



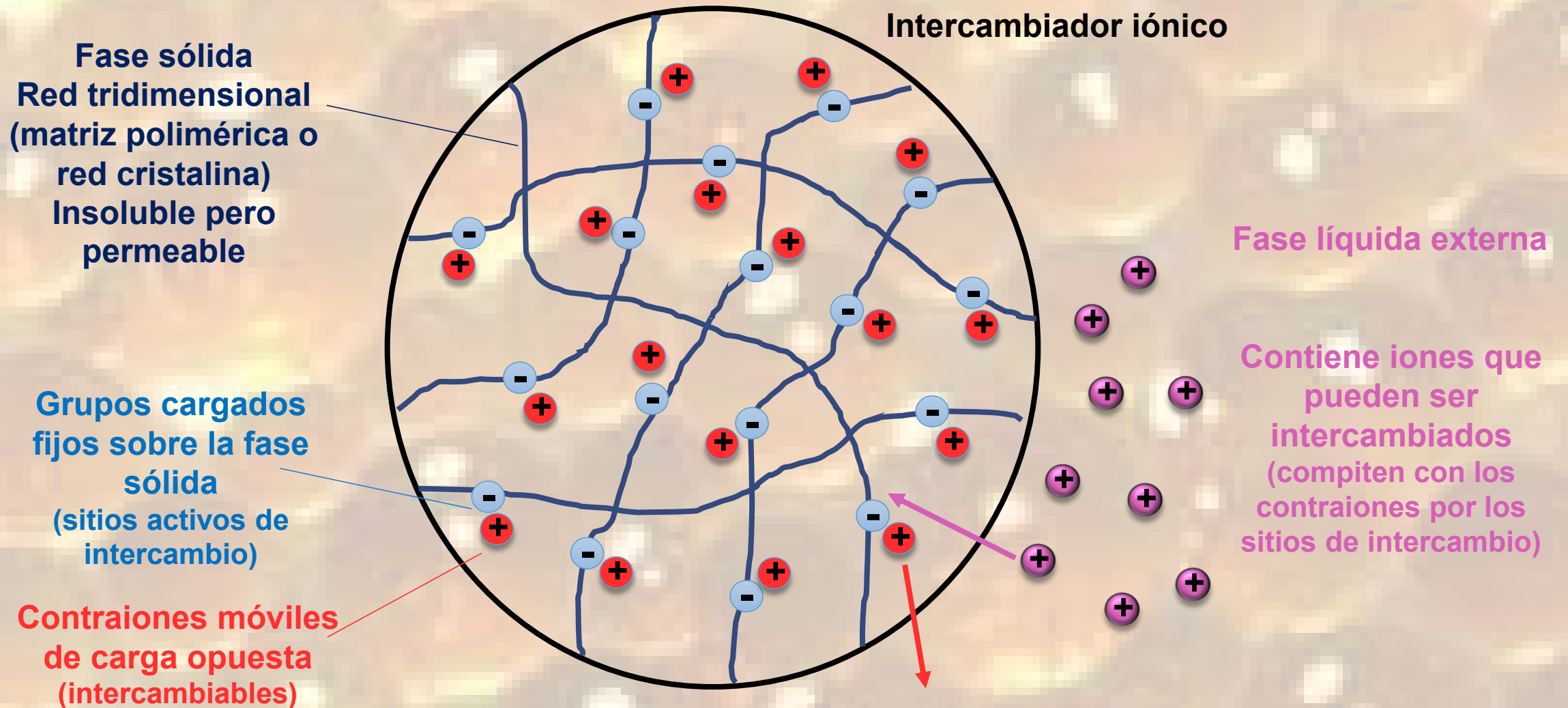
Trabajo práctico N° 12

Intercambio iónico

Química Analítica Instrumental
Facultad de Ciencias Exactas UNLP
Junio 2021

Bioq. Christian Byrne

El **intercambio iónico** es un intercambio reversible y estequiométrico de iones entre una fase sólida iónica y una fase líquida externa, sin un cambio sustancial de la estructura del sólido

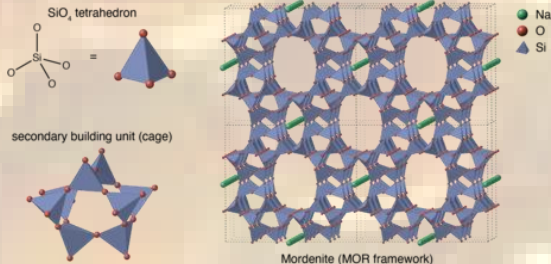


Clasificación de los intercambiadores según su naturaleza química

Inorgánicos

Naturales

Zeolitas



Sintéticos

Micropartículas de sílice recubiertas con grupos intercambiadores

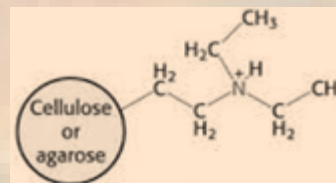


HPLC

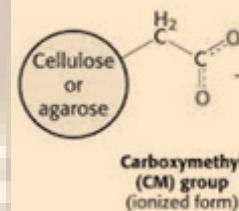
Orgánicos

Naturales (modificados)

Polisacáridos



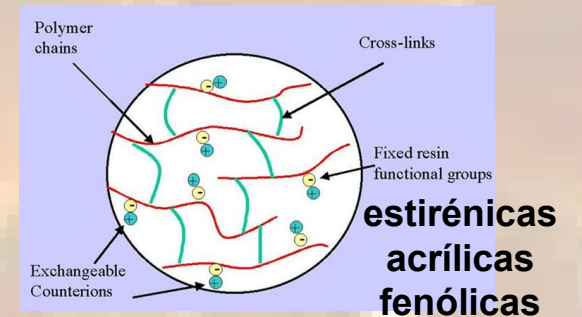
separación de proteínas



Sintéticos

Resinas

Partículas esféricas porosas formadas por copolimerización

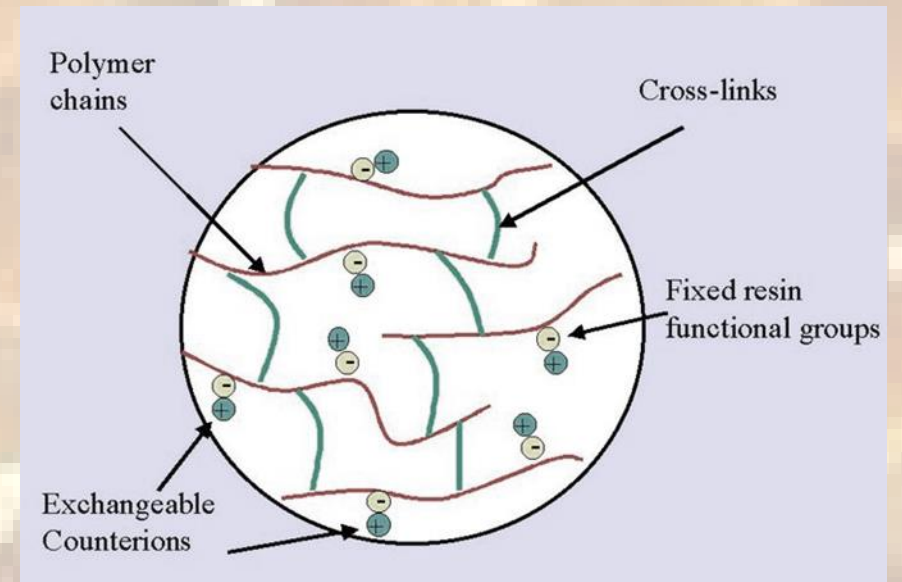


Estructura de las resinas de intercambio

Las resinas poliméricas se obtienen por copolimerización entre dos monómeros hidrocarbonados que forman una red tridimensional.

Uno de los monómeros es el encargado de formar un polímero lineal, mientras que el otro es el responsable del entrecruzamiento, uniendo las cadenas y formando un polímero en tres dimensiones, insoluble, inerte y relativamente rígido.

Grupos funcionales ionizados están ligados a esta red (grupos cargados fijos, sitios de intercambio).



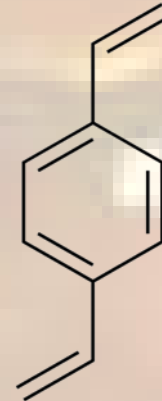
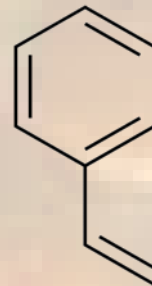
Estructura de las resinas de intercambio

Monómero formador
de polímero lineal

Monómero responsable
de entrecruzamiento

Resinas estirénicas

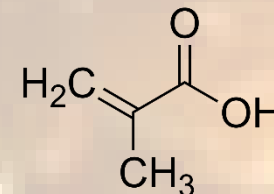
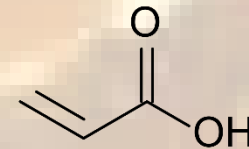
estireno



Resinas acrílicas

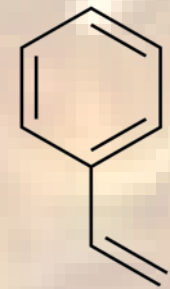
ácido acrílico o

ácido metacrílico



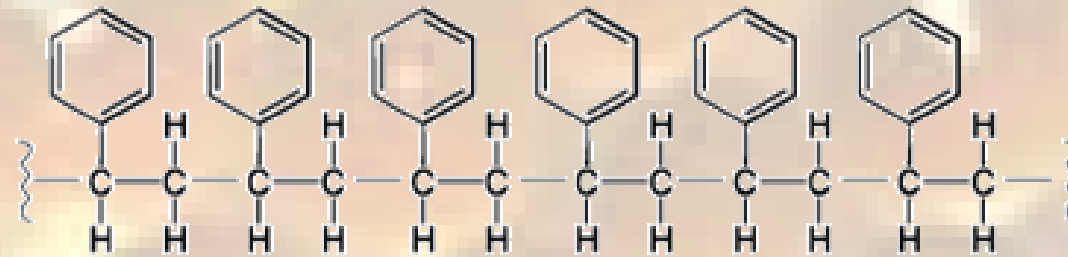
divinilbenceno

Resinas estirénicas

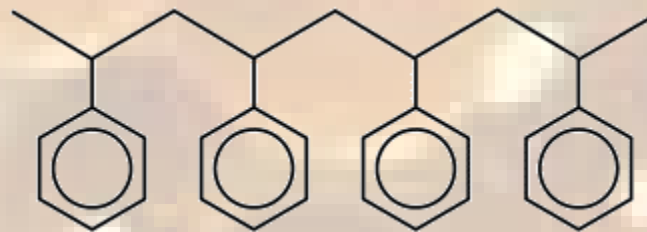


estireno

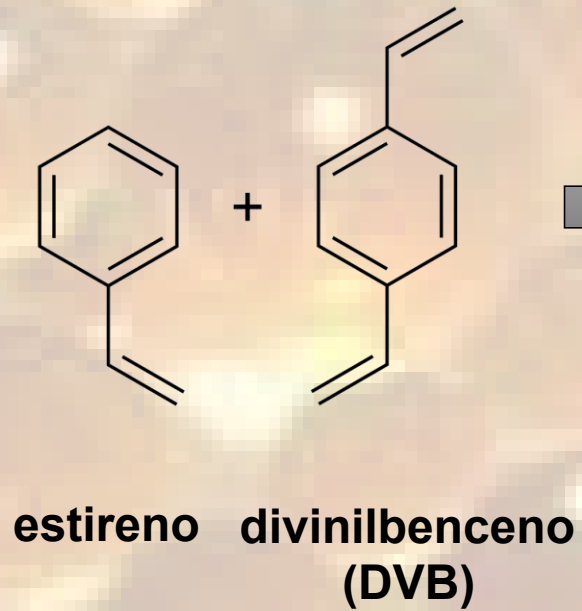
polimerización



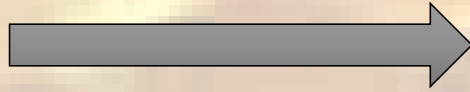
poliestireno



Resinas estirénicas



copolimerización

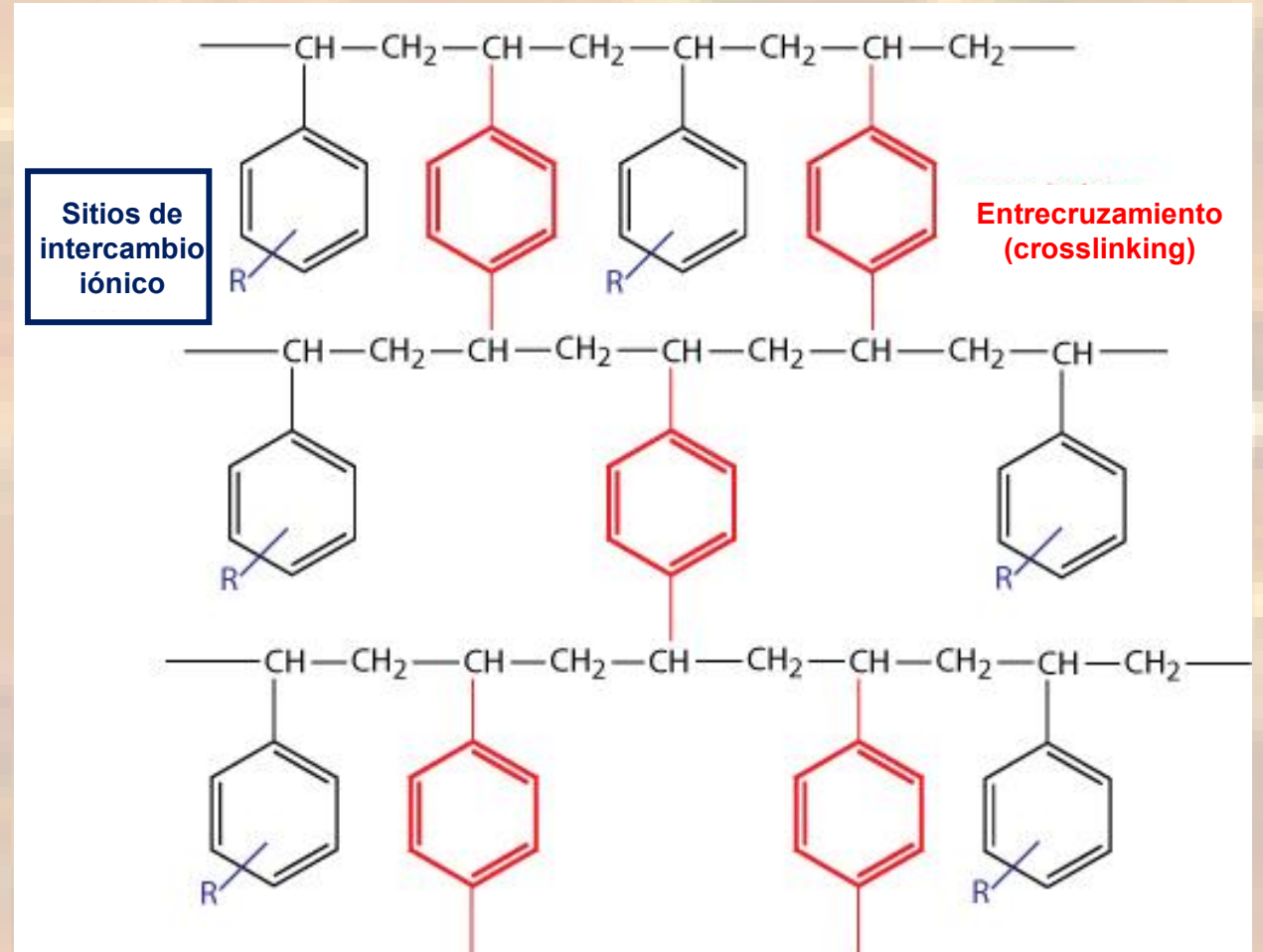
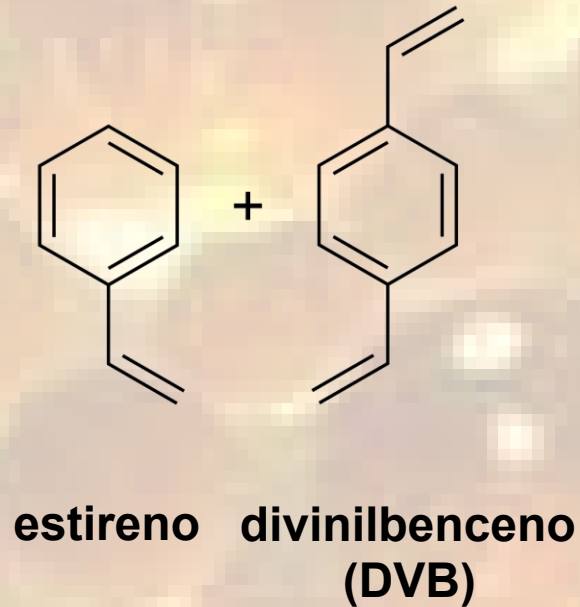


entrecruzamiento

**copolímero
red tridimensional**

Resinas estirénicas

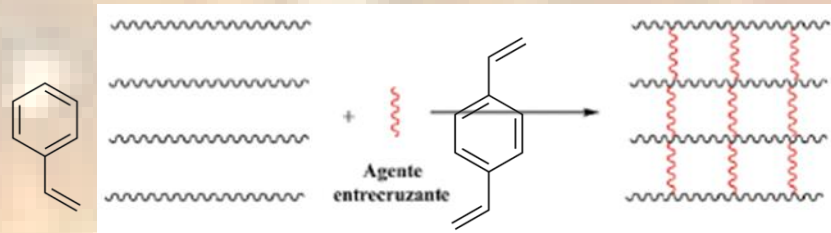
Por medio de reacciones químicas se adicionan sitios de intercambio iónico (indicados como R) sobre algunos anillos bencénicos de las unidades de estireno (generalmente en posición para). Estos sitios están distribuidos por toda la resina, que se comporta entonces como un polielectrolito.



Copolímero estireno-DVB modificado para utilizar como resina de intercambio iónico

Resinas estirénicas

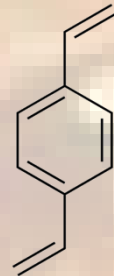
El DVB genera el entrecruzamiento entre las cadenas, por lo que de su proporción depende la rigidez de la estructura



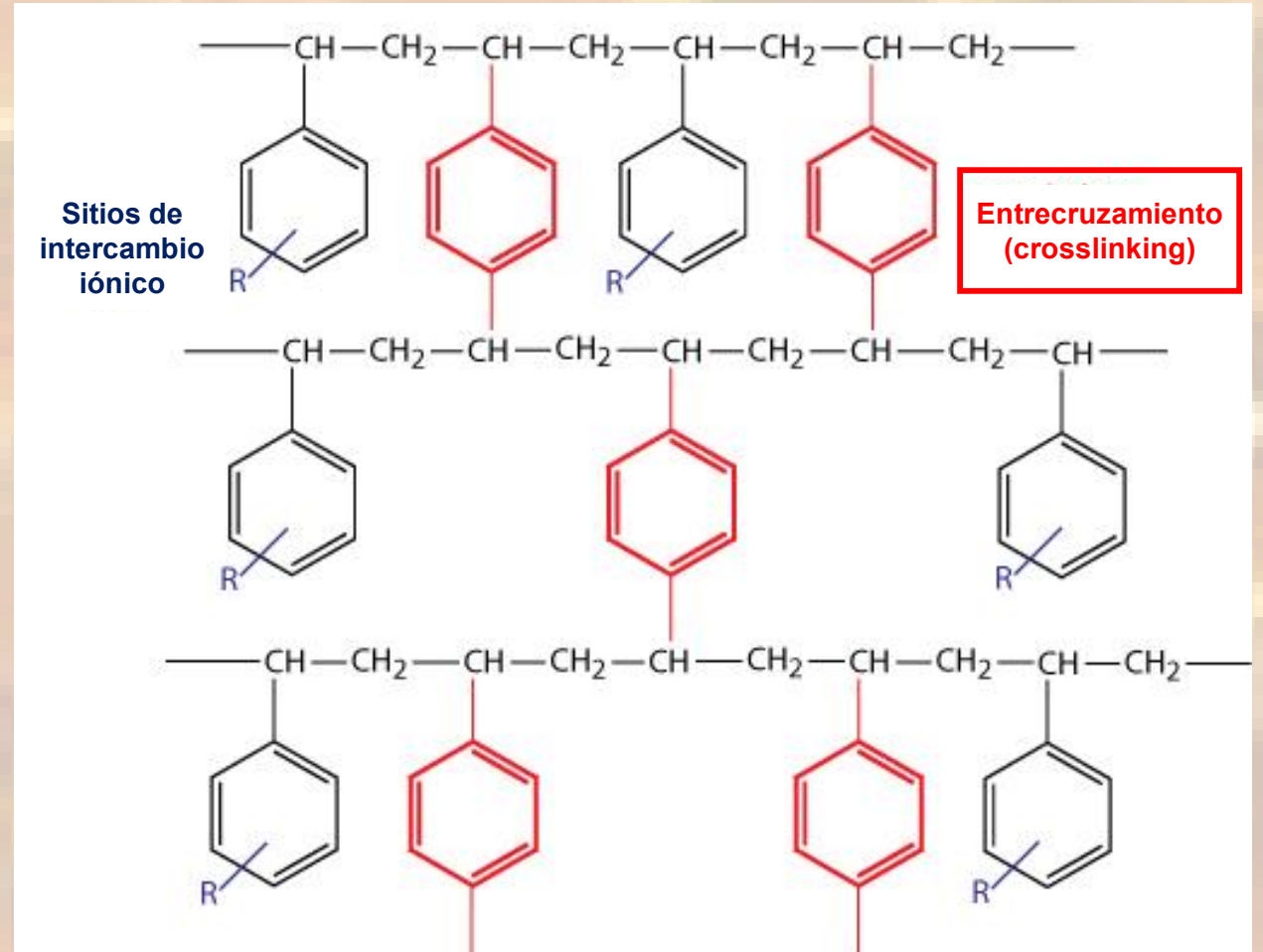
Grado de entrecruzamiento



% DVB



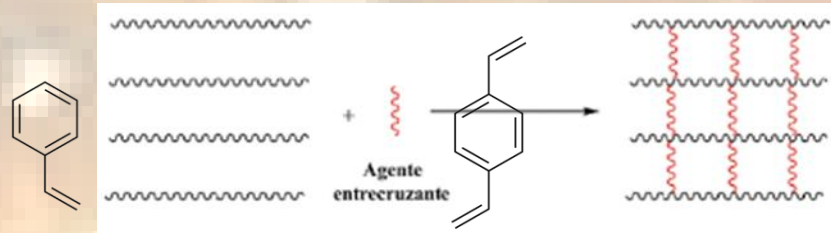
nombre comercial x(%DVB)



Copolímero estireno-DVB modificado para utilizar como resina de intercambio iónico

Resinas estirénicas

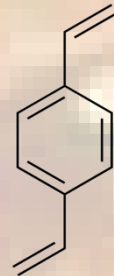
El DVB genera el entrecruzamiento entre las cadenas, por lo que de su proporción depende la rigidez de la estructura



Grado de entrecruzamiento



% DVB



nombre comercial x(%DVB)



Dowex50Wx8

8%DVB



Dowex1x2

2%DVB

Resinas estirénicas

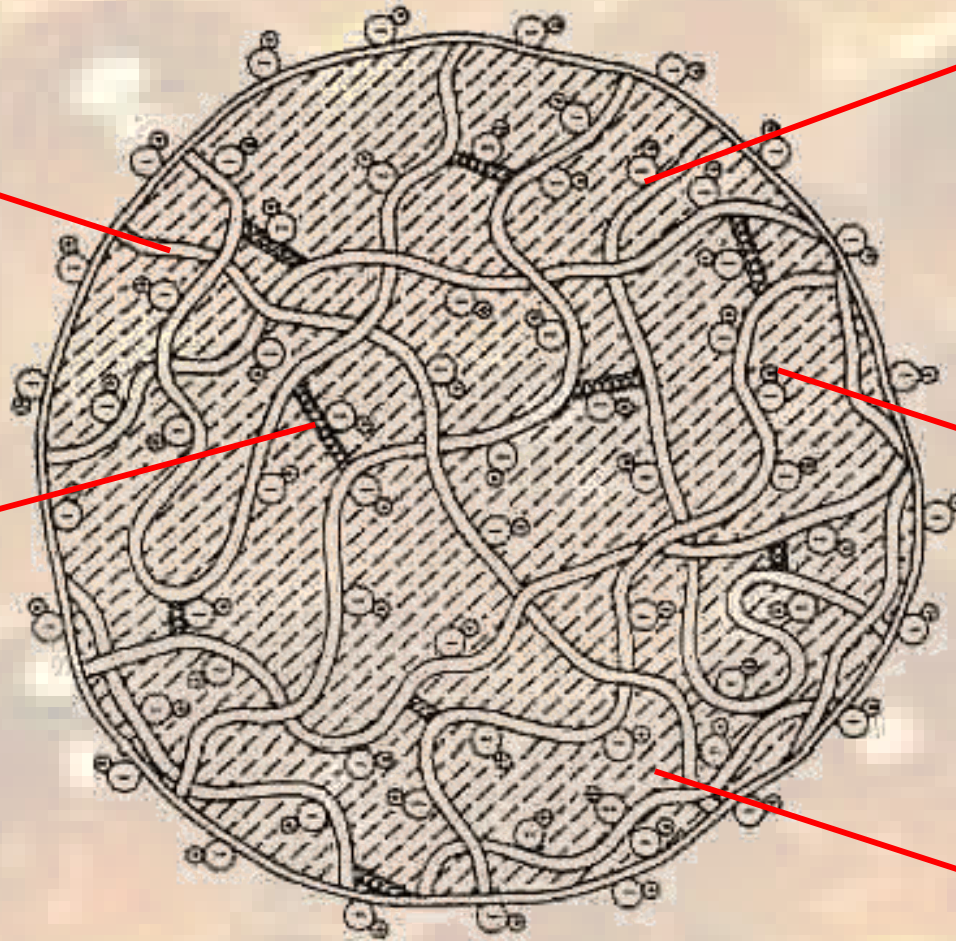
cadena de poliestireno

grupos cargados fijos con carga negativa, ej. $-\text{SO}_3^-$

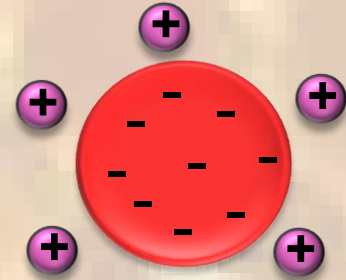
entrecruzamiento de DVB

contraiones móviles (intercambiables) con carga positiva, ej. Na^+

agua de hidratación



Clasificación de las resinas de intercambio según la funcionalización de la matriz polimérica



Sitios de intercambio fijos
con carga negativa R⁻

**Resinas de
intercambio
catiónico**

**Catiónicas
fuertes**

(strong acid cation, SAC)

Grupos sulfonato



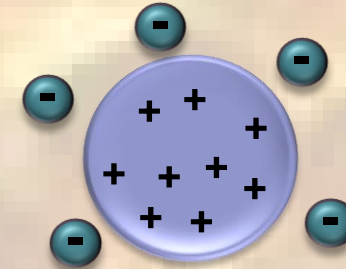
**Catiónicas
débiles**

(weak acid cation, WAC)

Grupos carboxilato



**Resinas de
intercambio
aniónico**



Sitios de intercambio fijos
con carga positiva R⁺

**Aniónicas
fuertes**

(strong base anion, SBA)

Grupos amonio cuaternario



**Aniónicas
débiles**

(weak base anion, WBA)

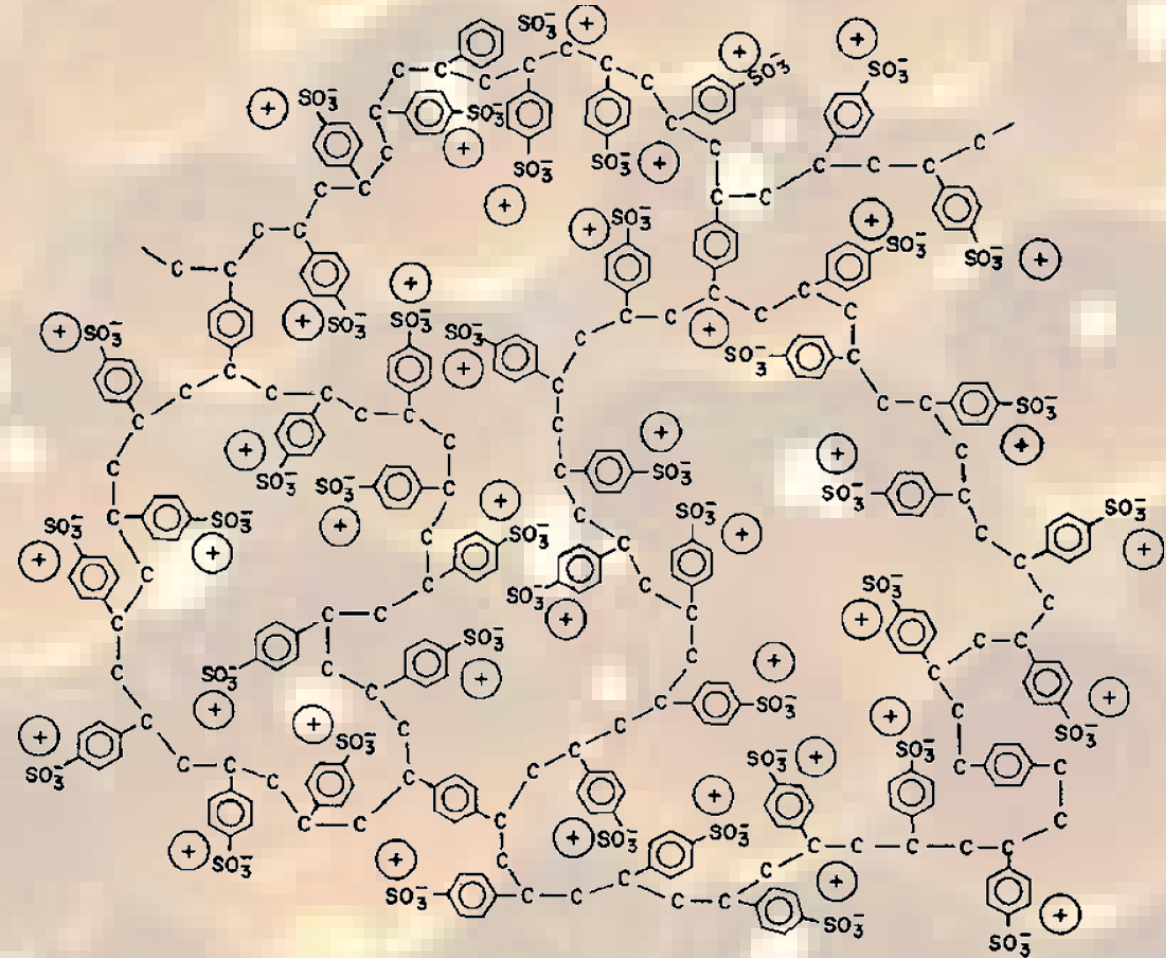
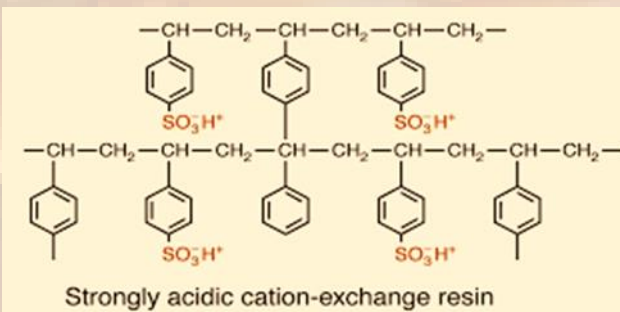
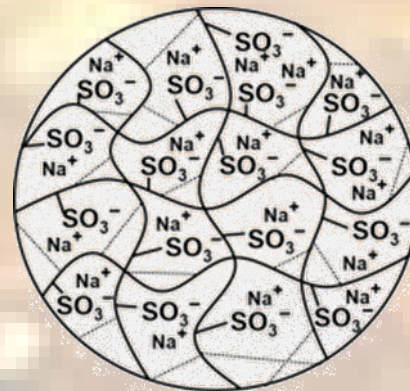
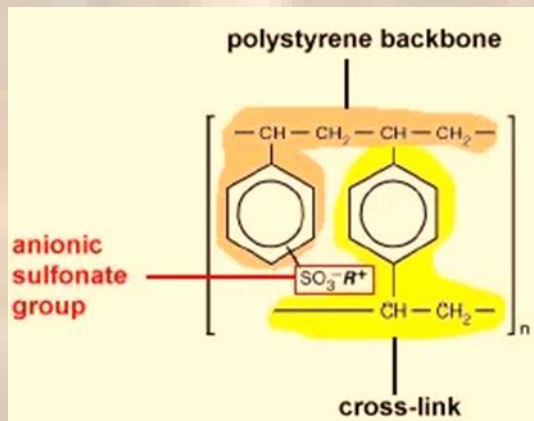
Grupos amonio 1°, 2° o 3°



Catiónicas fuertes

(strong acid cation, SAC)

Copolímero estireno-DVB
con grupos sulfonato



Catiónicas fuertes

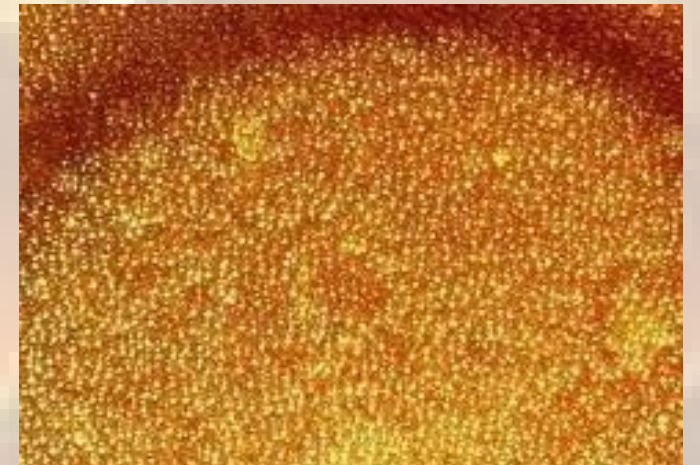
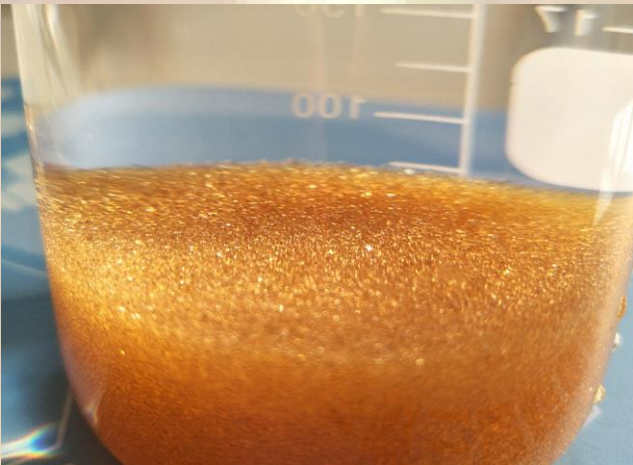
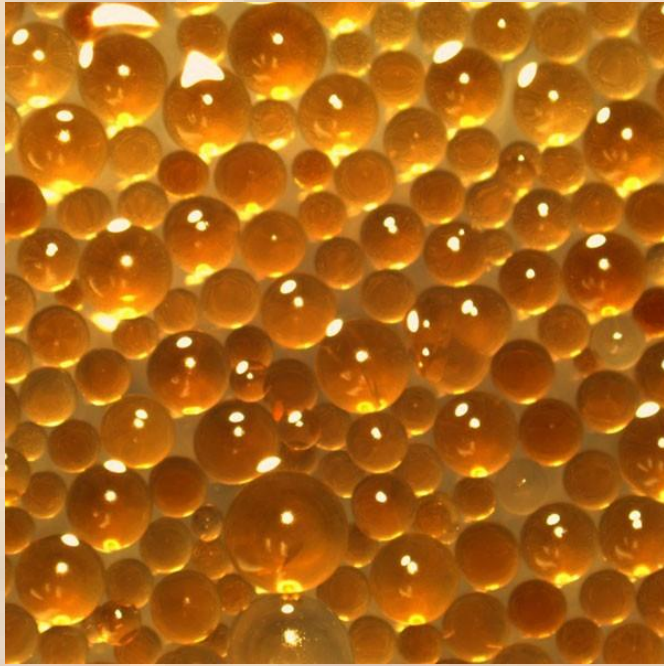
(strong acid cation, SAC)

Nombre comercial	Forma iónica (contraion)	Capacidad en volumen (Q_v , meq/ml)	Capacidad en peso (Q_w , meq/g)	% de agua absorbida (S-100)	%DVB	Cambio de volumen
Purolite C145	Na ⁺	1,5		55-60		
Amberlite IR-120	H ⁺	1,9	4,4	45-50	8	
Amberlite IR-120 Na	Na ⁺	2,0		42-49	8	
Dowex 50Wx8	H ⁺	1,7		50-58	8	
Purolite C100E	Na ⁺	1,9		46-50		Ca ²⁺ →Na ⁺ (8%) Na ⁺ →H ⁺ (10%)

Debido al mayor radio hidrodinámico del catión hidratado, la forma protonada tiene un volumen aprox. 10% mayor que la forma sódica

Catiónicas fuertes

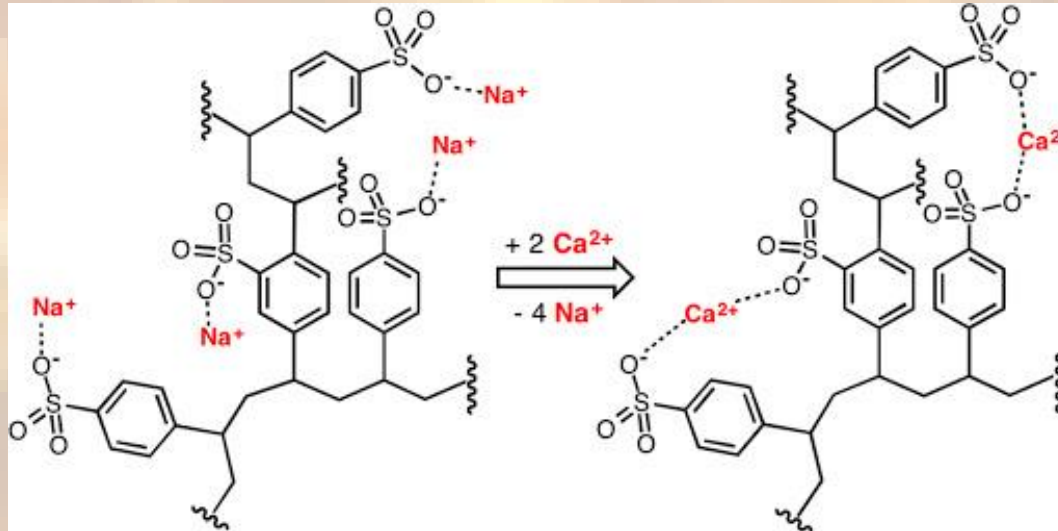
(strong acid cation, SAC)



Catiónicas fuertes

(strong acid cation, SAC)

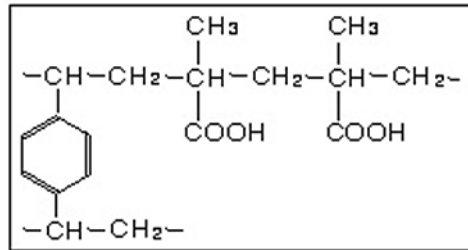
Las resinas catiónicas fuertes se utilizan para el ablandamiento del agua doméstico e industrial (en forma Na^+) y para la desmineralización (en forma H^+).



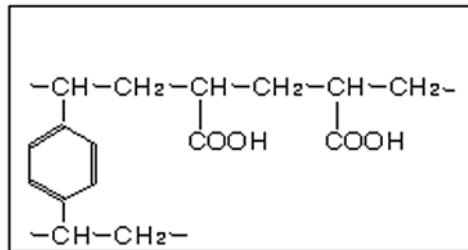
Catiónicas débiles

(weak acid cation, WAC)

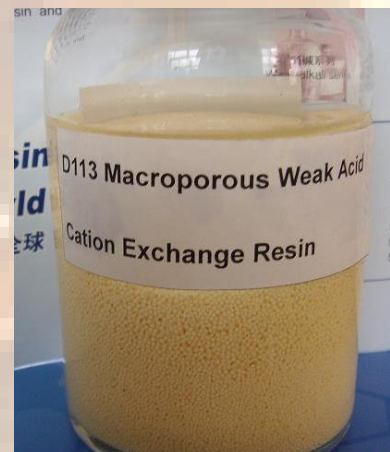
Copolímero ácido acrílico o metacrílico-DVB con grupos carboxilato



1) Methacrylic acid-based weakly acidic cation exchange resin



2) Acrylic acid-based weakly acidic cation exchange resin



Catiónicas débiles

(weak acid cation, WAC)

Nombre comercial	Tipo	Forma iónica (contraion)	Capacidad en volumen (Q_v , meq/ml)	% de agua absorbida (S-100)	Cambio de volumen
Purolite C104Plus	Poliacrílica	H ⁺	4,7	45-55	H ⁺ → Ca ²⁺ (20%) H ⁺ → Na ⁺ (60%)
Purolite C106	Poliacrílica	H ⁺	2,7	54-64	H ⁺ → Ca ²⁺ (20%) H ⁺ → Na ⁺ (100%)
Purolite C107E	Poliacrílica	H ⁺	3,6	53-58	H ⁺ → Ca ²⁺ (25%) H ⁺ → Na ⁺ (90%)
Purolite C115E	Polimetacrílica	H ⁺	3,5	46-53	H ⁺ → Ca ²⁺ (40%) H ⁺ → Na ⁺ (100%)

En la forma RCOO-Na⁺ la ionización y por ende el volumen son mucho mayores que en la forma protonada RCOOH

Catiónicas débiles

(weak acid cation, WAC)

Las resinas catiónicas débiles por lo general se suministran en forma H⁺.

Se utilizan principalmente para la dealcalización y el ablandamiento del agua, pero también se pueden aplicar para la eliminación de metales pesados en el tratamiento de agua potable y aguas residuales. También se utilizan en cartuchos de agua potable, aplicaciones farmacéuticas y biotecnológicas. Su empleo se limita a valores de pH mayores a 5-6.

Weak Acid Cation Porous Products by Application

BEET THIN JUICE SOFTENING

DEALKALIZATION

DEMINERALIZATION - HIGH REGENERATION EFFICIENCY

DEMINERALIZATION - LAYERED BED

DEMINERALIZATION - SUCROSE

DEMINERALIZATION - WAC COMPONENT

DEMINERALIZATION/DEASHING

LACTOFERRIN PURIFICATION

PHARMACEUTICAL PROCESSING

SOFTENING - DOMESTIC WATER

<https://www.carbotecnia.info/aprendizaje/suavizadores-y-desmineralizadores/que-es-el-intercambio-ionico-y-tipos-de-resinas/>

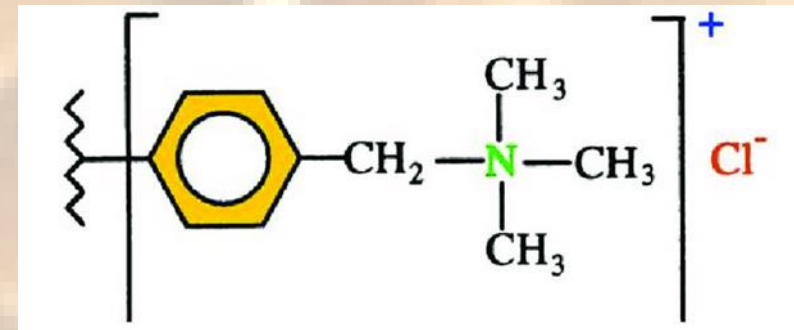
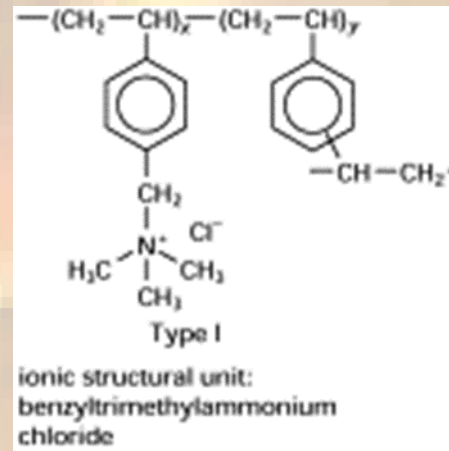
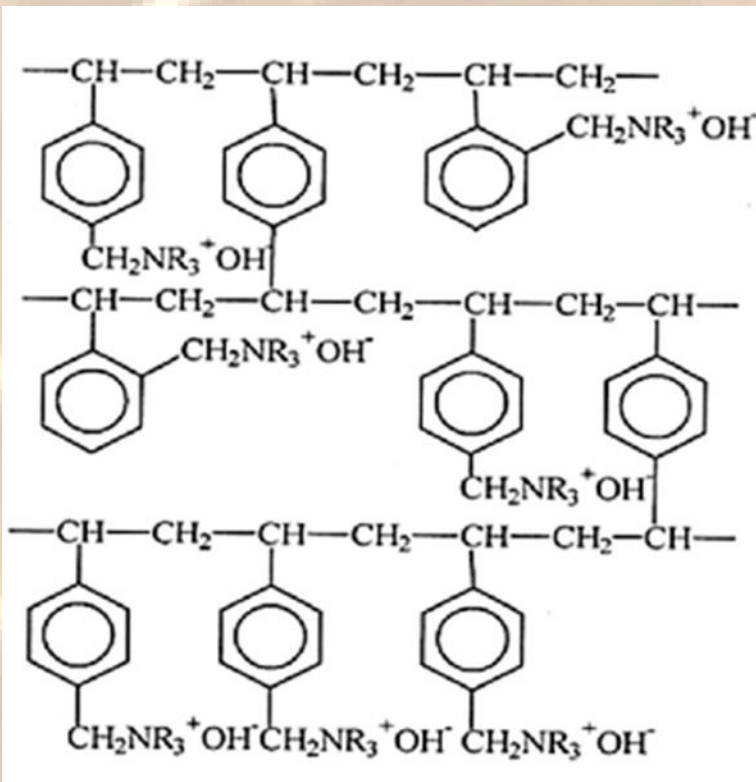
<https://www.purolite.com/es/product-type/ion-exchange-weak-acid-cation-resin/weak-acid-cation-porous-resin>

Aniónicas fuertes

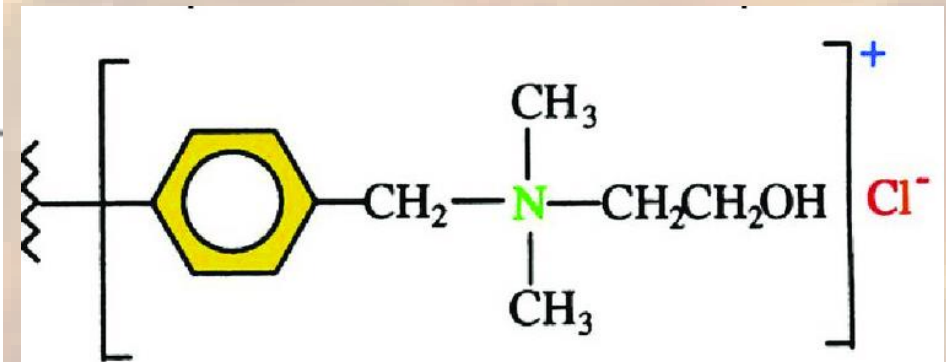
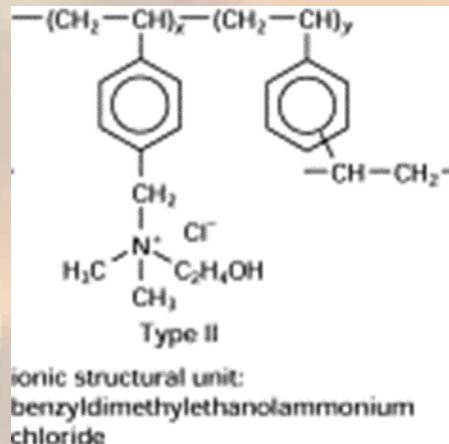
(strong base anion, SBA)

Tipo 1: benciltrimetilamonio

Copolímero estireno-DVB
con grupos amonio
cuaternario

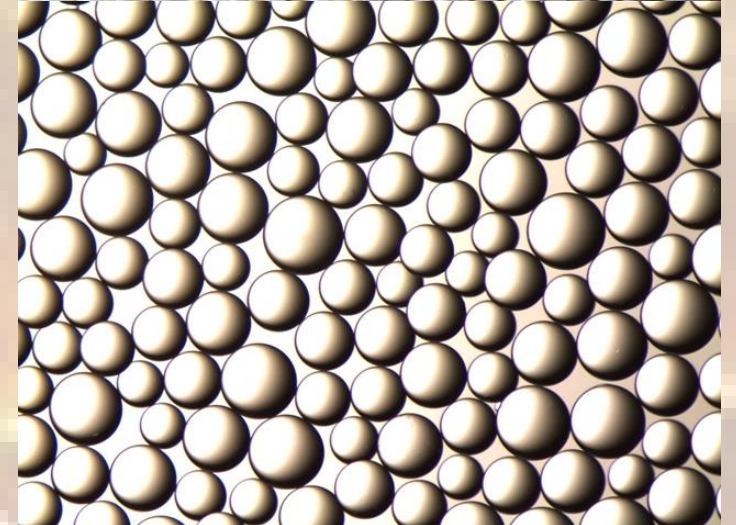


Tipo 2: bencildimetiletanolamonio



Aniónicas fuertes

(strong base anion, SBA)



Aniónicas fuertes

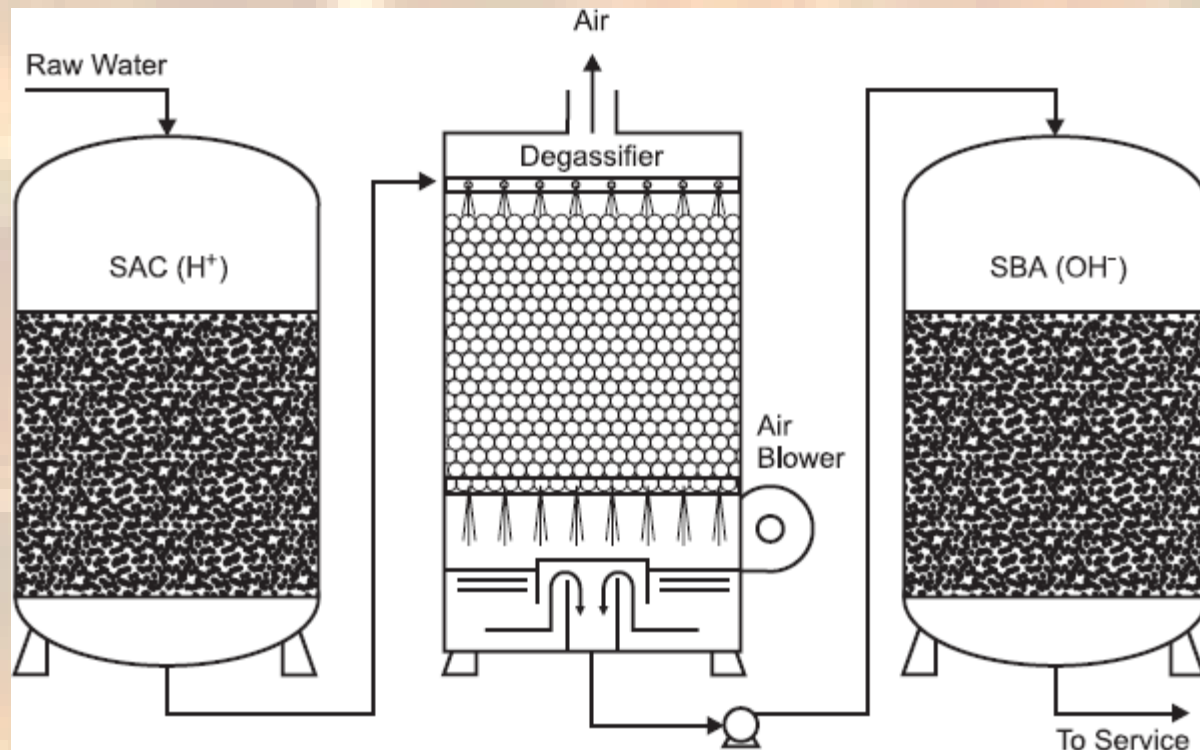
(strong base anion, SBA)

Nombre comercial	Tipo	Forma iónica (contraion)	Capacidad en volumen (Q_v , meq/ml)	% de agua absorbida (S-100)	%DVB	Cambio de volumen
Purolite NRW5010XLC	1	OH ⁻	0,4	70-75		
Amberlite IRA-400	1	Cl ⁻	1,3	50-55	8	
Dowex 1x2	1	Cl ⁻	0,7	44	2	
Dowex 1x4	1	Cl ⁻	1,0	44	4	
Purolite A400	1	Cl ⁻	1,3	48-54		Cl ⁻ →OH ⁻ (30%)
Purolite A200	2	Cl ⁻	1,3	45-51		Cl ⁻ →OH ⁻ (20%)

Aniónicas fuertes

(strong base anion, SBA)

Se utilizan para la desmineralización de aguas, especialmente para la eliminación de carbonatos y silicatos. Las resinas de tipo 1 tienen una mayor eficiencia de eliminación de sílice y son térmicamente más estables, mientras que las tipo 2 traen mayor capacidad operativa.



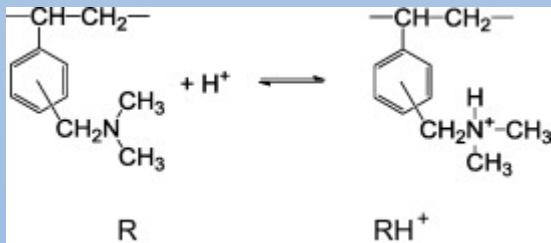
Aniónicas débiles

(weak base anion, WBA)

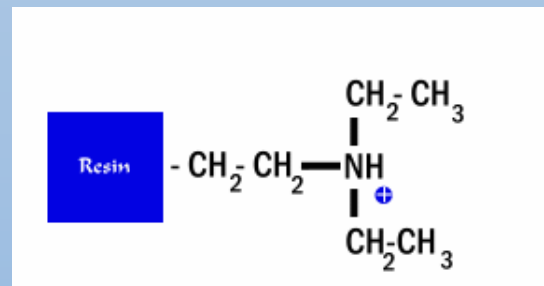
Copolímero estireno-DVB
con grupos amonio 1°, 2° o 3°



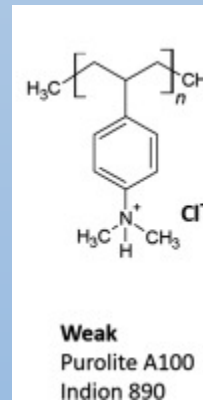
dimetilaminometil



dietilaminoetil



dimetilamino



Aniónicas débiles

(weak base anion, WBA)

Nombre comercial	Forma iónica (contraion)	Capacidad en volumen (Q_v , meq/ml)	% de agua absorbida (S-100)	Cambio de volumen
Purolite A100Plus	Base libre	1,3	53-62	Base libre \rightarrow Cl ⁻ (22%)
Purolite A133	Base libre	1,8	50-55	Base libre \rightarrow Cl ⁻ (25%)

Aniónicas débiles

(weak base anion, WBA)

Las resinas aniónicas débiles son más estables químicamente que las fuertes y se utilizan para la eliminación de ácidos minerales, ácidos orgánicos y otros materiales orgánicos. Son altamente resistentes a la suciedad orgánica. Sus aplicaciones son extensas, mucho más allá del tratamiento de agua industrial convencional, por ejemplo se usan en la industria de alimentos para la desmineralización y decoloración.



Intercambiadores
de base débil
Purolite se utilizan
en los procesos de
desmineralización de
gelatina y colágeno.

Equilibrio de intercambio iónico

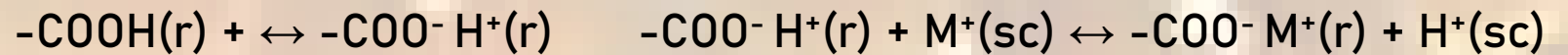
Los métodos de intercambio iónico se basan en la distribución de especies iónicas entre una fase sólida (resina) y una solución externa. Los equilibrios se establecen de acuerdo a las siguientes reacciones:

Intercambio catiónico

Catiónica fuerte



Catiónica débil

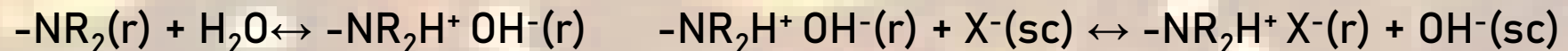


Intercambio aniónico

Aniónica fuerte



Aniónica débil



Trabajo práctico N° 13

Intercambio iónico

Parte 1: Determinación de la capacidad en volumen de una resina catiónica fuerte

Parte 2: Separación de Cu^{+2} y Co^{+2} mediante cromatografía de intercambio aniónico

PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

La capacidad en volumen de una resina es la medida del contenido de sitios activos (o de la facilidad para tomar contraiones) por unidad de volumen de lecho. Se obtiene dividiendo el número total de sitios de intercambio (expresados en meq) por el volumen aparente que ocupa el lecho de la resina, es decir, al volumen propio de la resina húmeda (hinchada) más el volumen que ocupa el líquido entre las partículas (volumen muerto o intersticial):

CAPACIDAD EN VOLUMEN

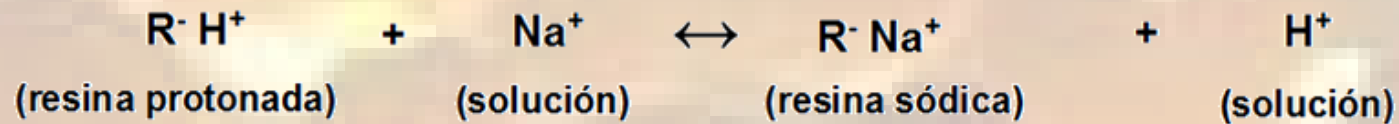
$$Q_v = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sitios activos (meq)}}{\text{volumen lecho}}$$

La capacidad en volumen depende del estado iónico. En general, varía con el número de moléculas de agua que contenga el ion en su esfera de hidratación

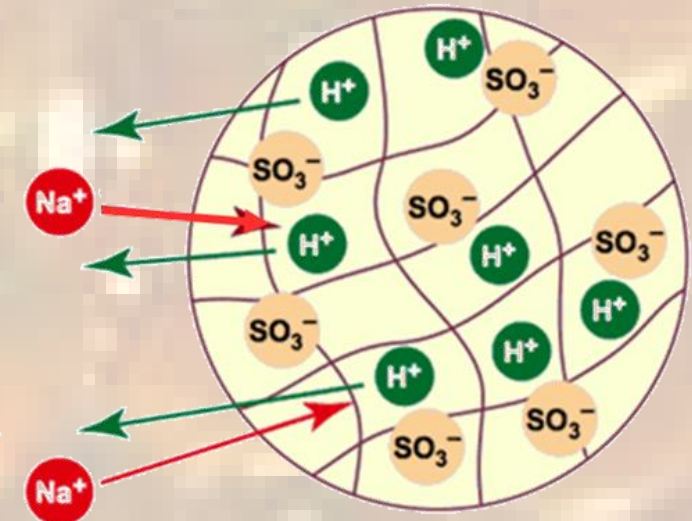
PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

Inicialmente tenemos a la resina en forma protonada, es decir, hay H^+ ligados de manera electrostática a los grupos intercambiadores negativos. Vamos a medir un pequeño volumen (5-7 ml) de esta resina protonada V_{lecho}^H . El número de sitios de intercambio los obtenemos desplazando los H^+ por Na^+ , y luego titulando los protones desplazados con una solución de NaOH de título conocido y fenolftaleína como indicador.



Titulación con NaOH y fenolftaleína



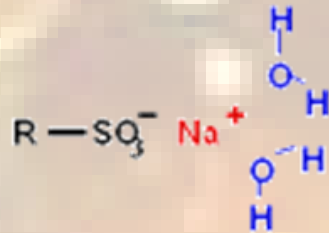
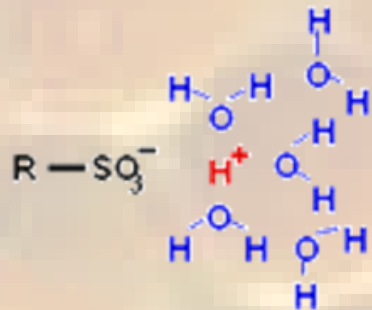
$$\text{n}^\circ \text{ de sitios activos (meq)} = V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}$$

PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

Luego recuperamos la resina y medimos nuevamente el volumen, ahora en estado sódico $V_{\text{lecho}}^{\text{Na}}$. Cuando la resina pasa del estado protonado al estado sódico tiene lugar una contracción de volumen, lo que se visualiza como una disminución de la altura que alcanza la resina en la columna.

Esta disminución del volumen se debe a que el catión sodio tiene una esfera de hidratación más pequeña que la del protón, es decir, posee un menor radio hidrodinámico (radio del catión hidratado). Como el número de sitios de intercambio permanece inalterable, esto se traduce en un aumento de la capacidad en volumen al pasar del estado protonado al sódico.



$$Q_v = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sitios activos (meq)}}{\text{volumen lecho}}$$

$$V_{\text{lecho}}^{\text{H}} > V_{\text{lecho}}^{\text{Na}}$$
$$Q_v^{\text{H}} < Q_v^{\text{Na}}$$

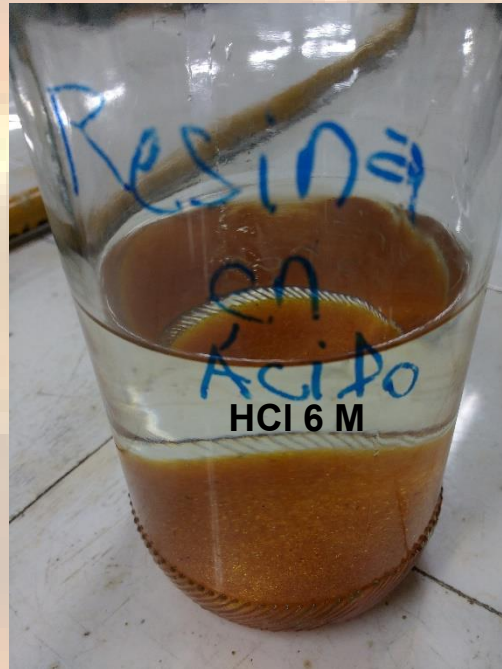
PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

Procedimiento:

La resina protonada se halla en un frasco en contacto con HCl 6 M.

Transferir el líquido a otro recipiente y luego colocar unos 20 ml de resina en un vaso de precipitados.



PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

Hacer varios lavados con grandes volúmenes de agua destilada, para eliminar los H^+ presentes inicialmente en el volumen intersticial (nosotros queremos cuantificar los H^+ ligados electrostáticamente a los sitios activos de la resina, y si dejamos protones en los intersticios estaríamos cometiendo un error por exceso en esta determinación).



PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

El lavado se realiza hasta que el agua de lavado sea neutra, lo cual se puede constatar con papel indicador universal o utilizando el indicador verde de bromocresol (VBC). En este último caso lo que se hace es colocar una gota de una solución del indicador en un vidrio de reloj y luego se le agrega una gota de la solución de lavado; el viraje al amarillo indica la presencia de H^+ en el agua de lavado, mientras que el viraje al verde o azul indica que ya no hay H^+ en el espacio intersticial y podemos proseguir.



presencia de H^+ en el agua de lavado



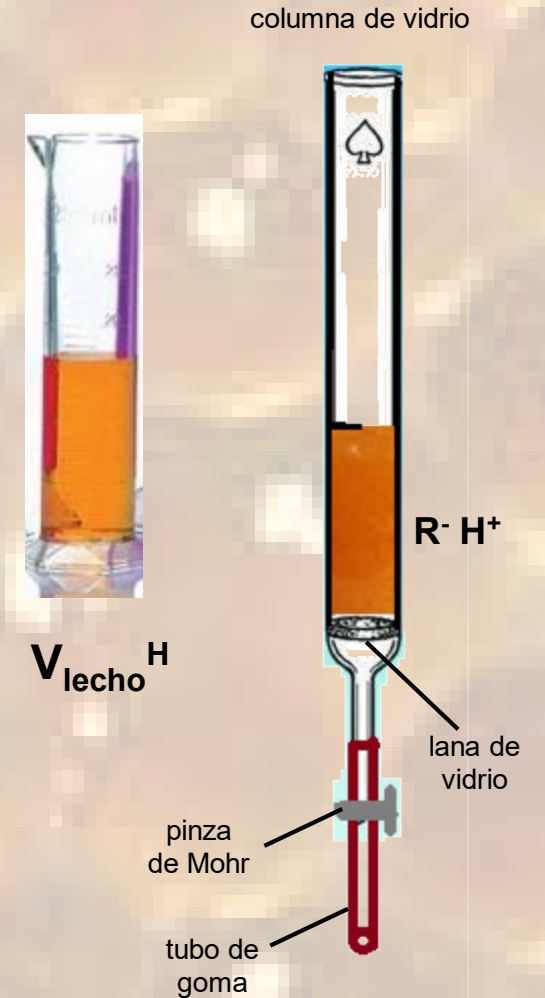
el agua de lavado es neutra

PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

Colocar en una probeta unos 5-7 ml de resina protonada lavada. Dejar sedimentar y medir el volumen de la resina ($V_{\text{lecho}}^{\text{H}}$).

Con ayuda de una piseta con agua destilada trasvasar la resina a una columna de vidrio (se agrega un poco de lana de vidrio en la parte inferior para que quede retenida). La columna posee un tubo de goma en su extremo inferior, y mediante una pinza de Mohr se regula la salida de líquido. Sobre la columna se suele hacer una marca con una fibra indeleble para indicar la altura correspondiente al lecho de resina protonada ($V_{\text{lecho}}^{\text{H}}$ podría calcularse multiplicando esta altura por el área de sección transversal de la columna).



PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

Dejar drenar el agua destilada a un vaso de precipitados, hasta que el nivel de líquido en la columna quede unos 5 cm por encima de la resina.

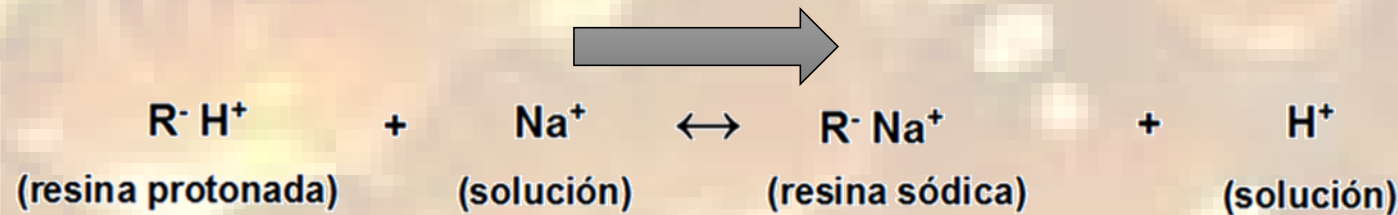
NUNCA DEJAR QUE EL NIVEL DEL LIQUIDO QUEDE POR DEBAJO DE LA RESINA.



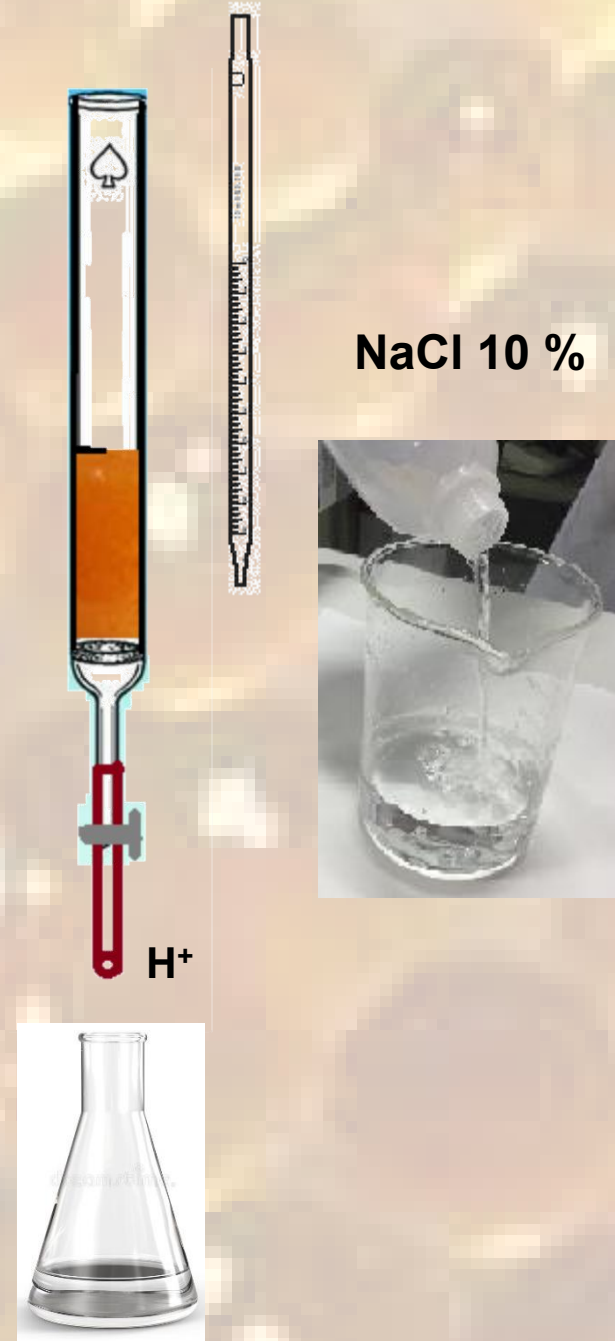
PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico

Comenzar el agregado del NaCl 10 % en la columna, en porciones de 10 ml. Sustituir el vaso de precipitados por un erlenmeyer de 500 ml, en donde se van a recoger los H⁺ intercambiados.



Con la pinza de Mohr regular el caudal del efluente en unas 20 gotas por minuto (1 gota cada 3 s). Agregar nuevas porciones de NaCl cuando el líquido desciende a menos de 5 cm por encima del nivel de la resina.

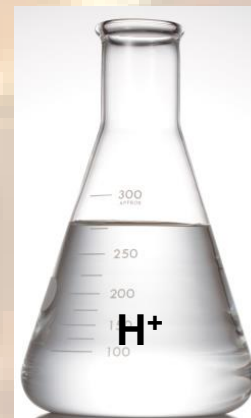


PARTE 1:

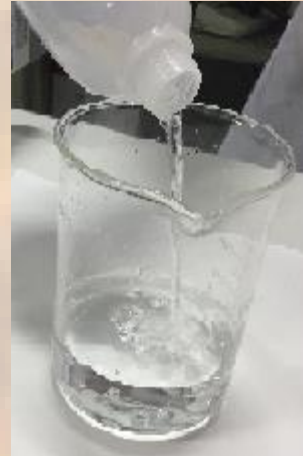
Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico

Comprobar cada tanto el pH del efluente con papel indicador universal o utilizando VBC. Cuando el pH del efluente sea neutro suspender el agregado de la solución de NaCl y retirar el erlenmeyer.

En el erlenmeyer quedaron entonces todos los protones inicialmente unidos a los sitios de intercambio de la resina.



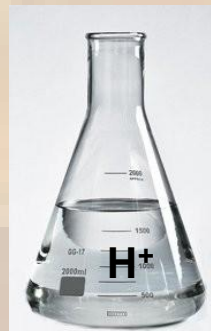
NaCl 10 %



PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

Titular el líquido del erlenmeyer con solución valorada de NaOH y fenolftaleína como indicador.



$$\text{n}^\circ \text{ de sitios activos (meq)} = V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}$$

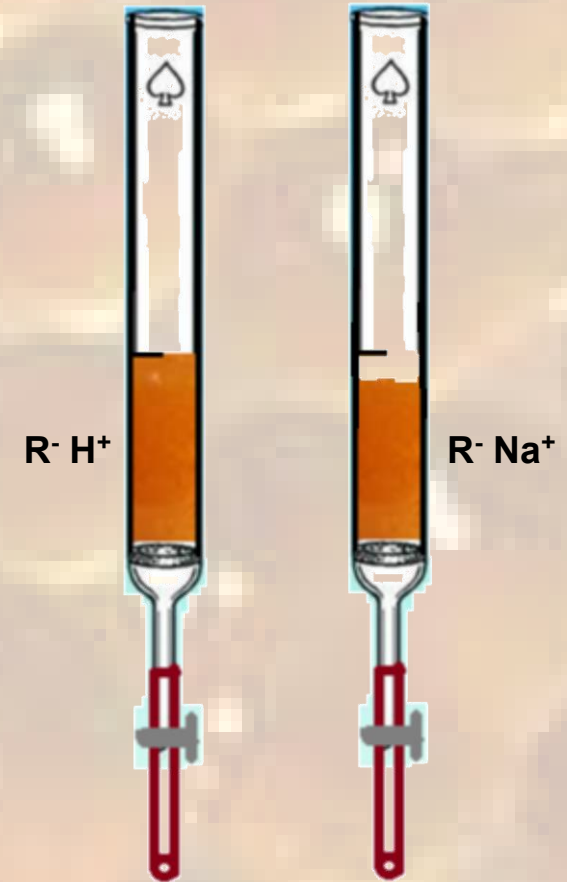
PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

Hacer pasar agua destilada a través de la columna para lavar la resina, recogiendo el líquido de lavado en un vaso de precipitados.

La resina se encuentra ahora en el estado sódico, es decir, cationes Na^+ están unidos electrostáticamente a los sitios de intercambio.

Se podrá observar cómo la altura de lecho de la resina en estado sódico es menor que la altura inicial en estado protonado, lo que indica una disminución del volumen de lecho.

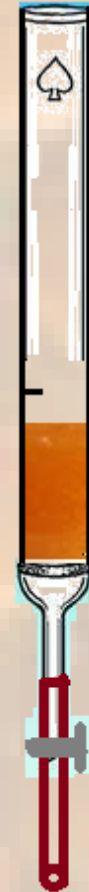


$$V_{\text{lecho}}^{\text{H}} > V_{\text{lecho}}^{\text{Na}}$$

PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

Trasvasar la resina sódica a una probeta y medir el nuevo volumen de lecho una vez sedimentada ($V_{\text{lecho}}^{\text{Na}}$).



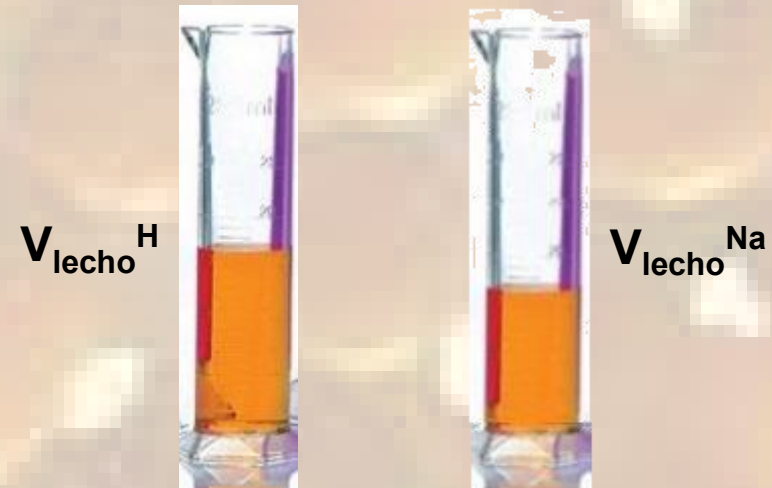
$V_{\text{lecho}}^{\text{Na}}$

PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

$$Q_v = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sitios activos (meq)}}{\text{volumen lecho}}$$

$$\text{n}^\circ \text{ de sitios activos (meq)} = V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}$$

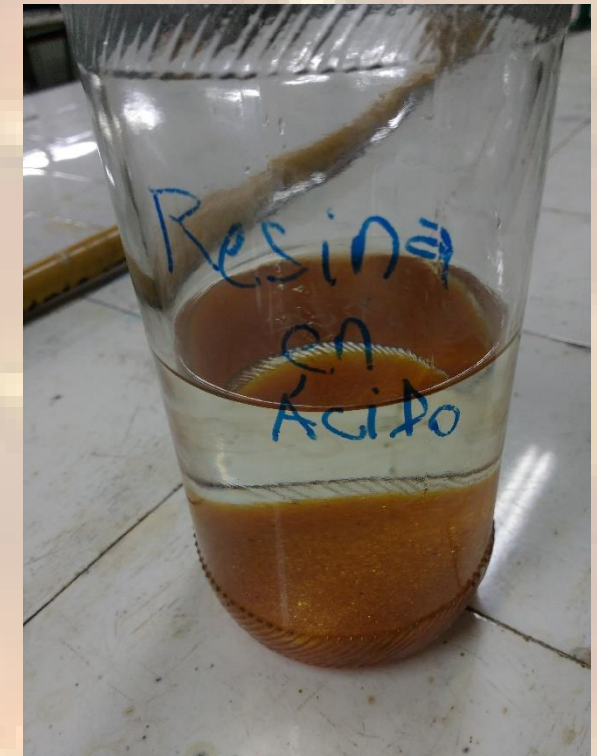


$$V_{\text{lecho}}^{\text{H}} > V_{\text{lecho}}^{\text{Na}}$$
$$Q_v^{\text{H}} < Q_v^{\text{Na}}$$

PARTE 1:

Determinación de la capacidad de una resina de intercambio catiónico fuerte

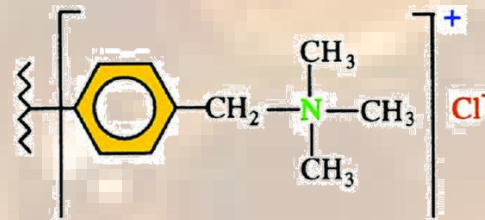
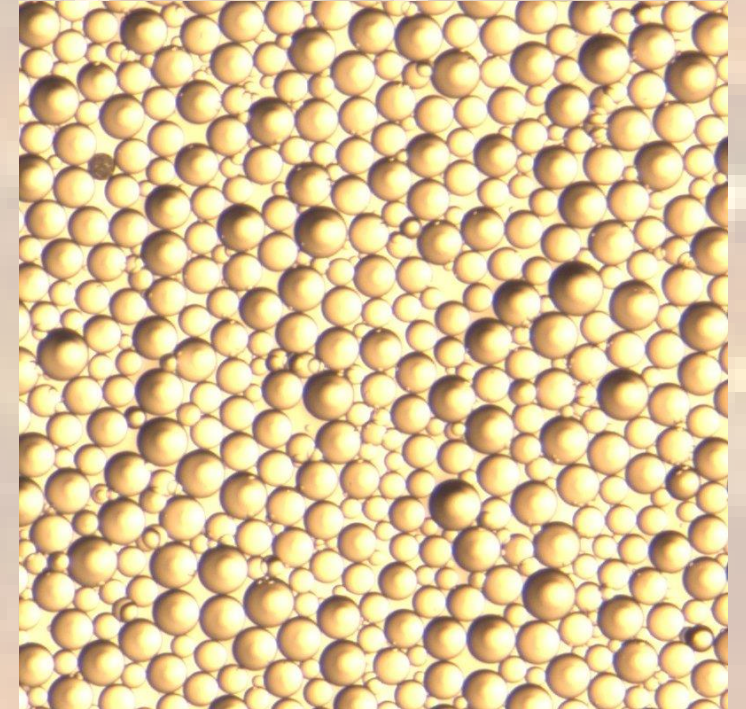
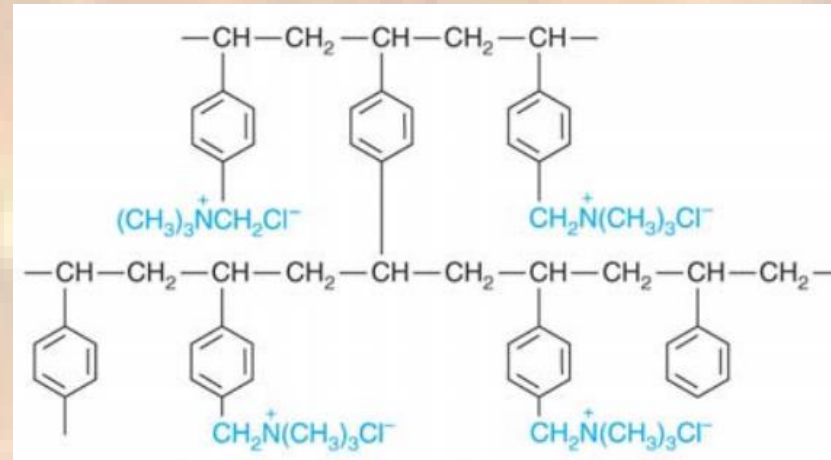
Finalmente la resina se regenera en su estado protonado colocándola en el frasco con HCl 6 M.



PARTE 2:

Separación de cobre y cobalto mediante cromatografía de intercambio aniónico

Para esta separación usaremos la resina de intercambio aniónico fuerte Dowex 1x2-200

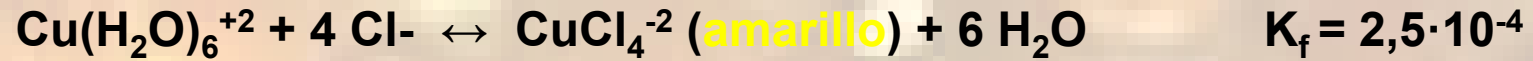


Esta resina presenta sitios de intercambio fijos con carga positiva R^+ (grupos amonio cuaternario del tipo benciltrimetilamonio).

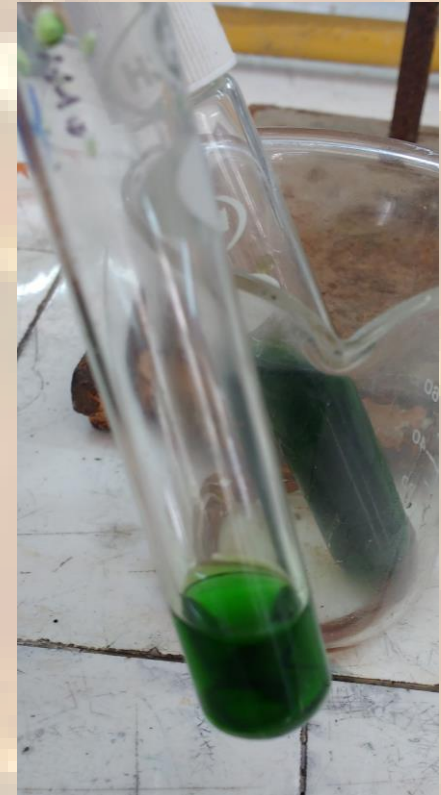
PARTE 2:

Separación de cobre y cobalto mediante cromatografía de intercambio aniónico

Al tener carga positiva, los cationes Cu^{+2} y Co^{+2} no serían retenidos. Para que puedan ser retenidos en esta columna es necesario convertirlos en sus complejos clorurados, en un medio HCl 12 M:



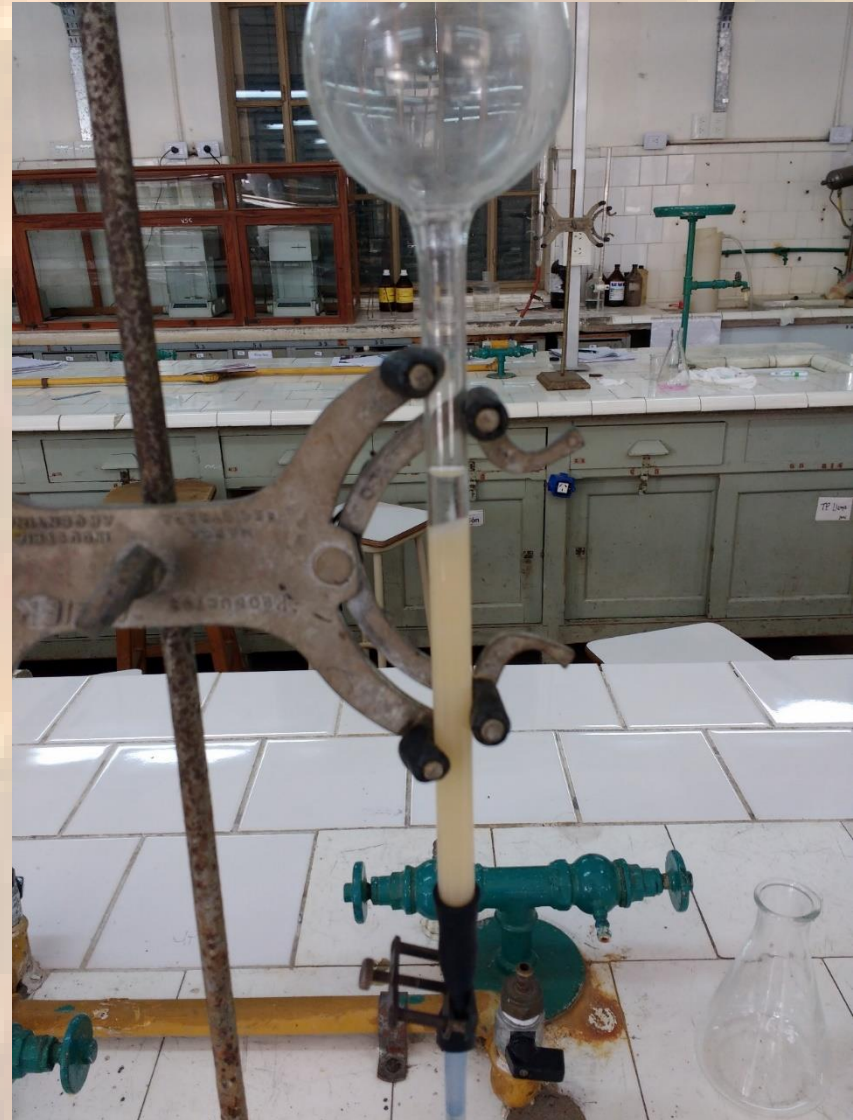
El tetraclorocuprato (II) (CuCl_4^{-2}) es amarillo, mientras que el tetraclorocobaltato (II) (CoCl_4^{-2}) es azul-celeste, por lo que nuestra muestra, que es una mezcla de ambos, tendrá un color verde.



PARTE 2:

Separación de cobre y cobalto mediante cromatografía de intercambio aniónico

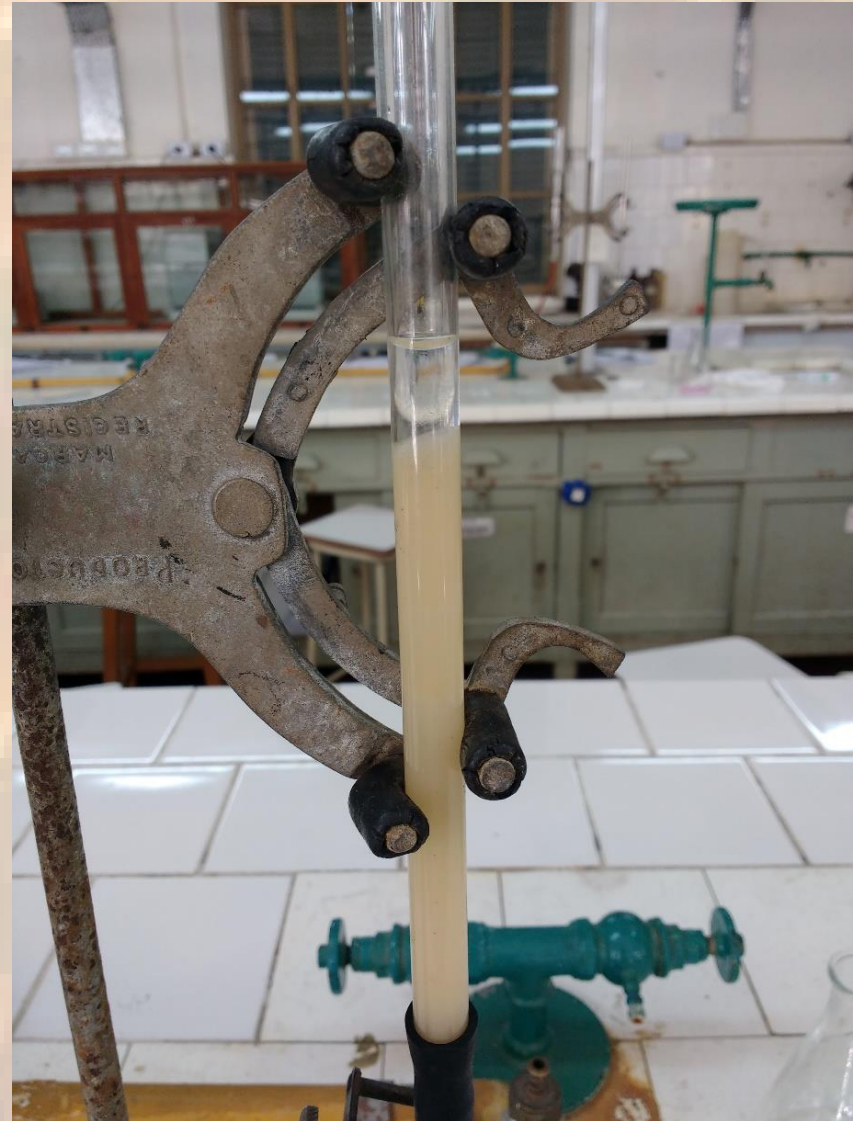
La resina se empaqueta en una columna de vidrio (se agrega un poco de lana de vidrio en la parte inferior para que quede retenida). Con un robinete o pinza de Mohr se regula el caudal del eluyente.



PARTE 2:

Separación de cobre y cobalto mediante cromatografía de intercambio aniónico

Siempre debe haber al menos un pequeño volumen de eluyente por encima de la columna de resina, porque si esta se seca tiene lugar la formación de canales o grietas.



PARTE 2:

Separación de cobre y cobalto mediante cromatografía de intercambio aniónico

Siembra de la muestra

Con una pipeta de 1 ml o una pipeta Pasteur se siembran 0,5 ml de muestra (CuCl_4^{-2} y CoCl_4^{-2} en medio HCl 12M), de manera tal que quede una fina banda verde en la parte superior.



PARTE 2:

Separación de cobre y cobalto mediante cromatografía de intercambio aniónico

Siembra de la muestra

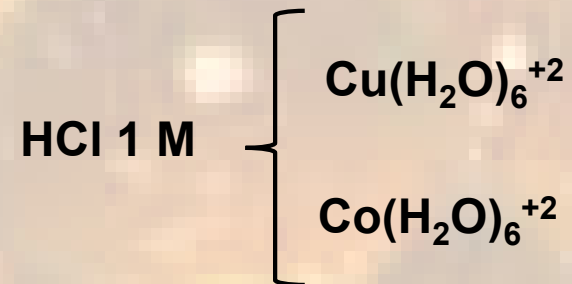
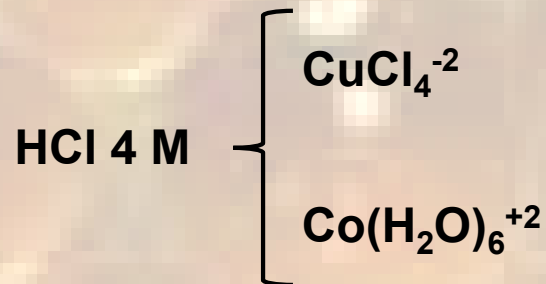
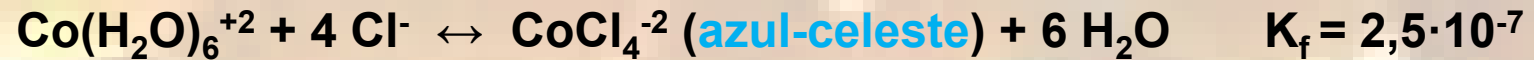
Con una pipeta de 1 ml o una pipeta Pasteur se siembran 0,5 ml de muestra (CuCl_4^{-2} y CoCl_4^{-2} en medio HCl 12M), de manera tal que quede una fina banda verde en la parte superior.



PARTE 2:

Separación de cobre y cobalto mediante cromatografía de intercambio aniónico

Los complejos retenidos presentan diferente estabilidad, por lo que podemos hacer una elución selectiva variando la concentración del HCl usado como eluyente.

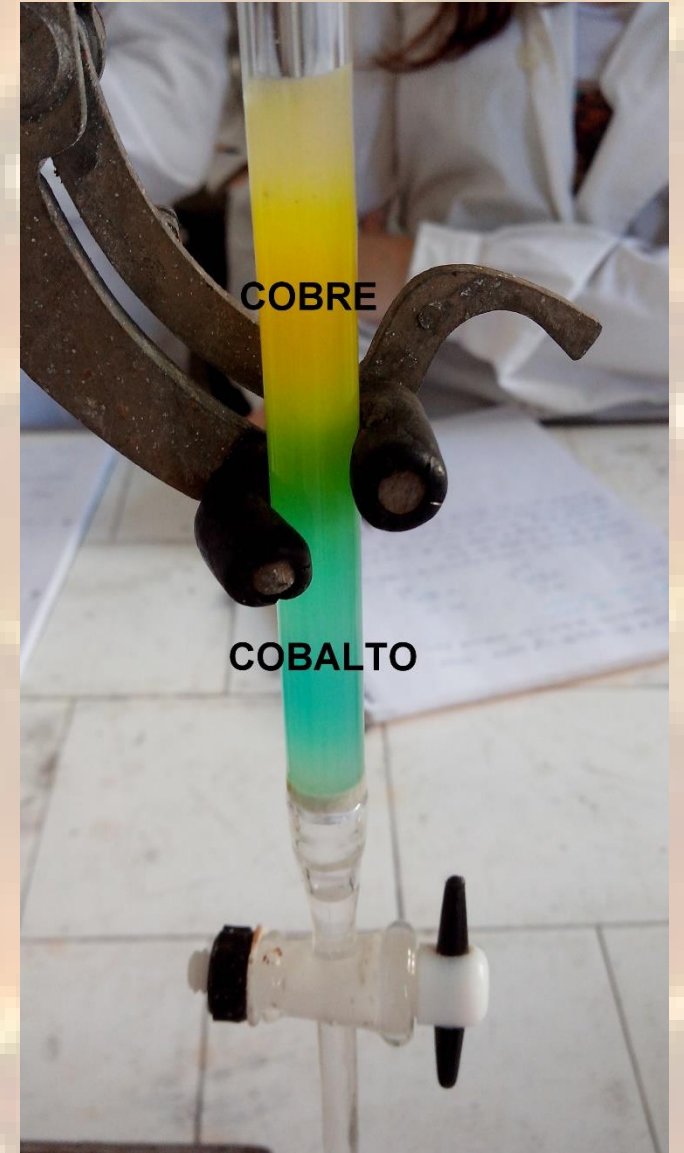
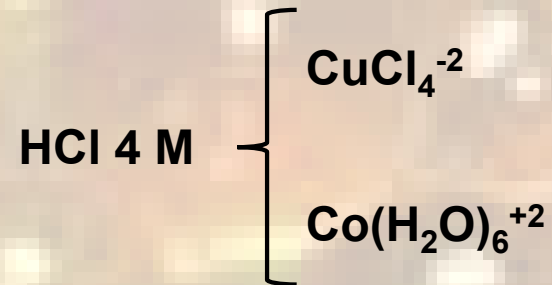


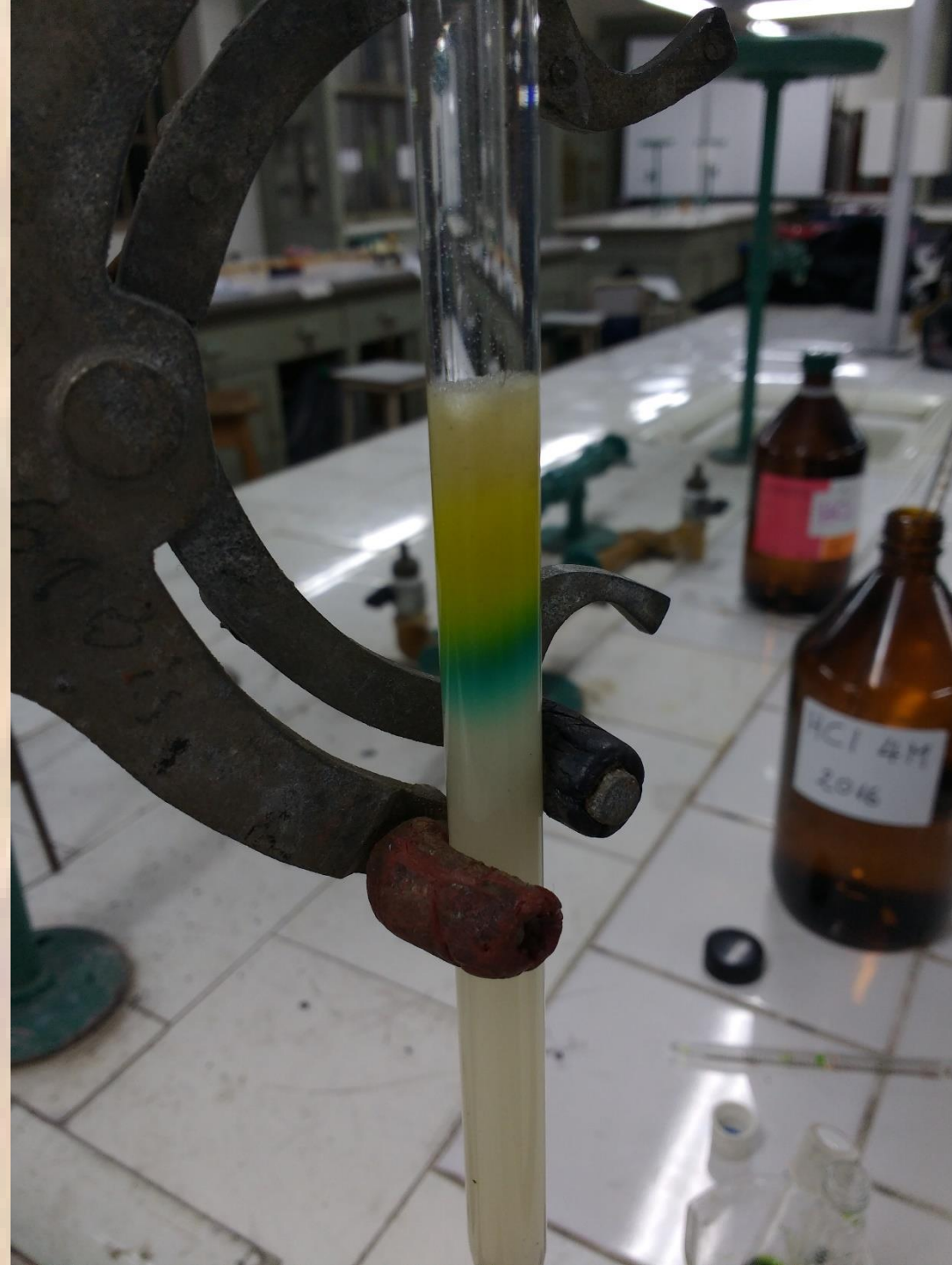
PARTE 2:

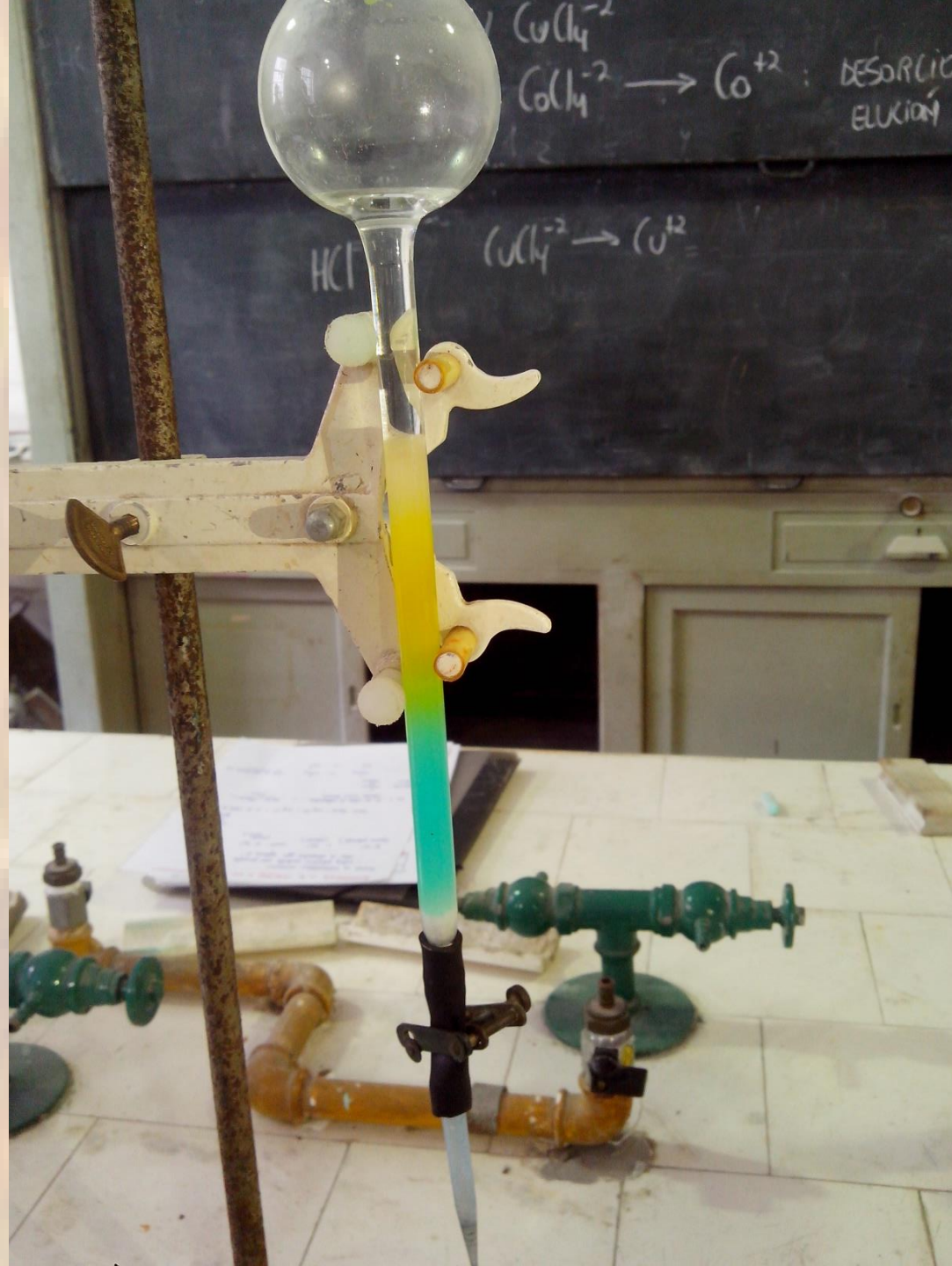
Separación de cobre y cobalto mediante cromatografía de intercambio aniónico

Elución con HCl 4M

El CoCl_4^{-2} es el que presenta la menor K_f . Para una concentración de HCl 4M el equilibrio está desplazado hacia la forma catiónica, de manera tal que el cobalto es desorbido y eluido. La K_f del CuCl_4^{-2} resulta suficiente como para que a esa concentración de HCl el cobre permanezca como complejo, y por lo tanto continúe retenido.







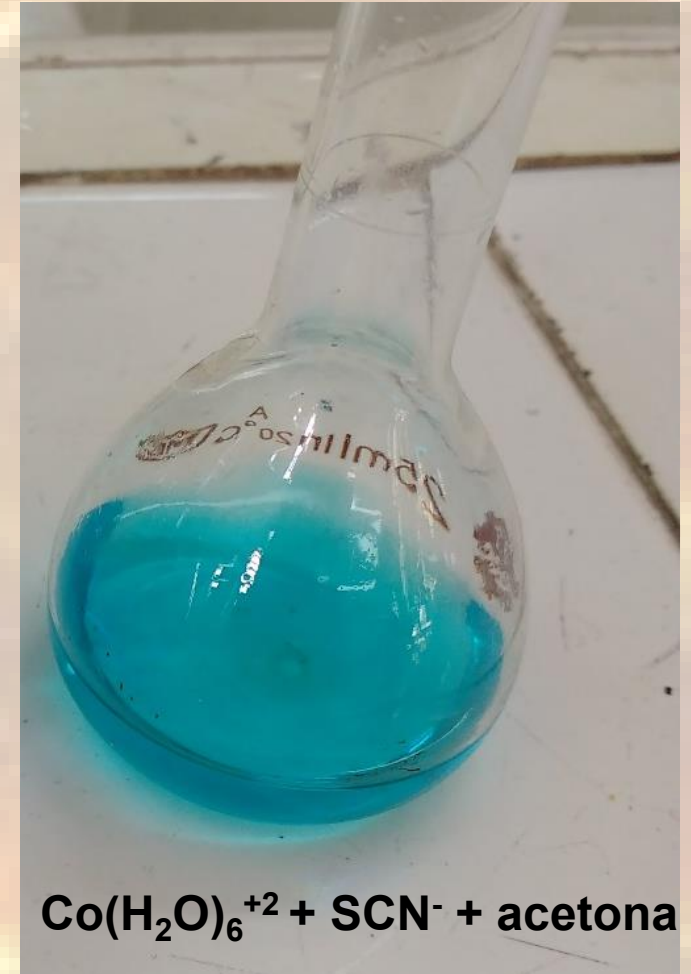
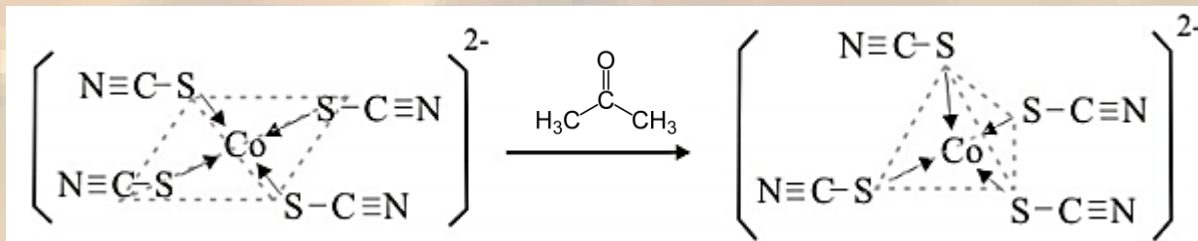
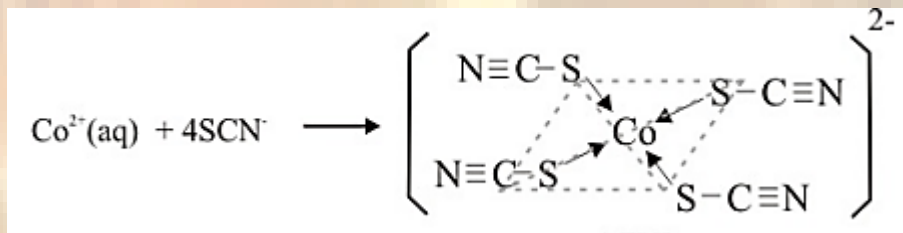


PARTE 2:

Separación de cobre y cobalto mediante cromatografía de intercambio aniónico

Elución con HCl 4M

La banda del cobalto puede recogerse en un matraz para su posterior determinación cuantitativa por espectrofotometría.



PARTE 2:

Separación de cobre y cobalto mediante cromatografía de intercambio aniónico

Elución con HCl 1M

Para esta baja concentración de HCl el cobre pasa también a la forma catiónica, por lo que es desorbido y eluido de la columna. También puede recogerse en un matraz para su determinación cuantitativa por espectrofotometría.

