

37  
2e-



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RESINAS DE INTERCAMBIO  
IONICO. APLICACIONES

*Trabajo Monográfico de Actualización*

Que para obtener el Título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a

**ARTURO ORELLANA HERNANDEZ**



México, D. F.

1992

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**TABLA DE CONTENIDO**

Introducción .....	1
Capítulo 1 Generalidades .....	3
1.1 Composición .....	3
1.2 Obtención de resinas .....	5
1.2.1 Resinas catiónicas fuertemente ácidas .....	5
1.2.2 Resinas catiónicas débilmente ácidas .....	6
1.2.3 Resinas de intercambio aniónico .....	6
1.2.3.1 Resinas de poliestireno .....	6
1.2.3.2 Resinas de poliacrílico .....	7
1.3 Clasificación .....	8
1.4 Funcionamiento .....	9
1.4.1 Equilibrio del intercambio iónico .....	10
1.4.2 Cinética del intercambio iónico .....	11
1.4.3 Propiedades .....	11
1.5 Estudio económico .....	13
1.5.1 Compañías productoras y distribuidoras .....	13
1.5.2 Tipo de mercado .....	14
1.5.3 Requerimientos de servicios técnicos .....	14
1.5.4 Consumo por áreas .....	14
1.5.5 Principales consumidores .....	14
1.5.6 Producción nacional .....	15
1.5.7 Productores mundiales .....	16
1.5.8 Importación .....	16
1.5.9 Tendencias de precios .....	17
1.5.10 Origen de la materia prima .....	17
Capítulo 2 Aplicaciones .....	18
2.1 Substitución iónica .....	20
2.2 Recuperación de metales .....	22
2.3 Separación de mezclas .....	29
2.4 Remoción de iones .....	42

2.5 Purificación de compuestos .....	43
2.6 Tratamiento de agua .....	58
2.7 Catálisis .....	68
2.8 Bioquímica .....	75
2.9 Aplicaciones médicas y farmacéuticas .....	79
2.10 Preparación de resinas .....	91
Conclusiones .....	97
Bibliografía .....	103

# INTRODUCCION

Al consultar la literatura es sorprendente observar la gran cantidad de investigaciones que se realizan año con año en el campo de las Resinas.

Sus aplicaciones abarcan distintas áreas como la química, bioquímica, medicina, agricultura, etc.

En particular se usan generalmente para; 1) tratamiento de agua; 2) vehículo para drogas; 3) desintegrantes de píldoras; 4) purificación y recuperación de antibióticos; 5) procesamiento de azúcar; 6) remoción de color, orgánicos y cianuros; 7) recuperación hidrometalúrgica de metales como el uranio y el molibdeno; 8) aislamiento y recuperación de cationes orgánicos de alto peso molecular; 9) catálisis; 10) recuperación y remoción de pesticidas, fenol y orgánicos clorados.

El objetivo de este trabajo es proporcionar la información para actualizar las aplicaciones de las Resinas, así como dar a conocer las posibilidades de sus nuevas aplicaciones.

Con esta obra también se intenta motivar a los profesionales y estudiantes de la química para que realicen investigaciones en este campo.

Este trabajo está dividido básicamente en dos partes, una que corresponde a la composición, obtención, clasificación, funcionamiento y estudio económico de las resinas.

Y otra referente a las aplicaciones, que constituye la parte fundamental de este trabajo monográfico.

Para obtener la información se consultaron fundamentalmente las revistas **CHEMICAL ABSTRACTS** de 1989 a 1990 y **JOURNAL ANNOUNCEMENT** de 1980 a 1990, la revisión del J. A. se realizó por computadora.

Al final de esta obra se encuentran las referencias bibliográficas de todos los documentos consultados para que el profesional o estudiante interesado pueda localizar la información de su interés.

# GENERALIDADES

En este capítulo el estudio de las resinas de intercambio iónico, se dividirá en las siguientes ramas: 1) composición; 2) obtención; 3) clasificación; 4) funcionamiento; 5) estudio económico.

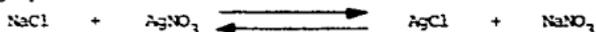
## 1.1 COMPOSICION

El intercambio iónico forma parte fundamental de muchos fenómenos naturales. Interviene de manera significativa en la formación de grutas, en la erosión de suelos, rocas y carreteras, y en la corrosión y debilitamiento de estructuras metálicas.

La bioquímica del cuerpo humano, de las plantas y de muchos otros procesos naturales, dependen del intercambio iónico.

El fenómeno del intercambio iónico, suele definirse como el intercambio reversible de iones (cationes o aniones), que ocurre cuando se pone en contacto un sólido iónico (intercambiador iónico), con una solución de un electrólito. (96)

El proceso del intercambio iónico, puede ser comprendido fácilmente comparando las reacciones de intercambio, con reacciones similares de soluciones, por ejemplo:



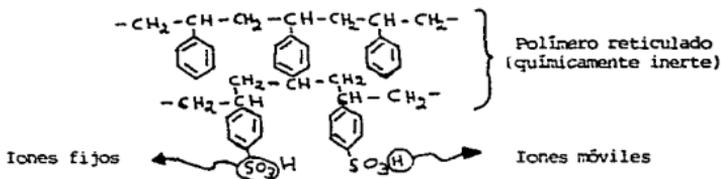
Puede considerarse, que el ion plata es intercambiado por el ion sodio de las moléculas del cloruro de sodio. (134)

Se ha observado, el cambio de iones en silicatos, fosfatos, fluoruros, proteínas, células vivas, cloruro de plata, resinas etc.

En 1935 Holmes y Adams (6), descubren las resinas sintéticas intercambiadoras tanto de aniones como de cationes. La primera resina con base en el poliestireno fue descubierta por D'Alelio en 1944. (39) Dos años después Mc. Burney (122) sintetiza resinas aniónicas, a través de la clorometilación de la matriz del poliestireno.

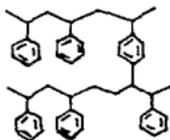
Las resinas de intercambio iónico son sustancias insolubles en agua, pero con capacidad para poderse hidratar, contienen grupos iónicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ , etc.), en alta concentración incorporados a la matriz de un polímero sintético reticulado.

En las resinas, se encuentran iones fijos y móviles distribuidos a lo largo de su estructura. La naturaleza de los grupos intercambiadores (grupos iónicos) químicamente activos, determina el comportamiento de la resina.



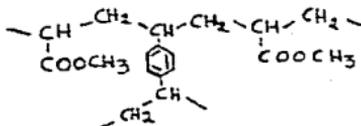
Resina de intercambio

Existen diversos tipos de matrices poliméricas las más usadas son: **Matriz de poliestireno.** Se obtiene mezclando el estireno con el DVB (divinilbenceno), el polímero resultante es reticulado y completamente insoluble.



Poliestireno reticulado

Matriz de poliacrílico. Puede obtenerse por la polimerización del acrilato, metacrilato o acrilonitrilo, con DVB para reticular la estructura.



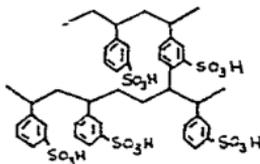
Polimetacrilato reticulado

## 1.2 OBTENCIÓN DE RESINAS

Una vez formadas las matrices poliméricas se incorporan los grupos funcionales, para obtener finalmente las resinas de intercambio iónico; los grupos funcionales son los que le impartirán a la resina el carácter ácido (catiónicas) o básico (aniónicas).

### 1.2.1 RESINAS CATIONICAS FUERTEMENTE ACIDAS

Las perlas del poliestireno, químicamente inertes son tratadas con ácido sulfúrico concentrado o ácido clorosulfónico, para obtener el ácido 3-sulfónico de poliestireno reticulado, el cual es una resina cationica fuertemente ácida. (51)

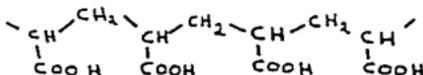


Acido 3-sulfónico de poliestireno reticulado

Ejemplos: Amberlita IR 120, Dowex HCR, Duolita C 20, Lewatit S 100  
(nombres comerciales)

### 1.2.2 RESINAS CATIONICAS DEBILMENTE ACIDAS

Para obtener, este tipo de resinas se hidroliza el polimetacrilato o el poliacrilonitrilo, obteniendose el ácido poliacrílico, el cual es una resina catiónica débilmente ácida.



Acido poliacrílico

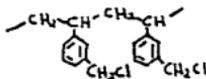
Ejemplos: Amberlita IRC 76, Duolita C 433, Relita CC

### 1.2.3 RESINAS DE INTERCAMBIO ANIONICO

Se obtienen de la siguiente forma:

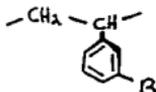
#### 1.2.3.1 RESINAS DE POLIESTIRENO

Las perlas del poliestireno reticulado son tratadas, con clorometil eter (cancerígeno) (7), bajo condiciones anhidras en presencia de cloruro de aluminio o cloruro de estaño (IV) para obtener el poliestireno clorometilado



Poliestireno clorometilado

En un segundo paso, el cloro del grupo clorometilado puede ser sustituido por una amina o por un ion amonio. Dependiendo de la reacción seleccionada, el intercambiador aniónico obtenido puede ser fuertemente o débilmente básico. El grado de basicidad dependerá del número de aminas disponibles. En la siguiente lista los intercambiadores aniónicos están ordenados en forma decreciente con respecto a su basicidad



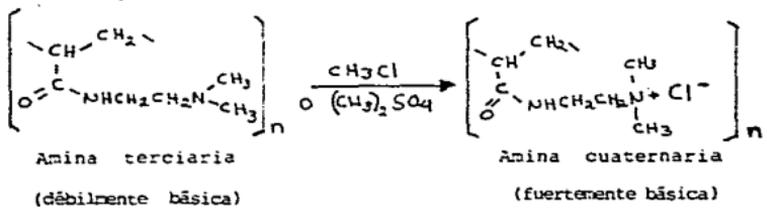
Donde R puede ser:

- (resina, tipo 1)  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$  ejen. Duolita A 101
- (resina, tipo 2)  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OHCl}^-$  " Duolita A 102
- $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  " Duolita A 378
- $-\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$
- $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  " Duolita A 355

Las resinas con grupos amonio cuaternario, son fuertemente básicas, aquellas con grupos benciltrimetilamonio, se conocen como tipo 1 y la mayor parte son fuertemente básicas; las resinas con grupos bencildimetiletanolamonio, se conocen como tipo 2 y son ligeramente menos básicas. Las resinas donde el grupo activo es una amina son en su mayor parte débilmente básicas.

1.2.3.2 RESINAS DE POLIACRILICO

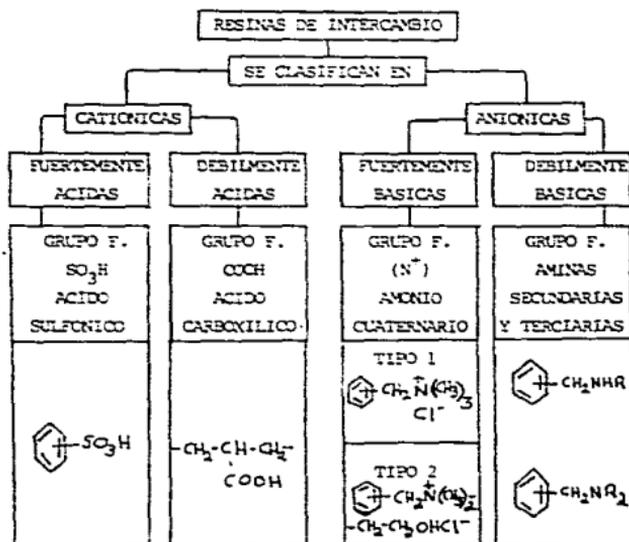
Este tipo de resinas, se preparan a partir de la copolimerización de un ester acrílico con DVB, a través de la polimerización en suspensión y la catálisis por radicales libres. Para activar el poliacrilato formado, se hace reaccionar con una amina polifuncional, que contiene por lo menos un grupo amino primario y un secundario o más frecuentemente un grupo amino terciario. El grupo amino primario reacciona con el poliéster para formar una amida, sin embargo, el grupo amino secundario o terciario forma el grupo activo del intercambiador aniónico, este método produce intercambiadores débilmente básicos, que pueden reaccionar con clorometano o sulfato de dimetilo, para dar resinas cuaternarias fuertemente básicas. (53)



Con el uso de la polimerización y de los métodos descritos anteriormente, se pueden incorporar un gran número de grupos funcionales; algunos de esos grupos, pueden usarse para adsorber selectivamente iones, principalmente de metales.

### 1.3 CLASIFICACION

Las resinas de intercambio se clasifican con base a la actividad de los grupos polares ácidos o básicos incorporados a la matriz de un polímero sintético. (116)

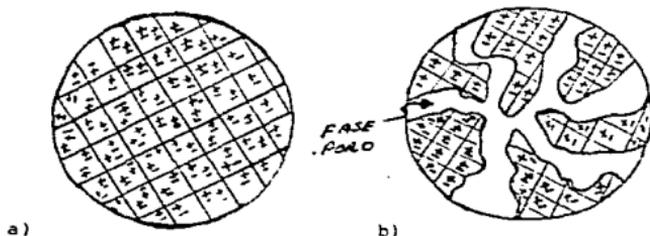


Las resinas, se presentan en dos tipos de estructura, las de tipo **Macroporo** y las de tipo **Gel**.

Las resinas **Macroporo**. Son resinas con un alto grado de entrecruzamiento; con poros en forma de canales, de un diámetro mayor a 150 nm. Por lo que pueden adsorber moléculas de gran tamaño. Para obtener este tipo de resinas el polímero se expande artificialmente por la adición de un compuesto no polimerizable, que es soluble en el monómero. Los compuestos utilizados, para

expandir la resina pueden ser: heptano, ácidos grasos saturados, alcoholes  $C_4 \sim C_{10}$  o polialcoholes o poliestireno lineal de bajo peso molecular.

En este tipo de resinas, el intercambio se efectúa más rápidamente que en las resinas tipo Gel, ya que los iones al moverse por los canales recorren menores distancias (cerca de 10 nm.), para encontrarse con los grupos activos. En las resinas tipo Gel los iones recorren distancias mayores a  $500 \mu m$ ; en este tipo de resinas la porosidad es natural y su diámetro de poro es cercano a 1 nm. También presentan un grado menor de entrecruzamiento que las de tipo macroporo.



Conceptos esquemáticos de las estructuras de las resinas de intercambio: a) Gel; b) Macroporo. (52)

#### 1.4 FUNCIONAMIENTO

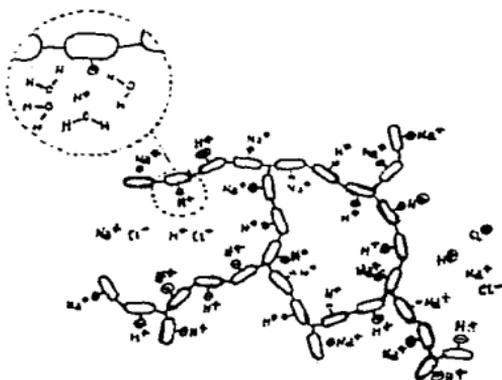
El fenómeno del intercambio iónico se produce generalmente, en sistemas heterogéneos de soluciones de electrólitos y sólidos iónicos.

Si colocamos una resina en agua pura (sin sales), se hidratará y los iones de intercambio, se disociarán en cierto grado y oscilarán dentro de un volumen determinado, por la carga del ion, la hidratación del ion y la fuerza de atracción entre el ion de intercambio y la carga iónica fija en la cadena del polímero. Si agregamos algún electrólito al sistema, alguno de esos iones penetrarán en el volumen oscilante, de tal modo que resultará un intercambio de iones; es decir el ion que entra sustituye al que se encuentra presente en la resina.

Si separamos la resina de la solución, la lavamos, y analizamos la solución algunos de los iones de intercambio del sólido y del electrólito agregado, se encontrarán en ambas fases. El número total de cargas iónicas removidas de la resina será igual a las que entran.

El grado con el que se realiza el intercambio dependerá de los siguientes factores: 1) el tamaño y la valencia de los iones que participan en el intercambio; 2) la concentración de la solución; 3) la naturaleza física y química de la resina; 4) la temperatura. (106)

La reacción de intercambio se lleva a cabo en el agua retenida por el intercambiador iónico, la cual puede constituir más del 50% de su masa total. La siguiente figura, muestra la estructura parcial de un intercambiador catiónico, en el que se intercambian iones  $H^+$  por iones  $Na^+$ , cada ion positivo, está rodeado por moléculas de agua. (56)



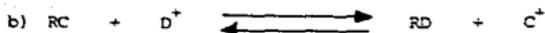
#### 1.4.1 EQUILIBRIO DEL INTERCAMBIO IONICO

La mayor parte de las sustancias cambiadoras de iones, pueden caracterizarse por sus propiedades cinéticas y de equilibrio, las cuales permiten predecir el comportamiento de esas sustancias en diferentes condiciones. (97)

Prácticamente todas las reacciones de intercambio iónico son reversibles y en el equilibrio pueden representarse de la siguiente forma:



(R representa el intercambiador aniónico,  $A^-$  y  $B^-$  son los aniones)



(R representa el intercambiador catiónico,  $C^+$  y  $D^+$  son los cationes)

En el caso a) los sitios de intercambio del intercambiador aniónico están saturados, con los aniones  $A^-$  y al ponerse en contacto, con una solución que contiene aniones  $B^-$  resulta un intercambio de los iones  $A^-$  por los aniones  $B^-$ . La expresión indica también, que la reacción inversa puede ocurrir, es decir si el intercambiador saturado con los aniones  $B^-$  se pone en contacto con una solución que contiene los aniones  $A^-$ , resulta un intercambio de los aniones  $B^-$  por los aniones  $A^-$ . El caso b) es similar al a).

La dirección del equilibrio está determinada por la afinidad relativa del intercambiador iónico, por los iones que participan en el intercambio. (107)

#### 1.4.2 CINÉTICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO

Wiegner (195) demostró, que las velocidades de intercambio dependían de la situación de los lugares de intercambio y era determinada por la difusión de los iones hacia esos lugares y desde ellos.

En el proceso general de intercambio, hay que distinguir: 1) la difusión de los iones a través de la solución hasta la superficie del intercambiador, 2) la difusión de esos iones, a través del intercambiador, 3) el cambio de esos iones por los que están en la resina, 4) la difusión de estos iones desplazados a través del cambiador, 5) la difusión de estos iones a través de la solución.

Los datos (18,22,21,108), indican con bastante fuerza que lo que decide la velocidad del intercambio en casi todas las resinas, es la difusión.

Desde un punto de vista general, el equilibrio de intercambio depende principalmente de la estructura química (naturaleza de los grupos químicamente activos) y la cinética del intercambio depende de la estructura física (matriz, tipo de entrecruzamiento).

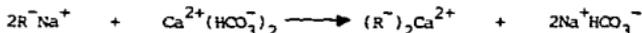
#### 1.4.3 PROPIEDADES

**Capacidad total de intercambio iónico.** Es la característica más importante; representa el número de sitios activos disponibles y se expresa en equivalentes por unidad de peso ( $C_p$ ) o en equivalentes por unidad de volumen ( $C_v$ ). Una capacidad máxima de intercambio implica un alto grado de grupos funcionales (iónicos). Las resinas débilmente ácidas o básicas presen-

tan capacidades de intercambio mayores que las fuertemente básicas o ácidas

**Capacidad de operación.** Se define como la proporción de la capacidad total, que se usa durante los procesos de intercambio y depende principalmente de la cantidad usada para regenerar la resina.

La regeneración implica la conversión de la resina a cualquier forma iónica deseada, por ejemplo: la reacción que se usa en el tratamiento de agua es:



La resina se regenera por reversión de la reacción con una solución de cloruro de sodio:



**Grado de entrecruzamiento.** Esta en relación directa con el % de DVB utilizado en la polimerización. Las resinas con un alto grado de entrecruzamiento muestran una mayor resistencia a la oxidación. Con un porcentaje mayor del 10-12% de DVB, la estructura del polímero será rígida y dura, lo que dificultará la activación y los procesos de intercambio. Para las resinas sulfónicas, la capacidad máxima de operación se obtiene con el 8% de DVB aprox.

**Estabilidad química de la matriz.** La matriz puede ser atacada por condiciones altas de oxidación (presencia de cloro o ácido crómico).

La oxidación disminuye el entrecruzamiento, liberando compuestos orgánicos y sulfonados y causando un hinchamiento en la resina hasta ablandarla, lo que trae como consecuencia un daño excesivo en sus partes básicas.

**Estabilidad osmótica.** Las perlas de las resinas se hinchan o se contraen apreciablemente durante las reacciones de intercambio, debido al diferente tamaño de los iones, que se adsorben comparado con el de los iones de la resina que intervienen en el intercambio. Las tensiones a las que esta sujeta la resina durante esos cambios de volumen se les conoce como fuerzas osmóticas, las cuales son muy intensas y pueden producir presiones de varios miles de kilopascales, mucho mayores que las tensiones puramente mecánicas.

La naturaleza y la resistencia al choque osmótico varía, de acuerdo a la concentración de las especies iónicas en solución.

La mayor resistencia mecánica y osmótica, se obtiene con resinas cuya matriz es suficientemente fuerte para resistir el choque físico, pero suficientemente porosa y flexible para deformarse sin romperse bajo el efecto del choque osmótico. Algunas resinas macroporo poseen ambas cualidades.

**Estabilidad mecánica.** Para prevenir la fractura de las perlas de las resinas, es importante mantener los lechos de las mismas, limpio con lavados continuos. Las resinas macroporo son las más resistentes, por lo que pueden usarse en condiciones de tensión mecánica más severa.

**Capacidad de humectación.** Se define como el volumen ocupado por el agua, cuando la resina está completamente hinchada. Este parámetro es el reflejo de la distancia entre las cadenas de la matriz del polímero.

Así, el tamaño de las moléculas que pueden penetrar en la resina, se determina por la capacidad de humectación.

**Tamaño de partícula.** Para uso industrial el tamaño de partícula es un compromiso entre la velocidad de la reacción de intercambio (la cual es mayor con perlas pequeñas), y altas razones de flujo (que requieren partículas grandes para minimizar las pérdidas). Las resinas standard contienen partículas con diámetro de 0.3 a 1.2 mm., pero están disponibles en grados finos o gruesos. Las perlas tienen siempre un rango de tamaños de partículas, más que un tamaño uniforme.

**Densidad.** La densidad aparente y la gravedad específica son una medida intrínseca de la masa por unidad de volumen de una resina hidratada.

La densidad determina, el comportamiento hidrodinámico de la resina.(54)

## 1.5 ESTUDIO ECONOMICO

En esta sección, se trataran los siguientes aspectos: 1) compañías productoras y distribuidoras; 2) tipo de mercado; 3) requerimientos de servicios técnicos; 4) consumo por áreas; 5) principales consumidores; 6) producción nacional; 7) productores mundiales; 8) importación; 9) tendencias de precios; 10) origen de la materia prima.

### 1.5.1 COMPAÑIAS PRODUCTORAS Y DISTRIBUIDORAS

En México, las dos empresas principales que fabrican resinas de inter-

cambio iónico son Química Trepic y Acuamex.

Aproximadamente el 85% de la producción nacional la cubre Química Trepic. Ambas empresas venden sus productos de diversas formas, principalmente tienen vendedores técnicos que visitan las compañías distribuidoras y las industrias paraestatales. Las compañías distribuidoras del producto son de tres tipos: compañías o bufetes de ingeniería, compañías especializadas en el tratamiento de agua y compañías de servicios.

#### 1.5.2 TIPO DE MERCADO

El mercado de las resinas es netamente industrial. Se considera un mercado inestable, debido a los problemas económicos por las que atraviesa el país y además porque hay considerables volúmenes de importación por parte de los consumidores, ya que muchas veces el precio internacional es menor al interno.

#### 1.5.3 REQUERIMIENTOS DE SERVICIOS TÉCNICOS

Tanto en las compañías fabricantes, como las distribuidoras de resinas de intercambio, proporcionan servicios técnicos a los consumidores. Estos servicios consisten en: cálculo del equipo necesario para la desmineralización y suavización del agua, cálculo del tamaño del lecho de la resina, instrucciones sobre su uso y regeneración, concentraciones y cantidades óptimas de los regenerantes, seminarios especializados, etc.

Química Trepic cuenta con un laboratorio especializado para el análisis de la resina, tanto nueva como en servicio.

#### 1.5.4 CONSUMO POR AREAS

Las resinas de intercambio iónico se consumen a lo largo de todo el país, debido a que el tratamiento de agua se ha ido generalizando. No sólo en las plantas industriales, sino para el uso de la vida cotidiana.

Las áreas de mayor consumo son: Distrito Federal, Estado de México, Nuevo León, Veracruz, Jalisco, Querétaro, Puebla y Aguascalientes.

#### 1.5.5 PRINCIPALES CONSUMIDORES

Los principales consumidores de resinas intercambiadoras de iones son: Pemex para sus plantas y complejos petroquímicos y la C.F.E. para

las plantas de generación de energía eléctrica; entre los dos compran el 60% de la producción, mientras que el restante lo consumen el mercado industrial.

Así, las principales industrias consumidoras son: industria química, industria minera, industria del fierro y el acero, industria papelera, industria textil, industria hulera, industria del plástico, industria alimenticia y de bebidas.

#### 1.5.6 PRODUCCION NACIONAL

La producción nacional no alcanza a cubrir el mercado aparente de resinas de intercambio, (aún cuando se cuenta con la capacidad instalada, por lo menos para las resinas catiónicas) lo que ha dado lugar a las importaciones.

A continuación se presentan los datos de producción y mercado de 1978 a 1985. (9)

#### RESINAS CATIONICAS

AÑO	PRODUCCION (KGS)	MERCADO (KGS)
1978	249,465	284,895
1979	267,012	293,536
1980	317,980	340,238
1981	421,280	405,700
1982	385,375	393,150
1983	369,925	373,173
1984	435,827	438,590
1985	440,700	481,739

#### RESINAS ANIONICAS

1978	151,191	186,655
1979	205,394	276,695
1980	213,592	296,893
1981	344,750	387,216
1982	10,410	71,632
1983	187,453	249,153
1984	173,910	217,192
1985	237,575	380,000

Como se observa la producción nacional tiende a incrementarse en los próximos años, con la finalidad de disminuir la importaciones de resinas y abaratar su fabricación.

#### 1.5.7 PRODUCTORES MUNDIALES

Los principales productores a nivel mundial son:

PRODUCTOR	PAIS	NOMBRE COMERCIAL
Rohm and Hass Co.	E. U. A y Francia	Amberlita
Dow Chemical Co.	E. U. A.	Dowex
Diamond Alkali Co.	E. U. A.	Duolita
The Pematit Co., Ltd.	Inglaterra	De-Acidite y Zeo-Karb
Mitsubishi Chem. Ind.	Japon	Dianion
Farbenfabriken Bayer	R. F. A.	Lewatit
Farbenfabriken Wolfen	R. D. A.	Wofatit
Monte Catini	Italia	Kastel

#### 1.5.8 INFORMACION

México importa una cantidad considerable de resinas intercambiadoras de iones para cubrir la demanda nacional. Los países que le venden a México son: Estados Unidos, Francia, Alemania, Inglaterra, Japon, Suiza, Venezuela, Países Bajos, Canada y Hungría.

En la siguiente tabla se presentan los datos de importación de 1980-1990. (15)

AÑO	RES. ANIONICAS(KGS)	RES. CATIONICAS(KGS)	TOTAL(KGS)
1980	83,301	22,258	102,559
1981	42,466	—	42,466
1982	61,222	7,775	68,997
1983	61,700	3,248	64,948
1984	43,282	2,763	46,045
1985	142,425	41,039	183,464
1986	118,385	66,002	184,387
1987	100,363	239,983	340,346
1988	122,175	873,924	996,099
1989	285,692	1,460,376	1,746,068
1990	203,658	1,260,352	1,464,010

### 1.5.9 TENDENCIAS DE PRECIOS

Debido a la creciente inflación y a la paridad cambiante del peso frente al dolar, los precios de las resinas tienden a incrementarse, sin embargo, si nuevas empresas se establecen puede darse una competencia de precios que favorecerá en forma definitiva a los consumidores.

### 1.5.10 ORIGEN DE LA MATERIA PRIMA

La mayoría de los insumos utilizados son nacionales, sin embargo, se debe considerar que hay materia prima que tiene que importarse de E.U. Lo cual influye directamente en el costo de producción.

A continuación se presenta una lista de la materia prima y sus fabricantes o distribuidores en México. (S)

Estireno-Penex (f)

Divinilbenceno-Dow química mexicana (d)

Peróxido de benzilo-Pronotores y catalizadores orgánicos (f)

Dimetiletanolamina-Basf mexicana (d), Helm de México (d)

Metanol-Penex (f), Solventes y productos químicos (f)

Acido clorhídrico-Cloro de tehuantepec (f), Industria química del istmo (f)

Cloruro de ticonilo-J. T. Baker (f)

Cloruro de Zinc-Sales industriales de México (f)

Alcohol polivinílico-Industria química del istmo (f)

Metilal-Importación

# APLICACIONES

Las resinas desde su descubrimiento, se usaron principalmente en el tratamiento de agua, pero debido a sus propiedades su uso se ha extendido a otras áreas; como lo muestran los siguientes datos :

## Estructura de la matriz (macroreticular)      Aplicaciones

Intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos-funcionalidad sulfónica ácida

Amberlita 252

Acondicionamiento de agua (suavización, desionización, dealcalinización, etc.); separación de tierras raras; separación de aminoácidos; procesos de azúcar, procesos químicos, etc.

Estireno-DVB

Intercambiadores catiónicos débilmente ácidos-funcionalidad carboxílica

Amberlita IRC-72

Aislamiento de antibióticos básicos, alcaloides, aminoácidos y péptidos.

Acrílico-DVB

Amberlita Dp-1

Tratamiento de agua y desechos, así como también suavización de suministros domésticos.

Acido Met-DVB

Intercambiadores aniónicos fuertemente básicos-funcionalidad de amonio cuat.

Amberlita IRA-900

Acondicionamiento de agua (desionización; remoción de sílice, desoxigenación) recuperación de orgánicos de alto peso molecular de las corrientes de proceso; decoloración y desionización de soluciones de azúcar.

Estireno-DVB

Amberlita IRA-958 Acrílico-DVB	Remoción de color, orgánicos y cianuros.
Intercambiadores aniónicos débilmente básicos-funcionalidad poliaminas	
Amberlita IRA-93 Estireno-DVB	Desacidificación, desionización de agua (donde la remoción de ácidos orgánicos y minerales fuertes se desee) y desionización de licores de proceso. Los resultados de operación de esta resina son sobresalientes en la remoción de sustancias orgánicas de suministros de aguas superficiales.
Amberlita IRA-35 Estireno-DVB	Remoción de cianuros, decoloración de desechos textiles, desionización de licores de proceso y remoción de plata.

#### Estructura de la matriz (tipo Gel)

#### Aplicaciones

Intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos-funcionalidad sulfónica ácida	
Amberlita IR-11SH Estireno-DVB	Catálisis (inversión de azúcar) y recuperación de cationes de alto peso molecular.
Amberlita IR-124 Estireno-DVB	Recuperación de metales de baños de cromado y aguas de enjuague.
Intercambiadores aniónicos fuertemente básicos-funcionalidad amonio cuater.	
Estireno IRA-401S Estireno-DVB	Deodorización y remoción de cenizas en el azúcar; recuperación de ácidos orgánicos y antibióticos y/o decoloración.
Amberlita IRA-430 Estireno-DVB	Usada extensivamente en la recuperación de uranio de licores, ambos alcalinos y ácidos, aguas de minas y corrientes finales.
Intercambiadores aniónicos débilmente básicos-funcionalidad poliaminas	
Amberlita IRA-45 Estireno-DVB	Desacidificación, desionización de agua donde solamente se desee la remoción de ácidos fuertes y desionización de licores de proceso en las industrias química farmacéutica y de alimentos.
Amberlita IRA-68 Acrilica-DVB	Desacidificación, desionización, desalinización de agua donde la remoción de ácidos minerales y la adsorción de sustancias orgánicas sean deseables, desionización de licores de procesos; aislamiento de productos naturales acidícos. (153)

En este capítulo se dividirán las aplicaciones de las resinas de intercambio iónico en las siguientes áreas:

1) Substitución iónica; 2) Recuperación de metales; 3) Separación de mezclas; 4) Remoción de iones; 5) Purificación de compuestos; 6) Tratamiento de agua; 7) Catálisis; 8) Bioquímica; 9) Aplicaciones médicas y farmacéuticas; 10) Síntesis de resinas.

## 2.1 SUBSTITUCION IONICA

En estos procesos, un ion valioso por ejemplo, el cobre puede ser recuperado de una solución y reemplazado por un ion menos valioso.

Similarmemente, un ion tóxico por ejemplo, el cianuro puede ser removido de una solución y reemplazado por un ion no tóxico.

En relación a estos procesos, se recopilaron las siguientes aplicaciones:

### 2.1.1 DESORCION DE Cu Y Ni DE RESINAS CATIONICAS

Subinok (170) para remover el Cu y el Ni de una columna empacada con una resina catiónica, usó una solución de  $H_2SO_4$ , así como agua para el lavado. En este proceso se intercambian los iones Cu y Ni por los iones  $H^+$  del  $H_2SO_4$ . En esta substitución iónica, hubo un incremento de la productividad y una disminución en el costo del proceso cuando en la desorción se utilizaron en forma cíclica 2 soluciones de  $H_2SO_4$  de distinta concentración (80 - 292 g/l).

### 2.1.2 INTERCAMBIO IONICO DE $M^{2+} - H^+$ , $M^{2+} - H^+$ y $M^{2+} - M^{2+}$

Qui y otros (194), con el uso de un poliestireno sulfonado macroreticular estudiaron el intercambio de los iones  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Tm^{4+}$  por el  $H^+$  y el intercambio isotópico de  $^{59}Co^{2+}$  -  $^{60}Co^{2+}$  y  $^{169}Tm^{3+}$  -  $^{170}Tm^{3+}$ .

### 2.1.3 EQUILIBRIO DEL INTERCAMBIO IONICO

Al químico, le resulta útil, el poseer una teoría que le permita realizar un número relativamente pequeño de experimentos en un sistema, y a continuación aplicar los resultados junto con su teoría para predecir las propiedades del sistema bajo condiciones distintas. La del equilibrio químico es una de estas teorías. Esta teoría, se estudia fundamentalmente a partir

de consideraciones acerca de la energía de un sistema (estudio termodinámico); sin embargo, se obtiene una imagen más clara del desplazamiento de un sistema hasta alcanzar el equilibrio teniendo en cuenta la velocidad de las reacciones (estudio cinético). (17)

En el intercambio iónico esta teoría es utilizada para estudiar las reacciones de intercambio de iones como las que a continuación se detallan:

### 2.1.3.1 INTERCAMBIO DE LOS IONES POTASIO (1), RUBIDIO (1) Y CESIO (1) CON RESINAS CATIONICAS DE TOLUENO-FENOL-FORMALDEHIDO (EN LA FORMA SODIO)

Aboul-Neqf y sus colaboradores (2), efectuaron estudios sobre el equilibrio del intercambio de los sistemas  $K^+/Na^+$ ,  $Rb^+/Na^+$  y  $Cs^+/Na^+$  con resinas catiónicas fosforadas de tolueno-fenol-formaldehido (en la forma  $Na^+$ ).

Los estudios se realizaron en agua pura a diferentes fuerzas iónicas (0.025, 0.05, 0.1) y a diferentes valores de pH.

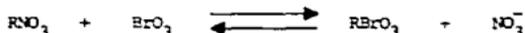
Obtuvieron además, los coeficientes de actividad de los iones. Los valores de las constantes de equilibrio termodinámico dependieron de la temperatura y del pH del medio; el orden de las afinidades a un pH de 6,9 y 9.0 ( $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+$ ), es reversible a un pH de 11.6 y 13.6.

Evaluaron las funciones termodinámicas  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  de las reacciones de intercambio. También, calcularon las capacidades de humectación máxima de la resina en diversas formas iónicas.

### 2.1.3.2 ESTUDIOS DEL EQUILIBRIO DEL ION BROMATO (-) EN LOS SOLVENTES METANOL ETANOL E ISOPROPANOL EN MEDIO ACUOSO USANDO LA AMBERLITA IRA-400 EN LA FORMA NITRATO

Tomar y Bhatnagar (184), usaron un intercambiador aniónico fuertemente básico en la forma nitrato, para estudiar el equilibrio del ion  $BrO_3^-$  en mezcla acuosa de solventes (metanol, etanol e isopropanol).

En el equilibrio, el proceso de intercambio puede representarse como:



El equilibrio puede expresarse en función de los coeficientes de selectividad los cuales pueden calcularse con la siguiente expresión:

$$K_D = \left( \frac{NO_3^-}{BrO_3^-} \right)_s \left( \frac{BrO_3^-}{NO_3^-} \right)_r$$

Donde  $K_D$  es el coeficiente de selectividad y  $( )_S ( )_R$ , se refieren a la relación de las concentraciones de los iones nitrato y bromato en la fase solución (s) y en la fase resina (r). El coeficiente de selectividad depende de la naturaleza del ion, de la naturaleza del intercambiador, de factores externos como la temperatura, y el grado de saturación del ion complejo de intercambio.

En este estudio, los resultados se obtuvieron con respecto a la variación de los coeficientes de selectividad corregidos en relación a la composición del solvente. También, se estudiaron con metanol acuoso el efecto de la temperatura en los coeficientes de selectividad, la variación de  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  con la composición del solvente y la razón de cambio del  $\text{BrO}_3^-$  con el tiempo.

### 2.1.3.3 ESTUDIO DE LA CALORIMETRIA DEL EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IONICO ENTRE LIGANDOS O METAL - LIGANDOS Y UNA RESINA ANIONICA

Stradella y otros (175) emplearon métodos espectrofotométricos y calorimétricos para estudiar el equilibrio de intercambio entre el ion arilsulfonato libre o unido a un metal y el ion cloruro de una resina aniónica.

Evaluaron las correcciones de los valores, debidas a la dilución de los aniones y al efecto de hinchamiento de la resina.

También obtuvieron un parámetro termodinámico de los datos calorimétricos y de la correlación con el coeficiente de selectividad de la resina aniónica.

## 2.2 RECUPERACION DE METALES

Otro de los principales campos de aplicación del intercambio iónico es la recuperación, concentración y purificación de metales valiosos de soluciones acuosas. En algunos casos, la recuperación del metal tiene un alto valor monetario, en otros, es un ion que debe ser removido por su toxicidad o por los daños que puede causar en futuros procesos.

La polución de las corrientes de agua han estimulado muchas investigaciones del intercambio de iones para la recuperación de metales.

Además se han sugerido procedimientos para el uso de intercambio de iones en la obtención del magnesio del agua del mar y para separar el circonio del hafnio.

### 2.2.1 RECUPERACION DEL ESTRONCIO DE SOLUCIONES ALCALINAS DE MINERALES

Con el uso de un intercambiador catiónico del tipo carboxilo, se puede recuperar el Sr de soluciones alcalinas (pH de 7 - 10) que contienen Sr,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , en el proceso el intercambiador adsorbe el Sr, el cual es recuperado en la elución.

El Sr producido puede incrementarse cuando la solución eluyente la forman el  $\text{NaCl}$  y el  $\text{CaCl}_2$  en niveles de concentración iguales a los que se tienen en la concentración total para Na, Ca y Sr.

El intercambiador catiónico agotado se regeneró con  $\text{NaCl}$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2.6 - 2.6 N. (55)

### 2.2.2 ADSORCIÓN DE COBRE Y CADMIO DE SOLUCIONES DE FLUORUROS

El fenómeno de adsorción consiste en la concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido. En los procesos de intercambio iónico los diversos iones son adsorbidos por las resinas (sólidos).

Como todos los equilibrios, el proceso de adsorción se ve afectado considerablemente por la temperatura. Si esta se incrementa, aquella disminuye, y viceversa. Generalmente los procesos de adsorción van acompañados por un desprendimiento de calor llamado calor de adsorción.

Pimeva y otros (149) con el uso de un intercambiador catiónico de ácido fosfónico (KPF 12), determinaron microcalorimétricamente los calores de adsorción a 25°C del cobre y del cadmio, como una función del alcance de la adsorción de los iones en la resina.

Para incrementar la adsorción de los iones Cu (II) el calor de adsorción cambió de exotérmico a endotérmico. Esto puede explicarse, en términos de una disminución de la libertad del grupo ácido fosfónico para reorientarse a una posición favorable de interacción exotérmica, con respecto al Cu (II), que incrementaría la superficie de adsorción.

Después de la saturación de los sitios exotérmicos, se requiere de energía (procesos endotérmicos) para inducir una reestructuración y en consecuencia la formación de sitios iónicos disponibles para la adsorción de un mayor número de iones Cu (II).

La adsorción del Cd siempre es exotérmica, debido a la naturaleza iónica del enlace.

### 2.2.3 SINTESIS Y APLICACION DE LAS RESINAS QUELANTES DE FENOL - FORMALDEHIDO - PIPERAZINA

Las resinas quelantes son usadas en la adsorción selectiva de ciertos metales, con los cuales forman enlaces muy estables. (119)

En esta investigación, los condensados de fenol-formaldehido-piperazina fueron preparados y reticulados con dimetiloltetraetilenpentamina para dar una resina quelante, específica para remover el  $\text{Cu}^{2+}$  de soluciones acuosas de  $\text{NiSO}_4$ .

Al emplear la resina quelante el  $\text{Cu}^{2+}$  de las soluciones acuosas (pH entre 4 y 5), que contienen ( $\text{Ni}^{2+}$ ) = 60 g/l y ( $\text{Cu}^{2+}$ ) = 0.2-0.3 g/l, fue reducido a 0.001 g/l. La resina se regeneró con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N. (193)

### 2.2.4 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL INTERCAMBIADOR CARBOXILICO MACRORETICULAR KBS EN UN CAMPO MAGNETICO

Naumova y Gorlenko(136), investigaron la acidez, la adsorción y las propiedades cinéticas del intercambiador catiónico KBS en un campo magnético.

Para metales ferrosos, determinaron la capacidad total de intercambio, el pK, el peso de hinchamiento y la capacidad de equilibrio de intercambio.

Para estudiar el mecanismo de adsorción del Cu (II) y del Cd en la resina KBS usaron el método de volumen límite.

También calcularon, para un mecanismo de adsorción-difusión, los coeficientes de difusión interna y las energías de activación.

En el campo magnético, los coeficientes de difusión interna se incrementaron cuando disminuyeron las energías de activación.

### 2.2.5 EL INTERCAMBIADOR ANIONICO AM - 2B USADO EN LA ADSORCION DEL W

Voldman y otros(189), analizaron el efecto del pH (48) y la temperatura (20- 60°C) en la adsorción de los complejos de W de soluciones de sulfatos y nitratos. La capacidad de adsorción del AM-2B aumentó de 600 a 650 mg/g al disminuir el pH a 2.

La razón de adsorción y la capacidad aumentaron al aumentar la temperatura, particularmente en soluciones diluidas (30-60 mg  $\text{WO}_3$ /l).

Los investigadores recomiendan el uso del AM-2B para la recuperación del W de soluciones de minerales porosos, debido a su alta capacidad de adsorción, alta resistencia mecánica, bajo costo y a la posibilidad de usar soluciones de  $\text{NH}_3$  como eluyente.

## 2.2.6 RECUPERACION DEL ORO DE SOLUCIONES ALCALINAS

Una revisión de la literatura disponible sobre la recuperación del Au de soluciones de cianuro alcalino sugiere la utilización de resinas como un proceso potencial alternativo, si la resina apropiada puede ser identificada, a este respecto, cuatro diferentes procesos de adsorción, que incluyen desde resinas disponibles comercialmente como nuevos tipos, fueron investigadas para recuperar el oro de soluciones de cianuro alcalino.

De las disponibles comercialmente se utilizaron las series de poliácridatos XAD16, las cuales mostraron una capacidad relativamente baja (200 mg Au/Kg de resina, a 1 ppm de Au en fase acuosa) para adsorber el Au a un pH de 10 bajo condiciones ambientales. Bajas temperaturas y altas fuerzas iónicas favorecen la adsorción del Au de las soluciones de cianuro.

Recientemente un nuevo tipo identificado de sistemas de extracción del Au por solventes se combinó con las resinas XAD16, impregnando las perlas de la resina con el solvente. También se estudió un nuevo tipo de ester fosfona to basado en las resinas de poliestireno.

La cantidad de oro extraída con la resina de mayor capacidad, del tipo monoéster-monoácido fue aproximadamente de 1 g/Kg de resina, en una concentración de 1 ppm de Au en solución acuosa, se observó que el proceso no dependió del pH. La cantidad de oro extraída fue favorecida por altas temperaturas y bajas fuerzas iónicas.

Finalmente las resinas bifuncionales tipo amina-éster mostraron una mayor efectividad para obtener el Au, que los otros tipos estudiados.

Una resina amino-éster típicamente terciaria obtuvo aproximadamente 10 g Au/Kg de resina, de una solución de una concentración de 1 ppm de Au, bajo condiciones ambientales y con un pH de 10, estas resinas mostraron una ligera dependencia con el pH, que empieza a ser más pronunciado para aminas secundarias. Generalmente se encontró evidencia no experimental que muestra la formación de complejos cianuro-Au durante la adsorción.

Los resultados contribuyeron al entendimiento de la extracción del Au de soluciones de cianuro y la elución con adsorbentes básicamente orgánicos, sin embargo, para poder identificar una resina comercial requiere de mayor investigación. (12)

### 2.2.7 RECUPERACION DEL ORO DE SOLUCIONES CON UNA RESINA BASE DEBIL

Mehmet (123) realizó una prueba de laboratorio para recuperar el Au de soluciones y obtener información adicional para efectuar una evaluación detallada del costo del proceso, cuando se usa una resina base débil.

La resina mantiene un buen funcionamiento para 45 ciclos o más de adsorción, la elución se efectuó con NaOH y la regeneración con  $H_2SO_4$ .

Este proceso es equivalente al de un período de dos años de servicio en una planta de producción de Ag, Zn, Pb y Ni, los cuales son eluidos satisfactoriamente por la adición del CN-libre (agregado como NaCN) a la solución cáustica. El alto consumo de cianuro, presumiblemente se debe a su descomposición en los ánodos de la celda de ganancia de electrones del Au, esto hace el proceso más caro que la elución cáustica.

El uso del eluyente, que contiene NaOH y cianuro se justifica en algunas circunstancias, es decir cuando se requiere la elución continua de la Ag.

### 2.2.8 DESORCION DEL COMPLEJO ORO-TIOUREA DE UNA RESINA CATIONICA CON D2 EHPA

Yang(196), usó un compuesto clasificado como D2 EHPA para recuperar el Au de una resina catiónica cargada con una solución de tiourea.

Además, analizó los efectos de los aditivos, la fracción acuosa orgánica y el comportamiento de los iones metálicos durante la elución.

### 2.2.9 ADSORCION Y DESORCION CINETICA DEL TETRACLORATO ( $AuCl_4^-$ ) CON UNA RESINA MACRORETICULAR DE POLIACRILATO (ANALOGA A LA AMBERLITA XAD-17)

Ya que la velocidad a la que tiene lugar una reacción de intercambio es de consecuencias considerables, tanto como de importancia teórica, es bue no analizar los factores que influyen en el intercambio iónico.

Son tres los procesos de difusión que determinan la cinética del intercambio iónico. El primero es la difusión de los iones en la solución, generalmente no influye en la cinética de la reacción. El segundo es la difusión de los iones a través de una película líquida que se forma alrededor de las perlas de la resina. La película se forma esencialmente por el intercambio entre los iones presentes en la superficie del intercambiador y los de la solución que se pone en contacto con el intercambiador. El tercero es la difusión de los iones en la resina.

Qui y otros(152), observaron que el paso determinante en los procesos

de adsorción del  $AuCl_4^-$  es la difusión de la película, seguido por la difusión de las partículas.

El efecto de la concentración del HCl sobre la adsorción del  $AuCl_4^-$  es insignificante. El coeficiente de difusión,  $D_{AuCl_4^-} = 4.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a  $25^\circ \text{ C}$  y la energía de activación de adsorción,  $\Delta E_a = -13.0 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

También estudiaron la adsorción cinética para el proceso usando HCl - tiourea como agente de desorción.

La relación entre la constante R de difusión de la película líquida y la constante B de difusión de las partículas con radio de partícula  $r_0$  cumplen con la ecuación de G. Boyd. (23)

## 2.2.10 ESTUDIO DE LA RESINA DE POLIACROLEINA RETICULADA DEL TIPO MACROPORO 1.- SINTESIS DEL COPOLIMERO ACROLEINA-DVB DEL TIPO MACROPORO Y EL ESTUDIO DE SUS DERIVADOS PARA LA ADSORCIÓN DEL $Au^{3+}$

Ho P. y otros investigadores (77), analizaron las propiedades físicas y los factores que afectan la estructura porosa del copolímero acroleina-DVB preparado en presencia de  $C_6H_5CH_3$  o nafta- $C_6H_5CH_3$  como agentes responsables de la estructura porosa.

Las resinas quelantes que contienen N, las obtuvieron a través de la reacción del copolímero reticulado del tipo macroporo, con  $H_2N-NH_2$ -HCl hidrazina, aminotiourea, urea o tiourea.

La capacidad de la resina (que contiene hidrazona) para la adsorción del  $Au^{3+}$  fue de 964 mg/g de resina.

## 2.2.11 RESINAS DE VINIL BENCENO PARA LA ADSORCIÓN Y SEPARACIÓN DE METALES NOBLES (ESPECIALMENTE EL Au)

Las resinas (I) son preparadas por la polimerización del vinil-benceno y el etilen glicol dimetacrilato en presencia de  $Ba_2O$ ,  $Bz_2O_2$  y gelatina a  $80^\circ \text{ C}$  por 4 hrs., a continuación se trata con clorometil éter en presencia de  $ZnCl_2$  a  $35^\circ \text{ C}$  por 4 hrs. y finalmente con 2-aminopiridina a  $60^\circ \text{ C}$  por 6 hrs.

Para separar los metales nobles, las soluciones de las sales de los metales se pasan a través de (I), se lava la resina con HCl 1 N para remover los metales que no son nobles.

El Pd se eluye con una mezcla de HCl 2 N y  $NaClO_4$  0.15-0.5 N, el Pt con una mezcla de HCl 3-5 N y  $NaClO_4$  0.6 N y el Au con una solución acuosa de  $HCl-(CH_3)_2CO$  5:96 (II).

Así, 1 L. de solución acuosa de 0.5 mol de NaCl, 0.05 mol de  $MgSO_4$ , 5 g de  $CaCl_2$ , 0.35 g de KCl, 0.1 g de  $Al^{3+}$ , 1 mg de  $Cr^{3+}$ , 4 mg de  $Ni^{2+}$ , 0.5 mg de Fe, 1 mg de  $V^{5+}$ , 100  $\mu$ g de  $Pb^{2+}$  y 50  $\mu$ g de  $Au^{3+}$  se pasó a través de (I), lavando la resina con una solución acuosa de HCl 1 N y con (II) se obtuvieron los 50  $\mu$ g de Au. (191)

#### 2.2.12 INFLUENCIA DEL ENTRECRUZAMIENTO Y LA POROSIDAD EN LA ADSORCIÓN DE URANIO CON RESINAS QUELANTES MACRORETICULARES CON GRUPOS AMIDOXIMA INCORPORADOS

Egawa y sus colaboradores (49), sintetizaron resinas quelantes macroreticulares de acrilonitrilo con grupos amidoxima incorporados a su estructura y con diversos grados de entrecruzamiento, obtenidos a partir de distintas cantidades de DVB y/o polietilén glicol dimetacrilato.

También estudiaron los efectos del entrecruzamiento en la estructura porosa, la capacidad de intercambio, la razón de hinchamiento y la capacidad para adsorber uranio.

Analizaron además, la capacidad de las resinas para adsorber el U del agua de mar y del agua de mar con uranio incorporado.

#### 2.2.13 REXLEX HPQ: RESINA DE POLIVINILPIRIDINA USADA PARA LA SEPARACION DEL PLUTONIO A TRAVES DEL INTERCAMBIO DEL ION NITRATO

El intercambio aniónico con  $HNO_3$  es el mejor proceso acuoso usado para recuperar y purificar el plutonio de materiales de desecho. Marsh(120), evaluó el uso de una nueva resina aniónica tipo macroporo, obtenida por la copolimerización del 1-metil-4-vinilpiridina y el DVB.

El investigador, presenta los datos comparativos de la cinética de adsorción y la capacidad de esta nueva resina y otras dos comúnmente usadas para la recuperación y purificación del Pu (IV).

La nueva resina presenta alta capacidad y una rápida cinética de adsorción para el Pu (IV) de soluciones de  $HNO_3$  así, como una mayor estabilidad a la degradación química y radiolítica.

#### 2.2.14 INTERCAMBIO CATIONICO DEL RODIO (IV) E IRIDIO (IV) EN ACIDO PERCLORICO

He y Zhou (74), estudiaron el intercambio de los cationes del Rh e Ir en la forma:  $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$  e  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$  respectivamente, en  $\text{HClO}_4$  con intercambiadores catiónicos de poliestireno sulfonado. El Rh e Ir se recuperaron en un 100 % aprox. del intercambiador catiónico con  $\text{HClO}_4$  y  $\text{HCl}$ .

#### 2.3 SEPARACION DE MEZCLAS

Por medio de este proceso se pueden separar dos o más especies iónicas, una mezcla de una especie iónica y otra no iónica, y dos o más especies no iónicas. Por ejemplo, si una solución de iones diferentes se hace pasar por una columna empacada con una resina, los iones se separan y salen por la columna dependiendo de la afinidad con la resina.

##### 2.3.1 SEPARACION DE METALES ALCALINOS Y ALCALINOTERREOS

Bajo un conjunto de condiciones dadas de temperatura, presión y concentración, el punto en el cual una reacción particular parece detenerse es siempre el mismo; es decir, existe en este punto entre las concentraciones de los diversos reactivos y productos una relación fija definida. Cuando una reacción alcanza este estado, se dice que se encuentra en equilibrio, que no debe considerarse como aquél en que cesa todo movimiento, sino que es más provechoso considerarlo como un estado en el cual la velocidad con que desaparecen los reactivos originando productos es exactamente igual a la interacción de los productos que restablecen las sustancias reaccionantes.

En el equilibrio, según Kunin (105), para una reacción de intercambio de los iones A y B de valencia a y b respectivamente, el coeficiente de selectividad  $K_A^B$  se define como:

$$K_A^B = \frac{\left(\frac{B}{A}\right)^b \left(\frac{A}{B}\right)^a}{\left(\frac{A}{A}\right)^a \left(\frac{B}{B}\right)^b}$$

fase      fase  
resina    líquida

$K_A^B$  depende de las condiciones experimentales, tales como, la concentración y la temperatura.

De Bokx y Boots (43), al separar los metales alcalinos y alcalinotérreos encontraron que, el coeficiente de selectividad es independiente de la concentración de la fase líquida y por lo tanto, la especificidad en el intercambio es debida solamente a las interacciones en la superficie del intercambiador. Los datos pueden ser interpretados de acuerdo al modelo de compensación entalpía-entropía.

También demostraron que la selectividad es determinada por la interacción entre los iones adsorbidos y no por la interacción de los iones adsorbidos con la resina.

Se derivaron un conjunto de parámetros para la interacción entre los iones.

### 2.3.2 SEPARACION Y ADSORCION POR INTERCAMBIO IONICO II. DEPENDENCIA DEL EQUILIBRIO DEL INTERCAMBIO IONICO DE LOS IONES DE METALES ALCALINOS ALCALINOTERREOS Y DE LOS IONES HIDROGENO CON LA TEMPERATURA

El intercambio iónico térmico se basa en la dependencia del equilibrio del intercambio con la temperatura.

Kanak y otros (89), presentan los datos del equilibrio binario de los iones  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^+$  y  $Ca^+$  determinados por medidas estáticas en presencia de una resina catiónica fuertemente ácida (varion KSM) usando soluciones acuosas a diversas concentraciones de  $Cl^-$ , y a temperaturas entre  $288^\circ - 333^\circ K$ .

Los sistemas con presencia de iones  $K^+$  y/o  $Mg^+$  son particularmente sensitivos a los cambios de temperatura. Los sistemas con presencia de iones  $H^+$ ,  $Na^+$  y  $Ca^+$  son poco sensibles a los cambios de temperatura.

### 2.3.3 METODO PARA LA DETERMINACION DE METALES ALCALINOTERREOS POR CROMATOGRAFIA IONICA

Shigehiro y otros (168), con el uso de la cromatografía iónica separaron los metales alcalinotérreos de soluciones acuosas, colocando una columna de retención empacada con un intercambiador aniónico, entre una columna de concentración y una de separación empacadas con intercambiadores aniónicos.

En la investigación se excluyó el efecto de los metales alcalinos; y ya que los iones de los metales alcalinotérreos son determinados con alta sensibilidad el Ca, Mg, Ba y Sr pueden ser determinados simultáneamente.

De esta forma, una solución acuosa de NaCl con 1 ppm de Ca y Mg, 5 ppm de Sr y Ba fue analizada por el método anterior con el uso de una columna de concentración empacada con una resina quelante, tipo iminodiacetato, una columna de retención y una de separación, empacadas ambas con una resina catiónica. El Ca, Mg, Sr y Ba fueron observados en 4 picos diferentes y sus límites de detección fueron 100, 200, 200 y 500 ppb respectivamente.

#### 2.3.4 COMPARACION DE LAS AFINIDADES DE LOS CATIONES POR RESINAS CON IONES CARBOXILO FOSFONICO Y SULFONICO

Schweitzer y otros más (164), estudiaron 18 cationes con estados de oxidación de  $1^+$ ,  $2^+$  y  $3^+$ . Las afinidades de los cationes por las resinas se expresaron cuantitativamente con base en los términos de la aplicabilidad acertada de las descripciones del comportamiento de intercambio, a través de las ecuaciones de desplazamiento simple.

#### 2.3.5 APLICACION DEL INTERCAMBIO CATIONICO PARA LA SEPARACION DE METALES EN MEZCLA DE SOLVENTES (ETILENGLICOL-AGUA-ACIDO CLORHIDRICO)

Alam, Shafiqul y Roy (29), utilizaron un solvente no acuoso para promover la formación de un complejo haluro-metálico para la elución selectiva de los iones metálicos en una columna de intercambio iónico.

También investigaron el uso de una mezcla de etilenglicol-ácido clorhídrico para la elución selectiva de los cationes adsorbidos con una resina (Zeokarb 225).

Determinaron además, los coeficientes de selectividad con base en el intercambio de iones, entre las resinas catiónicas y las soluciones de etilenglicol-agua-ácido clorhídrico.

Las diferencias en los coeficientes de selectividad son mayores en medios etilenglicol-agua que en medios acuosos con la misma concentración de ácido clorhídrico. Con base en los datos del coeficiente de selectividad la separación de las mezclas se realizó con soluciones de etilenglicol-agua-ácido clorhídrico en distintas concentraciones. Seis iones metálicos en mezclas multicomponentes fueron estupendamente separados.

### 2.3.6 RESINAS QUELANTES USADAS PARA ANALIZAR ELEMENTOS

Wang y Barnes (192) usaron las resinas poliditiocarbonato (PDTC) y la carboximetilada poli.(etilenimina)-(polimetilen polifenileno) isocianato para analizar 20 elementos.

También estudiaron el efecto del pH, la longitud de la columna y su diámetro. Evaluaron la capacidad de la resina PDTC como una función de: la muestra, la razón de flujo y la concentración. El Cu y el Zn se determinaron en muestras de agua después de efectuarse una precocentración.

### 2.3.7 RETENCION DE CATIONES TRIVALENTES A HEXAVALENTES EN DOWEX 1 Y EN ESPUMA DE POLIURETANO EN UN MEDIO FORMADO POR HCl-KSCN

Caletka y otros (30), presentan un estudio sistemático sobre el comportamiento de retención de los elementos: Au, Fe, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Pa, Sb (V), Sc, Sn (IV), Ta, W y Zr en Dowex 1 y espuma de poliuretano (PUF) en HCl y HCl-KSCN. Se encontró una retención muy alta en ambos sistemas de todos los elementos estudiados, excepto Sb (V) y Pa.

En la adsorción en (PUF) los complejos tiocianato aniónico o hidroxotiocianato se formaron con mayor facilidad. Los resultados pueden ser explicados mediante un mecanismo de quelación catiónica. En el intercambio aniónico en Dowex 1, la distribución de los elementos se realizó predominantemente por vía monoligando simple o mezcla de complejos aniónicos de poliligando cloro-tiocianato.

Los sistemas estudiados ofrecen algunas posibilidades atractivas para la preconcentración y separación de muchos elementos.

La separación selectiva del Au con PUF, de soluciones de HCl diluido se probó bajo condiciones dinámicas.

### 2.3.8 LOS COEFICIENTES DE SELECTIVIDAD Y EL COMPORTAMIENTO DE INTERCAMBIO IONICO DE ALGUNOS ELEMENTOS QUE FORMAN COMPUESTOS COMPLEJOS CON EL Cl

Strelow (176), obtuvo los coeficientes de selectividad del equilibrio de intercambio catiónico para los elementos Au (III), Tl (III), Hg (II), Bi (III), In, Cd, Zn, Pb (II), Fe (III) y Ga que forman complejos con el cloro, mediante una resina macroporosa (tipo Gel) reticulada con un 8% de DVB, en una mezcla de los ácidos, clorhídrico y nítrico en un rango de concentraciones de 0.02 a 0.50 M y 0.20 a 2.0 M respectivamente.

Las separaciones posibles, fueron establecidas con tres curvas de elución, separando las mezclas en Hg (III)-Cd-Zn; Au (III)-Bi (II)-Pb (II) y Ti (III)-In-Zn; para la elución puede usarse ácido clorhídrico puro o mezclas.

Analizó además, el comportamiento de intercambio iónico de los elementos.

### 2.3.9 ADSORCIÓN DE Fe (3+) Y Zn (2+) EN UNA RESINA ANIÓNICA

Ke y Zong (94), determinaron la capacidad de intercambio y los coeficientes de selectividad de los iones  $Fe^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  en una solución de HCl 6 N con las resinas aniónicas 201X7 y 301 en la forma  $Cl^-$ . Las resinas se regeneraron con agua.

### 2.3.10 ESTUDIOS DEL INTERCAMBIO CATIONICO DE LOS IONES TORIO (IV) MAGNESIO (II) Y COBRE (II) EN SOLVENTES ACUOSO-ORGANICOS EN MEDIO ACIDO

Aboul-Magd y otros (4), determinaron los coeficientes de selectividad para la partición de los iones Th (IV), Mg (II), Ni (II) y Cu (II) entre la resina catiónica Dowex HCR-S y las soluciones agua, solvente orgánico-agua-HCl.

También analizaron el efecto de la variación de la concentración del isopropanol, acetona y dioxano en los coeficientes de selectividad de los iones, así como el efecto del cambio en la acidez del medio, variando la concentración del HCl. Los investigadores sugieren diversas separaciones de los iones, así como los cálculos de los coeficientes de selectividad.

### 2.3.11 ESTUDIOS DEL INTERCAMBIO DE SOLUCIONES DE URANIO (VI) TORIO (IV) PLUTONIO (IV) Y EUROPIO (III)

Achuthan y otros (5), utilizaron la resina catiónica Amberlyst A-15 para estudiar el intercambio de los iones U (VI), Th (IV), Pu (IV) y Eu (III) de soluciones.

Los iones metálicos fueron extraídos con  $NH_4NO_3$  8 M y  $HNO_3$  a diferentes concentraciones. Los coeficientes de selectividad del intercambio se calcularon en función de la acidez de la fase orgánica de la solución.

Los factores de separación fueron computados de los coeficientes de selectividad observados; los valores de  $K_D$  (coef. de selectividad) fueron graficados como función de la acidez de la fase orgánica.

### 2.3.12 SEPARACION DE IRIDIO Y PALADIO POR INTERCAMBIO ANIONICO Y LA DETERMINACION DE PALADIO EN NIVELES DE GRAMO-MICROGRAMO

Brajter y Slonawska (24), para la separación utilizaron los intercambios aniónicos: celulosa (Cellex T) y estireno-divinilbenceno (Varion AT 400). A pesar de la baja capacidad de la Cellex T para formar complejos de cloro, Ir y Pd, se obtuvo un alto factor de preconcentración.

Se alcanzó un rendimiento del 92 - 99% para Pd y 96-97% para Ir en soluciones con un gran exceso de metales ligeros y pesados.

Para las determinaciones finales usaron un horno atómico de grafito y espectrometría de absorción.

El procedimiento ha sido aplicado para la determinación de Pd en muestras naturales.

### 2.3.13 PRECONCENTRACION Y SEPARACION DE IONES METALICOS CON RESINAS DEL ACIDO N-FENILHIDROXAMICO

Mendez y Vadasseril (125), describen un procedimiento para obtener la resina a partir del ácido n-fenilhidroxámico y el poli(estireno-ácido maleico) reticulado con DVB.

Con esta resina investigaron la extracción de 10 iones metálicos como una función del pH, y de la cinética de adsorción. También analizaron, la aplicación de esta resina en el enriquecimiento y separación cromatográfica de los iones metálicos de sus mezclas.

### 2.3.14 LA CROMATOGRAFIA IONICA EN LA DETERMINACION DE ANIONES

La determinación de los aniones se efectuó por medio del transporte del eluyente (formado por un ácido mineral), a través de una columna de separación empacada con una resina aniónica del tipo superficie activa, via un sistema de metal-transporte, antes de la separación en columna los iones de metales pesados como Fe, Cr, Ni y Ti fueron removidos del eluyente, en una precolumna empacada con una resina aniónica de un grado de entrecruzamiento  $\geq 4\%$  y de una capacidad de intercambio de 1-2.5 mequiv./ml. (186)

### 2.3.15 RESINAS ANIONICAS RECUBIERTAS CON RESINAS ACRILICAS

Las resinas aniónicas son preparadas reticulando los copolímeros acrílico-hidrofilicos con dienos hidrofilicos. Estas resinas son útiles para la cromatografía iónica líquida.

Una preparación de 3 g. del copolímero estireno-divinilbenceno (en una proporción de 98:2 y con un tamaño de partícula de  $15\mu\text{m}$ ) con 27 g. de NaOH 0.5 M, se calentó a  $60^\circ\text{C}$ , el producto de la reacción fue empacado en una columna y cargado con un 10% de una resina acrílica.

La columna mostró una buena resolución para 0.02 ml. de una solución formada por 1.5 de  $\text{F}^-$ , 3 de  $\text{Cl}^-$ , 10 de  $\text{NO}_3^-$ , 10 de  $\text{Br}^-$ , 5 de  $\text{NO}_2^-$ , 15 de  $\text{PO}_4^{3-}$  y 15 de  $\text{SO}_4^{2-}$  (en ppm) en un tiempo de 2.2 min. (150)

### 2.3.16 LA CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCION (HPLC) EN LA DETERMINACION PARA ELUIR ANIONES

En la HPLC el eluyente no fluye através de la columna impulsado por la fuerza de gravedad, sino que es conducido a través de una columna de acero inoxidable mediante la aplicación de presiones hidrostáticas de 5000 a 10000 lb/in<sup>2</sup> (350 a 750 kg/cm<sup>2</sup>). Como soporte cromatográfico se emplean resinas de partículas muy finamente divididas y con una enorme resistencia mecánica.

Inoue y otros (82), emplearon la HPLC con una columna empacada con una resina aniónica de glicol tipo hidrofilico con un grupo amonio cuaternario introducido en el CH - primario; como eluyente usaron un compuesto básico o neutro que contiene ácido bórico.

Los iones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  y SCN fueron separados fácilmente con este método.

### 2.3.17 OBTENCION DE RESINAS CATIONICAS

Las resinas cationicas, útiles en la separación de compuestos orgánicos en solventes no polares, se obtienen mediante la sulfonación de los copolímeros, sintetizados por la polimerización de: A) derivados del estireno (I) ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3^-$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ , Halo, alquil  $\text{C}_{1-4}$ ) o derivados del ciclohexeno (II) ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3^-$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ , alquil  $\text{C}_{1-4}$ )

B) Alquenol  $C_{8-18}$ , alcano carboxilato  $C_{1-4}$ , alcadieno  $C_{8-18}$  o un epóxido  $C_{8-18}$ .

C) P-divinilbenceno (III) en presencia de peróxidos.

### 2.3.18 SEPARACION DE ALQUITRANES Y ACEITES

El método para la separación de cationes de alquitranes derivados del petróleo y/o aceites, comprende la adsorción de los cationes en un intercambiador catiónico y la separación mecánica de los alquitranes y/o aceites.

Los alquitranes y/o aceites incluyen: lignito, alquitran sólido carbonizado a baja temperatura el cual contiene aceite mineral. (67)

### 2.3.19 ADSORCIÓN DE COMPUESTOS ORGANICOS CON INTERCAMBIADORES ANIÓNICOS FUERTEMENTE BÁSICOS DEL TIPO MACROPORO

Chitanu y otros (38), con el uso de intercambiadores aniónicos fuertemente básicos del tipo macroporo, investigaron la adsorción de algunas sales alcalinas de ácidos orgánicos como: benzoato de sodio, benzenosulfonato de sodio y antraquinona-2-sulfonato de sodio.

Los valores de las capacidades dependieron de la morfología del intercambiador aniónico, de la estructura, del tipo y tamaño del anión orgánico, así como del tipo de intercambiador aniónico usado.

### 2.3.20 SEPARACION DE COMBUSTIBLES FÓSILES (LÍQUIDOS) EN CONCENTRADOS ÁCIDOS BÁSICOS Y NEUTROS

Aunque las operaciones de intercambio iónico se realizan normalmente en sistemas acuosos, es posible efectuar muchas de ellas en sistemas de disolventes no acuosos. Bodamer y Kunin (19), después de investigar estos sistemas han llegado a las siguientes conclusiones:

1. El comportamiento de las resinas en sistemas no acuosos guarda paralelismo en gran medida con su comportamiento en sistemas acuosos.
2. Las velocidades de intercambio son mucho menores en sistemas no acuosos, pero mayores en los sistemas de disolventes polares que, en los disolventes no polares.
3. En sistemas no acuosos, han de preferirse a las de porosidad corriente.

En esta aplicación, Green y otros (66), presentan un perfeccionamiento del método no acuoso de intercambio iónico para separar combustibles fósiles en fracciones ácidas, básicas y neutras. Mejoras a procesos previos han

sido realizadas en las áreas de activación de las resinas, la elución de compuestos neutros, la extracción de ácidos y bases de las resinas y en una mejor definición del total de las propiedades. Presentan además, un análisis de la fuerza y debilidades del método.

En suma, incluyen los resultados de su aplicación en diferentes tipos de mezclas de combustibles, así como otros datos relacionados con el mecanismo de retención ácido-base en las resinas y la optimización total de las variables cromatográficas más usuales.

### 2.3.21 LAS RESINAS ANIONICAS EN LA ADSORCION DE FENOLES

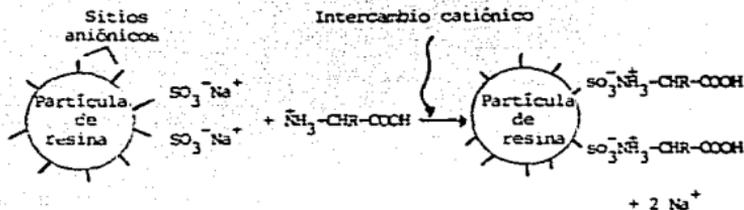
Haratake y otros (70), sintetizaron las resinas aniónicas del tipo amonio, en dos series, una con una cadena  $\omega$ -oxalquil y otra con una cadena  $\omega$ -hidroxialquil como ramificación separadora. Las resinas que presentan grandes ramificaciones separadoras pueden adsorber con eficiencia algunos aniones fenolato de gran tamaño, en el que los grupos  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \overset{|}{\text{CH}}_3$  o  $-(\text{CH}_2)_3\text{C}$  son sustituidos en la vecindad del grupo fenólico.

El grado de adsorción de los fenoles en medio ácido, cambia con la hidrofobicidad de los fenoles y es influenciado por la diferencia en la estructura química de los separadores. Los fenoles en medio ácido son adsorbidos físicamente, pero no por intercambio iónico.

### 2.3.22 SEPARACION DE AMINOACIDOS

La cromatografía de intercambio iónico constituye el método de separación, identificación y determinación cuantitativa de las cantidades de aminoácidos en una mezcla, que se emplea con más profusión.

Si una solución ácida que contiene una mezcla de aminoácidos se hace pasar a través de una columna empacada con una resina de intercambio catiónico, los aminoácidos serán adsorbidos por la resina, debido a la fuerza de atracción entre los grupos sulfonato de carga negativa y los aminoácidos de carga positiva. La fuerza de adsorción variará con la basicidad de los aminoácidos individuales; aquellos que sean más básicos se unirán más fuertemente a la resina. Si posteriormente la columna se eluye con una solución regulada a un pH determinado los aminoácidos individuales se moverán hacia abajo en la columna a diferentes velocidades, separándose finalmente. (113)



### 2.3.22.1 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO MÚLTIPLE USADAS PARA LA SEPARACIÓN DE AMINOÁCIDOS

Flork (60), para separar una mezcla de aminoácidos uso de manera alternada una columna adsorbente (con carbon activado) y una serie de columnas de intercambio catiónico y aniónico múltiple.

Las columnas fueron pretratadas con un reactivo oxidante ( $H_2O_2$  o perboratos). El proceso fue el siguiente:

Las cerdas del cerdo fueron hidrolizadas y los aminoácidos purificados por cromatografía en columnas en serie de la forma  $S^1S^2BA^1A^2C^2$  donde las columnas  $S^1$  y  $S^2$  se empacaron con carbon activado, la columna B fue empacada con un intercambiador aniónico débilmente básico, las columnas  $A^1$  y  $A^2$  se empacaron con un intercambiador aniónico fuertemente básico y las columnas  $C^1$  y  $C^2$  se empacaron con un intercambiador catiónico fuertemente ácido.

Las resinas fueron pretratadas con NaCl.

### 2.3.22.2 INTERCAMBIADORES DE CATIONES CARBOXILO BASADOS EN LOS COPOLIMÉROS DEL DIVINILBENCENO-DIETILFUMARATO (IC)

Novikov y otros (139) obtuvieron los copolímeros del p-divinilbenceno-dietilfumarato del tipo poroso granular, a través de la polimerización en suspensión, en presencia de octanol como solvente inmiscible en agua, AIBN como iniciador y una solución de almidón al 1% como agente dispersante.

Los investigadores probaron el IC en la separación de péptidos y aminoácidos, y mostró de 1.5 a 2 veces mayor selectividad, capacidad y acidez similar con unidades de ácido fumárico que con unidades de ácido metacrílico. El arreglo por de COOH permite realizar la inmovilización de coordinación iónica de las enzimas. La actividad enzimática del IC, se preservó durante la adsorción por su conformación estable altamente reticulada.

### 2.3.22.3 SEPARACION DE AMINOACIDOS CON RESINAS DE LECHO FIJO

Carta y otros (31), estudiaron la adsorción de la fenilalanina, tirosina, leucina, valina, alanina y ácido glutámico, en intercambiadores catiónicos (Amberlita 252 y Dowex 50 W-X8), también desarrollaron modelos para describir el equilibrio y las dinámicas del lecho fijo.

El modelo para el equilibrio del intercambio iónico toma en consideración la heterogeneidad de los grupos funcionales, en las resinas proporciona una correlación con los datos de separación binaria.

El modelo se extendió acertadamente a las predicciones del equilibrio multicomponente, usando solamente parámetros determinados de medidas binarias.

Proponen además, un modelo de una fase del equilibrio en el que se toma en cuenta la solución y el equilibrio de intercambio iónico, el modelo es propuesto para predecir el funcionamiento de los procesos de separación a través del lecho fijo.

El modelo requiere solamente de los datos del equilibrio y proporciona una representación aproximada del comportamiento dinámico que coincide con las observaciones experimentales.

### 2.3.22.4 ESTUDIOS SOBRE LA CAPACIDAD DE NUEVAS RESINAS PARA LA SEPARACION DE AMINOACIDOS EN HIDROLIZADOS DE LA CARNE DE CERDO

Ho P. y otros (78), investigaron la capacidad de separación de nuevos adsorbentes como el AAS y un nuevo intercambiador iónico D 371, para recuperar los aminoácidos en hidrolizados de la sangre de cerdo.

Con estas resinas y otras más, los aminoácidos Arg, Lis, His, Fen, Tir, Glu, Asp y Leu fueron recuperados.

### 2.3.22.5 ANALISIS DE PEPTIDOS CON NUEVAS RESINAS EPLC

Klapper y otros (93), con el uso de nuevas resinas y de la cromatografía inversa, obtuvieron después de tres pasos cromatográficos, una producción mayor al 90%.

Una digestión enzimática parcial, produce un traslape múltiple de los péptidos que pueden ser separados fácilmente por este método, para el aislamiento de los anticuerpos, el uso de resinas sintéticas carboximetil derivadas permite un rápido aislamiento y una concentración tal de anticuerpos

que puede ser altamente purificada con resinas poliméricas de dietilaminoetil.

### 2.3.23 INTERCAMBIADORES IONICOS PARA LA FRACCIONACION DE BIOPOLIMEROS

Los intercambiadores estudiados, comprenden polímeros del ácido metacrílico o metacrilamidas sustituidas, los cuales extraen las macromoléculas reversiblemente sin desnaturalizarlas, en el proceso se intercambian los iones  $\text{CH}^-$  por las macromoléculas. (133)

### 2.3.24 PROPIEDADES DE LOS ADSORBENTES BASADOS EN LOS COPOLIMEROS DEL DVB CON LOS DERIVADOS DE LOS ACIDOS MALEICO Y FUMARICO

Novikov y otros (140), sintetizaron adsorbentes porosos microesféricos, mediante la polimerización en suspensión del estireno-DVB con dietilfularato y dipropilfularato en presencia de octanol, y con N-fenilmaleimida en presencia de alcohol benzílico y 1-3% de ALEN como catalizador.

El copolímero adsorbente DVB-dipropilfularato-estireno (con un tamaño de partícula de 200  $\mu\text{m}$ ) fue usado en la cromatografía de gases para el análisis de hidrocarburos alifáticos  $\text{C}_{4-7}$  debido a su alta capacidad de separación y selectividad.

Los intercambiadores catiónicos carboxílicos microesféricos se obtuvieron mediante la saponificación de los copolímeros del DVB, con los derivados de los ácidos maleico y fumárico.

La estructura porosa de los intercambiadores catiónicos hace posible la cromatografía de intercambio iónico de los biopolímeros. Por consiguiente, los adsorbentes con base en los copolímeros del DVB y los derivados de los ácidos dicarboxílicos insaturados pueden ser usados para la identificación de hidrocarburos y la separación de proteínas.

### 2.3.25 APARATOS PARA LA SEPARACION DE MEZCLAS DE SOLUCIONES

La separación de una mezcla de una especie iónica y una no iónica se puede efectuar de dos maneras con una resina. Por el paso de la mezcla por una columna de intercambio adecuada en donde la especie iónica se adsorbe por intercambio con los iones presentes en la resina, y la especie no iónica se extrae por lavado con agua o con otro disolvente apropiado.

La separación se consigue también, por medio del principio de exclu-

sión de iones. En este proceso, la resina de la columna generalmente está cargada con el electrólito que se desea separar. Por ejemplo, si una solución acuosa de una mezcla de cloruro de sodio y glicerol, se hace pasar a través de una columna, que contiene una resina catiónica en la forma sodio ( $\text{Na}^+$ ). El intercambio catiónico no se lleva a cabo porque la resina y la solución tienen el mismo catión.

El anión  $\text{Cl}^-$  no puede penetrar la resina porque se encuentra con el potencial de Donnan (55), el cual asegura la neutralidad eléctrica dentro de la resina. Los electrólitos ( $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ) son así excluidos de la resina.

Por otra parte, el no electrólito penetra la resina por adsorción, hasta que, su concentración dentro y fuera de las perlas de la resina es la misma. Cuando este estado de equilibrio ha sido alcanzado, se hace pasar agua por la columna, el agua desplaza más rápidamente al electrólito que al glicerol, el cual debe además, difundirse fuera de las perlas de la resina.

Este proceso de consumo alternativo de la mezcla y desplazamiento por agua se repite sin la necesidad de regenerar la resina; así de esta forma se obtienen fracciones sucesivas de glicerol puro.

Hashimoto y otros (72), para separar una mezcla de soluciones que contienen A, B y C componentes emplearon un lecho en movimiento simulado en torres de adsorción múltiple empacadas con resinas, la primera columna se empacó con una resina catiónica fuertemente ácida (Amberlita MB3-471).

Con una relación entre los coeficientes de selectividad de la forma: componente A < componente B < componente C. La segunda columna se empacó una resina de exclusión iónica (Dowex 114-8) con una relación entre los coeficientes de selectividad de la forma: componente A < componente C < componente B. Cada torre está equipada con una válvula de entrada conectada a una serie de pipas.

El aparato es fácil de operar y apropiado para la separación de soluciones acuosas con un contenido de dextrina, glucosa y  $\text{NaCl}$ .

### 2.3.26 ANALISIS DE CARBOHIDRATOS CON CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO ANIONICO DE ALTO FUNCIONAMIENTO USANDO UN DETECTOR AMPEROMETRICO PULSADO

El uso de resinas sintéticas que tienen un grupo de intercambio catiónico, solamente en su superficie hace posible la cromatografía de alto funcionamiento para carbohidratos. La combinación de esta cromatografía iónica con un detector amperométrico pulsado, solo ofrece mayor eficiencia de sepa-

ración para oligosacaridos y monosacaridos.

La detección de carbohidratos no reducibles también es posible en niveles de pico-mol. Son explicados los mecanismos de separación por HPAE (intercambio aniónico de alta resolución) y sus aplicaciones para el análisis de monosacaridos y oligosacaridos. (112)

### 2.3.27 METODO PARA LA PRODUCCION DE SOLUCIONES DE GLUCOSA Y FRUCTUOSA DE ALTA PUREZA

Kuptsevich(109), para separar los jarabes de glucosa y fructuosa usó la cromatografía con un intercambiador catiónico en la forma Ca, reticulado con DVB.

La producción de glucosa y fructuosa se incrementó y el proceso se simplificó con el uso de un intercambiador catiónico (5-40%) sulfonado, con iones H incorporados, a un tamaño de partícula de 0.10-0.35 mm y reticulado con 3.5-10% de DVB.

## 2.4 REMOCION DE IONES

Uno de los más importantes usos del intercambio iónico es la remoción completa de los iones de una solución. Para realizar este proceso se usa una combinación de una resina catiónica en la forma  $H^+$  y una resina aniónica en la forma  $OH^-$ , en el proceso los cationes son remplazados por el  $H^+$  y los aniones por el  $OH^-$ , de esta forma todos los iones de una solución son removidos y remplazados por agua ( $H^+OH^-$ ).

En relación a esta aplicación se recopilaron las siguientes investigaciones:

### 2.4.1 PROCESOS Y APARATOS USADOS EN EL INTERCAMBIO IONICO DISCONTINUO DE LIQUIDOS CON PRESENCIA DE SALES

Los líquidos con presencia de sales son desalinizados en dos etapas, una en la que se obtienen las sales en forma de grano grueso y otra en la que se obtienen las sales en forma de grano fino, cada etapa incluye, lechos de intercambiadores catiónicos y aniónicos estructurados en serie.

Todos los lechos están distribuidos en recipientes sencillos a través de los cuales se hacen pasar los líquidos a corriente y a contracorriente.

Para la regeneración, los lechos de los intercambiadores iónicos agotados de la etapa grano fino son transportados a los lechos de los intercam-

biadores iónicos agotados de la etapa grano grueso, la combinación de los intercambiadores catiónicos y aniónicos fue regenerada en forma simultánea pero separadamente en flujo a corriente o a contracorriente. Después de la regeneración los intercambiadores de la etapa grano fino son regresados a sus respectivos lugares. (16)

#### 2.4.2 EXTRACCIÓN DE IMPUREZAS METÁLICAS DE SOLUCIONES

Las impurezas metálicas son removidas de las soluciones (soluciones de polímeros fotosensibles), con una mezcla de resinas catiónicas y aniónicas. (90)

#### 2.4.3 DESIONIZACIÓN DE JARABES DULCES CON INTERCAMBIADORES IONICOS

Los jarabes dulces son desionizados con un intercambiador iónico macro poroso fuertemente ácido (Dowex 88) en forma de perlas con un diámetro de 400-700  $\mu$ m. El intercambiador fue eficiente en la desionización de la fructosa de los jarabes de maíz. (46)

#### 2.4.4 REMOCIÓN DE SALES DE UNA SOLUCIÓN DE ETANOL AMINA - AGUA CON INTERCAMBIADORES ANIÓNICOS

Para remover el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  de gases residuales Yan T. (199) empleó una solución de etanol amina- agua, la cual contiene sales estables al calor, que son removidas de la solución con los siguientes procesos:

1. Filtración de las partículas suspendidas.
2. El filtrado se pasa a través de resinas aniónicas y catiónicas.

El funcionamiento de la unidad de etanolamina, purificadora de gases fue mejorado y además, disminuida la corrosión de la unidad.

#### 2.5 PURIFICACION DE COMPUESTOS

Las resinas son usadas para purificar compuestos orgánicos e inorgánicos, removiendo ácidos, alcalis y sales.

A este respecto se recopilaron las siguientes aplicaciones:

### 2.5.1 ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UNA IMPUREZA DE FIERRO DE SOLUCIONES DE ALCOXITITANATO

Los estudios de la adsorción, se realizaron en soluciones alcohólicas con el uso de adsorbentes como el carbón activado o la resina ARA-40 en la forma cloro. Como impureza se seleccionó al  $^{59}\text{FeCl}_3$

La adsorción de la impureza de soluciones con presencia de tetrabutoxi titanato (I), fue mejor que las que tenían alcoholes (butanol o etanol) sin la presencia de I.

De los resultados de la cinética de adsorción, Filatova y sus colaboradores (59), calcularon los coeficientes de difusión.

Una transformación del  $\text{FeCl}_3$ , en formas más activas semejantes a:  $\text{FeCl}^+(\text{OR})_2$  o  $\text{FeCl}_2^+\text{OR}$  (R= grupo alquilo) mejora el grado de remoción del Fe de las soluciones.

### 2.5.2 REMOCION DEL ION SULFURO DE LOS LICORES DE LOS PROCESOS DE PULPA KRAFT

En la fabricación de pulpa por el proceso al sulfato (Kraft) se usa un licor de cocción formado básicamente por sulfuro de sodio e hidróxido de so dio. El propósito de la cocción es el de disolver la lignina y otras porciones no celulósicas de la madera, que cementan las fibras entre si. Con lo anterior quedará una pulpa de fibras individuales que pueden volver a reunirse en una hoja de papel.

La recuperación de los reactivos es una parte esencial del proceso de pulpa de Kraft. Si todos los productos químicos gastados por la cocción se mandaran al drenaje, el costo del proceso sería prohibitivo, y la contamina ción de las corrientes sería tan severa que impediría el empleo de estas aguas en usos agrícolas, industriales o domésticos. (114)

Kubo y sus colaboradores (104), para eliminar el ion sulfuro de los licores blancos o verdes producidos en el proceso de recuperación del licor de cocción, usaron una resina aniónica anfotérica que contiene grupos alquil amino o amonio cuaternario en combinación con grupos de ácido sulfónico.

La eliminación del ion sulfuro no causa interferencia en el blanqueo y no genera sulfuro de hidrógeno en el lavado. La resina se regeneró con una solución caústica.

### 2.5.3 TRATAMIENTO DE LOS EFUENTES DE UNA PLANTA DE BLANQUEO BASE CLORO

Broddevall (25), propone un proceso para purificar los efluentes, con un contenido de cloro provenientes de una planta de blanqueo de pulpa; el proceso comprende, el tratamiento de los efluentes con un lecho de un intercambiador aniónico débilmente básico y/o una resina adsorbente que extrae los productos coloreados de la degradación de la lignina; hasta que la resina se satura, el lecho empieza a eluirse con una solución alcalina.

De acuerdo a la investigación, la fracción del eluyente que es liberada del lecho de la resina durante la elución es acidificada a un pH menor de 2, la mayor parte de los sólidos totales del efluente acidificado se precipitan, el precipitado es separado del líquido residual acidificado que contiene la mayor parte del cloro inorgánico del eluyente acidificado, el precipitado es transferido a una planta de recuperación para su uso posterior.

### 2.5.4 EL USO DEL INTERCAMBIO IONICO DE LA EXTRACCION DEL ACIDO FORMICO DE LA FORMALINA

Duan y Chen (47), emplearon un intercambiador aniónico débilmente básico para remover el  $\text{HCO}_2\text{H}$  de las soluciones de formalina.

Para regenerar el intercambiador usaron  $\text{NaOH}$ . La producción del  $\text{HCHO}$  después del tratamiento con el intercambiador aniónico fue del 99% aprox.

Se le da el nombre de formalina a una solución acuosa de formaldehído al 40%. El formaldehído es un desinfectante y endurece las sustancias albuminoides; tiene gran importancia en la fabricación de materias plásticas.

### 2.5.5 AISLAMIENTO DE RESINAS ACIDAS DE DITERPENO POR CROMATOGRAFIA

Curran y Zinkel (34), aplicaron la cromatografía con resinas macroreticulares con ion plata incorporado, en el aislamiento de resinas ácidas de diterpeno y de ésteres metílicos. Los mejores resultados para los diterpenos ácidos se obtuvieron con las resinas de intercambio iónico saturadas con ion plata y con los sistemas de solventes éter etílico-acetona o acetona.

La técnica se aplicó en el aislamiento del componente principal (identificado como ácido 20-NOR-5,7,9-ABIETATRIEN - 18- oico) de una resina comercial.

#### 2.5.6 LA ADSORCIÓN DE P - NITROFENOL EN UNA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO A DIVERSAS TEMPERATURAS

Huang y Cho (80), correlacionaron las isotermas de la adsorción del p-nitrofenol en la resina aniónica Ionac AFP 329, a temperaturas entre 278.1 y 338°K, con la ecuación de Freundlich.

También analizaron la dependencia de la temperatura de las constantes de Freundlich y el efecto de la cantidad adsorbida sobre el calor isostérico de adsorción. Las relaciones entre K, n y la temperatura pueden expresarse como:  $n = 0.00129 T \ln K = 5.12 - 0.00152T$  y  $\ln K = 5.05 - 11.63n$  y el calor isostérico de adsorción varió linealmente con el logaritmo de la cantidad adsorbida.

#### 2.5.7 RECUPERACION DEL METANOL DEL AGUA RESIDUAL PROVENIENTE DE LA FABRICACION DE LA 4 - AMINODIFENILAMINA POR REDUCCION DE LA 4 - NITRODIFENILAMINA

En un proceso de tres pasos, el agua residual del proceso es continuamente destilada, el producto (que contiene aprox. 10% de agua) se pone en contacto con una resina catiónica ácida y el efluente se rectifica en una columna de 10 platos para dar una recuperación del metanol en un 95%. (88)

#### 2.5.8 RECUPERACION DEL EDTA DEL LIQUIDO MADRE EN LA SEPARACION DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS

El líquido madre el cual contiene EDTA, después de la precipitación y separación del EDTA y las tierras raras se pasó a través de una columna empacada con una resina catiónica fuertemente ácida (I), el EDTA adsorbido en la resina fue eluido con agua.

De esta forma una solución acuosa de pH = 3.1, que contiene 0.58% de EDTA y 0.5 g. de I/1, fue acidificada con HCl a un pH de 1.3 para precipitar el 90% del EDTA; el filtrado con un contenido de 0.55g. de I/1 fue mezclado con ácido oxálico (1.5 equiv. de I) y regulado a un pH de 1.3 con  $NH_4OH$  para recuperar el 95 % de I.

El líquido madre residual de pH= 1.3 y con un contenido del 0.049% de EDTA y 0.028 g. de I/1 fue pasado a través de una columna empacada con 300 ml. de Amberlita IR 120B a 50°C durante 7 hrs. hasta la adsorción de 0.038 mol de EDTA/equiv. en la resina.

Para eluir el líquido madre que contiene EDTA residual, se usó agua a

50°C durante 3 hrs., y agua a 80°C durante 3 hrs. para eluir el 83% del EDTA adsorbido.

El EDTA acuoso, así, obtenido fue regulado a un pH de 4.5 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 28% y pasado a través de la columna nuevamente para eluir el 97% del EDTA. (200)

#### 2.5.9 RECUPERACION DEL HIDROCLORURO DE BERBERINA DE LOS PROCESOS DE AGUA RESIDUAL CON RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Gaur, Prajapati y Dasare (64), realizaron estudios de la adsorción del Berberina-HCl (I) presente en soluciones acuosas, bajo condiciones estáticas mediante intercambiadores catiónicos fuertemente y débilmente ácidos, disponibles comercialmente y un intercambiador catiónico débilmente ácido del tipo poroso basado en el copolímero acrilonitrilo-DVB.

Todas las resinas estudiadas mostraron una adecuada adsorción de I. El intercambiador catiónico débilmente ácido disponible comercialmente mostró un buen funcionamiento para la adsorción del (I) de soluciones acuosas puras bajo condiciones dinámicas. Sin embargo, su funcionamiento no fue tan adecuado para remover el alcaloide de los procesos de agua residual, como el del intercambiador débilmente ácido del tipo poroso. La resina débilmente ácida del tipo poroso mostró una adsorción reversible y reproducible del alcaloide, por lo que su uso en los procesos de agua residual es una alternativa viable.

#### 2.5.10 PURIFICACION DE SUSTANCIAS USADAS EN LA INDUSTRIA ALIMENTICIA

La industria alimenticia ha sido siempre uno de los principales consumidores de resinas intercambiadoras de iones y adsorbentes de síntesis.

Estos productos se emplean para:

- Mejorar el sabor (sabor amargo de los zumos de naranja, acidez de vinos).
- Mejorar el aspecto de coloración del azúcar líquido, del ácido cítrico, del zumo de manzana, etc.
- Eliminar las impurezas nocivas para la salud (la salinidad, los nitratos, cromatos, metales pesados, etc., del agua potable, el sodio de la leche, etc.). Más recientemente las resinas intercambiadoras de iones y las adsorbentes han sido utilizadas en la industria para separar cromatográficamente monosacáridos, como soporte de enzimas y también para extraer colorantes naturales.

El número de aplicaciones progresa con regularidad, como lo muestran las siguientes investigaciones:

#### 2.5.10.1 ADSORCION DE COLORANTES CON RESINAS DE INTERCAMBIO

De Leon Benitez y sus colaboradores (44), con el uso de la resina aniónica ciclocloorada Kastel A-501-D removieron eficientemente las melanoidinas, el caramelo y los productos de la degradación alcalina, de las soluciones de los jarabes refinados. El factor más importante en la remoción eficiente de las melanoidinas y de los productos de la degradación, fue el tiempo de contacto con la resina, mientras que, la remoción del caramelo se vió afectada por los efectos en las concentraciones.

Los parámetros para la decoloración óptima fueron:

1. Temperatura de la columna, 80° C
2. Tiempo de contacto, 15 min. para una concentración de colorantes del 0.5%

Los datos de la decoloración fueron procesados con métodos estadísticos y además, se desarrolló un programa computarizado con base en los datos de las relaciones de los parámetros de decoloración.

#### 2.5.10.2 DECOLORACION DE SOLUCIONES DE AZUCARES CON RESINAS ADSORBENTES Y ELUCION DE LOS CUERPOS DE COLOR

Stringfield (177), para el proceso usó un polímero vinilaromático reticulado del tipo macroporo con grupos incorporados que tienen un alto grado de eficiencia para decolorar las soluciones y de fácil regeneración.

El investigador preparó la resina adsorbente mediante la condensación y clorometilación del copolímero estireno-DVB con  $(CH_3)_2NH$ . Las propiedades de la resina obtenida fueron: 1) capacidad de intercambio, 1.99 mequiv/g; 2) porosidad, 0.52 ml/ml; 3) superficie específica, 1065 m<sup>2</sup>/g; 4) Tamaño promedio del poro, 45 Å; 5) Relación, concentración/hinchamiento, 7 %.

Haciendo pasar una solución acuosa de dextrosa al 50% (color 390, unidad base de referencia (REU)) a través de una columna empacada con esta resina (en la forma cloro) a 4 volúmenes lecho/h y a 50°C se obtuvo una solución con 100 REU después de 100 volúmenes lecho.

### 2.5.10.3 RESINA ANIONICA PARA LA PURIFICACION DEL ACIDO CITRICO PARA SU USO EN ALIMENTOS

Korneeva y otros (102), Descubren que, la capacidad de los anionitos de polimerización AN-106-7, AN-108-7, AN-110-3 y AN-80-7P, y de los anionitos de policondensación ANV-31G, ANV-10, EDE-10PG, EDE-10P y AV-16GS usados para la separación del  $\text{Cl}^-$  y del  $\text{SO}_4^{2-}$ , del ácido cítrico, se incrementa con el aumento de la capacidad de intercambio y es independiente de la naturaleza química, del método de síntesis y del contenido del agente aminante.

El EDE-10PG y el ANV-31G, con un contenido del 25% del agente aminante tuvieron el más alto grado de utilización (69 y 57 % respectivamente).

El EDE-10PG presentó el más bajo consumo de NaOH en la regeneración.

La extracción del ANV-31G, que se obtuvo a 293° K contiene epíclorohidrina arriba del nivel de tolerancia. A 313°K las polietilenopoliaminas también aparecen en los extractos. El EDE-10PG mostró una alta estabilidad operacional. Se optimizó la regeneración de este ionito.

### 2.5.10.4 LOS INTERCAMBIADORES ANIONICOS EN LA PURIFICACION DE SOLUCIONES DE AZUCARES

Hoell y Eberle (79), emplearon los intercambiadores aniónicos tratados con bicarbonato, en la remoción de los colorantes, aminoácidos y aniones inorgánicos de las soluciones de azúcares; en estos procesos no se requirió de soluciones concentradas de cloruros para la regeneración, sino que se emplearon suspensiones acuosas de soluciones diluidas de carbonatos de meta alcalinotérreos o hidróxidos.

El intercambiador aniónico Amberlita IRA 958 lo usaron para decolorar los jugos de los azúcares (diluidos 1:1 con  $\text{H}_2\text{O}$ ) hasta que su capacidad fue agotada. Para la regeneración de 0.9 l. se emplearon dos porciones de 10 l. de  $\text{H}_2\text{O}$  con 150 g. de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{CO}_2$  a una presión de 3 bar, ya regenerado el intercambiador se usó nuevamente para decolorar los jugos de los azúcares.

Los colorantes fueron renovados aprox. en un 80%, cantidad que es equivalente a la que se obtiene con los intercambiadores aniónicos cuando se regeneran con NaCl.

#### 2.5.10.5 PRETRATAMIENTO EN LA PURIFICACION POR INTERCAMBIO IONICO DE LAS SOLUCIONES DE GLUCOSA

Morohashi (133), usó resinas decolorantes para efectuar simultaneamente la decoloración de soluciones de glucosa y la remoción de ácidos débiles.

El pretratamiento mejoró la eficiencia del intercambiador iónico.

La purificación de las soluciones de glucosa se realizó en secuencia, con columnas empacadas con Dowex MSA-1 (resina decolorante), Dowex HCR-W2 en la forma H y Dowex 66.

#### 2.5.10.6 PURIFICACION DE ALMIDON SACARIFICADO O JARABE DE ALMIDON CON MEZCLAS DE INTERCAMBIADORES ANIONICOS

El almidón (que contiene 80-95% de glucosa) o el jarabe de almidón (que contiene 40-60% de glucosa), productos de la sacarificación del almidón, se cromatógrafió con una mezcla de lechos formada por un intercambiador catiónico fuertemente ácido, un intercambiador aniónico fuertemente básico y un intercambiador aniónico débilmente básico o por un intercambiador catiónico fuertemente ácido y un intercambiador aniónico (que contiene grupos de intercambio aniónico fuertemente y débilmente básicos) para la remoción de impurezas.

El método inhibe o reduce notablemente la conversión de la glucosa a D-fructuosa durante la purificación.

De esta manera, el almidón sacarificado pretratado tanto con intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos como con aniónicos débilmente básicos y carbón activado, se paso a través de una mezcla de lechos que contenía 25 ml de un intercambiador catiónico fuertemente ácido y 50 ml de una mezcla 1:2 (vol.) de un intercambiador aniónico fuertemente básico y un intercambiador aniónico débilmente básico a 40°C y a 400 ml/h.

Se obtuvo una solución con sabor agradable y con un contenido de D-fructuosa del 0.8%.

Cuando la solución se paso a través de un intercambiador catiónico fuertemente ácido y un intercambiador aniónico débilmente básico se obtuvo una solución con sabor desagradable y con un contenido del 2.8% de D-fructuosa.

(144)

#### 2.5.10.7 EL INTERCAMBIO IONICO EN EL REFINAMIENTO DE LOS JUGOS DE LOS AZUCARES DE LA REMOLACHA Y EL PERFECCIONAMIENTO DE LOS PROCESOS PARA AISLAR OTROS PRODUCTOS

Ando y sus colaboradores (14), para purificar los jugos, los pasaron a través de resinas catiónicas en la forma-H y resinas catiónicas en la forma OH, donde los aminoácidos y las sales son renovados y concentrados para precipitar los cristales de los azúcares, obteniéndose como residuos las molasas. Las molasas se diluyeron a una concentración apropiada y fraccionadas en una fracción rica en inositol y otra rica en sacarosa, con el uso de adsorbentes en la forma Na y K.

#### 2.5.10.8 PURIFICACION DE LOS HIDROLIZADOS USADOS EN LA PRODUCCION DE D- XILOSA CRISTALINA

Melnik y Hubal(124), para la fabricación de la D-xilosa utilizaron un prehidrolizado con un alto grado de purificación, el cual se obtuvo a partir de la hidrólisis de la madera de haya en el proceso de disolución de la pulpa.

Para alcanzar el alto grado de purificación, emplearon un intercambiador aniónico en el 1er y 3er paso de la purificación y un intercambiador catiónico en el 2o paso de la purificación, el intercambiador aniónico exhibió también una acción neutralizante.

La transparencia a la luz del prehidrolizado fue de 45-60%, 60-75% y 90-95% después del 1º, 2º y 3er paso de la purificación respectivamente.

#### 2.5.10.9 REDUCCION DE LOS NIVELES DE POTASIO EN JUGOS DE FRUTAS CON UN INTERCAMBIADOR EN LA FORMA CALCIO

Los niveles de potasio en jugos de frutas pueden reducirse aproximadamente en un 30%, haciendo pasar el jugo por una columna de intercambio iónico en la forma calcio. (129)

#### 2.5.10.10 METODO PARA DETERMINAR UREA EN BEBIDAS ALCOHOLICAS

La urea presente en las bebidas alcohólicas puede determinarse utilizando un intercambiador catiónico fuertemente ácido (Diaion SK-102) que extrae la urea la cual se hace reaccionar con ureasa para formar amoníaco, que es cuantificado por el método de indofenol para la determinación de urea.

El contenido residual de urea es el responsable del sabor amargo de las bebidas alcohólicas. (121)

#### 2.5.10.11 METODO DE INTERCAMBIO IONICO PARA REDUCIR EL CONTENIDO DE SUSTANCIAS COLORANTES DE LOS PRODUCTOS LIQUIDOS DEL PROCESO DE FERMENTACION

Brown y sus colaboradores (26), presentan un método para decolorar los vinos derivados de frutas cítricas, granos y uvas sin alterar substancialmente su olor y sabor; el método comprende el paso del vino a través de un intercambiador aniónico fuertemente básico en la forma hidroxilo para incrementar la alcalinidad aproximadamente a un pH de 11 y el paso a través de un intercambiador fuertemente ácido para restaurar la acidez.

De esta forma, 1 l. de vino obtenido a partir de frutas cítricas se trató con 6.4 g. de carbón activado, 25 ml. de Rohm & Haas IRA-400 en la forma  $\text{OH}^-$  y 25 ml. de Rohm & Haas IRA-120 en la forma  $\text{H}^+$ .

El pH y la calidad antes del tratamiento fueron de 3.2 y 58% respectivamente. Después del tratamiento los valores fueron de 3.3 y 98%.

#### 2.5.11 NUEVO POLIPEPTIDO MAS CORTO QUE TIENE ACTIVIDAD $\gamma$ - INTERFERON Y PURIFICACION CROMATOGRAFICA DEL PEPTIDO Y/O DEL $\gamma$ - INTERFERON

Las enzimas, debido a su carácter anfotérico pueden ser adsorbidas por resinas catiónicas o aniónicas.

Las resinas macrorreticulares han sido utilizadas con éxito en esta aplicación. Las resinas convencionales tipo Gel son inadecuadas para adsorber cantidades apreciables de péptidos, enzimas y proteínas, sin embargo, las resinas macrorreticulares con su estructura física única pueden adsorber grandes cantidades de sustancias de naturaleza proteica.

Yip Y. K. Wo (1991) estudió un polipéptido que tiene un peso substancialmente más bajo que el del  $\delta$ -interferon ( $\delta$ -IFN), es decir <6000 daltons, forma un reactivo inmunoquímico con los anticuerpos  $\gamma$ -IFN, y despliega actividades antivirales y citolíticas similares al del  $\gamma$ -IFN, y se purifica del medio condicionado que contiene el  $\delta$ -IFN y el péptido por cromatografía secuencial con a) ácido silícico, b) intercambio aniónico (corre bajo condiciones en las que se excluye al péptido y al  $\delta$ -IFN), c) separación a alta velocidad de la molécula tamizada cromatográficamente, d) intercambio catiónico.

El  $\gamma$ -IFN puede purificarse también por este método. Así, un cultivo de leucocitos sanguíneos, periféricos humanos estimulados con TPA y PHA fue tratado con las perlas del ácido silícico. Las perlas fueron lavadas y los  $\delta$ -IFNs, eluidos con etilenglicol al 50% (vol./vol.) en un buffer de fosfato salino (pH=7.4). El eluyente se trató adicionalmente con DEAE - Sephacel para adsorber las proteínas contaminantes.

La fracción no unida se cromatografió con Superosa 12 (una agarosa altamente reticulada) a una presión de 225 lbs/pul<sup>2</sup> y después con Mono S/HR5/5 (intercambiador catiónico).

La recuperación total del  $\delta$ -IFN y del nuevo polipéptido  $\gamma$ -IFN fue del 83% y 55% respectivamente.

#### 2.5.12 PURIFICACION DE PRO UROKINASA DE ESCHERICHIA COLI

Hanzawa y Honma (69), para purificar la enzima usaron como adsorbente un intercambiador catiónico. El proceso fue el siguiente:

Un cultivo de E. Coli fue homogeneizado y extraído con una solución de guanidina-HCl 4 M, diluyeron el extracto con una solución de glutathione y lo trataron con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para fraccionar, finalmente lo pasaron a través de una columna SP-SFW equilibrada con un buffer de fosfato de un pH= 6.5.

Como eluyente utilizaron un buffer de fosfato 20 mM con NaCl 0.5 M y de un pH de 7.5. La recuperación fue del 52% y la actividad específica de 64,000 unidades/mg.

#### 2.5.13 AISLAMIENTO Y PURIFICACION DE COBRE - ZINC TIPO SUPEROXIDO DISMUTASA Y CATALASA

Los eritrocitos hemolizados con la adición de surfactantes no iónicos, se sometieron a la cromatografía de intercambio aniónico para dar superóxido dismutasa y catalasa de Cu-Zn (purificados).

Alternativamente, la muestra se cromatografió en una columna de intercambio aniónico preequilibrada con un buffer de fosfato de pH 7.2-7.5. Así los eritrocitos hemolizados con 0.2 peso/vol.% sapon. se dializaron y centrifugaron.

La solución con la adición de Triton X-100 se paso a través de una columna DE-52 preequilibrada con un buffer de fosfato 1 mM, para dar las fracciones Cu-Zn superóxido dismutasa y catalasa en un 85 y 75% respectivamente.

#### 2.5.14 AISLAMIENTO Y PURIFICACION DE COBRE - ZINC SUPEROXIDO DISMUTASA Y CATALIZADOR DE ERITROCITOS

Sekiguchi y otros (186), usaron la cromatografía de intercambio aniónico para tratar una preparación de eritrocitos, después continuaron con la eliminación de las sales, para posteriormente someter la preparación por segunda vez a cromatografía de intercambio aniónico.

Para separar el Cu-Zn superóxido dismutasa de catalasa, sometieron la preparación a cromatografía de afinidad. Además, la porción de Cu-Zn superóxido dismutasa con la adición de 5-20 mM de tiosulfatos se trató con cromatografía de afinidad para quelar al Cu y a cromatografía hidrofóbica y de intercambio aniónico para su purificación.

El intercambiador aniónico usado fue el DE 52, el adsorbente quelante fue la Sefarosa 6B y el soporte para la cromatografía hidrofóbica fue la Octil Sefarosa Cl-4B.

#### 2.5.15 ADSORCION DE RIBONUCLEASAS EN CELOADSORBENTES CON FORMAS MICRODISPERSAS DE ACIDOS CARBOXILICO FOSFONICO E INTERCAMBIADORES CATIONICOS SULFONADOS

Airapetova y sus colaboradores (10), investigaron el uso de un celoadsorbente para la purificación de ribonucleasas, formado a partir de resinas microdispersas inmobilizadas en perlas de celulosa de alta porosidad.

Los tres adsorbentes probados fueron, el celoadsorbente Biocarb D-24 (I, donde Biocarb D-24 es un copolímero del ácido metacrílico y el etilen glicol dimetacrilato), el celoadsorbente SP-5 (donde SP-5 es el copolímero fosforilado del estireno-DVB) y el celoadsorbente KU-23 (donde KU-23 es el copolímero sulfonado del estireno-DVB).

El I mostró una mayor capacidad para adsorber las ribonucleasas pancreática y microbial (bacilos intermedios), su mayor eficiencia se manifestó a un pH de 5 aprox. para la enzima pancreática y a un pH de 6 para la enzima microbial.

El I adsorbe las ribonucleasas pancreática y microbial a valores de  $t_1$  (tiempo requerido para el 50% de adsorción máxima) de 0.96 y 0.25 hrs. respectivamente y con unas constantes de difusión (D) de  $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

En contraste el compuesto principal Biocarb D-24 mostró un valor para  $t_1$  de 18.6 hrs. y una constante de difusión de  $0.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Por lo tanto, el intercambiador I será útil en la purificación de ribonucleasas. La enzima lisosómica ribonucleasa, que digiere el RNA, puede hidrolizar el RNA de ciertos virus, destruyendo así su poder infectante.

#### 2.5.16 LOS GASES CONTAMINADOS CON OXIDOS DE ETILENO EN BAJOS NIVELES DE CONCENTRACION PUEDEN SER PURIFICADOS CON RESINAS CATIONICAS EN CONDICIONES DE REACCION INTERFACE SOLIDO - LIQUIDO

Kruse y Hamner (103), emplearon una resina catiónica ácida para remover el  $C_2H_4O$  (en concentraciones de < 1% vol.) del aire, a través de una reacción de interface sólido-gas (esto es bajo condiciones secas) para formar un polímero derivado del  $C_2H_4O$ , el cual se une a la resina.

La humedad relativa del gas se mantiene a < 50% y a 75°F. La resina puede ser de poliestireno sulfonado reticulado.

#### 2.5.17 PURIFICACION DEL ACIDO ACETICO

Kazutani y Kawaguchi (93), para obtener el ácido acético con alta pureza, útil como aditivo de productos de limpieza usados para limpiar el silicio, lo hicieron pasar por una resina catiónica macroreticular para purificarlo, el proceso fue el siguiente:

- 1) Se toman 100 ml. de la Amberlita 200C y se lavan con 500 ml. de HCl 2 N.
- 2) Se lava con agua abundante.
- 3) Se remoja la resina con 100 ml. de ácido acético.
- 4) Se lava con 500 ml. de  $H_2O$ .
- 5) La resina se empaca en una columna de 24 x 220 mm.
- 6) A través de la columna se hace pasar el ácido acético para obtener una fracción de 500 ml. con un contenido de 3 ppb de Fe vs. 45 sin el tratamiento.

#### 2.5.18 PROCESO PARA LA PURIFICACION DEL METIL METACRILATO

El metil metacrilato (I), con una pureza mayor o igual al 99.5% y con trazas de compuestos cromofóricos (furanos), Yoshioka y otros (201), lo trataron con ácidos sulfónicos (intercambiadores iónicos) para dar I con un alto grado de pureza, el cual es particularmente útil para obtener polímeros ópticos.

De esta forma, para purificar el metil metacrilato con un contenido de

29 ppm de 2,5-dimetil furano (II) y 5 ppm de furfural (III), se pasó a través de una columna empacada con un intercambiador fuertemente catiónico (Diaton FK-216) a una temperatura de 40° C para dar I con un contenido <1 ppm de II y III.

#### 2.5.19 PURIFICACION DE NITRATO DE AMONIO QUE CONTIENE AGUA CONDENSADA

Orszag, Ratkovics y Szeller (145), analizaron la capacidad de las resinas sintéticas Varion KSM (intercambiador catiónico) y Varion ADAM (intercambiador aniónico) para remover los iones amonio y nitrato del agua residual proveniente de la producción de fertilizantes nitrogenados.

El agua usada en las determinaciones tenía 2.5 g/cm<sup>3</sup> de nitrato de amonio. El intercambiador catiónico se regeneró con HNO<sub>3</sub> y el intercambiador aniónico con hidróxido de amonio. El NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> pudo ser disminuido a 10 mg/cm<sup>3</sup> con el uso de las resinas Varion.

La capacidad de la resina catiónica fue de 1.6 mol/cm<sup>3</sup> y la del intercambiador aniónico de 1.2-1.3 mol/cm<sup>3</sup>.

#### 2.5.20 PROPIEDADES DE ESTABILIDAD Y EQUILIBRIO DE LAS RESINAS MACRORETICULARES PARA LA DESULFURACION DE GASES

Cheu y Pinto (37), evaluaron 5 resinas adsorbentes para la desulfuración de gases; determinaron su estabilidad mecánica y térmica, lograron identificar una resina débilmente básica con características de estabilidad apropiada, de la cual se cuantificaron las capacidades de adsorción a dos temperaturas y a un Kpa de 120, para SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

#### 2.5.21 REGENERACION DE SOLUCIONES DE NIQUEL PARA RECUBRIMIENTO

Zaborskii, Kolosova y Vasin (203), utilizaron el copolímero estireno-DVB con grupos fosfato incorporados a su estructura, en la regeneración por intercambio catiónico de las soluciones de níquel agotadas.

El adsorbente agotado (copolímero) fue lavado con una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5-10% para recuperar una porción para la recirculación al igual que un remanente para una regeneración secundaria; se continuó con el lavado mediante una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 15-20% a contracorriente para obtener una solución ácida para el tratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> antes del recubrimiento.

#### 2.5.22 EXTRACCIÓN DE IMPUREZAS CATIONICAS DE SOLUCIONES INORGANICAS

Morris (131), empleó una resina catiónica en la forma  $\text{NH}_4^+$  o  $\text{H}^+$ , para remover las impurezas catiónicas de las soluciones inorgánicas.

La resina puede ser regenerada con una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , la cual es posteriormente tratada para precipitar las impurezas catiónicas.

La solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  puede ser reciclada nuevamente.

#### 2.5.23 LA PURIFICACION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO EN LA INDUSTRIA DE LOS SEMICONDUCTORES

El proceso comprende:

- 1) Transformar los iones metálicos presentes en el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en complejos aniónicos de ligando múltiple.
- 2) Someter el  $\text{H}_2\text{O}_2$  a intercambio iónico.

Este método es útil para remover las trazas de metales de transición como Fe, Cu, Al y además otros compuestos como acetatos, cloruros y fosfatos, así como para obtener el  $\text{H}_2\text{O}_2$  con una pureza de  $\mu\text{g/l}$ .

Como agente complejante se utilizó el EDTA y para el intercambio iónico una resina aniónica fuertemente básica de poliestireno-polivinilbenceno. (161)

#### 2.5.24 USO DE LA DIALISIS DE DIFUSION PARA RECUPERAR EL $\text{H}_2\text{SO}_4$ DE LOS RESIDUOS DE LA REGENERACION DE UNA RESINA CATIONICA

Sridhar y Subramaniam (173), con el uso de la diálisis de difusión separaron el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de los sulfatos de Ca, Mg, Na y K presentes en los residuos de la regeneración del intercambio catiónico.

También realizaron estudios para determinar la razón de flujo óptima, que tendrá como resultado la recuperación máxima del ácido con una concentración mínima de sal.

Presentan además, los factores de separación entre la sal y el ácido para diversas sales presentes en los desechos de la regeneración del intercambiador.

## 2.5.25 PREPARACION DE OXIDOS DE TIERRAS RARAS DE ALTA PUREZA POR CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IONICO

Brzyska, Soltysiak y Cygan (27), con el uso de la cromatografía en columna obtuvieron los óxidos de tierras raras con alta pureza de concentrados comerciales. Las columnas se empacaron con un intercambiador catiónico de poliestireno-sulfonado.

Para la elución usaron una mezcla de ácido láctico-EDTA en una proporción de (15-25):1 a un pH de 3-4 y a una velocidad de 0.3-0.8 cm/min.

A continuación se describe el proceso en forma detallada:

Se disolvió en HCl diluido una mezcla de 41 g. formada por 60% de  $Gd_2O_3$ , 33% de  $Eu_2O_3$ , 2.3% de  $Dy_2O_3$ , 1.4% de óxidos de Tb y Y y 3.3% de Nd; la mezcla se pasó a través de las columnas de intercambio empacadas con el intercambiador catiónico en la forma  $NH_4$  (Wofatit KPSx 8).

Para la elución utilizaron una mezcla de ácido láctico 0.26 M y EDTA 0.013 M con un pH de 3.4, a una velocidad de 0.48 cm/min.

Obtuvieron cinco fracciones cromatográficas en una razón-volumen de 2:11:3:7:3, las fracciones 1a y 3a se reciclaron, la 5a fracción se descargó, la 2a fracción con un contenido de 97.5% de Gd concentrado contaminado con Eu, se purificó por cristalización obteniéndose el oxalato de Gd, finalmente se calentó para obtener el  $Gd_2O_3$ ; la 4a fracción se purificó para obtener el oxalato de Sm el cual se calentó para dar como resultado el  $Sm_2O_3$ .

El resultante de 18.8 g. espectralmente puro de  $Gd_2O_3$  se obtuvo con una pureza del 97%.

## 2.6 TRATAMIENTO DE AGUA

Esta es una de las aplicaciones más importantes de las resinas de intercambio.

El tratamiento de agua remueve las impurezas y hace posible su uso en diversas áreas. El tipo y cantidad de impurezas en el agua varía considerablemente y depende principalmente de la fuente. Las impurezas más comunes incluyen:

- 1) Turbidez y sedimento debido a materia insoluble suspendida.
- 2) Color y olor causado por materia orgánica.
- 3) Organismos microbiológicos.
- 4) Las sales, incrementan la alcalinidad y pueden afectar el sabor,

además dejan costras en las calderas, condensadores y otros cambiadores de calor.

5) Ácidos minerales, originan problemas de corrosión.

6) Algunas aguas llevan sulfuros disueltos que aceleran la corrosión del equipo de acero, además de ser molestos por el olor y sabor.

El tratamiento a que debe someterse el agua depende de las sustancias que acarrea en suspensión y en solución y el uso principal que se le va a dar.

En esta sección las investigaciones recopiladas se dividirán en las siguientes áreas: 1) Desinfección; 2) Eliminación de olores; 3) Remoción de componentes iónicos; 4) Remoción de materia orgánica.

#### 2.6.1 DESINFECCION

La presencia de bacterias en el agua resulta ser más nociva, que las impurezas químicas que pueda tener, ya que un solo organismo patógeno puede multiplicarse rápidamente, en cambio los productos químicos tóxicos tienen que estar en concentraciones bastante altas para ejercer su efecto nocivo.

Aksenenko y otros (11), para desinfectar agua de río utilizaron el intercambiador aniónico SIA-1 y un intercambiador catiónico de carbón activado sometido previamente a sulfonación y a tratamiento con  $\text{AgNO}_3$ ; la cantidad de *E. coli* disminuyó de  $(1.2-2.0) \times 10^6$  a  $10^2-10^3$  células/l en un tiempo de 5 y 0.4 s, respectivamente.

Al tratar el agua de río con ambos intercambiadores separados por una capa de carbón activado, obtuvieron agua con 1 células de *E. coli*/l.

Fujiwara y otros investigadores (63), formaron un bactericida sustituyendo el grupo de intercambio del intercambiador por el ion  $\text{Ag}^+$ .

El intercambiador catiónico ácido (gel de poliestireno) se empacó en una columna a través de la cual se hizo pasar una solución de  $\text{NaCl}$  al 10%.

Finalmente se hizo pasar por la columna una solución de  $\text{AgNO}_3$  al 10% para obtener el bactericida. Al aplicarse el bactericida, la flavobacterium presente en el agua en una proporción de  $10^6$ , fue eliminada totalmente, después de 30 min.

### 2.6.2 ELIMINACION DE OLORES

El olor del agua se asocia por lo general con sustancias rechazables, que proceden de, contaminación, materia orgánica descompuesta, microorganismos o desechos industriales. Para eliminar este tipo de sustancias los investigadores Nakada y Horiguchi (135), diseñaron un aparato formado por una columna de intercambio iónico empacada con una resina catiónica del tipo-H; la resina puede ser la Amberlita IR-120 B o la Amberlita IRC-50. Para poder usar el aparato el agua debe ser previamente desmineralizada.

### 2.6.3 REMOCION DE COMPONENTES IONICOS

Las impurezas del agua pueden clasificarse como materia suspendida o como materia disuelta.

Las sustancias disueltas generalmente son gases y electrólitos. Los siguientes electrólitos son los más frecuentemente hallados en el agua; **CATIONES**; calcio, magnesio, sodio, fierro, manganeso, potasio, cobre y amonio.

**ANIONES**: bicarbonato, sulfato, cloruro, sílice, fluoruro, nitrato, nitrito sulfuro y borato.

El intercambio iónico puede usarse para la eliminación completa de todos los electrólitos, incluidos los ácidos débiles, como el ácido silícico, ácido carbónico, ácido bórico y fenoles.

Para evitar la contaminación de las columnas de intercambio iónico usadas para la eliminación de los electrólitos, es necesario remover la materia orgánica suspendida con el uso de procesos como: filtración, floculación, sedimentación etc.

**Sedimentación.** Cuando se usan aguas superficiales es necesario por lo general, separar los sólidos en suspensión, lo que puede conseguirse por sedimentación simple o efectuada a continuación de la floculación mediante productos químicos.

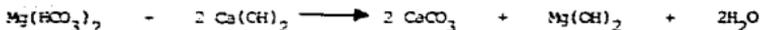
En el agua de los ríos el sedimento es principalmente inorgánico, constituido por partículas de arena y arcilla, y pequeñas cantidades de materia orgánica.

**Floculación.** Algunos productos químicos como el cloruro férrico y el sulfato de aluminio se combinan con el agua o con las sustancias en ella contenidas y producen un precipitado floculento o gelatinoso, que sirve de

gran ayuda en la clarificación por sedimentación.

Mientras se forman y sedimentan, los flocúlos van recogiendo muchas partículas finamente divididas en suspensión, entre ellas microorganismos, y adsorbiendo algunas sustancias disueltas, en particular las que dan color al agua.

**Tratamiento con cal.** Cuando el agua es altamente alcalina, antes del intercambio, puede usarse el tratamiento con cal para eliminar la dureza de carbonatos con el fin de reducir la carga iónica en las unidades de intercambio.



En relación a los procesos anteriormente descritos se recopilaron las siguientes aplicaciones:

#### 2.6.3.1 DESALINIZACION DEL AGUA NATURAL

Los procesos incluyen tratamiento con cal, floculación, sedimentación intercambio iónico, regeneración de las resinas y descarbonación.

Con el fin de mejorar el grado de desalinización a la vez que reducir el consumo de químicos requeridos, el agua, después de dejarla sedimentar se neutraliza con ácido carbónico, se somete a intercambio iónico con un intercambiador aniónico débilmente básico en la forma  $\text{HCO}_3^-$ , se trata con cal, se deja sedimentar, se somete a intercambio catiónico con un intercambiador débilmente ácido en la forma  $\text{H}^+$ , y se descarbonata.

La solución agotada de la regeneración del intercambiador catiónico se usa también para la regeneración del intercambiador aniónico.

Con el fin de reducir el contenido de Si, el agua se somete después de la descarbonación a intercambio aniónico con una resina fuertemente básica en la forma  $\text{OH}^-$ . (116)

#### 2.6.3.2 RESINAS ANIONICAS MODIFICADAS PARA MEJORAR LA ADSORCION SELECTIVA DE LOS CROMATOS E INCREMENTAR LA EFICIENCIA DE LA REGENERACION

Las resinas fuertemente básicas modificadas con grupos anionio cuaternario tripropil, presentan una mayor selectividad por los cromatos y una

mejor eficiencia en la regeneración, que las resinas aniónicas con grupos amonio cuaternario tri-metil o grupos amina terciaria di-metil.

El uso de estas resinas modificadas es prometedora, por ser más económico para el tratamiento de agua residual industrial con un exceso de cromatos. (167)

#### 2.6.3.3 DESCARBONACION DEL AGUA NATURAL

El proceso incluye el tratamiento del agua con una resina catiónica débilmente ácida en la forma H y con una resina catiónica fuertemente ácida en la forma sodio, así como la regeneración de los intercambiadores iónicos.

Con el fin de mejorar el grado de purificación, Abdullaev y otros (1) efectuaron el tratamiento con una mezcla de lechos de intercambiadores catiónicos fuertemente y débilmente ácidos.

#### 2.6.3.4 REGENERACION DE RESINAS CON DIOXIDO DE CARBONO USADAS EN LA DESALINIZACION DEL AGUA

En la regeneración de las resinas desalinizadoras de agua con  $\text{CO}_2$ , el cual forma  $\text{H}^+$  y  $\text{HCO}_3^-$ , se produce agua residual con un contenido de sales que provienen únicamente de la purificación, en contraste con el agua fuertemente salada generada cuando se usan ácidos y bases fuertes para regenerar las resinas.

El método permite remover los metales pesados, cuando en la regeneración se usan el  $\text{CaCO}_3$  o el  $\text{MgO}$  durante la regeneración.

El  $\text{MgO}$  forma el  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ; los carbonatos formados son precipitados, produciéndose muy poca agua residual. (75)

#### 2.6.3.5 METODO Y APARATOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA PARA USO INDUSTRIAL

Las sales del agua especialmente salobre, son extraídas por intercambio catiónico y aniónico, seguido por la remoción de los gases volátiles como  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , formados por el intercambio del  $\text{NH}_4^+$  por los cationes y el  $\text{HCO}_3^-$  por los aniones. Los agentes regenerantes utilizados pueden ser usados en la fabricación de fertilizantes. (20)

### 2.6.3.6 TRATAMIENTO DE AGUA EN LA INDUSTRIA ALIMENTICIA

Dalton (40), usó un purificador, que contiene un lecho estratificado formado por una resina en la forma  $\text{Na}^+$  y una resina en la forma  $\text{Cl}^-$ , en una proporción de 80-95% y 5-20% respectivamente.

Las resinas son regeneradas en una secuencia específica para prevenir la formación de impurezas.

### 2.6.3.7 APARATOS PARA LA PRODUCCION DE AGUA ULTRAPURA PARA EL LAVADO DE SEMICONDUCTORES

En la industria de los semiconductores, los chips usados para circuitos integrados son lavados con agua desmineralizada, cualquier impureza mineral o orgánica puede unir los conductores, los cuales se encuentran separados por un micrómetro. Esto causa un corto circuito y hace la parte inutilizable. Por lo tanto, en este proceso debe usarse agua extremadamente ultrapura. La producción de agua de tales características requiere de la combinación de varias tecnologías.

A este respecto, Hayashi Akio (73), diseñó un aparato para obtener agua ultrapura, el aparato consta de: una lámpara de rayos UV para desinfectar el agua de alimentación, una columna de intercambio iónico, un módulo de membranas para ósmosis inversa, formas de monitorear el flujo y la presión del líquido a la salida del módulo, y formas para estabilizar el suministro de agua. El aparato es compacto por lo que disminuye el consumo de energía.

### 2.6.3.8 APARATOS DE FILTRACION - DESALINIZACION Y SU REGENERACION

El aparato usado para la remoción de las impurezas del reactor nuclear de agua condensada, contiene un intercambiador catiónico fuertemente ácido, un intercambiador aniónico fuertemente básico y un grupo de intercambio catiónico débilmente ácido.

En la regeneración el  $\text{Na}^+$  adsorbido por el intercambiador catiónico fuertemente ácido y por el grupo débilmente ácido es remplazado por el  $\text{H}^+$ , y el cloro ( $\text{Cl}^-$ ) adsorbido por el intercambiador aniónico altamente básico es remplazado por el  $\text{CH}_3^-$ . (160)

#### 2.6.3.9 DESNITRIFICACION DE AGUA POTABLE POR INTERCAMBIO ANIONICO EN CICLO BICARBONATO

Vasvari, Endrey y Tarjan (1989), diseñaron un nuevo método de intercambio aniónico en ciclo bicarbonato para remover los nitratos del agua para beber; los resultados del proceso con bicarbonato liberan en un alto grado los nitratos del agua, obteniéndose agua similar a la natural de manantial y a la mineral.

La utilización de las resinas sintéticas no es perjudicial a la salud y satisfacen los requerimientos de las autoridades sanitarias.

Los datos reflejan un adecuado funcionamiento del equipo con una cantidad menor de agua y un decremento significativo en la cantidad de regenerante utilizados.

#### 2.6.3.10 REMOCION DE IMPUREZAS SUSPENDIDAS EN AGUA CONDENSADA POR MEZCLA DE LECHOS FILTRACION Y APARATOS DE DESALINIZACION

Las impurezas suspendidas en el agua condensada son removidas con mezcla de lechos, filtración y aparatos de desalinización.

La mezcla puede estar formada por intercambiadores catiónicos y aniónicos > 1 con 3-7.5% de DVB para reticulación o intercambiadores catiónicos y aniónicos con 3-7.5% de DVB para reticulación. (148)

#### 2.6.3.11 ESTIMACION Y PREDICION DEL FOSFORO BIOLOGICAMENTE DISPONIBLE USANDO UNA RESINA CATIONICA

Harra (65), evaluó la capacidad de la resina aniónica de extracción para valorar las concentraciones del P biológicamente disponible en el agua natural, en los efluentes de una planta de tratamiento de agua residual y en el agua residual de uso industrial.

También diseñó un sistema de reciclado para mejorar la adsorción del P en la resina. Si se compara el P extraído, con el P total, soluble y reactivo soluble, puede predecirse el P disponible en el bioensayo.

El fosforo disponible biológicamente fue generalmente mayor que el P reactivo soluble y menor que el P soluble total.

El mejor modelo para predecir el P disponible biológicamente, se basa en el P extraíble con la resina y las estimaciones del P reactivo soluble.

#### 2.6.3.12 PROCESOS PARA REMOVER EL FIERRO Y/O EL MANGANESO DEL AGUA

El hierro y el manganeso disueltos son un problema serio en el uso industrial del agua (el manganeso con menor frecuencia). Por exposición al aire se oxidan los iones ferroso y manganeso y se forman precipitados colorados de óxido férrico o dióxido de manganeso hidratados que tienden a obstruir las tuberías, deterioran el equipo y manchan los productos con los que entran en contacto.

Koczfan, Soos y Trencseni (99) , para remover el Fe y el Mn del agua natural agregaron un agente reductor (azúcar, aldehídos alifáticos de cadena corta, ácidos carboxílicos o sus sales, hidrazina, nitratos de metales alcalinos,  $H_2SO_3$  o sus sales), filtraron en una columna que contiene una resina catiónica fuertemente o débilmente ácida (Varion KOD, Varion KS, Wofatite Ca 20, Lewatit S 100, Lewatit CNPLF, etc.).

El método previene la precipitación del hidróxido de Fe o Mn, productos de la oxidación del Fe y del Mn antes de la adsorción, de tal modo que mejora la calidad del agua.

#### 2.6.3.13 TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL RADIOACTIVA CON UN INTERCAMBIADOR CATIONICO

El agua residual que contiene compuestos quelato EDTA-metal, se acidificó y se pasó a través de un intercambiador catiónico fuertemente ácido en la forma sodio para separar los metales y los compuestos orgánicos.

Una solución que contiene  $Na_2EDTA$ , Fe, Co, y Mn se reguló a un pH de 1-1.5 y se pasó a través de un intercambiador catiónico fuertemente ácido en la forma sodio para remover de manera efectiva los metales Fe, Co y Mn. (76)

#### 2.6.3.14 EVALUACION DEL INTERCAMBIO IONICO PARA REMOVER EL RADIO DEL AGUA DE MANANTIALES

Estudios en columna y en grupo mostraron una selectividad muy alta de la resina para el radio comparada con la de cationes comunes.

Estudios de agotamiento-regeneración con diversas variedades de resinas mostraron, que un intercambiador catiónico fuertemente ácido del tipo Gel es el más apropiado para remover el radio, ya que el intercambio iónico en los procesos de ablandamiento opera rompiendo la dureza, renueva el ra-

dio sin utilizar la capacidad de la resina completamente. Corridas cíclicas se realizaron con resinas hasta agotar completamente el radio; la resina se regeneró con sales de sodio y calcio.

Subramonian, Clifford y Vijjeswarapu (178) concluyeron, que el intercambio del ion sodio en los procesos de ablandamiento, continúa siendo una tecnología apropiada para remover el radio.

#### 2.6.3.15 LOS INTERCAMBIADORES ANIÓNICOS CONDENSADOS DEL TIPO POROSO EN EL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN POR MERCURIO

Tipnis y Dasare (182), realizaron estudios sobre la capacidad del intercambiador aniónico condensado del tipo poroso con base en el copolímero melamina-hexamina-HCHO, para remover el Hg de soluciones acuosas bajo condiciones estáticas y dinámicas. En el proceso usaron soluciones acuosas de  $\text{HNO}_3$  y EDTA reguladas a un pH de 10.

Además, compararon el funcionamiento del intercambiador aniónico condensado con el de intercambiadores convencionales del tipo aniónico débilmente ácidos (Tulsion WB) y fuertemente básicos (de Acipite FFIP).

Todos los intercambiadores fueron evaluados con respecto a su capacidad para remover el Hg del agua residual de uso industrial.

El intercambiador aniónico condensado del tipo poroso mostró una adsorción reversible del Hg del agua residual de uso industrial y su funcionamiento fue superior al de los intercambiadores Tulsion WB y de Acidite FFIP.

#### 2.6.3.16 SÍNTESIS DE LA AMIDA DEL ÁCIDO QUINALDÍNICO DERIVADO DEL COPOLÍMERO ESTIRENO - DVB USADA EN LA PRECONCENTRACIÓN DEL MERCURIO (II)

Das J. y Das N. (41), sintetizaron una nueva resina quelante introduciendo un grupo amido del ácido quinaldínico a las perlas del copolímero estireno-DVB (8%).

La resina es estable en presencia de ácidos fuertes y álcalis, fue caracterizada por análisis elemental de N y espectroscopia infrarroja; el valor de recuperación de agua fue de 0.37 g/g.

Los patrones de adsorción del Na (I), K (I), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II) y Fe (III), en la resina quelante se estudiaron como una función del pH.

La resina adsorbió el Hg (II) en un rango amplio de pH (2.5-7.6) con gran eficiencia. La capacidad máxima de intercambio para Hg (II) fue de 1.98 m mols/g a un pH de 5.5.

Más del 99% del Hg (II) adsorbido fue recuperado con tiourea al 10% en HClO<sub>4</sub> 1 M. El método fue utilizado en la preconcentración y recuperación del Hg (II) del agua residual industrial y de laboratorio.

#### 2.6.3.17 TRATAMIENTO FISICOQUIMICO DEL AGUA RESIDUAL Y DE CIRCULACION

Posibles economías pueden obtenerse a través del tratamiento fisicoquímico de los sistemas de agua y efluentes, especialmente en pequeñas fábricas de papel.

Tres posibles métodos son discutidos: floculación o precipitación adsorptiva, adsorción en pigmentos que son parte del papel e intercambio iónico con intercambiadores altamente porosos o resinas absorbentes. (127)

#### 2.6.4 SEPARACION DE COMPUESTOS ORGANICOS DEL AGUA

Hoy en día, muchos problemas en la industria implican la separación de impurezas orgánicas tóxicas o peligrosas del agua.

En el agua natural, los compuestos orgánicos que se encuentran con mayor frecuencia son los ácidos de alta masa molecular como el húmico y el fulvico. Estas grandes moléculas entran en las resinas de intercambio y la mayor parte es atrapada en la regiones altamente reticuladas; sus cadenas se enredan con las de la matriz de la resina. Esta eventualidad reduce la capacidad de los intercambiadores aniónicos.

En relación a estos problemas se encontraron las siguientes investigaciones:

##### 2.6.4.1 PURIFICACION DEL AGUA BLANCA Y EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DEL PAPEL CON INTERCAMBIADORES IONICOS

La materia orgánica del agua blanca y de los efluentes de las fábricas de papel puede ser eliminada con el uso de intercambiadores aniónicos y resinas adsorbentes.

El eluyente puede ser reciclado y solamente se genera un poco de lodo. Pruebas piloto y plantas en escala parecen justificadas. (128)

#### 2.6.4.2 ANALISIS COMPARATIVO DE LA EXTRACCION E IDENTIFICACION DE SUSTANCIAS ORGANICAS EN AGUA UTILIZANDO DIFERENTES MEDIOS DE FILTRACION

La resina de acetato de vinilo fue mejor a la activada C&W 24 en la adsorción de sustancias orgánicas del agua. (181)

### 2.7 CATALISIS

Las resinas cambiadoras de cationes fuertemente ácidas de ácido sulfónico son buenos catalizadores de la esterificación y de muchas reacciones homogéneas o heterogéneas catalizadas por ácidos. Las resinas cambiadoras de iones fuertemente básicas son catalizadores básicos eficaces.

Las ventajas de estas resinas como catalizadores sobre los ácidos y las bases solubles usuales son: 1) los productos resultantes no son contaminados por el catalizador; 2) el catalizador puede usarse una y otra vez; 3) las resinas provocan menos reacciones secundarias; 4) el consumo de catalizador es también menor.

Las investigaciones recopiladas en referencia a esta aplicación son las siguientes:

#### 2.7.1 EFECTOS DE LA DIFUSION EN UN CATALIZADOR SOLIDO ACIDO EN LA HIDROLISIS DE LA INULINA

Kim y Lee (95), investigaron la hidrólisis de la inulina a fructuosa empleando 5 intercambiadores catiónicos como catalizadores hidrolíticos.

Los efectos del tamaño de las partículas del catalizador y la porosidad fueron significativos, por lo que la difusión intrapartícula influenció la velocidad de la reacción.

También desarrollaron modelos teóricos para analizar los efectos de la difusión intrapartícula que se manifiestan en el desarrollo de la reacción.

Los resultados fueron consistentes con las observaciones experimentales respecto a los efectos adversos de la poca difusión y con el modelo de la reacción.

### 2.7.2 PREPARACION DE JARABE DE FRUCTUOSA A PARTIR DE GLUCOSA

Los jarabes de fructuosa son preparados por la isomerización de soluciones alcalinas de almidón (en base glucosa) en presencia de intercambiadores aniónicos.

Ajitando 0.2 mol de jarabe de glucosa (preparado por hidrólisis ácida o enzimática del almidón) con 0.1 mol de  $K_2HPO_4$  y 195 g del intercambiador aniónico (Kastel A-501-D) a un pH de 9.1 por 1 hora y calentando a 60° durante 12 horas se obtiene un jarabe con un contenido de fructuosa del 42% (172)

### 2.7.3 USO DE DIFERENTES TIPOS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE RESINAS CATIONICAS PARA LA INVERSIÓN DE JARABES

La actividad catalítica de los intercambiadores catiónicos (IC), en la hidrólisis de la sacarosa a glucosa y fructuosa varió de la siguiente forma: IC KE-4-2P (del tipo carboxílico débilmente ácido) < ICK-1 bifuncional (sulfonado y fenólico) < ICKU-2-8 monofuncional sulfonado fuertemente ácido.

El intercambiador aniónico AV-17-2P fue usado para neutralizar los jarabes de los azúcares invertidos. (148)

### 2.7.4 PROCESO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS GRASOS - SACAROSA

Nada y otros (190), prepararon los esteres de ácidos grasos-sacarosa mediante la transesterificación de la sacarosa con ésteres de ácidos grasos en presencia de una resina catiónica con grupos carboxilato con metales alcalinos o alcalinotérreos incorporados.

De esta forma, una mezcla de sacarosa, metil stearato y Diaion WK-10 (resina catiónica en la forma Cs) se calentó a 90°C y a 25 mm de Hg por 6 horas para dar una mezcla de 59.2% de sacarosa, 23.10% de monoéster, 11.9% de di-éster y 3.9% de tri-éster.

### 2.7.5 SÍNTESIS ORGÁNICA CON REACTIVOS DE ALTO PESO MOLECULAR

Rassa y otros investigadores (155), trataron las resinas catiónicas del tipo  $H_2SO_3$  (con base en el estireno-DVB) con  $SOCl_2$  para dar resinas con grupos  $SO_2Cl$  incorporados, los cuales reaccionan con agentes nucleofílicos.

Estas resinas pueden ser usadas en la preparación de polímeros soporte para catalizadores y reactivos en la síntesis orgánica.

Este método, también puede ser usado como una alternativa a la clorometilación en la preparación de polímeros soporte.

En la reacción entre las resinas del tipo  $\text{HSO}_3$  y el  $\text{SOCl}_2$ , la conversión a los grupos  $\text{SO}_2\text{Cl}$  depende de las condiciones de la reacción, especialmente del tiempo y la temperatura.

La conversión también depende de la densidad de reticulación de la resina y disminuye al incrementarse la densidad de reticulación.

El grupo  $\text{SO}_2\text{Cl}$  de las resinas reacciona con  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$  y  $\text{KF}$  para dar soportes reactivos y reactivos con soportes alquilantes.

#### 2.7.6 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA SÍNTESIS DEL ALCOHOL DIACETONA CON EL USO DE UNA RESINA BÁSICA COMO CATALIZADOR

Fang y otros (58), sintetizaron el alcohol diacetona mediante la condensación de la acetona en presencia de una resina básica como catalizador.

La vida del catalizador es larga y el método para desactivarlo es sencillo.

La cinética de los experimentos para preparar el alcohol diacetona mostraron que la reacción de condensación es reversible. La reacción: acetona  $\rightleftharpoons$  diacetona es de primer orden.

También analizaron el mecanismo de la reacción.

#### 2.7.7 MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE 2,6 - DIACETOXINAFTALENO

Gerberich (65), obtuvo el 2,6-diacetoxinaftaleno (I) por el método de Baeyer-Villiger, a través de la oxidación de la 6-acetoxi-2-acetofenona (II) con el compuesto peroxi  $\text{CH}_3\text{COOOH}$  que contiene < 0.1% (en peso) de un ácido mineral.

El  $\text{CH}_3\text{COOOH}$  lo obtuvo mezclando el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de una resina de ácido sulfónico (Amberlita-15).

El compuesto II lo preparó por el método de rearrreglo de Fries del 2-naftil acetato con  $\text{HF}$  para formar el 6-hidroxi-2-acetonaftona (III), que también puede prepararse por el proceso de acilación de Friedel-Crafts del 2-naftol; por ejemplo, el  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  se hace reaccionar con el  $\text{HF}$ , formándose el compuesto (III), el cual se somete a un proceso de acetilación con  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  para obtener el compuesto II.

Para obtener I, se preparó una solución de 86% (en peso) de II y 2.4%

(en peso) de III en  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , a esta solución se le agregó goteando el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  durante 20 min. a una presión de 215 mm de Hg. La solución se mantuvo a  $75^\circ\text{C}$  durante 340 min. más, obteniéndose I con 46% y II con una conversión del 52%.

#### 2.7.8 APLICACION DE LAS RESINAS CATIONICAS DEL TIPO MACROPORO EN LA SINTESIS DEL LACTATO DE ETILO

Chen y sus colaboradores (35), prepararon el lactato de etilo mediante la esterificación del ácido láctico con etanol en presencia de un intercambiador catiónico del tipo estireno-sulfonado como catalizador.

Además, analizaron los factores que afectan la reacción como la temperatura, la fracción molar de los reactivos, la razón de flujo y la altura del lecho de la columna.

Bajo condiciones de reacción óptimas, el producto total pudo alcanzar más del 80% de rendimiento.

#### 2.7.9 PROCESOS PARA LA REMOCION DEL FORMALDEHIDO DE SOLUCIONES ACUOSAS DE 2-BUTINO-1,4-DIOL

Merger y Horler (126), emplearon el proceso de Reppe para sintetizar el  $\text{HOCH}_2\text{C}-\text{OCH}_2\text{OH}$  (I), a partir de  $\text{C}_2\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{CO}$ , en la síntesis el  $\text{H}_2\text{CO}$  residual es un contaminante, por lo que es separado de la solución acuosa de (I) al 10-80% mediante la acetalización con metanol en presencia de sustancias ácidas y separando por destilación el  $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_2)_2$  formado.

Para soluciones acuosas con un contenido del 0.13% (en peso) de  $\text{H}_2\text{CO}$  utilizaron 0.05-2Kg de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y 0.01-3 equivalentes de ácido por Kg de I; los ácidos orgánicos e inorgánicos o los intercambiadores catiónicos ácidos o las zeolitas pueden utilizarse como catalizadores.

De esta forma, a 500 g de una solución acuosa de I al 4% con 1.2% de  $\text{H}_2\text{CO}$  y 0.17% de  $\text{HCO}_2\text{Na}$  se le agregaron 0.27 Kg de  $\text{CH}_3\text{OH}$ /Kg de I y 0.17 equiv. de Lewatit SPC 118 (intercambiador catiónico)/Kg de I.

La mezcla fue destilada a través de una columna empacada; tomando 0.06 Kg del destilado/Kg de I/hora a una razón de flujo de 10:1, reemplazando el destilado con una cantidad equivalente de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Después de 6 horas el residuo acuoso contenía 0.03% de  $\text{H}_2\text{CO}$  y 0.03% de  $\text{HCO}_2\text{H}$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$  (libre).

La solución acuosa de I después de la separación del intercambiador

catiónico se puede utilizar en el proceso de hidrogenación directa para la fabricación de butanodiol.

#### 2.7.10 PREPARACION DE ESTIRENO - FENOLES UTILIZADOS COMO SURFACIANTES

Los estireno-fenoles, útiles como antioxidantes del caucho, son preparados a partir de la reacción del fenol con el estireno en presencia de resinas catiónicas sulfonadas.

Inaba y Sato (81), trataron el fenol y la Amberlita 15 con el estireno a 85° C por 6 Hrs. para obtener los estireno-fenoles en un 99.3%.

#### 2.7.11 ESTERIFICACION DE LOS ACIDOS MALEICO Y OXALICO CON ISOPROPANOL E ISOBUTANOL USANDO UNA RESINA CATIONICA COMO CATALIZADOR

Aboul-Magd y otros investigadores (3), investigaron la cinética de la reacción con el empleo de una resina de estireno-butadieno fenol-formaldehído del tipo sulfónico (en la forma-H<sup>+</sup>) como catalizador. Las reacciones se correlacionaron satisfactoriamente con una ecuación de segundo orden.

En la obtención de los ésteres del ácido oxálico con isopropanol e isobutanol, observaron un período de inducción o hinchamiento.

Las concentraciones de ambos ácidos (maleico y oxálico) se incrementaron apreciablemente con respecto a: la cantidad de catalizador, la concentración de los reactivos y la temperatura.

También desarrollaron una fórmula empírica en la que relacionaron los tres factores anteriores con la constante de velocidad de reacción.

Con los dos alcoholes bajo las mismas condiciones, la razón de esterificación del ácido maleico fue menor que la del ácido oxálico.

#### 2.7.12 OBTENCION DE METILMETACRILATO VIA EXTRACCION DEL ACIDO METACRILICO CON HIDROCARBUROS ALIFATICOS

Iwasaki y otros (86), sintetizaron el metilmetacrilato (I) mediante la oxidación de: isobutileno, alcohol tertbutílico y metacroleína.

La extracción de las soluciones acuosas resultantes formadas por, ácido metacrílico (II), ácido acrílico y ácido acético, se efectuó con 1.0 - 5.0 partes (con base en II) de hidrocarburos alifáticos C<sub>6</sub> o C<sub>7</sub>. Los extractos se trataron con 1.0-1.5 equiv. mol (con base en II) de metanol en presencia de una resina catiónica como catalizador, y finalmente se destiló.

Una solución acuosa con 24.8% de II y 4.6% de ácido acético, preparado

por la oxidación de metacroleína, se sometió a extracción con una cantidad igual de hexano (el grado de extracción para II fue de 81.3%), la solución de hexano se trató con 1.15 equiv.mol de metanol y Diaion FK-212 (intercambiador fuertemente ácido) (el grado de esterificación para II fue de 88%) y finalmente la mezcla de reacción fue destilada para dar I de alta pureza.

La polimerización de I ocurre durante la destilación. Cuando II fue extraído simiilarmente, pero con acetato de isobutilo en lugar de hexano el grado de extracción para II fue de 93.5%.

Cuando la reacción de esterificación se realizó por tres meses con la resina, la capacidad de intercambio fue decreciendo de 4.9 mequiv./g a 4.71 mequiv./g vs. 3.27 mequiv./g para condiciones de control.

#### 2.7.13 PROCESO PARA PRODUCIR ESTER METACRILICO DE ALTA CALIDAD EN OPERACION CONTINUA

La preparación del ester del ácido metacrílico (I) con bajo contenido de subproductos comprende:

- 1) El uso de isobutileno oxidado catalíticamente, alcohol terbutílico, metacroleína o isobutiraldehído en fase vapor.
- 2) Remoción de las sustancias de bajo punto de ebullición
- 3) Extracción de (I) de la solución acuosa con hidrocarburos alifáticos  $C_{6-9}$ .
- 4) Recuperación del solvente de extracción.
- 5) Esterificación con alcoholes cicloalifáticos con una resina catiónica ácida.
- 6) Purificación.

De esta forma, una corriente de vapor de alimentación con base en el isobutileno fue oxidada en presencia de un catalizador de un compuesto de Mo, se destila para dar 12.5 Kg/H de I en una solución acuosa (3.5% de I, 53% de  $CH_3COOH$ , 2% de ácidos ftálicos, 1.2% de ácido maleico) se extrae I con heptano, se esterifica (a 90°C) con metanol en presencia de una resina catiónica fuertemente ácida del tipo poroso (superficie específica de  $4 m^2/g$ ) para dar una mezcla con 61.93% de metilmetacrilato el cual es purificado.

(185)

#### 2.7.14 SINTESIS DEL N - BUTIL ACETATO CATALIZADA CON UNA RESINA CATIONICA FUERTEMENTE ACIDA

Yu Shanxin (202), obtuvo el n-butil acetato, a través de la esterificación del butanol con ácido acético en presencia de un intercambiador catiónico fuertemente ácido como catalizador, el rendimiento fue del 90-95%.

#### 2.7.15 USO DE RESINAS FUERTEMENTE ACIDAS COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE ESTERIFICACION

Li y Wang (115), utilizaron las resinas catiónicas fuertemente ácidas conocidas como 732 y D 72, como catalizadores en reacciones de esterificación, en fase sólido-líquido para la preparación de acetato de butilo.

La actividad catalítica de la resina 732 fue mejor a la D 72 cuando la razón molar ácido acético-butanol fue de 1:1.2 y la cantidad de catalizador de 36 g/mol (de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). También fue mejor la selectividad, la estabilidad y el tiempo de línea de la resina 732.

#### 2.7.16 OBTENCION DE DIALQUILCARBONATOS MEDIANTE LA TRANSESTERIFICACION DE CARBONATOS USANDO UN INTERCAMBIADOR ANIONICO COMO CATALIZADOR

Tojo y Fukuoka (183), para obtener los dialquilcarbonatos, trataron los carbonatos cíclicos con alcoholes en presencia de intercambiadores aniónicos fuertemente básicos del tipo amonio cuaternario.

Una mezcla de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y carbonato de etileno (I), se pasó a través de un reactor empacado con Dowex MSA-1 a  $100^\circ\text{C}$ , y a una presión de  $7 \text{ Kg/cm}^2$  para dar  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$  con una selectividad del 99% y con una conversión de I del 48% vs. 92% y 18% respectivamente cuando se usa la Amberlyst-A-21.

#### 2.7.17 PREPARACION DE ESTERES DE ACRILATO MULTIFUNCIONALES

Los productos se obtienen con una concentración de inhibidor tan baja, como para ser utilizados como reactivos fotocurables y diluyentes.

En el proceso los polioles son esterificados con ácido acrílico (I) en hidrocarburos de bajo punto de ebullición los cuales contienen 0.01-0.1% de inhibidor fenólico, a la mezcla de reacción se le bombea aire.

Reciclando 318 g de dietilén glicol (II), 432 g de I, 0.6 g de  $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  y 90 g de un intercambiador catiónico fuertemente ácido en 60 ml. de ligroina (p. eb.  $60-85^\circ\text{C}$ ) mientras que se agregan aprox. 6 l de aire/H durante 27 Hrs. para dar una mezcla de II y 94% de diacrilato, II y

5% de monoacrilato y 1% del solvente, con una viscosidad de 10 mPa-s y 500 ppm de inhibidor. (162)

#### 2.7.18 COMPOSICION DE UN INDICADOR PARA DETECTAR FURFURAL

Este compuesto contiene 2.0-2.5% de anilina, 0.04-0.06% de ácido oxálico y 0.04-0.06% de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (% en peso) y un sólido como soporte, formado a partir de una resina catiónica del tipo carboxilo en la forma  $\text{H}^+$ , la resina incrementa la sensibilidad del compuesto. (101)

#### 2.7.19 FABRICACION DE HIDROGENO

El  $\text{H}_2$  es producido a partir de la fotólisis de una solución acuosa alcohol-agua, en presencia de poliácidos inmovilizados en resinas aniónicas.

Con el fin de incrementar el producto obtenido, la fotólisis se realizó en presencia de isopoliácido de W inmovilizado en una resina aniónica fuertemente básica del tipo amonio cuaternario. (156)

### 2.8 BIOQUIMICA

Una amplia variedad de aplicaciones se ha desarrollado en esta rama de la ciencia.

La separación y purificación de aminoácidos con resinas catiónicas y aniónicas es una practica frecuente por ejemplo, para separar los aminoácidos básicos arginina, lisina e histidina, de un hidrolizado de proteínas se usa una resina catiónica.

En escala comercial, un gran número de ácidos orgánicos han sido aislados y purificados por intercambio iónico. El ácido cítrico ha sido obtenido a partir de jugos de piña residuales con la adición de resinas aniónicas debilmente básicas. El ácido láctico, también ha sido aislado de diversos líquidos residuales removiendo las impurezas altamente ionizadas.

Aunque, generalmente las moléculas de proteínas son grandes, también se consideran para el tratamiento con resinas; cierto número de patentes y artículos describen la purificación e inmovilización de enzimas con el uso de resinas altamente porosas.

A continuación, se describen algunas de las aplicaciones más recientes de las resinas de intercambio.

### 2.8.1 RECUPERACION DE L - LISINA MEDIANTE INTERCAMBIO CATIONICO

La l-lisina (1), que es usada generalmente para el enriquecimiento de alimentos, es recuperada de soluciones con una resina fuertemente catiónica a través de los siguientes pasos:

- 1) Contacto de la solución con la resina.
- 2) Lavado de la resina.
- 3) Humectación de la resina con una solución eluyente durante 15 o más min.
- 4) Elución de I de la resina con una solución eluyente.
- 5) Concentración del eluato para dar I con una concentración de 500-775 g/l.

Así, 12.9 l. de células libres de un caldo de fermentación, que contenía 33.7 g de I/l, se ajustó a un pH de 2.0 con  $H_2SO_4$  y se pasó sobre una columna de 6 l. empacada con la resina Dowex 50W-x8 en la forma  $NH_4^+$ ; la columna fue lavada con agua a contracorriente, humedecida con  $NH_4OH$  2 N durante 30 min. aprox. y eluida con 24 l. de la misma solución.

El eluato fue concentrado con los procesos de ósmosis inversa y evaporación al vacío para obtener 742 g. de I/l (94.3% de recuperación). (87)

### 2.8.2 COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD DE LA LISINA PARA RESINAS FUERTEMENTE CATIONICAS EN LA FORMA AMONIO

Los coeficientes de selectividad de la lisina para resinas de la forma  $NH_4^+$  son indispensables para determinar la cantidad de lisina de los compuestos catiónicos en los jugos de fermentación.

Kawakita y Ogura (92), determinaron los coeficientes de selectividad de las formas mono y divalente de la lisina para resinas catiónicas de la forma  $NH_4^+$  con base en la ley de acción de masas; observaron además, un incremento en la selectividad al disminuir el contenido de DVB y al aumentar la temperatura, mientras que en el equilibrio permanecieron constantes en concentraciones de 0.05-0.6 M.

Los signos de los cambios de la entalpía y la entropía para el intercambio iónico fueron positivos.

### 2.8.3 OBTENCIÓN DE LOS L - AMINOÁCIDOS A PARTIR DEL ESTIÉRCOL DE ANIMALES

La metionina al igual que la lisina son nutrientes esenciales, la metionina en particular ha sido usada para regular el pH urinario y como agente lipotrópico es decir, que ejerce efecto en el metabolismo de las grasas acelerando la eliminación o disminuyendo la deposición por ejemplo, de las grasas del hígado.

Slijkhuis y Sanders (1971) obtuvieron los L-aminoácidos, especialmente lisina y metionina a partir de la fermentación del estiércol de animales.

El *Arthrobacter* sp B - 1 fue cultivado con aereación y agitación por 144 hrs. en el sobrenadante de 1.5 Kg de estiércol semilíquido esterilizado de cerdo, el cual contenía 1.2 (expresado como unidades de glucosa) de sustancias reductoras, 2.7 g/Kg de N y 2.1 g/Kg de  $NH_3$ .

Con el empleo del intercambiador Amberlita IR-120 se recuperaron 0.9 g. de lisina del sobrenadante.

### 2.8.4 PRODUCCIÓN DE LA COLESTEROL ESTERASA CON PSEUDOMONAS

Las *Pseudomonas* (bacterias), son aerobícamente cultivadas en un medio que contiene extracto de levadura, glicerol, urea, sales e inductores (fosfolípidos) para optimizar la producción de la colesterol esterasa.

El cultivo es extraído con Triton X-100 y cromatografiado con un intercambiador catiónico débilmente ácido para recuperar la enzima.

La colesterol esterasa cataliza la hidrólisis y la formación de ésteres del colesterol. Los ésteres del colesterol son hidrolizados a colesterol más ácidos grasos.

Los ácidos grasos, como tales, son posteriormente adsorbidos en el intestino delgado. (197)

### 2.8.5 AISLAMIENTO E INMOBILIZACIÓN DE LA ENZIMA BACTERIOLÍTICA DE LOS CULTIVOS DE STREPTOMYCES GLOBISPORUS

En 1940 se descubre que las especies *Streptomyces* producen antibióticos. Este descubrimiento inició una importante búsqueda a nivel mundial, de estos microorganismos, con la esperanza de encontrar nuevos y mejores antibióticos.

La mayoría de los antibióticos de que se dispone hoy, para su uso terapéutico están producidos por especies de *Streptomyces*.

Actualmente, Schmidt y otros (163), obtuvieron una enzima bacteriolítica, mediante la adición de una resina catiónica débilmente ácida al filtrado de los cultivos de *S. Globisporus*, lavaron la resina con agua y con un buffer de baja fuerza iónica de un pH de 6.

#### 2.8.6 INMOBILIZACION DE ENZIMAS

Las enzimas son inmovilizadas con un intercambiador aniónico macroreticular (amina primaria en un polímero insaturado del glicidil ester del ácido carboxílico), las enzimas son separadas del intercambiador con una solución de un álcali caliente, regenerándose la matriz para ser usada por otra enzima.

El glicidil metacrilato y el etilen glicoldimetacrilato se copolimerizaron; y el copolímero se sometió a un proceso de aminación en presencia de etanolamina. El intercambiador obtenido se usó para la inmovilización de la glucoamilasa, la cual se empleó para convertir la maltosa en glucosa. El intercambiador se regeneró con una solución de NaOH al 4% para separar la enzima. La matriz puede ser reciclada aproximadamente 7 veces. (159)

#### 2.8.7 ADSORCION DE LA VITAMINA B<sub>12</sub> EN INTERCAMBIADORES IONICOS DEL TIPO CARBOXILO

Okanov y sus colaboradores (141), separaron y purificaron la vitamina B<sub>12</sub>, de los hidrolizados de cultivos bacterianos, con el empleo de un intercambiador catiónico del tipo carboxilo (SG-I), obtenido por la copolimerización del ácido metacrílico y el trietilen glicol dimetacrilato.

También analizaron, los efectos de la densidad superficial y la granulación del intercambiador en la cinética de adsorción de la vitamina B<sub>12</sub>.

#### 2.8.8 RECUPERACION DEL ACIDO CITRICO DE LOS LICORES DE FERMENTACION

Duflot y Leleu (48), utilizaron la adsorción con una resina aniónica para recuperar el ácido cítrico de los licores a través de la elución de la resina con un solvente del ácido cítrico.

Con este proceso, se remueven fácilmente las impurezas minerales y orgánicas asociadas con el ácido cítrico contenido en los licores de fermentación.

## 2.9 APLICACIONES MEDICAS Y FARMACEUTICAS

Desde el año 1945 ha ido en aumento el interés de la industria farmacéutica por el intercambio de iones.

La obtención y la purificación de la estreptomocina se ha realizado con éxito en escala industrial. Las vitaminas, enzimas, hormonas, toxinas del plasma, reguladores del crecimiento, se han purificado por medio del intercambio de iones. El uso de resinas cambiadoras de iones como agentes terapéuticos ha sido de efectos sorprendentes. Una resina cambiadora de aniones purificada y finamente dividida se ha usado con éxito como antiácido en la terapia de la úlcera péptica, y una resina cambiadora de cationes muy purificada y finamente dividida se ha utilizado con éxito para eliminar el sodio, en el tratamiento del edema cardiaco y la hipertensión.

El intercambio iónico se usa también, para la conversión de las sales de antibióticos de una forma de sal a otra.

También es de importancia considerable el uso del intercambio iónico, en la preservación y fraccionamiento de la sangre.

A continuación se describen algunas de las aplicaciones más recientes de las resinas cambiadoras de iones, en los campos de la industria farmacéutica y la medicina.

### 2.9.1 INTERCAMBIADORES IONICOS PARA LA REMOCION DEL VIRUS DE INMUNODEFICIENCIA HUMANA Y/O SUS COMPUESTOS RELACIONADOS CON LOS FLUIDOS DEL CUERPO

Takashima y otros (179), para remover el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) y/o compuestos relacionados de los fluidos del cuerpo, usaron sustancias sólidas con una superficie débilmente ácida o débilmente alcalina.

El sobrenadante de un cultivo de células infectadas con el VIH se mezcló con una resina catiónica (tipo- $\text{HSO}_3$ ) por 30 min. el sobrenadante fue filtrado y una parte se agregó a un cultivo de linfocitos activados e incubados a 37°C por 3-5 días.

La mezcla se centrifugó y el sobrenadante fue filtrado, en el filtrado se determinó la cantidad de antígeno, la cual fue nula después de 5 días.

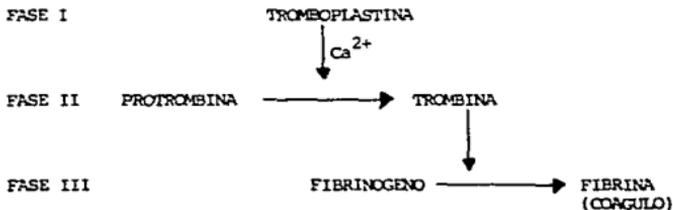
### 2.9.2 FACTORES DE COAGULACION SANGUINEA

La sangre es un tejido que circula dentro del sistema virtualmente cerrado de los vasos sanguíneos. Está compuesta por elementos figurados (eritrocitos, leucocitos y plaquetas) y por el plasma (que es un líquido que mantiene a las células en suspensión).

Cuando se extrae sangre y se la deja coagular, después de cierto tiempo se separa un líquido claro (suero) del coágulo. Por el contrario, el plasma sólo puede separarse de las células cuando se evita que la sangre coagule.

La sangre se coagula al transformarse una proteína soluble del plasma (el fibrinógeno) en un material compuesto por fibras que forman redes (la fibrina: esta constituye el coágulo), de acuerdo con la teoría original de Howell, la transformación del fibrinógeno en fibrina se debe a la trombina que en la sangre circulante existe como protrombina.

La conversión de la protrombina en trombina depende de la acción de la tromboplastina y del calcio. Estos pasos de la coagulación pueden esquematizarse de la siguiente manera:



A medida que avanzan los estudios sobre los detalles de la coagulación resalta más la complejidad del sistema. La falta de conocimientos acerca de la naturaleza química de muchos de los factores que intervienen ha causado gran confusión en la terminología. Por ello, el comité internacional para la estandarización de los factores de la coagulación sanguínea recomienda emplear un sistema numérico para designar a los factores que actualmente se acepta intervienen en la coagulación. Este sistema se presenta a continuación:

FACTOR	NOMBRE
I	FIBRINOGENO
II	PROTROMBINA
III	TROMBOPLASTINA
IV	CALCIO
V	FACTOR LABIL FRONCELERINA GLOBULINA ACELERADORA (- Ac)
VII	PROCONVERTINA ACELERADOR DE LA CONVERSION DE LA PROTROMBINA SERICA (ACPS) COTROMBOPLASTINA AUTOPROTROMBINA 1
VIII	FACTOR ANTIHEMIFILICO GLOBULINA ANTIHEMIFILICA
IX	COMPONENTE TROMBOPLASTICO DEL PLASMA (ctp) (FACTOR DE CHRISTMAS)
X	FACTOR DE STUART - PROWER
XI	ANTECEDENTE TROMBOPLASTICO DEL PLASMA (atp)
XII	FACTOR DE HAGEMAN
XIII	FACTOR DE LAKE - LORAND (FLI)

Aunque ha sido descrito un factor VI, en la actualidad se cree que no existe como factor aislado, por tanto, se ha suprimido.

En este estudio se describiran los factores II, VII, IX y X.

La protrombina (factor II) es una globulina circulante del plasma. Al ser activada se convierte en trombina durante la segunda etapa del proceso de coagulación. Esta conversión requiere que se lleve a cabo cierto número de reacciones, que implican la acción recíproca de los factores tromboplásticos incluyendo el factor de Stuart-Prower (factor X) el factor V y el calcio.

También se precisa de la intervención del factor VII (llamado factor estable cebico a que no se altera con el almacenamiento).

A pesar de que el factor VII se halla entre los factores de coagulación circulantes en el plasma, se cree que es requerido como accesorio únicamente para la actividad de la tromboplastina tisular y no de la tromboplastina plasmática.

La falta de cualquiera de los factores mencionados da por resultado la conversión incompleta de la protrombina en trombina.

Por, consiguiente queda un exceso de protrombina en el suero después

de que se ha formado el coágulo (consumo anormal de la protrombina).

El factor IX se encuentra tanto en el suero como en el plasma.

La deficiencia de ctp es la causa de la enfermedad hemofiloide. (71)

En seguida, se describen algunas aplicaciones referentes a los factores anteriormente mencionados.

#### 2.9.2.1 PROCESOS PARA LA FABRICACION DE CONCENTRADOS QUE CONTIENEN LOS FACTORES VII Y VIIA

Panchan (147), describe un proceso para producir un concentrado de los factores VII y VIIa de coagulación sanguínea con una actividad específica de 500-3000 unidades/A<sub>250</sub>. El proceso es el siguiente:

Una solución acuosa de las plasma proteínas, que incluye los factores VII y VIIa se ajustó a un pH de 6-8 y se puso en contacto con un adsorbente que tiene afinidad por el factor VII y por las proteínas que se unen al calcio, el adsorbente está formado por sales de metales divalentes insolubles en agua, como la hidroxapatita. A continuación los factores VII y VIIa fueron eluidos selectivamente.

El eluyente se ajustó a un pH de 3-11 y se pasó a través de la resina aniónica, que tiene afinidad por los factores VII y VIIa y por las proteínas que unen al calcio.

El factor VII/VIIa fue eluido selectivamente de la resina aniónica con una solución de NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> y NaCl 0.1-0.45 M.

La resina aniónica usada en el 2º paso, consiste en un adsorbente de un polisacárido como la poligalactosa, dextran o resinas de celulosa.

Una fracción del plasma con los factores VII y VIIa fue adsorbida en Sefadex DEAE, la columna fue lavada con NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> hasta que no hubo más proteína por eluir en un pH de 7-7.5, la solución del lavado fue concentrada y el concentrado diluido en un buffer.

El factor VII/VIIa fue eluido, con un buffer de fosfato 0.15-0.30 M y la fracción con los factores VII/VIIa fue adsorbida en la Sefarosa DEAE, equilibrada con un buffer 0.02 M, el factor VII/VIIa fue eluido con NaCl 0.4 M. El factor VII/VIIa así obtenido no mostró actividad coagulante es decir, libre de los factores II, IX y X.

### 2.9.2.2 PREPARACION DE UN CONCENTRADO DE ALTA PUREZA (FACTOR HUMANO IX) Y OTRAS PLASMA PROTEINAS Y SU USO TERAPEUTICO

Burnouf y Michasiki (29), usaron la cromatografía de intercambio iónico, seguida por la cromatografía de afinidad en heparina inmovilizada, para purificar el factor IX de coagulación sanguínea del plasma humano.

El factor IX es útil en el tratamiento de hemorragias de hemofilia B.

En el proceso otras plasma proteínas pueden también obtenerse, por ejemplo:  $\alpha$  1-antitrypsin, factor VII etc.

Para purificar el factor IX del sobrenadante con una actividad específica de 130 UI/mg, se efectuaron los siguientes pasos:

- 1) Pretratamiento con DEAE-Sephadex A 50.
- 2) Cromatografía con DEAE-Sepharosa CL- 6 B, en presencia de heparina.
- 3) Cromatografía con heparina-Sepharosa.

La coagulación de la sangre puede evitarse por la acción de sustancias como la Heparina. En parte su efecto anticoagulante se debe a la combinación directa e inmediata de la molécula de heparina altamente sulfatada con varios factores de la coagulación.

### 2.9.3 EQUIPO Y PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION Y MEDICION DE LA HEMOGLOBINA GLUCOSADA HbA1c EN MUESTRAS DE SANGRE

Elduque y García (50), separaron la HbA1c glucosada con el siguiente procedimiento:

- 1) La sangre es hemolizada.
- 2) Al hemolizado se le agrega una resina débilmente catiónica.
- 3) Se eluye la columna con un 1er buffer para eluir selectivamente las otras Hbs glucosadas (HbA1a y HbA1b).
- 4) Se eluye la HbA1c con un 2o buffer.
- 5) Se analiza y compara la HbA1c extraída con la Hb total presente en el hemolizado.

La sangre fue tratada con Triton X-100 y el hemolizado cromatografiado con la Amberlita CG-50.

El 1er buffer usado fue una solución de un reactivo polar orgánico. El 2º buffer, una solución de un metal alcalino 0.02-0.05 M.

Las determinaciones en muestras normales y diabéticas fueron del 5.14% y 10.14% de HbA1c respectivamente.

#### 2.9.4 DETERMINACION CROMATOGRAFICA DE GLICOHEMOGLOBINAS EN SANGRE

Shimizu Kawaji (169), utilizaron el intercambiador catiónico Muromach MWC-1 en columna para determinar las glicohemoglobinas Hb<sub>1a</sub>, Hb<sub>1b</sub> y Hb<sub>1c</sub>.

Para la elución usaron un buffer de fosfato 0.016-0.027 M de un pH de 7.2-7.5, un buffer de fosfato 0.03-0.05 M con NaCl de un pH de 7.6 y un buffer de fosfato 0.08-0.12 M de un pH de 6.5-6.6.

#### 2.9.5 AISLAMIENTO DEL HBe (HEPATITIS B CUBIERTA)

Takashima y otros (180), diseñaron un método para aislar los antígenos HBe del plasma sanguíneo, usados en la preparación de vacunas.

El aislamiento del antígeno se efectuó con tres adsorbentes (fosfato de calcio, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resina catiónica), de los cuales se tomaron 0.3 g. de cada uno y se mezclaron con 1 ml de una solución salina, disminuyendo la presión.

El adsorbente se agregó a 2 ml. del plasma sanguíneo, que contenía los antígenos HBe y HBs. Las pruebas inmunológicas para los antígenos HBe en el sobrenadante mostraron que todos los adsorbentes son eficientes en la adsorción de los antígenos HBe y HBs.

Los adsorbentes fueron aislados y tratados con 1.5 ml. de una solución de 0.14-3.0 mol de NaCl/l, con agitación durante 10 min. a temperatura ambiente.

La mayor parte del antígeno HBe (no el antígeno HBs) fue liberada del adsorbente.

#### 2.9.6 GRANULOS CON RESINAS ANIONICAS BASICAS PARA EL TRATAMIENTO DE LA HIPERCOLESTEROLEMIA

Los gránulos contienen una resina en polvo del tipo aniónico fuertemente básica, con una composición del 50-90% de grupos amonio cuaternario, 5-30% de pectina y de manera opcional, saborizantes < 4% y conservadores < 0.5% (% en peso).

Con la centrifugación, el agua fue removida de los 200 l. de la resina aniónica (3% por peso reticulado, con un contenido de H<sub>2</sub>O del 63.2%, un tamaño de partícula de 0.3-1.2 mm. y una capacidad de 3.90 mmol/g de resina).

La resina fue molida con ácido sorbico 0.25% (en peso) a un tamaño de partícula < 200 μm (>90% con un tamaño de partícula < 160 μm).

73 Kg. de la resina aniónica en polvo (colestiramina) (con un contenido de agua del 58% en peso) se mezcló con 96 Kg. de pectina de manzana, y se granularon a 70°C con un lecho fluidizado granulador, el último 1/3 de pectina agregada a la mezcla contenía 750 g de ciclamato de sodio.

Después de enfriar los gránulos, se agregaron 380 g. de aroma de fram-buesa. Los gránulos se obtuvieron con una humedad residual del 7.3% (en peso) y con una capacidad peso de 4.15 mmol/g.

A pacientes con problemas de hipercolesterolemia se les administraron los gránulos con la composición anterior (2.9 g. de colestiramina/cm<sup>3</sup> granulado) durante 6 semanas. Los niveles totales de colesterol, los niveles de colesterol de baja densidad y los niveles de apolipoproteína B, fueron de 7.08, 4.60 y de 1.51 mmol/l respectivamente mientras que para la colestiramina-Wolfen fueron de 7.39, 4.85 y 1.72 respectivamente.

Con la primera composición 5/55 pacientes sufrieron de obstipación mientras que, con la colestiramina-Wolfen 23/55 fueron obstipados. (157)

#### 2.9.7 INTERCAMBIADORES IONICOS CON METALES ALCALINOS COMO IONES DE INTERCAMBIO PARA EL TRATAMIENTO DE LA HIPOCALCEMIA LA HIPERNATREMIA Y LA HIPOCALCEMIA

Olsen (143), descubrió un medicamento para el tratamiento de la hipocalcemia, hipernatremia y la hipocalcemia. El medicamento contiene una resina catiónica no bioadsorbible insoluble en agua, con cationes de metales alcalinos incorporados con base en la siguiente composición: 40-60 meq. de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, 15-50 meq. de Ca<sup>+2</sup> y 5-13 meq. de Mg<sup>+2</sup> y un vehículo como transportador.

La resina es de poliestireno polisulfonado. La Sybron IONAC C-296 (Na-estireno sulfonado, obtenida del copolímero estireno-DVB reticulado) fue equilibrada con una solución acuosa que contiene 50 meq % de K<sup>+</sup>, 15 meq% de Ca<sup>+2</sup> y 5 meq% de Mg<sup>+2</sup>.

La resina equilibrada fue colocada en una columna y eluida con una solución normal de electrolitos con una composición de 138 meq/l de Na<sup>+</sup>, 4.2 meq/l de K<sup>+</sup>, 4.9 meq/l de Ca<sup>+2</sup> y 1.75 meq/l de Mg<sup>+2</sup> (8.05 g. de NaCl, 0.31g. de KCl, 0.36 g. de CaCl<sup>2</sup> · 2H<sub>2</sub>O y 0.18 g. de MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O).

El análisis del eluyente mostró que, una carga de 15-20 meq. de Ca<sup>+</sup> y 5-13 meq. de Mg<sup>+2</sup> fue requerida para prevenir la disminución del Ca<sup>2+</sup> y el Mg<sup>2+</sup>.

### 2.9.8 METODO Y APARATOS PARA LA DETERMINACION SIMULTANEA DE ACIDO VANILMANDELICO ACIDO HOMOVANILICO Y CREATININA EN UREA

Kwaquchi, Takahashi y Saito (31), desarrollaron un método de HPLC para determinar simultáneamente el ácido vanilmandélico, el ácido homovanilico y la creatinina, el método incluye la cromatografía de la muestra en una columna de intercambio aniónico para separar los ácidos y la creatinina, y la separación de los ácidos en una columna separadora.

El aparato consiste en una serie de columnas de intercambio catiónico, una columna separadora, una serie de columnas de intercambio aniónico, bombas para los eluyentes, medios para introducir la muestra, prefiltros y detectores.

### 2.9.9 INTERCAMBIADORES CATIONICOS ACIDOS PARA DISOLVER CALCULOS URINARIOS

Nishino (137), descubrió un medicamento que disuelve los cálculos urinarios. El medicamento está constituido por una resina catiónica fuertemente ácida del tipo-H y agua.

Para preparar el medicamento se mezclaron 300 g. de una resina del copolímero estireno-DVB sulfonado con 3 l. de agua formando una suspensión.

Para demostrar la eficiencia de la suspensión se disolvieron piedras, que en su mayor parte estaban constituidas por hidroxapatita.

### 2.9.10 USANDO LA FERMENACION OXIDASA - CATALITICA DEL PEROXIDO DE HIDROGENO SE DETERMINARON GLUCOSA ACIDO URICO POLIAMINAS Y OTROS COMPONENTES DE LOS FLUIDOS DEL CUERPO

La concentración de los componentes de los fluidos del cuerpo puede determinarse por la reacción, con una oxidasa para producir  $H_2O_2$ . El  $H_2O_2$  endógeno se destruye por la incubación inicial del fluido del cuerpo con catalasa, seguido por la adición de un inhibidor de la catalasa.

Cuando el analito es una poliamina, el fluido del cuerpo es pretratado con acilpoliamina amidohidrolasa para convertir la acetilpoliamina.

La orina se agitó con una resina aniónica AG1-X4 (en la forma -OH) y el sobrenadante se mezcló con un buffer tris-HCl de pH=8 y acilpoliamina amidohidrolasa. El pH se ajustó a 7 y después de una hora se agregó la catalasa.

La solución se incubó con oxidasa putrescina y el  $H_2O_2$  producido fue medido por luminometría con la adición de luminol y  $K_3Fe(CN)_6$ .

Por este método las poliaminas pueden ser determinadas en concentraciones mayores de  $10^{-1}$  M. En muestras no pretratadas con el intercambiador aniónico, la catalasa y la desacetilasa, el  $H_2O_2$  endógeno bloquea la determinación de las poliaminas en concentraciones menores a  $10^{-5}$  M. (62)

#### 2.9.11 AISLAMIENTO DEL FACTOR ESTIMULANTE DE COLONIAS EN LA UREA HUMANA

Sakai y otros investigadores (153), desarrollaron un proceso para aislar el factor estimulante de colonias en la urea humana.

El proceso implica, la reacción con un silicato, que contiene un adsorbente (carbón blanco), cromatografía con un intercambiador iónico (DEAE-Cellofine AH), cromatografía de afinidad, filtración gel y HPLC.

Los investigadores presentan una secuencia parcial del aminoácido que forma el factor estimulante de la colonia.

#### 2.9.12 REMOCION DE LOS COMPUESTOS QUE SE UNEN A LAS PROTEINAS ACUMULADOS EN EL SUERO UREMICO

Los compuestos unidos a las proteínas, que se acumulan en el suero urémico no pueden ser renovados de la sangre de manera efectiva con la hemodilisis convencional, por lo que, Niwa y Maeda (133), investigaron la remoción mediante la adsorción in vitro.

El ácido 3-carboxi-4-metil-5-propil-2-furan propiónico (I), se une a la albúmina en un 98-100%, pero no puede ser renovado por resinas cargadas ni por carbón cativado.

Sin embargo, el sulfato de indoxil, el cual se une a la albúmina en un 90% aproximadamente puede ser renovado completamente con el uso de la Amberlita XAD7 o el carbón activado.

El I, como forma libre en el agua puede ser renovado con resinas catiónicas. El compuesto albúmina-sulfato de indoxil puede ser renovado con resinas catiónicas o carbón activado, pero el compuesto albúmina-ácido 3-carboxi-4-metil-5-propil-2-furan propiónico, no puede ser renovado con cualquier tipo de resinas.

### 2.9.13 LA CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA SELECTIVIDAD CON MEZCLAS ENCAPADAS II. MEZCLAS ENCAPADAS VS. MEZCLAS DE LIGANDOS

Issaq y Gutierrez (34), estudiaron la HPLC con mezclas empacadas de diferentes selectividades para la separación de antidepresivos y anticonvulsivos.

Las columnas empacadas con mezclas de ligandos ( $C_8$ -intercambiador catiónico) mostraron mejor resolución en comparación con la mezcla física de  $C_8$ -intercambiador catiónico y columnas en serie.

Los tiempos de retención para cada sistema (mezcla de ligandos y mezcla física) en cada caso fueron diferentes.

### 2.9.14 LOS EFECTOS DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACION DE ALBUMINA EN LA ADSORCIÓN DE LA BILIRRUBINA DE SOLUCIONES STANDARD USANDO RESINAS ANIONICAS

La eficacia de la adsorción de la plasma bilirrubina para el tratamiento de pacientes con disfunción hepática puede ser determinada por una evaluación cuantitativa de la adsorción de la bilirrubina.

Davies y otros (42), analizaron los efectos de la temperatura (4-42°) y la concentración de albúmina (0.5-5.0%) en la remoción de la bilirrubina de soluciones con una resina aniónica.

Para una concentración de albúmina constante, la adsorción se incrementó con la temperatura.

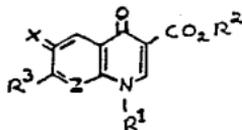
Las isotermas de adsorción no mostraron saturación a bajas temperaturas. A temperatura constante la adsorción se incrementó al disminuir la concentración de albúmina.

También emplearon un modelo como parámetro para describir los datos para la adsorción de la bilirrubina a todas las temperaturas y para todas las concentraciones iniciales de la bilirrubina y de la albúmina.

Este parámetro se incrementó uniformemente con la temperatura y disminuyó uniformemente con la concentración de albúmina.

Desde el punto de vista clínico la adsorción de la bilirrubina puede incrementarse con el uso de la columna adsorbente a una temperatura mayor a la ambiental.

### 2.9.15 MEDICAMENTOS DE LIBERACION SOSTENIDA QUE CONTIENEN INTERCAMBIADORES IONICOS CON QUINOLINOCARBOXILATOS INCORPORADOS



Los intercambiadores iónicos con derivados del ácido quinolinocarboxílico incorporados I [R<sup>1</sup> = Metil, etil, propil, isopropil, ciclopropil, vinil, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 2-FC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NE, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = H, alquil, metil (5-metil-2-oxo-1,3-dioxol-4-il); R<sup>3</sup> = Metil o grupo amino cíclico] son útiles como medicamentos en medicina veterinaria.

Lange y otros (111), prepararon el medicamento de la siguiente forma: Agitaron 35 ml. de Lewatit S100 en la forma H<sup>+</sup>, en 100 ml. con porciones continuas de enrofloxacin (II) hasta que la fase acuosa permaneció turbia, después de 24 horas de agitación, se obtuvo una resina cargada con 7.7 g. de II.

Cuando los lechones de un peso promedio de 14.8 Kg. se alimentaron dos veces al día con 0.3 Kg. de alimento para cerdos, el cual contenía 200 ppm. de II, la concentración de II en el suero sanguíneo fue de 0.6 µg/ml, después de la primera y segunda comida.

Cuando se utilizó un alimento que contenía 400 ppm de resina I, el 10 y el 0% permanecieron sin alimentarse después de 15 y 30 min. respectivamente; vs. el 80 y 70% respectivamente cuando se usó el I en forma libre.

Se llenaron cápsulas con un granulado que contenía Lewatit SPC 108 cargada con 18.8 de II (10 g. de II), 50.0 de lactosa, 29.2 de almidón de maíz y 2.0 de gelatina.

### 2.9.16 DETERMINACION ENZIMATICA DE GLUCOSA EN LOS FLUIDOS DEL CUERPO

Fuje, Oshima y Matsuyuki (61), para determinar la cantidad de glucosa, trataron la muestra de manera continua, con un intercambiador aniónico, un agente reductor para descomponer el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la muestra y glucosa oxidada para convertir la glucosa a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado pudo determinarse química o

físicamente.

Para determinar la glucosa en urea efectuaron los siguientes pasos:

- 1) La muestra se pesa a través de una columna empacada con el intercambiador aniónico AGIX4 en la forma -OH.
- 2) Se trata con  $\text{NH}_4$ .
- 3) Se ajusta el pH a 7.
- 4) Se diluye y se trata con glucosa oxidasa.
- 5) Se agregan luminol y ferrocianuro de potasio.
- 6) Se mide la intensidad de la luminiscencia para determinar la glucosa.

#### 2.9.17 PREPARACION DE JARABES DE LACTULOSA

Los jarabes de lactulosa, útiles como farmaceuticos, son preparados diluyendo con agua un jarabe de lactulosa (I), de 45-55% (pureza 74-82%) a una concentración de 15-25%, el jarabe diluido se trata con Br o con resinas de boronato bifuncionales y con intercambiadores aniónicos fuertes para dar un jarabe de un pH de 8-10.

Un jarabe al 70% de una mezcla de 51% de I, 4% de lactosa y 5% de galactosa fue diluido con agua a una concentración del 20%, en seguida se trató con un exceso de Br y NaOH para mantener el pH a 7.0-8.0 el bruno residual se neutralizó con  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y el jarabe fue desincizado con intercambiadores fuertemente ácidos y débilmente básicos.

El jarabe se pasó a través de 2 columnas, una empacada con la Amberlita IRH 400 en la forma -CH y otra empacada con la Amberlita IR 120 en la forma  $\text{H}^+$  a 8 vol. de jarabe/vol. de resina-H durante 60 min. para dar un jarabe de 51.2% de lactulosa, 0.4% de galactosa y 0.3% de lactosa. (32)

#### 2.9.18 DETECCION CON RESINAS Y DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL ACIDO ASCORBICO EN PREPARACIONES FARMACEUTICAS USANDO M - DINITROBENCENO

Qureshi y otros (154), desarrollaron un método colorimétrico para la detección y determinación del ácido ascorbico en niveles de microgramos.

El método es simple, rápido y sensible. El ácido ascorbico fue detectado con las perlas de las resinas Amberlita IRA 400 e IR 120; para la determinación se usó un método espectrofotométrico con el empleo de m-dinitrobeneno en HCHO. El límite de detección fue de 10 g.

La ley de Beer se cumplió en un rango de concentración de 2-50  $\mu\text{g/ml}$  de ácido ascorbico.

### 2.9.19 MICROENCAPSULACION DE FENILPROPANOLAMINA

La fenilpropanolamina-HCl fue inicialmente microencapsulada con butirato de celulosa, sin embargo, las microcápsulas no mostraron un desprendimiento sostenido de la droga.

Una reducción del tamaño, antes de la microencapsulación de las partículas, que conforman la droga tuvo como resultado una reducción en la razón de desprendimiento de la droga de las microcápsulas.

El perfil de desprendimiento deseado de la droga solo se alcanzó cuando en el proceso de microencapsulado se substituyó el polvo de la droga por un complejo droga-resinas (Amberlita IRP 69).

El pH de la disolución media, también afectó el perfil de liberación de la droga. (151)

### 2.10 PREPARACION DE RESINAS

Los compuestos químicos, presentan una gran diversidad de grados de ionización y tamaños iónicos, por lo que, no hay ninguna resina de intercambio que se pueda utilizar universalmente.

Por ejemplo, para tratar moléculas muy grandes se requiere de intercambiadores con poros también muy grandes, en consecuencia iones pequeños requerirán de resinas con poros pequeños.

Algunos compuestos no se ionizan completamente como otros, esto da como resultado una disminución de la adsorción en los intercambiadores iónicos comparada con la de sustancias fuertemente ionizadas.

Por las razones anteriores y otras más, ha sido necesario desarrollar resinas con diversos grados de porosidad y con distintos grados de ionización.

A continuación se describen algunas de las síntesis de resinas más recientes.

### 2.10.1 PREPARACION Y APLICACIONES DE POLIMEROS DEL TIPO GEL HIDROFILICO

Los polímeros gel hidrofílicos usados como materiales de empaque para la cromatografía Gel, se clasifican en tres tipos: 1) Gels preparados de productos poliméricos naturales; 2) Polímeros sintéticos y 3) Polímeros semi-sintéticos.

Motowato (132), preparó partículas de celulosa (primer tipo) y partículas esféricas de alcohol polivinílico, que corresponden al segundo tipo, además, varios tipos de intercambiadores iónicos de celulosa y alcohol poli vinílico (resultados experimentales).

### 2.10.2 RESINAS ANIONICAS

Las resinas aniónicas para cromatografía en columna se obtienen, de la copolimerización del glicidilmetacrilato (20-40 partes en peso) con etilen glicoldimetacrilato (60-80 partes en peso). (110)

### 2.10.3 FLUORINACION DE POLIMEROS AROMATICOS RETICULADOS DEL TIPO POROSO CON TETRACLORURO DE CARBONO

Okazaki y sus colaboradores (142), trataron los copolímeros aromáticos reticulados del tipo poroso, con  $CF_4$  a 200° C, para posteriormente usarlos como adsorbentes e intercambiadores.

De esta forma, el Diaion HPK 55 (intercambiador catiónico fuertemente ácido, que tiene como base al estireno), se trató con  $CF_4$  a 150°C durante 10 min., para obtener un producto con las siguientes características:

- 1) Superficie específica, 340 m<sup>2</sup>/g.
- 2) Volumen-poro, 0.83 ml/g.
- 3) Contenido de F, 0.4%

### 2.10.4 METODO PARA LA PREPARACION DE INTERCAMBIADORES ANIONICOS DEBILMENTE BASICOS

Ergozhin y otros (57), desarrollaron un nuevo método para preparar intercambiadores aniónicos débilmente básicos (IA), por condensación del poliestireno o de los copolímeros de estireno-DVB con N-clorometilftalamida (I) a partir de una reacción Friedel-Crafts en presencia de  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$  y  $AlCl_3$  como catalizadores.

Obtuvieron los mejores resultados con muestras macroporosas en nitrometano. La actividad del catalizador decrece a través de las series de  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$  y  $AlCl_3$ .

Los N-ftalimida derivados de los polímeros del estireno con el mayor contenido de N se formaron después de 5-6 horas a 80-90° C en presencia de un exceso de 2-3 mol. de I. La capacidad de intercambio iónico (CII) del IA débilmente básico, después de la hidrazinólisis y la hidrólisis de los N-ftalimida derivados de los homopolímeros y copolímeros del estireno, fue de 3.8-6.7 mequiv/g, dependiendo de la estructura inicial del polímero.

El IA es usado para la adsorción de los iones de metales de transición de soluciones débilmente ácidas; la CII para los iones Cu, Ni y Co fue de 3.9-4.7 mequiv/g.

#### 2.10.5 PROCESOS PARA PREPARAR RESINAS DE INTERCAMBIO

Las resinas son útiles para reducir la concentración de metales alcali notérreos y de transición en soluciones acuosas. Las resinas están formadas por un grupo ácido (aminometil) (hidroximetil) fosfínico incorporado a un polímero de baja reticulación. Los pasos para obtenerlas fueron los siguientes:

- 1) Hinchamiento de 190 g. (peso) de las perlas clorometiladas del copolímero del estireno-DVB (98.5% - 1.5%) con 350 ml. de formaldehído-dimetil-acetal a 43° C. durante 45 min.
- 2) Se agrega una solución de 215 g. de urotropina en 280 g. de agua y se agita.
- 3) Se toman 130 ml. de la solución anterior y se mezclan con una solución de 188 g. de hipofosfito de sodio en 200 ml. de HCl conc. y se calienta a 90° C por 20 horas.
- 4) Se enfría a temperatura ambiente, se lava y finalmente se obtiene la resina en forma de perlas. (83)

#### 2.10.6 PREPARACION DE RESINAS ANIONICAS PARA LA DECOLORACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE AZUCARES

Las resinas aniónicas pueden obtenerse mediante la aminación de los copolímeros clorometilados del estireno-DVB (I) con poliaminas. El copolímero (I) (función  $-CH_2Cl$ , 85 mequiv.) se hace reaccionar con dicloruro de

etileno a 50°C, se continua con el proceso de aminación usando etilendiami-  
na para obtener una resina aniónica con las siguientes características:

1) Capacidad débilmente básica	1.47 mequiv/ml.	
2) Capacidad fuertemente básica	0.03 mequiv/ml.	
3) Capacidad de humectación	52.0 %	
4) Capacidad peso seco	4.69 mequiv/ml.	
5) Porosidad	0.68 ml/g.	(174)

#### 2.10.7 RESINAS DE INTERCAMBIO REDOX

Chen y Liu (36), trataron una resina aniónica con catecol y HCHO para obte-  
ner una resina Redox. Las características redox, el potencial redox, las  
aplicaciones y la posible estructura de la resina son discutidas.

#### 2.10.8 RESINAS ANIONICAS PARA FILTROS DE DOS CAPAS

La evaluación de los parámetros fisicoquímicos y operacionales de los  
intercambiadores aniónicos dirigidos a los procesos de intercambio aniónico  
a dos capas, mostraron que AV-17-8, AV-17-8chs, AV-17-10P, AN-16-10P y AN-  
511 son apropiados para usarse como intercambiadores en dos capas.

Dikova y otros (45), recomiendan el uso de los intercambiadores anió-  
nicos, con un tamaño granular de  $> 0.6$  mm y 0.3-0.7 mm. para resinas fuer-  
temente y débilmente básicas respectivamente.

El tiempo de diferencia entre las cargas fue de  $> 9$  s. para facilitar  
la regeneración y el lavado.

#### 2.10.9 RESINAS ALQUILAMINOFOSFONICO DEL TIPO QUELANTE PARA LA PURIFICACION DE SOLUCIONES DE SALMUERA USADAS EN LA PRODUCCION ELECTROLITICA DE CLORO Y CLORATOS

Resinas con alta resistencia al choque osmótico y con una capacidad  
adecuada de intercambio para remover el  $\text{Ca}^{+2}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  de soluciones concen-  
tradas de salmuera, usadas para alimentar las celdas electrolíticas,  
Cornette y otros (33), las prepararon seleccionando las perlas del copolí-  
mero vinilareno reticulado del tipo macroporo, de una porosidad de 700-1000  
mm/g, con un factor de hinchamiento en tolueno de 1.65-1.69 y de un tamaño  
de 0.3-0.5 mm.

Las perlas así seleccionadas se sometieron a los siguientes procesos:

clorometilación, aminación, hidrolización y alquilsulfonatación; para obtener las perlas de la resina con una densidad aparente de 0.35-0.425 g/cm, una granulometría de 0.8 mm, una capacidad de hinchazón en la forma ácida del 50-60%, para una porosidad de 800-1100 mm<sup>3</sup>/g, una capacidad teórica para la fijación de Ca<sup>2+</sup> de 31 g/l de resina (en la forma sodio) y una resistencia osmótica tal que, el 90% de las perlas permanecieron intactas después de 30 cargas.

#### 2.10.10 PRODUCCION Y PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE UN INTERCAMBIADOR IONICO CON CU INCORPORADO

Buchanova y otros investigadores (28), describen la síntesis y las propiedades de un intercambiador catiónico con Cu incorporado, preparado mediante la policondensación de una resina de gossipol con salicilaldehído en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sulfonación y tratamiento con una solución de CuSO<sub>4</sub> al 6%.

La capacidad redox del intercambiador fue de 62 mg. de O<sub>2</sub>/ml. El intercambiador catiónico se usó en la remoción del oxígeno de las calderas con agua de alimentación y en la recuperación de metales preciosos del agua residual industrial.

#### 2.10.11 SINTESIS Y ESTUDIO DE LAS IONITAS DEL 5 - CLOROMETIL - 8 - HIDROXIQUINOLINA BASADAS EN LAS POLIOLEFINAS RAMIFICADAS CON POLIESTIRENO

Las películas ionito-quelato preparadas a partir del tratamiento del copolímero ramificado del poliestireno-polipropileno aminoclorometilado con el hidrocianuro de 5-clorometil- 8 - dihidroxiquinolina, fueron químicamente fuertes y térmicamente estables.

Utkelov, Nurakmetov y Ergochin (187), analizaron las condiciones óptimas para la preparación y aminación de las películas del copolímero ramificado así, como la introducción del grupo quelato.

Las películas ionito-quelato tuvieron una adsorción tres veces mayor para el ion Cu, que aquellas análogas de forma granular.

La capacidad máxima de intercambio para los iones Cu, Ni y Mg en solución dependió del pH.

### 2.10.12 SINTESIS DEL POLI (ACIDO ESTIRENOAZO - 2- HIDROXIHIPURICO)

Kolesnikova, Gulyaeva y Yushko (100) prepararon series de poli (ácido estirenoazo-2-hidroxihipurico) (I), agentes complejantes de estructura macroporosa y difrente composición, a partir de los copolímeros del estireno-DVB, en presencia de benceno como agente dispersante.

El I es un intercambiador catiónico débilmente básico y altamente reactivo en presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

La capacidad de intercambio iónico se incrementó al aumentar la porosidad del agente complejante (I).

# CONCLUSIONES

Como se observó en el capítulo anterior, la mayor parte de los procesos requieren de una resina específica, por lo tanto, la elección de la resina apropiada dependerá de las características de cada uno de los procesos.

En esta sección se incluye una selección de las aplicaciones más representativas de las resinas en cada una de las áreas seleccionadas para el desarrollo de este trabajo, así como un breve análisis de la producción y consumo de las resinas en nuestro país.

## 2.1 SUBSTITUCION IONICA

### 2.1.1 DESORCIÓN DE Cu Y Ni DE RESINAS CATIONICAS

Shubino(170), para remover el Cu y el Ni de una columna empacada con una resina catiónica usó una solución de  $H_2SO_4$ , así como agua para el lavado. En este proceso se intercambian los iones Cu y Ni por los iones  $H^+$  del  $H_2SO_4$ . En esta sustitución iónica hubo un incremento de la productividad y una disminución en el costo del proceso cuando en la desorción se utilizaron en forma cíclica 2 soluciones de  $H_2SO_4$  de distinta concentración (80-292 g/l).

## 2.2 RECUPERACION DE METALES

### 2.2.1 RESINAS DE VINIL BENCENO PARA LA ADSORCIÓN Y SEPARACION DE METALES NOBLES (ESPECIALMENTE EL Au)

Las resinas (I), son preparadas por la polimerización del vinil-benceno y el etilen glicol dimetacrilato en presencia de  $Bu_2O$ ,  $Bz_2O_2$  y gelatina a  $60^\circ C$  por 4 hrs., a continuación se trata con clorometil eter en presencia de  $ZnCl_2$  a  $38^\circ C$  por 4 hrs. y finalmente con 2-aminopiridina a  $60^\circ C$  por 6 hrs.

Para separar los metales nobles, las soluciones de las sales de los metales se pasan a través de (I), se lava la resina con HCl 1 N para remover los metales que no son nobles.

El Pd se eluye con una mezcla de HCl 2 N y  $NaClO_4$  0.15-0.5 N, el Pt con una mezcla de HCl 3-5 N y  $NaClO_4$  0.6 N y el Au con una solución acuosa de  $HCl-(CH_3)_2CO$  5:96 (II).

Así, 1 L. de solución acuosa de 0.5 mol de NaCl, 0.05 mol de  $MgSO_4$ , 5 g de  $CaCl_2$ , 0.35 g de KCl, 0.1 g de  $Al^{3+}$ , 1 mg de  $Cr^{3+}$ , 4 mg de  $Ni^{2+}$ , 0.5 mg de Fe, 1 mg de  $V^{5+}$ , 100  $\mu g$  de  $Pb^{2+}$  y 50  $\mu g$  de  $Au^{3+}$  se pasó a través de (I), lavando la resina con una solución acuosa de HCl 1 N y con (II), se obtuvieron los 50  $\mu g$  de Au. (191)

## 2.3 SEPARACION DE MEZCLAS

### 2.3.13 PRECONCENTRACION Y SEPARACION DE IONES METALICOS CON RESINAS DEL ACIDO N- FENILHIDROXAMICO

Mendez y Vadasseril (125), describen un procedimiento para obtener la resina a partir del ácido n-fenilhidroxámico y el poli(estireno-ácido maleico) reticulado con DVB.

Con esta resina investigaron la extracción de 10 iones metálicos como una función del pH, y de la cinética de adsorción. También analizaron, la aplicación de esta resina en el enriquecimiento y separación cromatográfica de los iones metálicos de sus mezclas.

## 2.4 REMOCION DE IONES

### 2.4.1 PROCESOS Y APARATOS USADOS EN EL INTERCAMBIO IONICO DISCONTINUO DE LIQUIDOS CON PRESENCIA DE SALES

Los líquidos con presencia de sales son desalinizados en dos etapas, una en la que se obtienen las sales en forma de grano grueso y otra en la que se obtienen en forma de grano fino, cada etapa incluye, lechos de intercambiadores catiónicos y aniónicos estructurados en serie.

Todos los lechos están distribuidos en recipientes sencillos a través

de los cuales se hacen pasar los líquidos a corriente y a contracorriente.

Para la regeneración, los lechos de los intercambiadores iónicos agotados de la etapa grano fino son transportados a los lechos de los intercambiadores iónicos agotados de la etapa grano grueso, la combinación de los intercambiadores catiónicos y aniónicos fue regenerada en forma simultánea pero separadamente en flujo a corriente o contracorriente. Después de la regeneración los intercambiadores de la etapa grano fino son regresados a sus respectivos lugares. (16)

## 2.5 PURIFICACION DE COMPUESTOS

### 2.5.3 TRATAMIENTO DE LOS EFLUYENTES DE UNA PLANTA DE BLANQUEO BASE CLORO

Broddeval (25), propone un proceso para purificar los efluentes, con un contenido de cloro provenientes de una planta de blanqueo de pulpa; el proceso comprende, el tratamiento de los efluentes con un lecho de un intercambiador aniónico débilmente básico y/o una resina adsorbente que extrae los productos coloreados de la degradación de la lignina; hasta que la resina se satura, el lecho empieza a eluirse con una solución alcalina.

De acuerdo a la investigación, la fracción del eluyente que es liberada del lecho de la resina durante la elución es acidificada a un pH menor de 2, la mayor parte de los sólidos totales del efluente acidificado se precipitan, el precipitado es separado del líquido residual acidificado, el precipitado es transferido a una planta de recuperación para su uso posterior.

## 2.6 TRATAMIENTO DE AGUA

### 2.6.1 DESINFECCION DE AGUA CON RESINAS DE INTERCAMBIO

Fujiwara y otros investigadores (63), formaron un bactericida sustituyendo el grupo de intercambio del intercambiador por el ion  $Ag^+$ .

El intercambiador catiónico ácido (gel de poliestireno) se empacó en una columna a través de la cual se hizo pasar una solución de NaCl al 10%.

Finalmente se pasó por la columna una solución de  $AgNO_3$  al 10% para obtener el bactericida. Al aplicarse el bactericida, la flavobacterium presente en el agua en una proporción de  $10^5$ , fue eliminada totalmente, después de 30 min.

## 2.7 CATALISIS

### 2.7.5 SINTESIS ORGANICA CON REACTIVOS DE ALTO PESO MOLECULAR

Rassa y otros investigadores (155), trataron las resinas catiónicas del tipo  $\text{HSO}_3$  (con base en el estireno- DVB) con  $\text{SOCl}_2$  para dar resinas con grupos  $\text{SOCl}_2$  incorporados, los cuales reaccionan con agentes nucleofílicos.

Estas resinas pueden ser usadas en la preparación de polímeros soporte para catalizadores y reactivos en la síntesis orgánica.

Este método, también puede ser usado como una alternativa a la clorometilación en la preparación de polímeros soporte.

En la reacción entre las resinas del tipo  $\text{HSO}_3$  y el  $\text{SOCl}_2$ , la conversión a los grupos  $\text{SO}_2\text{Cl}$  depende de las condiciones de la reacción, especialmente del tiempo y la temperatura.

La conversión también depende de la densidad de reticulación de la resina y disminuye al incrementarse la densidad de reticulación.

El grupo  $\text{SO}_2\text{Cl}$  de las resinas reacciona con  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$  y  $\text{KF}$  para dar soportes reactivos y reactivos con soportes alquilantes.

## 2.8 BIOQUIMICA

### 2.8.5 AISLAMIENTO E INMOBILIZACION DE LA ENZIMA BACTERIOLITICA DE LOS CULTIVOS DE STREPTOMYCES GLOBISPORUS

En 1940 se descubre que las especies streptomyces producen antibióticos.

Este descubrimiento inició una importante búsqueda a nivel mundial, de estos microorganismos, con la esperanza de encontrar nuevos y mejores antibióticos.

La mayoría de los antibióticos de que se dispone hoy en día para su uso terapéutico están producidos por especies de streptomyces.

Actualmente, Schmidt y otros (163), obtuvieron una enzima bacteriolítica, mediante la adición de una resina catiónica débilmente ácida al filtrado de los cultivos de *S. Globisporus*, lavaron la resina con agua y con un buffer de baja fuerza iónica de  $\text{pH}=6$ .

## 2.9 APLICACIONES MEDICAS Y FARMACEUTICAS

### 2.9.1 INTERCAMBIADORES IONICOS PARA LA REMOCION DEL VIRUS DE INMUNODEFICIENCIA HUMANA Y/O SUS COMPUESTOS RELACIONADOS CON LOS FLUIDOS DEL CUERPO

Takashima y otros (179), para remover el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) y/o compuestos relacionados de los fluidos del cuerpo, usaron sustancias sólidas con una superficie débilmente ácida o débilmente alcalina.

El sobrenadante de un cultivo de células infectadas con el VIH se mezcló con una resina catiónica del tipo -  $\text{HSO}_3$  por 30 min. el sobrenadante fue filtrado y una parte se agregó a un cultivo de linfocitos activados e incubados a 37° C por 3-5 días.

La mezcla se centrifugó y el sobrenadante fue filtrado, en el filtrado se determinó la cantidad de antígeno, la cual fue nula después de 5 días.

## 2.10 PREPARACION DE RESINAS

### 2.10.5 PROCESOS PARA PREPARAR RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Las resinas son útiles para reducir la concentración de metales alcalinotérreos y de transición en soluciones acuosas. Las resinas están formadas por un grupo ácido (aminometil) (hidroximetil) fosfínico incorporado a un polímero de baja reticulación. Los pasos para obtenerlas fueron los siguientes:

- 1) Hinchamiento de 190 g. (peso) de las perlas clorometiladas del copolímero del estireno-DVB (98.5% - 1.5%) con 350 ml. de formaldehído-dimetil - acetal a 43°C durante 45 min.
- 2) Se agrega una solución de 215 g. de urotropina en 280 g. de agua y se agita.
- 3) Se toman 130 ml. de la solución anterior y se mezclan con una solución de 188 g. de hipofosfito de sodio en 200 ml. de HCl conc. y se calienta a 90° C por 20 horas.
- 4) Se enfría a temperatura ambiente, se lava y finalmente se obtiene la resina en forma de perlas. (63)

## 2.11 PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE RESINAS DE INTERCAMBIO

Del análisis de los datos del estudio económico se observa que la producción nacional no alcanza a cubrir el mercado de las resinas, lo que ha dado lugar a las importaciones, por ejemplo, en 1980 se importaron un total de 102,559 Kg. de resinas catiónicas y aniónicas. En 1990 se importó un total de 1,464,010 Kg. Como lo indican los datos las importaciones han aumentado considerablemente, a pesar de que la producción nacional se ha incrementado con regularidad.

Para reducir este déficit es importante optimizar los procesos de producción de resinas, así como el establecimiento de nuevas industrias.

Las resinas se consumen en todo el país, principalmente en el Distrito Federal, Estado de México, Nuevo León, Veracruz, Jalisco, Queretaro, Puebla y Aguascalientes.

Los principales consumidores de resinas son PEMEX y la CFE, entre los dos compran el 60% de la producción, mientras que el 40% lo consumen la industria química, industria minera, industria del hierro y el acero, industria papatera, industria textil, industria huleira, industria del plástico, industria alimenticia y de bebidas, etc.

Espero que con esta revisión monográfica se haya mostrado la gran diversidad de aplicaciones de las resinas, así como sus grandes posibilidades para utilizarse en una gran cantidad de procesos.

# BIBLIOGRAFIA

- 1) Abdullaev, K.M.; Malakhov, I.A.; Poletaev, L.N.; Mammet, A.P.; Garakhanov, A.B. (Azerbaijani Institute of Petroleum and Chemistry). Decarbonation of natural water, SU 1,498,713, Aug. 1989. Appl. 4,063,731, 24 Mar. 1986. From *Otkrytiya, Izobret* (29), 70, 1989. C.A. 111:219074w, 1989.
- 2) Aboul-Magd, A.S. et al. Ion exchange equilibrium of potassium (I), rubidium (I) and cesium (I) ions on phosphonated toluene-phenol-formaldehyde cation exchange resin (sodium-form). *Indian J. Chem. Sect. A* 28 A (3), 230-3, 1989. C.A. 111:141343m, 1989.
- 3) Aboul-Magd, A. S.; Kamal, F.H. Hassan, E.A. Esterification of maleic and oxalic acids with isopropanol and isobutanol using a cation-exchange resin as catalyst. *Indian J. Technol.* 26(3), 133-8, 1988. C.A. 110:7307d, 1989.
- 4) Aboul-Magd, A.S. et al. Cation exchange distribution studies of thorium (IV), magnesium (II), nickel (II) and copper (II) ions aqueous-organic solvent-hydrochloric acid media. *J. Chem. Soc. Pak.* 11 (2), 135-9, 1989. C.A. 112:110939b, 1990.
- 5) Achutan, P.V.; Jangida, B.L.; Sundaresan, M. Ion exchange studies of uranium (VI), thorium (IV), plutonium (IV), and europium (III) on macroreticular resin in TBP-Shell Solt-T solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 130(1), 203-8, 1989. C.A. 111:66212n, 1989.
- 6) Adams, B.A.; Holmes, E.L.; *J. Soc. Chem. Ind.* 54, 1-6T (1935).
- 7) Aguirre, P.M. Diseño de una planta para la fabricación de resinas de intercambio iónico, UNAM, México, D.F. (1989).

- 8) *Idem*
- 9) *Idem*
- 10) Airapetova, L.K.; Dubinina, N.I.; Samsonov, G.V.; Papukova, K.P. Sorption of ribonucleases on cellosorbents containing microdisperse forms of carboxylic, phosphonic acid, and sulfonated cation exchangers. *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) 62(4), 907-10, 1989. C.A.111:52923h, 1989.
- 11) Akserenko, N.V. *et al.* Use of ion-exchange resins for water desinfection. *Khim. Tekhnol. Vody* 11(2), 181-2, 1989. C.A. 110:141151b, 1989.
- 12) Akser, M. Resin technology for gold recovery from alkaline cyanide solution. *Diss. Abstr. Int.* 49, 214, 1988. J. ~~Announcement~~.
- 13) Alam, A. M.; Roy, B. Application of cation exchange for separation of separation of metals in mixed solvents (ethylene glycol-water- hydrochloric acid). *J. Bangladesh Acad Sci.* 13(1), 49-54, 1989. C.A. 112:15643s, 1990.
- 14) Ando, M.; Tamura, M.; Endo, A. (Mitsubishi Kasei Technoengineers Ltd.; Hokkaido Sugar Co., Ltd.). Ion exchange refining of beet sugar juice and improved process for isolation valuable by products. *JP 01,244,000*, 28 Sep. 1989. *Appl.* 68/12,383, 22 Jan. 1988. C.A. 112:120975z, 1990.
- 15) *Anuario Estadístico de Comercio Exterior*
- 16) Arion, N. (Christ A-G). Process and apparatus for discontinuous ion exchange treatment of salt-containing liquids. *EP 330,623*, 30 Aug. 1989. *CH Appl.* 88/710,25, 25 Feb. 1988. C.A. 111:216397t, 1989.
- 17) Bard, A.J. *Equilibrio Químico*. Ediciones Del Castillo S. A. Madrid 1970.
- 18) Bauman, W.; Eichhorn, J. *J. Am. Soc.*, 69, 2830, 1947.
- 19) Bodaner, G.W.; Kunin, R. *Ind. Eng. Chem.* 45, 2577, 1953.
- 20) Borsos, F. *et al.* Method and apparatus for treatment of raw water. *PCT Int. Appl. WO 8906,221*, 13 Jul. 1989. *HU Appl.* 87/6,117, 30 Dec. 1987. C.A. 112:11746e, 1990.
- 21) Boyd, G.E.; Adamson, A.W.; Myers, L.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2840, 1947.
- 22) Boyd, G.E.; Schubert, J.; Adamson, A.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2818, 1947.
- 23) *Idem*.

- 24) Brajter, K.; Slonawska, K. Matrix separation of palladium and iridium by the cellulose anion exchanger Cellex T and the subsequent determination of palladium at the microgram/gram level. *Mikrochim. Acta* 1(3-4), 137-43, 1989. C.A. 112:15637t, 1990.
- 25) Broddevall, B. (Billerud Uddeholm AB). Treatment of effluents in a chlorine-based pulp bleaching plant. *CAN* 1,082,857, 5 Aug. 1980. *CAN. Appl.* 268,167, 17 Dec. 1976. *J. Announcement.*
- 26) Brown, S.T.; Derrick, J.R.Jr.; Smith, C.B. (Mitco Water Laboratories Inc.). Ion exchange method of treating liquid fermentation products to reduce the content of coloring matter therein. US 4,775,541, 04 Oct. 1988. *Appl.* 906,824, 12 Sep. 1986. C.A. 110:22320w, 1989.
- 27) Brzyska, W.; Soltysiak, I.; Cygan, J. (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej). Preparation of high-purity rare earth oxides by ion-exchange chromatography. *PL* 147,137, 29 Apr. 1989. *Appl.* 258,617, 26 Mar. 1986. C.A. 112:101644z, 1990.
- 28) Bukhanova, I. I. *et al.* Production and physicochemical properties of a copper-containing ion exchanger, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 62(6), 1370-2, 1989.
- 29) Burnouf, T.; Michalski, C. (Centre Regional de Transfusion Sanguine de Lille). Preparation of concentrate of high-purity human factor IX and other plasma proteins and their therapeutical use. *EP* 317,376, 24 May. 1989. *FR Appl.* 87/14,665, 23 Oct. 1987. C.A. 112:42549x, 1990.
- 30) Caletka, R.; Hausbeck, R.; Krivan, V. Retention behavior of some trivalent hexavalent elements on Dowex 1 and polyurethane foam from hydrochloric acid-potassium thiocyanate medium. *Anal. Chim. Acta* 229 (1) 127-33, 1990. C.A. 112:241006t, 1990.
- 31) Carta, G.; Saunders, M.; De Carli, J.P. II. Dynamic of fixed-bed separations of amino acids by ion-exchange. *AIChE Symp. Ser.* 84 (264, Adsorpt. Ion Exch.), 54-61, 1988. C.A. 110:117100p, 1989.
- 32) Carobbi, R.; Innocenti, F. (Sirac S. p.a.). Preparation of high-purity lactulose syrup. *EP* 322,499, 5 Jul. 1989. *Appl.* 87/23,265, 30 Dec. 1987. C.A. 111:235478m, 1989.
- 33) Cornette, M.A. *et al.* (Rohm and Hass Co.). Alkylaminophosphonic chelating resins for purifying brines used for electrolytic production of chlorine and chlorates US 4,818,773, 4 Apr. 1989. *US Appl.* 469,437, 24 Feb. 1983. C.A. 111:8353y, 1989.
- 34) Curran, S.S.; Zinkel, D.F. Argentation resin chromatography of diterpene resin acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58(11), 980-982. *J. Announcement.*
- 35) Chen, M. *et al.* Application of macroporous cation exchange resin in the synthesis of ethyl lactate. *Lizi Jiaochuan Yu Xifu* 4(3), 184-9, 1988. C.A. 110:215145b, 1989.

- 36) Chen, X.; Liu, J. Catechol redox exchange resins, *Lizi Jiachuan Yu XiFu* 4(1), 37-41, 1988. C.A. 110:96333z, 1989.
- 37) Cheu, T. W.; Pinto, N.G. Stability and equilibrium properties of macroreticular resins for flue gas desulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29(3), 440-7, 1990. C.A. 112:124355v, 1990.
- 38) Chitanu, G. et al. Sorption of organic compounds on strong basic macroporous anion exchangers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2417-27, 1989. C.A. 111:8499a, 1989.
- 39) D' Alelio, G.F., US 2,366,007, (1945).
- 40) Dalton, D. L. (Quantum Conditioning Technology, Inc.). Water conditioning system for food service use. US 4,855,043, 8 Aug. 1989. *Appl.* 49,798, 15 May. 1987.
- 41) Das, J.; Das, N. Synthesis of Quinaldinic acid amide derivative of styrene-divinylbenzene copolymer and its application in preconcentration of mercury (II). *Anal. Lett.* 21(9), 1735-47, 1988. C.A. 110:76897h, 1989.
- 42) Davies, C.R.; Malchesky, P.S.; Saidel, G.M. Temperature and albumin effects on adsorption of bilirubin from standard solution anion-exchange resin. *Artif. Organs* 14(1), 14-19, 1990. C.A. 112:223222f, 1990.
- 43) De Bolox, P.K.; Boots, H.M.J. The ion-exchange equilibrium. *J. Phys. Chem.* 93(25), 8243-8, 1989. C.A. 111:240817a, 1989.
- 44) De Leon Benitez, J.B.; Muro Menendez, M.; Machado Lopez, I. Adsorption of model colorants by ionic exchange resins. *Cent. Azucar* 15(2) 35-42, 1988. C.A. 110:156387g, 1989.
- 45) Dikova, T.V. et al. Anion-exchange resins for two-layer filters. *Khim. Tekhnol. Vody* 11(4), 356-9, 1989. C.A. 111:120540h, 1989.
- 46) Dow Corning Corp. Deionization of sugar syrups with ion exchangers. *JP* 63,263,099, 31 Oct. 1988. US *Appl.* 32/847, 31 Mar. 1987. C.A. 110:117034v, 1989.
- 47) Duan, W.; Chen, Z. Removal of formic acid from formalin by ion exchange. *Huaxue Shijie* 30(2), 56-8, 1989. C.A. 111:117258a, 1989.
- 48) Dufloc, P.; Leleu, J.B. (Roquette Freres S. A.). Adsorptive recovery of citric acid from fermentation liquors. *EP* 346,196, 13 Dec. 1989. *Fr Appl.* 88/7,505, 6 Jun. 1988. C.A. 112:181869q, 1990.
- 49) Egawa, H.; Nonaka, T.; Nakayama, M. Influence of crosslinking and porosity on the uranium adsorption of macroreticular chelating resin containing amidoxime groups. *J. Macromol. Sci. Chem.* A 25 (10-11), 1407-25, 1988. C.A. 110:76208j, 1989.

- 50) ElDuque, T.A.; Garcia, S. (Biosystems S.A.). Procedure and equipment for the separation and measurement of HbA1c glycosylated hemoglobin in blood samples. EP 293,540, 7 Dec. 1988. ES Appl. 8, 701,523, 25 May. 1987 C.A. 111:130278t, 1989.
- 51) Elvers, B.; Hawkins, S.; Ravenscroft, M.; Schulz, G. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 14, 5a edition, Weinheim Federal Republic of Germany, (1989).
- 52) Idem.
- 53) Idem.
- 54) Idem.
- 55) Idem.
- 56) Idem.
- 57) Ergozhin, E.E. et al. Method for preparation of weakly basic anion-exchangers. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 62(2), 472-5, 1989. C.A. 111:40394y, 1989.
- 58) Fang, Y. et al. Kinetics study on the synthesis of diacetone alcohol on basic ion exchange resin catalyst. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao 9(8), 601-7, 1988. C.A. 110:153512h, 1989.
- 59) Filatova, L.N. et al. Study of sorption of an iron impurity from alkoxytitanate solutions. Vysokochist. Veshchestva (3), 214-17, 1989. C.A. 111:161149f, 1989.
- 60) Flork, M.L. (Corporatories Flork, S.A.). Process for the separation of amino acids using multiple ion exchange resins. EP 296,937, 28 Dec. 1988. Fr. Appl. 87/8,356, 16 Jun. 1987. C.A. 110:53745p, 1989.
- 61) Fuje, S.; Oshima, N.; Matsuyuki, A. (Meidensha Electric Mfg. Co., Ltd.) Enzymic determination of glucose in body fluids. JP 63,291,598, 29 Nov. 1988. Appl. 87/123959, 22 May. 1987. C.A. 111:150071y, 1989.
- 62) Fujie, S.; Oshima, N.; Matsuyuki, A. (Meidensha K.K.). Determination of glucose, uric acid, polyamines, and other components in body fluids by oxidase-catalyzed fermentation of hydrogen peroxide, EP 292,019, 23 Nov. 1988. JP Appl. 87/123,952, 22 May. 1987. C.A. 111:170620e, 1989.
- 63) Fujiwara, G. et al. (Takura Co., Ltd.). Metal-cation exchanger as bactericide for water, JP 01,268,611, 26 Oct. 1989. Appl. 88/94,984, 18 Apr. 1988. C.A. 112:212465m, 1990.
- 64) Gaur, P.M.; Prajapati, M.N.; Dasare, B.D. Recovery of berberine hydrochloride from the process waste waters with ion-exchange resin. Indian J. Environ. Prot. 8(10), 735-9, 1988. C.A. 111:12494n, 1989.

- 65) Gerberich, H.R. (Hoechst Celanese Corp.) Method for producing 2,6-diacetoxi naphthalene. EP 265,220, 27 Apr. 1988. US Appl. 921,702 20 Oct. 1986. C.A. 110:94710w, 1989.
- 66) Green, J.B. et al. Separation of liquid fossil fuels into acid, base an neutral concentrates 1. An improved nonaqueous ion exchange method. Fuel 63(9), 1290-1301, 1984. J. Announcement.
- 67) Gunter, R. et al. (Brennstoff Institut Freiberg). Separation of cations from tar and/or oils, Ger. (East) DD 269,320, 28 Jun. 1989. Appl. 313,451, 7 Mar. 1988. C.A. 112:59581z, 1990.
- 68) Hanna, M. Biologically available phosphorus: estimation and prediction using an anion-exchange resin, Can. J. Fish. Aquat. Sci. 46(4), 638-43, 1989. C.A. 111:139937q, 1989.
- 69) Hanzawa, S.; Honma, N. (Tosoh Corp.). Purification of prourokinase from transformed Escherichia Coli. JP 01,247,087, 2 Oct. 1989. 88/75,083, 29 Mar. 1988. C.A. 112:194473f, 1990.
- 70) Haratake, M.; Ogawa, N.; Sugii, A. Sorption of Phenols on anion exchange resins having -oxoalkil or hydroxialkil spacer. Anal. Sci. 4(6), 591-4, 1988. C.A. 111:40770t, 1989.
- 71) Harper, H.A.; Rodwell, W.V.; Mayes, P.A. Manual de Química Fisiológica 6a Edición. ED. Manual Moderno, D.F., 1978.
- 72) Hashimoto, K.; Adachi, S.; Shirai, Y. (Japan Organo Co., Ltd.). Apparatus for separation of mixed solutions by pseudomoving bed. JP 0180,409, 27 Mar. 1989. Appl. 87/235,014, 21 Sep. 1987. C.A. 112:141856b, 1990.
- 73) Hayashi, A. (Japan Organo Co., Ltd.). Apparatus for production of ultrapure water for washing semiconductor wafers. JP 01 38,186, 8 Feb. 1989. Appl. 87/192,143, 31 Jul. 1987. C.A. 112:11751c, 1990.
- 74) He, S.; Zhou, W. Cation-exchange behavior of rhodium (IV) and iridium (IV) in perchloric acid. Lizi Jiachuan Yu Xifu 3(3), 24-9, 1987. C.A. 110:174320j, 1989.
- 75) Hoell, W.H. Carbon dioxide as regenerant for ion-exchange resins used water desalination. KFK-NACHRI, 21(1-2), 42-4, 1989. C.A. 111:120502x, 1989.
- 76) Honda, T.; Sakuma, H.; Saito, T.; Naganami, K. (Ebara Kogyo Senjo K. K.; Ebara Sogo Kenkyusho K.K.). Treatment of Chelate compound-containing radioactive wastewater by cation exchanger. JP 63,292,094, 29 Nov. 1988. Appl. 87/127,223, 26 May. 1987. C.A. 110:181444f, 1989.

- 77) Ho, P.; Wang, L.; Wang, G. Studies on macroporous crosslinked poly-acrolein resin. 1. Synthesis of acrolein-divinylbenzene macroporous copolymer and study of its derivatives for the sorption of gold (3+) Lizi Jiaohuan Yu Xifu 4(2), 87-93, 1988. C.A. 110:96332y, 1989.
- 78) Ho, P. *et al.* Studies on the separation capacity of new resins for amino acids in hydrolyzate of pig-blood powder. Lizi Jiaohuan Yu Xifu 5(3), 161-5, 1989. C.A. 112:115077d, 1990.
- 79) Hoell, W.; Eberle, S. (Kernforschungszentrum Karlsruhe G. m. b. H.). Purification of sugar solution by anion exchangers. Eur. Pat. Appl. EP 308,521, 29 Mar. 1989. Appl. 87/113,376, 19 Sep. 1987. C.A. 111:41721q, 1989.
- 80) Huang, T. C.; Cho, L.T. The adsorption of p-nitrophenol on anion-exchange resin at various temperatures. Can. J. Chem. Eng. 67(6), 1030-3, 1989. C.A. 112:99889n, 1990.
- 81) Inaba, M.; Sato, N. (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.). Preparation of styrenated phenols as materials for surfactants, JP 02 11,533, 16 Jan. 1990. Appl. 88/162,124, 29 Jun. 1988. C.A. 112:216436a, 1990.
- 82) Inoue, Y.; Iizawa, H.; Kumagai, H. (Yokogawa Electric Corp.). Determination of difficult-to-elute anion by HPLC with eluant containing boric acid. JP 01,212,355, 25 Aug. 1989. Appl. 88/35,495 19 Feb. 1988. C.A. 112:131664y, 1990.
- 83) Inoue, Y. (Yokogawa Electric Corp.). Manufacture of cation-exchange resins for liquid chromatography, JP 01,215,347, 29 Aug. 1989. Appl. 88/89,143, 22 Feb. 1988. C.A. 112:236392m, 1990.
- 84) Issaq, H.J.; Gutierrez, J. Mixed packings in high performance liquid chromatography: II. Mixed packings vs. mixed ligands. J. Liq. Chromatogr. 11(14), 2851-61, 1988. C.A. 110:121557k, 1989.
- 85) Ivanov, V.A. *et al.* (Moscow State University Vernadskii, V. I. V.I. Institute Of Geochemistry and Analytical Chemistry). Recovery of strontium from alkaline mineral solution. SU 1,473,835, 23 Abr. 1989, Appl. 4,235,446, 28 Abr. 1987. From Otkrytiya, Izobret. (15), 28,1989. C.A. 111:43157j, 1989.
- 86) Iwasaki, K. *et al.* (MitsuiToatsu Chemicals, Inc.; Kyowa Gas Chemical Industry Co., Ltd.). Preparation of methyl methacrylate via extraction of methacrylic acid with aliphatic hydrocarbons, JP 01,193,240, 3 Aug. 1989. Appl. 88/17,152, 29 Jan. 1988. C.A. 112:56960, 1990.
- 87) Jaffari, M.D.; Maha, J.T.; Bachert, R.L. (Eastman Kodak Co.). Cation exchange recovery of L-lisine. US 4,835,309, 30 May. 1989. Appl. 181,470, 14 Apr. 1988. C.A. 111:170612d, 1989.

- 88) Jaros, *et al.* Methanol recovery from wastewaters from the manufacture of 4-aminodiphenylamine by reduction of 4-nitrosodiphenylamine. Czech. CS 258,650, 15 Mar. 1989. Appl. 87/1,464, 5 Mar. 1987. C.A. 111:176756a, 1989.
- 89) Kanak, L.; Szanya, T.; Szolcsanyi, P. Separation by ion-exchange and adsorption parametric pumping. II. Temperature dependence of ion-exchange equilibrium of alkali ions, alkali earth ions, and hydrogen ions. Hung. J. Chem. 16(3), 253-60, 1988.
- 90) Kato, K.; Koibuchi, S.; Isobe, A. (Hitachi Chemical Co., Ltd.). Removal of metal impurities from solutions, JP 01,228,560, 12 Sep. 1989. Appl. 88/54,141, 8 Mar. 1988. C.A. 112:219783x, 1990.
- 91) Kawaguchi, S.; Takahashi, H.; Saito, Y. (Tosoh Corp.). Apparatus and method for simultaneous determination of vanilmandelic acid, homovanillic acid, and creatinine in urine. JP 63,212,861, 5 Sep. 1988. Appl. 87/45,297, 2 Mar. 1987. C.A. 111:150037e, 1989.
- 92) Kawakita, T.; Ogura, T.; Saeki, M. Selectivity coefficient of lysine for strong cation exchange resins of ammonium form. Agric. Biol. Chem. 53(10), 2571-7, 1989. C.A. 112:5984q, 1990.
- 93) Kazutani, Y.; Kawaguchi, K. (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Purification of acetic acid. JP 01 09,950, 13 Jan. 1989. Appl. 87/164,772, 1 Jul. 1987. C.A. 110:233644t, 1989.
- 94) Ke, W.; Zong, Z. Adsorption of iron (3+) and zinc (2+) on anion exchange resin from 6 N hydrochloric acid solution. Lizi Jiaohuan Yu Xifu 5(1), 45-9, 1989. C.A. 112:200105f, 1990.
- 95) Kim, S.B.; Lee, Y. Y. Effect of diffusion in solid acid catalyzed inulin hydrolysis. Appl. Biochem. Biotechnol. 17, 55-72, 1988. C.A. 110:233511x, 1989.
- 96) Kirk, R.E.; Othmer, D.F. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 8 Interscience Publishers Inc. N.Y. 1952.
- 97) *Idem.*
- 98) Klapper, D.G. *et al.* Use of new HPLC resins to solve old problems. J. of Liquid Chromatography 9(8), 1613-1633, 1986. J. Announcement.
- 99) Koczfan, F.; Soos, E.; Trencseni, G. (A 4 GM Hidroplasztik Leanyvallalat). Process for removal of iron and/or manganese from water. Hu 48,550, 28 Jun. 1989. Appl. 87/845, 2 Mar. 1987. C.A. 112:11756h, 1990.
- 100) Kolesnikova, B.M.; Gulyaeva, N.I.; Yushko, V.K.; Synthesis of poly(styreneazo-2-hidroxyhippuric acid) Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 32(8), 42-5, 1989. C.A. 112:180403w, 1990.

- 101) Konovalova, E.N. *et al.* (Scientific-Industrial Enterprises of Hydrolysis). Indicator composition for detecting furfural, SU 1,490,641, 30 Jun. 1989. Appl. 4,296,414, 26 Jun. 1987. From *Otkrytiya, Izobret* (24), 228, 1989. C.A. 111:186687t, 1989.
- 102) Korneeva, R.N. *et al.* Anion-exchange resin for the purification of citric acid for use in foods. *Pishch. Prom-st (Moscow)*, (11), 30-2, 1988. C.A. 110:171926a, 1989.
- 103) Kruse, R.J.; Harner, D.E. (Advanced Air Technologies, Inc.). Removal of low level ethylene oxide contaminants by treatment of contaminated gases with cationic exchange resins at gas-solid interface reaction conditions. US 4,828,810, 9 May. 1989. Appl. 50,469, 13 May. 1987. C.A. 111:120194y, 1989.
- 104) Kubo, M.; Ueno, T.; Norita, T. (Sanyo-Kokusaku Pulp. Co. Ltd.). Removal of sulfide ion from Kraft pulp process liquor. JP 90,693,180, 9 July. 1980. *Jap. Appl.* 160,024/78, 27 Dec. 1976. *J. Announcement.*
- 105) Kunin, R. *Elements of ion exchange*. Robert E. Krieger Publishing Company Huntington, N.Y., 1971.
- 106) *Idem.*
- 107) *Idem.*
- 108) Kunin, R.; Myers, R.J., *J. Phys. & Colloid Chem.*, 51, 1111, 1947.
- 109) Kuptsevich, Yu. E. (All-Union Scientific-Research Institute of Biotechnology; Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences, U.S.S.R.; Tallin Polytechnic Institute; Krasnodar Chemical Combine). Method of producing crystalline fructose an glucose solution. SU 1,507,799, 15 Sep. 1989. Appl. 4,189,789, 27 Nov. 1986. From *Otkrytiya, Izobret* (34), 124, 1989. C.A. 112:79846t, 1990.
- 110) Kusano, H.; Kiba, H.; Shimura, A. (Mitsubishi Kaei Corp.) Anion exchange resin JP 0156,149, 3 Mar. 1989. Appl. 87/212,200, 26 Aug. 1987. C.A. 112:59102u, 1989.
- 111) Lange, P.M. *et al.* (Bayer, A.G.). Sustained-release pharmaceuticals containing ion-exchangers charged with quinolinecarboxylates, Ger. Offen. DE. 3,719,764, 22 Dec. 1988. Appl. 13 Jun. C.A. 110:155810c, 1989.
- 112) Lee, Y.C. Carbohydrate analysis with high performance anion exchange chromatography using pulsed amperometric detector. *Chemistry and Chemical Industry* 43(6), 953-957, 1990. *J. Announcement.*
- 113) Lehninger, A.L. *Principios de Bioquímica*. Ediciones Omega, S.A. Barcelona, 1984.

- 114) Libby, C.E. *Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel*, ED. C.E.S.A. Tomo I: Pulpa. México, D.F., 1980.
- 115) Li, Y.; Wang, J. Cation exchange resin with strong acidity used as catalysts in the esterification reaction, *Riyong Huaxue Gongye* (2), 54-6, 1989. C.A. 112:101104y, 1990.
- 116) Mamet, A.P.; Taratuta, V.A.; Yurchevskii, E.B. (All-Union Scientific Research and Design Construction Institute of Atomic Power Plant Engineering). Desalination of natural water. U.S.S.R. SU 1,511,214 30 Sep. 1989. Appl. 4,318,930, 22 Oct. 1987. From *Otkrytiya Izobret.* (36), 109-10, 1989. C.A. 112:11748g, 1990.
- 117) Marffi, F.; Molnar, I. Manufacture of cation-exchange resins, HU 48,647, 28 Jun. 1989. Appl. 87/5,964, 22 Dec. 1987. C.A. 112:57436g, 1990.
- 118) Mark, H.F.; Gaylord, N.G.; Bikales, N.M., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 7, John Wiley Inc., N.Y. 1967.
- 119) *Idea*.
- 120) Marsh, S.F. Reillex HPQ: a new, macroporous polyvinyl pyridine resin for separating plutonium using nitrate anion exchange. *Solvente Extr. Ion Exch.* 7(5), 889-908, 1989. C.A. 110:8639u, 1989.
- 121) Matsuo, S.; Takahara, K.; Kuroda, J. (Takeda Chemical Industries, Ltd.). Method and kit for urea determination in ethanolic beverages. JP 01,104,199, 21 Abr. 1989. JP Appl. 87/171,751, 9 Jul. 1987. C.A. 112:34416m, 1990.
- 122) Mc. Burney, C.H. US 2,591,573, 1952.
- 123) Mehmet, A. Optimization of a process using weak-base resin for the recovery of gold from solutions and pulps. Report 1988, Mintek-M349; Order Nº PB38-216056; Avail, Ntrs; from Gov. Announce Index (U.S.) 88 (19), 1988. Abstr. Nº 849,730.
- 124) Melnik, P.; Hubal, J. Ion-Exchange purification of hydrolizate in the production of crystalline D-Xylose. *Pap. Celul.* 43(5), 87-8, 1988. C.A. 110:194887c, 1989.
- 125) Mendez, R.; Vadasseril, N.S. Preconcentration and separation of metal ions on an N-phenylhydroxamic acid resin. *Analyst (London)* 115(2), 213-16, 1990. C.A. 112:171172t, 1990.
- 126) Merger, F.; Horler, H. (BASF A.-G.). Process for removing formaldehyde from solutions of 2-butyne-1,4-diol, EP 309,915, 5 Apr. 1989. DE Appl. 3,732,955, 30 Sep. 1987. C.A. 111:194103q, 1989.

- 127) Mobius, C.H. Possibilities of physicochemical treatment of circulating and wastewaters. *Wochbl. Papierfabr.* 108(16), 617-620, 1930, J. Announcement.
- 128) Mobius, C.H. Purification of white water and effluents of the paper industry with ion-exchangers. *Wochbl. Papierfabr.* 109(7), 205-211, 1951, J. Announcement.
- 129) Moebus, R. Reduction of potassium levels of fruit juices with calcium charged ion exchanger. *Ger. DE 3,814,572*, 11 May. 1989. *Appl.* 29 Apr. 1988. C.A. 112:97309z, 1990.
- 130) Morohashi, M. (Dow Chemical Japan Co., Ltd.). Pretreatment in the ion-exchange purification of sugar solutions. *JP 01,231,900*, 18 Sep. 1989. *Appl.* 88/57,880, 11 Mar. 1988. C.A. 112:79842p, 1990.
- 131) Morris, S.B. (Phosphate Engineering and Construction Co., Inc.). Removal of cationic impurities from inorganic solutions. U.S. US 4,661,490, 29 Aug. 1989. *Appl.* 87,915, 21 Aug. 1987. C.A. 112:23051n 1990.
- 132) Motozato, Y. Preparation and application of hydrophilic polymer Gels *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kumamoto University* 30(1), 1-12, 1985. J. Announcement.
- 133) Mueller, W. (Merck Patent G. m.b.H.). Ion exchangers for the fractionation of biopolymers. *Ger. Offen. DE 3,811,042*, 19 Oct. *Appl.* 31 Mar. 1988. C.A. 112:199847r, 1990.
- 134) Nachod, F.C.; Schubert, T.J. *Ion Exchange Technology*, Academic Press Inc. N.Y. 1956.
- 135) Nakada, K.; Horiguchi, I. (Japan Organo Co., Ltd.). Apparatus for deodorization of drinking water, *JP 01 38,192*, 8 Feb. 1989. *Appl.* 87/194,315, 5 Aug. 1987. C.A. 111:11750b, 1989.
- 136) Naumova, L.B.; Gorlenko, N.P. Physicochemical properties of macroreticular carboxylic ion exchanger KES in a magnetic field. *Zh. Fiz. Khim.* 63(6), 1552-6, 1989. C.A. 111:161204v, 1989.
- 137) Nishino, T. Acidic cation exchangers for dissolving urinary calculi, *JP 63,297,329*, 5 Dec. 1988. *Appl.* 87/131,355, 29 May. 1987. C.A. 111:167418q, 1989.
- 138) Niwa, T.; Maeda, K. Investigation on removal of protein-bound compounds accumulated in uremic serum. *Jinko Zoki* 18(3), 1166-8, 1989. C.A. 111:120821a, 1989.
- 139) Novikov, O.N. et al. Carboxylic cation exchangers based on divinylbenzene-diethyl fumarate copolymers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 32(6), 93-7, 1989. C.A. 112:100188s, 1990.

- 127) Mobius, C.H. Possibilities of physicochemical treatment of circulating and wastewaters. *Wochbl. Papierfabr.* 108(16), 617-620, 1980, J. Announcement.
- 128) Mobius, C.H. Purification of white water and effluents of the paper industry with ion-exchangers. *Wochbl. Papierfabr.* 109(7), 205-211, 1981, J. Announcement.
- 129) Moebus, R. Reduction of potassium levels of fruit juices with calcium charged ion exchanger. *Ger. DE 3,614,572*, 11 May. 1989. *Appl.* 29 Apr. 1988. C.A. 112:97309z, 1990.
- 130) Morokashi, M. (Dow Chemical Japan Co., Ltd.). Pretreatment in the ion-exchange purification of sugar solutions. *JP 01,231,900*, 18 Sep. 1989. *Appl.* 88/57,880, 11 Mar. 1988. C.A. 112:79842p, 1990.
- 131) Morris, S.B. (Phosphate Engineering and Construction Co., Inc.). Removal of cationic impurities from inorganic solutions. U.S. US 4,861,490, 29 Aug. 1989. *Appl.* 87,915, 21 Aug. 1987. C.A. 112:2305ln 1990.
- 132) Motozato, Y. Preparation and application of hydrophilic polymer Gels *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kumamoto University* 30(1), 1-12, 1985. J. Announcement.
- 133) Mueller, W. (Merck Patent G. m.b.H.). Ion exchangers for the fractionation of biopolymers. *Ger. Offen. DE 3,811,042*, 19 Oct. *Appl.* 31 Mar. 1988. C.A. 112:199847r, 1990.
- 134) Nachod, F.C.; Schubert, T.J. *Ion Exchange Technology*, Academic Press Inc. N.Y. 1956.
- 135) Nakada, K.; Horiguchi, I. (Japan Organo Co., Ltd.). Apparatus for deodorization of drinking water, *JP 01 38,192*, 8 Feb. 1989. *Appl.* 87/194,315, 5 Aug. 1987. C.A. 111:11750b, 1989.
- 136) Naumova, L.S.; Gorlenko, N.P. Physicochemical properties of macroreticular carboxylic ion exchanger K8S in a magnetic field. *Zh. Fiz. Khim.* 63(6), 1552-6, 1989. C.A. 111:161204v, 1989.
- 137) Nishino, T. Acidic cation exchangers for dissolving urinary calculi, *JP 63,297,329*, 5 Dec. 1988. *Appl.* 87/131,355, 29 May. 1987. C.A. 111:167418q, 1989.
- 138) Niwa, T.; Maeda, K. Investigation on removal of protein-bound compounds accumulated in uremic serum. *Jinko Zoki* 18(3), 1166-8, 1989. C.A. 111:120821a, 1989.
- 139) Novikov, O.N. et al. Carboxylic cation exchangers based on divinylbenzene-diethyl fumarate copolymers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 32(6), 93-7, 1989. C.A. 112:100188s, 1990.

- 140) Novikov, O.N.; Tsrarik, L. Ya.; Umanets, V.V. Properties of sorbents based on divinylbenzene copolymers with fumaric acid and maleic acid derivatives. *Plast. Massy* (5), 20-3, 1989. C.A. 111:116429m, 1989.
- 141) Okanorov, S.E.; Elkin, G.E.; Yaskovich, G.A.; Dmitrenko, L.V. Sorption of vitamin B<sub>12</sub> on carboxylic ion exchangers. *Khim.-Farm. Zh.* 21(3), 328-30, 1989. C.A. 111:5815q, 1989.
- 142) Okazaki, S.; Kokoma, M.; Kaneko, T.; Sakai, K. (Mitsubishi Kasei Corp.) Fluorination of porous crosslinked aromatic polymers in plasma containing carbon tetrafluoride JP 63,301,207, 8 Dec. 1988. Appl. 87/136,817, 30 May. 1987. C.A. 111:8043x, 1989.
- 143) Olsen, J.L. (Carolina Medical Products, Inc.). Alkali metal-ion exchanged cation-exchangers for treatment of hypokalemia, hypernatremia and hypocalcemia. US 4,837,015, 6 Jun. 1989. Appl. 22,021, 5 Mar. 1987. C.A. 111:160280e, 1989.
- 144) Onegari, T.; Kaneko, K.; Aoki, S. (Japan Organo Co., Ltd.). Purification of saccharified starch or starch syrup on mixed ion exchangers JP 63 71,193, 31 Mar. 1988. Appl. 86/216,050, 16 Sep. 1986. C.A. 110:133721x, 1989.
- 145) Orzag, I.; Ratkovic, F.; Szeiler, B. Purification of ammonium nitrate containing condensed water by ion-exchangers. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 9(3), 241-249, 1981. *J. Announcement*.
- 146) Otani, T. et al. (Toshiba Corp.; Ebara Corp.). Removal of suspended impurities from condensed water by mixed-bed-type filtering and desalination apparatus. JP 01, 174,998, 12 Jul. 1989. Appl. 87/335,614, 29 Dec. 1987. C.A. 112:206353g, 1990.
- 147) Pancham, N. (Miles Laboratories, Inc.). Process for the manufacture of concentrates containing factor VII and factor VIIa. US 4,637,932, 20 Jan. 1987. Appl. 660,762, 15 Oct. 1984. C.A. 111:239468f, 1989.
- 148) Pavlenko, V.S. et al. Use of heterogeneous catalysts of different types of cation-exchange resins for inversion of syrups. *Pishch. Prom-st (Kiev, 1977-)* (4), 41-3, 1988. C.A. 110:137377n, 1989.
- 149) Pimneva, L.A.; Pakholkov, V.S. and Poleshchuk, I.N. Sorption of copper and cadmium ions from fluoride solutions. *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) 62(3), 713-14, 1989. C.A. 111:84625d, 1989.
- 150) Pohl, C.A.; Papanu, S.C. and Ebenhahn, W.M. (Dionex Corp.). Anion exchange resin with an acrylic resin outer layer. *Eur. Pat. Appl.* EP 282,177, 14 Sep. 1988. US Appl. 23,480, 9 Mar. 1987. C.A. 110:96484z, 1989.
- 151) Prapaitrakul, W. and Whitworth, C.W. Microencapsulation of phenylpropranolamine to achieve sustained release. *J. Microencapsulation* 6(2), 213-18, 1989. C.A. 111:12469h, 1989.

- 152) Qiu, L. et al. Ion exchange and adsorption chemistry of gold. II Adsorption and desorption kinetics of tetrachloroaurate ( $\text{AuCl}_4^-$ ) on macroporous polyacrylate resin Met-802. *Huaxue Xuebao* 46(10), 945-951, 1988. C.A. 110:179998w, 1989.
- 153) Química Trepic, S.A. Tabla de propiedades típicas y aplicaciones.
- 154) Qureshi, S.Z.; Saeed, A.; Hasan, T. Resin bead detection and spectro photometric determination of ascorbic acid in pharmaceutical preparations using *m*-dinitrobenzene. *Anal. Lett.* 22(3), 1927-37, 1989. C.A. 111:180824p, 1989.
- 155) Rassa, R.; Zicmanis, A.; Klavins, M. High-Molecular-Weight reagents in organic synthesis. VI. Synthesis of polymer-supported sulfochlorides. *Latv. Psr. Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* (6), 740-3, 1989. C.A. 110:136212t., 1989.
- 156) Rustanov, M.I.; Guseynova, A.D.; Maradov, N.Z.; Bazhutin, Yu.V. (Mamedaliev, Yu.G. Institute of Petrochemical Process). Manufacture of hydrogen, SU 1,472,436, 15 Apr. 1989. *Appl.* 4,228,239, 13 Apr. 1987. *From Otkrytiya, Izobret.* (14), 106, 1989.
- 157) Sabrowski, E. et al. (Veb Chemie Kombinat Bitter Feld). Pharmaceutical granules containing basic anion exchange resins for the treatment of hypercholesterolemia. *Ger. (East) DD* 249,634, 16 Sep. 1987. *Appl.* 290,942, 4 Jun. 1986. C.A. 110:121382z, 1989.
- 158) Sakai, N.; Ueda, T.; Arai, K.; Ishimatsu, Y.; Susuki, H.; Shikida, M. (Denki Kagaku Kogyo K. K.). Colony stimulating factor isolation from human urine. *JP* 01,34,998. 6 Feb. 1989. *Appl.* 86/258,163, 31 Oct. 1986. C.A. 112:96821y, 1990.
- 159) Sakai, S.; Yoshida, S.; Chiwa, M. (Shokuhin Sangyo Bioreactor System Gijutsu Kenkyu Kuriai). Immobilization of enzymes on carriers and their desorption for recycling of the carrier. *JP* 01, 187,086, 26 Jul. 1989. *Appl.* 88/8,523, 20 Jan. 1988. C.A. 112:154395x, 1990.
- 160) Sawa, T.; Osumi, K.; Usui, N. (Hitachi, Ltd.; Hitachi Engineering Co. Ltd.). Filter-desalination apparatus and its regeneration. *JP* 01 270,993, 30 Oct. 1989. *Appl.* 88/99,056, 21 Apr. 1988. C.A. 112:225290a, 1990.
- 161) Schaefer, H. et al. (Siemens A.-G.). Purification of Hydrogen peroxide for the semiconductor industry. *Ger. Offen. DE* 3,822,348, 4 Jan. 1990. *Appl.* 1 Jul. 1988. C.A. 112:121680a, 1990.
- 162) Schmidt, J. et al. (Akademie Der Wissenshaften DER DDR). Preparation of multifunctional acrylate esters DO 256,980, 10 Aug. 1988. *Appl.* 300,991, 20 Mar. 1987. C.A. 110:135900d, 1989.
- 163) Schmidt, K.H. et al. (Akademie der Wissenschaften der DDR). Isolation and immobilization of bacteriolytic enzyme from streptomyces globis-

- porous cultures, DD 260,714, 5 Oct. 1988. Appl. 303,819, 15 Jun. 1987. C.A. 112:3566f, 1990
- 164) Schweitzer, G.K.; Radzi, A.M.; Alexandratos, S.D. Cation affinity series for comparable carboxylic, phosphinic and sulfonic ion-exchange resins. *Ana. Chim. Acta* 225(2), 323-30, 1989. C.A. 112:43381y, 1990.
- 165) Sekiguchi, S. et al. (Ube Industries, Ltd.; Japanese Red Cross Society). Isolation and purification of copper, zinc-type superoxide dismutase and catalase from erythrocytes. JP 01,235,588, 20 Sep. 1989. Appl. 88/59,525, 15 Mar. 1988. C.A. 112:94607j, 1990.
- 166) Sekiguchi, S. et al. (Ube Industries, Ltd.; Japanese Red Cross Society) Isolation and purification of copper, zinc-type superoxide dismutase an catalyst from erythrocytes. JP 01,235,590, 20 Sep. 1989. Appl. 88/59,528, 15 Mar. 1988. C.A. 112:154378x, 1990.
- 167) Sengupta, A.K.; Roy, T.; Jessen, D. Modified anion-exchange resins for improved chromate selectivity and increased efficiency of regeneration. *React. Polym., Ion Exch., Sorbents* 9(3), 293-9, 1988. C.A. 110:81880b, 1988. C.A. 110:81880b, 1989.
- 168) Shigehiro, K.; Motomasa, T.; Sadakatsu. (Tosoh Corp.). Method for determination of alkaline earth metals by ion chromatography. JP. 01,292,249, 24 Nov. 1989. Appl. 68/120,700, 19 May. 1988. C.A. 112:171363f, 1990.
- 169) Shimizu, Y.; Kawaji, H. (Nippon Chemiphar Co., Ltd.). Chromatographic determination of glycohemoglobins in blood. JP 01,199,166, 10 Aug. 1989. Appl. 88/24,512, 4 Feb. 1988. C.A. 112:154818r, 1990.
- 170) Shubinok, A.V. Desorption of copper and nickel from loaded cationite U.S.S.R. SU 1,458,405, 15 Feb. 1989. Appl. 4,281,786, 13 Jul. 1987. From *Otkrytiya, Izobret* (6), 121, 1989. C.A. 110:196871s, 1989.
- 171) Slijkhuys, H.; Sanders, J.P. (Gist-Brocades). L-aminoacid fermentation from manure, EP 287,152, 19 Oct. 1988. NL Appl. 87/803, 6 Apr. 1987. C.A. 110:93566s, 1989.
- 172) Soni, P.L. (Forest Research Institute and Colleges). A process for the preparation of high fructose syrup from glucose, IN 161,264, 31 Oct. 1987. Appl. 84/DE 564, 10 Jul. 1984. C.A. 110:25644r, 1989.
- 173) Sridhar, P.; Subramaniam, G. Recovery of acid from cation-exchange resin regeneration waste by diffusion dialysis. *J. Membr. Sci.* 45(3), 273-80, 1989. C.A. 111:136863b, 1989.
- 174) Stevens, R.R. (Dow Chemical Co.). preparation of anion exchange resins for decolorizing aqueous sugar solution. US 4,871,397, 3 Oct. 1989. Appl. 192,749, 9 May. 1988. C.A. 112:101057k, 1990.
- 175) Stradella, L. et al. Calorimetry study of the exchange equilibrium between ligands or metal-ligands and anion-exchange resin. *Thermochim. Acta* 136, 203-8, 1988. C.A. 110:142067r, 1989.

- 176) Strelow, F.W.E. Distribution coefficients and ion exchange behavior of some chloride complex forming elements with Bio Rad AG 50W-X8 cation exchange resin in mixed nitric-hydrochloric acid solutions. *Solvent Extr Ion Exch.* 7(4), 735-47, 1989. C.A. 111:240916g, 1989.
- 177) Stringfield, R.T. (Dow Chemical Co.). Decolorizing aqueous sugars with adsorbent resins and elution of the color bodies. *PCT Int. Appl.* WO 89 08,718, 21 Sep. 1989. *US Appl.* 169,537, 17 Mar. 1988. C.A. 112:79845s, 1990.
- 178) Subramonian, S.; Clifford, D.; Vijjeswarapu, W. Evaluating ion exchange for removing radium from groundwater. *Journal of the American Water Works Association* 82(5), 61-70, 1990. J. Announcement.
- 179) Takashina, S. et al. (Kuraray Co., Ltd.) Ion exchangers for removing human immunodeficiency virus and/or its related compounds from body fluid. *EP* 320,184, 14 Jun. 1989. *GB Appl.* 87/28,453, 4 Dec. 1987. C.A. 112:204758u, 1990.
- 180) Takashina, S. et al. (Kuraray Co., Ltd.; Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd.). Isolation of HBe (hepatitis B envelope) antigen from blood plasma for preparation of vaccines, *JP* 63,238,022, 4 Oct. 1988. *Appl.* 87/73,650, 26 Mar. 1987. C.A. 111:63917x, 1989.
- 181) Thieleman, H. Comparative examinations of the adsorptive elimination and identification of organic substances in water using different filtering media. *Z. Wasser Abwasser Forsch.* 22(5), 183-7, 1989. C.A. 112:11734z, 1990.
- 182) Tipnis, U.K.; Dasare, B.D. Mercury pollution control by porous condensate anion exchanger. *Indian J. Environ Prot.* 8(12), 914-18, 1988. C.A. 111:44719f, 1989.
- 183) Tojo, M.; Fukuoaka, S. (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.). Preparation of dialkyl carbonates by anion exchanger-catalyzed transesterification of cyclic carbonates, *JP* 63,238,043, 4 Oct. 1988. *Appl.* 87/70,355, 26 Mar. 1987. C.A. 110:74823g, 1989.
- 184) Tomar, R.; Bhatnagar, R.P. Equilibrium studies with bromate (-) ion in aqueous methanol, aqueous ethanol and aqueous isopropanol solvents on Amberlite IRA-400 in nitrate form. *Indian J. Chem. Sci.* 2, 51-5, 1988. C.A. 111:240825b, 1989.
- 185) Ueoka, M. et al. (Nippon Shokubaikagaku Kogyo Co., Ltd.). Process for producing high-quality methacrylic ester in a continuous operation, *EP* 289,178, 2 Nov. 1988. *JP Appl.* 87/91,932, 16 Apr. 1987. C.A. 110:135893d, 1989.
- 186) Umezawa, Y.; Akaeda, T.; Sano, M. (Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd.). Determination of anions by ion chromatography, *JP* 63,05,259, 11 Jan. 1988. *Appl.* 86/148, 681, 25 Jun. 1986. C.A.110:50414y, 1989.

- 187) Utkelov, B.A.; Murakhmetov, K.; Ergozhin, E.E. Synthesis and study of 5-chloromethyl-8-hydroxyquinoline ionites based on polyolefins grafted with polystyrene. *Makromol. Chem. Rapid Commun* 11(1), 1-6, 1990. C.A. 112:140730u, 1990.
- 188) Vasvari, A.; Endrey, G.; Tarjan, T. Denitrification of potable water by anion exchange in bicarbonated cycle. *Water Supply* 4(4), 1986. J. Announcement.
- 189) Voldman, S.G. et al. Sorption of tungsten by anion exchanger AM-2B. *Tsvetn. Met.* (Moscow) (4), 61-4, 1989. C.A. 111:100716s, 1989.
- 190) Wada, K. et al. (Mitsubishi Kasei Corp.). Process for preparing sucrose fatty acid esters, EP 275,939, 27 Jul. 1988. JP Appl. 67/8,718, 17 Jan. 1987. C.A. 110:173692v, 1989.
- 191) Wang, S. (Nankai University). Vinylbenzene resins for sorbing an separating noble metals (especially gold). CN 86,103,557, 9 Dec. 1987. Appl. 26 May. 1986. C.A. 110:24784z, 1989.
- 192) Wang, X.; Barnes, R.M. Chelating resins for on-line flow injection preconcentration with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom* 4(6), 509-18, 1989. C.A. 112:110923s, 1990.
- 193) Wang, Z. et al. Synthesis and application of phenol-formaldehyde-piperazine chelating resins. *Huaxue Shiji* 10(5), 270-2, 1988. C.A. 110:193821g, 1989.
- 194) Wu, W., Qiu, L., Feng, Z. Fundamental study on ion exchange process (I).  $M^{n+}-R^{-}$ ,  $M^{n+}-R^{-}$  and  $M^{n+}-M^{n+}$  ion exchange. *Lizi Jiaohuan Yu Xifu* 3(6), 24-31, 1987.
- 195) Wiegner, G., *J. Soc. Chem. Ind.*, 50, 65, 1931.
- 196) Yang, B. Desorption of the gold-thiourea complex using D2EHPA from the cationic exchange resin. *Lizi Jiaohuan Yu Xifu* 4(3), 203-6, 1988. C.A. 110:216690n, 1989.
- 197) Yang, G. et al. (Shanghai Medical Industrial Research Institute). Manufacture of cholesterol esterase with pseudomonas. CN 86,102,532, 20 Apr. 1988. Appl. 10 Oct. 1986. C.A. 112:19960r, 1990.
- 198) Yan, T.Y. (Mobil Oil Corp.). Removal of salts from ethanolamine by using ion exchangers. US 4,795,565, 3 Jan. 1989. Appl. 113,316, 28 Oct. 1987. C.A. 110:137518j, 1989.
- 199) Yip, Y.K. (New York University). Novel Shorter polypeptide having  $\beta$ -interferon activity and chromatographic purification of the peptide and/or  $\beta$ -interferon, WO 8804,937, 14 Jul. 1988. US Appl. 1,786, 9 Jan. 1987. C. A. 110:171681s, 1989.

- 200) Yoshimura, R.; Murakami, T.; Eto, N.; Takada, Y. (Tosoh Corp.). Recovery of EDTA from the mother liquor in separation of rare earth elements, JP 01,149,756, 12 Jun. 1989. Appl. 87/307,571, 7 Dec. 1987.
- 201) Yoshioka, T.; Okamura, K.; Kobayashi, M. (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.). A process for purifying methyl methacrylate, EP 343,583, 29 Nov. 1989. JP Appl. 88/127,952 25 May. 1988. C. A. 112:159136b, 1990.
- 202) Yu, Shanxin. Synthesis of N-butyl acetate catalyzed with strongly acidic cationic exchange. *Huanan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao* 11(3), 227-30, 1988. C.A. 110: 137443f, 1989.
- 203) Zaborskii, A.A.; Kolosova, G.M.; Vasin, V.Ya. (Vernadskii, V.I., Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry; Mytischki Machine-Building Plant). Regeneration of nickel coating bath. U.S.S.R. SU 1,475,952, 30 Apr. 1989. Appl. 4,188,597, 25 Nov. 1986. From *Otkrytiya Izobret.* (16), 95-6, 1989. C.A. 111:43881r, 1989.