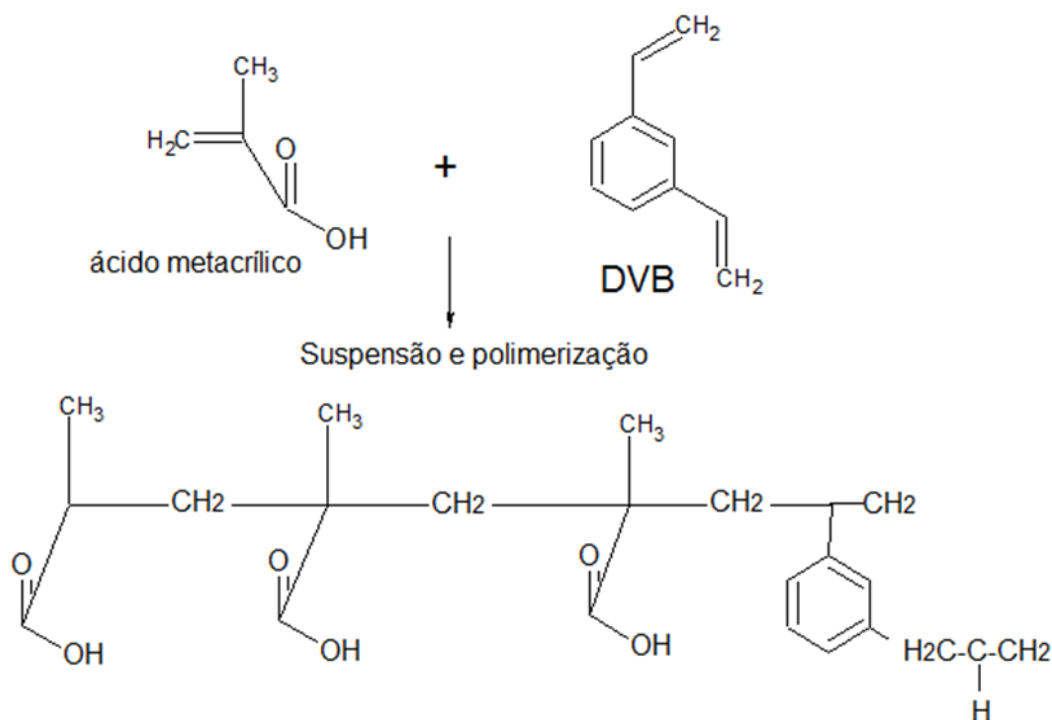


FIGURA 15 – Resina catiônica – tipo fraca

As resinas poliméricas modernas são consideradas como gels higroscópicos, dado o seu grande número de grupos polares hidrófilos, inchando e encolhendo reversivelmente com absorção e desorção de água. É comum uma resina, de acordo com sua % DVB, absorver de 0,5 a 2,0 g de água por grama de resina seca. A tendência de inchar e contrair são características das substâncias amorfas.

Os grupos iônicos fixados nas matrizes poliméricas têm as características que teriam na água, ou se comportam como se estivessem na forma monomérica livre. O comportamento de troca depende da natureza dos grupos funcionais, isso é fundamental. Por exemplo, resina aniônica do tipo fraco não retém certos ânions de ácidos fracos, uma vez que seu fator de ionização não é favorável. Já as resinas aniônicas tipo forte, praticamente totalmente ionizadas, retém íons de ácidos fracos como: CO_3^{2-} , HCO_3^- , SiO_3^{2-} e CO_2 .

Uma resina difuncional, como já mencionado para as catiônicas, possuindo $-\text{OH}$ e $-\text{SO}_3\text{H}$, tem a característica de o grupo mais ionizado ser dominante na troca.

As resinas, sendo consideradas ácidos (na forma R-H) ou bases (na forma R-OH), podem formar sais. Vimos que realmente as resinas formam sais insolúveis. Os sais formados pelas resinas fortes não hidrolisam, mas os sais das resinas fracas hidrolisam. Quanto às velocidades de trocas, estas são geralmente muito rápidas. Para as resinas fortes as reações de trocas são rápidas tanto na forma R-H como na forma de seus sais. Para as resinas fracas, as velocidades de trocas são rápidas somente quando estão na forma de sais. Outro fato característico é que as resinas fracas, catiônicas e aniônicas, quando na forma salina, incham (maior hidratação dos íons absorvidos).

2.4 Curvas de Titulação

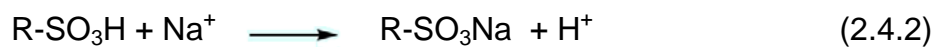
Vimos que os grupos ionogênicos da resina não mudam sua característica por estarem ligados à rede do polímero, isto é, pode-se afirmar que há grande semelhança entre as curvas de titulação das resinas fortes e fracas com as curvas de titulação dos monômeros livres correspondentes. Porém, as curvas são grosseiramente semelhantes, o que já evidência que há mais do que uma simples neutralização, reação 2.4.1.



Este fato é evidenciado quando se muda a força iônica da solução ou da base. A reação de neutralização seria característica do monômero. A titulação da resina deve ser considerada em duas etapas:

1. reação de troca;
2. reação de neutralização

As curvas de titulação das resinas evidenciam estes dois estágios, reações 2.4.2 e 2.4.3.



O equilíbrio da reação de troca iônica afeta levemente a titulação e responde pela diferença entre as curvas de titulação da resina e do seu monômero correspondente.

Na Figura 16 apresentam-se a titulação potenciométrica de resinas catiônicas.

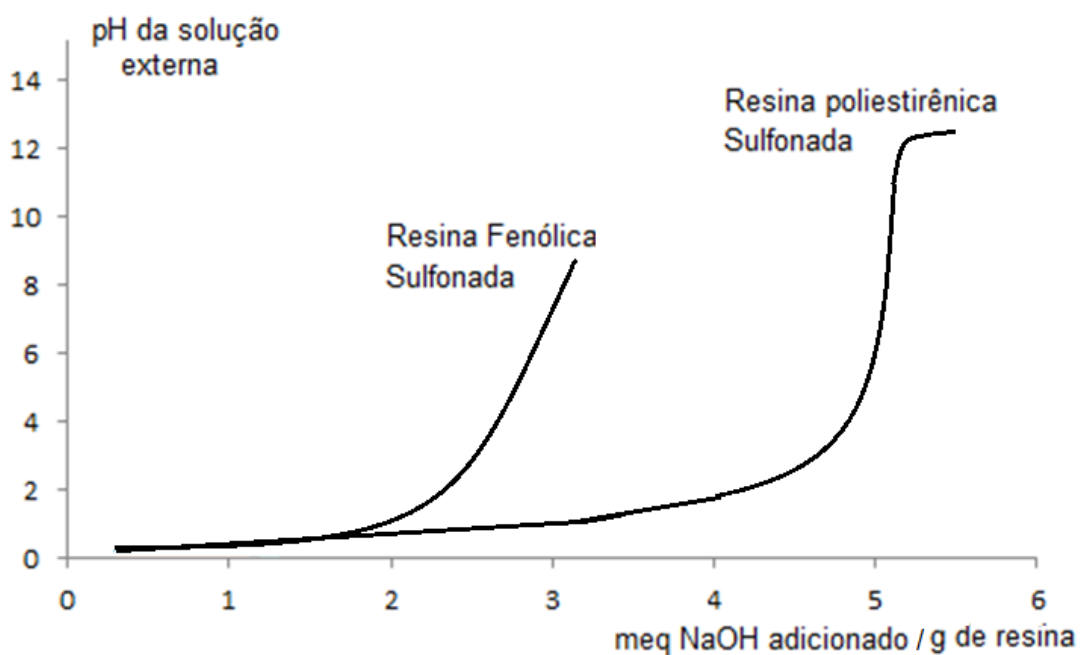


FIGURA 16 – Titulação potenciométrica de resinas

Na Figura 17 apresentam-se as curvas de titulação de resinas catiônicas: sulfônica (a) e carboxílica (b), em meio KCl e água.

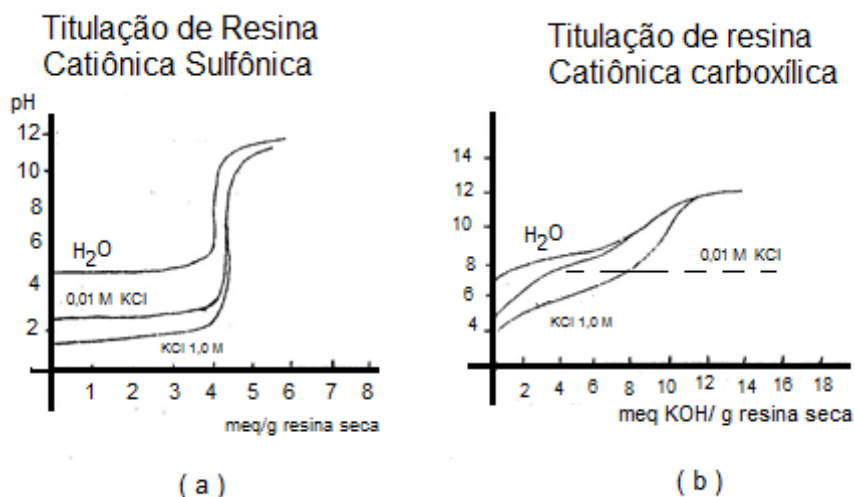


FIGURA 17 – Curvas de titulação de resinas em meio KCl e H₂O

2.5 Requisitos Importantes para os Trocadores

Os principais requisitos para os trocadores iônicos são:

1. Insolubilidade;
2. Estabilidade química;
3. % DVB
4. Capacidade de troca iônica;
5. Difusão.

Já discutimos que os trocadores, para serem ideais, requerem certo número mínimo de requisitos. A insolubilidade e a estabilidade química são conseguidas se os grupamentos funcionais forem introduzidos na matriz do polímero cruzado. A % DVB controla a solubilidade e o inchamento. Quanto maior o cruzamento, menor a flexibilidade e o inchamento. A capacidade de troca está diretamente relacionada com o número de grupamentos ativos no polímero. Resinas de estrutura muito fechada (alta % DVB) têm menor velocidade de difusão para íons, menor capacidade de troca para íons de raios iônicos hidratados grandes (princípio peneira). Por exemplo, íons grandes e pequenos de mesma carga podem já ser separados por este princípio, como ocorre com ácidos de massa molecular altos e baixos separados em resina aniônica.

2.5.1 Volume Interno ou Fase Resina

Podemos também imaginar as modernas resinas iônicas como sendo uma solução de eletrólito de alta massa molecular dentro de uma membrana semipermeável de poros tais que permitem difusão de íons pequenos e impedem a difusão de íons grandes e coloides. Imaginemos uma solução de vermelho Congo na sua forma de sal sódico, conforme a Figura 18, dentro de uma membrana. O volume interno da resina varia com o inchamento e, portanto, é dependente do grau de cruzamento de íons trocáveis da resina. O inchamento diminui com o aumento da concentração do eletrólito externo (solução na qual a resina está imersa). A concentração da solução interna, isto é, a capacidade de troca por unidade de volume, aumenta com a diminuição do inchamento (com maior % DVB). Observamos aqui que para a retenção de íons de alta massa molecular seria necessário uma resina de alto inchamento e portanto de baixa capacidade por unidade de volume. Um trabalho desta natureza só seria bem sucedido trabalhando-se com soluções muito diluídas.

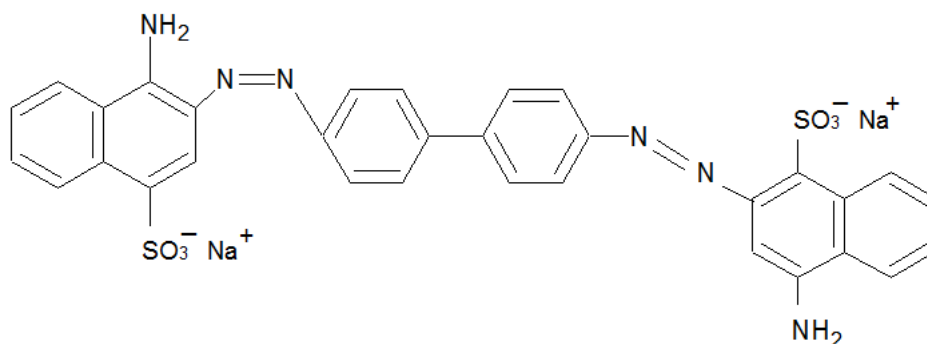


FIGURA 18 – Vermelho Congo

Na Tabela 4 apresentam-se exemplos em diferentes trocadores iônicos.

TABELA 4 – Concentração da solução interna de trocadores catiônicos

Trocador	Solução externa	Íon Trocável	Conc.sol. interna. Equiv/1000 g de água
Resina fenol formaldeído sulfonada	H ₂ O	H ⁺	2,7
Resina fenol formaldeído sulfonada	H ₂ O	Ca ²⁺	3,9
Resina fenol formaldeído sulfonada	H ₂ O	Ba ²⁺	4,9
Poliestireno sulfonado	H ₂ O	H ⁺	0,027
Poliestireno sulfonado	HCl 0,005 M	H ⁺	0,041
Poliestireno sulfonado	H ₂ O	Ba ²⁺	0,10
Natrolite (zeólito sintético)	H ₂ O	Na ⁺	3
Dowex-50 (grau comercial)	H ₂ O	Na ⁺	6,2
Dowex- 50 (1% DVB)	H ₂ O	Na ⁺	2,0

2.6 Técnicas de Troca Iônica

Na prática há duas maneiras de se trabalhar com as resinas iônicas, ou trocadores de maneira geral, operação em copo ou coluna.

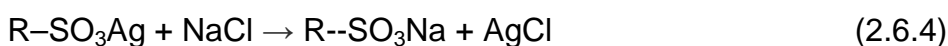
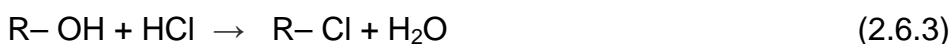
2.6.1 Operação em Copo (batch)

De modo geral esta técnica permite usar apenas uma pequena porcentagem da capacidade de troca da resina, uma vez que logo é atingido o equilíbrio. Exemplo:

Em um copo, colocam-se 1 a 5 g de resina catiônica forte na forma ácida, cobre-se a resina com uma solução de NaCl e agita-se, numa determinada temperatura. Após certo tempo atinge-se o equilíbrio, reação 2.6.1



Este tipo de procedimento é importante e quase exclusivamente usado para a determinação dos coeficientes da distribuição (K_d). Em alguns casos há exceção, sendo que a reação de troca é praticamente total. Isso ocorre no caso de formação de eletrólitos fracos, ou de produtos insolúveis ou de complexos estáveis. Reações 2.6.2 a 2.6.5.



Nestas reações o equilíbrio é totalmente deslocado para a direita, usando-se praticamente toda a capacidade de troca da resina. As duas primeiras reações são de importância no caso de neutralização de soluções sem riscos de introdução de íons estranhos. A terceira reação tem uso prático no caso de estoques de emergência para a purificação de água do mar.

O uso de resinas R-H e R-OH (fortes) em mistura, nas devidas proporções, permite a desionização em copo.

2.6.2 Operação em Coluna

Principal vantagem: obtém-se um grande número de equilíbrios consecutivos como se fora numa série de estágio simples (copo). A operação na prática é muito simples. Embora, como vimos, a troca iônica tem sua extensão limitada pelo K_d em cada estágio simples, o efeito total é altamente favorável, pois na coluna os íons trocáveis encontram milhões de pontos (grupos ativos) em cada centímetro da coluna, e vão usando sempre resina na sua forma original quando a solução vai descendo na coluna. Este fato terá importância na cromatografia de troca iônica.

2.7 Equilíbrio de Troca Iônica

Vimos que quando uma resina trocadora de íons, por exemplo, na forma R-H é colocada numa solução de cloreto de sódio, parte dos íons de H^+ na resina são substituídos pelos íons Na^+ da solução, formando algum HCl, reação 2.7.1.



A transformação do NaCl em HCl não é completa, mas é dependente dos $K_{H^+}^{Na}$. Em equilíbrios para reações de troca iônica como esta podem ser considerados por várias aproximações matemáticas, como por exemplo, obedecendo ao sistema de adsorção pela isoterma de Langmuir ou pela de Freudlich, ou uma reação que obedece a lei de ação de massa. Uma aproximação considerada muito boa é estudar estes equilíbrios de troca iônica pela teoria de Donnan, entre o conteúdo interno da resina imersa numa solução. Uma coisa em comum com todas as teorias aplicadas aos equilíbrios de troca iônica é que a quantidade de um íon dentro da resina (fase resina) aumenta com o aumento da concentração deste íon na solução.

Apenas a teoria de Donnan explica adequadamente as variações de volume da resina (inchamento) quando da substituição de espécie iônicas por outras. Gregor foi dos primeiros a aplicar a teoria Gibbs-Donnan aos equilíbrios de troca iônica em polímeros orgânicos, concluindo que ocorre um equilíbrio entre a pressão osmótica do íon hidratado e a pressão em sentido contrário que exerce a rede polimérica (elástica) de ligações cruzadas tridimensionalmente.

De qualquer modo, as tentativas para relacionar os fenômenos de troca iônica com as características físicas e químicas do sistema, não conduziram ainda a uma solução real, relacionando os fatos e a teoria. Entre as dificuldades encontram-se:

- presença de forças interiônicas em soluções eletrolíticas concentradas;
- forças coulombianas na fase resina (forças eletrostáticas);
- falta de dados referentes aos coeficientes de atividade individuais na fase resina.

2.8 Teoria de Equilíbrio da Membrana de Donnan

Uma das teorias mais aceitas para prever um fenômeno de troca iônica é a teoria de equilíbrio de membrana de Donnan, conhecida desde 1911. Esta teoria prevê uma distribuição desigual de um eletrólito difusível em duas fases aquosas separadas por uma membrana semipermeável, se uma das fases contém um eletrólito contendo uma espécie iônica que não difunde através da membrana [FERREIRA, 2004]. Vamos supor uma solução de NaCl num dos compartimentos e uma solução de NaR no outro, separadas por uma membrana semipermeável, na qual os íons R⁻, bastante grandes, não podem difundir (exemplo, vermelho congo). Após o estabelecimento do equilíbrio uma certa quantidade de Na⁺ e Cl⁻ difundiram através da membrana e o potencial químico das substâncias nos dois lados da membrana devem ser igual, conforme a Figura 19.

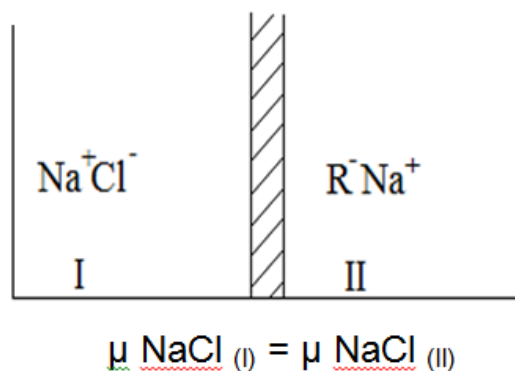


FIGURA 19 – Equilíbrio de membrana

Como o potencial químico de um eletrólito pode ser visto como a soma dos potenciais dos íons, equações 2.8.1 e 2.8.2:

$$\begin{aligned} \mu^{\circ}\text{Na}^{+} + RT \ln a_{(\text{Na}^{+})} (I) + \mu^{\circ}\text{Cl}^{-} + RT \ln a_{(\text{Cl}^{-})} (I) = \\ \mu^{\circ}\text{Na}^{+} + RT \ln a_{(\text{Na}^{+})} (II) + \mu^{\circ}\text{Cl}^{-} + RT \ln a_{(\text{Cl}^{-})} (II) \end{aligned} \quad (2.8.1)$$

e

$$a_{\text{Na}^{+}} (I) a_{\text{Cl}^{-}} (I) = a_{\text{Na}^{+}} (II) a_{\text{Cl}^{-}} (II) \quad (2.8.2)$$

onde **a** é a atividade dos íons.

Admitindo-se soluções diluídas, as atividades podem ser confundidas com as concentrações e têm-se equação 2.8.3:

$$[\text{Na}^{+}]_{(I)} [\text{Cl}^{-}]_{(I)} = [\text{Cl}^{-}]_{(I)}^2 = [\text{Na}^{+}]_{(II)} [\text{Cl}^{-}]_{(II)} = \{[\text{Cl}^{-}]_{(II)} + [\text{R}^{-}]_{(II)}\} [\text{Cl}^{-}]_{(II)} \quad (2.8.3)$$

Admitindo-se que as condições de eletroneutralidade sejam aplicadas, têm-se as equações 2.8.4 e 2.8.5:

$$[\text{Cl}^{-}]_{(I)}^2 = [\text{Cl}^{-}]_{(II)}^2 + [\text{Cl}^{-}]_{(II)} [\text{R}^{-}]_{(II)} \quad (2.8.4)$$

$$[\text{Cl}^{-}]_{(I)} = \sqrt{[\text{Cl}^{-}]_{(II)}^2 + [\text{Cl}^{-}]_{(II)} [\text{R}^{-}]_{(II)}} \quad \text{e} \quad [\text{Cl}^{-}]_{(I)} > [\text{Cl}^{-}]_{(II)} \quad (2.8.5)$$

Como implicação deste raciocínio tem-se que no equilíbrio a concentração do eletrólito difusível é maior na solução onde não estão os íons R^- (não difusíveis). Imaginemos um segundo cátion difusível, H^+ por exemplo, adicionando ao sistema. Aplicando o mesmo raciocínio, equações 2.8.6 e 2.8.7:

$$[Na^+]_{(I)} [Cl^-]_{(I)} = [Na^+]_{(II)} [Cl^-]_{(II)} \quad (2.8.6)$$

$$[H^+]_{(I)} [Cl^-]_{(I)} = [H^+]_{(II)} [Cl^-]_{(II)} \quad (2.8.7)$$

e dividindo membro a membro, equação 2.8.8:

$$\frac{[Na^+]_{(I)}}{[H^+]_{(I)}} = \frac{[Na^+]_{(II)}}{[H^+]_{(II)}} \quad (2.8.8)$$

De acordo com esta última expressão uma troca de íons deve ter lugar até que as relações de concentração sejam iguais nos dois lados da membrana.

Para pares de íons de cargas diferentes, como Na^+ e Ca^{2+} , a equação 2.8.9 fica:

$$\frac{[Na^+]_{(I)}}{[Ca^{2+}]_{(I)}^{1/2}} = \frac{[Na^+]_{(II)}}{[Ca^{2+}]_{(II)}^{1/2}} \quad (2.8.9)$$

Embora no caso de troca iônica com resinas não haja membrana, a superfície de um grão de resina pode ser considerada como uma membrana e os pontos fixos de troca como os íons não difusíveis. A resina pode ser vista como uma solução eletrolítica e quase todos os pontos de troca estão no seu interior. A resina possui uma alta concentração iônica fixada na sua rede polimérica, dificultando a difusão de eletrólitos livres para dentro do grão quando mergulhado em soluções de concentrações iônicas consideravelmente mais baixas que a do eletrólito interno (princípio da exclusão de íons).

Apesar do tratamento de Donnan ser válido só para sistemas ideais, no caso de resinas iônicas ele teria valor no caso de solução externa diluídas e resinas de baixa capacidade de troca (pequena % DVB e grande inchamento). Mesmo assim a teoria de Donnan prediz a inabilidade de eletrólitos livres difundirem na resina de alta capacidade e prevê os efeitos da concentração de eletrólito e da carga dos íons na troca. De qualquer modo deve-se fazer a ressalva de que o equilíbrio associado com as resinas de troca iônica e vários íons são consideravelmente mais complicados do que o equilíbrio da membrana de Donnan, porque no caso da resina o sistema é heterogêneo tendo uma fase que pode ser vista como uma solução sólida não ideal, de alta concentração eletrolítica. Esta concentração nas resinas fortes pode atingir 5 a 6,0 mol.L⁻¹, valor muito alto, não permitindo a determinação da atividade dos íons dentro dessa fase resina. Isso dificulta a aplicação de um tratamento termodinâmico quantitativo ao sistema. Cabe acrescentar que tais dificuldades são inerentes também a quase as reações iônicas em meio concentrado, incluindo-se sistemas homogêneos, não sendo portanto um problema associado somente a troca iônica.

Na Tabela 5 apresentam-se os principais coeficientes de atividades dos íons hidratados.

TABELA 5 – Coeficiente de atividade de íons em água⁽¹⁾

CARGA	TAMANHO(*)	ÍONS	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
1	2,5	Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ti ⁺	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,85	0,80	0,75
	3	K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , OH ⁻ , F ⁻ , ClO ₄ ⁻	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
	4	Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , ClO ₂ ⁻ , C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,86	0,82	0,775
	6	Li ⁺ , C ₆ H ₅ COO ⁻	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
	9	H ⁺	0,975	0,967	0,950	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
	2	4,5	Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , H citrato	0,903	0,867	0,805	0,742	0,665	0,55	0,455
5		Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , WO ₄ ²⁻ *	0,903	0,868	0,805	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38
6		Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Ftalato ²⁻	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,57	0,485	0,405
8		Mg ²⁺ , Be ²⁺	0,906	0,872	0,813	0,755	0,69	0,595	0,52	0,45
3	4	Po ₄ ³⁻ , Fe (CN) ₆ ³⁻ , Cr (NH ₃) ₆ ³⁺	0,736	0,725	0,612	0,505	0,395	0,25	0,16	0,095
	9	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Sc ³⁺ , In ³⁺ , e terras raras	0,802	0,738	0,632	0,54	0,445	0,325	0,245	0,18

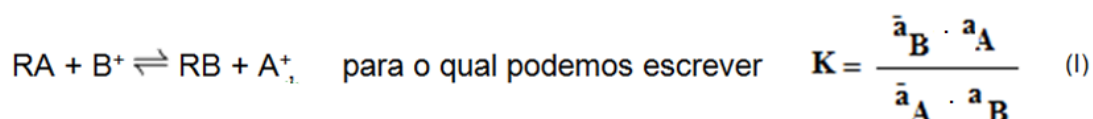
Nota: (*) os tamanhos são valores arredondados para o tamanho efetivo em solução aquosa e não o tamanho dos íons simples não hidratado.

(1): J KIELLAND, Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions *J.Am.Chem.Soc.* v.59, (9), p. 1675 (1937)

2.9 Lei de Ação das Massas

Há outras relações de equilíbrio que podem ser aplicadas qualitativamente e mesmo semiquantitativamente aos equilíbrios de troca iônica. Uma aproximação bastante simples é a aplicação da lei de ação das massas, que prediz comportamentos de soluções em equilíbrio dinâmico.

Consideremos o equilíbrio de troca iônica:



onde a_A e a_B são as atividades dos íons na solução e \bar{a}_A e \bar{a}_B são as atividades dos íons na fase resina.

$$\left. \begin{array}{l} \bar{a}_B = \bar{c}_B \cdot \bar{y}_B \quad \therefore \quad \bar{c}_B = \frac{\bar{a}_B}{\bar{y}_B} \\ \bar{a}_A = \bar{c}_A \cdot \bar{y}_A \quad \therefore \quad \bar{c}_A = \frac{\bar{a}_A}{\bar{y}_A} \end{array} \right\} \text{ substituindo em (I): } K = \frac{\bar{c}_B \cdot \bar{y}_B \cdot a_A}{\bar{c}_A \cdot \bar{y}_A \cdot a_B} \quad (II)$$

Para a fase sólida é preferível usar frações molares (X) em lugar das concentrações:

$$\bar{X}_A = \frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_A + \bar{c}_B} \quad \text{e} \quad \bar{X}_B = \frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_A + \bar{c}_B} \quad \text{e a (II) fica:}$$

$$\frac{\bar{X}_B \cdot \bar{y}_B \cdot a_A}{\bar{X}_A \cdot \bar{y}_A \cdot a_B} = K \quad \text{ou} \quad \frac{\bar{X}_B}{\bar{X}_A} \cdot \frac{a_A}{a_B} = K \cdot \frac{\bar{y}_A}{\bar{y}_B} = K_a \quad \text{ou} \quad K'$$

A barra significa fase sólida. K_a ou K' agora são constantes aparentes determinadas experimentalmente, ao contrário da K termodinâmica verdadeira.

2.9.1 Teoria de Donnan



$$1^{\circ) \quad \left. \begin{aligned} \bar{a}_A * \bar{a}_X &= a_A * a_X \\ \bar{a}_B * \bar{a}_X &= a_B * a_X \end{aligned} \right\} \frac{\bar{a}_A}{\bar{a}_B} = \frac{a_A}{a_B} \quad \text{ou}$$

$$K_A^B = \frac{\bar{a}_B * a_A}{\bar{a}_A * a_B} = \frac{\bar{C}_B * \bar{Y}_B * C_A * Y_A}{\bar{C}_A * \bar{Y}_A * C_B * Y_B} \quad \text{ou} \quad K_A^B = \frac{\bar{C}_B * C_A}{C_B * \bar{C}_A} * \frac{\bar{Y}_A}{\bar{Y}_B} * \frac{Y_B}{Y_A}$$

2^o) aplicando novamente o equilíbrio Donnan

$$\bar{a}_A * a_B = \bar{a}_B * a_A$$

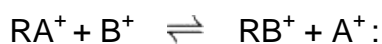
Substituindo $a_A = C_A * Y_A$ e usando frações molares \bar{X}_A ;
 $a_B = C_B * Y_B$ e \bar{X}_B

como antes, rearrumando tem-se:

$$\bar{a}_A = \bar{Y}_A * \bar{C}_A \quad \text{e} \quad \bar{a}_B = \bar{Y}_B * \bar{C}_B$$

$$K_A^B = Q = \frac{\bar{X}_B * C_A}{\bar{X}_A * C_B} = \frac{\bar{Y}_A}{\bar{Y}_B} * \frac{Y_B}{Y_A}$$

Ainda da lei de ação das massas aplicada ao equilíbrio



$$K = \frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_A} = \frac{\bar{C}_B * \bar{Y}_B * C_A * Y_A}{\bar{C}_A * \bar{Y}_A * C_B * Y_B} = \frac{\bar{C}_B * C_A}{\bar{C}_A * C_B} * \frac{\bar{Y}_B}{\bar{Y}_A} * \frac{Y_A}{Y_B}$$

Sendo, como antes, a_A , a_B e \bar{a}_A , \bar{a}_B as atividades termodinâmicas e \bar{Y}_A , Y_B , \bar{Y}_A , \bar{Y}_B os coeficientes individuais de atividade.

$$K = K_A^{B*} \frac{\bar{Y}_B * Y_A}{Y_B * \bar{Y}_A} \quad \text{ou} \quad K = K_A^{B*} \frac{Y_A}{Y_B} * \underbrace{\frac{\bar{Y}_B}{\bar{Y}_A}}_{K'} \quad \text{ou} \quad K = K' \frac{\bar{Y}_B}{Y_A}$$

Pode-se usar:

$$Y_{\pm}(AX) \text{ e } Y_{\pm}(BX),$$

Sendo X^- o ânion, em lugar de coeficientes individuais Y_A ou Y_B , já existindo, para aqueles, dados na literatura, para soluções salinas diluídas.

2.9.2 Expressões de Rothmund e Kornfeld

Para equilíbrio de troca iônica $RA^+ + B^+ \rightleftharpoons RB^+ + A^+$, pode-se usar a expressão:

$$\frac{\bar{X}_B \cdot C_A}{\bar{X}_A \cdot C_B} \cdot P = K$$

sendo P e K fatores empíricos. Representando um gráfico:

$$\log \frac{\bar{X}_B}{\bar{X}_A} \times \log \frac{C_A}{C_B}$$

segundo Walton, a maioria dos dados registrados da literatura se aplicam nesta expressão. Aqui também \bar{X}_B , \bar{X}_A = frações molares dos íons A^+ e B^+ na fase resina, C_A , C_B = concentrações de A^+ e B^+ .

2.10 Relação entre K_d e K_A^B

Voltemos a uma resina catiônica tipo forte, na forma hidrogênio, R-SO₃H. Quando imersa em água, esta resina funciona como ácido forte (aproximadamente 5% dentro da estrutura de um gel) tratando-se desta resina com álcalis neutralizam-se todos os pontos H⁺ e a resina é totalmente convertida na forma catiônica, com o cátion da base. Porém, uma conversão apenas parcial ocorre quando a resina é imersa numa solução salina. A troca iônica é um processo de equilíbrio, a conversão completa só será possível se um excesso considerável do cátion trocador for usado, ou então seus íons liberados da resina forem continuamente removidos da solução, por exemplo, na operação em coluna, onde um fluxo contínuo de solução é mantido na resina.

Para o equilíbrio $RA + B^+ \rightleftharpoons RB + A^+$, admitimos que o ânion presente da solução não toma parte na reação de troca, pois vimos já o equilíbrio de Donnan (invasão do eletrólito na resina) e consideramos que o radical R⁻ da resina é insolúvel. Vimos que este equilíbrio obedece a Lei de Ação das Massas e para ele pode ser derivada uma constante de equilíbrio termodinâmico para troca.

Duas quantidades práticas que representam a extensão da troca são o coeficiente de distribuição K_d , e o coeficiente ou quociente de seletividade, K_a^b , ambos determinados experimentalmente. O cálculo para as constantes de equilíbrio ao sistemas que fogem da situações ideais requer um conhecimento dos coeficientes de atividades dos íons de troca nas fase sólida e na solução externa.

O coeficiente de distribuição é definido como número de equivalente do íon fixado na resina por grama de resina seca, dividido pelo número miliequivalente deste íon por mililitro da solução, após o equilíbrio. É portanto uma medida direta da extensão da troca pelo qual o íon é removido da solução pelo trocador.

O coeficiente de seletividade, por outro lado, se refere a ambos os íons do sistema (solução e resina) e é igual à razão das concentrações dos dois íons na fase sólida dividido por sua relação de concentração na solução, quando em equilíbrio. É portanto uma medida direta da preferência do trocador por um íon em relação ao outro. Alguns autores chamam o coeficiente de seletividade K_a^b , de relação estequiométrica de equilíbrio, já que o equilíbrio é dado por:

$$K_A^B = \frac{[\bar{B}^+][A^+]}{[B^+][\bar{A}^+]} \quad \text{e} \quad K_d = \frac{[\bar{B}^+]_{\text{na resina}}}{[B^+]_{\text{na solução}}}$$

K_d e K_a^b podem se relacionar se conhecermos a capacidade de saturação do trocador q_0 (numero total de meq do cátions no trocador por grama de resina) e a concentração inicial da solução C_0 (meq total dos íons por mL de solução):

$$C_0 = [A^+] + [B^+]$$

$$q_0 = [\bar{A}^+] + [\bar{B}^+]$$

Usando uma resina só na forma $R-A^+$, de capacidade q_0 (meq por grama) e colocando-a na solução contendo só B^+ , com concentração C_0 (meq por mL), sejam as concentrações no equilíbrio: $[A^+]$ e $[B^+]$, para a resina, tem-se a seguinte relação:

$$K_A^B = \frac{[\bar{B}^+][A^+]}{[B^+][\bar{A}^+]} = \frac{[\bar{B}^+] C_0 - [B^+]}{[B^+] q_0 - [\bar{B}^+]} = K_d^B = \frac{C_0 - [B^+]}{q_0 - [\bar{B}^+]}$$

Uma das vantagens da técnica de troca iônica, já mencionada, é poder trabalhar em concentrações “traços” e macroconcentrações. Seja admitindo B^+ na solução da concentração de traços de tal modo que $[B^+] \ll C_0$ e $[B^+] \ll q_0$, a expressão pode ser escrita:

$$K_A^B = K_d^B \frac{C_0}{q_0}$$

E os valores de K_a^b podem ser obtidos de medidas dos coeficientes de distribuição. Vemos que:

$$K_d^B = K_A^B \frac{q_0}{C_0}$$

Isto é, o coeficiente de distribuição é inversamente proporcional a concentração da solução. Se numa solução contendo ambos A^+ e B^+ consideramos a concentração total igual a $[A^+]$ quando $[B^+]$ é traços, então K_d^B é proporcional a $[A^+]^{-1}$, ou no caso mais geral da troca entre os íons B^{n+} e A^+ o K_d^B é proporcional $[A^+]^{-n}$.

No caso geral, se a lei de ação de massas é obedecida, representando um gráfico $K_d^B \log$ versus $\log [A^+]$, obtém-se uma linha reta cujo o coeficiente angular é $-n$, permitindo neste caso determinar a carga do íon trocado.

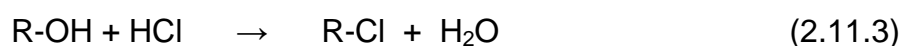
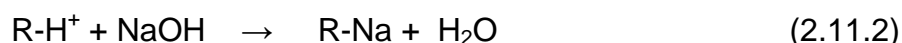
2.11 Algumas Generalizações em Cromatografia de Troca Iônica

Cromatografia de troca iônica inclui todas as separações encontradas com materiais que exibem propriedades de troca iônica, baseada na presença de forças químicas (absorção) ou físicas (adsorção). Por exemplo, os íons em solução (fase móvel) são separados numa coluna de material trocador pela diferença de afinidade para os grupos iônicos que são parte integrante da fase sólida (estacionária), insolúvel. A cromatografia de troca iônica é, na maioria dos casos, aplicada para íons pequenos, mas pode também ser aplicada no caso de exclusão de macromoléculas e em processo chamado não-cromatográficos.

Faremos aqui, algumas generalizações baseadas em relações típicas de troca iônica:

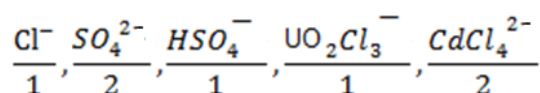
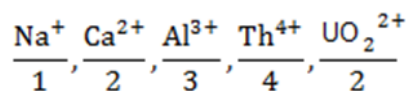
1. As reações de troca iônica são reversíveis.

Em apenas alguns exemplos as reações de troca iônica, 2.11 - 2.13, podem ser vistas como irreversíveis. Exemplo:



2. As reações de troca iônica se dão de modo equivalente:

Exemplo de cálculos para os equivalentes das espécies fixadas nas resinas:



3. De um modo geral a capacidade total de troca é a mesma para todos os íons pequenos (caso geral dos íons inorgânicos). Para íons grandes a capacidades de uma resina pode ser diferente; esta propriedade é usada na separação de ânions de ácido de alta massa molecular daqueles ânions menores.

4. O potencial de troca iônica aumenta com a carga do íon trocável:

Para uma resina catiônica forte, observa-se a seguinte ordem de afinidade: $Na^+ < Ca^{2+} < Fe^{3+} < Th^{4+}$

A diluição e o inchamento mudam a posição do equilíbrio de troca iônica. Vários exemplos práticos mostraram que para diversos tipos de resina o equilíbrio é deslocado em favor dos íons de maior valência quando a solução é diluída. Este fato vem confirmar a teoria de Donnan. Por exemplo, para resina catiônica forte, soluções de NH_4Cl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e CaCl_2 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, a reação $\text{NH}_4^+ / \text{Ca}^{2+}$ é 0,54 no equilíbrio, mas quando estas mesmas soluções são diluídas para $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, a mesma relação no equilíbrio vale 0,01. Isto quer dizer que agora, para as soluções diluídas, o íon cálcio é muito mais eficiente fixado na resina.

Quanto ao inchamento, a teoria de Donnan prevê que a concentração iônica na fase resina afeta o equilíbrio de troca iônica para os íons de valência diferentes. A retenção daqueles de maior carga será maior quando a concentração iônica da fase resina, isto é, quanto menor o inchamento. Já tínhamos visto, em outras palavras, que os íons mais firmemente fixados na resina provocam um inchamento menor no gel.

5. O potencial de troca iônica aumenta com o número atômico para os íons do mesmo grupo do sistema periódico.

Para resinas catiônicas fortes observaram-se as seguintes ordens de seletividade: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$; $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$;

Para as resinas fortes, aniônicas: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$

Na realidade para os íons do mesmo grupo do sistema periódico a seletividade é determinada pelo tamanho do íon hidratado. Estes diminuem do Li para o Cs nos alcalinos, do Mg para o Ba nos alcalinos-terrosos e do Flúor para o Iodo nos halogênios.

Já para os elementos lantanídeos a seletividade aumenta com a diminuição do número atômico, uma vez que os seus raios hidratados aumentam com o número atômico.

De um modo geral pode-se afirmar que quanto menor o íon hidratado, maior é a sua afinidade para com a resina. Há, contudo, exceções. Por exemplo, o íon Ag^+ é mais fortemente retido numa resina catiônica tipo forte do que o íon Cs^+ , apesar de o íon hidratado de prata ser maior que o do césio. Isso mostra que deve haver outros fatores que determinam a seletividade de um íon pela resina.

Íons monovalentes: $(\text{CH}_3)_4\text{N} < \text{Li} < \text{H} < \text{Na} < \text{NH}_4 < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs} < \text{Tl} < \text{Ag}$

Íons trivalentes: $\text{Al} < \text{Sc} < \text{Y} < \text{Eu} < \text{Sm} < \text{Nd} < \text{Pr} < \text{Ce} < \text{La};$
 $\text{Lu} < \text{Yb} < \text{Tm} < \text{Er} < \text{Ho} < \text{Y} < \text{Dy} < \text{Tb} < \text{Gd} < \text{Eu} < \text{Sm} < \text{Pm} < \text{Nd} < \text{Pr} < \text{Ce}$

Hidratação dos íons (em solução $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$)

	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+
$\text{Cl}^- (4\text{H}_2\text{O})$	1,0	14,0	8,4	5,4	4,7 moléculas de H_2O
$\text{Cl}^- (9 \text{H}_2\text{O})$	2,0	25,3	16,6	10,5	9,9 moléculas de H_2O

A complementação dos tamanhos dos íons hidratados [KIELLAND,1937].

6. Íons de mesma carga e grupos diferentes no sistema periódico.

Neste caso, quanto maior o coeficiente de atividade do íon, maior o potencial de troca iônica. Na Tabela 6 têm-se os coeficientes ou quocientes de seletividade para vários íons em resinas catiônica e na Tabela 7 em resina aniônica.

TABELA 6 – Coeficientes e quocientes de seletividade para cátions

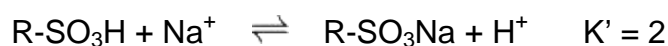
	Íon A	Íon B	K_A^B
	H ⁺	Li ⁺	0,8
	H ⁺	Na ⁺	1,5 – 2,5
	H ⁺	K ⁺	3
Resina Catiônica, Poliestirenos-Divinilbenzeno, 8-10% DVB	H ⁺	NH ₄ ⁺	3
	H ⁺	Ag ⁺	18
	H ⁺	Tl ⁺	24
	Na ⁺	K ⁺	1,8
	H ⁺	Ca ²⁺	42
	Na ⁺	Ca ²⁺	2,5

TABELA 7 – Coeficiente e quocientes de seletividade para ânions

	Íon A	Íon B	K_A^B
	Cl ⁻	F ⁻	0,1
	Cl ⁻	Br ⁻	2,5
Resina Aniônica Forte, Poliestireno-Divinilbenzeno, Benzil-Dimetilamônio, 8% DVB	Cl ⁻	I ⁻	18
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	3
	Cl ⁻	OH ⁻	0,5
	ClO ₄ ⁻	SCN ⁻	0,6

7. Afinidade para H⁺ e OH⁻

Depende da força do ácido ou da base formada com o grupamento funcional na resina. Quanto mais forte, maior o potencial de troca. As resinas catiônicas fracas têm uma grande afinidade pelo íon H⁺, enquanto as aniônicas fracas têm alta afinidade por íons OH⁻. Isso já pode ser visto pelos equilíbrios seguintes:



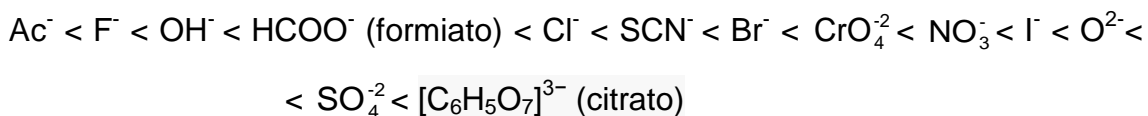


Uma primeira consequência deste fato é que a regeneração de uma resina aniônica fraca por NaOH é relativamente fácil, com pequeno consumo de hidróxido de sódio, comparado com a resina aniônica forte. A regeneração de uma resina catiônica fraca por ácidos é também fácil, com pequeno consumo de ácido, quando comparada com a correspondente operação para as resinas do tipo forte.

8. Para vários íons a afinidade de troca se torna cada vez mais parecida à medida que a capacidade da resina e o seu cruzamento diminuem.

9. Para certos íons orgânicos de alta massa molecular e para complexos aniônicos inorgânicos a afinidade pela resina é excepcionalmente grande.

10. Para os ânions não tem, como para os cátions, uma ordem melhor definida. Um exemplo de ordem de seletividade:



11. De modo geral as resinas carboxílicas (catiônicas fracas) são particularmente seletivas para H^+ , Cu^{2+} e Ca^{2+} .

Por outro lado, as resinas sulfônicas, catiônicas fortes, são muito seletivas para íons Ag^+ e Ti^+ .

As resinas aniônicas fracas são muito pouco dissociadas em meios alcalino e neutro, portanto, têm grande afinidade por OH^- . Este desloca outros ânions facilmente. Em outros aspectos, exceto para Cu^{2+} e Ca^{2+} , as afinidades permanecem as mesmas para as resinas aniônicas fortes. Kunin e Myers indicam a seguinte ordem de afinidade:

$\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- = \text{I}^- = \text{Ac}^- < \text{MoO}_4^{2-} = \text{PO}_4^{3-} < \text{AsO}_4^{3-} < \text{NO}_3^- < \text{tartarato} < \text{citrato} < \text{cromato} < \text{SO}_4^{2-} < \text{OH}^-$.

12. Ânions metálicos complexos e resinas fortes.

Em muitos exemplos há uma afinidade extraordinária elevada para certos íons complexos, fora da proporção de suas cargas iônicas. É o caso de cloretos, brometos e cianetos de cobre, níquel, cobalto e metais do grupo da platina. Estes metais podem ficar tão firmemente retidos pela resina que não mais podem ser removidos convenientemente, provocando o chamado “envenenamento” da resina.

13. Seletividade e fração iônica.

Para uma reação de troca



o K_A^B diminui sensivelmente quando a fração molar de B^+ na fase resina, \bar{X}_B aumenta, isto é, uma resina predominantemente na forma R-A^+ exibe maior afinidade por B^+ , do que uma resina já contendo predominantemente B^+ na forma R-B^+ .

14. Seletividade através de modificações dos grupos funcionais.

Resinas possuindo grupamento quelantes ou complexantes, como por exemplo, 1,3-Dicetona, tem grande afinidade para os íons de cobre.

A amina aromática altamente nitrada forma sais de potássio pouco solúvel em água. A introdução desta amina num polímero tipo poliestireno divinilbenzeno resulta numa resina trocadora de íons altamente específica para potássio, Figura 20.

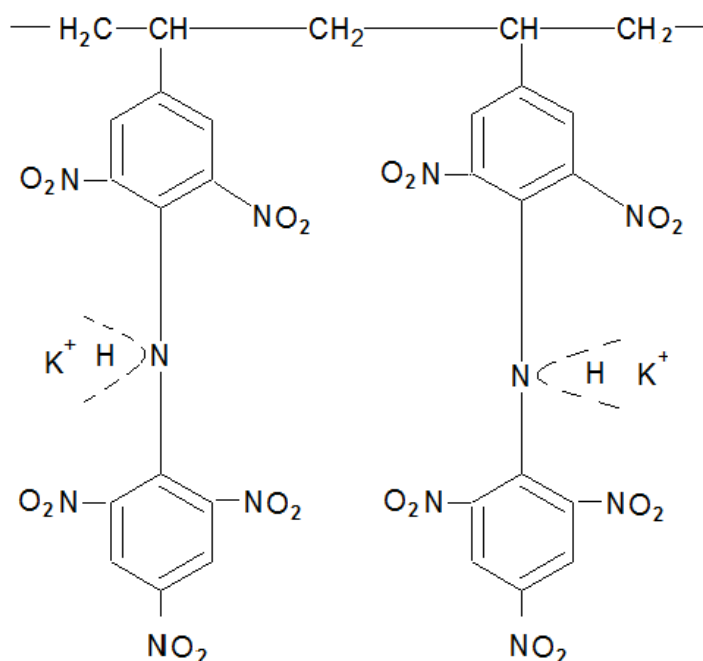


FIGURA 20 – Resina específica para íon potássio

15. Efeito peneira.

O chamado efeito peneira molecular é bem conhecido para os zeólitos naturais (canais moleculares). As resinas podem funcionar como verdadeiras peneiras iônicas ou peneiras elásticas. Contudo, não é tão simples assim, isto é, não conta só o efeito peneira para explicar certa seletividade, devendo haver ainda certas forças de atração adicionais. Um exemplo bem conhecido na literatura é o efeito peneira para separação e purificação de penicilina, Tabela 8.

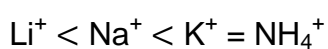
TABELA 8 – Resina IRA-400, aniônica forte versus penicilina

% DVB	1	2	3	4	8
Capacidade da resina para penicilina, % capacidade total de troca.	100	84	74	62	0,4

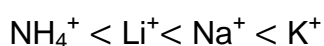
Neste exemplo é evidente o efeito do cruzamento da resina.

16. Reversão nas séries de afinidade.

Há casos onde as séries de afinidades já indicadas podem sofrer reversão parcial ou total, dependendo do tipo de resina. Dois exemplos, para resina catiônicas, fortes, a serie é:



para resinas preparadas a partir de ácido poliacrílico ou polimetacrílico, a ordem é:



17. Exceções

As generalizações acima foram feitas genericamente e não servem para os casos de trabalhos em altas temperaturas, altas concentrações do eletrólito externo, para meios não aquosos ou solventes mistos, onde as diferenças dos potenciais de troca iônica geralmente decrescem.

3. CINÉTICA DE TROCA IÔNICA

Já vimos que, ao contrário, da maioria dos outros materiais de troca iônica, a capacidade dos modernos polímeros trocadores de íons é tal que a troca iônica se deve dar inteiramente no interior do grão de resina e não apenas na superfície. Isso é verdade para os íons pequenos (há íons grandes, como sais de amônio quaternário, que ficam retidos apenas na superfície, não podendo difundir mais profundamente na resina).

A troca iônica é um fenômeno de difusão. Distinguem-se cinco estágios quando ocorre a troca de um íon fixado na resina por outro da solução externa:

1. Difusão do meio da solução até a superfície da resina;
2. Difusão através da resina até os pontos de troca (grupos funcionais);
3. Reação de troca (processo químico);
4. Difusão do íon trocado da resina até a superfície;
5. Difusão da superfície da resina para o interior da solução.

A etapa número 3 é considerada instantânea. A velocidade de reação de troca é governada pelas leis de difusão. A velocidade de troca global dependerá dos seguintes fatores: concentração da solução eletrolítica externa, tamanho dos grãos da resina, coeficientes de atividades individuais dos íons na fase solução e na fase resina, portanto, do grau de cruzamento da resina, e também da temperatura. De modo geral, quando as soluções externas são concentradas, os grãos de resinas são pequenos, os íons hidratados são pequenos e usando-se resina levemente cruzadas (baixa % DVB), em soluções aquecidas, as velocidades de troca iônica são altas.

Admite-se a existência de um filme ao redor da esfera de resina. Esta camada estagnada perto da resina, na qual a difusão é a única forma de transporte, pode ser eliminada pela agitação da solução. Boyd e Colaboradores admitem dois tipos de controle para difusão de íons nos processos de troca iônica: difusão em filme e difusão em partícula. Para eletrólitos externos de concentrações abaixo de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ é a difusão tipo filme o processo que controla a velocidade de troca iônica. Acima de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ o processo de difusão se faz através de partícula da resina. Entre estes dois limites, $0,001$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ que é a situação mais comum em troca iônica, ocorrem os dois tipos de mecanismos de difusão.

Um tratamento matemático quantitativo é mais difícil, pois há uma contínua variação da composição das fases resina e fase aquosa (eletrólito externo). De modo geral as velocidades de difusão no interior da resina são de 5 a 10 vezes mais lentas que na solução. Outra evidência de que é o mecanismo de difusão que controla a velocidade de troca iônica é que com o aumento de temperatura e diminuição do tamanho dos grãos de resina, as velocidades de troca aumentam. Podem ser considerados como exceções os casos em que as resinas têm poros muito pequenos (elevada % DVB), quando então só os pontos ativos da superfície é que trocam, neste caso a capacidade de troca da resina aumenta com a diminuição do tamanho do grão.

A velocidade de difusão depende da estrutura física da resina (cruzamento) do tipo dos grupos funcionais, do íon trocável. Para as resinas catiônicas as velocidades de troca são rápidas e há apenas pequenas diferenças nas velocidades de troca para íons diferentes (pequenos). Para as resinas catiônicas carboxílicas, fracas, as velocidades de troca também são rápidas, exceto para os casos de resinas na forma hidrogênio, $R\text{---COOH}$. Na Tabela 9 verifica-se o tempo para atingir equilíbrio em resinas catiônicas.

TABELA 9 – Tempo de troca em resinas catiônica

Resina	Tempo para atingir 90% do equilíbrio ^(*)
R—SO ₃ H + KOH	2 minutos
R—COOH + KOH	7 dias
R—SO ₃ H + CaCl ₂	2 minutos
R-COOH + CaCl ₂	2 minutos

(*) KUNIN, R.; BARRY, R. E. Carboxylic weak acid type, cation exchange resin. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.41, n.6, 1269-1272, 1949.

No segundo exemplo a concentração de H⁺ na resina R—COOH é muito pequena, logo a velocidade de troca é pequena. Pode-se generalizar que para as resinas fortes o processo de troca iônica é bem rápido, o equilíbrio em certas condições é praticamente instantâneo. Para as resinas de poros muito pequenos as velocidades de troca são baixas. Para resinas de baixo cruzamento, as velocidades de troca são altas. As velocidades de troca iônica tem grande influência na eficiência das separações dos íons em colunas. Por exemplo, as velocidades de troca determinam a inclinação das curvas de BT (Breakthrough) e os picos de eluição.

Ignorando-se a diferença nas soluções, restam as diferenças na resina, portanto, a velocidade de troca depende do grau de cruzamento, provavelmente devido ao grau de inchamento (consequência). Assim, resinas R—COOH de baixo inchamento (alta % DVB), na forma H⁺, as velocidades de troca são baixas comparadas com as resinas sulfônicas. Para cruzamentos baixos (alto inchamento) as velocidades de difusão na resina se aproximam daquelas na solução. Para resinas altamente cruzadas os coeficientes de difusão na resina podem ser várias ordens de grandeza mais lenta. Já vimos que os coeficientes de difusão para certo grau de cruzamento são fortemente dependentes das cargas dos íons para as resinas catiônicas e menos para as aniônicas. Grande parte dos estudos de cinética de troca iônica são feitas em soluções de força iônica baixa onde há um inchamento máximo, sendo os coeficientes de difusão, publicados, provavelmente os maiores observados para um dado íon e certa resina. Para força iônica mais alta do eletrólito externo, o inchamento é menor, as velocidades de difusão são menores, esperando portanto um equilíbrio mais lento.

Atingir o equilíbrio é importante. Se as velocidades de troca iônica são baixas, o tempo requerido para estabelecer o equilíbrio é longo. Como consequência, as vazões nas colunas devem ser relativamente baixas.

As cinco etapas na cinética química de troca iônica mencionadas anteriormente devem ser simultâneas. A espessura do filme (camada de Nernst) dependerá do grau de agitação da solução; quando esta é bem agitada, dependerá só da difusão através do filme ou camada de difusão de Nernst.

A velocidade de difusão no filme aumenta com:

- a) Redução da espessura pela agitação da solução;
- b) Aumento da concentração dos íons na solução;
- c) Diminuição dos grãos de resina, portanto, área superficial maior;
- d) Aumento de temperatura.

A difusão em partícula se refere ao próprio grão da resina. Se a velocidade de difusão no filme é alta, as superfícies dos grãos e a solução estarão quase em equilíbrio e, a velocidade de difusão na partícula será determinada por condições dentro da resina. De um modo geral a velocidade de difusão na resina aumenta com:

- a) Aumento da porosidade (diminuição do cruzamento(menor % DVB);
- b) Diminuição do tamanho do grão;
- c) Aumento da temperatura.

Na expressão matemática 3.1, Boyd, Adamson e Myers definem o processo de difusão que se deve ao filme ou à partícula:

$$\frac{\pi^2 \cdot D_r \cdot d \cdot K_d}{3 D_s r} \quad (3.1)$$

quando o valor desta expressão é > 1 , a velocidade de troca iônica é controlada pela difusão em filme, e quando é < 1 , o controle é feito pela difusão em partícula. D_s e D_r são os coeficientes de difusão na solução e na resina, respectivamente; d é a espessura da camada de difusão; K_d é igual a concentração do íon B na resina/concentração do íon B na solução, isto é, é o coeficiente de distribuição; r é o raio do grão de resina.

De um modo geral, para resinas catiônicas e aniônicas fortes, quando os íons trocados são pequenos e as concentrações são baixas, o processo é controlado pela difusão em filme, quando as concentrações das soluções são elevadas, o controle é feito por difusão em partícula. Acredita-se que as velocidades de troca iônica para íons polivalentes seja controlada pela difusão em partículas. Íons orgânicos grandes apresentam velocidade de troca pequena, sendo controlada pela partícula em todas as concentrações.

Os trabalhos de Boyd e Soldano indicam que a difusão, interna na resina, diminui de um fator de 100 quando a % de DVB passa de 2 para 16. Também a difusão diminui com o aumento da carga do íon, sendo que os coeficientes de difusão para os íons monovalentes são aproximadamente 10 vezes maior que os dos íons bivalentes.

Vemos uma vez mais a importância das ligações cruzadas (% DVB) nas resina iônicas. Os copolímeros com taxas de 1 a 4 % de DVB se caracterizam por:

1. Alto grau de permeabilidade;
2. Alta retenção de água no gel;
3. Baixa capacidade de troca iônica por volume de resina (úmida);
4. Velocidade de equilíbrio são altas;
5. Estabilidade física da resina é reduzida;
6. Seletividade para vários íons é diminuída, mas a habilidade de acomodar íons grandes aumenta.

Os copolímeros contendo de 4 a 16% de DVB exibem estas características na direção oposta. Considera-se a taxa de 8% DVB como o valor normal, abaixo é “baixo cruzamento” e acima é “alto cruzamento”.

O tamanho do grão também é importante. Com a diminuição do tamanho das partículas os seguintes efeitos são observados:

1. O tempo requerido para atingir o equilíbrio diminui;
2. As vazões diminuem (operação em coluna);
3. A queda de pressão através da coluna aumenta;
4. A expansão do leito durante um ciclo de retrolavagem é maior;
5. A eficiência de um dado volume de resina aumenta, isto é, o volume de resina requerido para uma operação específica diminui.

Na Tabela 10 apresentam-se as informações de resinas comerciais.

TABELA 10 – Tamanho das partículas usualmente fornecidas

mesh	mm	micron
20 – 50	0,84 – 0,297	849 – 297
50 – 100	0,297 – 0,149	297 – 149
100 – 200	0,149 – 0,074	149 – 74
200 – 400	0,074 – 0,038	74 - 38
> 400	< 0,038	< 38

4. FATORES IMPORTANTES NA TROCA IÔNICA

I – Íons e sua natureza

- a) Carga;
- b) Tamanho - Exemplo, troca com íons pequenos. Íons orgânicos grandes são as vezes fortemente fixados nas resinas, mas a capacidade de troca é pequena;
- c) Hidratação e Polarização - Quanto menor a hidratação e quanto maior a polarizabilidade, mais fortemente os íons são retidos; exemplo Ag^+ e Cs^+ .

II – Natureza da resina

- a) Tipos de grupos funcionais;
- b) Grau de cruzamento (% DVB);
- c) Tamanho dos grãos.

III – Natureza do eletrólito externo

- a) Concentração total dos íons, íons de mesma carga diferentes.
Efeitos de diluição;
- b) Natureza dos íons na solução. Presença de agentes complexantes;
- c) pH;
- d) Temperatura.

5. TROCA IÔNICA EM COLUNA

5.1 *Curvas de Breakthrough (BT)*

A grande vantagem da operação em coluna é que pode conseguir um grande número de equilíbrios consecutivos, onde, a resina, ainda na forma original, por exemplo, na forma $R-A^+$, é contactada pela solução contendo os íons, por exemplo, B^+ , a serem trocados, esta solução influente já inicialmente esgotada pelas primeiras porções de resina na coluna. Podemos imaginar a operação em coluna como um grande número de equilíbrios consecutivos feitos numa série de copos, onde a resina ainda sem uso, isto é, totalmente na forma $R-A^+$, é contactada com a solução já inicialmente esgotada no estágio (copo) anterior. Enquanto a extensão pela qual a troca iônica se faz em cada estágio simples (copo) ou equilíbrio simples é limitada pelos coeficientes de distribuição, K_d , o efeito total na coluna é altamente favorável à troca, pois quando o eletrólito é percolado na coluna, os íons trocáveis encontram milhões de pontos de troca em cada centímetro da coluna. Estabelecem-se múltiplos equilíbrios e solutos com coeficientes de distribuição mesmo pouco favoráveis são quantitativamente removidos pela resina.

Vimos, pelo princípio da Lei da ação das massas pode-se forçar o equilíbrio de tal modo que a reação de troca seja completa. À medida que o influente caminha pela coluna vai encontrando resina nova, isto é, que ainda não foi solicitada para a troca, até ser totalmente fixado.

Consideremos uma coluna contendo resina catiônica forte na forma sódio $R-Na$, e como influente (solução de carga) uma solução ácida de concentração C_0 . Depois de certo volume de ácido ter sido percolado na coluna, a resina no topo fica totalmente na forma $R-H$, sendo a concentração de H^+ na solução nesta parte de coluna igual à concentração do ácido influente, $C_H^+ = C_0$. A parte inferior da coluna ainda está na forma $R-Na$ e o efluente está saindo com os íons Na^+ e não H^+ .

Na zona intermediária da coluna tem-se Na^+ e H^+ na resina e na solução externa, sendo que a concentração de H^+ na solução varia ao longo da coluna, $C_{\text{H}^+} = C_0$ a $C_{\text{H}^+} = 0$. A relação C/C_0 ao longo da coluna é vista esquematicamente, na Figura 21. Como a troca é equivalente, o efluente não contém ainda H^+ mas sai com uma concentração equivalente em Na^+ .

Continuando a entrada da solução de carga, a coluna ficará saturada em H^+ e este aparecerá no efluente. A primeira detecção de íons H^+ no efluente indicará o ponto de breakthrough (ponto de BT) para o hidrogênio. A partir deste ponto a concentração de H^+ no efluente cresce continuamente até atingir a concentração do influente, $C_{\text{H}^+} \text{ influente} = C_{\text{H}^+} \text{ efluente}$, enquanto a concentração de Na^+ decresce continuamente até zero. A coluna está totalmente saturada em H^+ ou regenerada na forma hidrogênio.

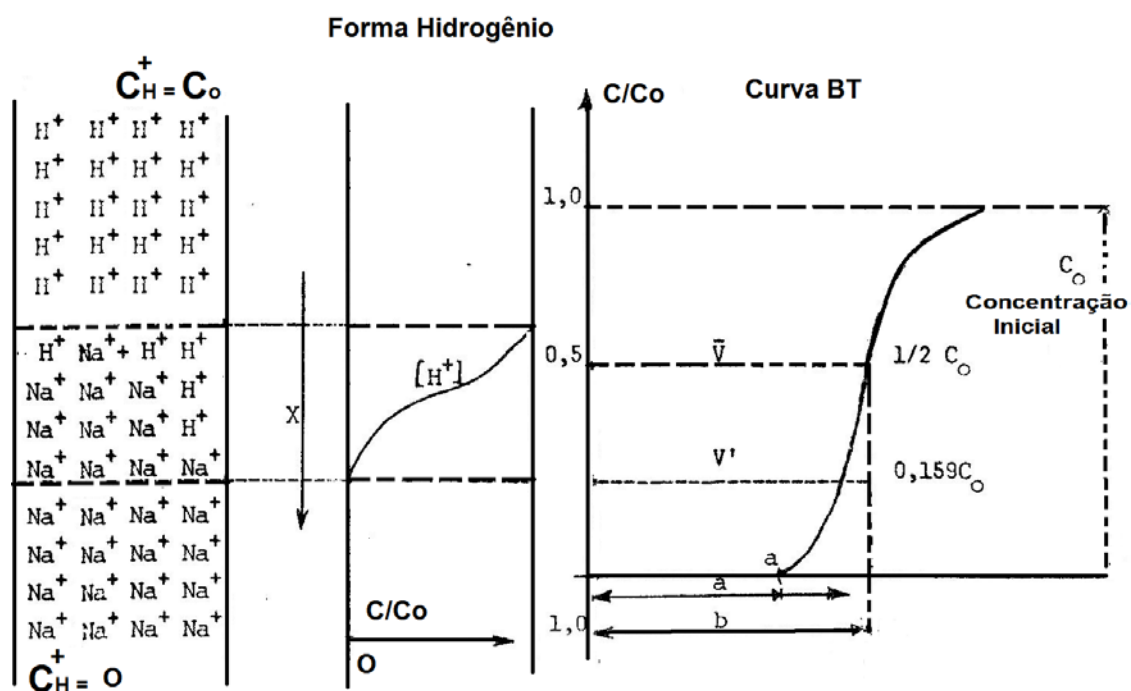


FIGURA 21 – Curva de breakthrough - BT

Nesta curva de BT típica, o volume **a** representa a capacidade de BT da coluna para um íon em condições práticas de troca iônica. O volume **b** representa a capacidade de troca teórica do leito da coluna se a curva de BT for simétrica e o volume **b** indica apenas aproximadamente a capacidade de troca total da coluna para um determinado íon. Na prática é comum indicar ou escolher, arbitrariamente certo valor para o Breakthrough. Esta escolha pode ser feita pela relação C/C_0 , por exemplo, escolhendo-se um valor $(C/C_0) - 0,001$, isto é, quando esta relação é atingida 99,95 do íon que se quis fixar na coluna foram por ela retidos. É comum indicar-se uma concentração desejada do íon a ser retido quando aparece no efluente, digamos por exemplo, admitir um influente contendo 200 mg.L^{-1} de Fe^{3+} até que no efluente apareça uma concentração de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de Fe^{3+} . É claro que é apenas uma escolha arbitrária.

Geralmente a capacidade de BT de uma coluna é marcadamente dependente do tamanho dos grãos, dimensões da coluna (altura e diâmetro), fluxo da solução influente, temperatura e composição da solução. A capacidade de BT de uma coluna é menor do que a capacidade total da coluna e a experiência tem revelado que a capacidade de BT aumenta com a diminuição dos grãos de resina; o equilíbrio é atingido mais rapidamente com grãos menores e as curvas de BT se aproximam mais da forma vertical ideal. Para uma mesma quantidade de resina a capacidade de BT aumenta com o aumento do comprimento ou diminuição do diâmetro da coluna; as curvas de BT são mais agudas para as colunas longas. Também as capacidades de BT aumentam com a diminuição dos fluxos dentro da coluna. Resinas de maior % DVB também contribuem para aumentar a capacidade de BT, quando comparadas com resinas de poros maiores. Aumento de temperatura também contribui para aumentar a velocidade de troca, torna as curvas de BT mais nítidas e aumenta a capacidade de BT. A natureza das soluções tem papel importante, por exemplo, as capacidades de BT diminuem com o aumento da acidez nas trocas em resinas catiônicas.

O efeito da acidez na capacidade de BT em resina catiônicas fortes é muito maior para íons de baixa afinidade para com a resina, como Li^+ , Na^+ , K^+ , do que para os íons de maior afinidade, como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} . É claro que neste caso a diminuição da capacidade de BT é atribuída diretamente à crescente competição dos pontos de troca exercida pelos íons H^+ da solução. Embora, possa haver uma retenção quantitativa dos cátions de uma solução fortemente ácida, capacidade de BT, porém, será maior.

Na Figura 22 indica as curvas de BT para um influente contendo Na^+ e Ca^{2+} numa coluna de resina na forma R-H. No início os dois íons são quantitativamente trocados pelos íons H^+ e a concentração de H^+ no efluente crescem rapidamente até igualar a concentração total dos eletrólitos no influente (expressa em equivalentes). A troca se faz de modo diferente para Na^+ e Ca^{2+} , este sendo preferencialmente retido e deslocando o Na^+ já fixado na coluna, este por sua vez desloca os H^+ da resina. Assim que H^+ está quase exaurido da coluna começa a aparecer Na^+ no efluente e seu crescimento se dá simultaneamente com a diminuição da concentração H^+ no efluente. Por algum tempo o efluente contém somente Na^+ , aparecendo mais tarde o ponto do BT para o Ca^{2+} , cuja concentração cresce até atingir a concentração de influente.

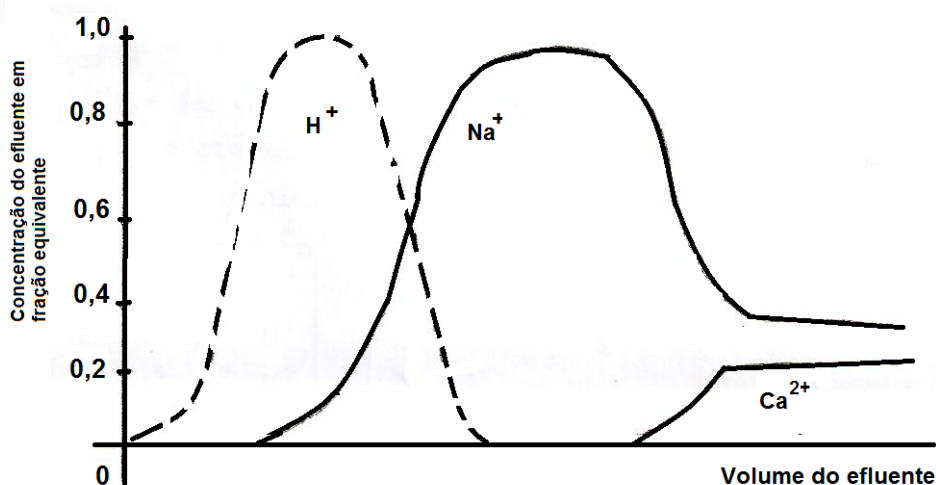


FIGURA 22 – Curvas BT para sódio e cálcio em resina R-H

5.2 Cromatografia de Troca. Curvas de Eluição

Na cromatografia de troca iônica os compostos iônicos numa solução aquosa (fase móvel, às vezes também soluções de solventes mistos) são separados pelas suas diferenças de afinidade para com os grupos iônicos que são parte integrante de uma fase sólida insolúvel (fase estacionária, resina). Pode-se dizer que numa coluna de resina o processo de separação dos íons de natureza química semelhante é baseado na diferença de velocidade de migração sob a influência de um fluxo. Estas diferenças nas velocidades de migração surgem principalmente na diferença de forças que ligam as diferentes espécies ao material de sorção. Estas forças podem ser físicas (forças de adsorção de van der Waals) ou químicas (troca iônica), ou então uma combinação dos dois tipos. Em geral, se fosse possível, seria preferível que as forças fossem predominantemente de um tipo só. A cromatografia de troca iônica inclui todas as separações encontradas nos materiais que exibem propriedades de trocadores iônicos sem considerar que a separação é baseada na diferença em forças químicas ou físicas de sorção.

Em troca iônica o procedimento usado pode ser da análise frontal, deslocamento ou cromatografia por eluição. Este último tipo é o método mais usado, principalmente com resinas catiônicas e aniônicas fortes. Contudo, em alguns casos, o desenvolvimento por deslocamento e mesmo por análise frontal oferece um método mais conveniente de separação, sobretudo se as propriedades particulares de outros tipos de trocadores podem torná-los mais convenientes para certas separações em lugar das resinas convencionais.

5.3 Cromatografia por Análise Frontal, Deslocamento e Eluição

Na cromatografia por análise frontal, Figura 23, uma solução contendo uma mistura de íons de diferentes afinidades é passada na coluna em quantidade suficiente para exceder a capacidade da resina, o íon menos retido aparece primeiro no efluente.

Seja uma resina catiônica, por exemplo, na forma $R-C^+$, os íons C^+ menos fortemente fixados do que os íons A^+ e B^+ numa mistura, logo, o íon C^+ será deslocado pelos outros dois e aparecerá primeiro no efluente. Em seguida aparece o íon A^+ no efluente, podendo-se coletar pequena fração pura de A^+ , mas a maior parte de A^+ ficará misturada com B^+ . Geralmente apenas um componente pode ser separado puro de uma mistura de dois ou mais componentes. A aplicação mais comum deste método é na separação por peneira iônica, separando, por exemplo, íons de alta massa molecular de impureza iônica de baixa massa molecular. Seria o caso de sistemas onde o íon A^+ fosse tão grande que não pudesse penetrar nos poros da resina, sendo seus coeficientes de afinidades praticamente zero.

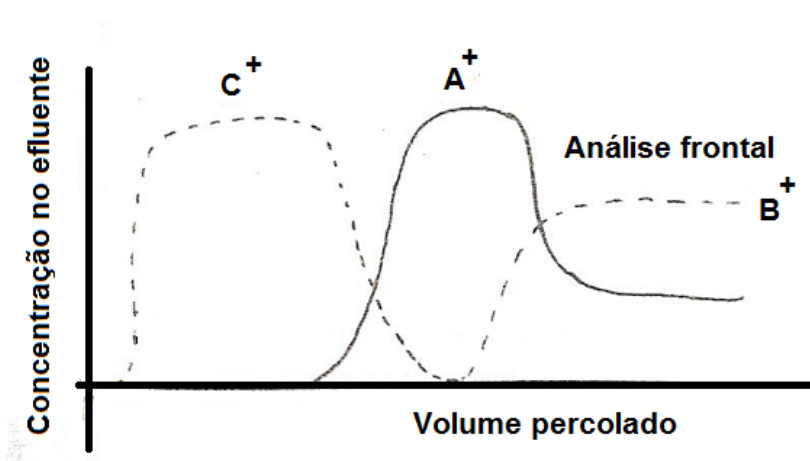


FIGURA 23 – Análise frontal

Na cromatografia por deslocamento, Figura 24, os íons de uma mistura são sorbidos por uma resina na forma $R-C^+$, aqueles ocupando apenas uma faixa no topo da coluna, variando entre 5 a 50% da coluna. Esta na forma $R-C^+$, sendo C^+ o íon menos fortemente fixado do que qualquer íon da mistura que se quer separar. Agora a mistura de íons é deslocada com o auxílio de um íon D^+ , que é mais firmemente fixado pela resina do que quaisquer outros íons da mistura. Assim, A^+ é deslocado primeiro que B^+ , mas aparece antes do que D^+ e B^+ . Aqui também a resolução é incompleta, porque após a mistura ter sido resolvida em bandas estas permanecem adjacentes e se superpõem na sua passagem na coluna.

Este método também é insatisfatório do ponto de vista analítico, mas pode ter aplicações em química preparativa.

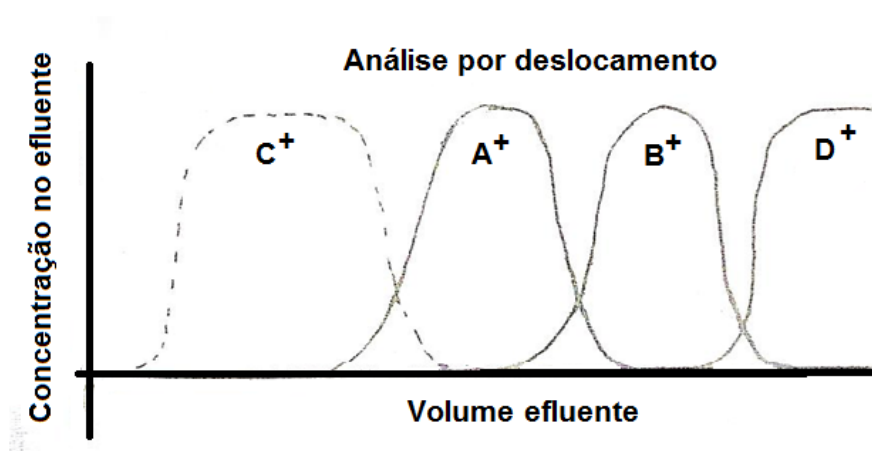


FIGURA 24 – Análise por deslocamento

Na cromatografia por eluição, numa resina na forma $R-C^+$, faz-se uma fixação de aproximadamente 5% (às vezes até menos) dos íons que se quer separar ao topo. A mistura é movida e separada com o auxílio de uma solução, usada em excesso, contendo um íon que é menos fortemente fixado do que qualquer íon da mistura. Esta solução é dita eluente. Por conveniência, geralmente o íon trocável no eluente é idêntico ao fixado na resina inicialmente, antes da introdução da mistura a ser separada. O deslocamento na coluna é conseguido pela lei da ação das massas, por um excesso do íon mais fracamente fixado na resina, este aparecendo em todas as frações do eluído.

Na Figura 25 situamos uma resina na forma $R-C^+$ e uma mistura de íons A^+ e B^+ a ser separada. A linha pontilhada indica a concentração total (equivalente) no eluído, isto é, C total, ou $C + A$ ou $A + B$, onde C é o íon eluente (e o íon colocado anteriormente na resina $R-C$). As concentrações $C + A$ e $C + B$, em meq.mL^{-1} no eluído, são iguais à concentração de C na solução eluente original (a troca se faz de modo equivalente). C está sempre em excesso.

Do ponto de vista analítico, C deve ser escolhido para não interferir na determinação subsequente, mas em preparativa a separação de A^+ e B^+ deve envolver C^+ , exceto nos casos onde C^+ é H^+ ou NH_4^+ . Os íons A^+ e B^+ podem estar em concentração muito baixa, por exemplo, na separação de radioisótopos, ou pode estar em macro concentração. Escolhendo-se o eluente C^+ apropriadamente, sua concentração, a fração de carga dos íons a ser separado na coluna, o comprimento da coluna, então o primeiro pico de eluição tende a ser alto e estreito, mas os picos seguintes podem ser mais curtos e largos.

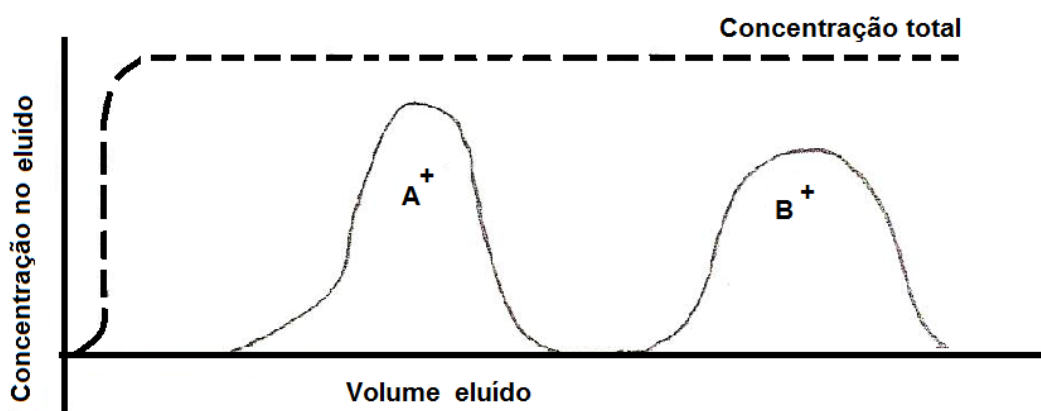


FIGURA 25 – Cromatografia de eluição

Estes picos correspondem as bandas que se moveram mais lentamente na coluna (tail). Como consequência do alargamento do pico é necessário coletar maior volume de eluído para obter a recuperação total dos componentes separados, esta dificuldade pode ser contornada de várias maneiras, por exemplo, variando continuamente a concentração do eluente (eluição por gradiente de concentração), ou mudando o pH, ou mesmo mudando o eluente, ou forçando a formação de um íon complexo entre o eluente e o íon a ser eluído.

Quando a quantidade de íons fixados no topo da coluna é pequena, logo estamos trabalhando com concentrações baixas na eluição, percolando-se o eluente bem lentamente, a isoterma de eluição é do tipo linear, tendo-se uma distribuição gaussiana para o pico de eluição. Para concentrações maiores dos íons eluídos as isotermas podem ser do tipo Langmuir e menos frequentemente do tipo Freundlich. De qualquer modo, procura-se na eluição, obter coeficiente de distribuição K_d de tal modo que o fator de separação alfa (α), permita uma separação eficiente.

5.4 Curvas de Eluição

Teoricamente, uma curva de eluição nas condições perfeitas de equilíbrio (grãos de resina pequenos, vazões pequenas, alta temperatura), na prática, isso é quase impossível de se conseguir. Numa coluna de troca iônica muitas vezes é difícil de se conseguir o equilíbrio. Na Figura 26 apresentam-se eluições em condição de não equilíbrio.

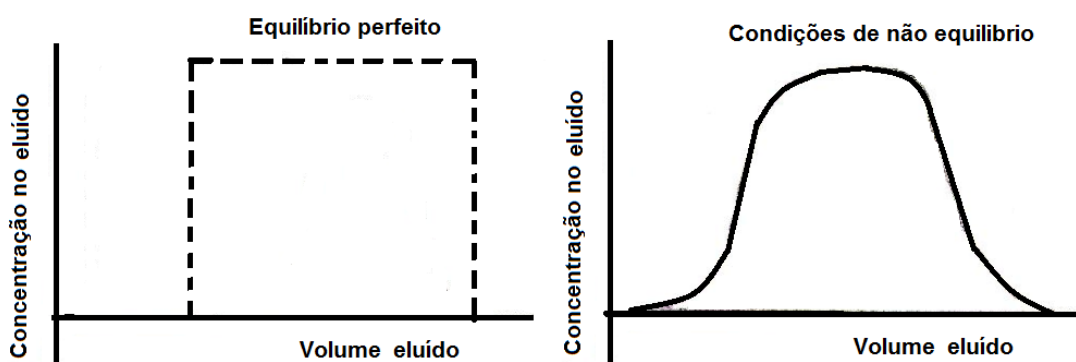


FIGURA 26 – Eluição em condição de equilíbrio e operação

Muito frequentemente são obtidas curvas de eluição, do tipo distribuição gaussiana, como apresentado na Figura 27, se a coluna é operada perto das condições de equilíbrio e se a isoterma de eluição é do tipo linear, isto é, se a concentração na resina é proporcional à concentração na solução. Isso só pode ocorrer quando pequena quantidade do íon B^+ é colocado no topo da coluna, ou seja, quase toda a resina está numa determinada forma $R-A^+$. Geralmente as reações de troca iônica não dão isotermas de adsorção linear.

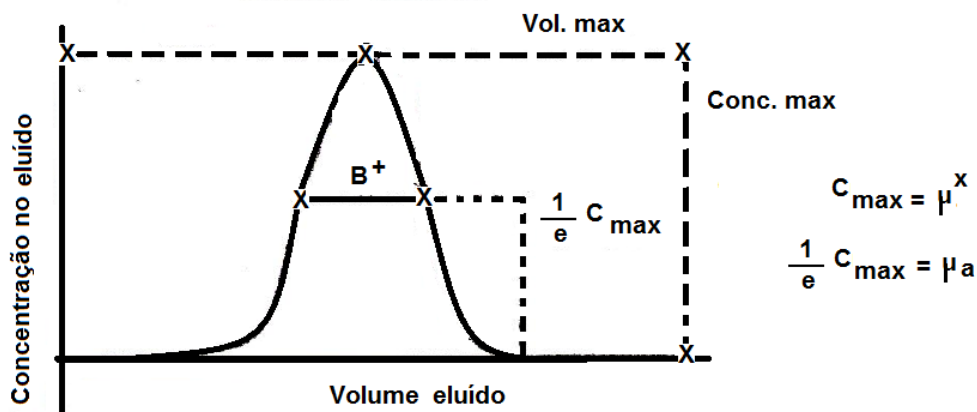


FIGURA 27 – Curva de eluição – distribuição gaussiana

5.4.1 Isotermas de Troca Iônica

São descritos três tipos de isotermas de troca iônica: linear, convexa, e côncava, Figura 28. A isoterma linear, ideal, só ocorre em casos especiais, por exemplo, na troca de íons de mesma carga e nas condições descritas acima. A isoterma convexa é o tipo mais usual e representa a situação de o íon a ser adsorvido ter maior afinidade pela resina do que o íon originalmente fixado do trocador, reação 5.4.1.1.



A isoterma tipo côncava representa a situação na qual o íon a ser fixado pela resina é ligado mais fracamente do que o íon já originalmente na resina.

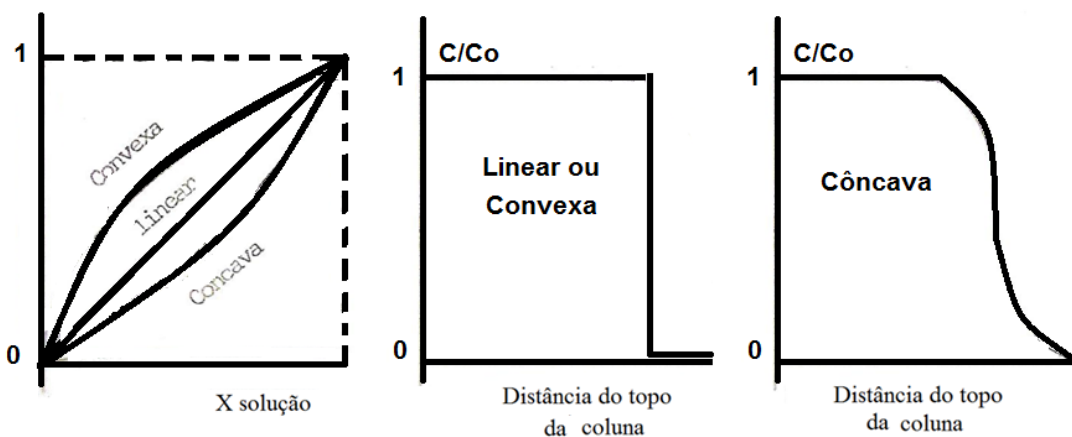


FIGURA 28 – Isotermas de troca iônica

Os fatores que mais influem no aspecto das isothermas de troca iônica são a afinidade do íon pela resina, o tamanho do grão de resina, temperatura e vazão da coluna. Na Figura 29 vemos diferentes tipos de isothermas em função dos coeficientes de distribuição, K_d .

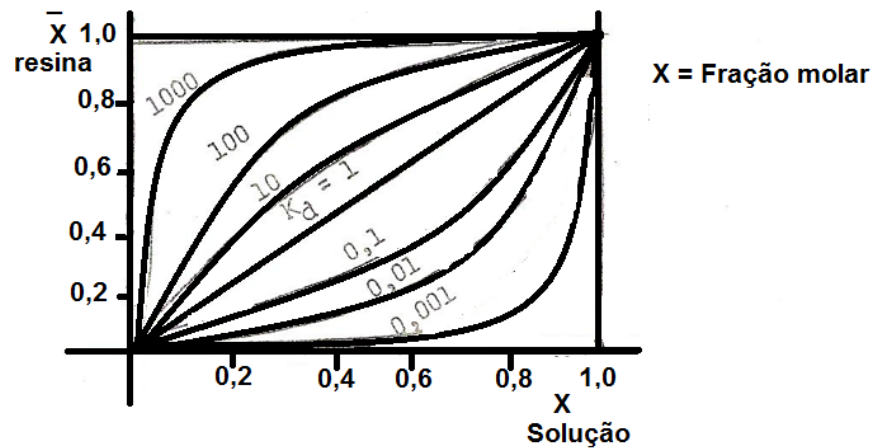


FIGURA 29 – Isothermas de troca iônica

5.4.2 Isotherma de Freundlich

A relação entre a quantidade de íons adsorvidos e a concentração pode ser representada pela isoterma de adsorção de Freundlich, Figura 30, e se expressa matematicamente pela equação 5.4.2.1 :



FIGURA 30 – Isotherma de Freundlich

$$\frac{x}{m} = kC^n \quad (5.4.2.1)$$

x = massa do material adsorvido por m gramas do material adsorvente;

C = concentração na solução;

n = constante variando de 0,1 a 0,5;

k = outra constante;

Embora k varie consideravelmente com a temperatura e a natureza do adsorvente, a razão de k para dois adsorventes diferentes é mantida em diferentes soluções. Aplicando logaritmos à expressão acima tem:

$$\log \frac{x}{m} = n \log C + \log k$$

e graficamente $\log \left(\frac{x}{m}\right)$ versus $\log C$ obtém-se uma reta, e as constantes podem ser avaliadas pelo coeficiente angular n e a intersecção $\log K$. A equação de Freundlich é de natureza puramente empírica. Pode ser aplicada aos equilíbrios de troca iônica.

5.4.3 Isoterma de Langmuir

A equação de adsorção de Langmuir é baseada na consideração teórica do processo de adsorção, expressa pela equações 5.4.3.1 ou 5.4.3.2.:

$$\frac{x}{m} = \frac{\alpha C}{1 + \alpha C} \quad (5.4.3.1)$$

ou

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha} C \quad (5.4.3.2)$$

onde α e β são constantes. Para os casos onde esta equação representa a adsorção, $C/(x/m)$ pode ser graficado como uma função linear de C , e as constantes são avaliadas pelo coeficiente angular β/α e a intersecção $1/\alpha$. A equação de Langmuir difere da equação de Freundlich pelo fato de que a adsorção aproxima de um limite finito quando a concentração é aumentada.

Na expressão dos resultados experimentais é a forma de equação de Langmuir que é usada. Ela é realmente uma descrição da lei de ação das massas, podendo ser aplicada ao equilíbrio de troca iônica seguinte: $\bar{R} + H^+ \rightleftharpoons \bar{R}H^+$, onde \bar{R} é o radical orgânico (polímero) da resina que se combina com o íon H^+ para formar uma resina na forma hidrogênio, representada pelas equações 5.4.3.3 até 5.4.3.6.

A constante para associação é:

$$K = \frac{C_{RH^+}}{C_{H^+} \cdot C_R} \quad \text{ou} \quad C_{RH^+} = K \cdot C_{H^+} \cdot C_R \quad (5.4.3.3)$$

A concentração total da resina é:

$$C_{R(t)} = C_{RH^+} + C_R \quad (5.4.3.4)$$

Portanto:

$$C_{RH^+} = K \cdot C_{H^+} (C_{R(t)} - C_{RH^+}) \quad (5.4.3.5)$$

$$\text{logo} \quad \frac{C_{RH^+}}{C_{R(t)}} = \frac{K \cdot C_{H^+}}{1 + K \cdot C_{H^+}} \quad (5.4.3.6)$$

A razão $C_{RH+}/C_{R(t)}$ representa o número de mols de H^+ ligado por mol de pontos ativos da resina (grupos funcionais) e a expressão para ele é primariamente a mesma que a fração de Langmuir.

5.5 Informações Obtidas pelas Curvas de Eluição.

O volume no qual o eluído tem concentração máxima, V_{max} , é característico. O método de eluição, além de caracterizar a adsorbabilidade para um determinado íon também permite verificar se o comportamento da coluna é ideal, através da simetria das bandas de eluição. Permite ainda calcular o número de placas teóricas e, portanto, o comprimento ideal da coluna. Vazões altas e falta de lineares das isotermas de adsorção (alta % de carga na coluna) respondem pelas curvas de eluição assimétricas.

Para cargas equivalentes, o V_{max} da curva de eluição é o volume \bar{V} da curva de BT no qual C/C_0 é 0,5.

5.5.1 Constante de eluição

A constante de eluição dá a medida da migração da banda na coluna. $E=d.A/V$, onde d = distância que a banda caminha pela introdução de um volume $V(\text{cm}^3)$ do eluente numa coluna de resina de secção $A (\text{cm}^2)$. Para uma eluição completa, tem-se $d = 1 \text{ cm}$ e secção de área $A = 1 \text{ cm}^2$, a constante é $E=1/V_{max}$.

6. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS PARA AS COLUNAS

As principais considerações sobre o comportamento de colunas de troca iônica são dadas pela teoria cromatográfica. Proposta primeiramente por Martin e Synge [MARTIN,1941] as colunas cromatográficas podem ser comparadas com as colunas de destilação e portanto, os parâmetros pertinentes são expressos em termos da altura efetiva de uma placa teórica (HETP = height equivalent to a theoretical plate), que juntamente com a altura da coluna dá o número N de placa teóricas. Contribuições valiosas para esta teoria foram dadas por Mayer e Tompkins [MAYER,1947] e Glueckauf [GLUECKAUF,1947]. Equações cinéticas exatas são discutidas por H.C. Thomas [THOMAS,1944 e HIESTER,1952]. Tabelas predizendo o desempenho de coluna foram organizadas por Opler e Hiester (tables for predicting the performance of fixed bed ion exchange and similar mass transfer processes, Stanford Research Institute, Stanford, Calif., 1954).

Glueckauf considerou a questão de pureza a ser esperada numa separação cromatográfica de duas substâncias e especialmente pela troca iônica. Considerou ele as curvas de BT e as curvas de eluição.

Já vimos que os comportamentos da coluna é determinado por muitos fatores, tais como a grandeza dos K_d , sua variação com a carga (saturação, isotermas de troca iônica), as vazões, o tamanho do grãos de resina, % DVB, coeficientes de difusão na solução e na resina, temperatura. A forma das curvas de eluição depende ser a difusão de filme ou partícula o processo que controla a velocidade de troca. Muitas das considerações teóricas foram confinadas aos casos onde as isotermas de adsorção são lineares, isto é, onde as concentrações na fase resina são proporcionais às concentrações na fase aquosa, ou seja, onde os K_d são constantes.

MARTIN, A.J.P.; SYNGE, R.L.M., *Journal of Biochemistry*, v.35, p.1358, 1941,
MAYER, S.W.; TOMPKINS, E.R., *Journal of the American Chemical Society*, v.69, p.2866, 1947.
GLUECKAUF, E., FRANS. *Faraday Society*, v.51, p.34, 1955.
THOMAS, *Journal of the American Chemical Society*, v.66, p.1664, 1944,
HIESTER E. VERMEULEN, *Chemical Engineering Progress*, v.48, p. 505, 1952.

Glueckauf dá dois métodos principais para a determinação do número de placas teóricas N numa coluna e a altura efetiva de uma placa teórica HETP, mostrando que numa curva de BT é válido:

$$N = \frac{\bar{v}v}{(\bar{v}-v')^2}$$

onde \bar{v} é o volume do efluente no centro da curva S , onde a concentração é $C=C_0/2$ e v' é o volume onde o efluente tem a concentração $0,1587 C_0$.

Usando agora a curva de eluição de uma banda fina, colocada no topo da coluna onde a concentração do eluido traça a curva característica tipo sino, N pode ser calculada pelo valor de V_{\max} no qual a concentração é máxima (C_{\max}) e a partir da largura da banda β medida na concentração $(1/e) C_{\max}$: $N \cong (V_{\max} / \beta)^2$

O número N numa coluna de resina não é constante, mas varia não só com os fluxos (vazões) e as propriedades de difusão dos solutos. Em processo de difusão em partículas os HETP variam quase linearmente com $1/K_d$ e, portanto, de acordo com Glueckauf “ N não pode ser considerado constante mesmo dentro da mesma eluição para diferentes espécies iônicas”.

Os valores de HETP para resina de grãos finos podem ser surpreendentemente pequenos e portanto é provável realizar separações usando colunas bem pequenas, mesmo quando o fator de separação alfa (definido como a relação dos K_d dos íons a serem separados) é pequeno. Por exemplo, no trabalho de Kettle e Boyd [KETELLE,1947] de separação de terras raras, os HETP são da ordem de 0,1 cm, considerados como ainda muito grandes por Glueckauf. De fato, em condições ótimas pode-se esperar HETP da ordem do diâmetro da partícula de resina (isto é, 0,14 mm para resinas de 100 mesh e 0,07 para resinas de 200 mesh). Na prática nem sempre são atingidos, dadas as irregularidades no empacotamento da coluna, existência de canais e necessidade de percolação com fluxos excessivamente pequenos.

KETELLE, B. H. ; BOYD, G. E. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. IV. Separation of the Yttrium group rare earths. *Journal of the American Chemical Society*, v.69, n.11, p. 2800- 2812, 1947.

Usando um balanço de material de placa por placa e a teoria das placas de Mayer e Tompkins o número de placas teóricas é dado por:

$$N = \frac{2C' (C' + 1)}{\beta^2}$$

onde

$$C' = \frac{\text{quantidade de soluto na resina}}{\text{quantidade de soluto na solução}} \text{ (no equilíbrio)} = \frac{C_r}{C_s}$$

e β é a metade da largura da curva de eluição na ordenada correspondente a $1/e$ do pico de concentração, e = base log. natural.

Considerando para uma coluna de resina o volume intersticial, V_i , o volume de solução do lado de fora dos grãos de resina, igual a aproximadamente 30% do volume total da coluna para resina de esferas uniformes: o volume ocluído, V_o , como o volume de solução dentro dos grãos de resina, igual a aproximadamente 40% do volume total da coluna, e o volume da resina sólida, V_r . Considerando ainda os coeficientes de distribuição para os íons bem conhecidos, a localização do volume máximo é dada por: $V_{\max} = V_i + K_d V_o$ onde V_{\max} é o volume do eluído no qual a concentração é máxima. Temos:

$$C' = \frac{C_r V_o}{C_s V_i} = K_d \frac{V_o}{V_i} = \frac{(V_{\max} - V_i) V_o}{V_i V_o} = \frac{V_{\max} - V_i}{V_i}$$

substituindo-o só o valor de C' temos:

$$N = \frac{2V_{\max} (V_{\max} - V_i)}{(\beta)^2} \text{ e } \text{HETP} = \frac{\text{altura da coluna}}{N}$$

Pode-se calcular o HETP dividindo o comprimento da coluna pelo número de placas N . A eficiência de resolução pode ser determinada pela eluição de um componente simples, uma vez que todos os termos da equação de N acima são mensuráveis. Na prática a HETP é encontrada como sendo diretamente proporcional ao diâmetro do grão de resina e a raiz quadrada do fluxo, independente da altura varia levemente com o grau de cruzamento da resina e o volume de carga.

Glueckauf indica ainda outra expressão para a determinação do número de placas teóricas numa coluna:

$$N = 2\pi * \frac{(C_{max} * \bar{V})^2}{M}$$

$$C = C_{max} * \exp\left\{-\frac{N}{2} * \frac{(\bar{V} - V)^2}{\bar{V}V'}\right\}$$

N = número de placas teóricas; C_{max} é a concentração no pico de eluição, e m = quantidade total do íons, obtida pela área do pico de eluição.

$$C_{max} = \frac{m}{\bar{V}} * \sqrt{N / 2\pi}$$

Mayer Tompkins usando a teoria dos processos em coluna, ainda em analogia com a destilação fracionada, obtiveram uma equação simplificada relacionando o volume do eluente para eluir o pico de uma banda e a constante de equilíbrio $F_{max} = C$

F_{max} = número de volume V que percolam na coluna quando o pico da banda é eluido.

C = distribuição do soluto em qualquer placa, isto é, a constante de equilíbrio corrigida pela relação volume de resina/ volume de solução.

Beaukekamp e colaboradores usam a seguinte expressão para esta equação:

$$U^X = CV$$

onde U_x é o volume percolado na coluna quando a concentração do soluto é máxima, quando o pico foi eluido. Para medir o volume coletado até que o pico apareça é necessário adicionar nesta expressão o volume já contido na coluna, portanto, temos $U^X = CV + V$ sendo ainda U^X o volume do eluído quando a concentração do íon eluido é máxima.

As duas equações anteriores exprimem matematicamente o simples fato de que um íon de menor afinidade pela resina é eluído primeiro, e permite calcular o volume necessário para a eluição do pico de uma banda quando são conhecidas as características de uma resina e as dimensões da coluna.

Martin e Synga, e Mayer e Tompkins, calcularam o número de placas teóricas (o comprimento de uma coluna necessário para que se realize um processo de equilíbrio entre os íons da resina e os íons da solução). Glueckauf criticou o trabalho destes autores dado o carácter de descontinuidade do tratamento por ele empregado: considerando-se um fluxo contínuo numa coluna os erros do tratamento de continuidade são diminuídos. Beaukekamp e colaboradores estudaram um tratamento para as curvas de eluição que se aproxima da distribuição gaussiana (simetria na curva de eluição) dando o número de placas teóricas na seguinte expressão:

$$N = \left(\frac{2C}{C+1} \right) \left(\frac{U^x}{U_a - U^x} \right)$$

onde U_a é o volume necessário para eluir parte da banda onde a concentração do soluto (eluído) iguala a concentração do pico dividido por e (base dos log naturais). Todos os termos desta equação são obtidos experimentalmente.

6.1 Eficiência da Coluna

A eficiência de uma coluna de troca iônica pode ser expressa em termos de HETP ou em termos do número de placas teóricas, N .

6.2 Eficiência de Separação. Fator α

A eficiência de separação de dois íons numa coluna de troca iônica pode ser medida pela superposição das curvas de eluição. A superposição é determinada pela relação entre K_d e o número de placas teóricas. Para um dado grau de pureza desejado, N aumenta rapidamente quando o fator de separação α , decresce tendendo à unidade. Do trabalho de Glueckauf para uma superposição de 0,01% é preciso seguir os valores da Tabela 11.

TABELA 11 – Fator de separação conforme Glueckauf

Valor aprox. de N	Valor de alfa
20	5
100	2
1000	1,2
100000	1,02

Combinando-se estes valores de N com um valor conservativo de 0,1 cm para HETP numa resina convencional, vê-se que para α maior que 2, se requer uma coluna maior que 10 cm de altura. Assim, em química analítica, é preciso escolher K_d tais que o alfa sejam pelo menos igual a 2. Contudo, quando K_d são menores que 2, ainda é possível a separação, aumentando-se a coluna. Lembremos aqui que em troca iônica, dependendo do sistema escolhido, coeficientes de distribuição K_d maiores de 1000 são comuns.

7. METODOLOGIA EM CROMATOGRAFIA

O êxito num processo de cromatografia depende da escolha das condições experimentais. Já vimos que a montagem física pode variar, em copo (batch) ou coluna. A montagem da coluna requer cuidados especiais, devendo-se evitar bolhas de ar e canais, que prejudicam o cromatograma. A relação altura-diâmetro (H/D) da coluna é importante para o bom êxito da cromatografia. Geralmente escolhe-se uma coluna de tal modo que a sua altura seja de 10 a 20 vezes o seu diâmetro, embora não seja comum empregar-se um relação de 100 ou mais. Dimensões apropriadas da coluna podem melhorar as condições de equilíbrio durante a separação. Condições de não equilíbrio (como por exemplo, causadas por altos fluxos numa coluna curta) podem resultar em “teiling ou fronting”. A existência de isotermas de troca iônica não lineares é a maior causa do alargamento dos picos de eluição.

Na descrição de um trabalho a coluna deve ser indicada de modo simples e claro, por exemplo, coluna 12 mm X 200 mm, Dowex 50-X8 (H⁺, 0,2 – 0,4 mm) ou coluna de 10 mm x 250 mm, Amberlite IRA-400 (H⁺, 0,2 – 0,4 mm).

Na escolha do material trocador, trocadores inorgânicos (zeólitos, óxidos, fosfatos, silicatos) e trocadores sintéticos orgânicos (resinas catiônica ou aniônica, tipo forte ou fraco, % DVB, tamanho do grão), o estado inicial do material trocador é importante. Em geral o íon fixado na resina originalmente deve ter pequena afinidade. Em resina catiônica é muito comum a forma de hidrogênio. Há exceções, por exemplo, quando o agente eluente é um sal do ácido EDTA, neste caso a eluição libera H⁺ que pode provocar a precipitação do ácido livre EDTA. Para a fixação de complexos cloro aniônicos é conveniente que a resina aniônica esteja na forma R-Cl e para a fixação de citratos complexos, a resina deve estar na forma R-citrato. O operador deve escolher uma forma conveniente para o estado inicial da resina, procurando evitar durante a cromatografia, a formação de gases ou precipitados na coluna.

Um ciclo completo numa coluna cromatográfica de troca iônica compreende três operações: sorção ou carregamento, lavagem e eluição. A primeira fase pode ser feita de modo a colocar apenas uma pequena fração da resina na forma dos íons a serem separados, ou muitos casos a resina é quase totalmente colocada na forma dos íons a serem separados (neste caso fala-se em saturação da resina). Após a carga vem uma lavagem da coluna, para remover os íons da solução intersticial; às vezes também íons que difundiram para o interior da resina. A escolha da solução de lavagem é importante. A solução de lavagem pode ser ácida, um sal, um hidróxido, frequentemente pode ser água, ou em muitos casos um solvente orgânico miscível em água.

Lavagem com água pode conduzir à hidrólise, o que ocorre mais frequentemente no caso das resinas fracas. A vazão de lavagem deve ser aproximadamente a mesma usada durante o carregamento. Lavagem rápida não melhora, uma vez que o tempo necessário para remover completamente os ânions depende grandemente das suas velocidades de difusão na resina. Frequentemente são usados ácidos diluídos na lavagem, evitando a hidrólise. Certos compostos orgânicos podem ser fortemente fixados na resina, nestes casos uma lavagem da coluna com álcool pode melhorar a remoção destes compostos.

Na lavagem existe certa tendência de as resinas catiônicas adsorverem ácidos fracos, o que requer maiores quantidades de solução de lavagem (por exemplo, água). É o caso de ácido fosfórico, ácido acético e ácido carboxílicos.

A eluição completa a separação. Na maioria das vezes ela é a fase principal da cromatografia. A escolha do procedimento pode recair numa análise frontal, numa cromatografia por deslocamento e, mais frequente, numa cromatografia por eluição. A escolha do tipo de procedimento depende do objetivo da separação e, pelo menos em grande parte, das diferenças nos coeficientes relativos de afinidade dos íons da mistura com relação ao trocador (fase estacionária).

7.1 A Escolha do Eluente

A eluição dos íons fixados na resina representa importante fase do método cromatográfico. O eluente geralmente é introduzido na coluna de modo a manter constante sua concentração, mas em muitos casos se faz uso da chamada técnica de eluição por gradiente, onde a concentração e por vezes também o pH do eluente variam continuamente. Os ácidos inorgânicos são bons agentes eluentes. Eles podem atuar simplesmente substituindo os cátions numa resina catiônica pelos íons H^+ , como por exemplo, no caso da separação dos metais alcalinos, onde uma solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ já provoca a separação por cromatografia. Para a eluição de cátions de maior afinidade, por exemplo, os trivalentes, a concentração do ácido eluente deve ser maior. Em muitos casos os ácidos inorgânicos já foram espécies complexas com o íon fixado na resina, fato que é muito explorado para a separação pela técnica de troca iônica. Existem inúmeros exemplos de aplicação de ácido clorídrico como agente formador de clorocomplexos aniônicos. O ácido sulfúrico também pode ser usado como um eluente normal e como ligante na formação de complexos aniônicos. Os ácidos orgânicos são, quase sempre, usados nas condições de ligantes na formação de complexos aniônicos com as espécies eluidas de resina catiônicas.

O mesmo pode ser dito em relação aos hidróxidos quando usados como eluentes. Exemplos de eluição onde os cátions fixados em resinas catiônicas são deslocados por formação de espécies complexas com hidróxidos: zinco, alumínio, chumbo, estanho, antimônio.

Soluções salinas constituem os eluentes mais usuais e aqui também a eluição pode ser feita de modo normal, apenas substituindo, por exemplo, um cátion na resina pelo cátion de sal usado; mas em muitos casos é o ânion de sal que é formador de complexos aniônicos e o responsável pela eluição mais eficiente.

A água é muita vezes usada como eluente, principalmente em sistemas R-Cl (aniônica forte) – clorocomplexos aniônicos, nos quais a água, pelo efeito de diluição, rompe o ânion complexo fixado na resina, eluindo o sal normal. Exemplos: Fe-III, Bi-III U-VI e Co-II retidos como clorocomplexos aniônicos em meio HCl, eluídos depois com água.

De um modo geral os eluentes “complexantes” são extensivamente usados em cromatografia de troca iônica, em resinas aniônicas e com maior razão ainda, em resinas catiônicas. Os exemplos são inúmeros, dos quais veremos alguns em diversas aplicações. Para citar apenas complexantes, centenas de trabalhos foram aplicados fazendo uso de EDTA em troca iônica.

Na eluição, quanto menor o grão de resina, mais rápida é a eluição.

Sobre o efeito das vazões e da temperatura já foram feitos comentários. A vazão e a temperatura são importantes em toda as fases: carga, lavagem e eluição. Com vazões menores as curvas de BT apresentam maior capacidade e as curvas de eluição são mais simétricas. O efeito da vazão é grandemente dependente do tipo (estrutura) da resina e do tamanho da partícula. Para resinas com estruturas mais aberta (pequena % DVB), o fluxo tem menor influência, mas para as resinas altamente cruzadas este fator é significativo, especialmente se as partículas de resina são grandes. A temperatura também tem efeito tanto na carga como na eluição. Em temperaturas mais altas, as curvas de eluição são mais altas, as curvas de eluição são mais simétricas, o pico de eluição geralmente mais agudo, a capacidade de BT durante o carregamento da coluna é maior. Importante, é o efeito de temperatura na eluição cromatográfica de terras raras com citratos segundo Kettle and Boyd (1947).

KETELLE, B. H. ; BOYD, G. E. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. IV. Separation of the Yttrium group rare earths. *Journal of the American Chemical Society*, v.69, n.11, p. 2800- 2812.

A temperatura mais elevada aumenta a velocidade de difusão na solução e na resina, assim a fixação, a lavagem e a eluição podem ser feitas mais facilmente e mais rapidamente. Com temperatura maior a resistência do fluxo na coluna é diminuída, podendo-se trabalhar com resina de grãos menores. Observações: para os íons hidrolisáveis, um aumento de temperatura às vezes não é recomendado.

É o tempo de contato ou tempo de residência da solução com a resina que determina a eficiência da eluição. Eluições feitas com vazões elevadas acarretam apenas consumo maior do eluente (maior volume de solução). De um modo geral as vazões nas colunas podem variar de 0,1 a 10 mL.cm⁻².min⁻¹; analiticamente aconselha-se a trabalhar de 0,1 a 3,0 mL.cm⁻².min⁻¹.

Na carga, em caso de soluções muito diluídas, ganha-se tempo com vazões maiores e usando uma coluna um pouco maior, Tabela 12.

TABELA 12 – Vazões recomendadas em cromatografia de troca iônica

Resina Catiônica				
	Solução	Partícula	vazão mL.cm ² .min ⁻¹	ref.
Amberlite Ir 100	Grupo do ítrio	0,074-0,088	1,2	(a)
Dowex-50	Grupo do cério	0,25-0,36	0,2-0,4	(b)
Dowex-50	Grupo do ítrio	0,112-0,125	2,2 (100°C)	(a)
Dowex-50	Terras raras	0,044-0,055	1,0 (100°C)	(a)
Resina Aniônica				
Dowex-1	polifosfato de adenosina	<0,074	<3,0	(c)
Dowex-2	amido-ácidos (alanina, glicina)	0,074-0,14	0,14	(d)

(a) KETELLE, B. H. ; BOYD, G. E. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. IV. Separation of the Yttrium group rare earths. *Journal of the American Chemical Society*, v.69, n.11, p. 2800- 2812,1947.

(b) HARRIS, D. H. ; TOMPKINS, E. R. Ion exchange as a separation method. II Separations of several rare earths of the Cerium group (La, e, Pr, and Nd). *Journal of the American Chemical Society* , v.68, n.11, p. 2792-2800, 1947.

(c) COHN, W. E. ; CARTER, C. E. The separation of adenosine polyphosphates by ion exchange and paper chromatography. *Journal of the American Chemical Society*, v.72, n. 9, p. 4273-4275,1950.

(d) PARTRIDGE, S. M. ; BRIMLEY, R. C. Displacement chromatography on synthetic ion-exchange resins.7 Separations using a strongly basic resin. *Biochemistry Journal*, v.49, n.2 p.153-157, 1951.

7.2 *Acondicionamento da Resina*

Geralmente a resina, para muitas finalidades, pode ser usada como recebida do fabricante, apenas lavando-a com água para remover as partículas finas, ou lavar com eletrólito para colocá-la na forma desejada. Sempre que possível, como vimos, o uso de colunas é preferível à operação em copos. A concentração do eletrólito usado para o acondicionamento pode ser tal que se use o menor volume do reagente, porém, soluções muito concentradas não são convenientes, pois as velocidades de troca podem ser tão baixas que necessitem fluxos muito pequenos. Nas resinas tipo forte, com 3-10% DVB, recomendam-se soluções de concentração 0,5 a 2,0 mol.L⁻¹ na maioria dos casos. Após a regeneração (eluídos, conversão) a resina é lavada com água, de modo a eliminar o eletrólito intersticial e o eletrólito embebido (invasão do eletrólito, Donnan).

As resinas comerciais podem conter impurezas orgânicas, como monômeros e polímeros de pequena massa molecular usadas na síntese, ou impurezas provenientes dos catalisadores, corrosão de equipamento, etc. Isso é mais comum nas resinas catiônicas, e para a purificação inicial destas resinas aconselha-se um tratamento com ácidos concentrados seguida de percolação de ácido diluído. Às vezes, é aconselhável um tratamento alternado com NaOH-água-ácido. Sabendo da existência de matéria orgânica, pode lavar com acetona, metanol, etanol, lavando-se em seguida com água. As resinas de “grau analítico” são muito mais caras que as “comerciais” e muitas vezes necessitam também de tratamento prévio para melhor purificação antes do uso.

8. TÉCNICAS DE TROCA IÔNICA

Apresentaremos em seguida algumas das inúmeras aplicações da técnica de troca iônica, inicialmente referentes às resinas iônicas sintéticas. Como vimos, o campo de aplicações dos trocadores iônicos é enorme e decorre, em resumo, dos seguintes fatos:

1. **Técnica simples** – A estabilidade das resinas modernas frente aos reagentes comuns é muito boa. A regeneração da resina em colunas é simples. Boas separações conseguidas com colunas relativamente pequenas.

2. **Separação quantitativas** – mesmo com colunas pequenas obtém um grande número de placas teóricas, equivalentes a um grande número de equilíbrios na coluna. Geralmente as HETP (equivalente height of theoretical plate- altura equivalente de placa teórica) são menores que 1,0 mm.

3. **Larga aplicação** – em sistemas contendo íons simples, íons complexos e material não iônico. Por outro lado, estes podem ser transformados, muitas vezes, em compostos iônicos por tratamento com ácidos ou hidróxidos, ou por complexação, podendo então ser submetidos à troca.

4. **Versatilidade** - A técnica pode permitir, com o mesmo equipamento simples, as operações de separação, concentração e identificação de íons.

5. **Concentração** – praticamente não há limite inferior de concentração na técnica de troca iônica. Ela dispensa mesmo o uso de carregadores, muitas vezes indispensáveis em outras técnicas. As resinas podem mesmo ser consideradas como carregadores ou carreadores universais, com a vantagem de permanecerem insolúveis sob todas as condições do trabalho experimental.

6. **Combinação com outras técnicas** - a troca iônica por si só não é uma técnica completa (ponto de vista analítico). Por outro lado, apresenta a vantagem de poder ser combinada com técnicas tais como espectrofotometria molecular, espectrofotometria de absorção atômica, polarografia, técnicas radiométricas, raios X, espectrografia e podem ser usadas diretamente como suporte para reação de toque (spot test). A troca iônica no estudo dos problemas “traços” permitiu, por exemplo, a descoberta dos elementos sintéticos (experiências envolvendo apenas poucos átomos) e a sua macroseparação praticamente nas mesmas condições estabelecidas para a concentração “traços”. As informações obtidas pela troca iônica em macroconcentração podem ser aplicadas às soluções contendo apenas traços dos mesmos elementos. Já o uso de traçadores radioativos permitiu o desenvolvimento de processos que depois puderam ser aplicados à macroconcentração, mas o problema inverso é mais simples.

A troca iônica como método preparativo concentra e separa, permitindo a separação de matérias em forma conveniente para o exame por meio de outras técnicas.

8.1 *Metais Alcalinos*

Como vimos, a retenção dos íons alcalinos numa resina catiônica deve ser feita em soluções de baixa acidez ou em soluções de preferência de baixa concentração em íons polivalentes. Por outro lado, o uso de ácidos já de concentrações relativamente baixas pode eluir os metais alcalinos das resinas catiônicas. Na Tabela 13 apresenta informações para ácidos mais comuns na separação dos alcalinos.

**TABELA 13 – Coeficiente de distribuição para os metais alcalinos
Resina catiônica forte, Ag-SOW, X-8**

Meio		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
HCl	(mol.L ⁻¹)					
	0,1	33	52	106	120	182
	0,2	19	28	64	72	99
	0,5	8	12	29	33	44
	1	4	6,6	14	15,4	19,4
	2	2,5	3,6	7,4	8,1	10,4
	3	~1	~1	~1	~1	~1
4	~1	~1	~1	~1	~1	
HNO ₃	(mol.L ⁻¹)					
	0,1	33,1	54	99	118	148
	0,2	18,6	29,4	59	68	81
	0,5	8	12,7	26,2	29,1	35
	1	4	6,3	11,4	13,4	16,8
	2	2,5	3,4	5,7	6,6	7,6
	3	1,7	2	3,5	4,1	4,7
4	1,1	1,3	2,6	2,9	3,4	
H ₂ SO ₄	(mol.L ⁻¹)					
	0,05	48	81	138	148	175
	0,1	28,2	47,7	86	91	108
	0,25	11,7	20,1	41,1	44	52
	0,5	5,8	8,9	19,4	21,3	24,7
	1	3	3,7	7,4	8,3	9,1
	1,5	1,6	2,6	3,7	4,4	4,8
2	1,1	1,7	2,9	3,1	3,5	

STRELOW, F. W. E. ; RETHEMEYER, R. ; Bothma, C. J. C. Ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid media with a sulfonated polystyrene resin. *Analytical Chemistry*, v.37, n.1 p. 106-111, 1965.

STRELOW, F. W. E. Separation of cadmium from uranium, cobalt, nickel, manganese, zinc, copper, titanium and other elements by cation exchange chromatography. *Analytical Chemistry*, v.32, n.3, p. 363-365, 1960.

Estes coeficientes de distribuição já permitem separações alcalinos entre si e, melhor ainda, de outros cátions de maior carga, Tabela 14.

TABELA 14 – Método de separação de metais alcalinos

Elemento separado	Mistura	Resina Catiônica	Eluentes	Ref.
Li	Na, Li, K	Wofatit KPS-200	a) HCl 0,1 M elui Li seguido de Na b) HCl 1M elui K	(1) (2)
Li	Mg, Li	Cationite SBS	a) HCl 0,25 ou NaOH 0,15 M para Li b) HCl 0,65 M para Mg	(3)
Li	K,Rb, Cs, Mg, Li	Cationite SBS ou SBRX4	a) HCl 0,025 M para Li + Na b) HCl 0,05 M para K c) HCl 0,085 M para Rb d) HCl 0,1 M para Cs e) HCl 0,5 M para Mg	(4)
Li	Li, Mg, Cs, Al	cationite KU-2	a) HCl 0,01-0,02 M para Li + Na b) HCl 0,05 M para Mg e Ca	(5)
Li	Li, Na, Rb, Cs, Mg, Ca, e Sr	Dowex-50W,X8	HCl 0,2-2 M, eluição por gradiente de eluição	(6)
Li	Na, K, Mg, Cs, Li	Cationite KU-1	a) HCl 0,05 M para Li b) HCl 0,1 M para Na c) HCl 0,2 M para K d) HCl 0,3 M para Mg e) HCl 0,5 M para Ca	(7)

1) JENTZSH, D.; FROTSCHER, I.; SCHWERDTFEGER, G.; SARFERT, G. Quantitative analysis of indium. *Zhurnal of Analiticheskoi Khimii*, v.144, n.1, p. 8-16, 1955.

2) LIEBIG, J.; BREDEHORST, H. Die bestimmung von lithium in silikatischen mineralien. *Analytica Chimica Acta*, v. 24, p. 573-575, 1961.

3) MASLOVA, G. B.; SUSLOVA, E. A.; CHUMUTOV, K. V. Chromatographic separation of lithium and magnesium. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 12, p. 373-4, 1957.

4) STAROBINETS, G. L.; MARINCHIK, G. S. Separation of mixtures of alkali metal ions and the isolation of magnesium from them by column chromatography. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 16, p. 538-43, 1961.

5) GOLOVATYI, R. N. I.; NOVOSEL'KAYA, M. I.; OSHCHAPOVSKII, V. V. Separation of Li^+ , Na^+ from Mg^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} by ion exchange method. *Ukrain. Khim. Zhur.* v.28, p.112-115, 1962.

6) PALIDO, C.; MOREIRA DE ALMEIDA, M. C.; ALMEIDA, A. G. *Revista Portugal Química*. V.7, p.78, 1965.

7) BAGBANLY, I. L. et al Study of conditions for separating lithium from alkali metals and alkaline earths by ion exchange chromatography method. *Azerbaidzhanskii Khimicheskii Zhurnal*, 6, p. 93-102, 1963.

Os elementos Li, Na, K são menos fortemente fixados do que Rb e Cs (e com maior razão ainda do Fr), no caso de resina catiônica tipo forte, monofuncional, como a Dowex-50W. Assim, será possível uma separação em 2 grupos: Li, Na, K e Rb, Cs, Fr. Mas a separação individual dos 3 últimos alcalinos, de modo completo, será difícil (os K_d são próximos). Porém é sabido, que se em vez de resinas monofuncionais sulfônicas forem usadas resinas difuncionais contendo o grupo -OH fenólico, como a Duolita C-3 ou a Diaion SK 1, o cézio é bem melhor fixado pela resina do que os outros. Esta afinidade maior provavelmente é dividida a uma formação de complexo entre Cs e grupo -OH fenólico. Esta formação de complexos aumenta com o número atômico dos alcalinos e é observada quando o pH da solução é acima de 12. Uma seletividade extraordinariamente elevada é encontrada para Cs em soluções de pH acima de 13. Em soluções de NH_4OH a seletividade destas resinas difuncionais para o cézio é a mais elevada em pH acima de 11 e para uma concentração total da solução abaixo de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Uma aplicação interessante é a coleta e separação de radioisótopos em água da chuva (fallout), percolando em resina catiônica forte, Dowex-50, retendo Cs-137, Ce-144, estrôncio-90 e bário-140. Eluição de alcalinos e Cs-137 é feita com $\text{HCl } 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ de cério, cálcio e estrôncio com lactato de amônio $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7, e finalmente, bário com $\text{HCl } 4 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Num outro procedimento, sódio-22 é separado de cézio-137, ambos fixados numa coluna de Dowex-50 e eluição do Na-22 com $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo depois o Cs-137 eluído com $\text{NH}_4\text{Cl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

A seguinte mistura: K, Cs, Ca, Sr, foi resolvida numa resina catiônica, eluindo-se com $\text{HCl } 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{Cl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{Ac } 0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{NH}_4\text{Ac } 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Procedimento semelhante foi usado para coletar e separar K, Césio-137, cálcio, estrôncio-89 e estrôncio-90 em leite (leite percolado diretamente na coluna).

Os metais alcalinos não são apreciavelmente fixados pela resina aniônica embora tenha sido observada alguma retenção de Na e Li em soluções alcalinas de EDTA. Esta observação foi usada para separar Na e Li do Cs, usando EDTA $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 10 como eluente; o Li foi eluído depois com EDTA $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 4,2. Exceto esta aplicação, todos os outros métodos descritos na literatura para a separação do lítio usando resina aniônica faz o uso da bem conhecida propriedade de os metais alcalinos não serem retidos em resinas aniônicas, mesmo na presença de ligantes complexantes como EDTA, citrato e oxalato, enquanto os outros metais são bem retidos; permitindo uma separação eficiente dos alcalinos de metais com cálcio, magnésio e alumínio.

Separação sequencial de Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr e Ba, todos fixados numa coluna de Dowex-50 e eluídos na seguinte ordem:

Na, com formiato de amônio, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;

K e Cs, nesta ordem, com formiato pH 3,2 (tampão);

Mg, Ca, Sr, nesta sequência, com formiato pH 4,0 - 4,1 - 4,4;

Ba, finalmente, com formiato de amônio $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Frequentemente há interesse na separação dos metais alcalinos dos alcalinos terrosos. Várias publicações indicam a separação por meio de um complexante, como EDTA, em meio alcalinos, para outros metais, percolando numa resina catiônica, que retém os alcalinos, enquanto os complexos aniônicos saem no efluente.

Separação Rb-Cs é conseguida eluindo estes elementos de uma resina catiônica, como a Doulite C-3 (-OH fenólico e $-\text{SO}_3\text{H}$), usando NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para eluir Rb e depois HCl 6 mol.L^{-1} , para eluir o céσιο, neste caso, o rubídio e o céσιο sendo contaminados pelos Na^+ . Para separar Cs em quantidades miligramas de grandes quantidades de sais de amônio usando resina catiônica (Zero-Karb), a solução ajustada a pH 13 com NaOH é percolada na coluna, céσιο foi retido preferencialmente. Na^+ e NH_4^+ da coluna são eluídos com HNO_3 $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e finalmente o céσιο com HCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

O cromatograma apresentado na Figura 31 ilustra a interessante resolução da mistura Na, K, Li, e Cd, eluídos sequencialmente com o mesmo eluente.

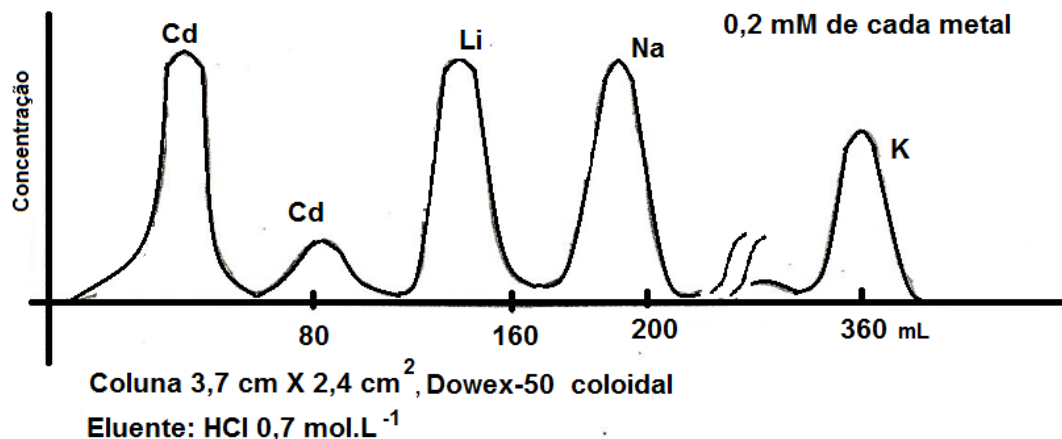


FIGURA 31 – Cromatograma da mistura de metais alcalinos

A mistura Na, K, Rb e Cs foi resolvida completamente, fixando estes elementos numa coluna de Dowex-50 e eluindo com HCl 0,15 mol.L⁻¹, seguindo o fracionamento, Tabela 15, com o uso de traçadores radioativos.

O par Na-K (65 mg KCl e 45 mg NaCl) foi resolvido após fixação em uma resina catiônica forte IR-100, coluna 20 cm x 0,11 cm, eluídos com HClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ (0,12 mL.min⁻¹) saindo todo o sódio nos primeiros 90 mL, ficando o potássio totalmente retido na coluna. Este poderá ser eluído com HClO₄ de concentração maior.

A mistura Na, K, Mg foi resolvida numa Dowex-50, numa coluna de 3,8 cm² de secção, usando-se 60g de resina seca, eluídos numa vazão de 0,6 mL.min⁻¹.cm⁻² eluentes 0,7 mol.L⁻¹. Nos primeiros 370 mL não aparece nenhum dos cátions retidos, nos próximos 160 mL todo sódio foi eluído e nos outros 190 mL todo o potássio foi eluído. O Mg só aparece no volume correspondente a 1100 mL. É claro que após eluir os alcalinos, pode-se aumentar a concentração do ácido para eluir Mg em menor volume.

TABELA 15 – Fracionamento de metais alcalinos

Fração nº	% do total			
	Na	K	Rb	Cs
1	73	0	0	0
2	27	0	0	0
3	0	44	1	0
4	0	48	11	0
5	0	8	16	0
6	0	0	31	2
7	0	0	40	34
8	0	0	1	64

A mistura Na, K, Rb, Cs foi também resolvida numa coluna de Amberlite IR 100, eluindo-se Na e K, um após o outro, com HCl 0,1 mol.L⁻¹, e Rb e Cs com HCl 1,0 mol.L⁻¹.

Estes exemplos de separações podem ser aplicados para a determinação de Na, K, Mg, e Ca em cinzas de leite e urina; Na e K em sangue humano; Rb e Cs em água do mar.

8.2 Metais Alcalinos-Terrosos, Berílio, Alumínio

Embora seja também possível separar os metais alcalinos-terrosos com ácidos inorgânicos, eluindo-os normalmente, isto é, sem a formação de ânions complexos, muito frequentemente se faz uso de agentes complexantes para eluir tais elementos de resina catiônicas. Daremos apenas alguns exemplos de separações.

Tompkins usando uma Amberlite IR-1 ou IR-100, 40-60 mesh, separou ^{89}Sr e ^{90}Sr de ^{140}Ba , contendo descendentes ^{90}Y e ^{140}La [Thompkins,1947], eluindo-os com 5% ácido cítrico, pH 5 acertado com NH_4OH , conseguindo ótima separação. Ainda Tompkins, usando uma coluna de Dowex-50 (coloidal) de 15,0 cm altura x 1,0 cm^2 de secção, separou Ra (20mg) + ^{140}Ba e ^{140}La (descendente do ^{140}Ba) e Sr (20 mg) + ^{89}Sr + ^{90}Sr . Eluente: citrato de amônio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7,8, fluxo $0,3 \text{ mL.min}^{-1}$, Tabela 16.

TABELA 16 – Curva de eluição

Fração Nº	% do total			
	La	Sr	Ba	Ra
1	16,7	2,9	-	-
2	75	4,4	-	-
3	1,1	6,3	-	-
4	0	78,5	-	-
5	1	7,8	-	-
6	0,4	0,1	-	-
7	5,8	-	82,5	-
8	-	-	15,9	-
9	-	-	1,6	-
10	-	-	-	-
11	-	-	-	-
12	-	-	-	-
13	-	-	-	9,4
14	-	-	-	24,8
15	-	-	-	40,6
16	-	-	-	22,5
17	-	-	-	2,6
18	-	-	-	0,1

TOMPKINS, Edward R., KHYM, Joseph X. and COHN, Waldo E., Ion-Exchange as a Separations Method. I. The Separation of Fission-Produced Radioisotopes, Including Individual Rare Earths, by Complexing Elution from Amberlite Resin, *Journal of the American Chemical Society*, v.69, n.11, p. 2769–2777,1947.

Lerner e Rieman usando uma coluna (19 cm x 2,5 cm^2) de Dowex-50 coloidal, equilibrada com lactato de amônio $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$, separaram Ca, Sr, Ba. A eluição foi feita com lactato de amônio $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Todo o cálcio eluído nos primeiros 74 mL, Sr eluído nos próximos 58 mL e para dessorver o bário foram necessários mais 325 mL. A coluna continha 1,0 mmol de cada elemento.

Magnésio e cálcio analisados em dolomitas e outros minerais. Numa coluna contendo Dowex-50, 6,3 cm de altura e aproximadamente 1 cm de diâmetro, Mg é eluído com HCl 1,2 mol.L⁻¹ (375 mL) ou com HCl 1,07 mol.L⁻¹ (475 mL). Todo cálcio continuou retido na coluna e determinado por diferença pela titulação Ca+Mg total.

A mistura Li, Be, Al foi resolvida numa resina catiônica, sendo Li⁺ eluído primeiro com HCl 0,1 mol.L⁻¹, Be eluído depois com CaCl₂ 0,05 mol.L⁻¹ e por último Al³⁺ eluído com HCL 4 mol.L⁻¹

Berílio é fortemente retido em resinas catiônicas fortes de sua soluções em ácidos diluídos, HCl, HNO₃ e H₂SO₄, mostrando afinidade crescente na ordem HCl < HNO₃ < H₂SO₄ para a mesma concentração do ácido, como pode ser visto na Tabela 17.

TABELA 17 – K_d^{Be} em resina birad AG 50 W-X8 (catiônica)

Normalidade ^(*)	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
0,1	225	553	840
0,2	117	183	305
0,5	42	52	79
1	13,2	14,8	27
2	5,2	6,6	8,2
3	3,3	4,5	3,9
4	2,4	3,1	2,6

CHOLAK, J.; HUBBARD, D. M. Spectrographic determination of beryllium in biological material and in air . *Analytical Chemistry*, v.20, p.1 p. 73–76, 1948.

BARNES, B. C. ; STOCK, C. R. Apparatus for transmission of slightly hazy material. *Analytical Chemistry*, v.21, n.1, p. 181-184, 1949.

^(*) Vide nota dos coordenadores

Interessante separação de Be de outros metais é baseada no fato de, em soluções levemente ácidas contendo EDTA, Be-II não forma complexos, enquanto vários outros elementos são complexados, como Fe-III, Cu-II, Bi-III, Th-IV. Nestes casos a seletividade é alta. Por outro lado, Berílio forma complexos fracos com íons oxalato, e complexos mais estáveis com salicilato, lactato e carbonato, quando então sua fixação por uma resina catiônica é evitada. Esta propriedade é usada para separar berílio de metais que não formam complexos nestas condições, então fixados na resina catiônica.

Berílio pode ser separado numa mistura contendo Al, Fe, Ba, Sr, Ga, La e outras terras raras, Zr, Th, Cd, Sn, Se, Hg, V, Mo, Au, As, usando resina catiônica forte (Dowex AG-50W, X8), percolando na coluna em HCl 0,2-0,5 mol.L⁻¹; com 0,5 mol.L⁻¹ todos os elementos depois do cádmio são eluídos primeiro. Em seguida Be é removido com HCl 1,0 mol.L⁻¹, enquanto Al, Fe, metais alcalino-terrosos e outros ainda ficam na coluna.

8.3 Ferro

Fe-III de suas soluções ácidas diluídas pode ser bem retido por resina catiônica. Em meio complexo, como por exemplo, HCl, pode ser separado de vários elementos, por não ser retido por resina catiônica. Vários esquemas utilizam o complexo FeCl_4^- para separar o ferro, podendo este ânion complexo passar inalterado por uma coluna de resina catiônica ou então ser bem fixado numa coluna de resina aniônica forte. Por exemplo, para separar traços de Fe^{3+} de maiores quantidade de K^+ , adicionar um excesso de Cl^- em meio ácido e percolar numa resina aniônica, forma R-Cl, ou para separar traços de K^+ de muito ferro, complexar o Fe-III com Cl^- em meio ácido e percolar numa resina catiônica R-H⁺ forte. Já vimos aqui que se pode conseguir boas separações com a técnica de troca iônica usando-se soluções de elevadas concentrações iônica.

Separação do grupo Fe-III, Al-III, Cr-III e Terras Raras pode ser conseguida usando o princípio descrito acima, fixando o ânion FeCl_4^- numa resina Dowex-1 em HCl $9,0 \text{ mol.L}^{-1}$, quando apenas o ferro é retido na resina. A eluição do ferro pode ser feita com água ou HCl diluído ($0,1$ a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

8.4 Prata

Em meio HNO_3 , Ag^+ pode ser bem retida por resina catiônica forte, com K_d^{Ag} de 156, 86, 36, 18, 8, 5 e 4 para HNO_3 $0,1$ - $0,2$ - $0,5$ - $1,0$ - $2,0$ - $3,0$ e $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em Dowex-50. Porém, não é retida por resina catiônica forte de suas soluções HCl $0,2$ a $9,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e relativamente pouco retida de suas soluções HClO_4 $1,7$ e $10,0 \text{ mol.L}^{-1}$, com $K_d = 11,3$ e $9,0$ respectivamente. Assim, para reter prata em resina catiônica, o melhor meio é o HNO_3 , a prata podendo depois ser eluída com vários reagentes complexantes, incluindo-se o HCl . Neste caso, se a concentração de Ag na resina for suficiente, precipita-se o AgCl na fase resina, a prata podendo então se separada de outros metais também fixados na resina catiônica, como cobre, ferro, chumbo, que serão eluídos primeiro. Um bom eluente para prata será nitrito de sódio, formando com ela um ânion complexo.

Boas separações podem ser conseguidas de Ag na presença de elementos como cobalto, ferro, bismuto, na presença de EDTA, percolando a solução em resina catiônica, apenas a prata ficando retida. Um outro eluente para Ag^+ em resina catiônica é o sulfito de sódio, formando também complexos aniônicos. Separação Ag , Pb , e Hg-II foi conseguida em resina catiônica eluindo sequencialmente Pb com acetato de amônio $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, Ag com acetato de amônio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e finalmente Hg com acetato de amônio $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Prata, na forma de complexos aniônicos, pode ser fortemente retida em resinas aniônicas fortes, como Dowex-1, por exemplo, em meio 0,1 a 2,0 mol.L⁻¹ em HCl, com coeficientes de distribuição de 1000 a 100, respectivamente. Aumentando-se a concentração do HCl o K_d para Ag diminui, sendo apenas aproximadamente 1,0 em HCl 9,0 mol.L⁻¹. Havendo grandes quantidades de prata no sistema, quase sempre ocorre precipitação de AgCl dentro da coluna em todas as concentrações de HCl. Já em ácidos como HNO₃ 0,1 a 14,0 mol.L⁻¹, ou de HF 0,1 a 24,0 mol.L⁻¹, não se observa fixação de prata na resina aniônica. Cianeto complexo de prata, em meio alcalino, é fortemente retido pela resina aniônica. O mesmo acontece em soluções 0,004 a 5,5 mol.L⁻¹ em tiosulfato de sódio.

Boa separação é conseguida para o par Ag-Cu. Em HCl 0,5 mol.L⁻¹, a prata sendo fixada na resina aniônica, enquanto cobre aparece no efluente. Prata pode ser eluída com HNO₃ 1,5 mol.L⁻¹. Uma outra separação interessante é de Ag de Pd, no sistema clorídrico aniônica, o cloreto de paládio aniônico, sendo fixado na resina em HCl 10,0 mol.L⁻¹, enquanto a prata não é retida. Prata pode ser separada também assim de arsênio.

8.5 Ouro

Os métodos mais usualmente empregados para separação de ouro de vários outros elementos se baseiam na retenção de complexos aniônicos de ouro numa resina aniônica. Frequentemente são usados métodos nos quais aparecem AuCl₄⁻, Au(CN)₄⁻ e AuBr₄⁻. Outros métodos aproveitam os mesmos complexos para separar ouro de outros elementos, fixando estes em resinas catiônicas, enquanto o ácido HAuCl₄ em meio HCl de 0,1 a 4,0 mol.L⁻¹ não é fixado. Em acidez mais elevada já ocorre retenção, em HCl 10,0 a 12,0 mol.L⁻¹, Dowex-50 X-12 os K_d para Au são da ordem de 100. A fraca retenção de ouro em resina catiônica Dowex – 50 em HCl 2,0 mol.L⁻¹, possibilita sua separação de mercúrio, que nesta situação fica retido na coluna.

Em resinas aniônicas fortes o complexo cloroáurico é fortemente fixado no extenso intervalo de concentração HCl 0,1 a 12,0 mol.L⁻¹. Os K_d diminuem regularmente de 10⁷ em HCl diluído para 10⁴ em HCl 12,0 mol.L⁻¹.

Em meio HNO₃ 1,0 a 14,0 mol.L⁻¹ ouro também é retido na resina aniônica forte Dowex-1, mais a fixação diminui muito pronunciadamente com o aumento da acidez. Em HNO₃ 1,0 mol.L⁻¹ os K_d são de 10³ e em HNO₃ 14,0 mol.L⁻¹ são aproximadamente 500.

Em HF 0,1 a 24,0 mol.L⁻¹ observa-se boa retenção de ouro na resina aniônica; em meio alcalino o cianeto complexo de ouro é fortemente retido pela resina aniônica.

8.6 Metais do Grupo da Platina

Há muitos trabalhos publicados referindo-se a separação dos elementos do grupo da Pt entre si e como um grupo, de outros metais.

De um modo geral os elementos do grupo da Pt (M) formam cloro complexos aniônicos do tipo MCl₆²⁻, muito estáveis, não retidos em resinas catiônicas, mas bem fixados em resinas aniônicas. Esta não retenção em resina catiônica em meio HCl permite separações do grupo da Pt de metais como cobre, níquel, chumbo, cobalto, terra raras, berílio, alcalinos, alcalino terrosos, alumínio, que são retidos.

Em meios HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄ diluídos os metais do grupo da Pt podem ser fixados em resinas catiônicas Dowex-50, a retenção diminui com o aumento da concentração do ácido, é bem alta em ácido 0,1 mol.L⁻¹, se não houver ligante complexante como Cl⁻, Br⁻, CN⁻, I⁻.

Separação dos elementos do grupo da Pt entre si foi conseguida numa Dowex-50 em meio HClO_4 , sendo Pd, Rh e Ir retidos na coluna enquanto Pt passou no efluente. Pd foi eluído com HCl $0,05 - 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e depois Rh e Ir eluídos com HCl $2,0$ e $4,0 - 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

Uma separação Pd e de Ir foi conseguida em meio amoniacal baseada no princípio de que o complexo $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ é retido na coluna de resina catiônica, enquanto o irídio, como IrCl_6^{2-} não é retido. Paládio foi eluído com HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Platina e ródio em meio amoniacal não são retidos em resina catiônica na presença de cloreto, este fato possibilita também algumas separações.

Pd-II e Pt-IV são fortemente retidos em resinas aniônica forte em soluções de HF variando de $1,0$ a $24,0 \text{ mol.L}^{-1}$, enquanto Ru-IV não é retido e apenas pequena retenção de Rh – III e Rh – IV.

8.7 Titânio

Os principais métodos para separação de titânio de outros elementos fazem uso de resinas catiônicas, aproveitando-se da fixação ou não fixação daquele elemento.

Em soluções ácidas Ti-IV (TiO^{2+}) é retido em resina catiônica, as afinidades depende do tipo do ácido e de sua concentração. Geralmente a retenção de titânio pela resina catiônica diminui com a concentração do ácido e para uma concentração constante do ácido os K_d diminuem na seguinte ordem $\text{HClO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$. Para os ácidos clorídrico e sulfúrico a retenção cai drasticamente, evidenciando a formação de complexos aniônicos. Esta foi confirmada com resinas aniônicas, BioRad AG 50W-X8 e Dowex-50-X4, nas quais os cloretos e sulfatos complexos de titânio foram retidos. O mesmo não ocorre com HNO_3 e HClO_4 , Tabela 18.

Em meio HF titânio forma complexo aniônico muito estável, esperando-se então que neste meio não possa ser fixado numa resina catiônica. Em ácido sulfúrico diluído (0,025 a 0,05 mol.L⁻¹) tanto o íon TiO²⁺ como também o complexo formando na presença de excesso da água oxigenada, TiO(H₂O₂)²⁺, é absorvido pela resina catiônica forte. Titânio forma também complexos relativamente bem estáveis, com ligantes como EDTA, ácido cítrico e ácido oxálico, o que possibilita também boas separações de outros elementos.

Exemplos de separações Al - Ti, em resina catiônica, eluição com HCl diluído (titânio), fixando Al na coluna. Separação Ti - Al - Fe, em HCl 9,0 mol.L⁻¹ resina aniônica para reter FeCl₄⁻, passando Ti e Al no eluente.

TABELA 18 – Kd para Ti-IV em ácidos inorgânicos

Normalidade	HClO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
0,1	—	1410	10 ⁴	395
0,2	—	461	297	225
0,5	—	71	39	46
1	20	14	12	9
2	10	6,5	3,7	2,5
3	6	4,5	2,4	1
4	7	3,4	1,7	0,4
6	30	—	1	—
9	5000	—	2	—
10	10000	—	5	5

Strelow, F W .E. *Analytical Chemistry*. v.32, p.1105, 1960.

Strelow, F. W. S, e al, *Analytical Chemistry*. v.37 , p.106, 1965.

Em resinas aniônicas Ti-IV não é retido em meio HCl diluído, mas apreciável retenção é obtida em HCl mais concentrado, conforme a Tabela 19.

TABELA 19 – K_d para Ti-IV em meio HCl

HCl (mol.L ⁻¹)	K _D
8,9	0,6
9,9	2,6
10,8	14,3
11,7	66

Nesta situação provavelmente o complexo é $TiCl_6^{2-}$. Titânio-III não é retido pela resina aniônica em nenhuma concentração de HCl. Na forma de seu complexo hexafluorotitanato, TiF_6^{2-} , ele é bem retido em resina aniônica forte em várias concentrações mais baixas. Em HF 11,0 mol.L⁻¹ o K_d é 1000 e em HF 24,0 mol.L⁻¹, K_d é 10 (DE–Acidite FF), presença de HCl e, mais acentuadamente de HNO₃, diminui a retenção de titânio em meio HF nas resinas aniônicas.

Em meio HNO₃ não há nenhuma retenção de titânio em resinas aniônicas, para qualquer concentração do ácido. Já em meio H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ há alguma retenção em resina aniônica, mas esta diminui com o aumento da concentração do ácido. Porém, agora se houver HF presente, a absorção de titânio aumenta consideravelmente. Em soluções ácidas diluídas e presença de água oxigenada não há retenção de titânio na resina aniônica.

Estes são os principais fatos que permitem aplicação tanto de resina aniônica como de resina catiônica à química do titânio.

8.8 Zircônio e Háfênio

A grande dificuldade na separação deste par, pelos processos mais convencionais, é devido ao comportamento químico muito semelhante entre eles. As técnicas de extração por solvente e troca iônica tem apresentados resultados animadores na separação deste par.

Como para titânio, a fixação em resina catiônica, BioRad Ag 50 W-X 8 e Dowex-50-X4, depende do tipo do ácido presente e de sua concentração, por exemplo, sendo Hf e Zr menos fixados na presença de ácido sulfúrico do que na presença dos outros ácidos inorgânicos, Tabela 20.

TABELA 20 – Kd para Zr e Hf

Molaridade	HClO ₄		HNO ₃		HCl		H ₂ SO ₄ ^(*)	
	Zr	Hf	Zr	Hf	Zr	Hf	Zr	Hf
0,1	>10 ⁵	>10 ⁵	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁵	>10 ⁵	546	2690
0,2	>10 ⁵	>10 ⁵	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁵	>10 ⁵	474	1240
0,3	>10 ⁵	>10 ⁵	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁵	>10 ⁵	98	160
1,0	>10 ⁵	>10 ⁵	6500	2400	7250	>10 ⁵	4,6	12,1
2,0	>10 ⁵	>10 ⁵	652	166	489	>10 ⁵	1,4	1,7
3,0	100	60	112	61	11	7	1,2	1,0
4,0	40	30	30,7	20,8	7	4	1,0	0,7
6,0	20	15	<20,8	<20,8	2	2	<<0,7	<<0,7
9,0	1000	1000	<20,8	<20,8	4	2	<<0,7	<<0,7
10,0	1000	1000	<20,8	<20,8	4	2	<<0,7	<<0,7

(*) Os Kd do H₂SO₄ são válidos para (0,05; 0,10; 0,15; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,5; 5,0 mol.L⁻¹)

Observação importante é que em meio sulfúrico háfnio é melhor fixado na resina catiônica do que zircônio, enquanto para os outros ácidos inorgânicos o zircônio é melhor retido na resina catiônica. Isso permite uma separação favorável de Hf-Zr, usando-se colunas relativamente pequenas, para reter o constituinte de menor porcentagem na mistura (Hf), o zircônio passando no efluente (na natureza Zr:Hf =100:1, aproximadamente). Em meio sulfúrico o zircônio tem maior afinidade para resina aniônica, enquanto para outros ácidos inorgânicos é o Háfnio que tem afinidade para resina aniônica.

Na presença de ligantes com os quais formam complexos aniônicos, com o Hf, ácido oxálico, EDTA, carbonato, Hf e Zr não são retidos pelas resinas catiônicas, podendo assim serem separados de vários outros elementos.

Vários métodos indicam a separação Zr-Hf em resina catiônica na presença de um complexante. Por exemplo, em Dowex-50, Zr e Hf são separados numa solução HNO_3 e ácido cítrico (0,45:0,09) mol.L^{-1} , sendo o zircônio eluído na frente do háfnio.

Na separação de zircônio e háfnio de outros elementos se faz uso da grande afinidade destes elementos por resinas catiônicas fortes como BioRad Ag 50W-X8, em meio HCl 2 mol.L^{-1} , separando-os de Ti, Fe -II, Fe -III, Al, Cu, Ni, Pb, Co, Mn, Zr, Cd, Sn-II, Sn-IV, Hg-II, U-VI, Be, Mg, NH_4^+ , Li, Na, K, Rb, todos eles sendo retidos nestas condições.

Elementos retidos juntamente com Zr são: Th-IV, terras raras, Cr-III, Sr e Ba. Mesmo após a eluição de zircônio com HCl 5,0 mol.L^{-1} o tório ainda permanece na resina. Separação Be-Zr foi conseguida em resina catiônica na presença de HNO_3 2,0 mol.L^{-1} ou em solução 2% EDTA pH 5,0-5,5, o berílio não formando complexo com EDTA e sendo retido pela resina catiônica, os versenatos de zircônio sendo eluídos. Separação Zr-Al-Cr foi conseguida em resina catiônica forte, eluindo-se Al e Cr em HCl 1,0 mol.L^{-1} , zircônio ficando na coluna, eluído depois com HCl 4,0 mol.L^{-1} .

O par zircônio-95 / nióbio-95, produtos de fissão, é geneticamente ligado. Várias separações destes dois radioisótopos são baseadas em troca iônica, em resina catiônica e aniônica. Em Dowex-50, por exemplo, Nb é eluído primeiro com HCl 0,2 mol.L^{-1} e depois zircônio é eluído com HCl 3,0 mol.L^{-1} ou ácido oxálico 0,5%. Zircônio e nióbio formam oxalatos complexos aniônicos, muito estáveis (ácido oxálico 0,5%) podendo ser separado de vários outros produtos de fissão, sendo Zr e Nb retidos em resina aniônica.

A não retenção de zircônio em resina catiônica em solução de HF permite sua separação de magnésio, que é retido. Em meio HClO_4 1% - NH_4F 0,1 mol.L^{-1} zircônio não é retido em resina catiônica, mas é retido de sua solução HClO_4 25% e H_2SO_4 1-2%, permitindo, por exemplo, separação zircônio de titânio, os dois sendo fixados na catiônica em meio ácido sulfúrico 1-2 % e o titânio depois eluído com HClO_4 25%.

Em resina aniônica os complexos de zircônio e háfnio em meio HF H_2SO_4 são fortemente fixados, mas os formados em meio HCl são moderadamente fixados e em meio HNO_3 a retenção é fraca. Em HF diluído a fixação de Zr e Hf é bem mais forte, caindo os K_d com o aumento da concentração do ácido. O mesmo é válido para ácido sulfúrico, sendo fortemente retido em resina catiônica forte em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ a $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, diminuindo os K_d com o aumento da concentração do ácido, sendo praticamente zero em H_2SO_4 $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Em meio HCl Zr e Hf não são retidos em Dowex-1 e Dowex-2 em $0,1$ a $7,0 \text{ mol.L}^{-1}$, mas com o aumento da concentração do ácido a fixação nas resinas aniônicas torna cada vez mais eficiente; coeficientes maiores que 1000 são obtidos em HCl $11-12 \text{ mol.L}^{-1}$.

A forte absorção de zircônio em resinas aniônicas como Amberlite IRA - 400, Dowex-1 e Dowex-2, fortes, em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ possibilita sua separação de Be, Mg, Ca, Al, Cu, Zn, Cd, Ti, Cr-III, Mn-II, Fe-II, Co, Ni, As, Pb, terras raras e outros elementos que não formam sulfatos aniônicos. São retidos juntamente com o zircônio: Sb, Sn-II, V-V, Mo-VI, W-VI e U-VI, quando se elui zircônio com HCl $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$, são também parcial ou totalmente eluídos. Separação Zr-Th-Nb é conseguida em meio H_2SO_4 $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ - Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em resina aniônica forte, tório não ficando na resina e zircônio e nióbio, retidos, eluídos depois com HCl $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Separação Zr-Cu e Mo, Ti-V e Mg em Dowex-1, aniônica forte, eluição sequencial com HCl $9,0 \text{ mol.L}^{-1}$ Zr, Ti, V, Mg, HCl $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ Cu e HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ Mo.

Separação Zr, Cs, Ba, Sr, Pb, Cd, foi conseguida em resina aniônica Dowex-21K, em meio ácido cítrico 5% pH 2,7-3,0; zircônio sendo fixado na resina. Interferentes são metais tri e tetravalente, que formam citratos complexos aniônicos. Urânio, molibdênio e vanádio também são retidos.

8.9 Nióbio e Tântalo

O par nióbio e tântalo, assim como o par háfnio-zircônio, mostram uma semelhança química muito pronunciada, dificultando a sua separação. A maioria dos métodos empregados para a separação destes dois elementos de outros e entre si, é baseada na extração por solventes de seus complexos aniônicos ou então o uso destes mesmos complexos aliados à troca iônica em resinas aniônicas.

Nas suas soluções muito frequentemente Nb e Ta estão na forma de ânions, daí o uso mais comum de resinas aniônicas na química destes dois elementos. Em meios HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, K_d para Nb-V é da ordem de 12 e cai regularmente com aumento da acidez até $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$, onde $K_d = 0,1$. Comportamento semelhante é observado com ácido sulfúrico. Já em meio HCl nem Nb nem Ta é retido apreciavelmente ($K_d = 1$ em HCl $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$). Em HClO_4 $9,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e na presença de traços de F^- , os dois elementos são fortemente absorvidos por resina catiônica forte (Dowex-50), com $K_d \cong 1000$.

Praticamente este comportamento em resina catiônica em meio HClO_4 é único, na maioria dos casos não sendo retidos por resina catiônica em outros meios, fato que é explorado para separá-los dos outros elementos. Dada a dificuldade de solubilização destes dois elementos em ácidos inorgânicos, eles aparecem nas soluções usualmente na presença de agentes complexantes, como ácido tartárico, cítrico e EDTA. Por exemplo, em HCl $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ + 2 % ácido tartárico Nb e Ta não são retidos em resina catiônica, podendo ser separados de Ti e Fe que ficam na resina.

Em resina aniônica há boa fixação de Nb–V e Ta–V em meio HF, com $K_d \cong 100$ ou mais, aumentando com a diminuição da concentração do HF de 24,0 até 1,0 mol.L⁻¹. Também são retidos em meios HCl-HF e HNO₃-HF, conforme Tabela 21, sendo que o K_d (Ta) é sempre maior que o K_d (Nb) em acidez intermediária. Em altas concentrações do ácido a absorção é igual para os dois elementos. Em HCl 0,5 mol.L⁻¹ a fixação em aniônica forte é boa com $K_d \cong 100$ para os dois, os K_d caindo e passando por um mínimo em acidez 4,0 a 5,0 mol.L⁻¹ subindo novamente em HCl 8,0 mol.L⁻¹ quando os $K_d = 100$ para Nb e 10 para Ta.

TABELA 21 – K_d para Ta e Nb em diversos meios

Meio (mol.L ⁻¹)	RESINA	K _d Ta	K _d Nb
HF:HCl (1:8)	De-Acidite FF	50	20
HF:HCl (1:0,5)	De-Acidite FF	500	80
HF:HCl (1:5)	De-Acidite FF	?	9
HF:HNO ₃ (1:12)	Dowex - 1	8	~10
HF:HNO ₃ (1:1)	Dowex - 1	100	~10

Em meio H₂SO₄ e resina aniônica forte a absorção aumenta consideravelmente para Nb quando a concentração de ácido é diminuída de 1,0 a 0,05 mol.L⁻¹; a absorção para tântalo é apenas levemente afetada pela concentração do ácido sulfúrico.

Em HNO₃ de 0,1 a 14,0 mol.L⁻¹, ambos Nb e Ta são apenas levemente fixados pela resina aniônica.

Para a separação do par Nb-Ta apenas os meios HCl-HF são usados mais frequentemente.

Separação Nb-Ta foi conseguida com Dowex-2 usando mistura HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eluente, Nb saindo primeiro. ($K_d^{\text{Nb}} = 74$ e $K_d^{\text{Ta}} = 181$). Quando o eluente é HCl $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ Ta é eluido antes que Nb ($K_d^{\text{Nb}} = 11,2$ e $K_d^{\text{Ta}} = 5,6$). Nas separações de Nb-Ta com estes eluentes recomenda-se uma resina Dowex-1 ou Dowex-2, contendo pelo menos 8% DVB para garantir altos fatores de separação.

8.10 Molibdênio, Tungstênio, Vanádio

Molibdênio é um elemento facilmente separado dos demais por sua forte retenção em resinas aniônicas, existindo frequentemente como ânion em suas soluções; praticamente não há retenção de Mo em resina catiônica.

Mo-VI e W-V em meio ácido diluído, meio neutro ou em soluções alcalinas existem predominantemente como ânions, e sua retenção em resina catiônica é baixa. Em HNO_3 $0,2$ a $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ os K_d (Mo) passam de 5 a 1. Comportamento semelhante é observado em meios H_2SO_4 , e HCl. Em HCl $0,2$ a $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ os K_d (Mo) diminuem de 11 a 0,3, podendo separá-los de muitos outros elementos que são bem fixados na resina catiônica nestas condições. Em elevada concentração de ácido clorídrico, por exemplo, em HCl $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$ há pequena elevação do $K_d=1,6$. Mas em HClO_4 este aumento de retenção do molibdênio é pronunciado, obtendo-se K_d (Mo) = 10^4 em HClO_4 $10,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Também para tungstênio se observou um $K_d = 10^3$ em HClO_4 $10,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Separação Mo de Fe-III, Cu, U-VI, V e Ti em HNO_3 diluído é conseguida fixando-se os elementos em resina catiônica, Mo passando no efluente.

Na Tabela 22 apresentam-se as separações de Mo em resina aniônica forte.

TABELA 22 – Algumas separações de Mo em resina aniônica forte

Elementos Separados	Efluentes	Resina
W e U	HCl 9 M – HF 1 M para W HCl 0,1 M para U	DOWEX - 1
Mo, W, U, Fe	HCl 0,5 M – HF 1M para U e Fe HCl 9 M – HF 1 M para W; 3. HCl 1 M p/Mo HCl 8 M para Cs HCl 9 M – HF 1M para W	DOWEX - 1
Mo, W, Nb, Ta, Ti	HF 3,5% para outros elementos HCL 8 M para Ti HF 10% - HCL 60% para W HF 20% - HCL 25% para Mo NH ₄ Cl 14% - HF 4% para Nb NH ₄ Cl 14% - NH ₄ F 4% para Ta	DOWEX - 2
Mo, Fe, Al, Ca	HNO ₃ ou HCl para Fe, Al e Ca NaOH 5% para Mo	Anionite PE - 9
W e Ti	Solução ácida pH 1 para Ti HCl 8 M para W	Anionite EDE–10p

A fixação de vanádio em resinas catiônicas, a partir de suas soluções levemente ácidas, permite separações deste elemento de vários outros e do molibdênio. Na presença de ligantes que formam complexos aniônicos o vanádio pode ser retido em resinas aniônicas.

V–IV em soluções ácidas (inorgânicas) diluídas são bem fixados em resina catiônicas fortes. Vanádio tetravalente VO^{2+} , é mais fortemente fixado do que vanádio pentavalente, porque, neste caso, o cátion provavelmente é monovalente, VO_2^+ , e logo, de menor afinidade para com a resina. Com o aumento da acidez da solução a resina de vanádio diminui acentuadamente.

Admite-se que em baixa concentração, por exemplo, $HCl\ 0,5\ mol.L^{-1}$, vanádio não é reduzido a V–IV, mas não é o caso quando V–V é retido a partir de soluções mais concentradas, ou de suas soluções ácidas ao redor de $0,1\ mol.L^{-1}$.

Admite-se que ao redor de $pH\ 1,0$ Vanadato é reduzido pela própria resina a V–IV, na razão direta do tempo de contacto da solução com a resina, a espécie tetravalente podendo ser fortemente fixada pela resina. Aqui a forma inicial da resina já tem importância, por exemplo, $R-H^+$ provocando mais redução do que a forma $R-NH_4^+$. Para evitar qualquer fixação do vanádio na resina catiônica, a solução de carga deverá conter um pouco de água oxigenada para mantê-la na forma de Vanadato ou então o pH do influente deve ser acima de 5. Em pH baixo, vanádio é retido apreciavelmente, mas na presença de água oxigenada forma peróxidos complexos de V–V, não fixados na resina catiônica. Na presença de um redutor como SO_2 , vanádio passa a V–IV, sendo então bem fixado em resina catiônica em ácido diluído.

Usando a propriedade de não absorção em meio $H_2SO_4\ 0,01\ mol.L^{-1}$ ou $HClO_4$ diluído na presença de H_2O_2 , V–V pode ser separado de Fe–III, Co, Ni, terras raras, Al, Zn, Bi, Mg, Ca, Mn–II, Cd, Cu, Ga, In, U, Pb, Ag, Hg, Cr–III, Zr e Ti em resina catiônica forte, somente o vanádio saindo no efluente. Usando-se $HCl\ 0,5\ mol.L^{-1}$ como eluente em DOWEX – 50, V–V pode ser separado de Cu, Fe–III, Th, Co, Ni, Zn, Al, Zr, Ca, U, Ti e Mn, todos eles ficando na resina; Vanádio é eluído e se houver Mo, também acompanhará o V.

Na Tabela 23 apresentam-se os valores de K_d para vanádio em resina DOWEX-50.

TABELA 23 – Kd V em Dowex – 50

mol.L ⁻¹	V-IV	V-V	Ref.
HCl			
0,1	-	13,9	(1) (2)
0,2	230	7,0	
0,5	44	5,0	
1,0	7,2	1,1	
2,0	4	0,7	
3,0	2	0,2	
4,0	1	0,3	
6,0	0,7	0,8	
9,0	-0,3	-2,0	
HNO ₃			
0,1	495	20	(3)
0,2	157	10,9	
0,5	35,6	4,9	
1,0	14	2	
2,0	4,7	1,2	
3,0	3	0,8	
4,0	2,5	0,5	
H ₂ SO ₄			
0,05	1230	27,1	
0,1	490	15,2	
0,25	140	6,7	
0,5	46,6	2,8	
1,0	11,5	1,2	
1,5	2,4	0,7	
2,0	0,4	0,4	
HClO ₄			
1,0	-10	<1	(1)
3,0	4	-1	
6,0	7	6	
9,0	50	>100	
10,0	100	>100	

(1) STRELOW, F.W, E., *Analytical Chemistry*, V.32, p. 1185,1960.

(2) NELSON, F., MURASE, T., and KRAUS, K.A., *Journal Chromatography*,v.13,p. 4503,1964.

(3) STRELOW, F.W.E, RETHEMEYER, R, and BOTHMA, C.J.C, *Analytical Chemistry*, v.37, p. 106, 1965.

Vanádio–V foi bem separado de Mg, Ca, Al, Fe, Ti, Cr, Ni, e Mn usando apenas resina catiônica Katex FN, na qual o V–V é reduzido a V–IV, sendo fixado com os demais cátions. Foi eluído seletivamente com água oxigenada; titânio não é eluído nestas condições, porque seu próprio peróxido complexo é catiônico e fica fortemente retido na coluna. Técnica como esta pode ser aplicada á determinação de vanádio em óleos.

A fixação de vanádio em HClO_4 $9,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em resina catiônica permite sua separação de elementos como Cr–III e Ni, que não são retidos.

Vanádio–IV é fracamente retido por resina aniônica forte em HCl $0,1$ a $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$. V–V é fortemente retido em DOWEX – 1 em HCl $6,0$ a $7,0 \text{ mol.L}^{-1}$. V–V não é retido em resina aniônica em qualquer concentração de HNO_3 . Vanádio–V é absorvido em resina aniônica forte em soluções de H_2SO_4 menor que $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, mas sua fixação na mesma resina é muito baixa quando em concentração mais elevada do ácido.

Em meio ácido diluído V–IV forma complexos aniônicos com oxalato, citrato, ascorbato, EDTA, manitol e tiocianato, sendo fixadas por resinas aniônicas.

Como vanádio não é retido em resina aniônica forte em HCl $9,0$ a $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$, pode ser separado de elementos que nestas condições formam complexos, como Fe e Co.

Também em HCl diluído, vanádio não sendo absorvido, pode ser separado de elementos que são fixados na resina aniônica, como Cd, Sn, Hg, Au, Pt, Zn, In. A separação V–Re é conseguida em HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e resina aniônica, o rênio ficando retido e eluído depois com HCl $8,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Separação V–Cr é conseguida quando a solução cromato em meio clorídrico a pH 2 é percolada em resina aniônica Amberlite IRA – 400. Separação V–V e Cr–III foi conseguida em resina aniônica na presença de EDTA pH 3 a 5, o versenato de vanádio sendo retido na resina enquanto Cr passa.

8.11 Índio, Tálío, Gálio e Cádmio

A absorção do Ga e In são boas em resina catiônica fortes em meio ácido inorgânico diluído, mas a retenção diminui com o aumento de acidez, como pode ser visto pelos K_d na Tabela 24. A baixa retenção de In, Tl e Cd em meio ácido clorídrico já evidencia a forte tendência de formação de espécies cloroaniônicas.

A fraca absorção de Ga, In e Cd em meio HCl diluído têm sido usadas para separar estes elementos de outros que não formam complexos aniônicos em HCl. Separação de Ga, Sb, Pb, Cu, Zn, e Fe-III, fixados em DOWEX – 50 em meio HCl $< 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo Cu, Sb, Pb, Zn removido com HCl 0,8 a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, estando ferro reduzido com SO_2 a Fe-II. Gálio é eluído por último com HCl $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Separação de Ga-In é conseguida eluindo o índio primeiro com HCl $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ e depois gálio HCl $1,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

O Tl-I pode ser absorvido em catiônica Amberlite IR – 120 em solução EDTA/pH 4, podendo ser separado de Pb, Hg, Bi, Cu, Fe e Zn, cujos complexos não são retidos, depois Tl é eluído da coluna com HCl $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Gálio pode ser separado de Ni, Cu e Zn em resina catiônica SBS em meio NH_4OH , os Amin – complexos sendo retidos na resina catiônica, enquanto o gálio (anfótero) passa no efluente, como um hidróxido complexo aniônico.

Em HCl a partir de $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ gálio é fortemente retido em resinas aniônicas fortes, sendo K_d (Ga) 80 em HCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e 10^5 em HCl $7,0 \text{ mol.L}^{-1}$, caindo para 10^4 em HCl $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Nas mesmas condições os K_d (In) são 10,8 e 5, respectivamente. A fixação de Tl-I em HCl de 0,1 a 12 mol.L^{-1} é baixa, mas a retenção de Tl-III é alta, K_d (Tl-III) 10^5 em HCl em $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e caindo para 500 em HCl $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$, isto é, a formação de cloro complexos aniônicos de Tl-III é muito mais intensa em baixa concentração de HCl.

TABELA 24 – Kd em resinas catiônicas fortes

mol.L ⁻¹	Ga - III	In - III	Tl - I	Tl -III
HNO₃				
0,1	> 10000	>10000	173	-
0,2	4200	>10000	91	-
0,5	445	680	41	-
1,0	94	118	22,3	-
2,0	20	23	9,9	-
3,0	9,0	10	5,8	-
4,0	5,8	5,8	3,3	-
HCl				
0,1	>10000	10	-	<1
0,2	3036	8	-	<1
0,5	260	5	-	<1
1,0	42,6	1	-	1
2,0	7,7	<1	-	2
3,0	3,2	<1	-	3
4,0	0,3	<1	-	5
H₂SO₄				
0,05	>10000	>10000	452	6500
0,1	3500	3190	236	1490
0,25	618	376	97	205
0,5	137	87	49,7	47,4
1,0	26,7	17,2	20,6	12
1,5	10	6,5	11,6	7,2
2,0	4,9	3,8	8,7	5,2

Separação Sn-II de In-III em DOWEX-1 é conseguida em HCl 0,5 mol.L⁻¹, sendo Sn-II retido preferencialmente, índio saindo no efluente. Deve-se garantir a redução de estanho a Sn-II, usando-se um redutor como cloreto de hidroxilamina. Tl-I não sendo retido em resina aniônica em HCl pode ser separado de prata, que é bem retido em HCl diluído.

Tl-I pode ser separado de Zn, Cd, Pb, Sb, Hg em HCl 2,0 mol.L⁻¹ em anionite EDE 10P, tálio saindo no efluente. Depois Zn, Cd e Pb podem ser eluídos com água quente; H₂SO₄ 2,5 mol.L⁻¹ elui Sb e HNO₃ elui Hg. Havendo Tl-III ele fica retido quando zinco é eluído com HCl 0,65 mol.L⁻¹, cádmio eluído com HCl 0,3 mol.L⁻¹ e Pb com água quente; depois Tl-III pode ser eluído com HNO₃ 2,0 mol.L⁻¹.

Separação Fe-III de Ga foi conseguida em resina aniônica retendo os dois como complexos aniônicos estáveis em meio ácido oxálico 0,001 mol.L⁻¹. Depois da carga a resina foi tratada com NaOH 1,0 mol.L⁻¹, gálio sendo eluído e o ferro ficando na resina precipitado como hidróxido.

O complexo aniônico de gálio formado com carbonato de amônio-hidróxido de amônio pode ser retido em anionite EDE-10P, podendo separar Ga de Ni, Cu e Zn HCl 2,5 mol.L⁻¹ pode ser usado para eluir o gálio. Em resina catiônica o gálio não é retido em solução carbonato de amônio 2,0 mol.L⁻¹, enquanto Zn é retido, da mesma forma o complexo aniônico de carbonato de índio também pode ser fixado em resina aniônica, fato usado para separar Zn de In. Separação In de Zn pode ser feita em meio (NH₄)₂SO₄ e resina aniônica, só o índio sendo absorvido.

8.12 Germânio

Germânio não é retido em resinas catiônicas a partir de suas soluções ácidas inorgânicas, mesmo em ácidos bem diluídos. Esta propriedade permite, invariavelmente, separá-lo da grande maioria dos outros elementos. Assim, HCl diluído, pode ser separado de Pb, Cu, Zn, Fe; elementos que acompanham o germânio no efluente são arsênio e antimônio, que nestas condições também não são fixados pela resina catiônica. A separação de germânio de muitos outros elementos foi conseguida percolando-se a solução, a pH 2, numa coluna de resina mista, catiônica forte e aniônica fraca, o germânio passando no efluente, pode assim ser separado de elementos como V-V, Mo-VI, Fe-III, Sn, Cr, Sb, mas a separação de Ti e W é incompleta.

Em resina aniônica forte germânio é fortemente retido de suas soluções HCl 8,0 a 10,0 mol.L⁻¹, com K_d 80 a 400 respectivamente. Assim, pode ser separado de elementos que não formam complexos aniônicos nestas condições, como As-V, terras raras, tório, alcalinos, alcalino-terrosos e Al. Não sendo praticamente retido em HCl de menor concentração, por exemplo, em HCl 5,0 mol.L⁻¹, pode ser separado em resina aniônica de elementos como Fe-III, Ga, Au-III, U-VI e outros elementos que, como já vimos, formam cloro-complexos aniônicos bem estáveis. Mas já em HCl 0,0001 a 0,1 mol.L⁻¹ germânio passa novamente a ser fortemente retido na resina aniônica.

Dada à volatilidade do cloreto de germânio, prefere-se usar misturas de HCl-HF, nas quais a volatilidade é muito menor, para a retenção do germânio em resinas aniônicas. Uma separação sequencial foi conseguida assim: HCl 0,1 – HF 1,0 mol.L⁻¹ para eluir In e Pb, HCl 6,0 mol.L⁻¹ – HF 1,0 mol.L⁻¹ para Ge, HCl 2,0 mol.L⁻¹ -HF 3,0 mol.L⁻¹ para Sn-IV e NH₄Cl 1,0 mol.L⁻¹ – NH₄F 1,0 mol.L⁻¹ para Bi.

8.13 Selênio, Telúrio e Polônio.

Selênito (Se-IV) não é retido em resina catiônica forte de soluções HCl 0,1 a 12 mol.L⁻¹. Selenato (Se-VI) deveria mostrar comportamento semelhante. Contudo foi observado que na presença de grande quantidade de Fe-III, selenato é totalmente retido em DOWEX – 50 X8, propriedade esta usada para sua separação de sulfato, lavado da coluna com HCl 0,01 mol.L⁻¹, seguindo-se a separação por eluição de Se com HCl 0,5 mol.L⁻¹ e finalmente do Fe-III com HCl 6,0 mol.L⁻¹ [Nelson, 1954].

Como Se–IV, também Te–IV (telurito) e Po–IV não são retidos em resina aniônica forte em HCl 0,5 – 12,0 mol.L⁻¹. Mas, como acontece às vezes para certos elementos, novamente em HCl 0,01 mol.L⁻¹, Te–IV é apreciavelmente fixado pela resina enquanto Te–VI (telurato) não é retido em qualquer concentração de HCl. Esta propriedade pode ser aplicada para a separação de telurito–telurato. Polônio–IV já apresenta fortes características catiônicas, sendo esperado que não deva ser bem fixado em resinas aniônicas.

Em meio HClO₄ 9,0 mol.L⁻¹ a retenção destes elementos é muito pequena em resina catiônica, com K_d (Se–IV) 0,7, K_d (Te–IV) 2,8 e K_d (Po–IV) 1,0.

Selênio–IV não é retido em resina aniônica em HNO₃ 0,1- 4,0 mol.L⁻¹, mas Te–IV tem sua absorção diminuída com o aumento da concentração do ácido, com K_d 0,2 a 40 quando HNO₃ passa de 4,0 a 0,1 mol.L⁻¹. Comportamento semelhante é observado em ácido sulfúrico.

Selênio não é retido por resina catiônica forte em meio alcalino enquanto telúrio é retido, se o pH não for maior que 8,5, por exemplo, a separação Se–Cu pode ser conseguido em meio amoniacal e resina catiônica, o cobre sendo retido na forma de seu complexo catiônico. Telúrio pode ser retido em resina catiônica, enquanto selênio não, como visto, para separá-los entre si e de outros elementos como Cu, Ni, Fe, Pb, Te pode ser absorvido com estes elementos na resina catiônica em solução HCl 0,1 mol.L⁻¹ e eluído seletivamente com NH₄OH diluído. Te pode ser separado dos metais do grupo da platina em meio HCl 0,1 mol.L⁻¹ em resina catiônica, telúrio sendo retido na resina e os metais do grupo da platina passando no efluente. A separação de Te dos metais do grupo da platina pode ser conseguida em meio amoniacal e resina catiônica, neste caso só o Te passa no efluente. Em meio amoniacal contendo complexantes com tartarato, citrato e oxalato, Te-IV não é retido na resina catiônica, mas em soluções ácidas contendo ácido oxálico 0,1 mol.L⁻¹ ou ácido fosfórico 0,1 mol.L⁻¹ é retido em resina catiônica.

Interessante separação de Te-IV de iodeto, iodato e iodo foi conseguida numa resina catiônica na forma $R - Sn^{2+}$, na qual o telurito é reduzido a telúrio elementar ficando retido nos grãos da resina, enquanto os outros saem no efluente. Este método pode ser empregado para a eluição seguida de iodo – 132 a partir de telúrio–132.

Se-IV não é retido por resinas aniônicas em HCl 0,1 a 4,0 mol.L⁻¹, apresentando pequena absorção em HCl mais concentrado. A fixação de Te-IV é bem mais pronunciada, com K_d 8 em HCl 1 mol.L⁻¹, 1000 em HCl 3,0 mol.L⁻¹ em 5000 em HCl 4,0 a 8,0 mol.L⁻¹, decrescendo para 2000 em HCl 12,0 mol.L⁻¹.

Po-IV é fortemente fixado em DOWEX – 1 em meio HCl.

A separação Se-Te e Se-Po pode ser conseguida eluindo-se o selênio com HCl 3,0 - 4,0 mol.L⁻¹, enquanto Te ou Po ficam na resina. Te pode ser eluído com HCl 0,1 – 1,0 mol.L⁻¹. Te pode ser separado de vários outros elementos porque, como vimos, pode ser reduzido a forma elementar na própria resina usando-se, por exemplo, SO₂ – HCl 4,0 – 6,0 mol.L⁻¹; após a eluição dos outros elementos com HCl diluído Te pode ser oxidado com HCl – HNO₃ e eluído com HCl 1,0 mol.L⁻¹.

Te não é retido em DOWEX–1 em soluções contendo oxalato, enquanto Sn–IV é fortemente retido e Sb–V fracamente retido. Separação dos Te-Sn-Sb é conseguida fazendo-se a retenção em HCl 3.0 mol.L⁻¹–H₂C₂O₄, eluindo-se Te e Sb com H₂C₂O₄ 0,1 mol.L⁻¹ e depois Sn com ácido sulfúrico.

Em KOH Te é fortemente retido em DOWEX–50, enquanto Cs não é, mas Ru também é retido (química de produtos de fissão). Assim, pode-se separar estes dois elementos de Cs.

8.14 *Tecnécio e Rênio*

O fato comum a estes dois elementos, não retidos em resinas catiônicas por se apresentarem como ânions (Tc–VII), possibilita sua separação de grande número de elementos. Por outro lado, como era de se esperar, são fortemente retidos em resinas aniônicas fortes. Em HCl 0,1 mol.L⁻¹ K_d (Tc–VII) = 1300 e K_d (Re–VII) = 590. Em DOWEX–1, meio clorídrico, as melhores separações Mo–Tc são conseguidas em HCl 1,0 mol.L⁻¹, sendo o tecnécio muito mais fixado do que o molibdênio; as melhores separações W–Re são conseguidas em HCl 1,5 mol.L⁻¹, sendo neste caso o rênio muito melhor retido na resina aniônica. Para eluir Re ou Tc pode-se usar HNO₃ 4,0 mol.L⁻¹.

Separções envolvendo Re–VII de vários elementos são feitas com soluções contendo combinações de HCl, NH₄F, HF e NH₄Cl. Em HF 4,0 % elui Fe, Ni, Co, Cu e Mn; HF 10 % - HCl 50 % elui W, Ti e Zr; HCl 25% - HF 20% elui Mo e HF 4% - NH₄Cl 14% pH 5,5 elui Ta. Nestas condições Re é fortemente retido na resina aniônica e pode ser eluído com HClO₄ 10 %.

Tc–VII e Re–VII são fortemente retidos em DOWEX–1 em HNO₃ 0,1 a 1,0 mol.L⁻¹ com K_d (Re e Tc) de 100 em HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ e 1000 em HNO₃ 1,0 mol.L⁻¹. Tecnécio sempre é mais fortemente fixado do que Re. Em HNO₃ 10 mol.L⁻¹ os K_d (perrenato e pertecnetato) são menores que 10 (provável competição do íon NO₃⁻ para os pontos ativos da resina). Esta competição dos íons NO₃⁻ parece ser confirmada fazendo-se a retenção de Tc em NaOH 0,25 mol.L⁻¹, com quantidades crescentes de KNO₃, ou K_d (Tc) passando de 4500 na ausência de NO₃⁻ para 122 em NaNO₃ 6,0 mol.L⁻¹.

Separação Mo-Re é conseguida em meio NaOH e resina aniônica. Retendo-se os dois em solução a pH 4,8 (amberlite IR-4B), molibdato, que é fortemente fixado do que perrenato, é eluido com NaOH-borato em pH 8,35, eluindo-se depois o perrenato com NaOH 5,0%. Uma separação feita em Amberlite IRA-400 (forma R-OH⁻) molibdato e perrenato em NaOH 2,5 mol.L⁻¹ foram percolados na coluna, completando-se a eluição do molibdato com NaOH 10%, lavando-se com água, seguido de HCl 0,2 mol.L⁻¹ e depois eluindo-se o perrenato com HCl 7-8 mol.L⁻¹.

9. URÂNIO E TÓRIO

A série dos elementos actinídeos compreende: actínio, tório, protactínio, urânio, neptúnio, plutônio e os elementos trans-plutônio. É óbvio que esta série representa um capítulo de fundamental importância à tecnologia nuclear. A técnica de troca iônica, juntamente com extração por solventes dão importante contribuição à química destes elementos.

A separação de urânio dos outros elementos actinídeos e de outros grupos geralmente é feita retendo-o em resinas aniônicas, na forma de complexos aniônicos do íon uranilo, UO_2^{2+} (U-VI), com ligantes SO_4^{2-} , Cl^- e CO_3^{2-} . A separação do tório de vários outros elementos é feita preferencialmente por sua elevada retenção (Th^{4+}) em resinas catiônicas fortes.

Urânio pode ser fixado em catiônica (UO_2^{2+}) e em resinas aniônicas em meio complexantes, propriedade esta que, aliada ao fato de urânio ser facilmente reduzido a U-IV, aumenta enormemente a flexibilidade para sistemas urânio-resinas iônicas. Em resina catiônica o íon UO_2^{2+} pode ser retido a partir de suas soluções diluídas ($\sim 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) de HCl, HNO_3 e H_2SO_4 .

O fato de formar complexos com o íon SO_4^{2-} permite sua eluição da resina de modo bem seletivo, deixando na coluna vários outros metais. Eluidos juntamente com o urânio estão apenas poucos elementos, que formam também sulfatos aniônicos. UO_2^{2+} forma complexos aniônicos em meio HCl, podendo ser eluido da resina catiônica com ácido clorídrico ou cloretos acidificados. Neste caso a seletividade para elementos como Cd, Zn, Sn, e Fe não é grande, pois estes elementos formam complexos aniônicos, podendo ser eluido juntamente com o urânio. Em meio nítrico o íon UO_2^{2+} praticamente não forma complexos aniônicos, pelo menos nas concentrações de NO_3^- usualmente empregados nos laboratórios; evidência de formação de nitratos complexos aniônicos de uranilo é observada somente em concentrações extraordinariamente elevadas de nitrato.

Assim, em meio nítrico, o urânio pode ser bem fixado em resina catiônica, mas não em resina aniônica. Como muitos outros elementos são também fixados nestas condições na resina catiônica, a seletividade deixa muito a desejar. Mesmo assim, ainda é possível separações de urânio de elementos como os lantanídeos e tório, e claro, dos alcalinos.

A formação de fosfatos aniônicos estáveis permite o uso de ácido fosfórico diluído como eluente de UO_2^{2+} fixado em resina catiônica, neste caso permitindo separação de outros metais divalentes como Co, Cu, Ni, Zn, Ca e Mg, não eluídos.

A existência de complexos estáveis do íon uranilo com fluoreto permite eluições seletivas do urânio e separação de elementos como Ca, Fe-II, Mg, Mn, Pb, Sr, Cu, Zn e Cd, mas não é separado de Al, Fe-III e de Be. O fluoreto de uranilo é eluído da resina catiônica bem na frente dos outros elementos.

A formação de carbonato complexo aniônicos permite o uso de carbonato alcalino para eluir o íon uranilo de resinas catiônicas fortes. Soluções contendo estes complexos quando percolados em resinas aniônicas forte deixam na resina o anion urânio-carbonato firmemente retido, permitindo separações seletivas do urânio de muitos outros elementos.

Acetatos formam também complexos aniônicos com íon uranilo, permitindo a eluição do UO_2^{2+} em resina catiônica; Th que é eluído juntamente com urânio quando o elemento é carbonato, porém, com acetato continua na resina.

Vários outros ácidos orgânicos formam complexos com urânio-VI, podendo ser usados para eluir o íon UO_2^{2+} de resina catiônica ou para fixar o urânio em resina aniônica. Por exemplo, ácido oxálico forma complexo aniônico com U-VI e permite separação U de terras raras, Cd, Ni, Co e Mn; Th, Fe e Cu são eluídos juntos quando o eluente é ácido oxálico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Soluções de urânio na presença de EDTA percoladas em resinas catiônicas permitem separações de U de vários outros elementos, porque o íon UO_2^{2+} não forma complexos com o EDTA (em meio levemente ácido ou neutro), enquanto muitos versenatos complexos passam no efluente: Cd, Cu, Pb, Bi, Th, Fe e terras raras.

A extraordinária afinidade de tório frente às resinas catiônicas em HCl e HNO_3 até $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ permite sua retenção seletiva; em meio sulfúrico há formação de complexos aniônicos, permitindo então a eluição do tório com este ácido em resinas catiônicas. A existência de nitratos aniônicos de tório em altas concentrações de HNO_3 ou nitratos alcalinos – HNO_3 possibilitam a fixação de tório em resinas aniônicas. Em HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ Th é bem retido na resina catiônica e pode ser separado de ferro, se este é reduzido a Fe–II (não retido) por um redutor como a hidroxilamina ou ácido ascórbico; nestas condições Zr, Hf e Ti seriam também fixados na coluna, mas podem ser separados do tório na presença de ácido cítrico e tartárico em pH nos quais estes elementos podem ser eluídos primeiro que o tório. Separação Th–Ti é conseguida em HCl – H_2O_2 , tório ficando na coluna e titânio eluído com HCl diluído.

Separação U–Th–Terras raras (TR) é conseguida retendo todos estes elementos em resina catiônica e eluído o urânio primeiro com HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tório e terras raras firmemente retidos na coluna e poderão ser eluídos com HCl de maior concentração. Separação Th de vários outros elementos, incluindo-se urânio, é conseguida em HCl $9,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e resina aniônica forte, ficando retidos U, Fe, Cu, Zr, Hf, Cr, Co e vários outros que formam cloro complexos aniônicos; tório passa no efluente. Em HCl até $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a retenção de tório em resina catiônica é tão elevada que se pode mesmo usar a técnica batelada (batch) em vez de coluna.

Separação Th-TR em resina catiônica pode ser conseguida eluindo-se os lantanídeos com EDTA tamponado pH entre 2,0 a 2,2, eluindo-se tório seletivamente. Separação de Th de muitos outros elementos, incluindo-se Fe, U, Zr, Co, Sn, alcalinos, alcalino-terrosos, pode ser conseguida usando-se a técnica em duas resinas separadamente. Por exemplo, os íons são fixados numa catiônica em HCl diluído $0,1-0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, com separação já dos alcalinos e de elementos que já formam cloro-complexos nesta situação; eluição com HCl em concentração adequada que possa eluir vários outros elementos, deixando tório na coluna. Este é eluído com HCl $9,0 \text{ a } 10,0 \text{ mol.L}^{-1}$, juntamente com alguns outros elementos, e o eluído percolado numa resina forte, onde ficam retidos Cu, Co, Fe, Zr, Hf, o tório saindo no efluente.

Em solução diluída de ácido sulfúrico urânio hexavalente forma sulfatos complexos $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, sendo o dissulfato a espécie predominante. Ela é fortemente fixada numa resina aniônica forte, como DOWEX-1 na forma R-SO₄. A retenção do urânio diminui com o aumento da concentração do ácido sulfúrico. Em meio sulfúrico diluído também são parcial ou totalmente retidos na coluna: Th-IV, Pa-V, Zr, Hf, Nb-V, Mo-VI. A recuperação de urânio a partir de seus minerais é feita em soluções sulfúricas de pH 1,0 a 1,8. A seletividade é muito boa, a maioria dos elementos que o acompanham sendo eliminados. Importância deste sistema na hidrometalurgia do urânio.

Em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ não são retidos em resina aniônica: alcalinos, Be, Mg, terra raras, V-IV, Mn-II, Fe-II, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, In, Ga, As-III, Sb-III, Sr. O sulfato de urânio retido em resina aniônica pode ser eluído com HNO_3 $1,0 \text{ a } 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, nitratos alcalinos acidificados com ácido nítrico, ou ácido perclórico $1,0 \text{ a } 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Vimos que urânio e tório podem ser retidos em resina aniônica em meio ácido sulfúrico, mas a retenção do tório é bem menos pronunciada; enquanto urânio é bem retido em pH 1,0 a 1,5, o tório tem o pH ótimo entre 2,0 e 2,5. A sorção de sulfato de tório diminui tanto com o aumento da concentração do H_2SO_4 como com o aumento de SO_4^{2-} . Assim, em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ os K_d é 310 e em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ é apenas 21.

Sendo os $K_d(\text{Th})$ muito menores que os Zr e Nb, em meio sulfato, estes dois elementos podem ser separados de tório em resinas aniônicas, Tabela 25.

TABELA 25 – K_d em resina aniônica forte meio ácido sulfúrico (N)

Íon	0,05	0,1	0,5	1,0
U - VI	~10000	>1000	>100	50
Th-IV	~500	~100	~10	<10
Pa-V	-	>100	>100	<100
Sc - III	~40	~20	~5	~3
Ti - IV	10	~5	1	1
Zr - IV	>10000	>1000	>100	~60
V - V	~50	~20	10	<1
Nb - V	-	~1000	>100	~100
Mo - VI	~10000	>1000	~1000	~600
Ru - IV	-	~10	<10	>1
Fe - III	~10	<10	<1	<1
Bi - III	~10	~10	<10	<1
Cr - III	~5	1	<1	<1
As - V	~10	<10	>1	>1

Na Tabela 26 apresentam-se os diversos coeficientes de distribuição do urânio e outros elementos em meio ácido em resina catiônica.

Na Tabela 27 apresentam-se as principais separações envolvendo Th, U e Terras Raras.

Na Tabela 28 apresenta-se a separação do U-VI em meio sulfúrico

TABELA 26 – Kd para urânio e outros elementos

Íon Metalico	Normalidade do Ácido														
	0,1			0,5			1,0			2,0			4,0		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
UO ₂ (II)	5460	659	596	102	69	29,2	19,2	24,4	9,6	7,8	10,7	3,2	3,3	6,6	1,8
Th (IV)	>10 ⁵	>10 ⁴	10 ⁴	~10 ⁵	>10 ⁴	263	>10 ³	~10 ³	52	239	123	9,0	67	20,8	1,8
Ca (II)	3200	>10 ³	*	151	113	*	42,3	35,3	*	12,2	9,7	*	5,0	1,8	*
Mg (II)	1720	794	1300	88	71	124	21	23	41	6,2	9,1	13,0	3,5	4,1	3,4
Fe (III)	9000	>10 ⁴	>10 ⁴	225	362	255	35,4	74	58	5,2	14,3	13,5	2,0	3,1	1,8
Al (III)	8200	>10 ⁴	>10 ⁴	318	392	540	61	79	126	12,5	16,5	27,9	2,8	5,4	4,7
Co (II)	1650	1260	1170	72	91	126	21,3	28,8	43	6,7	10,1	14,2	3,0	4,7	5,4
Ni (II)	1600	1140	1390	70	91	140	21,8	28,1	46	7,2	10,3	16,5	3,1	7,3	2,8
Zn (II)	1850	1020	1570	64	83	135	16,0	25,2	43,2	3,7	7,5	12,2	1,6	3,6	4,0
Cd (II)	510	1500	1420	6,5	91	144	1,5	32,8	45,6	1,0	10,8	14,8	-	3,4	4,8
Cu (II)	1510	1080	1310	65	84	128	17,5	26,8	41,5	4,3	8,6	13,2	1,8	3,1	3,7
Mn (II)	2230	1240	1590	84	89	165	20,2	28,4	59	6,0	11,4	17,4	2,5	3,0	5,5
Ce (III)	>10 ⁵	>10 ⁴	>10 ⁴	10 ⁵	>10 ⁵	>10 ⁵	265	246	318	48	44,2	68	10,5	8,2	11,8
Cr (III)	1130	5100	198	>73	418	126	26,7	112	55	7,9	27,8	18,7	2,7	10,9	0,2
Bi (III)	*	893	>10 ⁴	<1	79	>10 ⁵	1,0	25,0	235	1,0	7,9	32,3	1,0	3,0	6,4
Pb (II)	-	>10 ⁴	*	-	183	*	-	35,6	*	-	9,8	*	-	4,5	(*)

(*) Precipitação

TABELA 27 – Separações Th, U e Terras Raras em resina catiônica

Elementos separados	Resina catiônica	Eluente
U-VI, TR, Sc, Y, Th, Al, Ga, Fe-II, Cd, Fe-III, Be, Mg, Mn-II, Cu-II, Ni, Zn.	Dowex AG 50W -X8	H ₂ SO ₄ 0,5 M para U
U-VI, Lantanídeos	Amberlite IR-120	a) HCl 1M para U b) HCl 1,68M para TR
Ti-IV, U-VI	Amberlite IR-120.	a) HCl 2M para Ti b) H ₂ SO ₄ 2N para U
U-VI, Fe-III	Levatit S100	HCl 0,8M para U
U-VI, Cu-II	Levatit S100	HCl 0,6M para U
Th, Metais mono e divalentes	Amberlite IR-120	a) HCl 2N para o mono e divalentes. b) H ₂ SO ₄ 6N para Th
Th, TR, Zr, Ti, Fe-II, Fe-III, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, U-VI, Na, K, NH ₄ , Sn-II, Rb, Sn-IV, Be, Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Cs, Li	Dowex AG 50-X12	a) HCl 0,5M. b) HCl 4M para todos os elementos da 1a. coluna, Th fica na resina
Th, Fe, Al, Ti, Zr	Amberlite -IR 120	a) HCl 2N p/ Fe, Al, Ti e Zr. b) ac.oxálico 0,5M p/Th
Th, Fe, Al e outros íons	Amberlite IR-120.	a) HCl 3M p/ os outros b) ac.oxálico 0,5M para Th.
Th, Fe etc. em meteoritos	Dowex -50 X8.	a) HCl 3M Fe e outros b) H ₂ SO ₄ 3,6N para Th
Th, Fe e outros metais	Dowex -50	a) HClO ₄ 3M b) HCl 3M para Fe e outros. c) ac. oxálico 0,5M para Th.
Th em concentrados de monazita	Cationite KU-2	a) HCl 2,4M + ac.tartárico seguido de HCl 20% e NH ₄ Cl 20% b) (NH ₄) ₂ CO ₃ 20% para Th

Elementos separados	Resina catiônica	Eluente
Th e terras raras	Cationite FN	a) H_2SO_4 0,35 M para Th b) H_2SO_4 2,0M para TR
Th e terras raras	Dowex -50	Formiato de amônio+ EDTA pH 2,1 para Th
Th, Fe, Bi, Zr, Sc e TR	Dowex -50 X4	EDTA tamponado d'glicina pH 2,2 para Th.
Th, Terras raras	Cationite KU-1	a) NH_4OH 2M para TR b) H_2SO_4 1,5M para Th
Th, Terras raras	Amberlite IR-100	a) Ac. cítrico 10% pH 3,0 para TR b) H_2SO_4 3M para Th
Ra, Pb, Bi e outros	Dowex -50	a) HNO_3 dil. para outros b) Ac. cítrico 50% pH 3 p /Th.
U, Ac, Ra	Cationite KU-2	a) HNO_3 20% para U, Ac, Ra. b) Ac. oxálico 5% para Th.
Ti e Zr	Dowex -50	a) Ac. cítrico amônio tampão pH 2,0 para Ti E Zr b) Citrato de amônio 0,052M pH 4,98 para Th
Nitrato de uranilo e Th	Dowex -50 X8	a) HNO_3 0,1M seguido de HCl 6M para U b) HCl 6M-HF 1M para Th
Nitrato de uranilo e Th	Amberlite IR-100	a) HNO_3 0,1M seguido de H_2SO_4 0,25M OU HCl 0,5M para U b) $NaHSO_4$ 1,25M para Th
U-M e Th	Cationite KU-1	a) HCl 0,5M + NH_4OH .HCl p/ U b) HCl 4M para Th
Ti-IV ou Ce III E Tório	Cationite KU-2	a) HCl 3-4M + 0,5% H_2O_2 P/Ti b) HCl 3,6-4M, para Ce. c) oxalato amônio 0,1M p/ Th

TABELA 28 – Separação de U-VI e Th-IV em resinas aniônicas

U - VI	Resina	Eluente
Separado de:		
Vários elementos, em minerais	Amberlite IRA-400 ou Duolite A-101	a) H ₂ SO ₄ pH 1,0-1,5 p/os outros elementos. b) HClO ₄ 1 M para U
Vários elementos em minerais	Amberlite IRA-400	a) H ₂ SO ₄ 0,05-0,1 M p/ os outros elementos. b) HClO ₄ 1 M para U
Vários elementos, lixívias de minerais uraníferos Escala industrial	Amberlite IRA-400 ou Dowex-1	a) H ₂ SO ₄ pH 1,5-2,1 p/ outros elementos b) Cl ⁻ ou NO ₃ ⁻ 1 M ou HClO ₄ , HNO ₃ , ou HCl 0,25 a 0,5 M para U
Minerais fosfatados	Amberlite IRA-400	a) H ₂ SO ₄ pH 1,5 para os outros elementos b) HCl 0,1 a 1 M para U
Th, em monazita, após retirada do fosfato	Dowex-2 x8	a) H ₂ SO ₄ pH para as TR b) H ₂ SO ₄ 0,25 M para Th c) HNO ₃ 0,25 M para U
TR, alcalinos, alcalinos-Terrosos, Zn, Ni, Mn, Cd, Co, Cu, Fe.	Dowex-1	a) H ₂ SO ₄ p/ os outros elementos. b) HNO ₃ 1M para U.
Terras raras	Dowex-1 X8	a) H ₂ SO ₄ 0,5% para as TR a) H ₂ SO ₄ 0,1 M para Eu.
Eu e Th	Dowex-1	b) H ₂ SO ₄ 0,8 M para Th c) H ₂ SO ₄ 3 M para U
Th-IV		
Concentrados de monazita	Amberlite IRA-400	a) H ₂ SO ₄ pH 2-2,5 para TR b) HCl 1 M ou HNO ₃ 2 M ou HClO ₄ 1 M para Th
Alumínio em Th de alta pureza	Amberlite IRA-400	a) H ₂ SO ₄ pH 2-2,5 para Al
Zr E Nb	Mykion PA	a) Sulfato de sódio 0,1 M - H ₂ SO ₄ 0,03 M para Th b) HCl 0,5 M, ou HCl 4 M ou H ₂ SO ₄ 0,2 M p/ Zr e Nb

Em meio clorídrico a formação de espécies aniônicas complexas de íon urânio, UO_2Cl_3^- e $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, fortemente retidas em resinas aniônicas, e a não formação de ânions do íon Th^{4+} neste mesmo meio, como também a não formação de ânions das terras raras, dos metais alcalinos, dos alcalinos-terrosos e de vários outros elementos possibilita a separação do urânio destes elementos. O K_d do urânio em meio HCl aumenta com o aumento da concentração do HCl. Mas, por outro lado, já vimos que vários outros elementos também formam complexos aniônicos em meio Cl^- , sendo fixados juntamente com o urânio. Sendo um ácido de baixo preço, de uso comum nos laboratórios, podendo-se melhorar a seletividade controlando-se a concentração de Cl^- , a flexibilidade do sistema clorídrico oferece inúmeras oportunidades para a química de separação.

Uma consulta a Tabela 29 apresenta K_d para vários elementos em HCl e resinas aniônicas fortes, que evidencia esta flexibilidade de sistema HCl-resinas aniônicas ou catiônicas. De acordo com a Tabela 29, a absorção do cloreto complexo de urânio foi feita em HCl $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$, os elementos Ti, Zr, Hf, Mn, Co são também fixados, mas em meio HCl $4,0$ a $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$, a fixação daqueles elementos é evitada, apenas o urânio sendo bem retido. Chumbo é melhor fixado em meio HCl $4,0$ a $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$, enquanto Zn, Cd, Sn e Bi são absorvidos praticamente em todas as concentrações de HCl, sendo portanto, fixados juntamente com o urânio. Pode-se melhorar a separação na fase de eluição, usando-se como eluente para o urânio HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ neste caso, apenas o chumbo acompanha o urânio, os demais são fixados na resina. Nestas condições, são também eluídos com U o Fe-III, Mo-VI e W-VI.

TABELA 29 – K_d para vários elementos em HCl – resina aniônica forte

Elemento	Molaridade do Ácido Clorídrico (mol.L ⁻¹)						
	1	2	4	6	8	10	12
Pa-V	1	1	1	100	500	1000	1000
U-VI	1	10	100	500	1000	1000	1000
U-IV	1	1	1	1	50	100	100
Np-IV	1	1	2	40	300	500	-
Np-V	fortemente absorvido em HCl > 4M						
Np-VI	fortemente absorvido em HCl > 6M						
Pu-IV	1	1	30	1000	1000	1000	
Pu-VI	fortemente absorvido em HCl 6M						
Trans-Pu	trivalente levemente absorvidos						
Ti,Zr,Hf	só absorvidos em HCl > 8M						
Cr-III	fortemente absorvido						
Mo-VI	absorvido em HCl > 1M						
W-VI	absorvido em HCl > 9M						
Mn-II	absorvido em HCl > 9M						
Fe-III	1	10	100	1000	10000		10000
Fe-II	absorvido em HCl > 7M						
Co-II	absorvido em HCl > 6M						
G.Pt	fortemente absorvidos						
Cu-II	absorvidos em HCl > 3M						
Zn,Cd	absorvidos em todas concentrações de HCl						
Sn-II,Sn-IV	absorvidos em todas concentrações de HCl						
Bi-III	absorvidos em todas concentrações de HCl						
Pb-II	absorvido em HCl < 6M						

Elementos não absorvidos em qualquer concentração HCl : Ac-III, Th-IV, Np-III, Pu-III, alcalinos, Be, Mg, alcalinos-terrosos, TR, Al, Ni.

Em meio nítrico, U-VI é apenas fracamente absorvido, enquanto tório pode ser bem fixado; também Np-IV, Pu-IV, Au-III, Re-VII, Tc-VII são retidos em resinas aniônicas de soluções HNO₃ puro. Na Tabela 30 apresenta-se os K_d para vários elementos em meio nítrico em resina aniônica forte.

TABELA 30 – K_d para vários elementos em HNO₃ – resina aniônica forte

Elementos	Molaridade do Ácido Nítrico (mol.L ⁻¹)							
	1	2	4	6	8	10	12	14
Th-IV	1	5	50	216	323	227	100	51
Pa-V	1	6	12	30	50	40	20	15
U-VI	2	3	7	12	16	10	8	6
Np-IV	50	100	1000	1000	1000	1000	1000	600
Pu-IV	100	300	1000	1000	1000	1000	1000	700
Bi-III	abs.máxima... 50							
Pd-II	máximo...100							
Au-III	maximo...1000							

Os elementos não fixados em qualquer concentração de HNO₃ são: alcalinos, alcalinos-terrosos, Al, Fe, TR, Be, Cd, Co, Ni, Cr-III, Ga, Zn, Ti, V-V, elementos trans-Pu.

Elementos muito fracamente absorvidos: Ac-III, Np-III, Pu-III, Rh-III, Sn-IV, Nb-V, Tl-I.

Em meio nítrico as espécies fixadas são: UO₂(NO₃)₃⁻, UO₂(NO₃)₄²⁻, Th(NO₃)₆²⁻, Np(NO₃)₆²⁻ e Pu(NO₃)₆²⁻.

Em meio carbonato já mencionamos a absorção dos complexos di e tetracarbonatos de urânio em resinas aniônicas fortes. Assim, para Dowex-1, os K_d são:

Na_2CO_3 (M)	0,24	0,48	0,96	1,28	1,6
K_d (U-VI)	3250	1230	394	261	192

O comportamento em carbonato de amônio é semelhante.

Tório também é absorvido em meio carbonato em resinas aniônicas fortes deste modo não podendo ser separado do urânio. Mas neste meio U e Th podem ser separados de vanadato, molibdato, aluminato, silicato e fosfatos, que passam no efluente, quando urânio é retido em meio carbonato de sódio. Eluentes recomendados para urânio: NaCl 5-10%, NH_4Cl 10%, NaNO_3 5-10 %.

Em HF 1,0 a 24,0 mol.L⁻¹ U-VI forma complexos aniônicos absorvidos em resinas aniônicas fortes, a retenção diminuindo com o aumento da concentração do HF. K_d (U-VI) em HF 1,0 mol.L⁻¹ é 100 e em HF 24,0 mol.L⁻¹ é 1. Não são retidos: Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, Tl, Bi e muitos outros metais.

Em ácido acético U-VI forma complexos do tipo UO_2Ac_4^- e $\text{UO}_2\text{Ac}_4^{2-}$, bem retidos em resinas aniônicas fortes. Por exemplo, a retenção de U-VI em meio acético, pH 4,0 a 5,25, possibilita a eficiente separação de urânio de grandes quantidades de Fe-III, Al, Th, Pb, Ca, Mg, Cr-III, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Co, Hg e terras raras, que não são retidos. Eles formam complexos aniônicos, embora vários possam formar acetatos complexos catiônicos. Em ácido acético 100%, a fixação de urânio é extraordinariamente elevada ($K_d=160000$), enquanto outros íons como TR não são retidos.

Outros elementos complexantes orgânicos são usados, destacando-se: EDTA, ácido oxálico, fórmico, propiônico, mono, di e tricloroacético, malônio, succinico, tartárico, cítrico, alfa-hidroxiisobutírico, formando complexos aniônicos de vários elementos que podem ser retidos em resinas aniônicas.

10. LANTANÍDEOS

Estudos de separação e purificação de lantanídeos incluem os elementos escândio, ítrio e os próprios lantanídeos, sendo conhecidos como terras raras. A partir do ano de 1941 foram iniciadas pesquisas de separação individual dos lantanídeos com a aplicação da técnica de troca iônica. Enorme progresso foi feito entre os anos de 1941 e 1947, a tal ponto que técnicas antes frequentemente usadas, cristalização fracionada (sulfatos duplos) e precipitação fracionada, foram praticamente abandonadas. Hoje a aplicação de resinas iônicas na separação, concentração e purificação de terras raras são feitas em escala de laboratório e em grande escala. Como vimos, a propriedade de não formação de cloro complexos aniônicos em meio HCl possibilita a separação das terras raras de muitos outros elementos usando resinas aniônicas, enquanto a separação em grupos ou individualmente é, frequentemente, conseguida com resina catiônicas e eluentes complexantes como EDTA, ácido α -hidroxiisobutírico e ácido cítrico.

Como discutido anteriormente, os lantanídeos têm os seus íons hidratados (trivalentes) aumentados com o aumento do número atômico, logo, sua afinidade para com uma resina catiônica forte aumenta com a diminuição de número atômico (ao contrário, dos metais alcalinos). A formação do sal entre a parte negativa da resina (imagine o grupamento $-\text{SO}_3$ ligado ao esqueleto da resina, R-SO_3^-) e um cátion envolve forças de natureza eletrostática, e, quanto maior o raio do íon hidratado, menos fortemente é este íon atraído pela parte negativa da resina. Em consequência disso, o íon La^{3+} será melhor fixado na resina catiônica do que o último elemento da série, o Lu^{3+} , assim imaginando-se uma análise frontal, com uma solução diluída de cloretos de lantânio e de lutécio, o íon Lu^{3+} aparecerá primeiro no eluente, para uma resina catiônica tipo forte, contudo, considerando-se a grande semelhança entre os elementos lantanídeos (contração lantanídica), apenas esta diferença não é suficiente para uma boa separação. Esta deve ser completada por meio de um eluente conveniente.

Os lantanídeos, o escândio e o ítrio, são bem retidos em resina catiônica forte em soluções de ácidos inorgânicos (HCl e HNO₃) diluídos. Em HCl 0,1 a 0,5 mol.L⁻¹ os K_d, são maiores que 1000, claro que os primeiros termos da série têm K_d maiores do que os últimos elementos, observando-se uma diminuição regular, dos K_d com o aumento do número atômico. Isso ocorre também com HNO₃ e HClO₄. É fácil imaginar, conforme os comentários feitos para as resinas catiônicas e íons de cargas diferentes, que os lantanídeos são melhor fixados que os alcalinos e alcalino-terrosos, e o tório, por sua vez, melhor fixado que as terras raras. Esta observação permite já uma separação destes elementos em grupos.

Como para HCl, HClO₄ e HNO₃, os elementos das terras raras mostram boa retenção em resina catiônica a partir de suas soluções diluídas de H₂SO₄ com a diferença que neste meio os K_d são ainda maiores que para os outros ácidos. Escândio faz diferença, podendo ele ser separado das terras raras por técnicas de cromatografia em resina catiônica forte, formando ele sulfatos complexos.

Com a finalidade de conseguir uma separação individual das terras raras em coluna catiônica, frequentemente um eluente complexante é usado, como exemplo, EDTA. A eluição neste caso se faz na ordem inversa dos números atômicos, isto é, Lu é eluído primeiro e La por último.

Uma das técnicas muito usada é eluição por gradiente, com EDTA ou com ácido α-hidroxiisobutírico como eluente; a eluição por gradiente de pH vai tornando o complexante alfa-hidroxiisobutírico cada vez mais ionizado com o aumento do pH, e portanto maior número de ligantes livres para formar os complexos com os lantanídeos. O aumento da concentração do ligante livre para a complexação é conseguida aumentando-se gradativamente o pH (formação de sal, portanto maior ionização), ou aumentando-se gradativamente a concentração do eluente, a pH constante.

Para as terras raras geralmente é usada uma resina de maior cruzamento, Dowex-50 X-12 e para compensar o maior tempo ao atingir o equilíbrio a eluição é feita em temperatura maior que a ambiental. Para o trabalho em temperatura ambiente é melhor escolher uma resina de cruzamento médio (normal), cerca de 8% DVB.

Com grande sucesso foi introduzida a técnica de eluição por deslocamento usando-se duas colunas, para a separação de terras raras individuais. De um modo simplificado a técnica consiste em usar duas colunas de resina catiônica forte, a primeira carregada (não totalmente saturada) com as terras raras e uma segunda coluna carregada com Cu-II, ou Fe-III, ou Zn-II ou mesmo NH_4^+ . Após a carga as duas colunas são ligadas em série e eluidas com um complexante como EDTA, alfa hidroxibutírico, lactato, citrato, glicolato. O eluido da coluna I é admitido na coluna II, onde uma série de milhões de sorções e desorções são realizadas, culminando com uma eficiente separação das terras raras individuais.

Para a separação dos lantanídeos e aproveitamento do complexante eluente, como o EDTA, o eluido é acidificado até pH 1,0, sendo o ácido livre (EDTA) precipitado e separado por filtração, enquanto as terras raras podem ser precipitadas em meio ácido por ácido oxálico ou como hidróxidos com NH_4OH ou NaOH . Para eluente como ácido α -hidroxibutírico, o eluido deve ser acidificado até pH 1,0 ou 2,0, percolando-se a solução novamente numa resina catiônica forte, sendo as terras raras retidas e o complexante recuperado no efluente. Após lavar a coluna com água, as terras raras são eluidas com HCl $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Já a recuperação do ácido láctico usado como eluente é feita acidificando o eluído até pH 2,0 extraíndo-se o ácido láctico com éter dietílico e percolando a solução contendo as terras raras numa resina catiônica e eluindo-as com HCl $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$, como descrito anteriormente.

Ácido cítrico como eluente para terras raras em resina catiônica teve sua importância nos primeiros anos (1941-1947), hoje praticamente foi deixado de lado para essa finalidade. Uma das razões é a maior eficiência nas separações quando se usa EDTA, cujas constantes de estabilidade são relativamente maiores do que para o ácido cítrico: La-EDTA (10^{42}) a Lu-EDTA ($10^{19,65}$); uma segunda vantagem é que pode ser usado em maiores concentrações que ácido cítrico. Uma das desvantagens apontadas para o EDTA é que precipita em meio ácido, isso podendo acontecer dentro da coluna cromatográfica durante a eluição. Por outro lado, a precipitação do ácido livre EDTA é uma vantagem, facilitando sua recuperação nos eluidos das terras raras e possibilitando sua aplicação em escala industrial.

Na Tabela 31 apresenta-se exemplos de separações de terras raras, ítrio e escândio em resinas catiônicas em meios HCl, HNO₃ e H₂SO₄.

TABELA 31 – Separações de terras raras em resinas catiônicas

Elementos separados	Resina	Eluente
Ce de alcalinos	DOWEX-50 X8	1) HCl 1M para os alcalinos 2) HCl 6M ou complexantes como EDTA ácido cítrico α -hidroxisobutírico para Ce
Eu,Dy,Gd,Sm,Y,Ca,Mg	Amberlite IR-120	a) HCl 1 M para Ca e Mg b) HCl 12 M para terras raras
Se,Y,Ce,Nd,La,e outros Elementos em minerais (silicatos)	DOWEX-50	a) HCl 3M p/ outros elementos b) HCl 6M para TR
Sc e terras raras	BioRad AG 50W,X8	a) HCl 1,75M p/ Fe-III,Al,Ti,U e Be b) HCl 3M p/ Sc e terras raras
Sc e terras raras	BioRad AG 50W,X8	a) H ₂ SO ₄ 1 M para Sc b) HCl 4M para terras Raras
Th,TR,Fe,etc, fosfato	DOWEX-50,X8	a) HCl pH 1,3 para fosfato b) HCl 1M para Ca,Mg,Fe,Al,Ti c) HCl 4M para terras raras d) H ₂ SO ₄ para tório
U-VI(traços) e TR	DOWEX-50	a) H ₂ SO ₄ 0,375 a 0,5 M para urânio b) HCl 4 a 6M para terras raras
TR e Zr	DOWEX 50,X8	a) H ₂ SO ₄ 10% para Zr b) (NH ₄) ₂ SO ₄ 2M para terras raras
Y,Na,Be,Ba,Zr	DOWEX AG 50W,X8	a) HNO ₃ 0,6 M para Na b) HNO ₃ 1,2M para Be c) HNO ₃ 2M para Ba d) HNO ₃ 3M para Y e) HCl 5M para Zr
TR e metais bivalentes	DOWEX 50,X8	a) HNO ₃ 1,5 M para metais bivalentes b) HNO ₃ 3 M para TR, Y e Al

O uso de resinas aniônicas para a retenção de terras raras, Sc e Y é menos favorável em ácidos inorgânicos. Em HNO_3 não se observa retenção de Sc, Y e terras raras trivalentes em resina catiônica forte em meio HNO_3 0,1 a $14,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Apenas La, Ce-III, Pr e Nd são fracamente absorvidos. Destaque deve ser feito para Ce-IV, que como o tório, é bem retido em meio HNO_3 nas resinas aniônicas fortes. Pode o Ce-IV ser reduzido a Ce-III na própria coluna, o que é evitado se a retenção for feita na presença de BrO_3^- ou PbO_2^- no influente. Assim pode ser o cério separado das outras TR. A eluição do cério pode ser feita com ácido diluído na presença de agente redutor, como hidrazina.

Em HCl de 0,1 a $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$ como Th, as TR não formam cloro-complexos (como um grupo) de outros elementos, como Fe-III, Co, Mo-VI, W-VI, Ru-IV, Os-IV, Ir-IV, Pd-II, Pt-IV, Cu-II, Au-III, Zn, Cd, Hg-II, Ga, In, Tl-III, Ge, Sn-II, Sn-IV, As-III, Sb-III, Sb-V, Bi, U-IV, que são fixados na resina.

Em HCl $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$ Sc pode ser retido na resina aniônica, mas o seu Breakthrough é logo evidente, não sendo, portanto um bom método para sua retenção.

Em meio ácido sulfúrico diluído ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$) Sc é absorvido em resina aniônica forte, enquanto Y e as terras raras não são retidas, possibilitando interessantes separações de vários outros elementos que não são retidos nestas condições. Escândio pode ser eluído com H_2SO_4 $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, enquanto U-VI fica retido na resina. A não retenção de terras raras em meio ácido sulfúrico diluído tem sido usada para sua separação de Sc e U.

As melhores absorções de Sc são conseguidas em resinas aniônicas fortes a partir de suas soluções em SCN $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$: HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, com $K_d(\text{Sc}) > 10^4$, sendo as terras raras consideravelmente menos fortemente retidas. Juntamente com o Sc são retidos metais que formam tiocianatos complexos aniônicos, como Cu, Zn, Ce e Hg, cujos K_d são também maiores que 10.000. A eluição do Sc com HCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ permite sua separação destes elementos, pois eles continuam retidos na coluna como cloretos complexos.

Em meio carbonato as terras raras e ítrio podem ser fixados em resina aniônica forte. Os $K_d(Y)$ aumentam com a diminuição da concentração do carbonato. Assim, por exemplo, em Na_2CO_3 1,0 - 0,67- 0,34 - 0,1- 0,01 os K_d para o ítrio são respectivamente, 2, 20, 100, 3000 e 10.000.

Em meio HF, enquanto tório e as terras raras são precipitados, o Sc forma fluoretos aniônicos fortemente fixados em resina aniônica, em meio HF diluído. A sua retenção diminui com a concentração do HF.

11. ELIMINAÇÃO DE ÍONS INTERFERENTES

A eliminação de íons interferentes é uma das muitas aplicações analíticas de troca iônica, eliminando-se cátions interferentes na determinação de certo elemento. Alguns exemplos:

a) separação dos alcalinos quando na presença de ânions interferentes.

A determinação dos metais alcalinos quando na presença de ânions como vanadato (VO_3^-), cromato (CrO_4^{2-}), molibdato (MoO_4^{2-}), tungstato (WO_4^{2-}), e fosfomolibdato pode ser feita de preferência, fixando-se os metais numa resina catiônica na forma R-H^+ ou, melhor ainda, R-NH_4^+ (na presença de H^+ , pode haver redução parcial do ânion e o metal fica retido na resina). Após lavagem da coluna com água, os metais alcalinos são eluidos e determinados de modo semelhante a determinação de Na e K em produtos técnicos como misturas de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaCl}$, em superfosfatos contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$ pode ser feita com resinas catiônicas.

b) Determinação de sódio e potássio em cianetos complexos.

A determinação de potássio e sódio em produtos como:

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; $\text{K}_3\text{CO}(\text{CN})_6$; $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4\text{F}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$, é feita fixando-se Na^+ e K^+ na resina catiônica.

c) determinação de sulfato de fosfato

Elementos interferentes na determinação de sulfato por gravimetria na forma de BaSO_4 podem ser eliminados pelo uso de resina catiônica forte, principalmente os íons Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , e Mn^{2+} , estes mesmos elementos costumam ser interferenciais na determinação de fosfato (análises de rochas) sulfato e fosfato são portanto, determinados nos efluentes de uma resina $\text{R-SO}_3\text{H}$.

12. DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO SALINA TOTAL

a) Resina catiônica

Muitos sais e misturas de sais podem ser determinados usando-se uma resina catiônica no efluente mais água de lavagem da coluna. A qualidade da água de lavagem deve ser controlada, para evitar erros, CO_2 da água deve ser eliminado antes por fervura, aplicação para sais que não podem ser secados: acetatos, sulfatos, nitratos e percloratos. Também na determinação do conteúdo total de sais em soluções puras, com uma padronização fácil e cômoda.

A determinação total dos cátions em sangue e plasma é feita por esta técnica. Sais como os sulfitos, que perdem SO_2 na secagem e que apresentam dificuldades no ponto de viragem durante a titulação são comodamente determinados por este método, com a seguinte modificação: o sulfato é tratado com HCl, expulsando-se o SO_2 e titulando-se o excesso do HCl. Depois a amostra é percolada numa resina R-H e o ácido total titulado.

A determinação de conteúdo de sais solúveis no solo também é feito por resinas catiônicas. A determinação do conteúdo salino total em cloretos, brometos, iodetos, nitratos, percloratos e cloratos não apresenta dificuldade nos casos dos elementos alcalinos, alcalino terrosos, zinco, manganês, cobalto, níquel, cádmio, alumínio, cromo e ferro.

A determinação de nitratos em substâncias explosivas (KNO_3 e NH_4NO_3 em TNT), NH_4NO_3 técnico, que não podem ser secados, é feita com resinas catiônicas. A determinação de sulfatos dos metais alcalinos, alcalino terrosos, Zn, Fe, Ni, Cd, Cu, Al e VO_2^{2+} não apresenta problemas. Fosfatos de metais alcalinos, alcalinos terrosos, Zn, Mn, Co, Ni, Cd, Al e Fe são bem determinados. Um cuidado especial, neste caso, é a lavagem da resina catiônica, pois o íon PO_4^{3-} tende a ficar absorvido na resina, requerendo maior volume de água para a sua lavagem.

A determinação de fosfatos pouco solúveis, como BaHPO_4 e fosfatos de Ca, Sr, Mn, Zn, Co, e Ni é facilitada. A dissolução do fosfato é iniciada no copo misturando-se a resina R-H com o fosfato e água. Depois a mistura é transferida para uma coluna com água recolhendo-se o efluente e a lavagem, titulando-se o ácido fosfórico liberado.

Pirofosfatos e Metafosfatos de metais alcalinos podem ser determinados com o uso de resina catiônica, mas os sais correspondentes de Al, Fe e La não possibilitam uma conversão quantitativa. Por outro lado, como para os alcalinos, também os alcalino terrosos possibilitam a sua determinação, sendo retidos totalmente pela resina.

Tiocianatos dos metais alcalinos e amônio são bem determinados; também soluções contendo Fe-III e SCN^- podem ser determinadas. Boratos dos seguintes elementos são bem determinados: NH_4^+ , Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Cu, Hg-II, Al, Fe-III, Th, Sn-IV, Ti, U, Zr.

Acetatos dos metais alcalinos, alcalino terrosos, Zr, Mn, Co, Ni, Al, Fe, Cd, Cu, Pb, são bem determinados. Deve-se ter um cuidado especial na lavagem do ácido acético formado, que tende a penetrar na resina, requerendo lavagem mais lenta e maior volume de água. Oxalatos dos metais alcalinos, alcalinos terrosos, Mn, Zn, Co, Ni, Cd, Cu podem ser determinados para os poucos solúveis, usar a técnica em copo e depois transferência para a coluna como já descrito para os fosfatos. Sais orgânicos de uso farmacêutico, como formiatos, tartaratos, lactatos de sódio, potássio e cálcio podem ser determinados com uso de resina catiônica. Contudo, para sais de ácidos propiônico e benzoico, o método falha, porque parte do ácido livre fica retido na coluna.

A determinação do conteúdo de sais totais em muitos licores vegetais e em águas minerais é feita por esta técnica. Para as águas minerais recomenda-se ferver para a eliminação de CO_2 dissolvido, antes de percolar na resina.

Pode-se mesmo fazer a distinção entre os conteúdos de Cl^- e de SO_4^{2-} , eliminando-se o cloreto por precipitação com Ag^+ . Ainda para as águas minerais é possível além da determinação do conteúdo de sais totais, a determinação dos metais alcalinos, eluição com HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, e outros metais como Fe-III, Ca, Ba, Mg, com HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Resina Aniônica

A determinação do conteúdo total de sais usando resina aniônica forte na forma R-OH^- é aplicado naqueles casos onde o uso da resina catiônica na forma R-H^+ é impraticável ou mais desfavorável. Comparada com a resina catiônica só é mais vantajosa quando ocorrem decomposições do ácido liberado ou sais insolúveis ou de difícil titulação. R-OH^- pode ser usada para a determinação de conteúdo salino total em sulfatos, cloretos, vanadatos e sulfitos de metais alcalinos. Principalmente no caso dos sulfitos a resina aniônica é mais cômoda. Em todos os casos o hidróxido liberado é titulado. Para muitos fosfatos e vanadatos também é melhor do que o uso de resina catiônica. Para alcaloides é de extremo valor. Cuidados especiais em certos casos, como por exemplo, sais de ferro e magnésio e outros metais que têm os seus hidróxidos precipitados na coluna durante a troca.

13. USO DE RESINAS NA PURIFICAÇÃO DE REAGENTE

Pode ser de grande utilidade na purificação de muitos reagentes, principalmente quando devem ser evitadas diluições do material a ser purificado. Exemplo, retirada de ferro de ácido clorídrico e de cloretos como LiCl, MgCl₂, CaCl₂ e AlCl₃, por simples percolação em resina aniônica forte. Também brometos, iodetos, fluoretos, tiocianatos podem ser purificados por esta técnica. Às vezes torna-se necessário o uso de pequenas quantidades de ligantes complexantes para efetuar, por exemplo, adições de citrato, tartarato e EDTA e uso de resina aniônica para reter os complexos aniônicos. A eliminação de pouco FeCl₃ de CuCl₂ é feita em resina aniônica, para reter os complexos aniônicos. A eliminação de pouco FeCl₃ de CuCl₂ é feita em resina aniônica, eluída depois com água.

A eliminação de pouco Ni em CoCl₂ é feita em resina catiônica na forma R-Co²⁺, percolando seguidamente a solução.

14. USO DE RESINA NA TRANSFORMAÇÃO DE UM SAL EM OUTRO

É de extrema utilidade e muito fácil. O método evita contaminação dos produtos por introdução de reagentes. Praticamente qualquer tipo de sal pode ser transformado em outro, retendo-se o cátion na resina catiônica e depois eluindo-se com o ânion desejado. Exemplo: transformações de nitrato de cobre em cloreto de cobre. Resina catiônica para reter o cobre e ácido clorídrico para eluição. Em muitos casos é extremamente cômodo e evitam-se evaporações sucessivas com ácidos, como para transformações de cloretos, nitratos e vice-versa.

15. USO DE RESINAS COMO REAGENTES

Em várias situações as resinas, tanto catiônicas como aniônicas, podem ser usadas como reagentes. Assim, $R-SO_3H$ e $R-OH^-$ podem ser usadas como ácidos e hidróxido forte respectivamente, com a vantagem de controle facilitado e de não introduzir outros íons no sistema.

$R-SH^-$ ou $R-S^{2-}$ pode ser usado para substituir H_2S na precipitação de sulfetos; $R-CN^-$ também no lugar de cianetos solúveis (cuidado!). Aplicações em laboratórios, indústrias (catálise) e medicina.

16. APLICAÇÕES EM HIDROMETALURGIA

As aplicações de resinas iônicas em problemas de hidrometalurgia vêm logo depois do tratamento de água (amolecimento e desionização) em importância. Estas aplicações incluem recuperações de metais em lixívias de minerais, águas mães, tratamento de água de minas, acabamento de metais e galvanoplastia para a recuperação de metais em soluções diversas. É de uso industrial na recuperação de cobre e zinco em fábricas de rayon, recuperação de NH_3 em coqueiras e aproveitamento de urânio a partir de lixívias de minerais de baixos teores. A resina é usada nas fases de concentração, separação, purificação e metátesis. Para concentrações o uso de resina traz enorme vantagem, uma vez que permite recuperações de íons em soluções muito diluídas, onde uma operação de precipitação ou de evaporação seriam dispendiosas ou falhariam, principalmente em casos de certos metais que não podem, simplesmente, serem dispostos nos esgotos urbanos.

Cobre é um elemento de valor cujo reaproveitamento está sendo feito, cada vez mais, com o uso de resinas. A primeira aplicação em grande escala foi na Alemanha, em recuperações de soluções em uso no processo rayon, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, cuja recuperação por concentração em resina catiônica é feita a partir de soluções de $25 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ e contendo aproximadamente $1000 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Na}^+$. É aproveitado também em soluções usadas em galvanoplastia (água de lavagem), e em águas de minas aparece em pequenas quantidades e grandes volumes, devendo ser recuperado. Quando retido em resina catiônica a eluição é feita com ácido sulfúrico, obtendo-se soluções de CuSO_4 de concentração aproximadamente 8%.

Metais preciosos no Canadá, soluções provenientes de lixívias de minerais auríferos, contendo Au, Ag, Cu, Fe, Co e Ni e cianeto de sódio, são percolados em resina aniônica para concentrar aqueles elementos. A eluição é feita de modo a separar Ni e Zn primeiro com HCl; depois NaCN remove Fe e Cu; mistura acetona:HCl remove Ag e Au; finalmente KSCN elui Co.

Zinco e cobre em efluentes (disposição de resíduos) que devem ser dispostos nos esgotos são tratados com resina catiônica. Na Inglaterra a legislação municipal exige um teor máximo de 0,5 a 2,0 mg.L⁻¹ nestes metais. Soluções provenientes de limpeza de peças metálicas (lavagem em ácidos), contendo até 200 mg.L⁻¹ em Zn²⁺ e 600 mg.L⁻¹ em Cu²⁺ têm o seu teor reduzido com resinas catiônicas na forma H⁺; os metais são eluidos com ácido clorídrico e prontas para uso novamente.

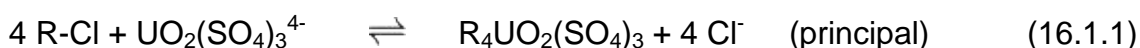
Outros íons em soluções que são removidos por resinas, antes de sua disposição são: CrO₄²⁺, CN⁻, SO₄²⁻ e Zn, Cu, Al, Ni, Sn, Ag, Au, Rh em acabamento de metais. Nas soluções de anodização, o Al é removido por uma resina catiônica na forma R-H, regenerando o H⁺ do banho de ácido crômico. Nas águas de lavagem usadas em galvanoplastia, contendo Al e cromato diluídos, o alumínio é removido primeiro numa R-H e o cromato numa R-OH. Cromato é depois eluido com NaOH 5% finalmente como BaCrO₄, filtrando também o NaOH do filtro.

Na indústria têxtil o aproveitamento de Cu(NH₃)²⁺ e Zn²⁺ usando como agente endurecedor é feito em soluções contendo ácido sulfúrico diluído e até 100 mg.L⁻¹ de Zn, que é retido numa catiônica forte R-H ou R-Na, regenerada com ácido sulfúrico ou sulfato de sódio obtendo-se soluções de ZnSO₄ de 6,0 a 8,0%.

Metátesis, transformando sais em ácido, em bases ou sais em outros sais. Aplicação industrial deste princípio é a fabricação de sílica coloidal a partir de silicato de sódio percolado em resina catiônica na forma hidrogênica, saindo H₂SiO₃ coloidal no efluente; este tem aplicação na indústria têxtil. A recuperação de estanatos provenientes de soluções em galvanoplastia é feita percolando-se as soluções em resina R-H⁺, saindo ácido estânico floculado que é decantado e secado. O método permite a recuperação do estanho e o reuso de grandes volumes de água. Poderia ser usado também para tungstato e vanadato.

16.1 Hidrometalurgia do Urânio

De enorme importância é a aplicação de resinas para a concentração e separação de urânio a partir de suas lixívias ácida e alcalinas (carbonato). Em 1956 havia mais de 20 instalações industriais para purificação de urânio, uma delas com 45 colunas, localizadas no Canadá, África, Estados Unidos e Austrália. Os primeiros trabalhos de concentração e aproveitamento de urânio foram desenvolvidos sob contrato da OAK Ridge, Batelle Memorial Institute e MIT, nos anos 1949-50, usando soluções das minas de ouro. Em setembro de 1952 a primeira instalação iniciava sua operação na África do Sul. Lixívias sulfúricas dos minerais de urânio, reações 16.1.1 e 16.1.2.



A resina tipo aniônica forte era usada em cestos (resina in pulp, RIP) é agitada dentro de poços da própria mina. Depois lavadas e eluidos noutra local. Ficam retidos também: V, Mo, Fe-III, ClO_3^- (usado como oxidante), $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ e politionatos. Hidróxido de sódio usado para remover periodicamente os envenenadores como Mo, Si, $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ e politionatos. Urânio é eluido com misturas NH_4NO_3 0,1 mol.L⁻¹ ou NaCl 1,0 mol.L⁻¹ - H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹. No processo consegue-se um enriquecimento da concentração de urânio de 30 a 50 vezes. Ferro, eluido juntamente com o urânio, pode ser precipitado primeiro no eluído a pH 3,7 e depois o urânio é precipitado a pH mais elevado. Os influentes tem uma concentração de 0,5 a 1,0 g.L⁻¹ em U_3O_8 .

No sistema carbonato o mineral uranífero é lixiviado com carbonato de sódio e o urânio também retido numa aniônica forte. Íons retidos: $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Eluentes: ácidos ou misturas NH_4NO_3 - HNO_3 .

16.2 Recuperação, Purificação de Soluções de Cr-VI em Galvanoplastia

Resinas catiônicas usadas em grande escala, nos países desenvolvidos, para a purificação de ácido crômico (CrO_3) e para o aproveitamento de CrO_4^{2-} em soluções diluídas, recuperando após concentração em resina aniônica. Nesta recuperação as soluções de cromatos, a pH 8,0, são percoladas na resina na forma R-OH^- , evitando-se de fazer a fixação do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em pH mais baixo porque as resinas aniônicas são sensíveis a oxidação. Já as resinas catiônicas são usadas para a retirada de impurezas que se acumulam nas soluções de ácido crômico, resistindo bem a ação oxidante deste reagentes.

As soluções de $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a serem purificados devem ter uma concentração de 100 a 120 g.L^{-1} para a admissão nas resinas como as soluções usadas para a eletrólise têm 250 g.L^{-1} , são então diluídas, tratadas com a resina e depois concentradas por evaporação. Já as soluções de anodização para alumínio podem ser tratadas pela resina sem diluição prévia e também dispensam antes de retornar ao tanque de anodização.

Um exemplo de purificação de ácido crômico por resina catiônica, num ciclo usando 20.000 litros de solução contendo Al_2O_3 6,94 g.L^{-1} , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 100 g.L^{-1} , pH 0,85. Impurezas retidas na resina: Al^{3+} , Cr^{3+} e outros metais em menor quantidade. A resina é eluída com ácido sulfúrico (dens.=1,000). Uma das principais instalações deste tipo foi construída nos Estados Unidos (Rock Island Arsenal), em julho de 1951, para ciclos de mais de 20.000 litros de soluções na resina catiônica, com taxas de purificações das soluções de ácido crômico de 99,5% Al, 99,5% Fe e 94,8% Cr-III. Uma solução de anodização purificada em resina catiônica, apresentou a seguinte situação, Tabela 32.

TABELA 32 – Solução de anodização purificada em resina catiônica

	Antes do tratamento	Depois do tratamento
pH	1,2	0,6
Ácidocrômico; como CrO_3	7,36%	7,34%
Cr-III	0,03%	0,0015%
Fe-III	0,09%	0,0005%
Al-III	0,25%	0,0005%

Na Tabela 33 aparecem exemplos de operações rotineiras .

A recuperação de cromato nas águas de lavagem (grandes volumes) e feita em R-OH^- forte, a concentração varia de 10 a 50 mg.L^{-1} CrO_4^{2-} , na média 100 mg.L^{-1} . As soluções são primeiro neutralizadas com NaOH e o pH acertado para 8,3; os efluentes saem com NaOH 100 mg.L^{-1} e vão ao tanque de lavagem, para neutralizar mais ácido crômico. Parte deste efluente pode ser usado para obter água pura na fabrica, diluindo e percolando numa resina $\text{R-SO}_3\text{H}$. As resinas aniônicas saturadas em CrO_4^{2-} são eluidas com NaOH 15%, regenerando-a na forma R-OH e aproveitando o cromato. Nesta instalação, após 205 ciclos foi observada apenas uma pequena redução de sua capacidade.

Um teste para verificação da perda de capacidade de uma resina aniônica forte (ILCO A-244), Tabela 34, foi feito para o ciclo seguinte:

1. regeneração com NaOH 10%;
2. água deionizada para lavagem;
3. carga com Na_2CrO_4 , 1000 mg.L^{-1} , dissolvido em água deionizada;
4. eluição com NaCl

TABELA 33- Exemplos de operações rotineiras

Espécies iônicas	Condições ou tipo de problema	Tipo de resina
$Au(CN)_2^-$	minerais, juntamente com Ag, Fe, Cu, Co, Ni, Zn	R-Cl forte ou fraca
$AuCl_4^-$	recuperações, soluções relativamente puras	R-Cl forte ou fraca
Ag^+	concentração, água de mar	R-SO ₃ Mn (forte)
$Ag(S_2O_4)^-$	Recuperações de soluções fotográfica, escala piloto	Aniônica fraca
$Ag(CN)_2^-$	minerais, concentração, escala laboratório	Aniônica fraca
$PtCl_6^{2-}$ $PdCl_6^{2-}$ $RhCl_6^{2-}$ $IrCl_6^{2-}$	separações, concentração, recuperação	R-SO ₃ H, R-Cl forte ou fraca
Cu^+ Cu^{2+}	concentração, soluções sulfato	Resina catiônica forte
$Cu(NH_3)_2^+$	concentração, aproveitamento em ind. Rayon	Catiônica forte
Cu^{2+}	separação, concentração água de minas	Catiônica fraca, R-COOCa
$Zn(CN)_2^-$	recuperação, soluções alcalinos em galvanoplastia	Aniônica forte
Zn^{2+}	concentração, soluções residuais em ind. rayon	Catiônica forte
Pb^{2+}	concentração, soluções dil. HNO ₃ , laboratório	Cationica forte
$Sn(OH)_4^{2-}$	concentração e recuperação, galvanoplastia	R-SO ₃ H para obter SnO ₂ .xH ₂ O
Li^+	separação de K ⁺ , operação contínua de troca iônica	R-SO ₃ H
K^+	separação de Ca em água do mar	Poliamina nitrada
Mg^{2+}	concentração em água do mar (patente)	R-SO ₃ Na
Mg^{2+}	concentração em água do mar (patente)	Catiônicas fraca
Mg^{2+}	concentração em água do mar regeneração contínua com NaCl 20%	Catiônica forte
Mg^{2+}	água do mar, p/produção de Mg(OH) ₂	Catiônica forte, eluente NH ₄ OH
Bi^{3+}	concentração e recuperação, soluções ácidas dil.	R-SO ₃ K
MoO_4^{2-}	concentração, em soluções ácidas	R-Cl fraca
VO_3^-	separação e recuperação em H ₃ PO ₄	R-SO ₃ H
Ni^{2+}	Concentração e recuperação, galvanoplastia, pl. piloto	Catiônicas forte

TABELA 34 – Perda da capacidade de resina ILCO A 244

Ciclo nº	Perda de capacidade da resina (%)
Resina nova	0
67	0,65
136	1,30
205	5,25

16.2.1 Recuperação e Aproveitamento de Soluções de Sais de Níquel

Soluções de sais de níquel usadas em galvanoplastia podem ser purificadas e recuperadas por concentração em resinas, de modo parecido com o tratamento mostrado para as soluções de Cr-VI. Níquel de soluções diluídas (lavagem) é concentrado numa resina catiônica R-SO₃H, eluindo-se depois com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico.

16.3 Reaproveitamento de Cobre no Processo Rayon

Recuperações de metais pesados em soluções diluídas, usando resinas iônicas, teve sua primeira aplicação em grande escala no reaproveitamento de cobre nas fábricas de rayon e fibras de celulose (Bayer e Bemberg, Alemanha). Antes nestas fabricas, havia uma perda de 2,0 toneladas de CaSO₄ e 1,5 ton de rayon produzido. O cobre era precipitado das águas residuais, na forma de cobre metálico, que requerida nova dissolução para uso; as águas (filtrada) eram também perdidas. Com a introdução de técnica de resinas o cobre passou a ser recuperado facilmente em colunas de resina catiônica e os efluentes, contendo ainda NH₃ dissolvido podiam ser usadas novamente, ápos remoção do NH₃; vantagem adicional: economia térmica, água à temperatura de 37°C (o processo requer baixo aquecimento) voltava em condições ótimas para o processo.

Rayon e celulose (fibra) são obtidos de soluções amoniacais de cobre em dois “banhos”. O “licor azul” é obtido de algodão ou celulose e solução $\text{CuSO}_4\text{-NH}_3$, por extrusão em água mole a 35°C . A fibra semiplástica vai ao segundo banho, ácido sulfúrico, temperatura ambiente, onde ocorre coagulação e solidificação. O primeiro banho (água azul) contém NH_3 e 30% de cobre necessário para preparar o liquor, e a solução ácida do segundo banho contém 70% do cobre original. Na Tabela 35 são mostrados os tipos de soluções de disposição nesta indústria.

TABELA 35 – Concentração das soluções de disposição

rayon	água azul g.L^{-1}	spinning acid g.L^{-1}
Cu^{2+}	0,08	18,0
NH_3	0,75	-
H_2SO_4	-	65,0
pH	10	-
Staple fiber		
Cu^{2+}	0,20	7,5
NH_3	1,2	-
H_2SO_4	-	12,0
pH	10	-

Uma das resinas usadas para esta recuperação de cobre nas indústrias de rayon foi a Lewatit DN, Figura 32, uma resina disfuncional:

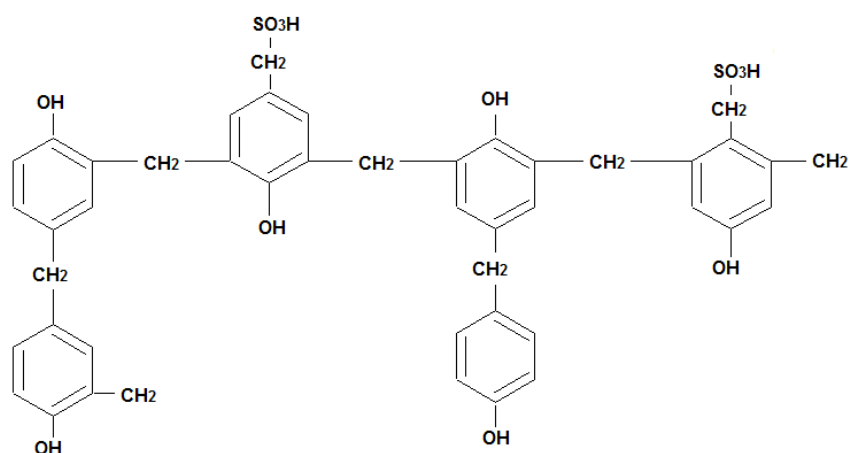
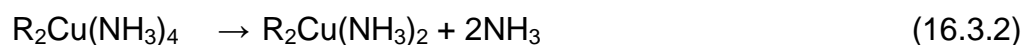
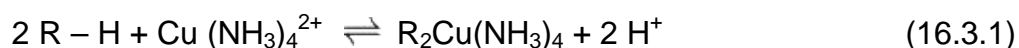


FIGURA 32 – Resina Lewatit DN

Os grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ contribuem para aumentar o caráter ácido dos grupos $-\text{OH}$ fenólicos e a resina mostra uma elevada afinidade para o cobre em meio amoniacal. Já vimos que, por ser uma resina com grupamento $-\text{OH}$ fenólicos, deverá operar melhor em soluções de pH elevado, reações 16.3.1. e 16.3.2.



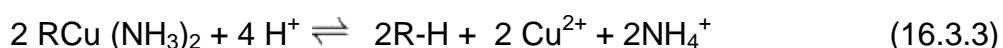
Admite-se que para melhor acomodação deste complexo cobre-amin na resina, ocorre dissociação com liberação de duas moléculas NH_3 , na coluna. Após a saturação da resina, usa-se o ácido sulfúrico de 65 g.L^{-1} do “spinning acid” para eluir a coluna, sendo que o cobre deste ácido não é retido na resina. No caso do rayon o enriquecimento de cobre atinge um fator 50 e na “staple fiber” de 20.

É interessante observar o comportamento da coluna R-H durante sua saturação com cobre. O processo usa água mole e contém Na^+ havendo então no início da carga, liberação de H^+ , que neutralizam o NH_3 formando NH_4^+ , o Na^+ retido na coluna vai em seguida sendo deslocado pelo Cu^{2+} . A solução azul é praticamente uma solução de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ e contendo NH_3 livre.

Continuando a admissão do influente a coluna atinge pH 10 e neste ponto os grupos $-\text{OH}$ fenólicos também começam a reter o cobre. Este complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ é grande e para sua acomodação deveria ser usada uma resina de maior inchamento (menor % DVB); nas resinas de maior inchamento este íon perde 2 NH_3 , logo, lavando-se a coluna com água, esta lavagem sai com NH_3 . Após a saturação da coluna, aproximadamente a composição das diversas zonas é:

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	70%
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	10%
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	10%
NH_4^+	10%

Industrialmente a carga da coluna é feita até um B.T. de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ Cu^{2+} . A regeneração é feita com ácido sulfúrico, reação 16.3.3.



Para se ter uma ideia da importância deste processo, os dados para a instalação da Bayer, em Dormagem, já antigos, indicam: 25 ton de cobre/por dia, tanques com 30 m^3 de resina, 250 m^3 de água. h^{-1} , 14000 m^3 de água por ciclo, capacidade da coluna 1200 kg de cobre; 60000 m^3 de "spinning liquid" por dia: 20 colunas de Lewatit DN. Economia do processo é ressaltada pelos seguintes fatos: cobre em soluções dispostos: $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$, logo a recuperação é quantitativa. Efluentes das colunas saem com 70% de NH_3 que é destilado a vácuo, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, a água volta quente ao ciclo.

17. INDÚSTRIA NUCLEAR

O uso de resinas iônicas na indústria nuclear compreende:

1. Reatores nucleares:
 - a) purificação de água do sistema primário;
 - b) purificação de água do sistema secundário (retirada de contaminação radioativa e outros íons estáveis)
2. Processamento de radioisótopos;
3. Disposição de resíduos radioativos;

17.1 Aplicação de resinas iônicas em processamento de radioisótopos

A aplicação no campo dos radioisótopos, cujo desenvolvimento se expande rapidamente, compreende separações, concentrações, recuperações e purificações. No “Projeto Plutônio” e na química dos elementos trans-plutônio a aplicação de técnicas de troca iônica foi um sucesso. Na aplicação em materiais envolvendo radioatividade, as resinas iônicas, como uma operação unitária, tem os seguintes fatores a seu favor:

1. Facilidade de adaptação das operações, compactabilidade para a blindagem;
2. Simplicidade de instalação e operação;
3. Desempenho máximo dada a pequena altura de placa na coluna.

Outra razão pela qual a troca iônica se adapta bem em métodos radioquímico é que geralmente, estão envolvidos pequenas quantidades de materiais (mg e mesmo μg), as colunas sendo relativamente pequenas e apresentando rendimento altos, bom grau de separação, na obtenção de quantidade pequenas de produtos valiosos.

Em radioquímica o sucesso da troca iônica ficou evidenciado pelo fato de que, em pouco mais de dez anos, exerceu a maior participação na descoberta e isolamento de todos os elementos mais novos: Pm, Bk, Cf, Es e Fm. Lembramos aqui o importante aspecto de “Carrier-free”, isto é, o trabalho na separação e purificação de radioisótopos livres de portadores, incluindo-se aí o importante capítulo dos produtos de fissão (do Zn ao Yb).

Os princípios que possibilitam a aplicação das resinas nos radioisótopos são os mesmos que vimos até aqui, apenas deve ser ressaltada a escala de aplicação nos diversos métodos, geralmente com colunas de pequenas dimensões, uma vez que as massas em uso são pequenas.

A primeira instalação para preparar produtos de fissão individuais, para aplicação em medicina, biologia e pesquisas diversas foi feita por Waldo E. Cohn e colaboradores, usando agentes complexantes para eluí-los de resina catiônica. Estes autores obtiveram a primeira indicação efetiva da separação de terras raras com citrato como eluente em diversos pH; demonstram também a separação Y-Ce. Após extração com solventes (urânio e plutônio), os produtos de fissão HCl 0,1 a 2,0 mol.L⁻¹, foram carregados no topo de uma resina R-H (radioatividade intensa a ponto de a coluna brilhar no escuro); ânions de Tc e Mo não eram retidos e saíam no efluente. Após lavagem com água a coluna foi eluída com H₂SO₄ 0,25 mol.L⁻¹, ⁹⁵Zr e ⁹⁵Nb eram eluídos com ácido oxálico 0,5 mol.L⁻¹ e Y, Pm, Nd, Pr e Ce-III foram eluídos com tartarato de amônio pH 2,75 a 3,3; por último Sr e Ba foram eluídos com citrato de amônio 5% pH 5-6.

A separação e identificação de Pm foi feita por Marin Sky e Glendenin.

A curva de eluição mostra os elementos eluídos na ordem decrescente de seus números atômicos: Pm, Nd, Pr e Ce saído nesta sequência. A primeira separação de miligramas de Pm foi feita por Parker e Lanz também em resinas iônicas.

Um esquema de separação total de produtos de fissão foi feito de tal modo que a solução de urânio irradiada foi percolada na coluna R-SO₃H (100 g.L⁻¹ U) e depois lavada. Todo o urânio foi eluído primeiro com H₂SO₄ 0,25 mol.L⁻¹. Em seguida, apenas o topo da coluna foi eluído com ácido oxálico 0,4 mol.L⁻¹ para dissolver Zr e Nb, evitando que o ácido oxálico percolasse toda a coluna. Em seguida citrato de amônio pH 3,5 foi usado para eluir as terras raras e os metais alcalino terrosos. Esta fração é acidificada a pH 2,4 e percolada noutra coluna pequena R-H. Esta coluna foi lavada com ácido clorídrico diluído e depois os radioisótopos retidos (terras raras e alcalino-terrosos) foram eluídos com HCl 3,0 mol.L⁻¹. Assim, o fracionamento total permitiu separações de Zr+Nb, Y, Ce, Sr e Ba nesta ordem.

Manganês: ⁵⁴Cr (p,n) ⁵⁴Mn - Resina R-H forte. Manganês é retido de solução ácido oxálico. Eluição com HCl 1,0 mol.L⁻¹.

Cádmio-109: (140 d) - Obtido por irradiação de prata metálica com prótons. Adsorção do cádmio em Dowex-1 em meio HCl 1,0 mol.L⁻¹ e eluição com água.

Cobalto-58: ⁵⁸Ni (n, p) ⁵⁸Co - Retenção em Dowex-1, HCl 12,0 mol.L⁻¹ e eluição com água. Todo o cobalto é retido. Não se verificou contaminação de níquel que também se forma ⁶²Ni (n, γ) ⁶³Ni.

Zinco-65: ⁶⁵Cu (p,n) ⁶⁵Zn em cyclotron - Retenção do zinco em Dowex-1 em meio HCl 5,0 mol.L⁻¹ e eluição com água.

Sódio-22: Separação de magnésio - Primeira precipitação como NaMg(UO₂)₃Ac₉.6H₂O ou NaZn(UO₂)₃Ac₉.6H₂O, em meio ácido acético. Purificação final e separação de Mg, U e Zn em resina catiônica em meio ácido oxálico.

Na Tabela 36 apresentam-se radioisótopos preparados e purificados com o uso de resinas iônicas.

TABELA 36 – Radioisótopos preparados e purificados com resinas iônicas

Nuclídeo	$t_{1/2}$	Formação	Principais métodos de purificação
^{22}Na	2,6 a	Mg (d, α)	resinas e precipitação
^{32}P	14,3 d	S (n, p) Cl (n, α)	coprecipitação $\text{La}(\text{OH})_3$ e resina
^{35}S	87,1 d	Cl (n, p)	resinas
^{45}V	16 d	Cr (d, α)	resina (citrato).
^{52}Mn	6,0 d	Cr (d, 2n)	resina (oxalato).
^{54}Mn	290,7 d	Cr (d, n)	resina (oxalato).
^{57}Co	270 d	Fe (d, n)	resina
^{58}Co	72 d	Fe (d, n)	resina
^{65}Zn	250 d	Zn (n, ?) Cu (p, n)	livre de carregador, resina
^{89}Sr	53 d	fissão	resina
^{91}Y	61 d	fissão	resina
^{95}Zr	65 d	fissão	adsorção e resina
^{140}Ba	12,8 d	fissão	resina
$^{140}\text{La}, ^{140}\text{Ba}$	40 h	fissão	resina
^{141}Ce	33,1 d	fissão	resina
^{144}Ce	275 d	fissão	resina
^{143}Pr	13,7 d	fissão	resina
^{147}Nd	11,3 d	fissão	resina
^{147}Pm	2,6 a	fissão	resina
^{151}Sm	73 a	fissão	resina
$^{152-154}\text{Eu}$	13-16 a	Eu (n, ?)	resina.
^{155}Eu	1,7 a	fissão	resina
^{234}Th	24.1 d	família Nat.	resina

Fósforo-32: ^{32}S (n,p) ^{32}P - O S é fundido e extraído a 120 °C com HNO_3 0,2 mol.L⁻¹. A solução é evaporada até secar e o resíduo tratado com água régia para destruição de matéria orgânica. O novo resíduo é retomado com HCl 0,5 mol.L⁻¹ e percolado em resina catiônica para reter impurezas catiônicas, principalmente níquel e ferro. Precipitação de hidróxido de lantânio coprecipita todo o PO_4^{3-} , sendo depois o precipitado dissolvido com ácido e percolado em R-H para remover o La^{3+} . O Fosfato radioativo está no efluente.

18. APLICAÇÃO DE RESINAS IÔNICAS EM PRODUTOS FARMACÊUTICOS

A aplicação de resinas no processamento de produtos farmacêuticos e biológicos é de grande interesse, nos quais é grande a diversidade dos compostos encontrados. Os produtos farmacêuticos entram em operações complexas e de altos valores (medidas, por exemplo, em Reais por kg do produto). É caso do uso de resinas na produção de antibióticos. De um modo geral a aplicação das resinas nos produtos farmacêuticos e biológicos se faz para retirar excessos de ácido, eliminar eletrólitos e realizar a intertroca de cátions e ânions de sais orgânicos.

O fracionamento de componentes do sangue e proteínas do plasma, coleta de sangue por anticoagulação e a ingestão de resinas iônicas para a redução de Na^+ em fluídos nos casos de edema, a neutralização de acidez gástrica e a inibição da atividade peptídica no tratamento de úlceras são exemplos das aplicações de resinas iônicas.

Um rim artificial, usado como carregador de medicamento, e absorvente de toxinas e para agentes em diagnóstico é uma das promissoras aplicações de resinas em medicina.

Na Tabela 37 apresentam-se algumas das aplicações de resinas em produtos farmacêuticos e biológicos.

TABELA 37 – Operações de troca iônica em processos farmacêuticos e biológicos

Tipo de operação	Exemplo de processo	Tipo de resina
Desionização	Desalinização de proteínas	R-SO ₃ H + R-OH (forte ou fraca)
Neutralização	H ₂ SO ₄ de hidrolisados de aminoácidos	R-OH forte
Intertroca iônica	1-convertir amina. H/Br em amina H/Cl	resina aniônica
	2-Substituir Zn ²⁺ por Na ⁺ em frações de plasma	R-COOH
	3-substituir outros cátions por Na ⁺ em sangue	R-SO ₃ H
Adsorção -eluição	1-Recup.estreptomicina em caldos fermentados	R-COOH
	2-adsorção e eluição de virose	R-COOH e R-OH forte
Vários	1-descoloração	resinas porosas
	2-adsorção de triptofano em soluções de aminoácidos	resinas aniônica
	3- Remoção de pirógenos	R-SO ₃ H

18.1 Desionização

Em muitas operações de interesse farmacêutico e biológico é preciso remover cátions e ânions do produto principal. Isso pode ser feito por desionização direta. Mas se o produto é instável em meio levemente ácido, a desionização com duas colunas, a primeira R-SO₃H e a segunda R-OH, deve ser evitada. Neste caso a aniônica deve vir primeiro, isto é, desionização reversa, ou então usar as duas resinas num leito misto. Exemplo: sacarose, que sofre inversão, e proteína, que sofrem desnaturação.

Para os produtos muito sensíveis é possível trocar todos os cátions por NH_4^+ e todos os ânions por Ac^- , fazendo-se depois a desionização, de tal forma que o pH é mantido praticamente tamponado. A desionização é de especial importância para a separação de proteínas biologicamente ativas em solução aquosa, onde o pH e a força iônica devem ser cuidadosamente reguladas. Com desionização por etapa (duas colunas) a força iônica desejada poderá ser mantida; a separação de proteínas do plasma é baseada neste princípio.

Em vários produtos biológicos é preciso tomar cuidado, pois podem ficar, pelo menos parcialmente, retidos na resina por adsorção. Exemplo, é a tentativa de purificar vitamina B-1, retirando NaCl, ficando parte da vitamina retida na resina catiônica.

18.2 Neutralização

O mérito do uso de $\text{R-SO}_3\text{H}$ ou R-OH é não introduzir íons estranhos na solução. Muitos produtos biológicos requerem um acerto para pH 7,2, o que pode ser conseguido com o uso de resinas, não se introduzindo sais orgânicos na fase final de preparo. Uma vantagem adicional desta técnica em várias ocasiões é a descontaminação de traços de impurezas, principalmente na forma de produtos coloridos ou de metais pesados.

18.3 Intertroca

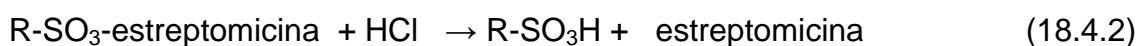
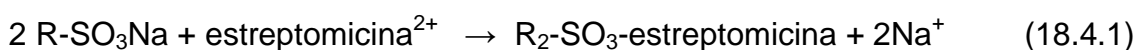
Além de intertroca no amolecimento de água, várias operações de intertroca são úteis à indústria farmacêutica, reações 18.3.1 e 18.3.2.



Vários sais de estreptomicina são preparados a partir do hidrocloreto de estreptomicina e transformados em sulfato, fosfato, acetato, iodeto, lactado e outros, usando-se uma resina aniônica $R-OH^-$, para obter a base livre (instável, trabalhar rapidamente e em baixa temperatura), neutralizando depois com o ácido desejado.

18.4 Eluição

Ainda a estreptomicina pode ser transformada em sais com o cátion apropriado, usando-se resina catiônica. Em meio neutro ou alcalino a estreptomicina é um cátion bivalente e em meio ácido possui três cargas. Exemplos de transformação temos as reações 18.4.1 e 18.4.2.



18.5 Antibióticos, Vitaminas e outros Produtos Farmacêuticos

Os antibióticos são produzidos em meios de fermentação, aparecendo em baixa concentração, de 1,0 a 5,0 $mg.mL^{-1}$ junto com os nutrientes. O uso de resinas para sua preparação e concentração é feito, em alguns casos, em escala industrial, é o caso da neomicina e estreptomicina. Penicilina também pode ser purificada por resinas, mas comercialmente é feita por extração com solventes.

No início tentou-se a retenção da estreptomicina em resina catiônica forte, mas a eluição com ácidos era difícil, requerendo maior concentração de ácido, com o inconveniente de que o produto é sensível em $pH < 1$, com decomposição. O problema foi contornado usando-se uma resina catiônica fraca (IRC-50 com extraordinária capacidade para a estreptomicina), podendo depois ser eluído em estado de elevada pureza, com ácidos diluídos.

A saturação da resina é feita a pH 6-8 (lembrar que estamos usando resina fraca) e a eluição é feita com ácido diluído, também facilitada uma vez que a resina tem alta seletividade por H^+ . Uma queda brusca de pH indica o final da eluição. Após a eluição a coluna é tratada com NaOH para ficar na forma sódica.

A importância das resinas na fabricação da estreptomicina é notada também na sua determinação. Não pode ser determinada no meio de cultura por outros métodos químicos sem purificação prévia. Esta é feita pelo método descrito de retenção em R-COONa.

A neomicina também hoje é produzida em escala comercial de modo análogo á estreptomicina. A eluição se faz com NH_4OH .

A purificação de vitamina B-12 é feita com resina, mas o processo é de adsorção física e não uma verdadeira troca iônica.

18.6 Aminoácidos

Resumidamente diremos que a aplicação de resina no estudo dos aminoácidos compreende:

1. métodos para separação de aminoácidos em hidrolisados de proteínas;
2. separação dos aminoácidos em grupos: básicos, neutros e dicarboxílicos;
3. separação individual de aminoácidos por cromatografia.

18.6.1 Separação em Grupos

Fatores principais:

a) todos os aminoácidos são fixados em resinas sulfônicas na forma R-SO₃H. Isso permite a separação dos aminoácidos em hidrolisados, separando-os de produtos não iônicos.

b) em soluções alcalinas ou neutras só os aminoácidos básicos são fixados por resinas sulfônicas na forma R-Na ou R-NH₄. Pode-se usar resina catiônica fraca (Amberlite IRC-50), mas a solução deve ser tamponada a pH 4,7.

c) os aminoácidos dicarboxílicos são preferencialmente separados dos outros aminoácidos por fixação em resina fraca na forma R-Cl.

18.6.2 Cromatografia

Fixação dos aminoácidos em resina catiônica forte e eluição com ácidos ou nitrato de sódio tamponado.

18.7 Alcaloides

A natureza iônica de muitos deles permite isolamento e purificação por troca iônica. Morfina possui grupamentos fenólicos, sendo aniônica em meio alcalino, pode ser retido em resina aniônica. Codeína tem o grupamento fenólico metilado, não sendo, portanto, retida na resina, permitindo separação morfina-codeína. O Quinino fixado diretamente a partir dos extratos de plantas em resina catiônica forma H⁺ e eluição com NaOH 0,5 mol.L⁻¹; como é insolúvel em meio NaOH, precipita dentro da coluna, sendo finalmente removido com metanol.

Quinino apresenta uma fixação excepcionalmente alta em resina catiônica fraca (Amberlite IRC-50), 1,0 g de quinino por grama de resina. Scopolamina, produzida em escala comercial, com o uso de resina; extratos das plantas datura obtidos por meio de tratamento com ácido sulfúrico e depois percolado na resina para reter o alcaloide.

19. PROCESSAMENTOS BIOLÓGICOS E APLICAÇÕES MÉDICAS

Descalcificação do sangue - Resina catiônica forte na forma R-Na. Torna o sangue fluído, sem o uso de citrato como agente anticoagulante. As primeiras observações foram feitas em 1944, com resina metileno sulfônica. Em 1949 foi feita a primeira transfusão de sangue descalcificado por resina, sem nenhuma reação perniciosa ao paciente (Dowex-50, R-Na). A concentração normal de cálcio no sangue é $0,0025 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo aproximadamente 50% ligado às proteínas. A resina da forma Na^+ remove 98% Ca e Mg, 90% Ba e Sr, 80% K do plasma sanguíneo. Sendo a concentração destes elementos bem baixo, incluindo o cálcio, o aumento da concentração de sódio (por troca) é aproximadamente 2%. Metais como Mn, Cu e Zn que fazem parte integrante das moléculas de proteínas, não são afetadas pela troca. Na prática uma transfusão de 500 mL de sangue requer aproximadamente 50 g de Dowex-50, esterilizada por autoclave.

No caso de excessiva retenção de sódio pelo organismo (distúrbios cardíacos, nefrite), o paciente ingere resina R- H^+ para trocar o sódio; às vezes, também ingere aniônica na forma R- OH^- para neutralizar o ácido formado (evitando acidose). No caso de pacientes com úlceras gástricas e do duodeno, faz-se a ingestão de resina aniônica forte na forma R-OH. Em outras ocasiões as resinas são administradas como veículos para certos medicamentos, existe mesmo rins artificiais usando o princípio da troca iônica.

20. APLICAÇÕES DE RESINAS EM QUÍMICA ORGÂNICA

Remover cor, odor e sabores indesejáveis em vários produtos orgânicos.

Requisitos para as soluções a serem purificados:

- a) devem ser solúveis em água;
- b) constante de ionização do produto orgânico deve ser menor que as constantes de ionização dos contaminantes;
- c) não devem combinar com os grupos funcionais das resinas;
- d) não devem conter suspensões, óleos e gorduras que prejudicam a resina.

20.1 *Produtos Orgânicos Correntemente Purificados por Resinas:*

1. açúcares: sacarose, dextrose, lactose, maltose, melão;
2. alcoóis monohídricos: metanol, etanol;
3. polialcoóis: glicerina, etileno glicol, sorbitol, manitol;
4. aldeídos: formol;
5. ácidos orgânicos: ácido acético, ácido cítrico;
6. hidrolisados das proteínas: aminoácidos, gelatina.

20.2 *Tipos de Impurezas Removidas*

Iônicas:

- a) ácidos, bases, sais orgânicos e inorgânicos;
- b) substâncias coloridas ou que podem formar substâncias coloridas;

- c) substâncias produtoras de odores;
- d) coloides.

20.2.1 Impurezas mais Comuns nos Produtos Orgânicos Purificados por Troca Iônica

Açúcares

1. sacarose: NaCl, Na₂SO₄, Mg(HCO₃)₂;
2. Suco de beterraba: ácido glutâmico e polifenóis;
3. Dextrose: HCl ou NaCl, furfural, componente orgânico nitrogenados de alta massa molecular precursores de cor;
4. Lactose: ácido láctico, proteína, CaHPO₄, NaCl, KCl.

Alcoóis

1. Metanol: aminas, NH₄⁺, Fe, ácidos orgânicos de baixa massa molecular;
2. Etanol: aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos de baixa massa molecular;
3. Glicerina: NaCl, Na₂CO₃, CaSO₄, ácidos graxos (C₂ a C₁₈), substâncias coloridas, bases nitrogenadas;
4. Etilenoglicol: ácido sulfúrico, compostos de ferro;
5. Sorbitol e manitol: níquel, sais inorgânicos (hidrogenação)

Aldeídos

1. Formol: ácido fórmico.

Ácidos orgânicos

1. Ácido acético: acetato de ferro;
2. Ácido cítrico: CaSO_4 , NaCl

Hidrolisados de proteínas

1. Aminoácidos:
 - a) ácido glutâmico: HCl
 - b) gelatina: NaCl , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Um exemplo mostra a importância das resinas: a purificação de alcoóis por destilação fornece produtos puros, mas os aldeídos contaminados com ácidos orgânicos não podem ser totalmente purificados por destilação; só ocorre a purificação com resinas.

Açúcares

Aplicação de resinas para remover impurezas que interferem na cristalização do açúcar (diminuição da velocidade de cristalização) e recuperação de produtos secundários. Atualmente, existem várias plantas comerciais para a produção de dextrose (açúcar de milho) usando resinas iônicas (remoção de eletrólitos e de cor).

Na indústria da cana de açúcar: uso de desionização reversa, evitando a inversão da sacarose. Um dos subprodutos aproveitado é o ácido acotínico. Uma resina catiônica após 1500 ciclos perdeu de 10 a 50% sua capacidade de troca e uma aniônica perdeu de 12-23%.

Regeneração das resinas é feita com NH_4OH , sendo o elúido (contém NH_4^+ e K^+) aproveitado como fertilizante. Ainda do açúcar de cana removidos: sódio, cálcio, aminoácidos, ácidos orgânicos (málico e acotínico), cloreto, sulfato, corantes, ácidos fracos. Outros corantes de alta massa molecular são removidos por adsorção, sendo parcialmente arrebatados pela variação de pH.

Em xaropes de frutas: retirar e aproveitar citrato de cálcio. Em suco de maçã: retirar arsênio (inseticidas).

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA PELO AUTOR

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Ion-exchangers and chromatography in analytical chemistry. Philadelphia: ASTM, 1958. (Special Technical Publication ,195),
- AMPHLETT, C. B. *Inorganic ion exchangers*. Amsterdam: Elsevier Publishing, 1964.
- ANALYTICAL CHEMISTRY. INDUSTRIAL ENGINEERING CHEMISTRY. Annual review.
- CALMON, C. & KRESSMAN, T. R. E. *Ion-exchangers in organic and biochemistry*. New York: Interscience, 1957.
- HELFFRICH, F. *Ion-exchange*. New York,: McGraw-Hill Book , 1962.
- KITCHENER, J. A. *Ion-exchange resins*. London: John Wiley 1957.
- KLINGENBERG, J. J. & REED, K. P. *Introduction to quantitative chemistry*. New York: Reinhold Publishing, 1965.
- KUNIN, R. *Ion-exchange resins*. 2.ed . New York: John Wiley, 1958.
- LOS ALAMOS SCIENTIFIC LABORATORY. Ion exchange resins. A bibliography of unclassified references. Los Alamos, US: 1956. (TID-4500; LA-2054)
- MARCUS, Y.& KERTS, A. S. *Ion-exchange and solvent extraction of metal complexes*. London: Wiley Interscience, 1969.
- NACHOD, F. C.& SCHUBERT, J. *Ion-exchangers technology*. New York: Academic Books, 1956.
- OSBORN, G. H. *Synthetic Ion-exchangers*. London: Chapman & Hall 1961.
- SALMON, J. E.& HALE, D. K. *Ion-exchange: a laboratory manual*. London: Butterworths Scientific Publ., 1959.
- SAMUELSON, O. *Ion-exchangers in analytical chemistry*. Stockholm: John Wiley, 1953.
- SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY. Ion-exchange and its applications. London, 1955.
- TREMILLON, B. *Les separations par les resins échangeuses de ions*. Paris: Gauthier-Villars, 1965.
- WALTON, H. F. Ion exchange In: NEW CHEMISTRY. **A scientific American book**. New York: Simon and Schuster, 1957. Cap. 2 p. 76-86.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA PELOS COORDENADORES

COELHO, L.M. Análise Instrumental 1. Disponível em:

<http://www.catalaoufg.br/siscomp/sisprof/admin/files/lucianamelo71/data03-07-2009-horas10-20-37.pdf>. Acesso em: 09 de Out. 2013.

FERREIRA, J. C. **Usos da dialise no fracionamento de terras raras**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo. 102 p, 2004.

HARLAND, C.E. **Ion exchange theory and practice**. The Royal Society of Chemistry, 1994.

HELFFERICH, F. **Ion exchange**. Dover Publications, Inc. ,1995.

LADEIRA A.C.Q., MORAIS, C.A. *Uranium recovery from industrial effluent by ion exchange — column experiments*. **Minerals Engineering**, v.8, p.1337–1340, 2005.

SENEDA, J.A.; FIGUEIREDO, F.F.; ABRÃO, A.; CARVALHO, F.M.S.; FRAJNDLICH, E.U.C. *Recovery of uranium from the filtrate of 'ammonium diuranate' prepared from uranium hexafluoride*. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 323–324, 838–840, 2001.

SHABNAM, S.; AKBAR ALI, M. HALEEM, K.; MUHAMMAD, M.S. J. *Flow injection on-line determination of uranium after preconcentration on XAD-4 resin impregnated with dibenzoylmethane*. **Radioanalytical Nuclear Chemistry**, 289:929–938, 2011.

SODAYEA, H.; NISANB, S.; POLETIKOC, C.; PRABHAKARA, S.; TEWARIA, P.K. *Extraction of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination plants*. 235, **Desalination**, p. 9–32, 2009.

ZAGORODNI, A. **Ion exchange materials: properties and applications**. Elsevier Science, 2006.

Anexo A

Procedimento para purificação de Resinas Orgânicas, Catiônica ou Aniônicas (*).

I - INTRODUÇÃO

A purificação de resinas orgânicas é necessária para eliminação dos monômeros residuais, bem como os íons leves e ferro, provenientes do processo de síntese.

O método utilizado baseia-se em purificação por ácido , base e solvente orgânico [1] , a fim de se obter uma resina com alta grau de purificação.

II - MATERIAIS

Copo graduado de 500 mL

III – Reagentes/Equipamentos

Ácido clorídrico 4,0 mol.L⁻¹ - P.A.

Hidróxido de Sódio 2,0 mol.L⁻¹ - P.A.

Etanol Absoluto P.A.

Água deionizada

Resina catiônica

Papel indicador de pH

Ultrassom

IV - PROCEDIMENTOS

Lavagem com água deionizada

Transfere-se 100 mL de resina para um copo graduado de 500 mL com 100 mL de água deionizada. Deixa-se por uma noite para absorção de água pela resina. Sinfona-se o sobrenadante. Acrescenta-se 100 mL de água deionizada e agita-se por um período de 1 minuto, sinfonando a seguir. Repete-se a operação até que a suspensão fique límpida.

Lavagem com ácido

Após o sinfonamento da água, acrescenta-se 100 mL de HCl 4,0 mol.L⁻¹, ou uma concentração de íons com no mínimo 25 % além da capacidade de troca da resina, ficando em contato por uma 1,5 h, sendo que a cada 0,5 h agita-se 1 min em ultrassom

Neutralização

Retira-se o ácido ou base ou o solvente orgânico e acrescenta-se 100 mL de água deionizada. Agita-se durante 1 min com ultrassom. Sinfona-se esta e repete-se a operação até o pH =7,0.

Lavagem com base

Após o sinfonamento da água, acrescenta-se uma concentração de íons Na⁺ (NaOH 2,0 mol.L⁻¹) com no mínimo 25 % além da capacidade de troca da resina, ficando em contato por um período de 1,5 h, sendo que a cada 0,5 h agita-se 1 min em ultrassom. A seguir faz-se a neutralização.

Este ciclo deve ser repetido pelo menos 3 vezes.

Para a obtenção de um alto grau de purificação, após efetuado os procedimentos acima, lava-se com 100 mL de água quente (90 - 95 °C) durante 30 min, para resina catiônica, (60 - 80 °C) para resina aniônica, sinfonando a seguir. Acrescente 100 mL de água deionizada fria, agitando por 10 min. Retira-se o sobrenadante e adiciona-se 100 mL de etanol absoluto. Agita-se por 10 min, sinfonando a seguir. Repete-se a operação até que o sobrenadante esteja límpido.

Repete-se a operação de neutralização e a seguir condiciona-se a resina na forma desejada.

(*) MARHOI, M. - *Ion exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry*. XIV, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.