



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Separación de Trazas Metálicas de Ni(II), Mn(II), Co(II),  
Cu(II), Zn(II) y Bi (III) por Intercambio Iónico en una  
Resina Aniónica Tipo Base Fuerte

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRESENTA:

**ROBERTO GREGORIO GARCÍA FRAGOSO**

ASESORES:

DRA. ALMA LUISA REVILLA VÁZQUEZ  
DRA. GUADALUPE PÉREZ CABALLERO



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DEPARTAMENTO DE  
EXAMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Separación de trazas metálicas de Ni (II), Mn (II), Co (II), Cu (II)  
Zn (II) y Bi (III) por intercambio iónico en una resina anionica  
tipo base fuerte.

que presenta el pasante: Roberto Gregorio García Fragoso  
con número de cuenta: 40211146-9 para obtener el título de :  
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 10 de Agosto de 2007

PRESIDENTE	<u>Dr. René Miranda Ruvalcaba</u>	
VOCAL	<u>Dr. Franco Pérez Arévalo</u>	
SECRETARIO	<u>Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>MAI. Manuel Jauregui Renault</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Pablo Hernández Matamoros</u>	

## Agradecimientos

A la máxima y verdadera heroína, no nada más de la parte de la historia que me condujo desde el inicio hasta la conclusión de este trabajo, sino de muchas de las otras partes, desde que vivía debajo de una piel muy estirada en un lugar muy calentito, hasta que se me ocurrió el disparate de hacer una tesis de licenciatura y ahora escribir esta dedicatoria en ella.

Por su tenacidad en mantener, a pesar de todo lo que se oponía y se opone, sus sueños vivos; con la que me enseñó que, siempre y a pesar de todo, podrá lucharse hasta el último aliento. Porque frente a su ejemplo no necesito del de ningún otro guerrero, ni ficticio ni real, ni más tierno ni más constante, ni más decidido ni más valiente.

Porque con su sabiduría, nunca dejó, mientras fui creciendo, que diera con la nariz en la pared, ni más ni menos de lo necesario para que yo mismo me diera cuenta de que estaba frente a una pared. Y cuando en mi necedad creía poderle jurar que no era una pared, me curó la nariz y con mi dedo tomado por su mano, me fue haciendo tocar los ladrillos y el cemento.

Por su liberalidad y generosidad en sus sentimientos benévolos y hermosos, y también en su materia. Porque con ellas, nunca hubo nada que yo necesitara en el corazón o en el mundo exterior, que no me diera o no se esforzara hasta el sudor por darme. Porque a pesar de que esas virtudes en ella son inmensas, su sabiduría fue todavía mayor para distinguir qué no necesitaba o no me haría bien, adentro o afuera y así no importando revolcadas en el suelo, ni chantajes, ni lágrimas, ni salidas de casa tan estúpidas como efímeras, no conseguí lo que podía ser nocivo.

Porque con la libertad y los cuidados que me dio durante mi crianza, de algún modo que no sé si podré entender algún día cómo hacerlo yo mismo con alguien más, ni me asfixié ni me destruí. Porque al ser dicha libertad tan clara y bien intencionada, supe desde muy temprano que si habría algún responsable de mi persona y de mi vida, sería yo. Y no conforme con señalarme cuál era el freno y cómo se usaba el fuste y hasta darme una idea de lo que le gustaría comer a mi caballo y dónde llevarlo a beber, qué podía estar significando una corveta y un resoplido, se tomó el tiempo de describirme detalladamente muchos de los caminos que conocía, advirtiéndome de los peligros y enfatizando las señas sobre los parajes bellos por los que una parada era inexcusable. Porque sus señas en el camino y sus instrucciones para andar sobre caballo, en forma de consejos,

cuidados y reconvenciones, diversificaron enormemente mis opciones y enriquecieron mi libertad, muy lejos de restringirla.

Por haberme infundido cuando muy pequeño, el deseo de hacer las cosas bien y haber permitido, más adelante cuando crecí, que aquello infuso se volviera convicción, parte de mi vida.

Porque con las cosas que hizo y pensó por mí cuando no podía hacerlas por mí mismo y las que muy temprano me dejó hacer y pensar, construyo mi propio modo de estar en el mundo y de verlo; sé que de mí depende lo que yo mismo sea, cómo sea y cómo esté.

En fin, porque durante mi vida hizo por mí lo que quizá yo mismo no habría hecho por mí. Por todo lo dicho y mucho más que ya no debo escribir aquí para que no haya unos agradecimientos tan largos como la tesis misma, te agradezco, **Mamá**.

A aquellos que hicieron durante mi carrera los momentos duros, increíblemente más llevaderos y los momentos buenos, magníficos y que ya no pudieron hacerle nada, aunque muy bien lo intentaron, a los excelsos.

Por su comprensión, su tiempo y su apoyo, les agradezco a mis grandes amigos, **Lizette, Emilio, César, Gerardo y Humberto**. A ti Humberto en especial, por las largas y muy reconfortantes charlas sobre cuestiones que poco o nada tenían que ver con el átomo, cuando aturdido o máximamente irritado por las gratísimas experiencias con gente invaluable, trataba de mantener vivo mi espíritu.

Te agradezco también, ausente añeja, que un día fuiste gran ausente. Por todo lo que sabes y sé. Por todo lo que nunca habría ocurrido de no haber estado ahí ambos. Si la única manera de mostrarte aprecio es no parándome por tu vida, no me verás acercarme voluntariamente a ella ni a diez kilómetros. Sinceramente, que tu vida sea maravillosa; a mí me da igual.

Y por supuesto a ti, que al final te decidiste a venir de muy lejos y quedarte a ver si era cierto que había estrellas de colores que nunca habías visto, en la noche negra. Porque no sé hasta dónde vayamos ni qué hagamos mañana, ni si viviré para cuando leas este agradecimiento, pero sí sé que mientras lo escribo me agrada mucho compartir contigo. Porque inspiras cosas sublimes. Por los pulsos en el corazón, las ternuras que me derriten y la honestidad descomunal. Porque aunque puede ser que no hayas hecho gran cosa en el principio y en el desarrollo de la parte de la historia que nos tiene leyendo

hasta aquí, el último capítulo hasta ahora escrito, es decir, cuando me puse a terminar esta tesis, perdería toda coherencia si prescindieramos de ti. Porque maravillosamente te encuentras aquí y ya no hago en esta dedicatoria más intento de contar cómo es compartir contigo, pues bien veo que para ello ninguna palabra ni ninguna cuartilla me alcanza –apartemos las que te he dicho antes y las que te diré después sólo para nosotros-, te agradezco, lindísima como especial, **Miriam**.

Por su paciencia, dedicación, apoyo, trabajo arduo y generosas directrices, que permitieron la realización de esta tesis, les agradezco con mucho cariño, muy queridas doctoras, **Dra. Alma** y **Dra. Lupita**. A mi revisor, **Dr. Franco Pérez**, por sus valiosas contribuciones para mejorar mi trabajo.

## Índice temático.

1. Objetivos	9
1.1. Objetivo general	9
1.2. Objetivos particulares	9
1.3. Hipótesis	9
2. Introducción	10
3. Bases conceptuales	12
3.1. La Química	12
3.2. La Química Analítica	13
3.2.1. Análisis Químico	13
3.3. Prácticas de laboratorio	13
4. Marco teórico.	15
4.1. Equilibrio químico: una aproximación	15
4.1.1. Equilibrios de complejación	16
4.1.2. Equilibrios de intercambio iónico	17
4.1.3. Equilibrios de distribución	18
4.1.4. Equilibrios interferentes	19
4.1.4.1. Constantes condicionales y coeficientes $\alpha$	20
4.1.4.2. Diagramas de zonas de predominio.	25
4.1.4.3. Diagramas de fracción	28
4.2. Cromatografía de intercambio iónico	29
4.3. Aspectos técnicos del intercambio iónico	35
4.3.1. Intercambiadores de iones	35
4.3.2. Tipos de intercambiadores de iones	35
4.3.2.1. Por su origen	35
4.3.2.1.1. Intercambiadores naturales	36
4.3.2.1.2. Intercambiadores sintéticos	37
4.3.2.2. Por el tipo de iones que intercambian	38
4.3.2.2.1. Intercambiadores catiónicos	38
4.3.2.2.2. Intercambiadores aniónicos	39

<b>4.3.3.</b>	Resinas de intercambio y sus propiedades	40
<b>4.3.3.1.</b>	Propiedades ácido-base	41
<b>4.3.3.2.</b>	Porcentaje de entrecruzamiento e hinchamiento por absorción de agua	42
<b>4.3.3.3.</b>	Capacidad de intercambio	43
<b>4.3.3.4.</b>	Regeneración	44
<b>4.3.4.</b>	Técnicas de intercambio iónico: en discontinuo y en continuo	45
<b>4.3.4.1.</b>	Técnica en discontinuo	45
<b>4.3.4.2.</b>	Técnica en continuo	46
<b>4.3.4.2.1.</b>	Filtración en columna	48
<b>4.3.4.2.2.</b>	Elución fraccionada	49
<b>4.4.</b>	Aplicaciones del intercambio iónico.	49
<b>5.</b>	Fase experimental	50
<b>5.1.</b>	Material, equipo y reactivos	50
<b>5.2.</b>	Metodología experimental	51
<b>5.2.1.</b>	Acondicionamiento de la resina	51
<b>5.3.</b>	Determinación de la capacidad de intercambio experimental de la resina	52
<b>5.3.1.</b>	Técnica en discontinuo	53
<b>5.3.2.</b>	Técnica en continuo	53
<b>5.4.</b>	Separación de trazas metálicas	54
<b>5.5.</b>	Tratamiento estadístico de los datos	56
<b>6.</b>	Resultados y análisis de resultados	57
<b>6.1.</b>	Capacidad de Intercambio	57
<b>6.2.</b>	Separación de trazas metálicas	60
<b>6.2.1.</b>	Perfiles de elución y su análisis	61
<b>6.2.2.</b>	Porcentajes de recuperación y pureza	69
<b>6.2.3.</b>	Modelo Teórico	71
<b>7.</b>	Conclusiones	77
<b>8.</b>	Referencias bibliográficas	78



9. Apéndices	80
<b>Apéndice 1.</b> Determinación de la capacidad de intercambio	80
<b>Apéndice 2.</b> Fracciones de las especies de los iones metálicos en función de [HCl]	88
<b>Apéndice 3.</b> Formatos de las prácticas generadas para la enseñanza experimental del intercambio iónico	101
<b>Apéndice 4.</b> Simbología	116

## 1. Objetivos

### 1.1. Objetivo general

- Efectuar separaciones metodológicas de trazas metálicas de Ni(II), Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) y Bi(III) en mezclas binarias y ternarias, mediante intercambio iónico, utilizando una resina aniónica tipo base fuerte, en presencia de Cl<sup>-</sup> como agente complejante.

### 1.2. Objetivos particulares

- Realizar las separaciones de los cationes metálicos en mezclas acuosas binarias y ternarias mediante una resina aniónica, utilizando ión Cl<sup>-</sup> como agente complejante, amortiguado con HCl, a partir de las condiciones investigadas en la bibliografía.
- Proponer un modelo teórico que justifique las condiciones de amortiguamiento experimentales necesarias para las separaciones de cationes, utilizando criterios empíricos reportados.
- Determinar de una manera sistemática y reproducible la capacidad de intercambio de una resina fuertemente aniónica.
- Implementar dos nuevas prácticas sobre el tema de intercambio iónico, para los manuales de laboratorio de la sección de Química Analítica, de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

### 1.3. Hipótesis

¿Será posible realizar la separación de cationes metálicos en mezclas binarias y ternarias por intercambio iónico, utilizando una resina aniónica, en presencia de Cl<sup>-</sup> como agente complejante?

## 2. Introducción

El trabajo que a continuación se presenta, tiene como intención mostrar de manera ordenada, clara y asequible, los resultados de la investigación cuyos objetivos fueron enunciados en el capítulo anterior.

Para tal fin y puesto que este trabajo pretende dirigirse con preferencia, pero sin exclusividad, a lectores que se encuentren relacionados a niveles de enseñanza superior o menores, con la Química Analítica, éste consta de varios capítulos, que a su vez se han dividido en secciones que el lector puede escoger según su conveniencia.

El capítulo 3 es presentado a manera introductoria y referencial. Titulado “Bases conceptuales” pretende guiar al lector, a manera de vista panorámica, sobre los conceptos más relevantes que subyacen a esta investigación. La importancia de presentar estos conceptos, a juicio del autor, estriba en dos razones: por un lado, conducir al lector no experimentado o neófito hacia una visión integrada y cognoscitivamente ordenada, aunque no abundante, sobre la investigación que se plasma en este escrito y, por otro lado, consiste también en refrendar la importancia que una fundamentación teórica -más allá de la teoría específica- desempeña en una comprensión del tema. El profesionalista vinculado al área química o aquel cuyas aspiraciones en su lectura no coincidan con alguna de las razones aducidas, podrá, si así lo desea, encaminarse directamente al siguiente capítulo.

En el capítulo 4, denominado “Marco teórico”, se revisan y destacan los conceptos imprescindibles y los fundamentos teóricos más importantes, que se precisan para la comprensión del tema que se desarrolla en este escrito. Aún cuando en éste capítulo se presentan conceptos que se hallan discutidos en libros especializados de una manera más profunda y amplia, se busca en él resumir y concatenar los conceptos que servirán como base para el análisis de resultados de este trabajo. La presentación sencilla y resumida de dichos conceptos podrá resultar, para el estudiante de educación superior, un apoyo en texto para el estudio del tema.

La descripción de la metodología experimental que se ha seguido durante todo este trabajo se presenta en el capítulo 5, con descripciones precisas sobre materiales, métodos y técnicas.

En el capítulo 6 se presentan ordenadamente los resultados que fueron producto del diseño experimental y se analizan dichos resultados bajo una óptica teórico-empírica, con apoyo de la investigación previa a este trabajo.

Finalmente, en el capítulo 7, se presentan las conclusiones que se desprenden de este trabajo y se resume brevemente la manera en que se ha llegado a ellas.

De modo que no perdiera continuidad el trabajo se han colocado al final 4 apéndices que se desprenden del cuerpo del mismo, entre los cuales se incluye uno (Apéndice 4) en el que se hace un listado de los símbolos más comunes utilizados en el texto y su significado.

### 3. Bases conceptuales

#### 3.1. La Química

La Química tiene por objeto de estudio, esencialmente, aquella energía cuya detectabilidad sea reproducible. Mayoritariamente, la forma de energía que estudia, es la materia, tal como lo hacen otras ciencias, e.g. la Física o la Botánica. Distinguiéndose de ellas, el objeto formal de la Química, es decir, el aspecto de interés sobre el objeto de estudio, radica en encontrar las relaciones que mantienen la estructura interna de la materia y las propiedades de esta misma [1]. La Química es, entonces, la ciencia que estudia las relaciones que guarda la estructura interna de la materia con sus propiedades. La química conoce de las leyes que rigen los cambios en las propiedades de la materia y su relación con la estructura de la misma, por lo cual, la definición tradicional de esta ciencia: “el estudio de la materia y los cambios que experimenta” [2] está comprendida en la que aquí se da, pero no se limita a ella y en cambio, sí la precisa.

La Química, tal como lo hacen las ciencias exactas, tiene sus cimientos en ideas y conceptos básicos o fundamentales, que habrán de ser aceptadas para tener acceso a aquellos conocimientos basados en estos principios. Para seguir con esta introducción y llegar hasta el conocimiento del cual este escrito se genera, enunciaremos, en los siguientes párrafos, dos conceptos que nos servirán de guía hasta nuestro tema de estudio.

La materia es una forma de energía [3]. Esta forma de energía, puede estudiarse bajo la suposición de que está compuesta de partículas y estas partículas se agrupan. El primer concepto básico que se usará, es el siguiente: la mayor parte de aquellas partículas se agrupan en unidades básicas, en las cuales la forma de agruparse es regular y definida, A dichas unidades básicas se les llama átomos. La combinación de estas entidades da lugar a moléculas. Los agrupamientos mencionados pueden presentarse como sustancia (elemento o compuesto) o bien como mezcla (de sustancias).

El segundo concepto, será el siguiente: existen manifestaciones de la materia en las cuáles se corresponde una composición definida con ciertas propiedades características, esto es, a una composición  $C$  le corresponde una propiedad  $P$ . El conocimiento que se basa en esta idea, es una buena parte de la Química Analítica.

### 3.2. La Química Analítica

Dentro del estudio de la estructura de la materia, es posible indagar sobre la cantidad y la identidad de los átomos o moléculas que están presentes en una mezcla o en un compuesto. La Química Analítica es la parte de la Química responsable de esta indagatoria. Bajo el principio de que a composición definida de un sistema existe una propiedad definida, se ha desarrollado esta parte de la Química.

#### 3.2.1. Análisis Químico

En Química Analítica se recurre, por lo general, a la búsqueda en una muestra de una o más sustancias de interés, las cuales se denominan “analitos”. Bajo el principio mencionado en la sección anterior, a un sistema se le asocia una propiedad en relación con la cantidad e identidad de un analito.

En la búsqueda de un analito, si la propiedad del sistema está relacionada con la identidad de éste en el sistema, pero no se determina su cantidad, se dice que se efectúa un análisis químico cualitativo.

Si en cambio, la propiedad en cuestión es medible y está determinada por la cantidad de analito presente en dicho sistema, el tipo de análisis químico se denomina “cuantitativo”.

### 3.3. Prácticas de laboratorio

Buena parte del conocimiento que las ciencias exactas detentan, se expresa mediante modelos matemáticos que describen ciertos aspectos de los sistemas que éstas estudian. El proceso de enseñanza-aprendizaje, dentro de una carrera orientada hacia este tipo de ciencias, se refuerza y posibilita a través de la experiencia material en la que aquellos modelos muestran su eficacia, es decir, la aplicación concreta de la teoría aprendida.

Bastaría, didácticamente, que dichas experiencias hicieran evidente una relación entre el modelo que se propone y lo que ocurre en la realidad. Sin embargo, para una institución que tiene recursos limitados o que sencillamente desea optimizar el uso de aquellos de los que dispone, no puede ser tomado en cuenta únicamente el aspecto didáctico de las experiencias prácticas (usualmente denominadas “prácticas”) sino debe considerarse también el aspecto económico que la realización material de éstas implica; esto es,

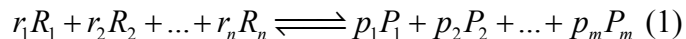
además de ser experiencias que revelen al sujeto una relación clara entre el modelo que se estudia y el comportamiento real del sistema modelado, deben ser costeables y representar una opción viable dentro de los recursos económicos y materiales que puedan ser utilizados en un laboratorio.

Implementar nuevas prácticas que cumplan con la optimización de los recursos materiales y también del tiempo, asignados para el tema de intercambio iónico, es uno de los objetivos de este trabajo (v. Apéndice 3).

## 4. Marco teórico

### 4.1. Equilibrio químico: una aproximación.

Para comprender la parte de este trabajo que hace uso del equilibrio químico, es preciso, al menos, conocer la simplificación de éste para los sistemas acuosos diluidos y su aplicación a los sistemas de dos fases. Según dicha simplificación, para un sistema en el que las actividades de los componentes se aproximan a 1 (sistema ideal), la constante de equilibrio puede expresarse en términos de las concentraciones de las especies involucradas. Es decir, para la reacción reversible representada por la siguiente ecuación química:



Donde  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_n$  simbolizan a los coeficientes estequiométricos de las especies que en la ecuación química aparecen como reactantes,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_n$ , respectivamente y  $p_1$ ,  $p_2$  y  $p_n$  análogamente, son los coeficientes correspondientes para los productos  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_n$ . (De aquí en adelante, puede consultarse el Apéndice 4 como apoyo para la simbología del texto). La constante de equilibrio asociada a dicha ecuación química, en términos de concentraciones, resultaría entonces:

$$K_{eq} = \frac{[P_1]^{p_1}[P_2]^{p_2} \dots [P_m]^{p_m}}{[R_1]^{r_1}[R_2]^{r_2} \dots [R_n]^{r_n}} \quad (2)$$

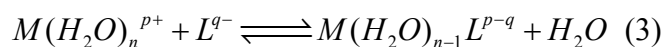
Donde se aplica la simbología usual, en la cual las concentraciones de cada especie quedan expresadas por la especie química encerrada entre corchetes.

Esta simplificación será utilizada a lo largo de este texto, tanto en los equilibrios de distribución como en los de complejación, y es recurrente en los textos de química analítica [4].



#### 4.1.1. Equilibrios de complejación.

Las reacciones de complejación, han sido estudiadas ampliamente y fundamentadas bajo distintas teorías<sup>1</sup>. Conceptualmente, estas reacciones han sido definidas como de intercambio de partícula [5,6], según se esquematiza a continuación en la reacción de sustitución de una molécula de agua del acuocomplejo  $M(H_2O)_n^{p+}$  por la especie  $L^{q-}$ :



donde M representa el ión metálico central del complejo y L un ligante que puede ir intercambiándose en la esfera de coordinación por moléculas de agua, pudiendo poseer carga o no y las cargas de las especies se simbolizan con p y q, respectivamente.

Con el fin de simplificar la ecuación química (3), ésta es usualmente referida en algunos libros de química analítica de modo que las moléculas de agua que se encuentran unidas en el complejo metálico a la izquierda de la ecuación y a la derecha como producto ya sea separadas o aún unidas, se omiten, puesto que son las mismas. Dicha simplificación, puede expresarse como:



En ella,  $K_{ML}$  simboliza la constante termodinámica de formación del complejo  $ML^{p-q}$ .

En general, las constantes de complejación pueden expresarse como:



Como resultado de la simplificación descrita en la ec. (4), la constante termodinámica de equilibrio  $K_{M_mL_n}$  podría expresarse en términos de las concentraciones de las especies involucradas, de la siguiente forma:

$$K_{M_mL_n} = \frac{[M_mL_n^{mp-nq}]}{[M^{p+}]^m [L^{q-}]^n} \quad (6)$$

---

<sup>1</sup> Un estudio completo, para nivel licenciatura, sobre las teorías de complejación, se presenta en: Huheey James E. Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad. 2da edición. Ed. Harla. México 1981.

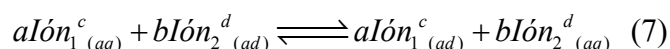
La formación de complejos metálicos, descrita adecuadamente por ecuaciones análogas a la ec. (6), será útil a lo largo de este trabajo, para fundamentar las separaciones analíticas realizadas.

#### 4.1.2. Equilibrios de intercambio iónico.

El intercambio iónico, puede definirse como “el reemplazo en un compuesto sólido, de ciertas especie iónicas, por otras que provienen de una solución que se encuentra en contacto con el sólido” [7].

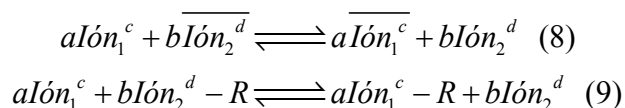
Aunque dicho fenómeno no es considerado [8] “reacción” en la acepción convencional del término, puesto que los productos conservan propiedades similares a las de los reactantes, en cuanto a composición y capacidad de reaccionar, los sistemas en los que se efectúa el intercambio iónico, alcanzan un equilibrio en las concentraciones de productos y reactantes, hecho que puede ser representado convenientemente mediante ecuaciones químicas.

La representación de dicho fenómeno mediante una ecuación “química”, puede esquematizarse como:



Aquí  $Ión_n$  representa a las especies iónicas que participan en el intercambio,  $a$  y  $b$  son los coeficientes estequiométricos de dichos iones y  $c$  y  $d$ , las cargas (positivas o negativas) de las especies iónicas, en las que debe cumplirse que  $ac=bd$  y los subíndices  $(aq)$  y  $(ad)$  representan el estado o fase en el que se hallan los iones, acuoso o adsorbido, respectivamente.

La ecuación (7) puede ser representada de maneras equivalentes alternativas, por ejemplo:



Como puede notarse a simple vista, una ecuación es distinta de otra sólo por la manera en la cual las fases o estados de los iones se simbolizan. En la ec. (8), los iones adsorbidos o en fase sólida están testados y en la ec. (9), los iones adsorbidos se ilustran

como unidos a un grupo funcional R; en ambos casos se omiten los subíndices, porque la alusión a la fase acuosa de los iones no adsorbidos en la fase sólida se obvia.

Aún cuando con la ec. (7) se vierte la representación más general del fenómeno estudiado, se preferirá, a lo largo de este trabajo, la simbología de la ecuación (8), por mantener consonancia con la enseñanza del tema en las asignaturas de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FES Cuautitlán) y considerarla visualmente más representativa.

Partiendo una vez más de la ec. (2), se formulará<sup>2</sup>, en consecuencia, la constante asociada al equilibrio una vez que se ha efectuado el intercambio iónico:

$$K_{blón_2}^{alón_1} = \frac{\overline{[Ión_1^c]^a [Ión_2^d]^b}}{[Ión_1^c]^a [Ión_2^d]^b} \quad (10)$$

En donde las concentraciones en fase sólida usualmente se expresan en mmol(+)/g<sub>intercambiador</sub>, es decir, milimoles carga, milimoles de sitios activos en el intercambiador por gramo de éste y las concentraciones en fase acuosa en mol/L.

El fenómeno estudiado en esta tesis, se basa en ecuaciones derivadas a partir de la ec. (10); en ellas se propone el intercambio de especies cargadas en solución, por aquellas que se hallan adsorbidas al sólido.

En la sección 4.3.4 se discutirá la parte técnica del intercambio iónico que compete a este trabajo.

#### 4.1.3. Equilibrios de distribución

Tomando como base la ec. (10), Kolthoff [9] hace un reordenamiento de términos en la constante de distribución:

$$\frac{[Ión_2^d]^b}{[Ión_2^d]^b} K_{blón_2}^{alón_1} = \frac{\overline{[Ión_1^c]^a}}{[Ión_1^c]^a} \quad (11)$$

<sup>2</sup> Como originalmente lo hace Ringbom, *FCQA*, pág 226

y define [10] el coeficiente de distribución (D), para  $\text{Ión}_1^c$  como:

$$D_{\text{Ión}_1^c} = \frac{[\overline{\text{Ión}_1^c}]^a}{[\text{Ión}_1^c]^a} \quad (12)$$

El coeficiente de distribución es el cociente que relaciona las concentraciones del analito de interés en la fase sólida y en la fase acuosa. En términos prácticos  $D_{\text{Ión}_1^c}$  no constituye un elemento que pueda, por sí solo, permitir al analista conocer las cantidades de la sustancia de interés que se encuentran en cada fase; para tal efecto, es necesario aplicar [11]:

$$\frac{\text{moles}_{\overline{\text{Ión}_1^c}}}{\text{moles}_{\text{Ión}_1^c}} = \frac{[\overline{\text{Ión}_1^c}]^a g}{[\text{Ión}_1^c]^a V} = D_{\text{Ión}_1^c} \frac{g}{V} \quad (13)$$

donde  $g$  es la cantidad en gramos de intercambiador y  $V$  el volumen en litros de solución. A pesar de ello, el coeficiente de distribución es una herramienta útil en dos aspectos: con él puede establecerse la tendencia de un analito a repartirse en dos fases y, de mayor importancia, es mediante el coeficiente de distribución que teóricamente se posibilita el uso de los principios básicos de la cromatografía, aplicada a las separaciones que aquí se presentan.

#### 4.1.4. Equilibrios interferentes<sup>3</sup>

El estudio de la Química, como se dijo anteriormente (v. sección 3.1) trata de conocer, mediante el método científico, las relaciones entre la estructura interna de la materia y sus propiedades. Si existe un cambio en la estructura interna de la materia, las propiedades de esta también cambiarán.

Tanto los cambios en la estructura interna como la manera en que se efectuaron, tratan de describirse mediante sistemas químicos. En estos, se elige arbitrariamente para estudiarse, una parte de la realidad, en la cual se lleva a cabo, usualmente, una transferencia de energía -que puede ser en forma de masa- de interés.

La elección arbitraria de las fronteras del sistema químico y el enfoque que en el estudio de dicho sistema se hace hacia cierta transferencia de energía, son válidos y permiten descripciones efectivas, si se conocen y se ponderan las limitaciones a las que ambos

---

<sup>3</sup> También conocidos como secundarios, laterales, simultáneos o en competencia.

están sujetos. Desafortunadamente, la sobresimplificación indiscriminada e injustificada de los sistemas químicos, es una práctica común, institucional y prolija. Según Rojas “esto se debe a que la mayoría de los textos utilizados en el nivel licenciatura de química dejan la impresión de que los sistemas químicos siempre pueden describirse a través de una sola reacción o proceso fisicoquímico” [12]. Con el objetivo de describir con mayor precisión el estado del analito de interés en un sistema químico, se han desarrollado esquemas teóricos que contemplan aquellas reacciones que suceden simultáneamente con el proceso o la reacción de interés, por ejemplo, el método de equilibrios representativos de Charlot [13], el método de las constantes condicionales de Ringbom [14] y la generalización que de ambos se deriva, para sistemas multicomponentes, multirreaccionantes y multifásicos, de Rojas<sup>4</sup>; los dos primeros aplicados, mayormente, para sistemas acuosos.

La introducción, en este trabajo, de esquemas teóricos que contemplen las reacciones que se llevan a cabo de una manera simultánea y en competencia mutua, en los sistemas químicos estudiados, no es cuestión de erudición académica, sino que fundamenta crucialmente el modelo teórico desarrollado con el objetivo de explicar los resultados experimentales de este trabajo. Para el desarrollo de este método, se usaran de los esquemas teóricos mencionados: el de constantes condicionales de Ringbom y el de equilibrios representativos de Charlot, en la parte correspondiente a la construcción de los diagramas de zonas de predominio (DZP).

#### 4.1.4.1. Constantes condicionales y coeficientes $\alpha$

Aunque el efecto de la fuerza iónica es importante en la descripción precisa del estado material de un sistema en equilibrio, diversos autores [15,16] y la experiencia práctica de los académicos que dirigieron este trabajo, coinciden en que es de mayor relevancia para tal descripción, contemplar el efecto que los equilibrios interferentes ejercen sobre el proceso de interés principal.

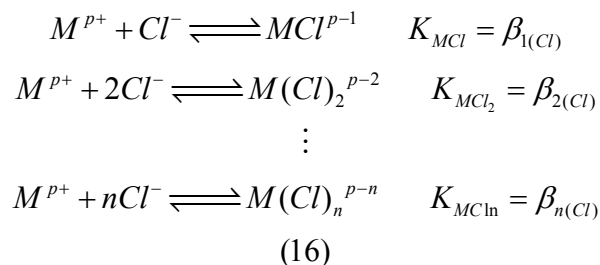
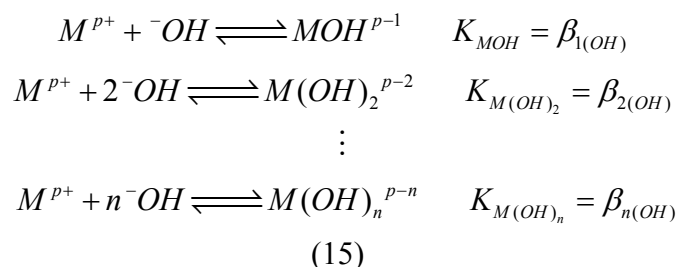
Considérese la ec. (14) como la representación del equilibrio de interés principal, descrito matemáticamente por su constante de equilibrio:



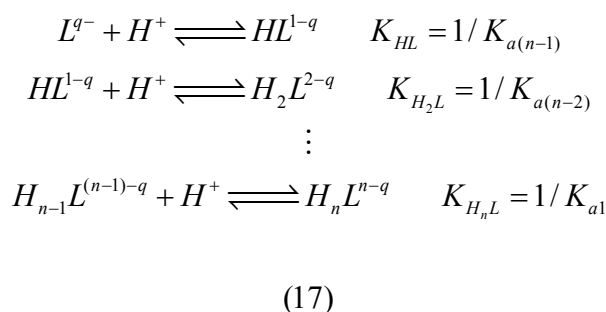
<sup>4</sup> V. referencia 11. especialmente el capítulo 3.

Esta ecuación química, relaciona las cantidades de las especies de interés (ión metálico libre, ligante y complejo) al equilibrio, sin embargo, en un sistema químico en el cuál se llevan a cabo reacciones que afectan o interfieren el proceso representado por la ecuación 14 (ecuaciones interferentes), utilizar únicamente ésta ecuación para tratar de conocer las concentraciones al equilibrio de las especies de interés, resultaría en una aproximación infructuosa, dado que los componentes del sistema no están presentes en sus formas libres, tal como lo expresa  $K_{ML}$ . Es decir, si en el sistema químico están presentes una o varias especies que puedan reaccionar ya sea con el ión metálico o con el ligante o incluso reaccionar con el complejo, al utilizar una ecuación como la ec. (14), las reacciones interferentes no serán contempladas. En el siguiente párrafo, se ejemplifican dichas reacciones interferentes, sobre las especies de interés de la reacción principal.

Ejemplo de las reacciones interferentes para el ión metálico, son las de formación de hidroxó- y cloro- complejos, que están definidas por las siguientes ecuaciones químicas y sus respectivas constantes:



Las reacciones interferentes con el ligante se pueden esquematizar de la siguiente forma:



Y por último, las reacciones interferentes del complejo serán del tipo:



Con el objeto de incluir en la descripción mejor aproximada del equilibrio químico, el efecto que las reacciones interferentes tienen sobre la reacción principal, la ec. (14) se esquematizará adecuadamente, de una manera generalizada, como sigue:



La ecuación 20 representa una ecuación química generalizada [17] en donde  $M'$  representa una especie química generalizada que incluye no solamente al ión metálico libre, sino a todas aquellas especies en las que  $M^{p+}$  no haya reaccionado con  $L^{q-}$ , aún si hubiese reaccionado con un ligante distinto. Análogamente,  $L'$  simboliza la especie química generalizada que incluye a todas aquellas especies de  $L^{q-}$  que no hayan reaccionado con el ión metálico, aún si están unidas con otra especie, como podría ser el  $H^+$ . y  $ML'$  representa la especie química generalizada que incluye a todas aquellas especies en la que el ión metálico esté unido con el ligante, aún aquellas en las que hubiese unión con  $H^+$  o con  $^-OH$  además de con  $L$ . Así mismo, se puede definir una constante asociada a la ecuación química generalizada (ec. 20):

$$K_{ML'}^{M'L'} = \frac{[ML']}{[M'][L']} \quad (21)$$

La constante  $K_{ML}^{M'L'}$  se llama constante de equilibrio condicional sobre M, L y ML,

Donde:

$$[M'] = [M^{p+}] + [MOH^{p-1}] + [M(OH)_2^{p-2}] + \dots + [M(OH)_n^{p-n}] + [MCl_1^{p-1}] + [MCl_2^{p-2}] + \dots + [MCl_n^{p-n}]$$

$$[L'] = [L^{q-}] + [HL^{1-q}] + [H_2L^{2-q}] + \dots + [H_nL^{n-q}]$$

$$[ML'] = [ML^{p-q}] + [MHL^{(p-q)+1}] + [MOHL^{(p-q)-1}]$$

Con la ecuación (20), se generaliza el equilibrio químico de interés, haciendo hincapié en que ninguno de los componentes químicos en cuestión se halla aislado en el sistema y la reacción principal depende de sus respectivas conversiones en otras especies. Así, consideramos finalmente las reacciones interferentes que pueden afectar el equilibrio de complejación, elegido previamente como principal.

Para llevar a términos matemáticos que sean útiles, el concepto antes definido, se introducirán los siguientes coeficientes propuestos por Ringbom [18]:

$$\alpha_{M^{p+}} = \frac{[M']}{[M^{p+}]} = \frac{[M^{p+}] + [MOH^{p-1}] + [M(OH)_2^{p-2}] + \dots + [M(OH)_n^{p-n}] + [MCl_1^{p-1}] + [MCl_2^{p-2}] + \dots + [MCl_n^{p-n}]}{[M^{p+}]}$$

$$\alpha_{M^{p+}} = 1 + \beta_{1(OH)}[OH^-] + \beta_{2(OH)}[OH^-]^2 + \dots + \beta_{1(OH)}[OH^-]^n + \beta_{1(Cl)}[Cl^-] + \beta_{2(Cl)}[Cl^-]^2 + \dots + \beta_{n(Cl)}[Cl^-]^n$$

$$\alpha_{L^{q-}} = \frac{[L']}{[L^{q-}]} = \frac{[L^{q-}] + [HL^{1-q}] + [H_2L^{2-q}] + \dots + [H_nL^{n-q}]}{[L^{q-}]} = 1 + K_{HL}[H^+] + K_{H_2L}K_{HL}[H^+]^2 + \dots + K_{H_nL} \dots K_{H_2L}K_{HL}[H^+]^n$$

$$\alpha_{L^{q-}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a(n-1)}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a(n-2)}K_{a(n-1)}} + \dots + \frac{[H^+]^n}{K_{a(n-2)}K_{a(n-1)} \dots K_{a1}}$$

$$\alpha_{ML^{p-q}} = \frac{[ML']}{[ML^{p-q}]} = \frac{[ML^{p-q}] + [MHL^{(p-q)+1}] + [MOHL^{(p-q)-1}]}{[ML^{p-q}]} = 1 + K_{MHL}[H^+] + K_{MOHL}[OH^-]$$

(22)

Y, se utilizarán las ecuaciones (14), (20) y el grupo de ecuaciones (22), para definir la constante condicional como:

$$K_{ML}^{M'L'} = \frac{[ML']}{[M'][L']} = \frac{\alpha_{ML^{p-q}}[ML^{p-q}]}{\alpha_{M^{p+}}[M^{p+}]\alpha_{L^{q-}}[L^{q-}]} = K_{ML} \frac{\alpha_{ML^{p-q}}}{\alpha_{M^{p+}}\alpha_{L^{q-}}} \quad (23)$$



De la ecuación (23) podemos extraer información relevante sobre el nuevo esquema bajo el que se caracteriza el equilibrio químico de interés:

- **La constante condicional está definida para ciertas condiciones de amortiguamiento y está en función de ellas.** Puesto que los valores de los coeficientes en el grupo de ecuaciones (22) tienen como variables, exclusivamente, las concentraciones de las especies químicas amortiguadas en el medio supuesto, ( $H^+$ ,  $OH^-$  y  $Cl^-$ ) y todas las demás constantes termodinámicas tienen un valor fijo, la magnitud de la constante condicional de la reacción principal está en función de las concentraciones conocidas en el medio amortiguado.
- **En la constante condicional se verifica la injerencia de los equilibrios interferentes en el estado final de equilibrio y éstos se ponderan.** Como lo revelan los coeficientes de las ecuaciones (22), al depender de las condiciones de amortiguamiento, distintos términos pueden aumentar en magnitud, modificando el valor de la constante condicional. Por ejemplo, en el medio amortiguado supuesto, para el coeficiente  $\alpha_{M^{p+}}$ , las contribuciones de los términos que dependen de la concentración de iones  $OH^-$  son menores a las correspondientes contribuciones de los términos que dependen de la concentración de los iones  $Cl^-$ , si las constantes de asociación ( $\beta$ ) fuesen de la misma magnitud. Es decir, los términos matemáticos que incluyan  $[Cl^-]$  serán mayores y de acuerdo con la ec. (23), el coeficiente  $\alpha_{M^{p+}}$  será un término inversamente proporcional con el valor de la  $K_{ML}^{M'L'}$  puesto que la  $K_{ML}$  es una constante. En otras palabras, los equilibrios interferentes que el ión metálico sufra, están contemplados en el coeficiente del ión metálico y entre mayores sean los términos que los representan, si el medio amortiguado lo favorece, la constante condicional tendrá un valor menor, puesto que el coeficiente del metal es un divisor en la igualdad. Consideraciones análogas pueden tomarse en cuenta respecto de los coeficientes  $\alpha_{L^{q-}}$  y  $\alpha_{ML^{p-q}}$ .
- **Los equilibrios interferentes más importantes pueden contemplarse en la constante condicional, sin que sea necesario tomar en cuenta todos los conocidos.** La constante condicional  $K_{ML}^{M'L'}$  es una constante que contempla los equilibrios interferentes del ión metálico, del ligante y del complejo. Si tratáramos con un sistema en el que los equilibrios interferentes del complejo no fuesen

importantes o ni siquiera se conocieran, la constante condicional podría expresarse de la siguiente forma:

$$K_{ML}^{M'L'} = \frac{[ML^{p-q}]}{[M^+][L^-]} = \frac{[ML^{p-q}]}{\alpha_{M^{p+}}[M^{p+}]\alpha_{L^{q-}}[L^{q-}]} \quad (24)$$

donde se reformula la constante y en ella se ponderan los equilibrios interferentes del ligante y del ión metálico, pero no los del complejo.

Similarmente, el coeficiente del ión metálico podría definirse como:

$$\alpha_{M^{p+}} = \frac{[M^+]}{[M^{p+}]} = \frac{[M^{p+}] + [MCl_1^{p-1}] + [MCl_2^{p-2}] + \dots + [MCl_n^{p-n}]}{[M^{p+}]} \quad (25)$$

si los equilibrios en los cuales la formación de hidroxocomplejos se lleva a cabo, se desprecian razonablemente, i.e., si  $[OH^-] = 10^{-13} M$ , tal como sucede a pH=1, es decir, los términos que dependen de la concentración de iones hidroxilo en el coeficiente del metal definido en el grupo de ecs. (22) pueden despreciarse sistemáticamente para redefinir el coeficiente según la ec. (25).

Si los equilibrios interferentes son despreciables, de manera tal que  $[M^+] = [M^{p+}]$ ,  $[L^-] = [L^{q-}]$  y  $[ML^+] = [ML^{p-q}]$ ; entonces  $\alpha_{M^{p+}} = 1$ ,  $\alpha_{L^{q-}} = 1$  y  $\alpha_{ML^{p-q}} = 1$ , por lo cual, la ecuación (24) se reduce a la ecuación (14).

Como corolario de esta sección, es necesario mencionar que el concepto de constante condicional y coeficientes  $\alpha$  (o de Ringbom), se aplica no únicamente a los equilibrios de complejación, sino a los equilibrios redox, de precipitación e incluso, como veremos más adelante, a los equilibrios de distribución.

#### 4.1.4.2. Diagramas de zonas de predominio.

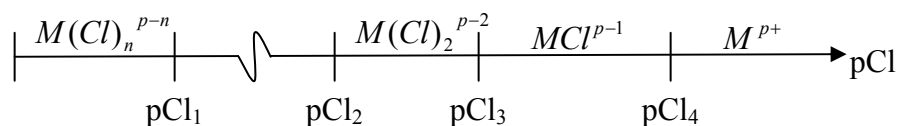
Charlot desarrolló [19] un esquema teórico tomando como eje el sistema Donador-Receptor-Partícula. La comprensión de una parte de este esquema y su uso, ocupan en las materias del plan actual de la Lic. en Química Industrial de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, la mayor parte de dos asignaturas: Química Analítica I y II. Por lo anterior, desarrollar en esta sección todo este conocimiento no sería sino una tarea

impropia. Abundante información sobre dicho esquema puede hallarse bajo la óptica de distintos autores, según lo han dicho Rojas y colaboradores [20].

Para fines de este trabajo, se hará una semblanza somera, con el fin de conducir panorámicamente al lector, hasta la parte del esquema teórico concerniente a este trabajo.

Considérese, nuevamente, el equilibrio químico de la ecuación (4), junto con los equilibrios interferentes enunciados en el grupo de de ecuaciones (15) y (16), como un primer acercamiento.

Con esta información y siguiendo los algoritmos detallados en las obras citadas, es posible diseñar una escala lineal sobre  $-\log[Cl^-]$  (comúnmente pCl) en la que se especifique, bajo ciertas condiciones de concentración de  $Cl^-$ , la especie en la que M se encuentra, predominantemente, en el sistema:



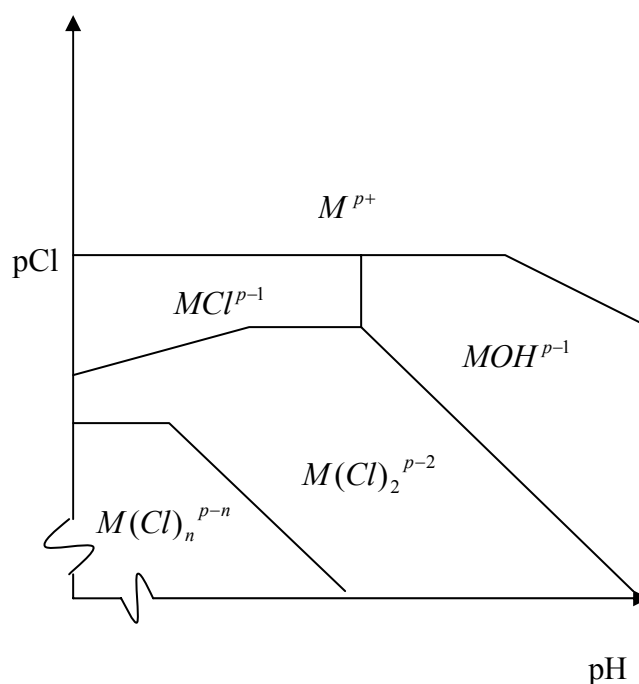
**Fig. 1. Escala lineal de zonas de predominio esquematizada, para  $M^{2+}$  en pCl**

A mayor concentración de iones  $Cl^-$  (menor pCl) la formación de los clorocomplejos será favorecida, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. A menor concentración de los mismos iones (mayor pCl), la posibilidad de formar los clorocomplejos disminuye, por lo que se espera que el ion metálico se encuentre predominantemente en su forma libre<sup>5</sup>,  $M^{p+}$ .

Si además, se toma en consideración que también existen las reacciones de formación de hidroxocomplejos, la construcción de un plano pCl vs. pH puede llevarse a cabo con los algoritmos propios, para dar una serie de regiones en las cuales las especies de M son representativas. Dichas zonas, estarán limitadas por las trayectorias de los equilibrios químicos representativos y son una función de pH y pCl, como se ilustra en la fig. 2

<sup>5</sup> Es ampliamente conocida y usada en textos de Química Analítica la simplificación de que un metal acuocomplejado  $M(H_2O)_n^{p+}$ , tal como se presenta en solución acuosa, es un metal “libre”  $M^{p+}$ , previamente abordada en la sección 4.1.1

Análogamente a la especiación que puede llevarse a cabo en una escala lineal de pCl, al realizar una representación bidimensional con el pCl y el pH como ejes, puede obtenerse un diagrama de zonas de predominio (DZP) en el que se puede obtener información relevante sobre la forma en la que M se presenta mayoritariamente bajo ciertas condiciones del sistema, esto es, se puede situar en el DZP la especie química de M que predomina. Para ello, es preciso definir un amortiguamiento de dos especies del sistema químico: para pCl y para pH, del mismo modo en el que se definió sólo un pCl para la escala lineal.



**Fig. 2** Esquematización de la apariencia de los diagramas de zonas de predominio para un metal  $M^{p+}$ , en el plano pH vs. pCl.

Puede conocerse la especie química de M que predomina, si se localizan las coordenadas ( $pH_{trabajo}$ ,  $pCl_{trabajo}$ ) dentro del plano construido anteriormente. Aquella especie que ocupe la región donde el punto definido por el sistema químico (bajo dos condiciones de amortiguamiento) se localice, será la que predomine.

Es preciso especificar que, bajo este esquema, determinar la forma en la cual M predomina, no significa omitir la existencia de aquellas otras formas químicas que, termodinámicamente, no pueden ser excluidas del sistema; es decir, si bajo ciertas

condiciones de amortiguamiento, determinamos que la especie predominante de M es  $M(\text{Cl})_2^{p-2}$ , no significa ni que las otras especies ( $M^{p+}$ ,  $M\text{Cl}^{p-1}$ ,  $\text{MOH}^{p-1}$  etc.) no existan en el sistema químico, ni que el autor de éste texto desconozca que existen. La aproximación de Charlot, enfocada hacia los equilibrios simultáneos, es una simplificación. En otras palabras, a pesar de que otros equilibrios químicos existen en el sistema y otras especies químicas pueden formarse y de hecho, se forman, el esquema descrito panorámicamente en esta sección permite discriminar las especies químicas que son representativas del sistema y por tanto los equilibrios químicos que las originan. De un universo de equilibrios que pueden efectuarse con los componentes químicos del sistema y de una serie de especies químicas cuya existencia se sigue de ellos, se destacan sólo aquellos que, dadas las condiciones de amortiguamiento del sistema, se efectúen predominantemente y, por tanto, las especies que se formen a partir de dichos equilibrios, serán las representativas.

Parte importante de la planeación en el diseño experimental de este trabajo y un sustento teórico que permite explicar el comportamiento de los sistemas químicos estudiados, se han obtenido a partir de los diagramas de zonas de predominio correspondientes. Al plantear las condiciones de amortiguamiento de los sistemas químicos, elaborar diagramas de zonas de predominio y situar las condiciones de trabajo en ellos, pudo suponerse cuál de las especies químicas predominaría en el sistema y, consecuentemente, pudieron plantearse sus equilibrios correspondientes.

A manera de nota, es necesario recalcar la profundidad del esquema teórico donador-receptor-partícula y, en lo tocante a los fines de este trabajo, decir que múltiples consideraciones habrán ser tenidas en cuenta, para la construcción de los DZP's; especialmente aquellas que contemplan los equilibrios de dismutación de los anfolitos, la estabilidad intrínseca de éstos y, por otro lado, equilibrios de polinucleación o de formación de especies ternarias). Por fortuna, los algoritmos pertinentes a dicha construcción y la descripción abundante y original de dicho esquema teórico, están suficientemente descritos en las referencias presentadas en esta sección.

#### 4.1.4.3. Diagramas de fracción

El conocimiento profundo de los equilibrios acuosos, particularmente para este trabajo, el de los equilibrios de complejación, permite no únicamente precisar las especies que se

encuentran en determinado sistema químico, sino también conocer la cantidad que se halla presente de cada una de ellas.

Toda vez que se posea un conocimiento preciso de las especies que efectivamente se hallan en el sistema químico, se podrá, como en el análisis de resultados de este trabajo sucede, plantear las posibilidades de reacción de éstas.

Los diagramas de fracción, como su nombre lo indica, muestran la parte de cada uno de las especies químicas en solución, respecto del total de ellas; dicho de otra manera, representan la fracción de cada una de las especies en solución, en función de la concentración de la especie química de interés.

Para elaborar los diagramas de fracción para los equilibrios de complejación, se elige como variable, por lo general, la concentración de ligante, sea como  $pL$  o como  $[L]$ .

El algoritmo que se utiliza para elaborar los diagramas de fracción para este trabajo, se discute en el Apéndice 2.

#### 4.2. Cromatografía de intercambio iónico

Las separaciones cromatográficas son técnicas ampliamente conocidas y extensivamente utilizadas, en Química Analítica. Todas ellas tienen en común los mismos principios, aunque los aspectos técnicos y las aplicaciones de aquéllas a distintos sistemas químicos, sean tan diversas. En esta sección se hará una breve revisión de los principios de las separaciones cromatográficas y cómo se relacionan éstos con los aspectos técnicos de la cromatografía de intercambio iónico utilizada en este trabajo.

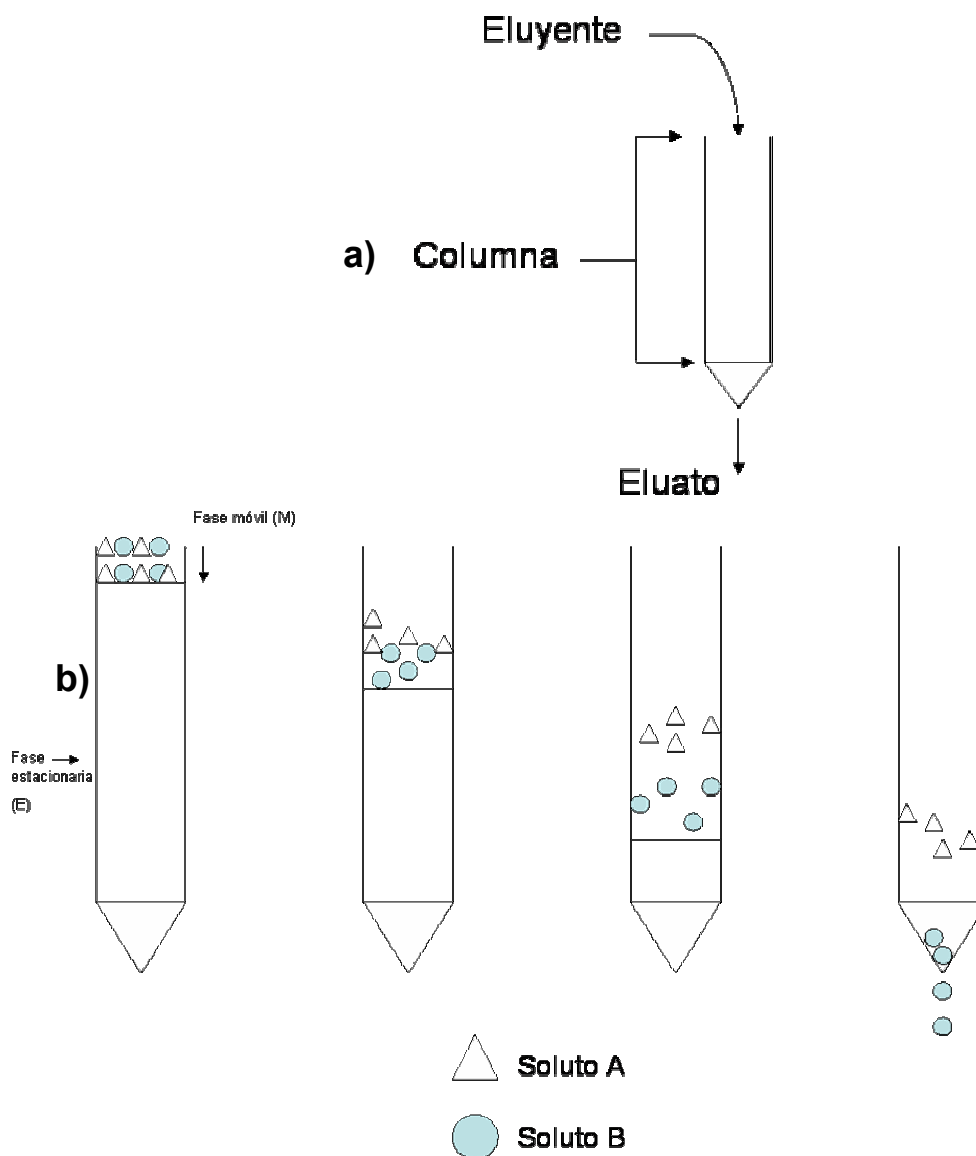
El fenómeno responsable, utilizado en cromatografía para efectuar separaciones de distintas sustancias, es la capacidad que tiene un soluto para repartirse o distribuirse entre dos fases; la parte medular que hace de la cromatografía en columna<sup>6</sup> “un método poderoso de separación y de amplia aplicabilidad” [21], es que, entre las dos fases, se llevan a cabo múltiples y sucesivos equilibrios de distribución (V. sección 4.1.3). Considérese una mezcla de solutos A y B disueltos inicialmente en una fase (fase móvil, M) que migra a través de una columna, ya sea empacada o hueca, en la que la otra fase se encuentra fija (fase estacionaria, E). Considérese, además, que se realiza una adición de M, libre de solutos, por la parte inicial de la columna (eluyente) y que al final de ésta, la

---

<sup>6</sup> No se profundiza aquí sobre cromatografía en capa fina o cromatografía preparativa, cuyas aplicaciones se orientan, mayormente, hacia la Química Orgánica.

fase móvil que ha recorrido toda la columna, sale por la parte final (eluato), de acuerdo a la Fig. 3.

Si el soluto A fuese más afín a E, que el soluto B, paulatinamente y por causa de los equilibrios de distribución que se producen a lo largo de la columna, A y B, inicialmente unidos en la misma solución (v. fig. 3 extrema izquierda), dejarán la columna separadamente (fig. 3 extrema derecha). De acuerdo con la teoría que en este trabajo se utiliza para explicar la separación cromatográfica, equilibrios de distribución como los presentados anteriormente (v. sección 4.1.3,) se llevan a cabo en una serie de celdas de reacción sucesivas o “platos teóricos”, según se verá a continuación.



**Fig.3 Esquematización de una separación cromatográfica en columna. Se destacan en a) Eluyente, eluato y columna y en b) Fase móvil, Fase estacionaria y solutos.**

Con el fin de ejemplificar una separación cromatográfica, se asumirá que el valor del coeficiente de distribución<sup>7</sup> del soluto A es:  $D_A=1.0$ . Sean los platos teóricos (r) celdas unitarias a lo largo de la columna, en las que se lleva a cabo un equilibrio de distribución nuevo, cada que existe una transferencia (n). En  $n=0$ , las fases móvil y estacionaria entran en contacto, por lo que  $D_A=1.0$  se satisface cuando:

$$D_A = \frac{[A]_M}{[A]_E} = 1.0 \quad (26)$$

Conforme el número de transferencia avanza, la fase móvil va viajando a través de la columna, es decir, recorriendo los platos teóricos. Nueva fase móvil, que no contiene soluto, es presentada a la fase estacionaria del primer soluto con cada transferencia; la fase móvil desplazada, es presentada a la fase estacionaria del siguiente plato teórico y, la fase móvil que va a la vanguardia en el avance, encuentra siempre nueva fase estacionaria. Por conveniencia, asumiremos que los volúmenes de las fases móvil y estacionaria, son iguales y que por tanto, el cociente  $\frac{V_E(mol_A)_{total}}{V_M(mol_A)_{total}} = 1$ , por lo que será posible expresar en fracciones mol, el reparto, según el grupo de ecuaciones (27):

$$D_A = \frac{[A]_M}{[A]_E} = \frac{(mol_A)_M(V)_E}{(mol_A)_E(V)_M} \quad D_A = \frac{\frac{(mol_A)_M(V)_E}{(mol_A)_{total}}}{\frac{(mol_A)_E(V)_M}{(mol_A)_{total}}} = \frac{x_M}{x_E}$$

$$\text{donde } \frac{V_E(mol_A)_{total}}{V_M(mol_A)_{total}} = 1 \quad (27)$$

Las ecuaciones anteriores permiten elaborar la Tabla 1, en la que se aprecia el reparto de A, entre las dos fases, conforme aumenta el número de transferencias, expresado en fracción molar, bajo las siguientes consideraciones: Dado que  $D_A=1$ , al entrar en contacto M y E al inicio ( $n=0$ ) para el primer plato teórico ( $r=0$ ), teniendo el total de soluto, éste se distribuye satisfaciendo la ec. 26 y que  $X_M+X_E=1$ , con  $X_M=X_E=0.5$  para  $r=0$ . Si la fase móvil avanza hacia abajo, por adición de más de ella que no contiene soluto, en la primera

<sup>7</sup> Véase ec.(13)



transferencia ( $n=1$ ) la fase estacionaria del plato teórico  $r=0$  se encontrará con nueva fase móvil, distribuyendo la cantidad de A que ella misma tenía, entre las dos, de manera que nuevamente  $D_A=1$ , pero en cambio  $X_M+X_E=0.5$  con  $X_M=X_E=0.25$  en  $r=0$  puesto que 0.5 es la fracción mol que la fase estacionaria retuvo después de la primera transferencia; la misma condición se cumple para el plato teórico  $r=1$ , puesto que la fase móvil que dejó  $r=0$  llevo consigo 0.5 de fracción y se encontró con fase estacionaria nueva. Para  $n=2$ , nueva fase móvil se adicionará al sistema y ésta entrará en contacto con la fase estacionaria de  $r=0$ , se verifica de nuevo que  $D_A=1$ , pero  $X_M+X_E=0.25$  con  $X_M=X_E=0.125$ ; ocurriendo también para  $r=2$ , con la diferencia de que es la fase móvil quien lleva 0.25 de fracción a repartirlo con la fase estacionaria de éste plato teórico. En cambio, para  $r=1$ , la fase móvil que avanzó de  $n=0$  a  $n=1$  en esta transferencia, tenía soluto y se encontró con fase estacionaria que también lo tenía; de manera que las fracciones cumplen  $D_A=1$  y  $X_M+X_E=0.5$  con  $X_M=X_E=0.25$ . Haciendo transferencias del mismo tipo, en las que se cumpla siempre que  $D_A=1$  y  $X_M+X_E=X_{\text{total}}$  en el plato teórico, se ha elaborado la Tabla 1.

**Tabla 1. Fracciones mol del soluto A para cada fase, en un sistema de cromatografía en columna donde  $D_A=1.0$**

Plato teórico (r)	Número de transferencia (n)											
	0		1		2		3		4		5	
	$X_M$	$X_E$	$X_M$	$X_E$	$X_M$	$X_E$	$X_M$	$X_E$	$X_M$	$X_E$	$X_M$	$X_E$
0	0.5	0.5	0.25	0.25	0.125	0.125	0.0625	0.0625	0.03125	0.03125	0.015625	0.015625
1			0.25	0.25	0.25	0.25	0.187	0.187	0.125	0.125	0.07812	0.07812
2					0.125	0.125	0.187	0.187	0.1875	0.1875	0.15625	.015625
3							.0062	0.062	0.125	0.125	0.15625	0.15625
4									0.0312	0.0312	0.07812	0.07812
5											0.01562	0.01562
...↓												...→

El gráfico 1 presenta la distribución de las fracciones mol de A en los platos teóricos, conforme aumenta el número de transferencia.

En este gráfico, se aprecia la formación de una banda que avanza por los platos teóricos, conforme aumenta el número de transferencias, es decir, el número del plato teórico donde el total de la concentración es mayor, se va desplazando conforme el número de transferencias se hace mayor.

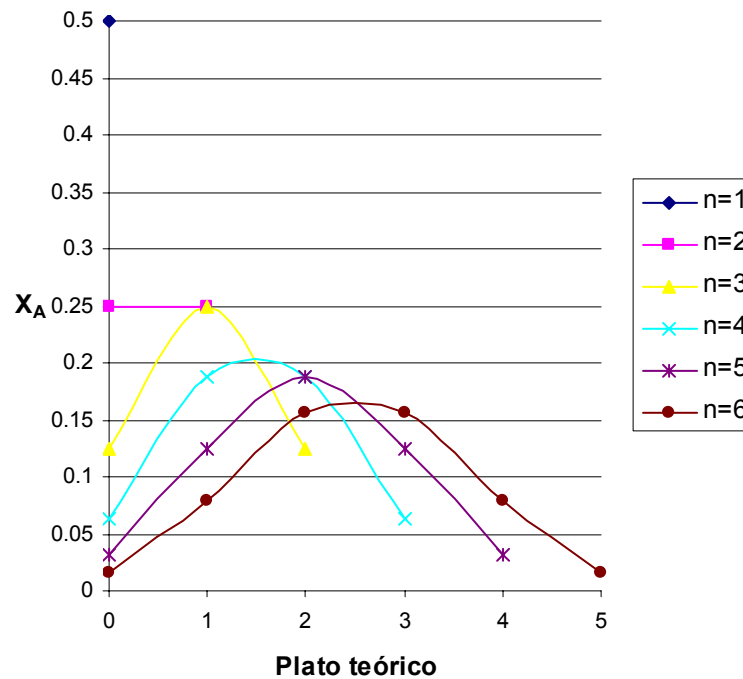
Considérese ahora un sistema en el que los coeficientes de reparto de dos solutos, sean distintos pero sus cantidades sean las mismas:

$$D_A * ctte = \frac{x_{AM}}{x_{AE}} * ctte. = 1.0 * ctte.$$

$$D_B * ctte = \frac{x_{BM}}{x_{BE}} * ctte. = 5.0 * ctte.$$

(28)

**Gráfico  $X_A$  vs. Plato teórico**



**Gráfico 1. Fracción mol de soluto A (en fase móvil o estacionaria) vs. Plato teórico conforme aumenta el número de transferencia.**

La afinidad menor, respecto del soluto B, que el soluto A presenta por la fase móvil permite que éste permanezca libre en la fase móvil una fracción menor de tiempo [22], lo que hace que el soluto B se desplace más rápidamente a lo largo de la columna y sea eluido por completo primero. De manera análoga a la formación de bandas de soluto conforme el número de transferencias aumenta, ilustrada en el gráfico 1, equilibrios de distribución que parten de las ecs. (27) dan lugar a la formación de bandas, que avanzan

desigualmente, según la afinidad de los distintos solutos, por la fase estacionaria (fig. 3 b). Los equilibrios de distribución que se lleven a cabo, a lo largo de la columna, determinarán en mucho la posibilidad de separar los solutos A y B.

La aplicación más ampliamente utilizada que se da a la cromatografía en columna, es la de separar solutos; por ello, es importante conocer las condiciones bajo las cuales se efectúa la separación en el sistema. En sistemas de alto desempeño, como lo son aquellos arreglos instrumentales diseñados para Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) o Cromatografía de Iones (CI) o Cromatografía de Gases (CG), por citar algunos, es posible la detección en línea de la concentración de analito en el eluato y, con sistemas generalmente gobernados por un ordenador o al menos, con un graficador como interfaz usuario-aparato, los parámetros requeridos para conocer tiempos de retención, ancho y altura de pico y área bajo la curva, son obtenidos directamente. En este trabajo, según se describe en la sección correspondiente a la metodología experimental, la elaboración de los perfiles sigue un algoritmo discreto, por oposición al continuo que se obtiene de monitorear, en línea, la concentración de analito. Por lo anterior y procurando dar cuenta de la efectividad de la separación, aún cuando los parámetros mencionado en el párrafo precedente, no tienen correspondencia en sistemas discretos, se eligen los parámetros recuperación y pureza para este fin, según el significado dado en las ecs. (29).

$$\% \text{ Recuperación}_{\text{Metal}} = \frac{\text{Cantidad de metal en la fracción seleccionada}}{\text{Cantidad total de metal inicial}} (100)$$

$$\% \text{ Pureza}_{\text{Metal}} = \frac{\text{Cantidad de metal de interés en la fracción seleccionada}}{\text{Cantidad total de metales en la fracción seleccionada}} (100)$$

(29)

Partiendo de este grupo de ecuaciones (29), según se verá en secciones precedentes, será posible conocer la efectividad de las separaciones planteadas en este trabajo y, así evaluar los resultados experimentales.

### **4.3. Aspectos técnicos del intercambio iónico.**

Una técnica analítica, normalmente, puede aplicarse en una multiplicidad de sistemas químicos, que se rigen bajo los mismos principios. En la sección 4.1.2 han sido enunciadas las ecuaciones químicas con las que el intercambio iónico puede ser descrito como fenómeno químico, genéricamente; en esta sección se proporciona un acercamiento hacia los aspectos técnicos que las aplicaciones de dicho fenómeno implican, dando importancia enfática hacia aquellos que posean relación directa con las separaciones realizadas en este trabajo.

#### **4.3.1. Intercambiadores de iones**

Los intercambiadores más utilizados y que poseen valor para el análisis son, generalmente, insolubles en agua y en la mayoría de solventes inorgánicos. Dichos materiales, deben contener iones “activos” o intercambiables, que pueden ser sustituidos reversiblemente, en el sólido (v. sección 3.1.2), si se ponen en contacto con una solución que se halle rodeándolos sin que el intercambiador sufra daño físico apreciable [23].

#### **4.3.2. Tipos de intercambiadores de iones**

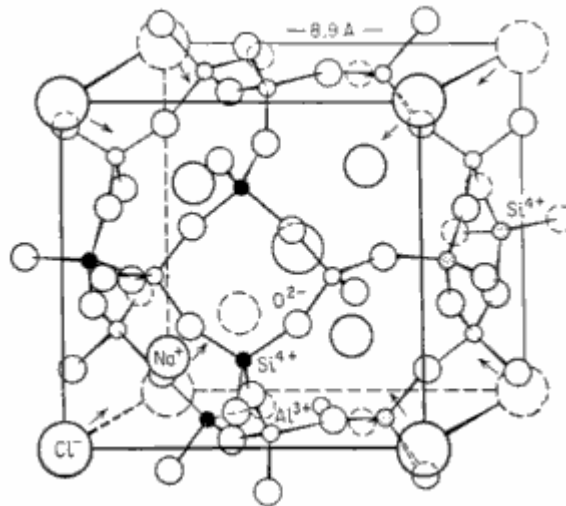
En esta sección se procurará hacer una distinción entre los tipos de intercambiadores de iones, a fin de establecer con mayor precisión el conocimiento técnico sobre este tema y al mismo tiempo, delimitar el alcance del trabajo aquí presentado. Las clasificaciones que serán presentadas a continuación, hacen distinción entre los intercambiadores de iones, basándose principalmente en dos características de ellos: su origen y su naturaleza química.

##### **4.3.2.1. Por su origen**

En la naturaleza, el fenómeno de intercambio iónico se lleva a cabo en variados sistemas, por ejemplo, en suelos y células. El conocimiento generado a partir del estudio de dichos sistemas, permitió sintetizar intercambiadores de iones. De este hecho, se desprende que existen dos tipos de intercambiadores por su origen.

#### 4.3.2.1.1. Intercambiadores naturales

Los intercambiadores iónicos naturales son, por excelencia, minerales. La estructura química de dichos intercambiadores, está configurada con base en redes cristalinas de aluminosilicatos, en las cuales las cargas de los átomos de oxígeno terminales de las redes, son compensadas cationes alcalinos, alcalinotérreos y a los iones correspondientes de los metales de transición. Los intercambiadores minerales pueden tener la posibilidad de alojar a los cationes, o bien entre sus redes cristalinas, o bien en la superficie de sus cristales, de acuerdo a su estructura. Entre los minerales del primer tipo, la familia de las zeolitas es la más representativa. De ellas, destacan la analcita, la chabazita y la sodalita (fig. 4), por citar algunas.



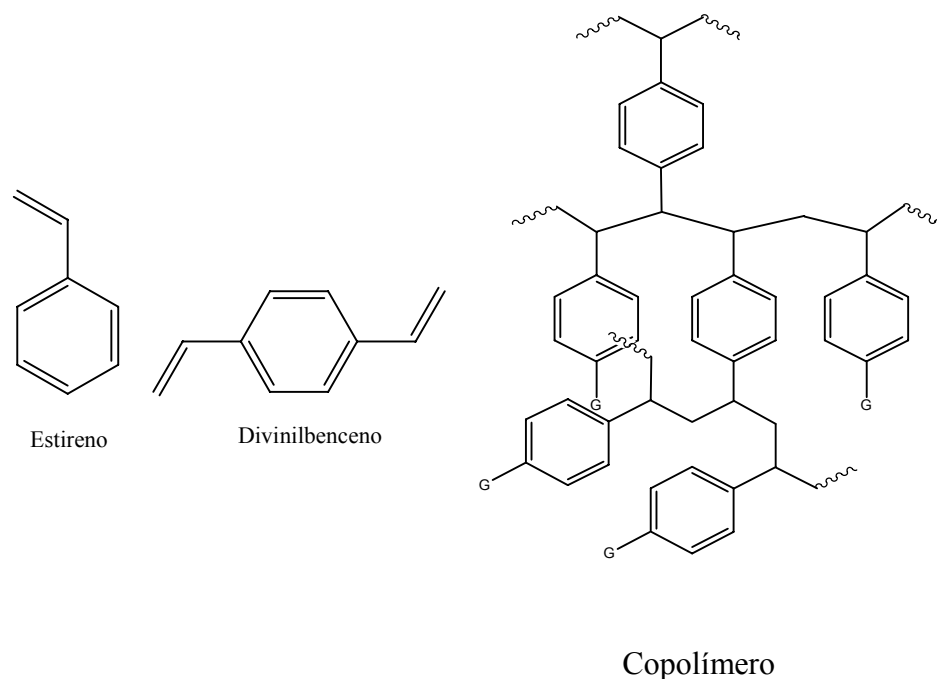
**Fig. 4 Celda unitaria de la sodalita, un mineral de la familia de las zeolitas. (Modificado de Frieder Helferich. *Ionexchange. Publicaciones Courier Dover. EUA 1995. Pág. 11 en línea*)**

Si los sitios de intercambio del intercambiador mineral se encuentran en la superficie de la red cristalina y no al interior de ella, el material del que se trata se clasifica como una arcilla mineral. Aunque éstas tienen propiedades distintas a los minerales (como resistencia química y física), nuevamente los aluminosilicatos son los responsables de la posibilidad de retener iones, pues éstos minerales arcillosos (secundarios) son formados a partir de los minerales (primarios). Entre las arcillas minerales más comunes, destacan la caolinita, la vermiculita y la guibsita.

#### 4.3.2.1.2. Intercambiadores sintéticos

A partir del conocimiento adquirido del estudio de los intercambiadores de iones naturales, fue posible obtener intercambiadores sintéticos con ciertas propiedades mejoradas, como son la resistencia química y la selectividad hacia ciertos tipos de iones. Históricamente, los intercambiadores sintéticos inorgánicos aparecieron antes que los orgánicos, pero hasta la década pasada, éstos desplazaron a los primeros debido a su (en cuanto a) mejor eficiencia y variedad de aplicaciones [24].

Los intercambiadores orgánicos sintéticos, que por su importancia ocupan la mayor parte de esta sección, tienen estructura amorfa (no cristalina) de cadenas hidrocarbonadas. Normalmente, se obtienen por copolimerización de moléculas de estireno y divinilbenceno (Fig. 5).



**Fig. 5 Moléculas de estireno y divinilbenceno y ejemplo de una posible red copolimérica.**

Donde G es el grupo funcional que permite la adsorción de los iones intercambiables.

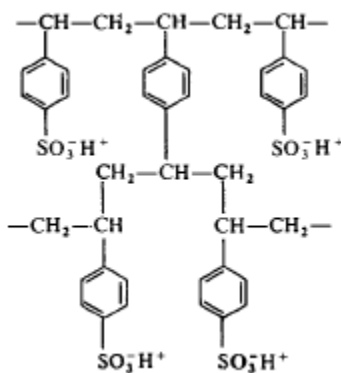
Uno de este tipo de intercambiadores, mejor conocidos como “resina”, fue utilizado en el desarrollo de este trabajo. En secciones posteriores, se detallarán las propiedades de él, referentes al trabajo analítico.

#### 4.3.2.2. Por el tipo de iones que intercambian

En la sección anterior, se revisaron las estructuras químicas de algunos intercambiadores de iones, y se delineó la relación que dichas estructuras tenían con la posibilidad de intercambiar iones. Los sitios de intercambio, retendrán iones de carga contraria, como se ha dicho anteriormente, por tanto, la estructura química determinará que tipo de iones pueden intercambiarse (o retenerse). Dependiendo del tipo de iones que intercambien, los intercambiadores pueden ser aniónicos o catiónicos. Aniónicos si los iones que se intercambian poseen carga negativa y catiónicos si los iones intercambiados tienen carga positiva.

##### 4.3.2.2.1. Intercambiadores catiónicos

Las cargas negativas resultantes de la formación de cristales por aluminosilicatos (v. fig 4) son responsables de que ciertos compuestos minerales, exhiban la propiedad de retener cationes. El mismo principio aplica para los intercambiadores de iones inorgánicos que son preparados sintéticamente. Una vez que un catión se ha retenido, complementando las cargas negativas del mineral, será susceptible de entrar en un equilibrio de intercambio iónico. Eventualmente cualquier catión podrá entrar en competencia por los sitios activos del mineral, sea un catión metálico u orgánico como el amonio, por ejemplo. Para el caso de los intercambiadores sintéticos orgánicos, los grupos funcionales que tienden a poseer una elevada densidad electrónica disponible o carga formal negativa, son los responsables de la capacidad de intercambiar iones positivos. Los iones  $H^+$  o  $Na^+$ , por citar los más comunes, ocupan los sitios activos de los intercambiadores sintéticos y con ellos es que se hace posible el correspondiente equilibrio de intercambio iónico, frente a otro catión. De acuerdo con la fig. 6 el grupo funcional G corresponderá, si se trata de un intercambiador de cationes, a grupos ácidos como  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  o  $^-OH$ .

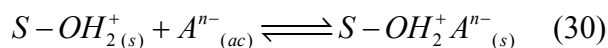


**Fig. 6 Esquematzación de una resina de intercambio catiónico con grupos sulfonio como sitios activos.**

Como puede suponerse, en una primera aproximación, la densidad electrónica o carga formal que estos grupos ostentan, depende directamente, entre otras cosas, de los equilibrios ácido-base de los grupos funcionales en cuestión. Dicha propiedad será discutida con mayor profundidad, en la sección 4.3.3.

#### 4.3.2.2.2. Intercambiadores aniónicos

Cuando los sitios activos de los minerales se protonan, es posible que se retengan en ellos aniones que complementen este tipo de cargas. Dicha retención puede ilustrarse de la siguiente manera:



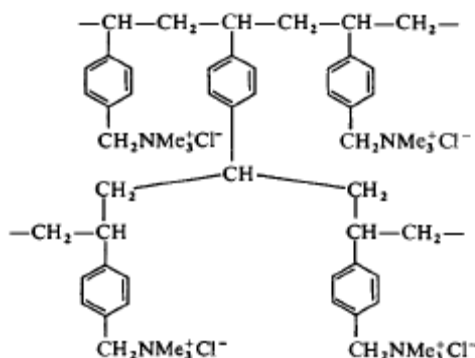
Donde S representa la parte no terminal del aluminosilicato, unida al grupo terminal protonado OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, A<sup>n-</sup> representa al anión que está siendo adsorbido y los subíndices (s) y (ac) denotan la fase sólida y acuosa, respectivamente, en la que se hallan los reactantes y los productos. Un anión así retenido, podrá entrar en competencia con algún otro anión, lo que podrá ser descrito en términos de equilibrio de intercambio iónico.

Análogamente a lo que sucedía con los intercambiadores orgánicos catiónicos, para el caso de los intercambiadores orgánicos aniónicos, ciertos grupos funcionales permitirán la retención de aniones y que se lleve a cabo el equilibrio de intercambio aniónico. Dichos grupos funcionales son, usualmente, derivados del grupo amino: como -NH<sub>2</sub> -NHCH<sub>3</sub> o -N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH. (v. fig 7) De la misma manera que sucede con los intercambiadores catiónicos, su efectividad en la retención y los equilibrios de intercambio iónico que



alcancen, serán dependientes de los equilibrios ácido-base que los propios grupos ostenten.

Un intercambiador con grupos funcionales de amina cuaternaria, es el que se utiliza en el trabajo experimental aquí presentado; cuyas propiedades se mencionarán en la sección 4.3.3.



**Fig. 7 Esquematación de una resina de intercambio aniónico, con grupos de de amonio como sitios activos.**

#### 4.3.3. Resinas de intercambio y sus propiedades.

En secciones precedentes se ha hablado de los intercambiadores de iones y de la manera en que se efectúan los equilibrios de intercambio iónico en ellos. Es menester dedicar una sección específicamente a los intercambiadores orgánicos sintéticos y a las propiedades de interés analítico que ellos poseen, pues este trabajo se ha realizado utilizando uno de ellos.

Las propiedades que analíticamente figuran como importantes entre los intercambiadores de iones sintéticos son las siguientes: propiedades ácido-base, porcentaje de entrecruzamiento, hinchamiento por absorción de agua y capacidad de intercambio. Para fines prácticos, la posibilidad de regeneración de una resina es también un parámetro importante y aunque normalmente no incide dicha propiedad en el trabajo analítico, para fines de este trabajo cobra importancia, dado que, gracias a la posibilidad de regeneración, fue posible la medición de la capacidad de intercambio.

#### 4.3.3.1. Propiedades ácido-base

El comportamiento ácido-base de las resinas de intercambio iónico, es una propiedad directamente ligada con la posibilidad de retener aniones o cationes. El rango de pH en el que éste comportamiento es efectivo es un factor determinante para poder utilizar cierto intercambiador.

La densidad electrónica o bien, la carga formal que los grupos funcionales activos posean, es, como se ha dicho anteriormente, la responsable de retener iones de carga contraria y de poder llevar a cabo equilibrios de intercambio iónico con ellos. Una resina que posea grupos ácidos, podrá intercambiar aniones y aquella que posea grupos básicos, podrá intercambiar cationes.

Dependiendo de la posibilidad de mantenerse activos los grupos funcionales de la resina en cierto rango de pH, una resina puede ser fuerte o débil. Será fuerte si sus grupos funcionales activos no pierden la posibilidad de intercambiar iones en ningún valor de pH y débil si ocurre lo contrario (tabla 2).

**Tabla 2. Grupos funcionales activos en las resinas de intercambio.**

	<b>Ácidas</b>	<b>Básicas</b>
<b>Fuertes</b>	R-SO <sub>3</sub> H	R-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl
<b>Débiles</b>	R-COOH, R-OH	R-NH <sub>2</sub> , R-NHCH <sub>3</sub>

Los intervalos aproximados<sup>8</sup> de pH en los cuales las resinas mantienen su capacidad de intercambiar iones, en la tabla 3:

<sup>8</sup> Los intervalos varían dependiendo de la fuente consultada. La compañía Dow Chemical restringe el uso de las resinas ácidas débiles a un  $\text{pH} \geq 7$ , lo que difiere de la información proporcionada por Harris, *óp cit.* Pág 734.

**Tabla 3. Intervalos de pH en los cuales las resinas de intercambio se mantienen activas**

Tipo de Resina	pH													
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ácida fuerte	✓													
Ácida débil	x		✓											
Base fuerte	✓													
Base débil	✓								x					

✓ = se mantiene activa  
x = no se mantiene activa

La causa de que las resinas pierdan su capacidad como intercambiadores puede visualizarse sencillamente, si se toma en cuenta que, para las ácidas débiles, el grupo carboxilo se protona a valores de pH bajos y la carga negativa que retiene a los cationes, queda satisfecha por el protón. Para resinas aniónicas débiles, la desprotonación del grupo amino, a valores levemente básicos, impide que se ejerza atracción sobre aniones.

#### 4.3.3.2. Porcentaje de entrecruzamiento e hinchamiento por absorción de agua

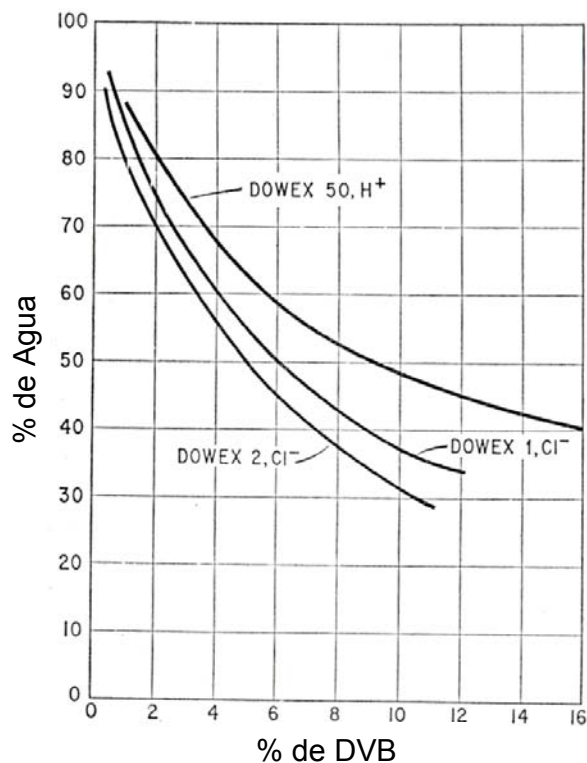
Las resinas preparadas sintéticamente, como un copolímero de estireno-divinilbenceno, pueden tener distintas proporciones de ambos monómeros y estas proporciones les confieren propiedades diferentes.

El porcentaje de entrecruzamiento se denota, según la compañía Dow [25] con una "X" junto con un numeral, que precede al nombre de la resina. Esta característica hace referencia al porcentaje de divinilbenceno (DVB) que contiene la red polimérica. Así, la resina usada en este trabajo, Dowex 2-X8, tiene un 8% de entrecruzamiento, lo que significa, que contiene 8% de DVB en su red y 92% "de estireno y otros monómeros monovinílicos" [26] El DVB contribuye, en una polimerización, a la posibilidad de generar una red tridimensional y a hacer al polímero insoluble [27].

Un hecho importante que se desprende de dichas contribuciones, radica en la capacidad que el polímero tiene para hincharse por absorción de agua y para hacerse accesible a los iones que se intercambiarán. La difusión de los iones al interior de la resina se facilita en una resina hinchada y que contenga una baja proporción de DVB. Este paso en el uso de una resina es determinante, dado que, de no efectuarse, podría provocar una drástica

caída en la capacidad del intercambio iónico, tal como se estudió en los experimentos preparatorios de este trabajo.

En el gráfico 2 se muestra la relación que guarda el porcentaje de DVB, con el contenido porcentual de agua en una resina hidratada.



**Gráfico 2. Porcentaje de DVB vs. Porcentaje de Agua en una resina hidratada, para distintos tipos de resina (modificado de The Dow Chemical Company. Dowex: Ion exchange. The Dow Chemical Company. Chicago 1959. pág 17)**

Es preciso hacer notar que la absorción de agua por una resina de intercambio, se lleva a cabo, fundamentalmente, por solvatación de los grupos funcionales activos; sin embargo, dicha solvatación es posible si éstos son accesibles al agua, lo que depende, en última instancia, del porcentaje de entrecruzamiento.

#### 4.3.3.3. Capacidad de intercambio

Hasta ahora se ha descrito cualitativamente la capacidad de un intercambiador de iones, haciendo referencia al tipo de iones que dicho material puede retener, pero no se ha tomado en cuenta la cantidad de ellos que se puede intercambiar o retener, siendo ésta, para trabajo analítico, de suma importancia. En esta sección se introducirá el parámetro

que expresa la parte cuantitativa de la capacidad de un intercambiador y, como se verá en la sección 6.1, ésta será determinado experimentalmente para el intercambiador de trabajo.

La capacidad de intercambio ( $C_I$ ) de un material se define como “el número de equivalentes de iones que pueden ser adsorbidos por unidad de masa” [28] y matemáticamente, se expresa según la ec. (31)

$$\text{Capacidad de intercambio} = C_I = \frac{\text{equivalentes adsorbidos}}{\text{unidad de masa}} \quad (31)$$

Esta propiedad del material intercambiador, es una de las más importantes, pues determina la posibilidad de que el intercambio de iones pueda efectuarse satisfactoriamente; es decir, el valor de  $C_I$  permite conocer la cantidad máxima de iones que pueden ser adsorbidos por dicho material y en consecuencia, la cantidad máxima de iones que pueden intercambiarse.

Esta capacidad, depende de los sitios activos de la resina y puede determinarse, como se verá más adelante, utilizando distintos iones intercambiables.

#### 4.3.3.4. Regeneración

En la sección 4.3.2.1.2 se ha destacado la alta resistencia química que tienen los intercambiadores de iones sintéticos, por contraposición a la baja resistencia que tienen los naturales. En parte gracias a esta resistencia química, los intercambiadores sintéticos pueden regenerarse, quedando sus sitios activos nuevamente disponibles para el intercambio. La regeneración de un intercambiador consiste en satisfacer todos los sitios activos del intercambiador, con un solo tipo de iones. Dependiendo de la aplicación para la que se utilicen los intercambiadores, se seleccionará el regenerante. La compañía Dow Chemical recomienda, por ejemplo, para sus resinas comerciales y dependiendo de la aplicación, los regenerantes que se presentan en la tabla 4:

**Tabla 4. Regenerantes recomendados por aplicación, según la compañía Dow Chemical.**

<b>Aplicación</b>	<b>Regenerante</b>
Suavización de agua (resina catiónica)	Solución de Na <sup>+</sup>
Neutralización de base (resina catiónica)	Solución de H <sup>+</sup>
Neutralización de ácido (resina aniónica)	Solución de OH <sup>-</sup>

En el presente trabajo, el regenerante final también fue seleccionado de acuerdo a la aplicación. Para la medición de los valores de las capacidades de intercambio, se usaron soluciones de NaOH y para la cromatografía, una solución de Cl<sup>-</sup>, puesto que, como se verá más adelante, se procuró mantener una concentración de iones Cl<sup>-</sup> controlada, en el eluyente, por lo que era preciso que la resina devolviera dichos iones en el intercambio.

La manera de acondicionar la resina, previa a los intercambios, fue la sugerida por Vogel [29].

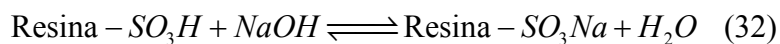
#### **4.3.4. Técnicas de intercambio iónico: en discontinuo y en continuo**

Existen dos maneras usuales de hacer entrar en contacto un sólido intercambiador de iones con un líquido que los contenga a manera de que el fenómeno de intercambio pueda producirse: la técnica en discontinuo (o en vaso o por etapas) y la técnica en continuo (o en columna). En el presente trabajo, estas dos técnicas fueron utilizadas en la determinación de los valores de la C<sub>i</sub>. Sin embargo, por la naturaleza de los objetivos y de la eficacia de las técnicas, la separación de los iones metálicos en solución se llevó a cabo exclusivamente mediante la técnica en continuo. Cada una de las dos técnicas, se describe a continuación.

##### **4.3.4.1. Técnica en discontinuo**

También llamada “en vaso” o “por etapas”, la técnica consiste en “verter la resina y la solución en un mismo recipiente, mezclando” [30] y “facilitándose la consecución del equilibrio por agitación y permanencia de los componentes de la mezcla en contacto” [31]. Posteriormente, la resina es separada de la solución sobrenadante (preferentemente por filtración) y aquella puede ser reutilizada. La proporción en la que el intercambio se lleva a cabo, depende en buena parte, de la selectividad de la resina hacia el componente

intercambiado. Esta técnica se prefiere cuando existen equilibrios favorables, como el de neutralización de iones hidronio:



Para una operación en discontinuo, Ringbom [32] propone, retomando las ecs. (12) y (13), los siguientes criterios condicionales para poder efectuar una separación:

Retención completa:

$$D'_{lon} > (V/g) * 10^3$$

Retención nula:

$$D'_{lon} < (V/g) * 10^{-3}$$

(33)

Donde  $V$  es el volumen de la solución,  $g$  los gramos de resina y  $D_{lon}$  el coeficiente de distribución de la especie  $lon$ .

Como comentario final, las operaciones en discontinuo no se prefieren para la regeneración de una resina, pues el intercambio es, en la mayoría de los casos, más eficiente en una técnica en columna.

#### 4.3.4.2. Técnica en continuo

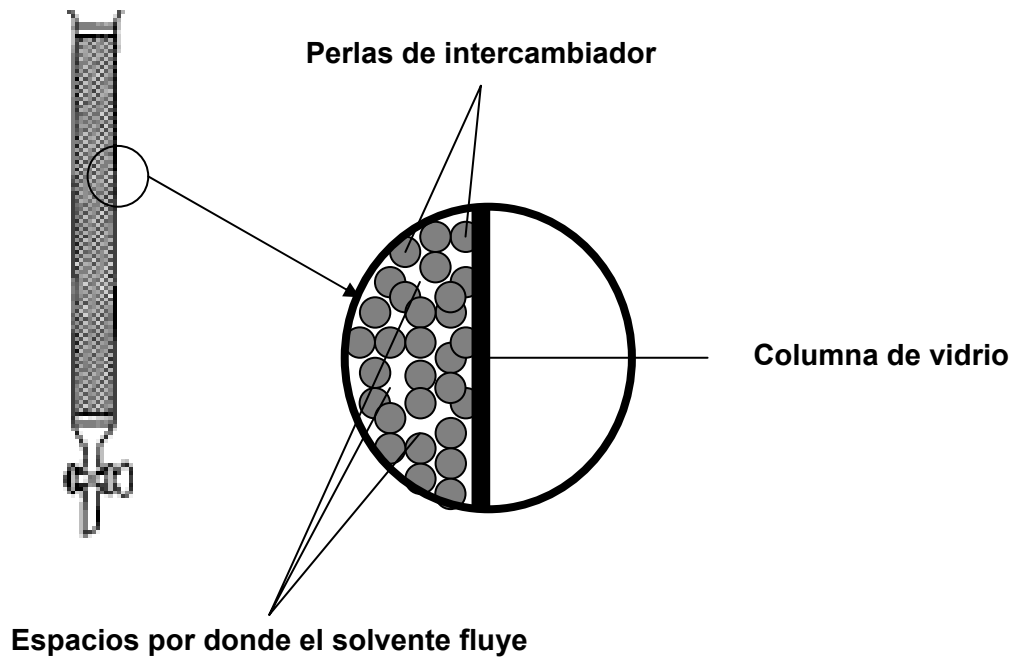
En la sección 4.2, se ha hablado de los principios básicos de la cromatografía en columna y del poder de separación de este tipo de técnica. Baste recordar, que si bien las capacidades de dos solutos de repartirse en dos fases distintas, pueden resultar desfavorables para una separación en un sólo paso, la reiteración del equilibrio de distribución en lo que puede asumirse como varias etapas y el mejoramiento de la separación al aumentar el número de transferencias, permite la formación de bandas de dichos solutos, en platos teóricos distintos, de acuerdo a su afinidad por distintos solventes y así pueden eluirse separadamente.

En la técnica en continuo o “en columna”, ésta operación se lleva a cabo<sup>9</sup>, manteniendo el intercambiador fijo en una columna cilíndrica y permitiendo que la solución fluya a través

---

<sup>9</sup> No se discutirán aquí las operaciones a contracorriente o con cama móvil.

de ésta, a través de los espacios intersticiales. La fig 8 esquematiza la apariencia de una columna montada con intercambiador. Solvente e intercambiador llevan a cabo el contacto necesario, permitiendo que el solvente fluya a través de la columna. El montaje de dicho sistema, será detallado en secciones posteriores.



**Fig. 8 Esquematización de un montaje en columna.  
(La esfericidad de las perlas de intercambiador se ha exagerado)**

A continuación se muestran los criterios, según Ringbom [33], que determinan el tipo de separación en columna que se puede efectuar,

$$\begin{array}{l}
 \text{Filtración en columna} \quad \frac{D_{\text{lón}(\text{retenido})}}{D_{\text{lón}(\text{eluido})}} > 30 \\
 \text{Elución fraccionada} \quad 1 > \frac{D_{\text{lón}(\text{retenido})}}{D_{\text{lón}(\text{eluido})}} > 30
 \end{array}$$

(34)



Los valores limitantes de este tipo de separaciones, se basan en aproximaciones empíricas que el autor mencionado, juzga conveniente establecer. Partiendo del conocimiento de estos criterios, se determinará qué tipo de separación *debe*<sup>10</sup> efectuarse. Adicionalmente, examinando la propuesta de los criterios de separación en las ecs. (34), puede notarse que, al depender de la misma variable (e.d. el cociente que resulta de la división del coeficiente de distribución del metal retenido entre el del metal eluído), el fenómeno químico que las determina, es el mismo y la distinción entre uno y otro tipo de separaciones es entonces, arbitraria. En otras palabras, uno y otro tipo de separaciones, dependen fundamentalmente de la misma variable y lo que las hace distintas ante el experimentador es el criterio elegido por él mismo.

#### 4.3.4.2.1. Filtración en columna

En este tipo de separación en columna, se asume que “el coeficiente de distribución del ión metálico retenido, debe ser tan alto, que no hayan pasado cantidades apreciables de dicho ión metálico a través de la columna, al final de la operación, mientras que el otro coeficiente [el coeficiente de distribución del ión metálico no retenido], debe ser tan bajo que prácticamente no se haya adsorbido nada del ión metálico no-retenido” [34].

Una de las principales complicaciones, en este tipo de separaciones, se presenta al eluir el ión metálico retenido, pues la fuerte afinidad por la resina que posee dicho ión en la columna, como se verá en la parte experimental de éste trabajo, provoca la formación de perfiles de elución prolongados (normalmente conocidos como “colas” o “rastros”). Esta deformación de los perfiles puede provocar, como se analizará más adelante, que este tipo de separación, se considere no viable para fines didácticos, por el consumo de eluyente y por el tiempo de elución que requiere el lavado total del ión metálico retenido.

---

<sup>10</sup> Puesto que los criterios que señalan qué tipo de separación en continuo se efectúa, se formulan empíricamente, el autor de este trabajo considera que, al conocer la proporción entre los coeficientes de distribución de dos solutos a separar, no es que “deba” llevarse a cabo cierto tipo de separación, sino que, esta, de hecho, se efectúa y puede incluirse arbitrariamente en una clasificación. Es decir, es vano señalar qué tipo de separación *tiene que ser* llevada a cabo; si experimentalmente se ha llevado a cabo y los límites propuestos son presentados por el mismo autor como “no demasiado estrictos”, la separación efectuada se lleva a cabo y se clasifica, por oposición a efectuar un diseño experimental supeditado al tipo de separación propuesto y posteriormente, realizarla experimentalmente.

#### 4.3.4.2.2. Elución fraccionada.

Ringbom considera que “si varios iones que poseen cargas del mismo signo, pero coeficientes de distribución distintos, se eluyen, aparecerán en fracciones sucesivas de eluato” [35], en una separación por elución fraccionada.

Esta definición puede contraponerse a los criterios establecidos anteriormente (secc. 4.3.4.2), dado que las proporciones necesarias de los coeficientes de distribución de un ión metálico retenido y eluído, pueden verificarse aún con iones de signo distinto e incluso con especies en solución que no posean carga (pares iónicos). Aún con esta contraposición, el fenómeno más importante en este tipo de elución se basa en la separación de ambos eluatos por su diferencia de valores en sus coeficientes de distribución y los equilibrios de intercambio sucesivos.

#### 4.4. Aplicaciones del intercambio iónico.

El intercambio iónico es una técnica ampliamente utilizada, no únicamente con fines de análisis, sino también para una amplia gama de operaciones industriales.

Entre las aplicaciones más comunes del intercambio iónico podemos encontrar:

- ◆ Tratamiento de aguas: Las aplicaciones que en este rubro se presentan son las de uso más amplio. De entre las más importantes, podemos destacar: suavización [36,37] y desionización [38].
- ◆ Hidrometalurgia: Los usos que se dan a los intercambiadores iónicos en este campo, son mucho más variadas y de uso extensivo. En este ámbito las aplicaciones suelen orientarse a la recuperación de reactivos [39,40] y a la concentración de éstos [41], incluyendo su análisis posterior [42] y el tratamiento de residuos [43].
- ◆ Tecnología de alimentos: Por lo general se trata, en este contexto de desionizar los alimentos [44] o desacidificarlos y decolorarlos [45].

## 5. Fase experimental

La fase experimental de este trabajo, se realizó, principalmente, en los siguientes lugares:

- Laboratorios L-112 de la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.
- Laboratorio de Desarrollo de Métodos Analíticos L-401 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

### 5.1. Material, equipo y reactivos.

#### **Material**

- ✦ Columnas (Cole-Parmer, EUA) de 33.5 cm largo total X 1 cm<sup>2</sup> de área.
- ✦ Vasos de precipitados de vidrio de 20, 50, 100 y 250 mL
- ✦ Vasos de precipitados de plástico de 50 y 100 mL.
- ✦ Matraces aforados de 5, 10, 25, 50, 100 y 250 mL
- ✦ Bureta graduada de 50 mL.
- ✦ Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 5, 10 y 25 mL.
- ✦ Micropipetas (Finnpipette, Finlandia) de 0 a 200, 100 a 1000  $\mu$ L y de 1 a 5 mL.
- ✦ Probeta graduada de 100 mL.
- ✦ Soportes universales
- ✦ Barras magnéticas
- ✦ Puente salino de agar
- ✦ Embudos de vidrio
- ✦ Desecador

#### **Aparatos**

- ✦ Espectrofotómetro de absorción atómica SpectrAA 800, (Varian, Australia).
- ✦ Balanza analítica BOECO (Alemania) 0.0001 a 220 g.
- ✦ Estufa con termostato (General Electric).
- ✦ Agitador magnético Cimarec 2, (Thermolyne, USA).

#### **Reactivos**

- ✦ Resina Dowex 2X-8
- ✦ HCl 36.5% (Técnica Química, México)
- ✦ NaOH 98.4 % (J.T. Baker, EUA)
- ✦ AgNO<sub>3</sub> para análisis (Merck, Alemania)

- ◆ Biftalato ácido de Potasio 100% (J.T. Baker, EUA)
- ◆ NaNO<sub>3</sub> (Técnica Química, México)
- ◆ NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 99.5% (J.T. Baker E.U.A.)
- ◆ MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 99.3 % (Sigma-Aldrich, E.U.A.)
- ◆ CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 98.8% (J.T.Baker, E.U.A.)
- ◆ ZnCl<sub>2</sub> 98% (Merck, Alemania)
- ◆ CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 99.6% (Sigma, E.U.A.)
- ◆ BiCO<sub>3</sub> 99.8% (Técnica Química, México)
- ◆ Ácido Etilendiamintetraacético (AEDT) 100% (J.T.Baker, E.U.A.)
- ◆ Soluciones patrón grado absorción atómica: Zn y Mn (Perkin-Elmer, USA), Cu y Co (Laboratorios ARRO, México), Ni (Crescent Chemical,USA)
- ◆ Agua desionizada 18.2 MOhms.

## 5.2. Metodología experimental

Los experimentos realizados en este trabajo, se dividieron en varias fases, de acuerdo a su tema y a la técnica utilizada. En una primera fase, fue llevado a cabo el acondicionamiento del material intercambiador, de acuerdo a los métodos referenciados. Una vez que el intercambiador fue acondicionado, se procedió a la medición experimental de su capacidad de intercambio  $C_1$  (v. secc. 4.3.3.3). Posteriormente, el intercambiador fue utilizado para realizar las separaciones binarias y ternarias que conforman la parte central de este trabajo.

A continuación se presenta el procedimiento experimental detallado, para cada una de las fases experimentales.

### 5.2.1. Acondicionamiento de la resina

#### *Tratamiento previo al entrenamiento o "trabajo" de la resina*

- La resina Dowex 2-X8 forma de cloruros, fue examinada visualmente para comprobar que su estado físico y su apariencia fuesen regulares.
- Se tomaron aprox. 100 g de resina húmeda y se secaron a una temperatura de 60 °C a 70 °C en estufa, durante 18 h.

- Una vez seca la resina, se pesaron, 3 fracciones de aproximadamente de 5 g de resina. El resto de la resina fue almacenado en un desecador, acondicionado recientemente, con  $\text{CaCl}_2$  como agente desecante.

#### *Entrenamiento o “trabajo” de la resina*

##### *Hinchamiento de la resina*

- Cada fracción de resina se puso en contacto con 25 mL de agua durante media hora, con el fin de que la resina absorbiera agua y se montaron [46] 3 columnas.

##### *Intercambio y secado*

- En cada columna se eluyeron sucesivamente, 100 mL de NaOH aprox. 4 M, 150 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada, 100 mL de HCl aprox. 6 M y 150 mL de agua desionizada. La ronda de eluyentes se repitió tres veces para cada columna.
- Al final de los tres ciclos descritos en el paso anterior, la resina fue lavada con 250 mL de agua desionizada; desmontada de la columna y nuevamente secada por 18 h en estufa a 60 °C a 70 °C. La resina sometida a todo este proceso se denominará, en lo sucesivo “resina entrenada”. Se asume que los sitios de intercambio de dicha resina, están ocupados por iones  $\text{Cl}^-$  en su totalidad.
- El tratamiento fue repetido con 15 g más de resina, para obtener, al final, 30 g aprox. de resina entrenada.
- La resina fue etiquetada y almacenada en el desecador y será, de aquí en adelante, aquella con la que experimentalmente se trabaje, a menos que se mencione explícitamente lo contrario.

### **5.3. Determinación de la capacidad de intercambio experimental de la resina**

Las determinaciones de la capacidad de intercambio de la resina se efectuaron con dos técnicas: en continuo y en discontinuo y, para el caso de la técnica en discontinuo, se utilizó resina seca y resina húmeda; con distintos iones a intercambiar. El valor de  $C_1$  que reporta el fabricante para resina seca es de 3.7 mmol(+)/g.

### 5.3.1. Técnica en discontinuo

#### *Intercambio*

Este intercambio se llevó a cabo con *resina seca e hidratada*:

1. *Resina seca*: la que se usa directamente después de entrenar a la resina, secarla en la estufa y guardarla en el desecador.
2. *Resina hidratada*: se llevaron a cabo los mismos pasos que con la seca, pero antes del intercambio se hidrató, con 25 mL de agua y se agitó durante 15 minutos.

Para la determinación de la  $C_1$  experimental, se hicieron varios ensayos utilizando iones  $OH^-$  y  $NO_3^-$ . En esta sección sólo se presenta el diseño que, como será discutido en el análisis de resultados, fue exitoso. En cada caso, se pesaron por duplicado aprox. 0.5 g de resina seca y se depositaron en un vaso de precipitados de 100 mL. A esta resina se le agregaron volúmenes definidos de soluciones de NaOH o de  $NaNO_3$  de concentración conocida de tal forma que se aseguró un exceso de mol(+) con respecto a cantidad de mol(+) supuestos en la masa inicial de la resina. Se agitó durante 15 min para llevar a cabo el intercambio.

La proporción elegida para este intercambio, fue de 4:1.

#### *Cuantificación*

- En el caso del intercambio con el  $NO_3^-$ , la cuantificación de los iones  $Cl^-$ , se realizó mediante una valoración, utilizando  $AgNO_3$  como titulante, seguida potenciométricamente.
- Los puntos de equivalencia se determinaron mediante un tratamiento de los datos obtenidos de la valoración (Apéndice 1). Las cuantificaciones se realizaron por triplicado.

### 5.3.2. Técnica en continuo

#### *Intercambio*

- Se montaron 2 columnas [47] con aproximadamente 1 g de resina para las determinaciones con iones  $NO_3^-$ , mismas que fueron llevadas a cabo por duplicado.
- Se hicieron pasar proporciones de iones 4:1, en volúmenes de 200 mL., de una solución de  $NaNO_3$ .

- La velocidad de elución fue, en promedio, de 1 mL/min.
- Los eluatos se colectaron y se aforaron en volúmenes de 250 mL.

#### *Cuantificación*

- Se cuantificó por triplicado, como se describió en la técnica en continuo (v. secc. 5.3.1) la concentración de iones remanente, en alícuotas de eluato aforado.

### 5.4. Separación de trazas metálicas

#### *Preparación*

- Se pesaron aproximadamente 5 g de resina entrenada. Con esta masa de resina, se montó una columna<sup>11</sup> para realizar los intercambios.
- Las mezclas binarias y ternarias de los cationes, se realizaron disolviendo los cloruros correspondientes de cada metal, excepto para el Bismuto, donde se utilizó  $\text{Bi}_3(\text{CO}_3)_2$ , en medio acuoso a diferentes concentraciones de iones  $\text{Cl}^-$  impuestos con HCl, según la tabla 5. Las concentraciones reales de los iones metálicos se determinaron posteriormente por absorción atómica.

**Tabla 5. Cationes mezclados en HCl de diferentes concentraciones, como disolvente**

Cationes mezclados	[Metal]	[HCl]
Ni(II), Mn(II)	$10^{-1}$ M	8 M
Ni(II), Co(II)	$10^{-1}$ M	9 M
Ni(II), Zn(II)	$10^{-1}$ M	2 M
Mn(II), Cu(II)	$10^{-1}$ M	6 M
Ni (II), Co(II), Zn (II)	$3(10)^{-2}$ M	9 M
Mn(II), Co(II), Bi(III)	$3(10)^{-2}$ M	6 M

- Después del montaje de la columna, con la resina en agua se hacen pasar a través de aquélla, aproximadamente, 50 mL del primer eluyente; con el fin de establecer una concentración de iones  $\text{Cl}^-$  adecuada para el inicio de la separación correspondiente

#### *Intercambio*

<sup>11</sup> El montaje de la columna de intercambio con resina sintética se describe ampliamente en Jeffrey G. H. et ál. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis. 5ta. Ed. Longman 1989. pág 205.

- Se utilizaron eluyentes con diversos gradientes de concentración de iones  $\text{Cl}^-$ , a fin de conseguir la separación de los iones metálicos.
- Una alícuota de 2 mL de la mezcla de iones metálicos en solución se aplica en un sólo paso en la parte superior de la columna. Posteriormente, comienza a eluirse según el gradiente programado. Las fracciones de eluato se colectan en volúmenes conocidos y los analitos se cuantifican en éstas.
- La llave de la columna se ajusta a un flujo de 5 mL/min, en promedio, colectando las fracciones desde la primera gota eluída.
- Las fracciones de eluato se colectan, sin detener el flujo hasta el término de la separación, en porciones de 10 mL, con matraces aforados o en volúmenes mayores, si se trató del final de la elución (excepto para la separación Ni y Mn, para la que fue necesario colectar volúmenes menores; dado que la separación se efectuaba en los primeros 30 mL).
- Durante el proceso de elución, la composición del eluyente varía de acuerdo a la tabla 6. En el momento del cambio de la composición del eluyente, se procura que el nivel de éste sea mínimo –sin permitir que descienda más allá del algodón- a fin de minimizar la variación de las concentraciones de iones  $\text{Cl}^-$  respecto de las programadas.

**Tabla 6. Gradientes de concentración utilizados para la elución de las mezclas de cationes**

<b>Mezcla de Cationes</b>	<b>Volumen y 1er eluyente</b>	<b>Volumen y 2do eluyente</b>	<b>Volumen y 3er eluyente</b>
Ni(II), Mn(II)	0 a 30 mL HCl 8M	31 a 150 mL H <sub>2</sub> O	
Ni(II), Co(II)	0 a 50 mL HCl 9M	51 a 150 mL H <sub>2</sub> O	
Ni(II), Zn(II)	0 a 40 mL HCl 2M	41 a 570 mL H <sub>2</sub> O	
Mn(II), Cu(II)	0 a 50 mL HCl 6M	61 a 150 mL H <sub>2</sub> O	
Ni (II), Co(II), Zn (II)	0 a 50 mL HCl 9M	51 a 150 mL HCl 2M	151 a 300 mL H <sub>2</sub> O
Mn(II), Co(II), Bi(III)	0 a 50 mL HCl 6M	51 a 150 mL HCl 1M	151 a 250 mL AEDT 0.05 M

#### *Regeneración de la resina en la columna*

- La columna, después de cada intercambio, se enjuaga sucesivamente con 200 mL de agua, 40 mL de NaOH 4M, 100 mL de agua, 50 mL de HCl 6M y 100 mL de agua.

#### *Cuantificación*

- La concentración de los analitos de interés, se cuantifica en todos los casos, mediante una curva de calibración obtenida por absorción atómica.



### 5.5. Tratamiento estadístico de los datos.

Para la determinación de la  $C_1$ , se promediaron los resultados de la siguiente manera: para el duplicado de la misma titulación se obtuvo un volumen promedio. El volumen promedio obtenido se promedió con el volumen promedio del duplicado.

Para la cuantificación de los iones metálicos en solución, se utilizaron los parámetros estadísticos programados en el espectrofotómetro de absorción atómica utilizado: cada muestra se midió 3 veces, obteniendo un promedio que debía ajustarse a un coeficiente de desviación estándar relativa menor del 2 %.

## 6. Resultados y análisis de resultados

### 6.1. Capacidad de Intercambio

Los valores obtenidos para las capacidades de intercambio se presentan a continuación. La tabla 7 muestra el que corresponde al promedio de los valores que corresponden a la  $C_I$  para el método en discontinuo, con las respectivas proporciones  $\text{mol}(+)_{\text{sol}}:\text{mol}(+)_{\text{resina}}$  de las que provienen:

**Tabla 7. Resultados de las capacidades de intercambio en discontinuo**

Razón	$C_I$ en mol(+)/g
$\text{NO}_3^-$	
4:1	3.58

La tabla 8 muestra el promedio de los valores obtenidos para el método en continuo, con la proporción correspondiente:

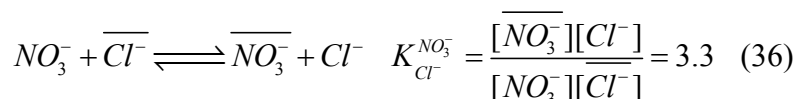
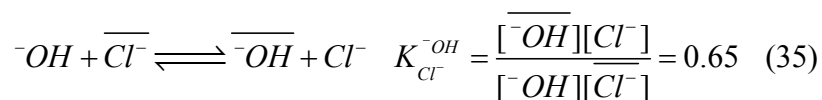
**Tabla 8. Resultados de las capacidades de intercambio en continuo**

Razón	$C_I$ en mol(+)/g
$\text{NO}_3^-$	
4:1	3.89

Las diferencias entre las  $C_I$  experimentales obtenidas y la capacidad de intercambio reportada por el fabricante ( $C_I = 3.7 \text{ meq/g}$ ) pueden explicarse en términos de accesibilidad de los iones a intercambiar por hidratación de la resina y preferencia del intercambiador por los aniones, según se desarrolla a continuación.

#### **Afinidad**

La afinidad de la resina por los iones, se refleja en las constantes de intercambio reportadas, como se muestra a continuación:



Los valores de las constantes muestran que la afinidad de la resina por los iones  $\text{NO}_3^-$ , es 5 veces mayor que por los iones  $\text{OH}^-$ . De esta manera, se explica que el equilibrio de intercambio sea más cuantitativo con el  $\text{NO}_3^-$  que con el  $\text{OH}^-$  y en consecuencia los valores para  $C_1$  obtenidos con el  $\text{NO}_3^-$ , sean mayores que con el  $\text{OH}^-$ . Por otra parte, el intercambio total está determinado por la técnica de intercambio usada, es decir, si es discontinuo o continuo. Para que un intercambio se dé cuantitativamente en discontinuo, los valores de las constantes de distribución deben ser mayores o iguales a  $D_{\text{ión}} > 10^3 \text{v/m}$  y en columna  $D_{\text{ión}} > 5 \text{v/g}$  [48]. Puede observarse que los criterios para el modo discontinuo requieren que el valor del coeficiente sea mayor que en el caso de la técnica de columna. Como ha sido referido anteriormente (v. sección 4.2), efectuar el intercambio iónico mediante una técnica en columna es más eficiente que una técnica en discontinuo, lo cual contribuye a explicar por qué el valor de capacidad de intercambio fue mayor para la técnica en continuo.

### ***Hidratación***

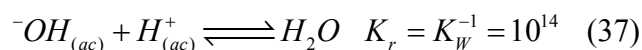
Como se ha dicho en la sección 4.3.3., un paso determinante para que se lleve a cabo el intercambio iónico, es la posibilidad que tienen las especies a intercambiarse de acceder a la red polimérica en la que los grupos funcionales se encuentran distribuidos. La accesibilidad de los sitios de intercambio está en función de la hidratación de la resina, (V sección 4.3.3.2) y ésta es la causa atribuible a las diferencias entre los valores de  $C_1$  para un mismo ión y para una misma proporción; siendo en todos los casos menores las capacidades al trabajar con el material seco, que con el húmedo. Si la resina no se encuentra suficientemente hidratada, los grupos funcionales de la red polimérica no son accesibles y entonces, en dichos sitios, no pueden llevarse a cabo el intercambio iónico. De esta manera, las capacidades de intercambio, experimentales, están determinadas en buena parte, por causa de la hidratación del polímero bajo las condiciones de trabajo; alcanzando valores de  $C_1$  de hasta de un 20% del valor reportado, cuando se tiene una hidratación deficiente.

### ***Concentración***

Según Dowex [49], la capacidad de una resina para retener iones que se hallen en solución, también está determinada por la concentración de éstos. El intercambio se favorece para concentraciones diluídas, por la facilidad que tienen los iones de actuar sobre los sitios de intercambio, en una solución en la que se encuentran solvatados, que

en una en la que forman pares iónicos; lo cual explica que las capacidades de intercambio experimentales sean mayores en proporciones diluídas que en concentradas.

*Reacción de titulación de los iones hidroxilo remanentes:*



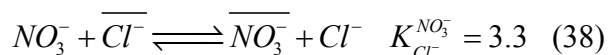
Los iones hidroxilo que permanecen en la solución, después del intercambio con los iones cloruro, se titulan partiendo de la reacción ácido-base por excelencia. En ella, los iones hidroxilo reaccionan con los iones hidronio, para formar agua. Los iones hidronio son aportados por el Hidrógeno ácido del Biftalato ácido de Potasio (KHBif).

El procedimiento detallado de cómo se han calculado las capacidades de intercambio, se halla en el apéndice 1.

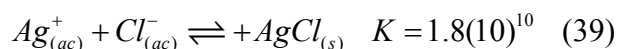
### **Con iones $NO_3^-$**

La determinación de la capacidad de intercambio experimental de los iones nitrato, se realizó al cuantificar los iones  $Cl^-$  intercambiados de una cantidad conocida de resina, que fueron desplazados con soluciones de iones  $NO_3^-$ . La cuantificación se realizó mediante una valoración, utilizando  $AgNO_3$  como reactivo titulante, seguida potenciométricamente., Las reacciones que se llevan a cabo, para esta cuantificación, son las siguientes:

*Reacción de intercambio iónico:*



*Reacción de titulación:*



Los iones  $Cl^-$  que fueron desplazados en la reacción de intercambio, forman un precipitado de cloruro de plata,

El procedimiento detallado de cómo se han calculado las capacidades de intercambio, se halla en el apéndice 1.

## 6.2. Separación de trazas metálicas

Las mezclas de los iones metálicos ensayadas fueron binarias y ternarias. Cada mezcla fue eluída con diferentes concentraciones de HCl a fin de favorecer la separación.

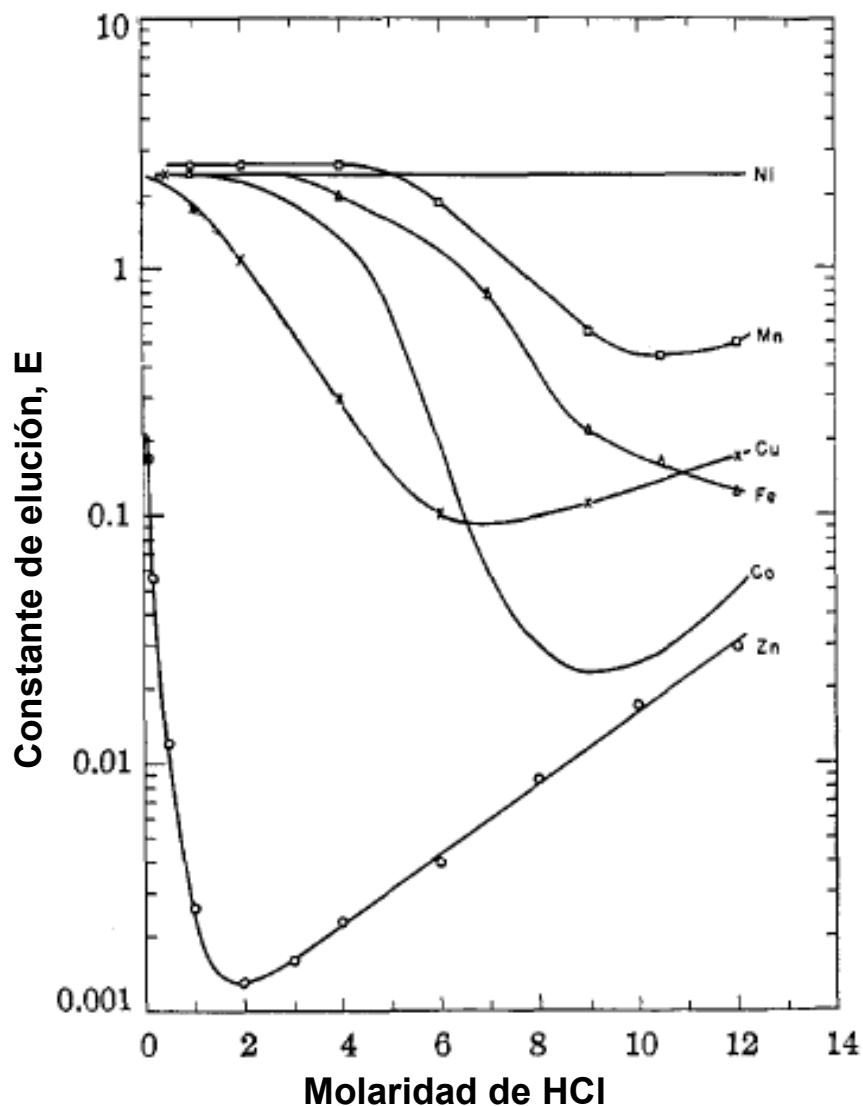
Las concentraciones de HCl adecuadas para las separaciones se eligieron a partir de las constantes de elución en función de la molaridad HCl establecidas empíricamente por Kraus y Moore [50], gráfico 3.

En su trabajo, la constante de elución  $E$ , se define como:

$$E = dV/A \quad (40)$$

donde  $d$  es la distancia máxima a la que viaja la adsorción máxima en una banda en un pasaje de  $V \text{ cm}^3$  de eluyente, a través de un área seccional de  $A \text{ cm}^2$ .

De acuerdo con este gráfico, la retención máxima del ión metálico por el intercambiador de iones, se consigue cuando la constante de elución es mínima. Con base en el gráfico 3, se eligieron las concentraciones de HCl para la separación de trazas metálicas en las mezclas ternarias y binarias, según la tabla 6.



**Gráfico 3. Constantes de elución para algunos iones de metales de transición. (Modificado de Kraus K. A. y Moore G.E. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1460 (1953)).**

### 6.2.1. Perfiles de elución y su análisis

Para lograr una separación de los iones metálicos en las mezclas binarias y ternarias, se requiere conseguir que las constantes de elución sean suficientemente distintas entre sí y que sus valores absolutos impliquen una retención o adsorción cuantitativa. En este sentido, el diseño experimental consistió en establecer la concentración de HCl en la cual la selectividad de la separación sea máxima, es decir, la retención de los clorocomplejos

metálicos adsorbidos sea máxima y para los eluidos la retención sea mínima. En términos empíricos [51], para una adsorción notable se requiere un valor de constante de elución de  $E \leq 1$ , mientras que para una retención despreciable:  $E \geq 2.5$ . De acuerdo al criterio citado, la adsorción se ha clasificado por su calidad, según la tabla 9:

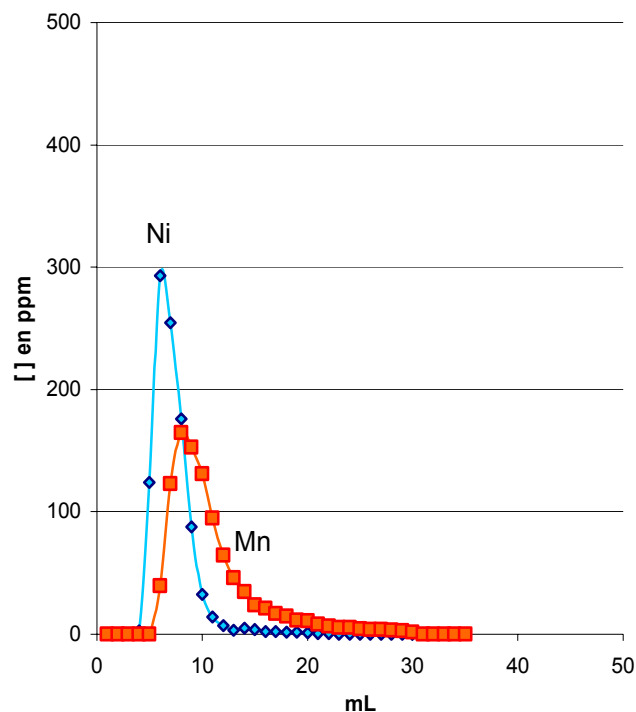
**Tabla 9. Criterios empíricos de adsorción, en términos de E.**

<b>Intervalo</b>	<b>Tipo de adsorción</b>
$E \leq 1$ :	adsorción notable
$1 \leq E \leq 2.5$	adsorción pobre
$E \geq 2.5$	adsorción despreciable o prácticamente nula

Es preciso hacer notar que, de acuerdo a los autores citados y como se verá más adelante, una adsorción notable significa una adsorción distinguible bajo las condiciones experimentales y no necesariamente una adsorción que permita retener al adsorbato cuantitativamente y que la diferencia absoluta de sus constantes de elución, se reflejará en la pureza de las fracciones.

A continuación se presentan los perfiles de las mezclas que fueron separadas en base a los criterios antes mencionados.

## Mezcla Ni y Mn

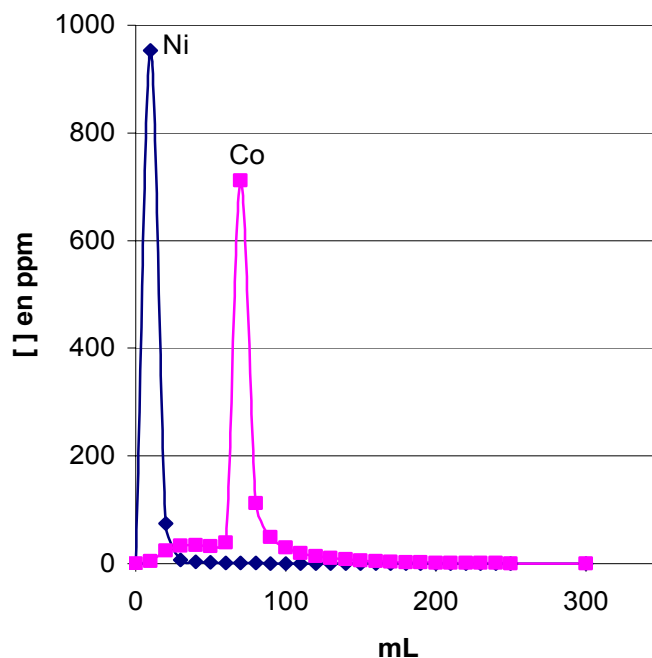


**Gráfico 4. Perfil de elución de la mezcla Ni(II)- Mn(II)**  
**Gradiente de concentración [HCl] = 8 M, H<sub>2</sub>O.**

Para la separación de Ni(II) y Mn(II), de acuerdo con el gráfico 3, de Kraus y Moore, se eligió una concentración de HCl 8M, en la cual los coeficientes de elución tienen valores  $E_{Mn}=1$  y  $E_{Ni}=2.5$  y su diferencia es máxima. Por consiguiente, el Mn(II) es retenido notablemente y el Ni(II) tiene una retención prácticamente nula. A pesar de que la retención del Mn(II) es notable bajo las condiciones experimentales, dado que éste se eluye de la columna después del Ni(II) (v. gráfico 4), la separación de ambos no es posible, pues dicha retención es insuficiente para permitir que ambos iones metálicos de la mezcla se eluyan separadamente. Esta elución no se incluirá en el análisis sucesivo, puesto que a pesar de que los volúmenes de elución son mínimos, ambos iones metálicos permanecen juntos en las fracciones colectadas.



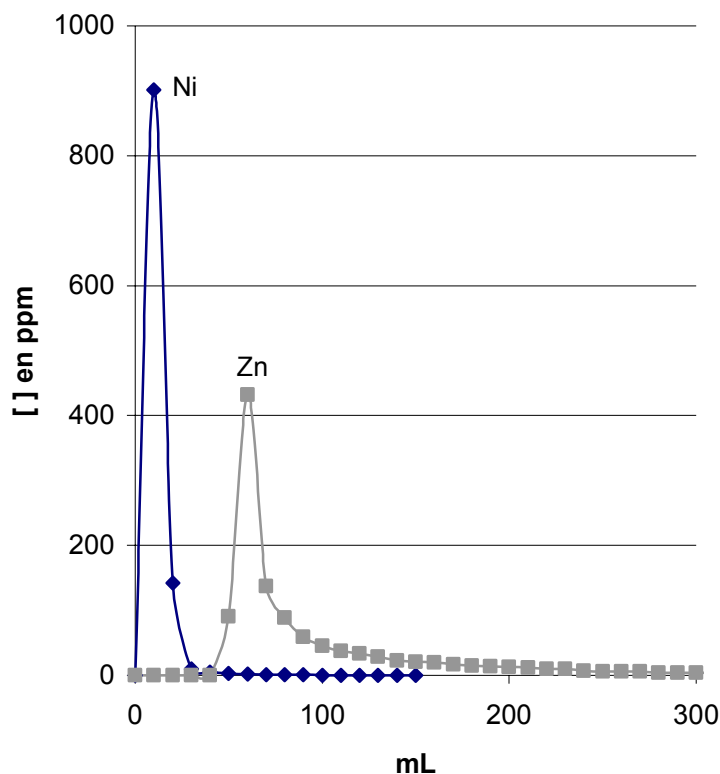
## Mezcla Ni y Co



**Gráfico 5. Perfil de elución de la mezcla Ni(II), Co(II) Gradiente de concentración [HCl] = 9 M, H<sub>2</sub>O**

Para la separación de Ni(II) y Co(II) se eligió una concentración de HCl 9M, en la cual los coeficientes de elución tienen valores  $E_{Mn}=1$  y  $E_{Co}=0.025$  y su diferencia es máxima. Por consiguiente, el Co(II) es retenido notablemente y la retención del Ni(II) es nula. En este caso, como se observa en el gráfico 5, no únicamente es notable la adsorción del Co(II), sino que la consecuente retención permite eluirlo separadamente del Ni(II). Una vez eluido éste en [HCl]= 9 M, la concentración del eluyente se cambia al eluir con agua, de modo tal que se consiga que [HCl] < 2 M, para aumentar el valor de  $E_{Co}$ , disminuir la retención para el Co(II) así y poder eluirlo de la columna, consecuentemente.

## Mezcla Ni y Zn

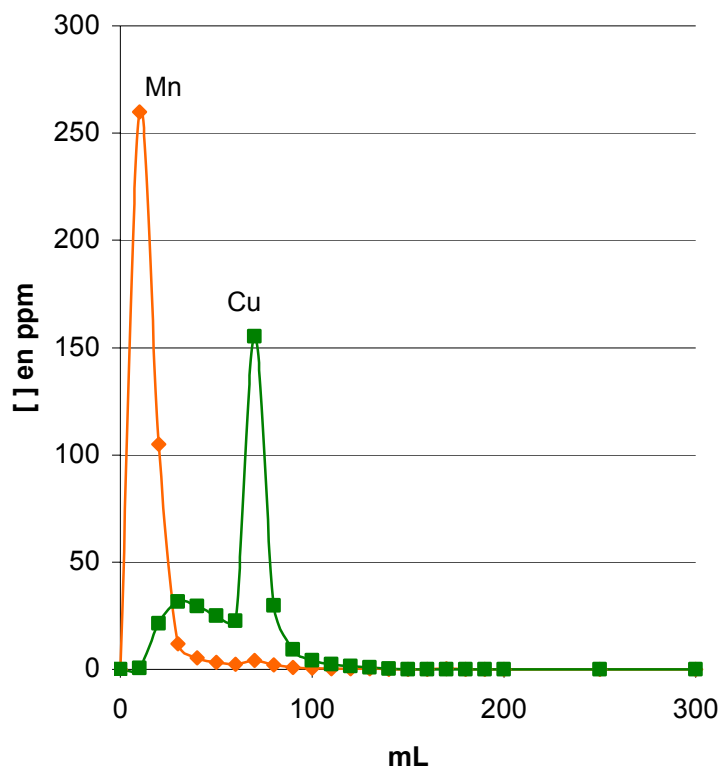


**Gráfico 6. Perfil de elución de la mezcla Ni(II), Zn(II).  
Gradiente de concentración [HCl] = 2 M, H<sub>2</sub>O**

Para la separación de Ni(II) y Zn(II) se eligió una concentración de HCl 2M, a la cual los coeficientes de elución presentan una diferencia máxima ( $E_{Ni}=1$  y  $E_{Zn}=0.001$  ca.). Nuevamente, mientras que el Ni(II) no es retenido, el Zn(II) es retenido notablemente (v. gráfico 6). En este caso también, una vez que se ha eluido al Ni(II), el eluyente se cambia por agua, de manera que los cloro complejos del Zn(II) se destruyan, su constante de elución aumente y éste pueda eluirse.

El separar dos iones metálicos, uno con la mínima retención posible y el otro con la máxima, se verá reflejado, como posteriormente se verá, en la pureza de las fracciones.

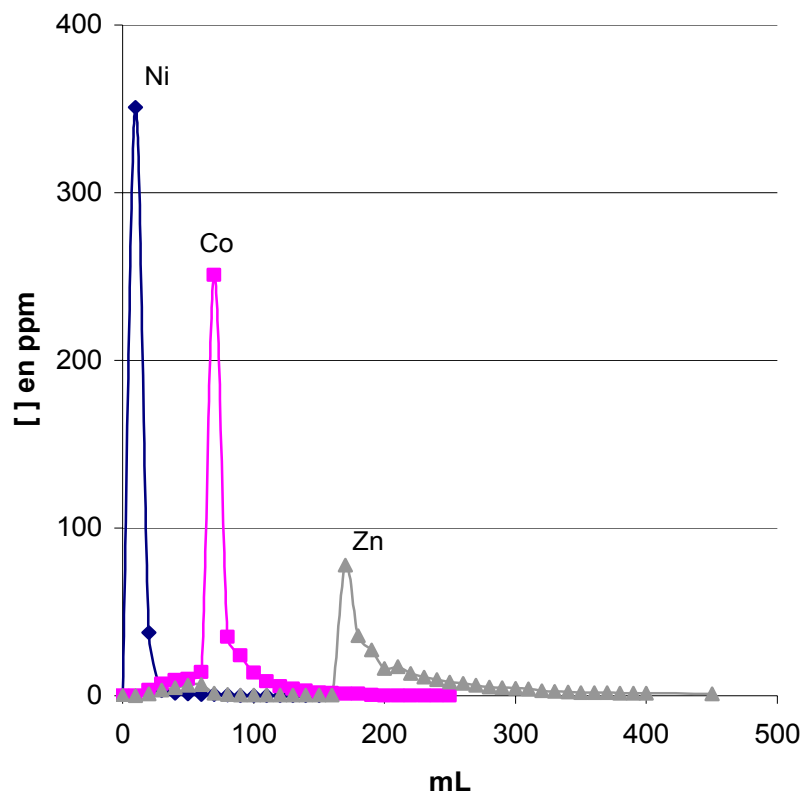
## Mezcla Mn y Cu



**Gráfico 7. Perfil de elución de la mezcla Mn(II), Cu(II).  
Gradiente de concentración [HCl] = 6 M, H<sub>2</sub>O**

Para la separación de Mn(II) y Cu(II) se eligió [HCl] = 6M, ya que a esta concentración el coeficiente de elución para el Mn es  $E_{Mn} < 1$ , mientras que para el Cu(II), el coeficiente es máximo e igual a  $E_{Cu} = 0.1$  ca. . Por tanto, mientras que el Mn(II) no es retenido, el Cu(II) presenta una retención máxima. A pesar de que la adsorción del Mn(II) es pobre y la del Cu(II) es notable, según los criterios anteriormente citados, aparecen trazas de éste último desde las primeras fracciones colectadas como puede apreciarse en el gráfico 7. Análogamente a como sucedía en la separación de Ni(II), Mn(II), aún cuando en HCl 6 M la retención del Cu(II) es máxima, dicha retención no fue suficiente para evitar que una parte del Cu(II) se eluyera en las primeras fracciones colectadas. Posteriormente, después del volumen de elución previsto para el Mn(II), el eluyente se cambia por agua, de modo que el coeficiente de elución del Cu(II) aumente, su retención sea despreciable y pueda eluirse.

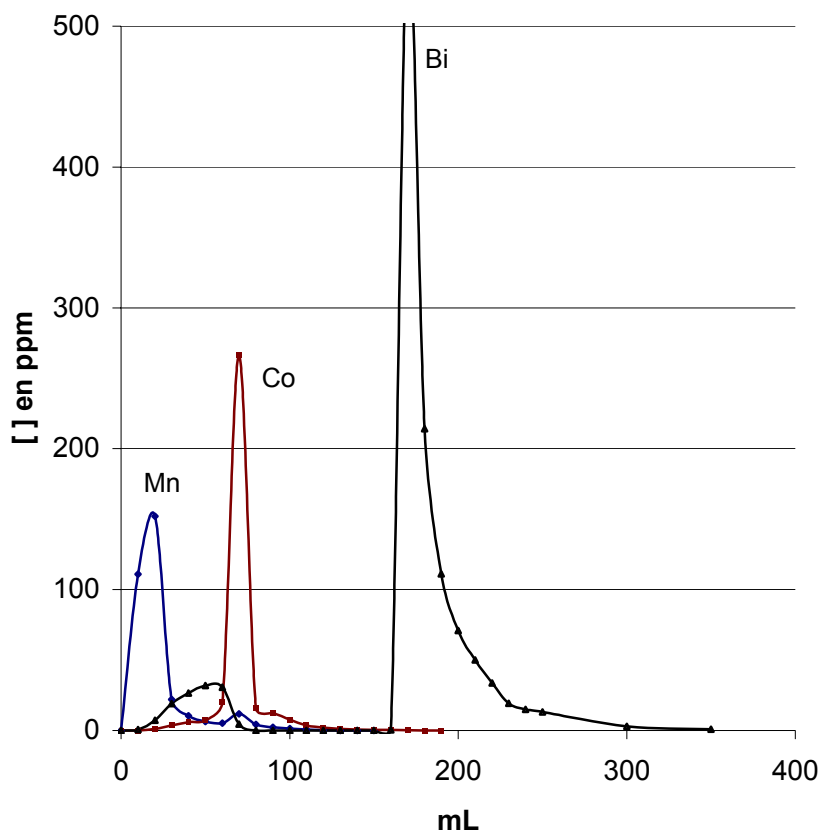
### Mezcla Ni, Co, Zn



**Gráfico 8. Perfil de elución de la mezcla Ni(II), Co(II), Zn(II) Gradiente de concentración [HCl] = 9 M, [HCl] = 2 M, H<sub>2</sub>O.**

Para la separación de la mezcla ternaria Ni(II), Co(II), Zn(II), primeramente se eligió como eluyente, HCl 9M. Bajo esta condición, nuevamente la adsorción del Ni es despreciable, el Co(II) y el Zn(II) presentan, aproximadamente una retención máxima y de la misma magnitud. Una vez eluido el Ni(II), el eluyente se cambia por HCl 2 M; de esta manera la retención del Co(II) cede drásticamente, mientras que el Zn(II), al contrario, alcanza su constante de elución mínima, es decir, su retención es máxima; por último, cuando el eluyente se cambia por agua, el Zn(II) puede eluirse porque su retención se vuelve despreciable en este medio. (V. gráfico 8)

### Mezcla Mn, Co, Bi



**Gráfico 9. Perfil de elución de la mezcla Mn(II), Co(II), Bi(III) Gradiente de concentración [HCl] = 9 M, [HCl] = 1 M, AEDT 0.05 M.**

Para la separación de la mezcla Mn(II), Co(II) y Bi(III), debido a que en el gráfico 3 no aparece el Bi(III), fue necesario utilizar una publicación de Kraus y Nelson [52] que presenta para este metal los coeficientes de reparto como una función de la concentración de HCl.

El primer eluyente seleccionado fue HCl 9M, en el cual tanto Co(II) como Bi(III) se adsorben en la resina, aunque de manera más fuerte el Co(II) y no el Mn(II). Después de eluido el Mn(II), se cambió el eluyente a HCl 1 M; en esta nueva condición, el Bi(III) alcanza su máxima retención, pero en cambio, la del Co(II) se vuelve despreciable. Por último, una vez que el Co(II) fue eluido, la retención del Bi(III) se vuelve despreciable en H<sub>2</sub>O, sin embargo, existen problemas de precipitación para Bi(III) a pH > 7, por lo cual, el eluyente que se usa contiene un agente quelante (AEDT 0.05 M), que impide la precipitación y permite la elución. (V. gráfico 9)

Las causas por las cuales el reparto en cada una de las separaciones se lleve a cabo de tal forma, serán descritas en términos de coeficientes de reparto condicionales. Éstos se expresarán como una función de la concentración de HCl y serán tratados en la sección correspondiente a Modelo Teórico (sección. 6.2.3).

### 6.2.2. Porcentajes de recuperación y pureza

Los porcentajes de recuperación totales, para cada metal ( $\%R_{Mtotal}$ ) se pueden calcular a partir de la siguiente fórmula:

$$\%R_{Metal\ total} = \frac{\text{cantidad de metal en volumen de elución total}}{\text{cantidad de metal original}} 100 \quad (41)$$

Los porcentajes de recuperación correspondientes a las eluciones descritas anteriormente, se presentan en la tabla 10:

**Tabla 10. Porcentaje de recuperación total de cada metal por separación.**

Porcentaje total de recuperación ( $\%R_{M\ total}$ )						
Mezcla de cationes	$\%Ni_{total}$	$\%Co_{total}$	$\%Cu_{total}$	$\%Mn_{total}$	$\%Zn_{total}$	$\%Bi_{total}$
<i>Ni(II) – Co(II)</i>	94.56	100.02				
<i>Ni(II)-Zn(II)</i>	99.45				106.33	
<i>Mn(II) - Cu(II)</i>			89.95	90.23		
<i>Ni(II) - Co(II) - Zn(II)</i>	93.38	94.01			78.05	
<i>Mn(II)-Co(II)-Bi(III)</i>		96.79		102.19		101.26

Con el fin de llevar a cabo la separación de iones en una mezcla determinada, se propone acotar los intervalos de volúmenes de eluyente, de tal manera que los porcentajes de recuperación (porcentajes reales) y de pureza sean operativamente adecuados para un trabajo de laboratorio.

La pureza de las fracciones colectadas y la recuperación relativa, pueden calcularse como se muestra a continuación: (ec. 29)

$$\% \text{ Pureza}_{\text{Metal}} = \frac{\text{Cantidad de metal de interés en la fracción seleccionada}}{\text{Cantidad total de metales en la fracción seleccionada}} (100)$$

$$\% R_{\text{Mreal}} = \frac{\text{cantidad metal en fracción seleccionada}}{\text{cantidad metal total}} 100$$

(29)

Los volúmenes propuestos para las fracciones colectadas, la recuperación relativa y la pureza correspondiente a ellos, se recogen en la tabla 11.

**Tabla 11. Porcentaje de recuperación relativo de metal para cada volumen de elución.**

Mezcla	% Recuperación		
	% Ni	% Co	
<b>Ni(II)-Co(II)</b>			
0 a 30 mL	98.89 (94.41)*	5.35	
31 a 150 mL	1.11	93.11 (98.92)*	
<b>Ni(II)-Zn(II)</b>			
0 a 40 mL	99.06 (99.97)*	0.02	
41 a 250 mL	0.94	90.77 (99.11)*	
<b>Mn(II)-Cu(II)</b>			
0 a 30 mL	94.93 (87.51)*	16.08	
31 a 200 mL	5.07	83.92 (93.91)*	
<b>Ni(II)-Co(II)-Zn(II)</b>			
0 a 30 mL	98.93 (96.31)*	2.68	1.49
31 a 150 mL	1.07	96.3 (93.42)*	7.52
151 a 350 mL	0.0	1.02	86.59 (98.48)*
<b>Mn(II)-Co(II)-Bi(III)</b>			
0 a 50 mL	92.09 (77.91)*	5.09	6.94
51 a 150 mL	7.91	94.72 (84.39)*	7.91
151 a 350 mL	0.0	0.19	88.63 (99.89)*

\* Los números entre paréntesis expresan la pureza del porcentaje relativo recuperado.

### 6.2.3. Modelo Teórico

El modelo teórico que se presenta aquí, pretende dar una explicación de los resultados experimentales obtenidos. Para ello, se recurre primero a la identificación de las especies en las soluciones que contienen los iones a intercambiarse (especiación), de modo que se conozcan los porcentajes de cada uno de los clorocomplejos que se hallan en solución. Una vez determinado esto, se proponen reacciones de intercambio para ellos, en las que el ión metálico se distribuye entre las dos fases. Posteriormente, los valores de los coeficientes de distribución condicionales para los iones metálicos en solución, se recopilan y se comparan con los criterios establecidos empíricamente por Ringbom de modo que se justifique el tipo de separación realizada.

La falta de valores termodinámicos reportados para los equilibrios de distribución, impidió que llevase a cabo una simulación de las separaciones, que hubiese sido deseable. Sin embargo esta misma falta abre el camino para investigaciones posteriores.

Para determinar cuáles son los clorocomplejos que existen en las condiciones de amortiguamiento de HCl, según el diseño experimental, se han elaborado diagramas de fracción para cada uno de los iones metálicos a las condiciones de amortiguamiento (v. Apéndice 2). Para su elaboración, se ha recurrido a la utilización del programa *Making Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms* [53] (MEDUSA), dado que su base de datos está actualizada y permite la introducción de una corrección por fuerza iónica, lo cual afina el estudio en el fenómeno de intercambio iónico. De dichos diagramas, los de porcentajes de cada uno de los complejos metálicos en las condiciones de amortiguamiento dadas, se presentan a continuación en la tabla 12.

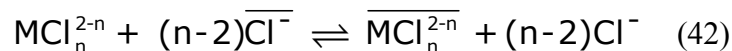


**Tabla 12. Porcentaje de cada especie a la condición de amortiguamiento**

			Porcentaje				
Mezcla de Cationes	Condición de amortiguamiento	Metal	M <sup>2+</sup>	MCl <sup>+</sup>	MCl <sub>2</sub>	MCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	MCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ni(II), Mn(II)	[HCl]= 8 M	Ni(II)	0.57	1.63	97.8		
		Mn(II)	0.99	4.57	32.68	61.76	
Ni(II), Co(II)	[HCl]= 9 M	Ni(II)	0.32	1.13	98.55		
		Co(II)	41.13	58.87			
Ni(II), Zn(II)	[HCl]= 2 M	Ni(II)	28.21	15.56	56.23		
		Zn(II)	14.52	7.86	7.51	14.38	55.73
Mn(II), Cu(II)	[HCl]= 6 M	Mn(II)	3.76	10.95	34.87	50.42	
		Cu(II)	0.89	2.75	18.21	15.08	63.07
Ni(II), Co(II), Zn (II)	[HCl]= 9 M	Ni(II)	0.32	1.11	98.57		
		Co(II)	41.03	58.97			
		Zn(II)			0.18	1.49	98.33
	[HCl]= 2M	Ni(II)	(eluido ya)				
		Co(II)	81.06	18.94			
Zn(II)		10.59	6.38	6.76	14.38	61.89	
Mn(II),Co(II), Bi (III)	[HCl]= 6 M	Mn(II)	3.53	10.55	34.56	51.36	
		Co(II)	57.41	42.59			
		Bi(III)				0.55 (BiCl <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )	94.45 (BiCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup> )
	[HCl]= 1 M	Mn(II)	(eluido ya)				
		Co(II)	86.99	1.31			
		Bi(III)		0.24 (BiCl <sub>5</sub> )	1.06 (BiCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	11.62 (BiCl <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )	86.08 (BiCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup> )

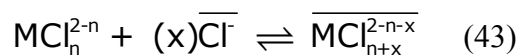
A partir de estos resultados se puede constatar que en todos los casos coexisten mezclas de clorocomplejos. Por tanto, todas las especies involucradas pueden interactuar simultáneamente con la resina. En consecuencia, el fenómeno de reparto debe describirse en términos de un coeficiente de distribución global..

Para los complejos con carga negativa, el equilibrio general de intercambio propuesto es el siguiente:



donde n>2 para los cationes divalentes y n>3 para los trivalentes.

Para los complejos neutros ó catiónicos, como en el caso del cobre y el cobalto, el equilibrio propuesto es el siguiente:



donde n=2 para los cationes divalentes y x>1.

Matemáticamente, el coeficiente de reparto condicional para cada metal está dado, por la ecuación presentada anteriormente (ec. 12)

$$D_{Ión^c} = \frac{[\overline{Ión_1^c}]^a}{[Ión_1^c]^a} \quad (12)$$

El porcentaje fraccional de las especies químicas de cada uno de los sistemas de intercambio se presenta en la tabla 12, Recordando la sección 4.1.4.1, el coeficiente de reparto condicional de ellas está en función de la constante de intercambio iónico, la constante de formación del complejo involucrado, de la capacidad iónica de la resina y de la concentración de cloruros como se muestra en la ec. 44. Esta ecuación es válida para la separación de trazas, únicamente si sólo este complejo  $MCl_n^{2-n}$ , existe.

$$D_{M^i} = \frac{[\overline{MCl_n^{2-n}}]}{[M^i]} = \frac{K_{nCl^-}^{MCl_n^{2-n}} [Cl^-]^{2-n}}{\alpha_{MCl_n^{2-n}} [Cl^-]^{2-n}} = \frac{K_{nCl^-}^{MCl_n^{2-n}} C_I^{2-n}}{(1 + \frac{1}{\beta [Cl^-]^n}) [Cl^-]^{2-n}} \quad (44)$$

Ringbom propone [54] criterios empíricos respecto de los coeficientes de distribución condicionales, para poder efectuar separaciones de los iones metálicos tanto en la técnica en continuo, como en la técnica en discontinuo. Dependiendo de ellos, las separaciones pueden clasificarse, según se muestra en la tabla 13.

**Tabla 13. Condiciones empíricas para el factor de separación.**

Clasificación del tipo de separación	Coefficiente distribución ión adsorbido $D_{M_1}$	Coefficiente distribución ión eluido $D_{M_2}$	Valores limitantes de $D^*$
Método discontinuo	$> 10^4$ a $10^{4.5}$	$< 10^{-2}$ a $10^{-1.5}$	$D_{M_1} > v/g \times 10^3$ $D_{M_2} < v/g \times 10^{-3}$
Filtración en columna	$> 10^2$ a $10^{2.5}$ (100 a 300)	$< 10^{0.5}$ a $10^1$ (3 a 10)	$D_{M_1} > 5v/g$ $D_{M_2} < v/5g$
Elución fraccionada	$D_{M_1} > D_{M_2}$		$1 < D_{M_1} / D_{M_2} < 30$

\*g=resina en gramos; v= volumen de efluente

Cuando el factor de separación,  $S = D_{M_1}/D_{M_2}$ , es inferior aproximadamente al intervalo de 10 a 30, se dice que se realiza una filtración en columna. Cuando el factor de separación varía entre  $1 < S < 30$ , entonces se dice que se realiza una elución fraccionada.

Para que la separación entre iones metálicos sea posible, es necesario entonces que los coeficientes de reparto condicionales de éstos, en las condiciones experimentales, cumplan con los criterios arriba mencionados. Se ha utilizado el trabajo previo de Kraus, reportado por Ringbom [55], para conocer los coeficientes de reparto condicionales de los iones metálicos seleccionados, bajo las condiciones de amortiguamiento experimentales. Los coeficientes de reparto condicionales para cada metal en las muestras binarias, su factor de separación, la condición de amortiguamiento y la consecuente clasificación del tipo de separación, se muestran en la tabla 14.

**Tabla 14. Coeficientes de distribución condicionales y tipo de técnica para mezclas binarias.**

Mezcla	Coeficientes de reparto condicionales		$S = D_{M_1}/D_{M_2}$	Eluyente	Tipo de separación
	$D_{M_i}$				
	$M_1$	$M_2$			
<b>Ni(II)-Co(II)</b>	$D_{Co} = 10^{1.7}$	$D_{Ni} \approx 0$	Infinito	[HCl]=9M	filtración columna
<b>Ni(II)-Zn(II)</b>	$D_{Zn} = 10^{2.8}$	$D_{Ni} \approx 0$	Infinito	[HCl]=2M	filtración columna
<b>Mn(II)-Cu(II)</b>	$D_{Cu} = 10^1$	$D_{Ni} \approx 0$	Infinito	[HCl]=6M	filtración columna

De la misma manera, los coeficientes de reparto condicionales para cada metal en las muestras ternarias, su factor de separación y la condición de amortiguamiento para HCl, se muestran en la tabla 15 y la clasificación del tipo de separación de acuerdo a este factor de separación, se muestra en la tabla 16.

**Tabla 15. Coeficientes de distribución condicionales para mezclas ternarias.**

Mezcla	Coeficientes de reparto condicionales			$S = D_{M_1}/D_{M_2}$	$S = D_{M_1}/D_{M_3}$	$S = D_{M_2}/D_{M_3}$	Eluyente [HCl]
	$D_{M_i}$						
	$M_1$	$M_2$	$M_3$				
<b>Mn(II)-Co(II)- Bi(III)</b>	$D_{Bi} = 10^{2.2}$	$D_{Co} = 10^{0.8}$	$D_{Mn} \approx 0$	$10^{1.4}$	infinito	infinito	6M
<b>Zn(II)-Co(II)- Ni(II)</b>	$D_{Bi} = 10^{4.2}$	$D_{Co} = 0$	$D_{Mn} \approx 0$	infinito	infinito	infinito	1M
	$D_{Zn} = 10^{1.9}$	$D_{Co} = 10^{1.7}$	$D_{Ni} \approx 0$	$10^{0.2}$	infinito	infinito	9M
	$D_{Zn} = 10^3$	$D_{Co} = 0$	$D_{Ni} \approx 0$	infinito	infinito	infinito	2M

Se nota efectivamente que manteniendo la concentración de cloruros constante, se pueden modificar convenientemente los valores de  $D_{M_i}$  para que los valores de los

coeficientes de distribución sean suficientemente diferentes y la separación se pueda lograr.

**Tabla 16. Tipo de técnica para mezclas ternarias**

<b>Técnica de intercambio</b>				
<b>Mezcla</b>	<b>[HCl]</b>	<b>Ni(II)-Co(II)</b>	<b>Ni(II)-Zn(II)</b>	<b>Co(II)-Zn(II)</b>
<i>Ni (II), Co(II), Zn (II)</i>	9 M	Filtración en columna	filtración en columna	elución fraccionada
	2 M			filtración en columna
		<b>Mn(II)-Co(II)</b>	<b>Mn(II)-Bi(III)</b>	<b>Co(II)-Bi(III)</b>
<i>Mn(II), Co(II), Bi(III)</i>	6 M	Filtración en columna	filtración en columna	elución fraccionada
	1 M			filtración en columna

En todos los casos, se puede observar que tanto para un método de filtración en columna como para uno de elución fraccionada, a las condiciones de amortiguamiento elegidas, las diferencias entre los valores de los coeficientes de distribución condicionales son suficientemente grandes para lograr una separación cuantitativa, de acuerdo con los criterios de la tabla 13.

## 7. Conclusiones

Las mezclas binarias acuosas Ni(II)-Co(II), Ni(II)-Zn(II), Mn(II)-Cu(II) y ternarias Ni(II)-Co(II)-Zn(II), Mn(II)-Co(II)-Bi(III) de trazas metálicas de cationes, fueron separadas por intercambio iónico mediante una resina aniónica, obteniéndose porcentajes de recuperación total, mayores o iguales al 90% en todos los casos excepto en uno (v. tabla 10) y porcentajes de pureza superiores al 90%, en la mayoría de los ellos (v. tabla 11). Las separaciones se realizaron eluyendo dichas mezclas en gradientes de concentración de ión Cl<sup>-</sup> (amortiguado como [HCl], v. tabla 6), de manera tal que los coeficientes de distribución globales condicionales de los iones metálicos cumplieran con los criterios empíricos de separación (v. tablas 13, 14 y 15).

El modelo teórico verificó y explicó las condiciones de las separaciones realizadas, recurriendo a un planteamiento metódico que se expuso como sigue: los diagramas de fracción molar, a las condiciones experimentales propuestas para las separaciones efectuadas, revelaron que no existía solamente una especie química predominante (v. tabla 12), por tanto, se plantearon equilibrios de distribución que contemplaran el intercambio de todas las especies químicas presentes en solución, lo que a su vez conllevó a proponer coeficientes de distribución globales condicionales, que se extrajeron de las gráficas de Kraus. Al comparar los coeficientes de distribución globales condicionales con los criterios de separación propuestos por Ringbom., se consiguió explicar las separaciones y definir también de qué tipo eran, verificando correlación entre los criterios y los del diseño experimental, que se nota en lo exitoso de aquéllas.

Los valores de la capacidad de intercambio de la resina con la que se realizó el trabajo experimental, se determinaron mediante dos técnicas (v. tablas 7 y 8), y se compararon con el reportado por el fabricante, resultando consistentes.

Se halló además, que la utilización de la técnica en continuo para la determinación de los valores de la capacidad de intercambio es preferible por ser más eficiente y que también es mejor utilizar el anión nitrato debido a la afinidad del intercambiador por este anión que por el grupo hidroxilo, contrariamente a lo que usualmente se realizaba en los laboratorios de Química Analítica, para dicha determinación.

El presente trabajo permitió generar al menos dos formatos de prácticas sobre el tema de intercambio aniónico y mejorar el existente (v. Apéndice 3) ahorrando reactivos y tiempo, las cuales han sido implementadas a partir del semestre 2006-II.

## 8. Referencias bibliográficas

1. Carey A. Francis. Química Orgánica. Mc Graw-Hill Interamericana. S.A. España 1999. pág XXV.
2. Chang R. Williams. Química. 7ma. edición. Mc Graw-Hill Interamericana S.A. Colombia 2002. pág 2.
3. Swam de, Bram. El perseguidor de la luz Albert Einstein. Pangea Editores S.A. 2da. Reimpresión. México 1996. pág 53.
4. Harris Daniel C. Análisis químico cuantitativo. 2da. Ed. Editorial Reverté S.A. Barcelona 2001. pág 173 y todo el capítulo 8.
5. Definido en: Charlot G. Curso de Química Analítica General. Ed. Toray Masson. Vol 1. España 1977
6. Ringbom A. Formación de complejos en Química Analítica. Ed. Alhambra S.A. España 1979, especialmente el primer capítulo; en adelante citado como FCQA
7. Garrison S. The Chemistry of Soils. Ed. Oxford capítulo 9
8. Aguirre G. A. Química de los suelos ácidos, templados y tropicales. Ed. UNAM. México 2001. pág 126.
9. Kolthoff L. M *et ál.* Quantitative Chemical Analysis. 4ta ed. McMillan. EUA 1969. pág 297.
10. *íd*
11. Ringbom, FCQA, pág 230
12. Rojas Hernández A. "El Método de Especies y Equilibrios Generalizados para el Estudio de Sistemas Químicos en Equilibrio bajo Condiciones de Amortiguamiento. Teoría y Algoritmos de los Diagramas de Zonas de Predominio". Disertación doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana. México 1995. pág 6.
13. Charlot G. Curso de Química Analítica General. Ed. Toray Masson. Vol 1. España 1977
14. Ringbom, FCQA, pág 39.
15. Ringbom, FCQA, pág 40
16. Kolthoff L. M *et ál.* Quantitative Chemical Analysis. 4ta ed. McMillan. EUA 1969. pág 123
17. Rojas Hernández A. *óp cit.* capítulo 2
18. Ringbom, FCQA, capítulo 2, sección B.
19. Charlot G. Curso de Química Analítica General. Ed. Toray Masson. Vol 1. España 1977
20. Rojas-Hernandez, A.; Ramirez, M. T.; Gonzalez, I.; Ibanez, J. G. *J. Chem. Educ.* 1995 72 1099.
21. Kolthoff L. M, *óp cit.* pág 286.
22. Harris Daniel C. Análisis químico cuantitativo. 2da. Ed. Editorial Reverté S.A. Barcelona 2001. pág 628.
23. Jeffery G. H. et ál. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis. 5ta. Ed. Longman 1989. pág 186.
24. Frieder Helferich. Ion exchange. Publicaciones Courier Dover. EUA 1995. Pág. 26 (en línea).
25. The Dow Chemical Company. Dowex: Ion exchange. The Dow Chemical Company. Chicago 1959. pág 15.
26. *íd*
27. *íbid*
28. Kolthoff L. M *óp cit.* pág 295
29. Jeffery *óp cit.* pág 207

30. The Dow Chemical Co. *óp. cit.* .pág 20
31. Ringbom, *FCQA*, pág 254.
32. *íd* pág 246
33. *íd* pág 268
34. *íbid* pág 266
35. *íbid* pág 254
36. Fynsk, A.W. Journal of American Water Works Association. Vol. 51, pág 681. 1959
37. Muraviev Dmitri. Industrial Engineering Chemical Research. Vol. 43. No. 8. p.p. 1868 -1874. 2004.
38. Anthony Bennett. Filtration & Separation. Vol 41. No. 7 p.p. 28-30. 2004.
39. José Alguacil F. Chemosphere. Vol. 57. No. 8 , p.p. 789-793. 2004
40. Moskalyk R.R. Minerals Engineering, Vol. 16, No. 9, p.p. 793-805. 2004
41. Pohl P. Analytica Chimica Acta. Vol. 502. No. 1 p.p. 83-90. 2004
42. S. Motomizu. Analytica Chimica Acta. Vol. 499, Números 1, 2, 4 p.p. 149-155. 2003
43. Englert A.H.. International Journal of Mineral Processing. Vol 75. Números 1-2. p.p. 21-29. 2005
44. Lasanta Cristina. Chemical Engineering Science en línea. Prueba corregida. En línea desde 31 Marzo 2005<sup>1</sup>
45. Vera Edwin. Journal of Food Engineering. Vol. 57. No. 2. p.p. 199-207. 2003
46. Kolthoff L. M *óp cit.* pág 206
47. *íd*
48. Ringbom, *FCQA*, págs 246 y 267.
49. The Dow Chemical Co. *óp. cit.* pág 11
50. Kraus K. A. y Moore G.E. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1460 (1953).
51. *íd*
52. Kolthoff L. M *óp cit.* pág 318
53. Puigdomenech Ignasi. Inorganic Chemistry. Royal Institute of Technology. Estocolmo, Suecia. Actualizado al 18 de feb de 2004.
54. Ringbom, *FCQA*, pág. 268.
55. *íd*, pág. 280



## 9. Apéndices

### Apéndice 1. Determinación de la capacidad de intercambio.

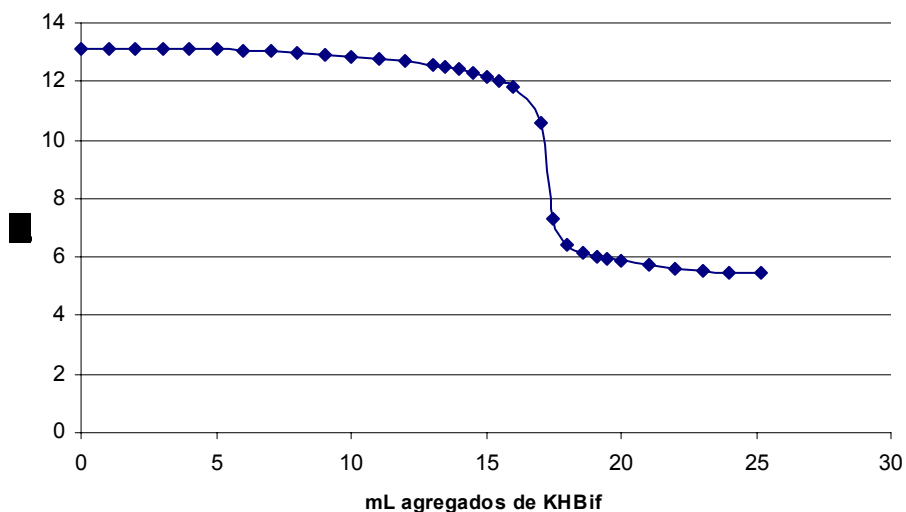
Se ha elegido, el caso de la resina húmeda, con sus cantidades reales para la proporción 5:1 con el fin de ilustrar la manera como los cálculos fueron efectuados.

Una masa de 0.5006 g de resina entrenada, se pone en contacto con los 25 mL de agua, para hidratarla. Posteriormente, se adicionan los 50 mL de la solución de NaOH que mantiene la proporción 5:1. Se agita para favorecer el intercambio y se separa el sobrenadante de la resina y se afora a 100 mL. De los 100 mL, se toman alícuotas de 10 mL para ser tituladas por triplicado.

Previamente el NaOH se titula por triplicado, a partir de alícuotas de 10 mL, con KHBif 0.0462346 M. (ec 37).

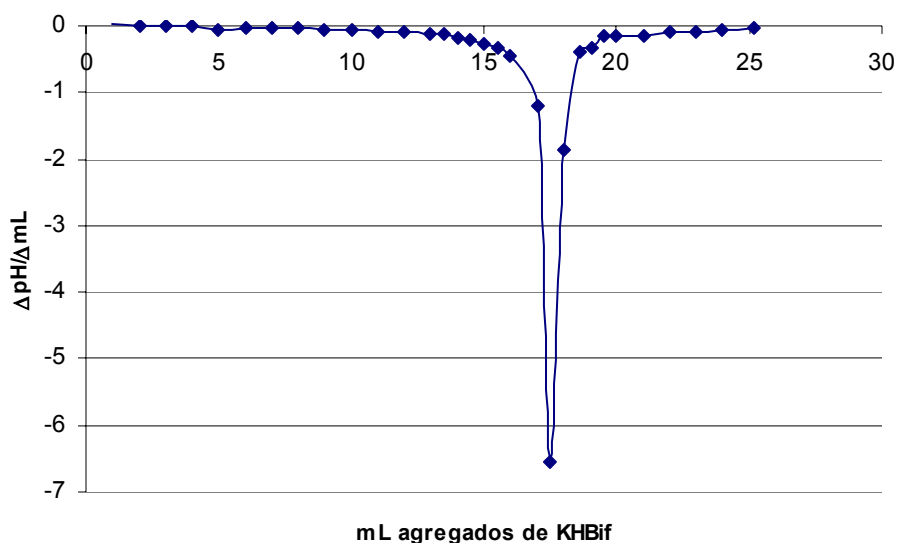
De los cálculos anteriores, se encuentra una concentración de Cl, que se promedia con el segundo ensayo para el mismo experimento, según se describe en el algoritmo de este apéndice.

La gráfica A1.1 muestra una titulación realizada de una alícuota de muestra, para la proporción 5:1 en resina húmeda.



**Gráfico A1.1 Titulación de una alícuota de NaOH remanente, para la proporción 5:1 en discontinuo con resina húmeda**

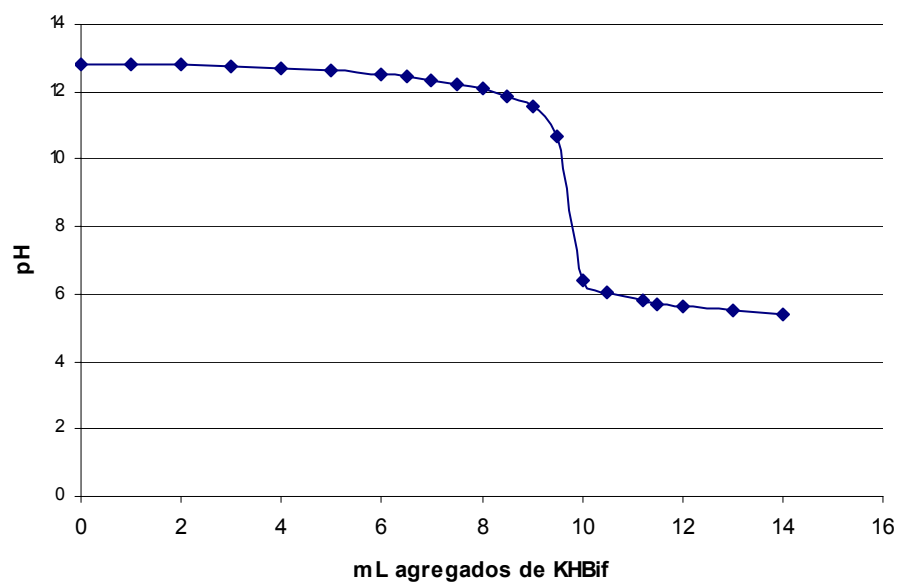
El punto de equivalencia, para este caso, se determina mediante el método de la primera derivada, según se aprecia en el gráfico A.1.2



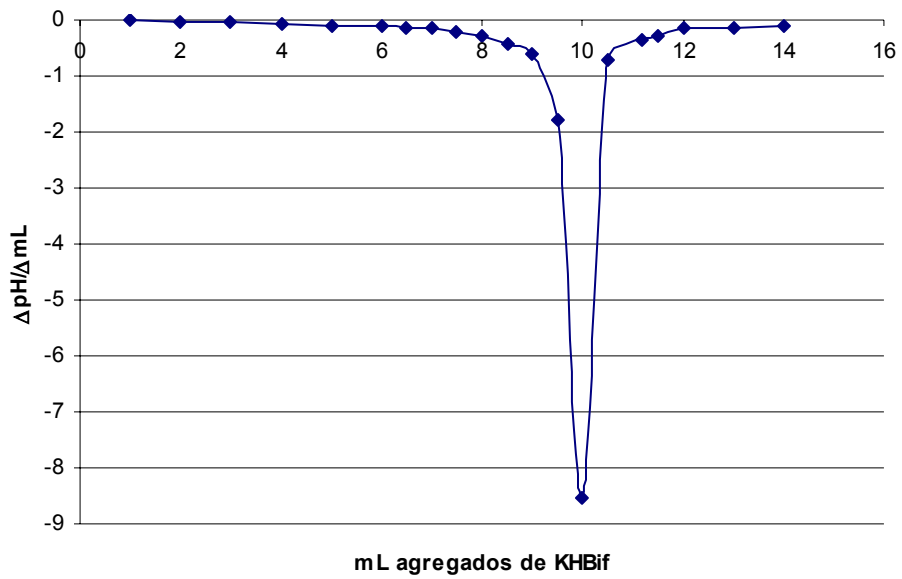
**Gráfico A1.2 Volumen en mL de KHBif agregados vs.  $\Delta pH/\Delta mL$  para alícuota de NaOH remanente, en discontinuo 5:1 con resina húmeda**

En el punto de equivalencia, la variación del pH con respecto de la variación del volumen de titulante, alcanza el valor absoluto máximo.

La representación gráfica de una de las repeticiones de la normalización de la solución de hidróxido de Sodio, utilizada para el presente ejemplo, se muestra en la siguiente gráfica:



**Gráfico A1.3 Normalización del NaOH utilizado para la determinación de la  $C_1$  en discontinuo, 5:1, con resina húmeda**



**Gráfico A1.4 Volumen en mL de KHBif agregados vs.  $\Delta\text{pH}/\Delta\text{mL}$  para normalización de NaOH utilizado en el ejemplo citado**

Los cálculos de la  $C_I$  para los experimentos realizados con ión  $\text{OH}^-$  a intercambiar, se realizaron como sigue:

$$\text{Capacidad de intercambio} = C_I = \frac{C_{I(1)} + C_{I(2)}}{2}$$

$C_{I(1)}$  =  $C_I$  experimental de la 1era. repetición

$C_{I(2)}$  =  $C_I$  experimental de la 2da. repetición

$$C_{I(1)} = \frac{meq_{\text{resina}(1)}}{g_{\text{resina}(1)}} = \frac{mmol(+)\text{OH iniciales} - mmol(+)\text{OH finales}}{g_{\text{resina}(1)}}$$

$g_{\text{resina}(1)}$  = masa de resina en gramos, para la 1era. repetición

$mmol(+)\text{OH iniciales}$  = mmol(+) de NaOH puestos en contacto con la resina, para el intercambio

$mmol(+)\text{OH finales}$  = mmol(+) de NaOH remanentes, después del intercambio

$$mmol(+)\text{OH iniciales} = V_{\text{total}} C_{\text{OH normalizada}}$$

$V_{\text{total}}$  = Volumen total de la solución que entró en contacto con el intercambiador

$C_{\text{OH normalizada}}$  = Concentración de la solución normalizada de NaOH que entró en contacto con el intercambiador

$$mmol(+)\text{OH finales} = \frac{V_{\text{total}}}{V_{\text{alícuota}}} C_{\text{OH alícuota}} V_{\text{alícuota}}$$

$V_{\text{alícuota}}$  = Volumen de alícuota, tomada de la solución que entró en contacto con el intercambiador

$C_{\text{OH alícuota}}$  = Concentración de NaOH en la alícuota

$$C_{\text{OH alícuota}} = \frac{C_{\text{OH alícuota1}} + C_{\text{OH alícuota2}} + C_{\text{OH alícuota3}}}{3}$$

$$C_{\text{OH normalizada}} = \frac{C_{\text{KHBif}} V_{\text{KHBif}}}{V_{\text{OH normalizada}}}$$

$C_{\text{KHBif}}$  = Concentración de la solución de KHBif, estándar primario.

$V_{\text{KHBif}}$  = Volumen promedio de gasto de la solución de KHBif estándar

$V_{\text{OH normalizada}}$  = Volumen de alícuota a normalizar de NaOH

$$\text{Capacidad de intercambio} = C_I = \frac{1.616 \text{ meq/g} + 1.612 \text{ meq/g}}{2} = 1.614 \text{ meq/g}$$

$$C_{I(1)} = 1.616 \text{ meq/g}$$

$$C_{I(2)} = 1.612 \text{ meq/g}$$

$$C_{I(1)} = \frac{0.8091 \text{ mmol(+)}_{\text{OH}}}{0.5006 \text{ g}} = \frac{9.015747 \text{ mmol(+)}_{\text{OH}} - 8.20664159 \text{ mmol(+)}_{\text{OH}}}{0.5006 \text{ g}} = 1.616 \text{ meq/g}$$

$$g_{\text{resina}(1)} = 0.5006 \text{ g}$$

$$\text{mmol(+)}_{\text{OH iniciales}} = 9.015747 \text{ mmol(+)}_{\text{OH}}$$

$$\text{mmol(+)}_{\text{OH finales}} = 8.20664159 \text{ mmol(+)}_{\text{OH}}$$

$$\text{mmol(+)}_{\text{OH iniciales}} = (20 \text{ mL})(0.45078735 \text{ N}) = 9.015747 \text{ mmol(+)}_{\text{OH}}$$

$$V_{\text{total}} = 20 \text{ mL}$$

$$C_{\text{OH normalizada}} = 0.45078735 \text{ M}$$

$$\text{mmol(+)}_{\text{OH finales}} = \frac{100 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} (0.0820664159 \text{ N})(10 \text{ mL}) = 8.20664159 \text{ mmol(+)}_{\text{OH}}$$

$$V_{\text{alícuota}} = 10 \text{ mL}$$

$$C_{\text{OH alícuota}} = 0.0820664159 \text{ N (promedio del triplicado)}$$

$$C_{\text{OH normalizada}} = \frac{(0.0462346 \text{ N})(9.75 \text{ mL})}{10 \text{ mL}} \left(\frac{10}{1}\right) = 0.45078735 \text{ N}$$

$$C_{\text{KHBif}} = 0.0462346 \text{ N}$$

$$V_{\text{KHBif}} = 9.75 \text{ mL (promedio del triplicado)}$$

$$V_{\text{OH normalizada}} = 10 \text{ mL}$$

Se tomará como ejemplo, para ilustrar la manera en la que los cálculos fueron realizados, el caso de la determinación de la  $C_1$  para la técnica en discontinuo, con la proporción 4:1.

Se pesaron 0.5059 g de resina. Se pusieron en contacto con 25 mL de una solución 0.29615 N de  $\text{NaNO}_3$  y se agitó durante x minutos. Posteriormente, se separan el sobrenadante y la resina y después de varios enjuagues de la resina, la solución se aforó a 100 mL. De esta solución aforada, se toman 25 mL para titular con  $\text{AgNO}_3$  0.0200904 N. El volumen de punto de equivalencia fue de 22.5 mL.

Los resultados son los siguientes:

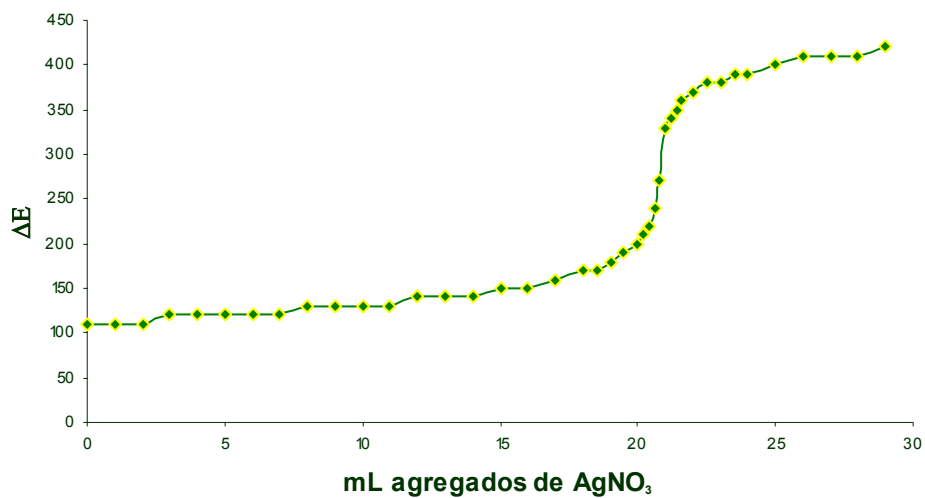


Gráfico A1.5 Curva de valoración potenciométrica. Volumen agregado de  $\text{AgNO}_3$  vs.  $\Delta E$

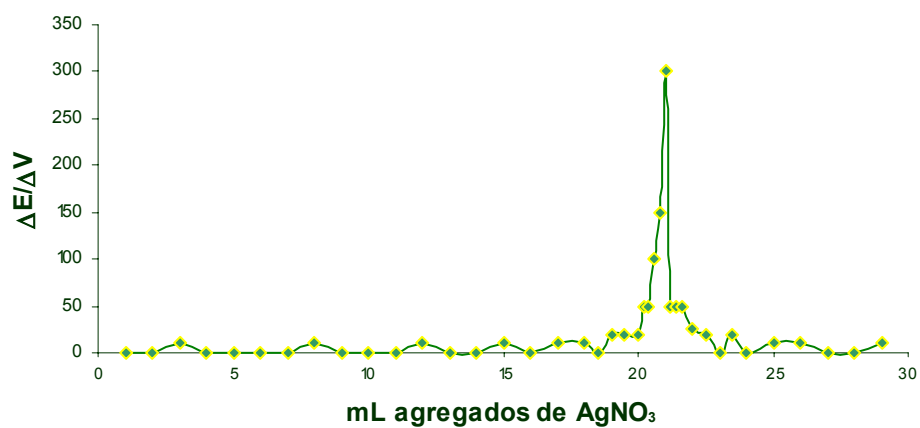


Gráfico A1.6 Método de la primera derivada. Volumen de  $\text{AgNO}_3$  en mL vs.  $\Delta E/\Delta V$

Se presenta a continuación el algoritmo con el cual se calcularon las capacidades de intercambio experimentales:

$$\text{Capacidad de intercambio} = C_I = \frac{C_{I(1)} + C_{I(2)}}{2}$$

$C_{I(1)}$  =  $C_I$  experimental de la 1era. repetición

$C_{I(2)}$  =  $C_I$  experimental de la 2da. repetición

$$C_{I(1)} = \frac{\text{meq}(+)_{\text{resina}(1)}}{g_{\text{resina}(1)}} = \frac{\text{meq}(+)_{\text{NO}_3^-}}{g_{\text{resina}(1)}} = \frac{\text{meq}(+)_{\text{Cl}^- \text{ desplazados}}}{g_{\text{resina}(1)}}$$

$g_{\text{resina}(1)}$  = masa de resina en gramos, para la 1era. repetición

$\text{meq}(+)_{\text{NO}_3^-}$  = meq(+) de iones  $\text{NO}_3^-$  adsorbidos en la resina

$\text{meq}(+)_{\text{Cl}^- \text{ desplazados}}$  = meq(+) de iones  $\text{Cl}^-$  desplazados por los iones  $\text{NO}_3^-$  adsorbidos en la resina

$$\text{meq}(+)_{\text{Cl}^- \text{ desplazados}} = \text{meq}(+)_{\text{Ag}^+ \text{ totales}}$$

$\text{meq}(+)_{\text{Ag}^+ \text{ totales}}$  = meq(+) de iones  $\text{Ag}^+$  consumidos para la precipitación de  $\text{AgCl}$  en la titulación redox

$$\text{meq}(+)_{\text{Cl}^- \text{ desplazados}} = \frac{V_{\text{total}}}{V_{\text{alícuota}}} C_{\text{Cl}^- \text{ alícuota}} V_{\text{alícuota}}$$

$V_{\text{alícuota}}$  = Volumen de alícuota que fue utilizada para la titulación redox

$C_{\text{Cl}^- \text{ alícuota}}$  = Concentración de  $\text{Cl}^-$  en la alícuota

$$C_{\text{Cl}^- \text{ alícuota}} = \frac{C_{\text{Cl}^- \text{ alícuota}1} + C_{\text{Cl}^- \text{ alícuota}2} + C_{\text{Cl}^- \text{ alícuota}3}}{3}$$

$$C_{\text{Cl}^- \text{ alícuota}1} = \frac{C_{\text{Ag}^+ \text{ patrón}} V_{\text{Ag}^+ \text{ patrón}}}{V_{\text{alícuota}}}$$

$C_{\text{Ag}^+ \text{ patrón}}$  = Concentración de la solución de  $\text{AgNO}_3$ , patrón primario.

$V_{\text{Ag}^+ \text{ patrón}}$  = Volumen de gasto de la solución de  $\text{AgNO}_3$ , patrón primario.

$V_{\text{alícuota}}$  = Volumen de alícuota usada para titular

$$\text{Capacidad de intercambio} = C_I = \frac{C_{I(1)} + C_{I(2)}}{2} = 3.587 \text{ meq/g}$$

$$C_{I(1)} = 3.593 \text{ meq/g}$$

$$C_{I(2)} = 3.581 \text{ meq/g}$$

$$C_{I(1)} = \frac{\text{meq}_{\text{resina(1)}}}{g_{\text{resina(1)}}} = \frac{1.818 \text{ mmol}(+)_{\text{Cl}^- \text{ desplazados}}}{0.5059 \text{ g}} = 3.593 \text{ meq/g}$$

$$g_{\text{resina(1)}} = 0.5059 \text{ g}$$

$$\text{mmol}(+)_{\text{Cl}^- \text{ desplazados}} = \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} (0.01818 \text{ N})(25 \text{ mL}) = 1.818 \text{ mmol}(+)_{\text{Cl}^- \text{ desplazados}}$$

$V_{\text{alícuota}}$  = Volumen de alícuota que fue utilizada para la titulación redox

$C_{\text{Cl}^- \text{ alícuota}}$  = Concentración de  $\text{Cl}^-$  en la alícuota

$$C_{\text{Cl}^- \text{ alícuota}} = \frac{0.01808 \text{ N} + 0.01821 \text{ N} + 0.01818 \text{ N}}{3} = 0.01818 \text{ N}$$

$$C_{\text{Cl}^- \text{ alícuota 1}} = \frac{(0.0200904 \text{ M})(22.5 \text{ mL})}{25 \text{ mL}} = 0.01808 \text{ N}$$

$$C_{\text{Ag}^+ \text{ patrón}} = 0.0200904 \text{ N}$$

$$V_{\text{Ag}^+ \text{ patrón}} = 22.5 \text{ mL}$$

$$V_{\text{alícuota}} = 25 \text{ mL}$$



## **Apéndice 2. Fracciones de las especies de iones metálicos divalentes en función de [HCl].**

Como se ha dicho anteriormente, en la sección 4.1.4.1 la formación de cloro complejos metálicos en solución es posible, en última instancia, debido a la posibilidad que tienen los metales de complejarse con iones cloruro, expresadas en términos de constantes de complejación globales (ec. 16). La fracción mol de cada uno de los complejos posibles en solución, es una función de la concentración de ión  $\text{Cl}^-$ , lo que puede expresarse, en última instancia, como [HCl].

A continuación se presenta el algoritmo básico, desarrollado para calcular la fracción mol como una función de la concentración de HCl.

$$\begin{aligned}
 x_{M^{2+}} &= \frac{[M^{2+}]}{[M']} = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [MCl^+] + [MCl_2] + [MCl_3^-] + [MCl_4^{2-}]} \\
 x_{M^{2+}} &= \frac{[M^{2+}]}{[M']} = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}](1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4)} \\
 x_{M^{2+}} &= \frac{1}{1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4} \\
 [M'] &= \frac{[M^{2+}]}{x_{M^{2+}}} \\
 x_{MCl^+} &= \frac{[MCl^+]}{[M']} = \frac{[MCl^+]}{[M']} = \frac{[MCl^+]x_{M^{2+}}}{[M^{2+}]} = \beta_1[Cl^-]x_{M^{2+}} \\
 [M'] &= \frac{[MCl^+]}{x_{MCl^+}} \\
 x_{MCl_2} &= \frac{[MCl_2]}{[M']} = \frac{[MCl_2]x_{MCl^+}}{[MCl^+]} = \frac{\beta_2}{\beta_1}[Cl^-]^2 x_{MCl^+} \\
 [M'] &= \frac{[MCl_2]}{x_{MCl_2}} \\
 x_{MCl_3^-} &= \frac{[MCl_3^-]}{[M']} = \frac{[MCl_3^-]x_{MCl_2}}{[MCl_2]} = \frac{\beta_3}{\beta_2}[Cl^-]^3 x_{MCl_2} \\
 [M'] &= \frac{[MCl_3^-]}{x_{MCl_3^-}} \\
 x_{MCl_4^{2-}} &= \frac{[MCl_4^{2-}]}{[M']} = \frac{[MCl_4^{2-}]x_{MCl_3^-}}{[MCl_3^-]} = \frac{\beta_4}{\beta_3}[Cl^-]^4 x_{MCl_3^-}
 \end{aligned}$$

(A2.1)

Con lo que, las fracciones mol de cada una de las especies en solución, se expresan como una función de  $[Cl^-]$ , como se muestra a continuación.

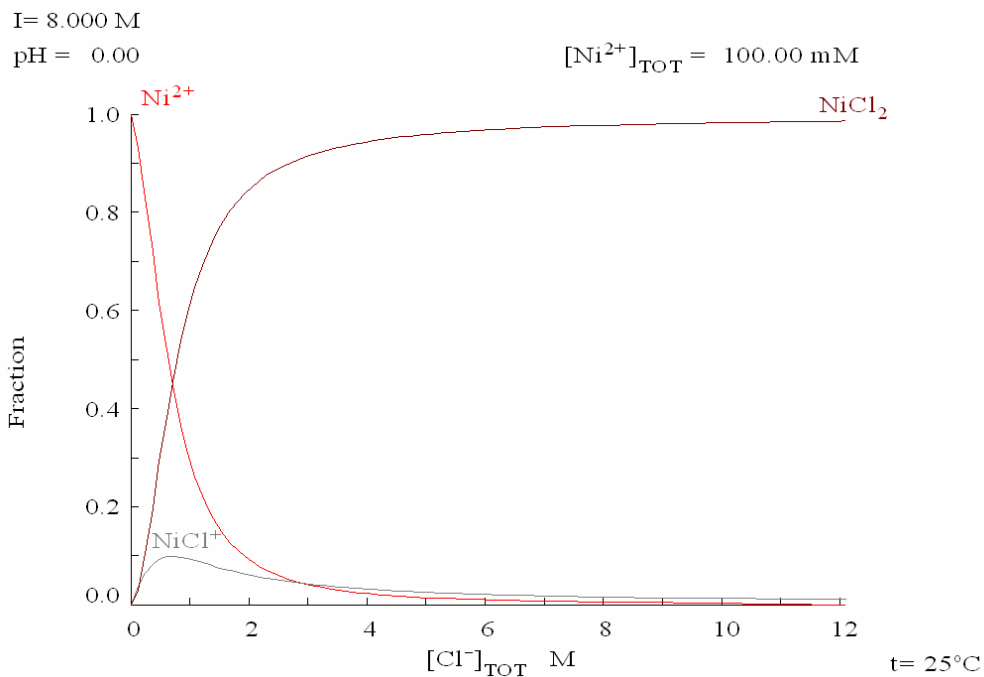
$$\begin{aligned}
 x_{M^{2+}} &= \frac{1}{1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4} \\
 x_{MCl^+} &= \beta_1[Cl^-]x_{M^{2+}} \\
 x_{MCl_2} &= \frac{\beta_2}{\beta_1}[Cl^-]^2x_{MCl^+} \\
 x_{MCl_3^-} &= \frac{\beta_3}{\beta_2}[Cl^-]^3x_{MCl_2} \\
 x_{MCl_4^{2-}} &= \frac{\beta_4}{\beta_3}[Cl^-]^4x_{MCl_3^-}
 \end{aligned}$$

(A2.2)

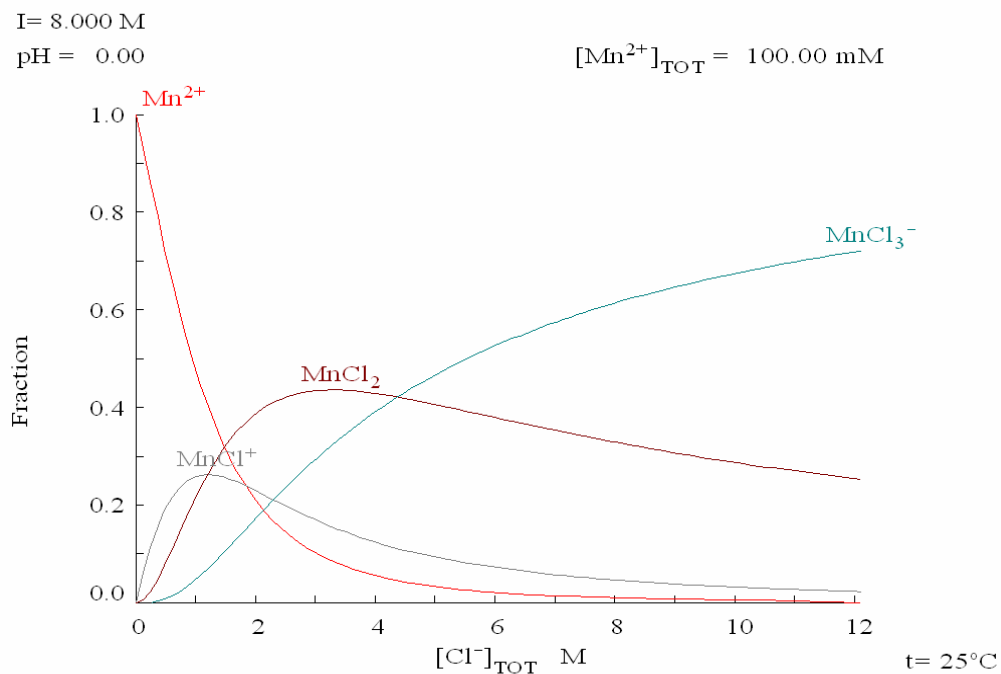
De esta generalización, pueden obtenerse los algoritmos particulares, omitiendo, en caso de que no los hubiese, los cloro complejos cuyas constantes no se encontraron reportadas y eliminando sus términos correspondientes, en ella.

Así, se presentan a continuación los diagramas de fracciones en función de  $[Cl^-]$ .

## Separación Ni(II), Mn(II)

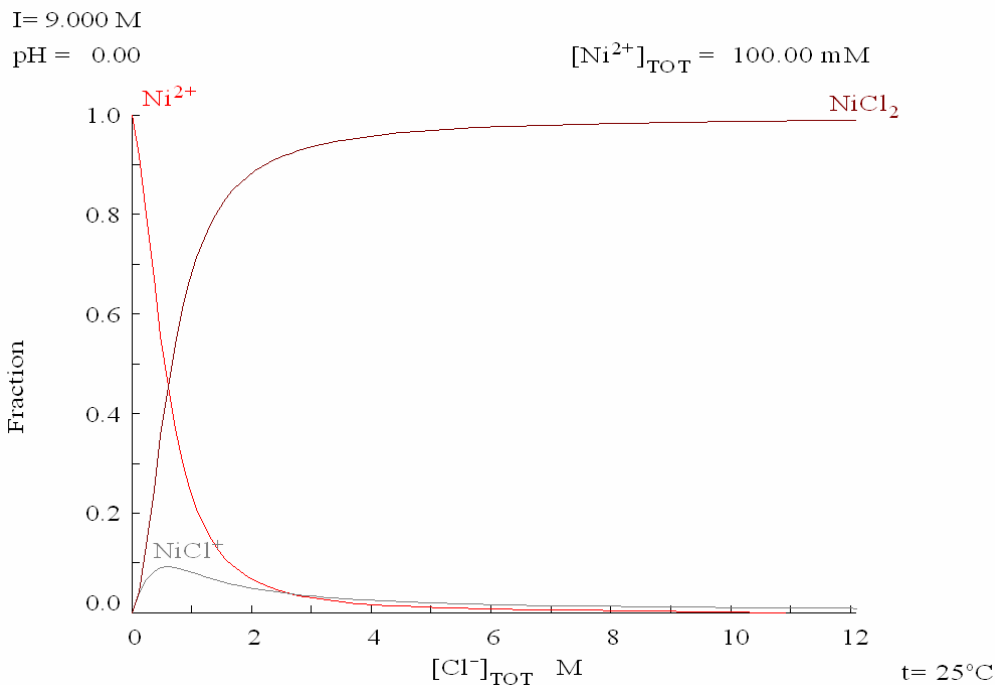


**Gráfico A2.1 Diagrama de fracciones para Ni(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 8 M**

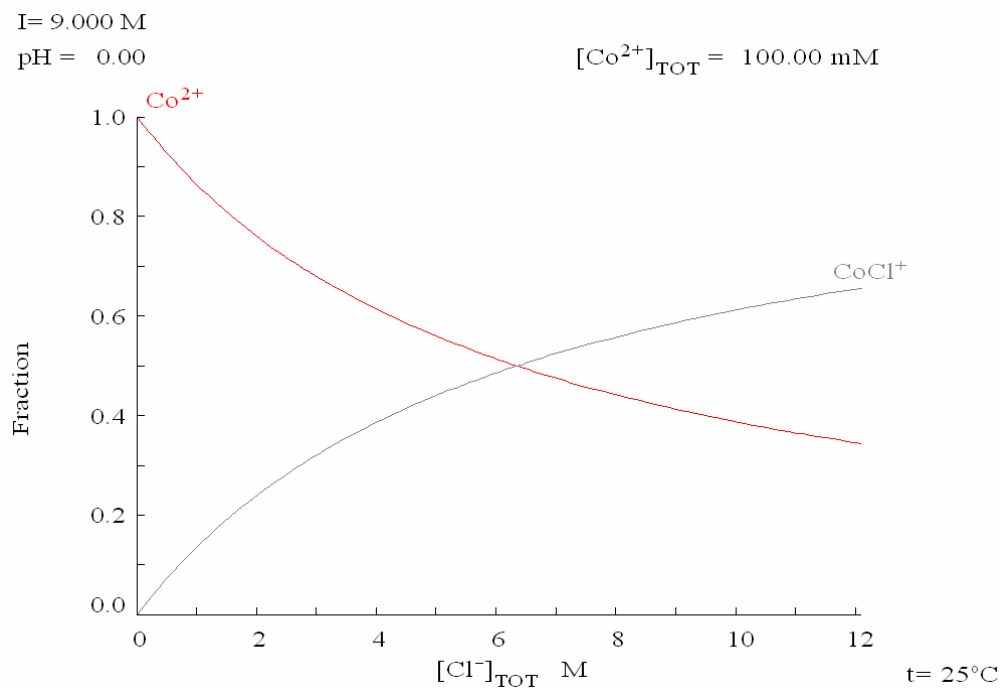


**Gráfico A2.2 Diagrama de fracciones para Ni(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 8 M**

## Separación Ni(II), Co(II)

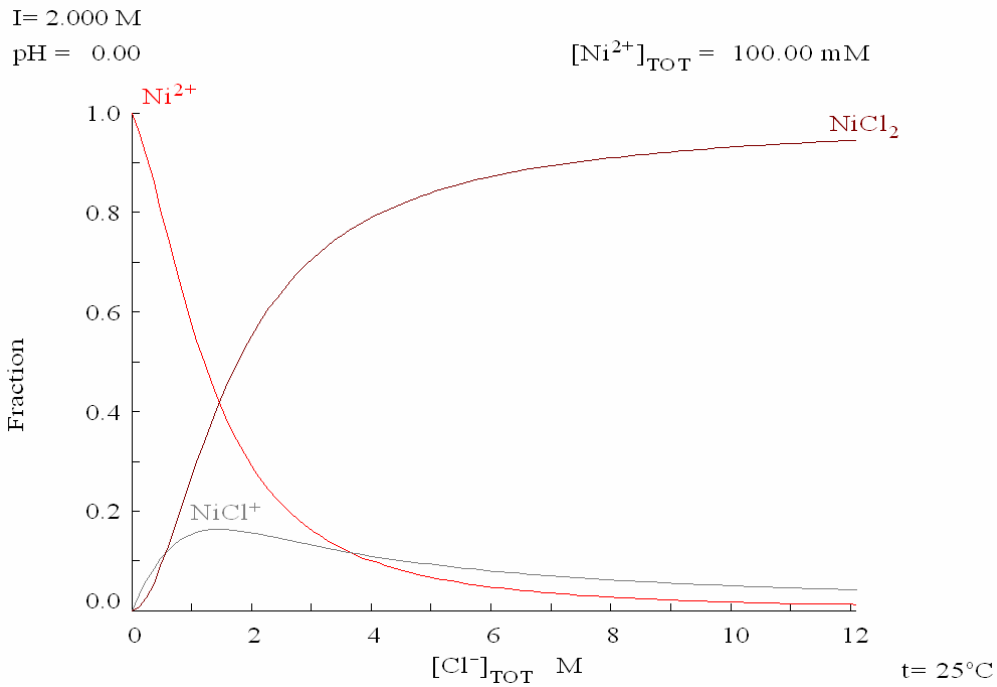


**Gráfico A2.3 Diagrama de fracciones para Ni(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 9 M**

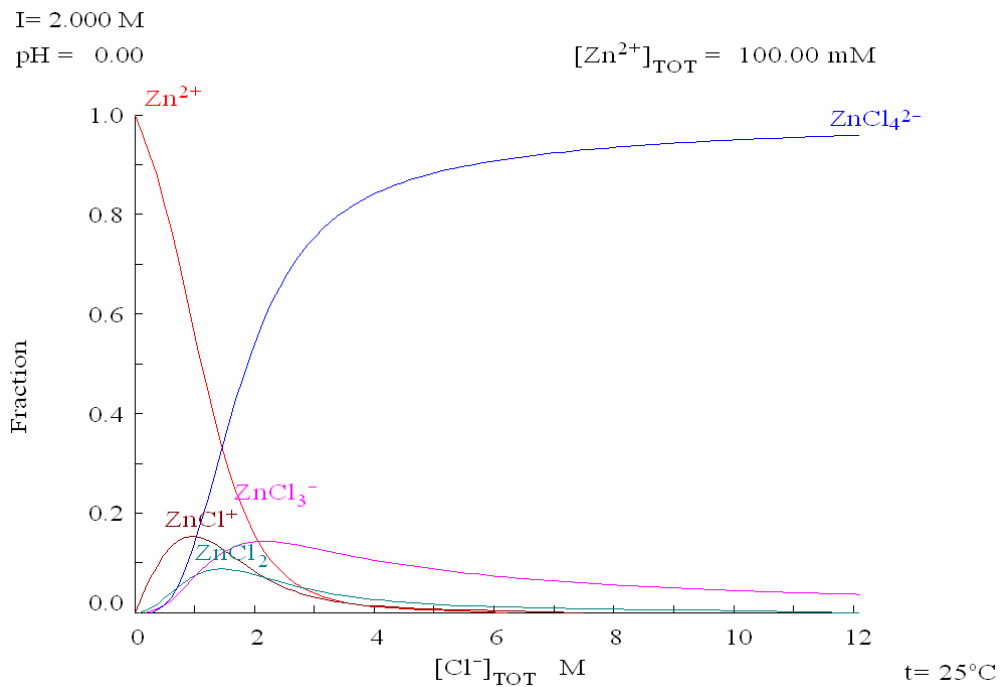


**Gráfico A2.4 Diagrama de fracciones para Co(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 9 M**

## Separación Ni(II), Zn(II)



**Gráfico A2.5 Diagrama de fracciones para Ni(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 2 M**



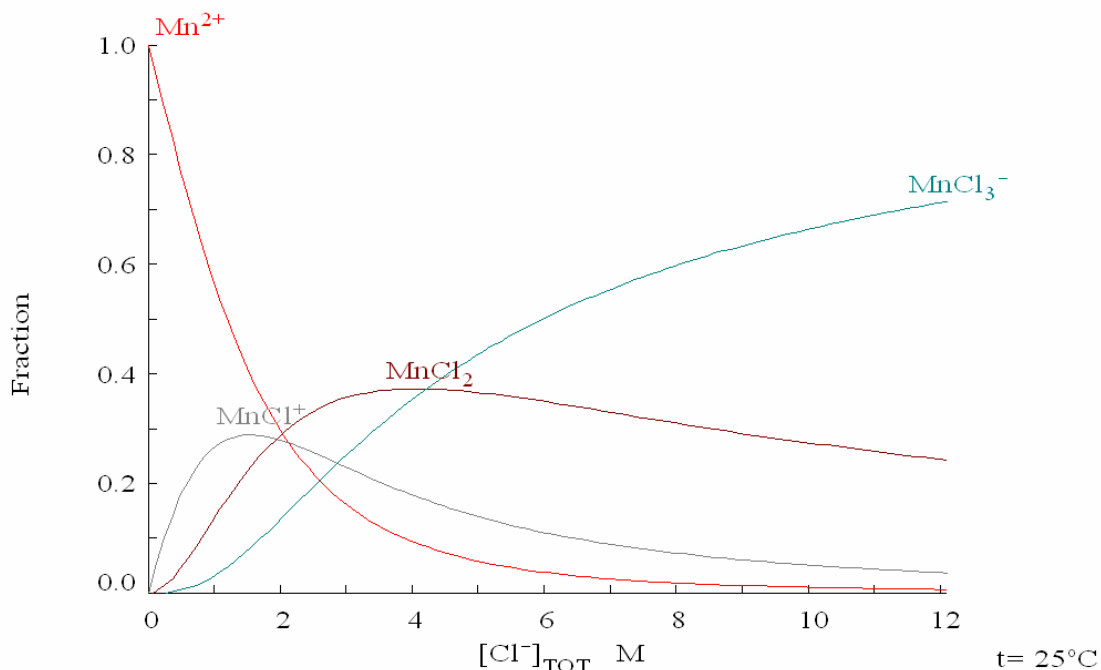
**Gráfico A2.6 Diagrama de fracciones para Zn(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 2 M**

## Separación Mn(II), Cu(II)

I= 6.000 M

pH = 0.00

$[\text{Mn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 100.00 \text{ mM}$

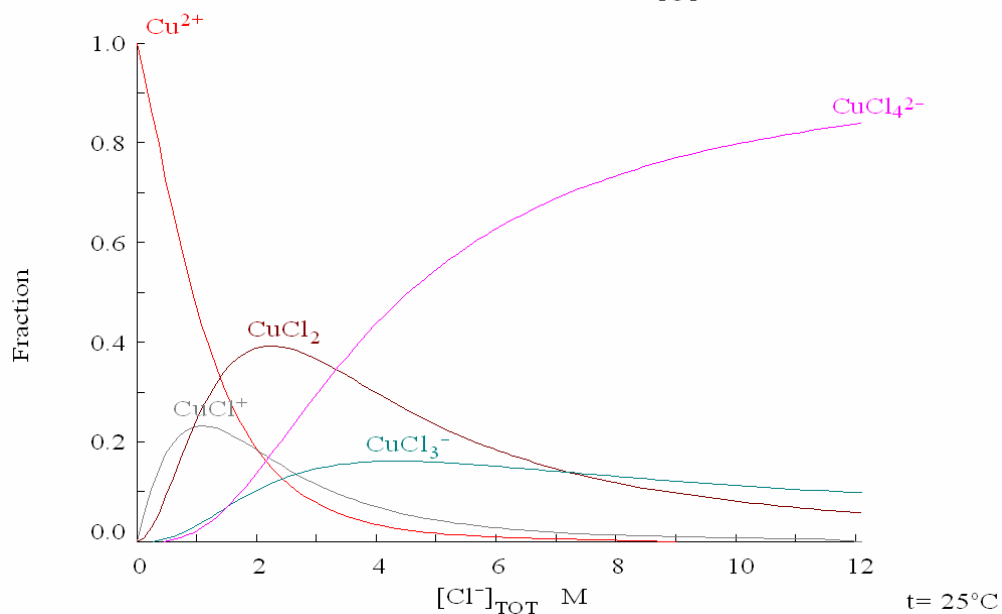


**Gráfico A2.7 Diagrama de fracciones para Mn(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 6 M**

I= 6.000 M

pH = 0.00

$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 100.00 \text{ mM}$



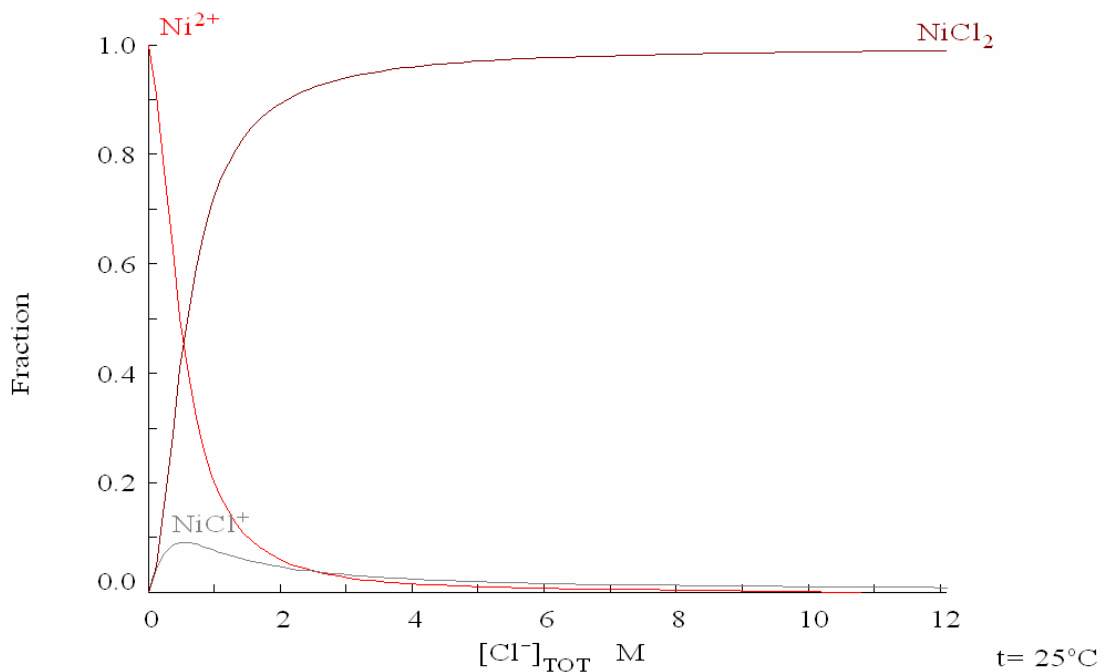
**Gráfico A2.8 Diagrama de fracciones para Cu(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 6 M**

## Separación Ni(II), Co(II), Zn(II)

I = 9.000 M

pH = 0.00

$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 30.00 \text{ mM}$

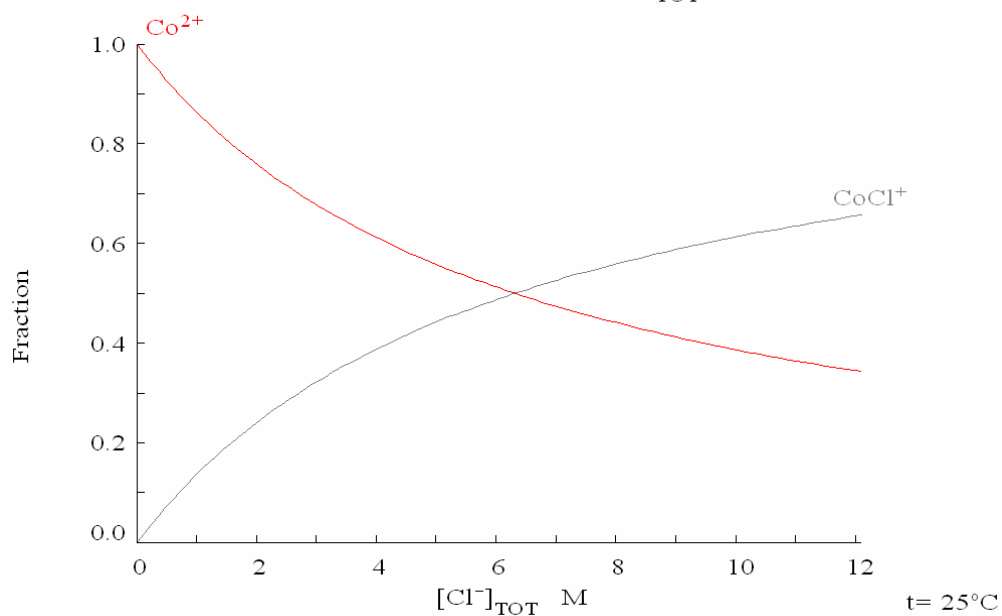


**Gráfico A2.9 Diagrama de fracciones para Ni(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 9 M**

I = 9.000 M

pH = 0.00

$[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 30.00 \text{ mM}$



**Gráfico A2.10 Diagrama de fracciones para Co(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 9 M**



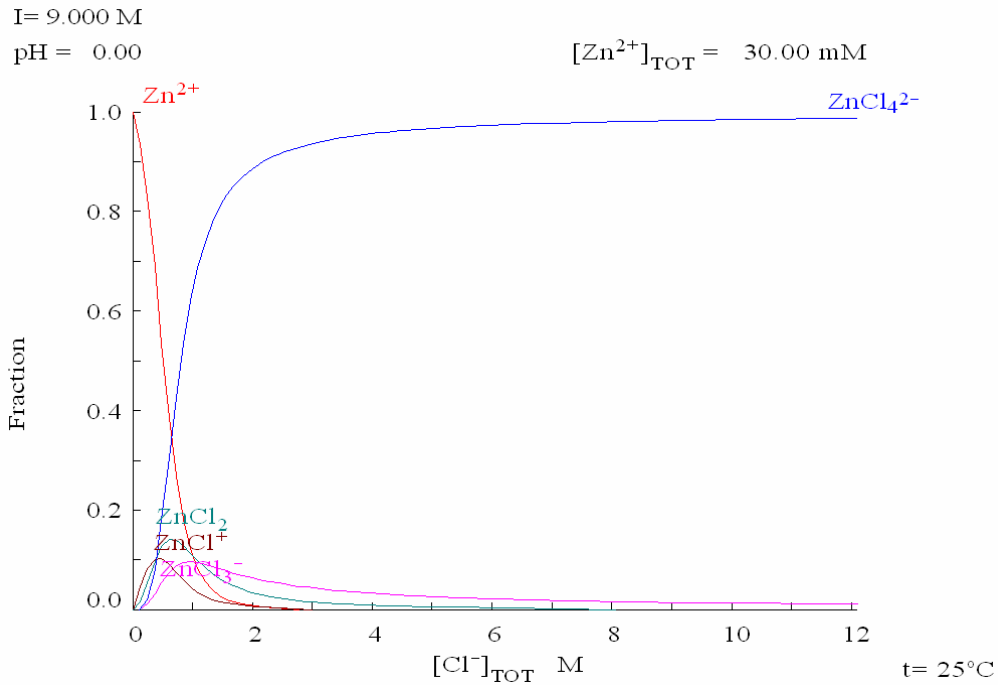


Gráfico A2.11 Diagrama de fracciones para Zn(II) en función de [Cl<sup>-</sup>]<sub>total</sub> A Fuerza Iónica 9 M

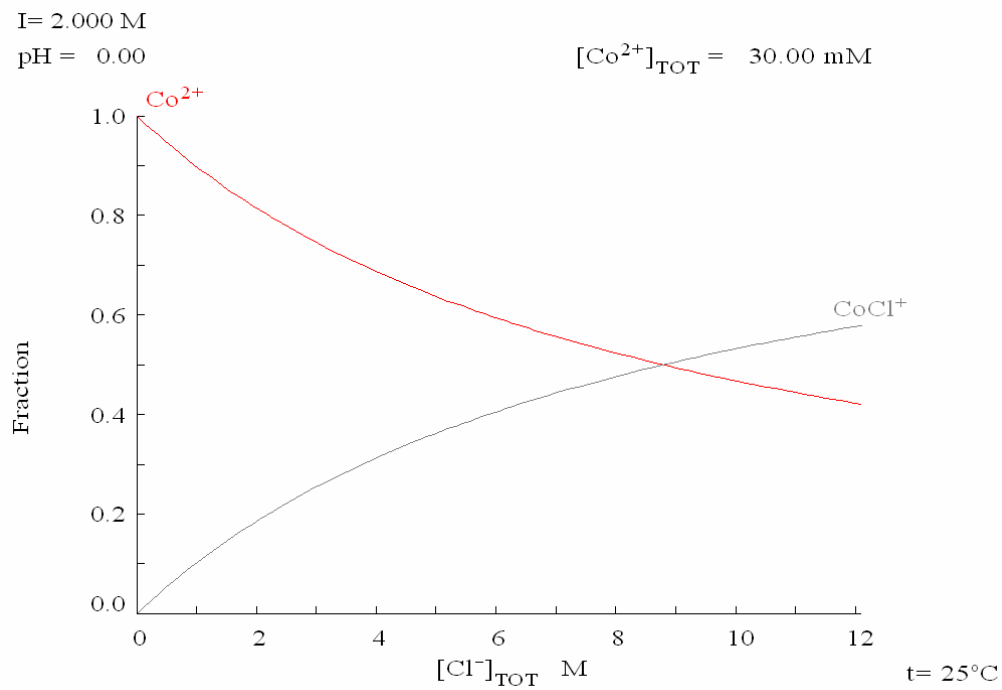
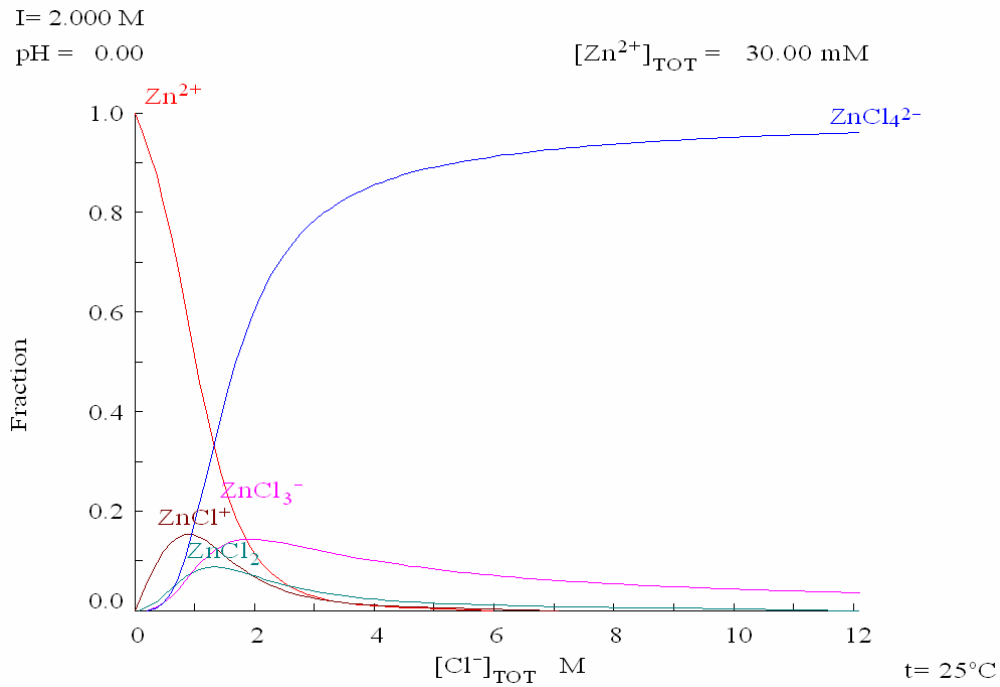
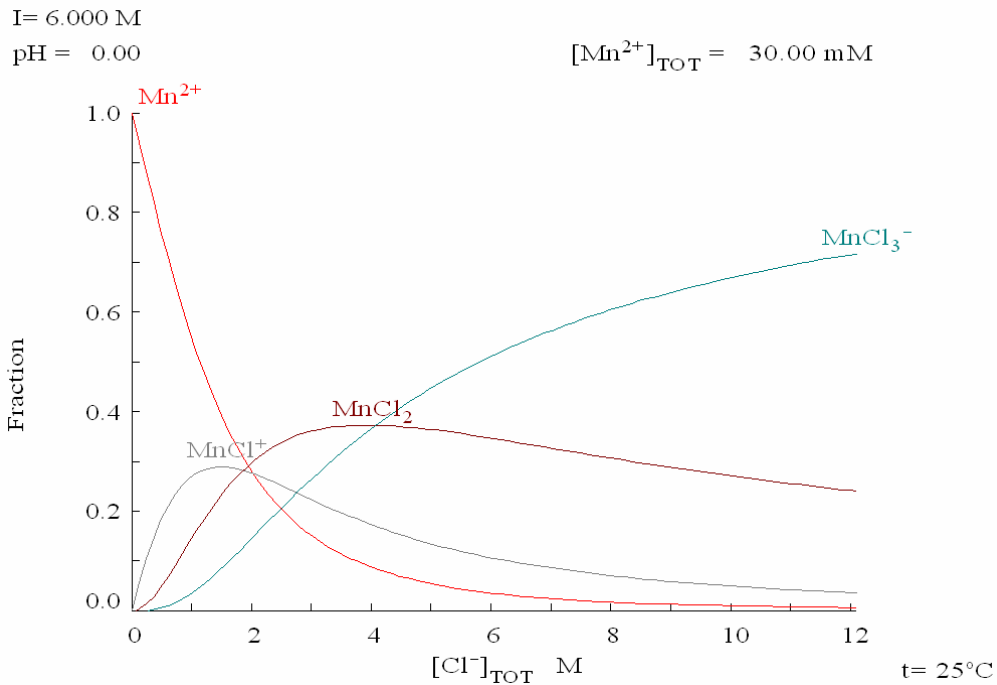


Gráfico A2.12 Diagrama de fracciones para Co(II) en función de [Cl<sup>-</sup>]<sub>total</sub> A Fuerza Iónica 2 M

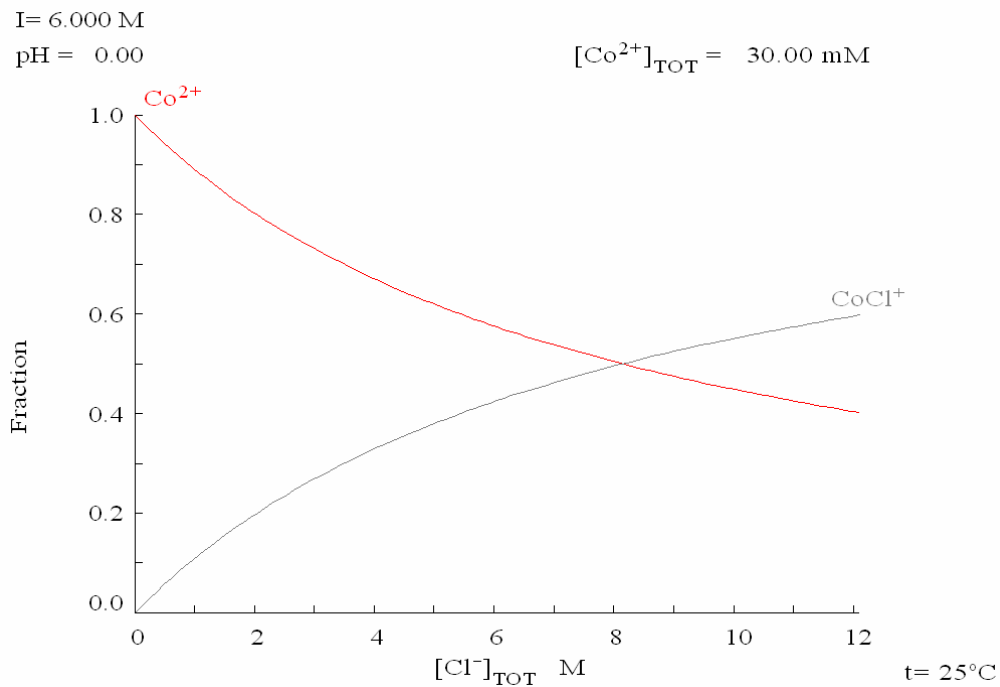


**Gráfico A2.13 Diagrama de fracciones para Co(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 2 M**

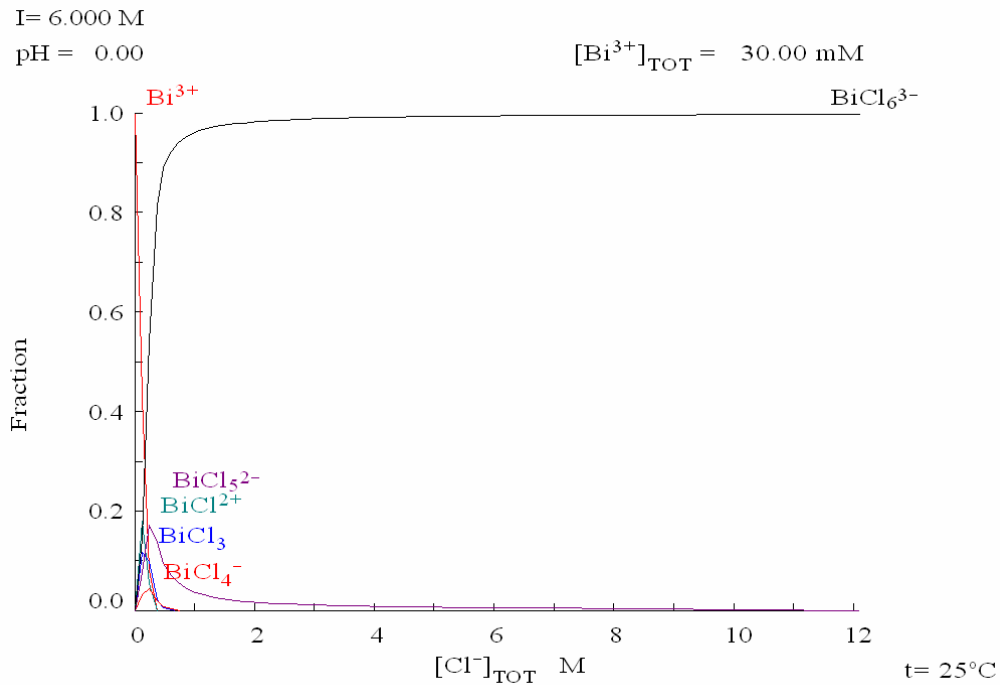
## Separación Mn(II), Co(II), Bi(III)



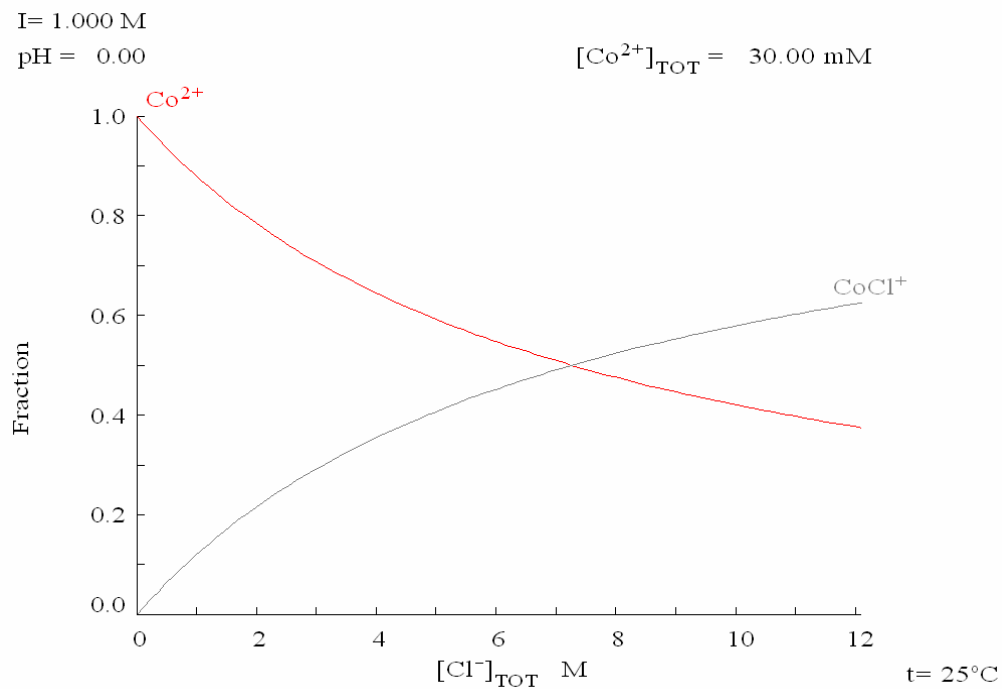
**Gráfico A2.14** Diagrama de fracciones para Mn(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 6 M



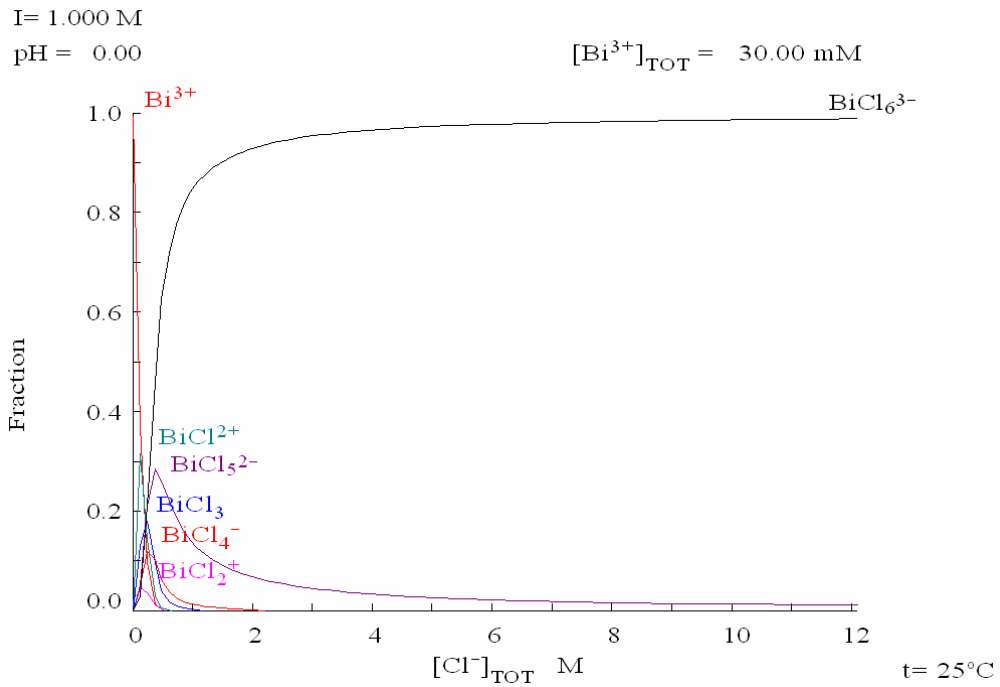
**Gráfico A2.15** Diagrama de fracciones para Co(II) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 6 M



**Gráfico A2.16 Diagrama de fracciones para Bi(III) en función de [Cl]<sub>total</sub> A Fuerza Iónica 6 M**



**Gráfico A2.17 Diagrama de fracciones para Co(II) en función de [Cl]<sub>total</sub> A Fuerza Iónica 1 M**



**Gráfico A2.18 Diagrama de fracciones para Bi(III) en función de  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$  A Fuerza Iónica 1 M**

### **Apéndice 3. Formatos de las prácticas de laboratorio generadas para la enseñanza experimental del intercambio iónico.**

#### **CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO.**

#### **SEPARACION DE Ni(II) Y Zn(II) CON UNA RESINA ANIÓNICA EN FORMA DE Cl<sup>-</sup>**

##### **1.- OBJETIVOS**

- Reconocer los factores fisicoquímicos que intervienen en la cromatografía de intercambio iónico.
- Efectuar experimentalmente, en forma correcta, el empaque de la columna, la aplicación de la muestra, la elución de la misma y la cuantificación de cada una de las fracciones obtenidas en la separación.
- Comprobar si el sistema de separación es confiable y de buen rendimiento.

##### **2.- PREGUNTAS PREVIAS**

1. Explique en términos generales qué es la cromatografía y mencione por lo menos una clasificación.
2. ¿En qué se basa la cromatografía de intercambio iónico?
3. Describa en forma breve las clases de intercambiadores de iones (resinas, geles, intercambiadores inorgánicos, etc.).
4. Mencione los diversos tipos de resinas aniónicas y catiónicas y clasifíquelas en base a su fuerza.
5. ¿Cuál es y en qué se basa el orden de selectividad para un grupo de iones en intercambio iónico?
6. Identifique algunos de los parámetros que permiten obtener una buena separación en intercambio iónico (tipo de resinas, gradientes, dimensiones de la columna, pH, etc.).
7. ¿Cómo sería posible la separación de dos cationes empleando una resina de intercambio aniónico?
8. ¿Cómo determinaría la capacidad de intercambio para una resina?
9. Diga algunas de las aplicaciones de la cromatografía de intercambio iónico.

##### **3.- PARTE EXPERIMENTAL**

###### **EMPAQUE DE LA COLUMNA.**

5 g de resina Dowex 1-X8 en forma de cloruros (fuertemente aniónica), se suspenden en aproximadamente 40 ml de agua y se agitan durante 10 min, para que la resina se hinche.

Por otra parte, se coloca en la parte inferior de una columna de vidrio (sobre la llave), un pedazo de algodón, previamente humedecido, y se eliminan las burbujas de aire por presión con una varilla de vidrio.

Se abre un poco la llave y al mismo tiempo se le agrega la mezcla resina-agua agitando y golpeando ligeramente con el fin de lograr un empaque uniforme. **NO PERMITA NUNCA QUE EL NIVEL DEL AGUA SEA MÁS BAJO QUE EL DE LA RESINA**, agregue el agua necesaria oportunamente.

Cuando se ha agregado toda la resina se coloca un trozo de algodón en la parte superior de la columna para evitar el movimiento de la resina a cada adición y se eliminan las burbujas de aire presionando ligeramente con ayuda de la varilla de vidrio. Se cierra la llave.

#### **TRABAJO DE LA RESINA.**

Cuando la columna ha quedado empacada, deben efectuarse varios intercambios antes de la separación deseada para lograr la máxima eficiencia de la columna. Con este fin se hacen pasar sucesivamente 40 mL de NaOH 4M, 15 mL de agua desionizada y 50 mL de HCl 6M.

#### **ACONDICIONAMIENTO DE LA COLUMNA PARA LA SEPARACIÓN.**

Una vez que la resina se ha hecho trabajar y que al final ha quedado en HCl 6M, se enjuaga con suficiente agua, tal que el pH del eluato sea neutro. Cuando ésta condición se detecta, el agua se hace salir hasta que el menisco toque el algodón. Posteriormente se agregan 50 mL de HCl 2M en dos partes: los primeros 15 mL (aprox.) gota a gota y los otros 35 mL se pueden agregar en un sólo paso o dividiéndolos en el máximo volumen que la columna permita. De nuevo es necesario eluir hasta que el menisco del líquido quede asentado sobre la superficie de la capa de algodón.

#### **PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.**

Realice la disolución de la mezcla de Ni y Zn  $10^{-1}$  M (use específicamente cloruros y nunca nitratos, pues compiten fuertemente por los sitios de intercambio) en HCl 2M, de manera que no se genere un gradiente de concentración para la elución de la **fracción 1**, en la columna.

#### **APLICACIÓN DE LA MUESTRA.**

Se miden con pipeta volumétrica 2 mL de la mezcla de Níquel y Zinc  $10^{-1}$  M. Se introducen los 2 mL sin que se moje con ellos la pared interior de la columna, se abre la llave hasta que el menisco de la muestra quede justo en la superficie del algodón. Se repite el procedimiento adicionando gota a gota HCl 2M hasta que el algodón quede incoloro.

#### **ELUCIÓN.**

La elución de la fracción 1 se lleva a cabo con HCl 2M. Desde la aplicación de la muestra se empiezan a recolectar el efluente en un vaso de precipitados, para constituir la **fracción 1**. Cuando han salido aproximadamente 20 mL se inicia la prueba de la dimetilgloxima\* en una placa de toque (neutralizando previamente con amoníaco

concentrado o hidróxido de sodio). Esta prueba se repite después de cada 5 ml de efluente.

Cuando la prueba de la DMG resulte negativa se cambia el eluyente por agua destilada (aproximadamente se utilizan 70 mL en total, de HCl 2M) y se empieza a recolectar la **fracción 2**, hasta que el volumen de esta alcance 300 mL.

\* La prueba de la dimetilglioxima (DMG) es positiva cuando aparece una coloración rosa en medio neutro o ligeramente básico, verifique que la prueba se efectúe en estas condiciones.

#### ANÁLISIS DE LAS FRACCIONES.

El análisis de las fracciones se llevara a cabo por el método de absorción atómica.

##### I. Análisis de la **fracción 1**.

Afore el volumen obtenido a 100 mL (si excepcionalmente superó los 100 mL, puede aforar a 200 mL).

- Lea directamente en la curva patrón de Ni.
- Lea directamente en la curva patrón de Zn.

##### II. Análisis de la **fracción 2**.

Evapore hasta poder aforar a 250 mL la fracción II. Tome 1 mL de la solución y afore a 25 mL.

- Lea la dilución en la curva patrón de Ni
- Lea la dilución en la curva patrón de Zn

**TABLA I.** Curva Patrón para Zn (a  $\lambda=213.9$  nm).

Sistema	Conc. Teórica (p.p.m.)	Conc. Real	Absorbancia
1	0.5		
2	1.0		
3	1.5		
4	2.0		
5	2.5		
6	3		

**TABLA II.** Curva Patrón para Ni (a  $\lambda=351.5$  nm).

Sistema	Conc. Teórica (p.p.m.)	Conc. Real	Absorbancia
1	0.5		
2	1.0		
3	1.5		
4	2.0		
5	2.5		
6	3		

##### III. Análisis de la muestra original\*.

Tome 1 mL de la solución Ni y Zn  $10^{-1}$  M y afore a 100 mL.

- Lea directamente en la curva patrón de Ni



b) Tome 1 mL de la disolución y afore a 50 mL. Lea esta última dilución en la curva patrón de Zn.

*\*Estas últimas lecturas pueden efectuarse por grupo.*

**TABLA III.** Resumen de Resultados

Equipo	Niquel			Zinc		
	fracción <sub>1</sub>	Dilución fracción <sub>2</sub>	Dilución mta. original	fracción <sub>1</sub>	Dilución fracción <sub>2</sub>	Dilución mta. original
1						
2						
3						

#### **4.- INFORME DE TRABAJO**

PUNTOS MINIMOS QUE DEBE CONTENER EL INFORME:

- 1.- Calcular las concentraciones de los cationes Ni y Zn en la mezcla inicial.
- 2.- Explicar el funcionamiento de la separación en base a la información siguiente:

##### **Zn – Cl**



**Nota:** El Ni no forma complejos con los cloruros.

- 3.- Concluir sobre la composición de las fracciones I y II.
- 4.- Calcular el rendimiento de la separación.
- 5.- Discutir la posibilidad de realizar esta separación utilizando una resina catiónica en forma de H<sup>+</sup>, fuertemente intercambiadora, estando disuelta la mezcla de Ni(II) y Zn(II) en HCl 6 M.
- 6.- Colocar los datos obtenidos en las tablas I,II,III.

#### **Bibliografía:**

- 1.- M. valcárcel. Cases y A. Gómez Hens. Técnicas Analíticas de Separación. Editorial Reverté, S.A. 1988
- 2.- Metodos Intrumentales de Análisis. Habart H. Willard y Lynne L. Merritt, Jr. Grupo edit. Iberoamericana. 1991, México. D. F.
- 3.- An Introduction to separation science. Barry L. Karger y Lloyd R. Snyder. John Wiley & Sons. Inc, 1973
- 4.- History of analytical chemistry. Ferenc Szabady. Gordon and breach. Science publishers, S. A. 1992
- 5.- Instrumental Análisis Manual (Modern Experiments for the laboratory). George G. Guilbaut and Larry G. Hargis, Marcel Dekker, Inc. New York,1970.

- 6.- Principios de Análisis Instrumental, James W. Robinson , Editorial Acribia; España. 1974.
- 7.- Análisis Instrumental. Douglas A. Skoog y James J. Leary, 4° edición. Mc Graw Hill/ Interamericana de España. 1994.
- 8.- Química analítica, Margarita Watty B. Editorial Alambra. Mexicana S. A. 1° Ed., 1982.
- 9.- Analytical chemistry for technicians. John Kenkel, Lewis Publishers, Inc. 1991. USA.
- 10.- Analytical Chemistry Principles. Second edition. Jhon H. Kennedy; Sauders. College Publishing. 1990
- 11.- Compendium of Analytical Nomenclature. H. M. N. H. Irving, Pergamon Press.1978. International union of pure and applied chemistry. First edition.
- 12.- Automatic Chemical Analysis. James K. Foreman and Peter B. Stockwell. Publisher Chichester, John Wiley & Sons. Inc. English edition first published in 1975.
- 13.- Química Analítica 2° edición. Donald J. Pietrzyk. Nueva Editorial Interamericana
- 14.- Sample Pretreatment and Separation. Richard Anderson. John Wiley & Sons, 1987.
- 15.- Chromatography for inorganic Chemistry. Michael Lederer. John Wiley & Sons. 1994 C18.- Chromathography a Laboratory Handbook of Chromatographic and electrophoretic Methods. Erich Heftmann. Third edition. Van Nostrand Reinhold Company,1975.
- 16.- Introduction To Modern Liquid chromatography. L. R. Snyder. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1979
- 17.- Métodos Instrumentales de Análisis en Química analítica. Gary T. Bender Ph. D. editorial Acribia, S. A. España 1987
- 18.- Modern Chemical Analysis and Instrumentation. Harold F. Walton and Jorge Reyes. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel. 1973
- 19.- Chemistry Experiments for Instrumental Methods. Donald T. Sawyer, William R. Heineman. John Wiley & Sons, Inc. 1984
- 20.- Química de las Disoluciones (diagramas y Cálculos Gráficos). S. Vicente Pérez. Publicación de la Universidad de Sevilla- Urmo, S. A. 1979.
- 21.- The Practice of Ion Chromatography. Frank C. Smith, Jr, Richard c. Chang. Krieger Publishing company; Malabar, Florida. 1991

## CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO

### SEPARACIÓN DE Mn (II) Y Bi (III) CON UNA RESINA ANIÓNICA EN FORMA DE Cl<sup>-</sup>

#### 1. OBJETIVO GENERAL

- Separar Mn(II) y Bi(III) por intercambio aniónico y calcular el porcentaje de rendimiento en la separación a fin de comprobar la eficiencia del sistema.

#### 2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Que el alumno efectúe experimentalmente, en forma correcta, el empaque de la columna, la aplicación de la muestra, la elución de la misma y la cuantificación de cada una de las fracciones obtenidas en la separación.
- Que el alumno compruebe si el sistema de separación es confiable y de buen rendimiento.

#### 3. PREGUNTAS PREVIAS

1. Explique en términos generales que es la cromatografía y mencione por lo menos una clasificación.
2. ¿En que se basa la cromatografía de intercambio iónico?
3. Describa en forma breve las clases de intercambiadores de iones (resinas, geles, intercambiadores inorgánicos, etc.)
4. Mencione los diversos tipos de resinas aniónicas y catiónicas y clasifique en base a su fuerza.
5. ¿Cuál es y en que se basa el orden de selectividad para un grupo de iones en intercambio iónico?
6. Identifique algunos de los parámetros que permiten obtener una buena separación en intercambio iónico (tipo de resina, gradientes, dimensiones de la columna, pH, etc.)
7. ¿Cómo sería posible la separación de dos cationes empleando una resina de intercambio aniónico?

8. ¿Cómo determinaría la capacidad de intercambio para una resina?
9. Diga algunas de las aplicaciones de la cromatografía de intercambio iónico.

#### **4. PARTE EXPERIMENTAL**

##### **EMPAQUE DE LA COLUMNA**

5 g de resina Dowex 1-X8 en forma de cloruros (fuertemente aniónica), se suspenden en aproximadamente 40 ml de agua y se agitan durante 10 min., para que la resina se hinche.

Por otra parte, se coloca en la parte inferior de una columna de vidrio (sobre la llave), un pedazo de algodón, previamente humedecido, y se eliminan las burbujas de aire por presión con una varilla de vidrio.

Se abre un poco la llave y al mismo tiempo se le agrega la mezcla resina-agua agitando y golpeando ligeramente con el fin de lograr un empaque uniforme. **NO PERMITA NUNCA QUE EL NIVEL DEL AGUA SEA MAS BAJO QUE EL DE LA RESINA**, agregue el agua necesaria oportunamente.

Cuando se ha agregado toda la resina se coloca un trozo de algodón en la parte superior de la columna para evitar el movimiento de la resina a cada adición y se eliminan las burbujas de aire presionando ligeramente con ayuda de la varilla de vidrio. Se cierra la llave.

##### **TRABAJO DE LA RESINA**

Cuando la columna ha quedado empacada, deben efectuarse varios intercambios antes de la separación deseada para lograr la máxima eficiencia de la columna. Con este fin se hacen pasar sucesivamente:

- 1) 40 ml de NaOH **4M**,
- 2) 15 ml de agua desionizada,
- 3) 50 ml de HCl **6M** y
- 4) 50 ml de HCl **1M**.

##### **PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

Realice la disolución de la mezcla de Mn y Bi  $10^{-1}$  M en HCl 1M (use específicamente sales de cloruros y nunca nitratos pues compiten fuertemente por los sitios de intercambio), de manera que no se genere un gradiente de concentración para la elución de la fracción 1, en la columna.

## **APLICACIÓN DE LA MUESTRA**

Se miden con pipeta volumétrica 2 ml de la mezcla de Manganeseo y Bismuto  $10^{-1}$  M. Se introducen los 2 ml sin que se moje con ellos la pared interior de la columna, se abre la llave hasta que el menisco de la muestra quede justo en la superficie del algodón. Se repite el procedimiento adicionando gota a gota HCl 1M hasta que el algodón quede incoloro.

## **ELUCIÓN**

La elución de la fracción 1 se lleva a cabo con HCl 1 M. Desde la aplicación de la muestra se empiezan a recolectar el efluente en un matraz volumétrico de 100 ml, para construir la **fracción 1**. Aproximadamente se utilizan *100 ml en total de HCl 1M*. Posteriormente se comienza a recolectar la **fracción 2**. Esta fracción esta constituida por *100ml de EDTA 0.05M y 50 ml* de agua destilada.

## **ANÁLISIS DE LAS FRACCIONES**

El análisis de las fracciones se lleva a cabo por el método de **espectrofotometría absorción atómica**.

### I. Análisis de la **fracción 1**

De la fracción 1, tome 15 ml y afórellos a 50 ml con agua destilada.

- a) Lea directamente en la curva patrón de Mn.
- b) Lea directamente en la curva patrón de Bi.

### II. Análisis de la **fracción 2**

De la fracción 2 recolectada, tome 30 ml y afórellos a 100 ml con HCl 1 M.

- a) Lea la directamente en la curva patrón de Mn.
- b) Lea la directamente en la curva patrón de Bi.

### III. Análisis de la muestra original\*

- Tome 1 ml de la solución Mn y Bi  $10^{-1}$  M y afore a 100 ml (*Solución A*). Posteriormente de esta dilución tome 10 ml y afórellos a 50 ml.

a) Lea directamente en la curva patrón de Mn

- De la solución A, tome 20 ml y afórelos a 50 ml con HCl 1 M.

b) Lea directamente en la curva patrón de Bi

**NOTA: \*\*Anotar los resultados obtenidos en la tabla III.**

*\*Estas últimas lecturas pueden efectuarse por grupo*

## 5. INFORME DE TRABAJO

PUNTOS MÍNIMOS QUE DEBE DE CONTENER:

1. Calcular la concentración de los cationes Mn y Bi en la mezcla inicial.
2. Concluir sobre la composición de las fracciones I y II
3. Calcular el rendimiento de la separación Discutir la posibilidad de realizar esta separación utilizando una resina catiónica en forma de  $H^+$ , fuertemente intercambiadora, estando disuelta la mezcla de Mn (II) y Bi (III) en HCl 6 M.
4. Colocar los datos obtenidos en las tablas I, II, y III.

**TABLA I.** Colocar los datos obtenidos de la fracción de Manganeso

<b>TABLA I . Curva Patrón para Mn (a <math>\lambda = 403.1</math> nm)</b>			
Sistema	Conc. Teórica (p.p.m.)	Conc. Real (p.p.m.)	Absorbancia
1	10		
2	20		
3	30		
4	40		
5	50		
6	60		

**TABLA II.** Colocar los datos obtenidos de la fracción de Bismuto.

<b>TABLA II . Curva Patrón para Bi (a <math>\lambda = 306.8</math> nm)</b>			
Sistema	Conc. Teórica (p.p.m.)	Conc. Real (p.p.m.)	Absorbancia
1	20		
2	40		
3	60		
4	80		
5	100		
6	120		

**TABLA III.** Colocar los datos obtenidos de la fracciones de Manganeso y Bismuto

Tabla III. Absorbancias obtenidas al medir las fracciones											
Curva Patrón para Mn ( $a \lambda = 403.1 \text{ nm}$ )						Curva Patrón para Bi ( $a \lambda = 306.8 \text{ nm}$ )					
Fracción <sub>1</sub>		Fracción <sub>2</sub>		Muestra Original		Fracción <sub>1</sub>		Fracción <sub>2</sub>		Muestra Original	
Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- M. Valcarcel. Cases y a. Gomez Hens, *Técnicas Analíticas de Separación*, Editorial Revete, s.a. 1988  
Clasificación: QD63-54-V35-111115
- Habart H. Willard y Lynne L. Merritt, Jr., *Métodos Instrumentales de Análisis*, Grupo edit. Iberoamericana. 1991, Mexico D.F.  
Clasificación: QD61-W67518-CUA135199
- James W. Robinson, *Principio de Análisis Instrumental*, editorial Acribia; España 1974.  
Clasificación QD73.R8818
- Margarita Watty B., *Química Analítica*, editorial Alambra. Mexicana S.A., 1º Edición, 1982.  
Clasificación: QD75. w37. 79525
- Douglas A. Skoog y James j. Leary, *Análisis Instrumental*. 4º edición. Mc Graw Hill/interamericana de España, 1994.  
Clasificación: QD73.s45318

## CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IONICO

### SEPARACION DE Ni (II) Y Co (II) CON UNA RESINA ANIONICA EN FORMA DE Cl<sup>-</sup>

#### 1. OBJETIVO GENERAL

- Separar Ni(II) y Co(II) por intercambio aniónico y calcular el porcentaje de rendimiento en la separación a fin de comprobar la eficiencia del sistema.

#### 2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Que el alumno efectúe experimentalmente, en forma correcta, el empaque de la columna, la aplicación de la muestra, la elución de la misma y la cuantificación de cada una de las fracciones obtenidas en la separación.
- Que el alumno compruebe si el sistema de separación es confiable y de buen rendimiento.

#### 3. PREGUNTAS PREVIAS

10. Explique en términos generales que es la cromatografía y mencione por lo menos una clasificación.
11. ¿En que se basa la cromatografía de intercambio iónico?
12. Describa en forma breve las clases de intercambiadores de iones (resinas, geles, intercambiadores inorgánicos, etc.)
13. Mencione los diversos tipos de resinas aniónicas y catiónicas y clasifique en base a su fuerza.
14. ¿Cuál es y en que se basa el orden de selectividad para un grupo de iones en intercambio iónico?
15. Identifique algunos de los parámetros que permiten obtener una buena separación en intercambio iónico (tipo de resina, gradientes, dimensiones de la columna, pH, etc.)
16. ¿Cómo sería posible la separación de dos cationes empleando una resina de intercambio aniónico?
17. ¿Cómo determinaría la capacidad de intercambio para una resina?
18. Diga algunas de las aplicaciones de la cromatografía de intercambio iónico.



#### **4. PARTE EXPERIMENTAL**

##### **EMPAQUE DE LA COLUMNA**

5 g de resina Dowex 1-X8 en forma de cloruros (fuertemente aniónica), se suspenden en aproximadamente 40 ml de agua y se agitan durante 10 min., para que la resina se hinche.

Por otra parte, se coloca en la parte inferior de una columna de vidrio (sobre la llave), un pedazo de algodón, previamente humedecido, y se eliminan las burbujas de aire por presión con una varilla de vidrio.

Se abre un poco la llave y al mismo tiempo se le agrega la mezcla resina-agua agitando y golpeando ligeramente con el fin de lograr un empaque uniforme. **NO PERMITA NUNCA QUE EL NIVEL DEL AGUA SEA MAS BAJO QUE EL DE LA RESINA**, agregue el agua necesaria oportunamente.

Cuando se ha agregado toda la resina se coloca un trozo de algodón en la parte superior de la columna para evitar el movimiento de la resina a cada adición y se eliminan las burbujas de aire presionando ligeramente con ayuda de la varilla de vidrio. Se cierra la llave.

##### **TRABAJO DE LA RESINA**

Cuando la columna ha quedado empacada, deben efectuarse varios intercambios antes de la separación deseada para lograr la máxima eficiencia de la columna. Con este fin se hacen pasar sucesivamente:

- 5) 40 ml de NaOH 4 M,
- 6) 15 ml de agua desionizada,
- 7) 50 ml de HCl 9 M.

##### **PREPARACION DE LA MUESTRA**

Realice la disolución de la mezcla de Ni y Co  $10^{-1}$  M en HCl 9M (use específicamente sales de cloruros y nunca nitratos pues compiten fuertemente por los sitios de intercambio), de manera que no se genere un gradiente de concentración para la elusión de la fracción 1, en la columna.

##### **APLICACIÓN DE LA MUESTRA**

Se miden con pipeta volumétrica 2 ml de la mezcla de Níquel y Cobalto  $10^{-1}$  M. Se introducen los 2 ml sin que se moje con ellos la pared interior de la columna, se abre la llave hasta que el menisco de la muestra quede justo el la superficie del algodón. Se repite el procedimiento adicionando gota a gota HCl 9M hasta que el algodón quede incoloro.

## **ELUCIÓN**

La elución de la fracción 1 se lleva a cabo con HCl 9 M. Desde la aplicación de la muestra se empiezan a recolectar el efluente en un vaso de precipitados, para construir la **fracción 1**. Cuando han salido aproximadamente 50 ml se inicia la prueba de la dimetilglioxima\* en una placa de toque, alcalinizando previamente con amoníaco concentrado. Esta prueba se repite después de cada 5 ml de efluente (aproximadamente se utilizan 90 ml en total de HCl 9M).

Cuando la prueba de la DMG resulte negativa se cambia el efluente por agua destilada y se empieza a recolectar la **fracción 2**, hasta que el volumen de esta alcance 250 ml.

*\* La prueba de la dimetilglioxima (DMG) es positiva cuando aparece una coloración rosa en medio ligeramente básico, verifique que la prueba se efectuó en estas condiciones.*

## **ANÁLISIS DE LAS FRACCIONES**

El análisis de las fracciones se lleva a cabo por el método de **espectrofotometría absorción atómica**.

### IV. Análisis de la **fracción 1**

Afore con agua destilada el volumen obtenido a 100 ml (si excepcionalmente supere los 100 ml, puede aforar 200 ml).

- c) Lea directamente en la curva patrón de Ni. **(Tabla 1)**
- d) Lea directamente en la curva patrón de Co. **(Tabla 2)**

### V. Análisis de la **fracción 2**

Afore el volumen obtenido a 250 ml.

- a) Lea la directamente en la curva patrón de Ni **(Tabla 1)**
- b) Lea la directamente en la curva patrón de Co **(Tabla 2)**

### VI. Análisis de la muestra original\*

Tome 2 mL de la solución Ni y Co $10^{-1}$  M y afore a 100 mL.

- c) Lea directamente en la curva patrón de Ni **(Tabla 1)**
- d) Lea directamente en la curva patrón de Co **(Tabla 2)**

*\*Estas últimas lecturas pueden efectuarse por grupo*

**TABLA I.** Colocar los datos obtenidos de la fracción de Cobalto.

<b>TABLA I . Curva Patrón para Co (a <math>\lambda = 304.4</math> nm)</b>			
Sistema	Conc. Teórica (p.p.m.)	Conc. Real (p.p.m.)	Absorbancia
1	1		
2	25		
3	50		
4	100		
5	150		
6	200		

**TABLA II.** Colocar los datos obtenidos de la fracción de Níquel

<b>TABLA II . Curva Patrón para Ni (a <math>\lambda = 351.5</math> nm)</b>			
Sistema	Conc. Teórica (p.p.m.)	Conc. Real (p.p.m.)	Absorbancia
1	40		
2	80		
3	120		
4	160		
5	200		
6	240		

**TABLA III.** Colocar los datos obtenidos de la fracciones de Cobalto y Níquel.

<b>Tabla III. Absorbancias obtenidas al medir las fracciones</b>											
<b>Curva Patrón para Ni (a <math>\lambda = 351.5</math> nm)</b>						<b>Curva Patrón para Co (a <math>\lambda = 304.4</math> nm)</b>					
Fracción <sub>1</sub>		Fracción <sub>2</sub>		Muestra Original		Fracción <sub>1</sub>		Fracción <sub>2</sub>		Muestra Original	
Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.

## 5. INFORME DE TRABAJO

PUNTOS MINIMOS QUE DEBE DE CONTENER

1. Calcular la concentración de los cationes Ni y Co en la mezcla inicial.

2. Explicar el funcionamiento de la separación en base a la información siguiente:

**Co-CI**

$$\begin{array}{ll} [\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}] & \log \beta_1 = \\ [\text{ML}_2]/[\text{M}][\text{L}]_2 & \log \beta_2 = \\ [\text{ML}_3]/[\text{M}][\text{L}]_3 & \log \beta_3 = \\ [\text{ML}_4]/[\text{M}][\text{L}]_4 & \log \beta_4 = \\ [\text{ML}_5]/[\text{M}][\text{L}]_5 & \log \beta_5 = \\ [\text{ML}_6]/[\text{M}][\text{L}]_6 & \log \beta_6 = \end{array}$$

3. Concluir sobre la composición de las fracciones I y II
4. Calcular el rendimiento de la separación Discutir la posibilidad de realizar esta separación utilizando una resina catiónica en forma de H<sup>+</sup>, fuertemente intercambiadora, estando disuelta la mezcla de Ni (II) y Co (II) en HCl 6 M.

**6. BIBLIOGRAFIA**

- M. Valcarcel. Cases y a. Gomez Hens. Técnicas Analíticas de Separación. Editorial Revete, s.a. 1988, clasificación: QD63-54-V35-111115
- Metodos Instrumentales de Analisis, Habart H. Willard y Lynne L. Merritt, Jr. Grupo edit. Iberoamericana. 1991, Mexico D.F. Clasificación: QD61-W67518-CUA135199
- An Introduction to separation science. Barry L. Karger y Lloyd R. Snyder. Jhon Wiley & sons. Inc, 1973 Clasificación: QD63.S4K37
- History of analytical chemistry. Ferenc szabaduary. Gordon and breach, sience publishers, s.a. 1992 Clasificación: QD72,S9.
- Instrumental Analisis Manual (Modern Experiments for the laboratory) George G. Guilbaut and Larry g. Hargis, Marcel Dekker, Inc. New York, 1970 Clasificacion: QD73. G84. CSI/L5584
- Principio de Análisis Instrumental, James W. Robinson, editorial acribia; España 1974. Clasificación QD73.R8818
- Química Analítica, margarita Watty B. editorial Alambra. Mexicana S.A., 1º Edición, 1982. Clasificación: QD75. w37. 79525
- Análisis Instrumental. Douglas A. skoog y James j. Leary, 4º edición. Mc Graw Hill/ interamericana de España, 1994. Clasificación: QD73.s45318

#### Apéndice 4. Simbología

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>
$r_i, m, n$	Coefficiente estequiométrico del reactivo i-ésimo
$R_i$	Reactivo i-ésimo de una reacción
$p_i$	Coefficiente estequiométrico del producto i-ésimo
$P_i$	Producto i-ésimo de una reacción
$\rightleftharpoons$	Reacción reversible
$K_{eq}$	Constante termodinámica de equilibrio
$[i]$	Concentración de la especie i-ésima
$[R_i]^{r_i}, [P_i]^{p_i}$	Concentración de la especie i-ésima elevada a su coeficiente estequiométrico
$M^{p+}$	Metal con carga positiva p
$L^{q-}$	Ligante con carga negativa q
$ML^{p-q}$	Complejo metal-ligante con carga p – q

$K_{ML}$	Constante termodinámica de formación del complejo ML
$aIón_i^c, aIón_1^c,$	En reacciones de intercambio, ión i-ésimo en fase acuosa, con carga c y coeficiente estequiométrico a
$bIón_i^d, \overline{bIón_2^d}, bIón_2^d - R$	
$K_{bIón_2}^{aIón_1}$	Constante de intercambio en la que b iones <sub>2</sub> adsorbidos son desplazados por a iones <sub>1</sub>
mmol(+)	Milimoles carga; milimoles de sitios activos de un intercambiador de iones
$D_{Ión_i^c}$	Coefficiente de distribución del Ión i-esimo con carga c
$g$	Gramos de intercambiador
$V$	Volumen en litros de solución
$K_{M(OH)_n}, \beta_{n(OH)}$	Constante global de formación del n-hidroxocomplejo metálico

$$K_{MCl_n} \cdot \beta_{n(Cl)}$$

Constante global de formación del n-clorocomplejo metálico

$$K_{HL} = 1 / K_{a(n-1)}$$

Constante de formación de la forma monoprotónada del ligante: HL= inverso de la constante de acidez del ácido HL

$$K_{MHL}$$

Constante de formación de la especie MHL

$$K_{MOHL}$$

Constante de formación de la especie MOHL

$$M'$$

Especie química generalizada para M; comprende todas aquellas formas de M que no hayan efectuado la reacción principal

$$L'$$

Especie química generalizada para L; comprende todas aquellas formas de L que no hayan efectuado la reacción principal

$ML'$	Especie química generalizada para ML; comprende todas aquellas especies en las que M y L estén unidos
$K_{ML'}^{M'L'}$	Constante de equilibrio condicional sobre M, L y ML;
$\alpha_{M^{p+}} = \frac{[M']}{[M^{p+}]}$	Coefficiente de Ringbom para $M^{p+}$ , que resulta del cociente entre las concentraciones de $M'$ y $M^{p+}$
pCl	Operador "p" aplicado a la concentración de $Cl^-$ ; -log[Cl <sup>-</sup> ]
$D_A = \frac{[A]_M}{[A]_E}$	Coefficiente de distribución o de reparto de la especie A, que resulta del cociente entre la concentración de A en fase móvil (M) y la concentración de A en fase estacionaria (E)
$(mol_A)_M$	Moles de la especie A en la fase móvil
$(mol_A)_E$	Moles de la especie A en la fase estacionaria
$x_M$	Fracción mol de soluto, en la fase móvil



$x_E$	Fracción mol de soluto, en la fase estacionaria
$V_E$	Volumen de la fase estacionaria
$V_M$	Volumen de la fase móvil
% Recuperación <sub>Metal</sub>	Porcentaje de recuperación de Metal
% Pureza <sub>Metal</sub>	Porcentaje de pureza de Metal
$C_I$	Capacidad de intercambio
$D'_{lon}$	Coefficiente de distribución condicional del ión Ion
S	Factor de separación