

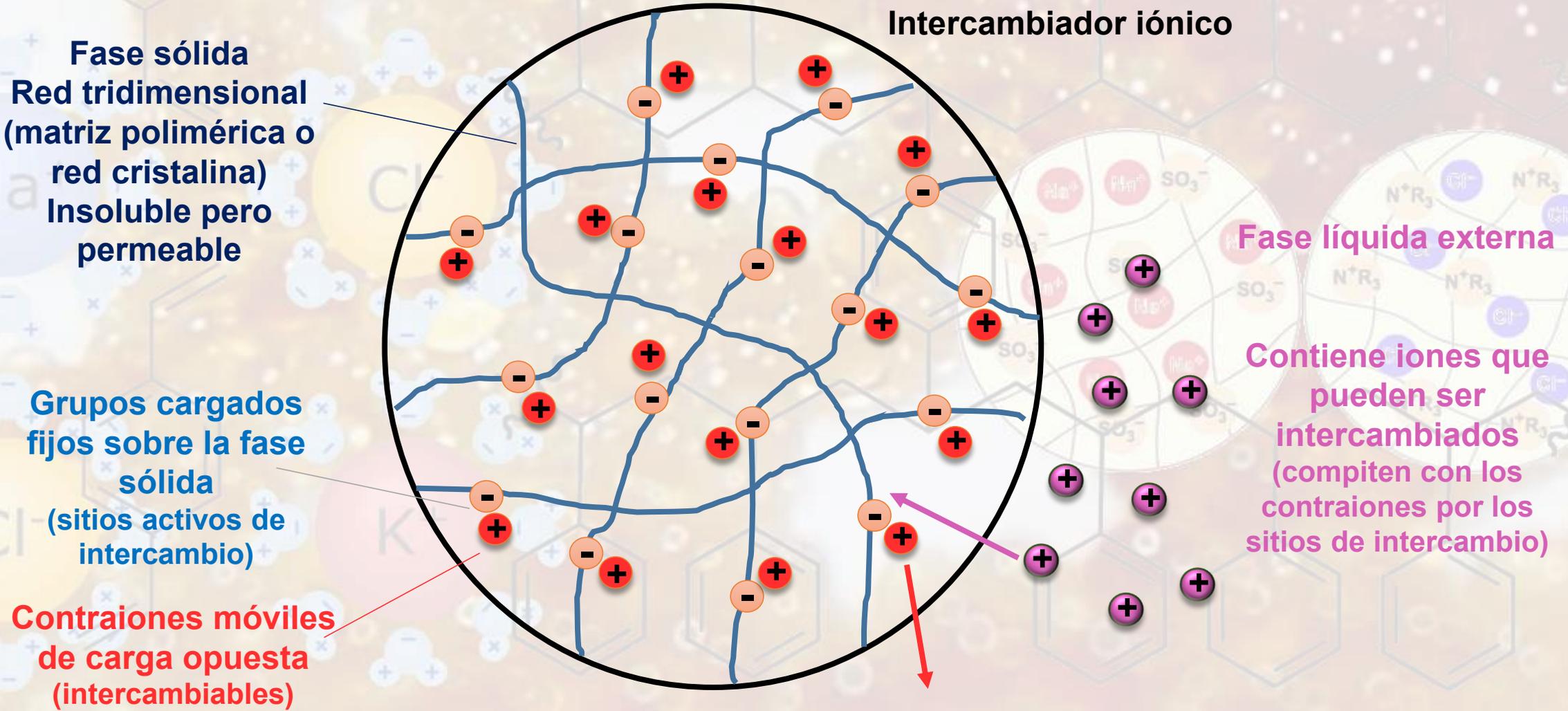
Seminario N° 13

Intercambio iónico



Química Analítica Instrumental
Facultad de Ciencias Exactas UNLP
Diciembre 2020

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



Fase sólida
Red tridimensional
(matriz polimérica o
red cristalina)
Insoluble pero
permeable

Intercambiador iónico

Fase líquida externa

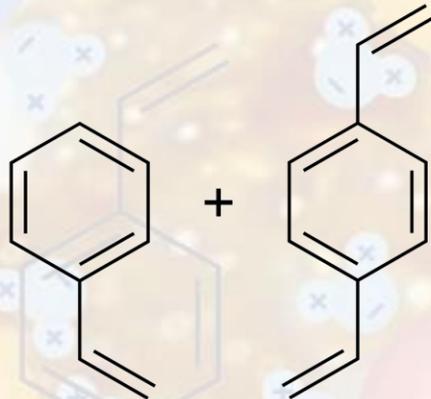
Contiene iones que
pueden ser
intercambiados
(compiten con los
contraiones por los
sitios de intercambio)

**Grupos cargados
fijos sobre la fase
sólida**
(sitios activos de
intercambio)

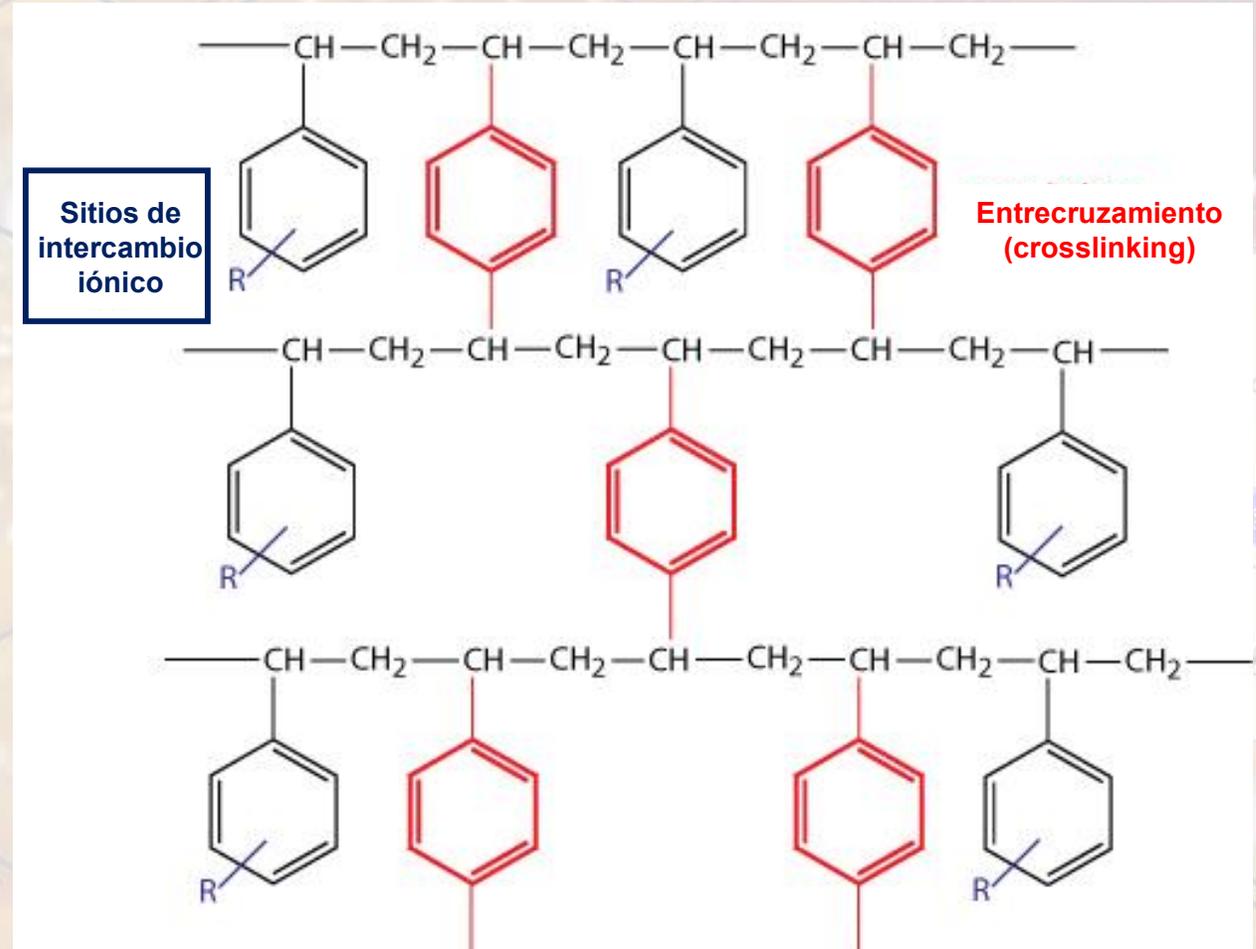
**Contraiones móviles
de carga opuesta
(intercambiables)**

Resinas estirénicas

Sobre algunos anillos bencénicos de las unidades de estireno (generalmente en posición para) se encuentran los sitios de intercambio iónico (indicados como R). Estos sitios están distribuidos por toda la resina, que se comporta entonces como un polielectrolito



estireno divinilbenceno
(DVB)



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

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

Resinas de intercambio catiónico



Catiónicas fuertes
(strong acid cation, SAC)

Grupos sulfonato
 $-\text{SO}_3^-$

Catiónicas débiles
(weak acid cation, WAC)

Grupos carboxilato
 $-\text{COO}^-$

Resinas de intercambio aniónico



Aniónicas fuertes
(strong base anion, SBA)

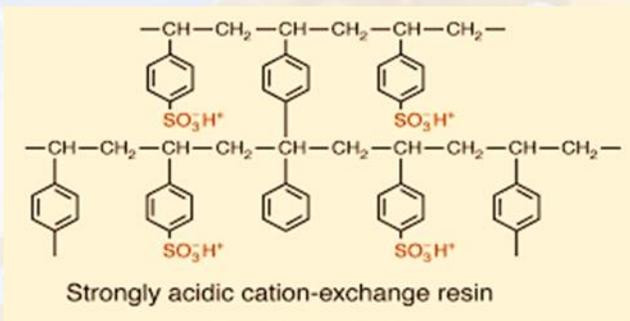
Grupos amonio cuaternario
 $-\text{NR}_3^+$

Aniónicas débiles
(weak base anion, WBA)

Grupos amonio 1°, 2° o 3°
 $-\text{NH}_3^+$ $-\text{NRH}_2^+$ $-\text{NR}_2\text{H}^+$

Problema 1

Se pesan 4,0 g de una resina sulfónica Dowex x8 en el estado hidrogeniónico; se embebe en agua destilada y una vez escurrida sobre placa filtrante se miden su peso y su volumen: 9,1 g y 7,0 ml respectivamente.

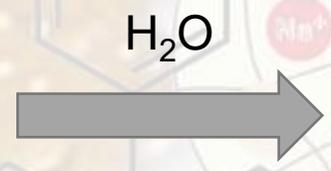


resina protonada



resina seca

$W_{rs}^H = 4,0 \text{ g}$

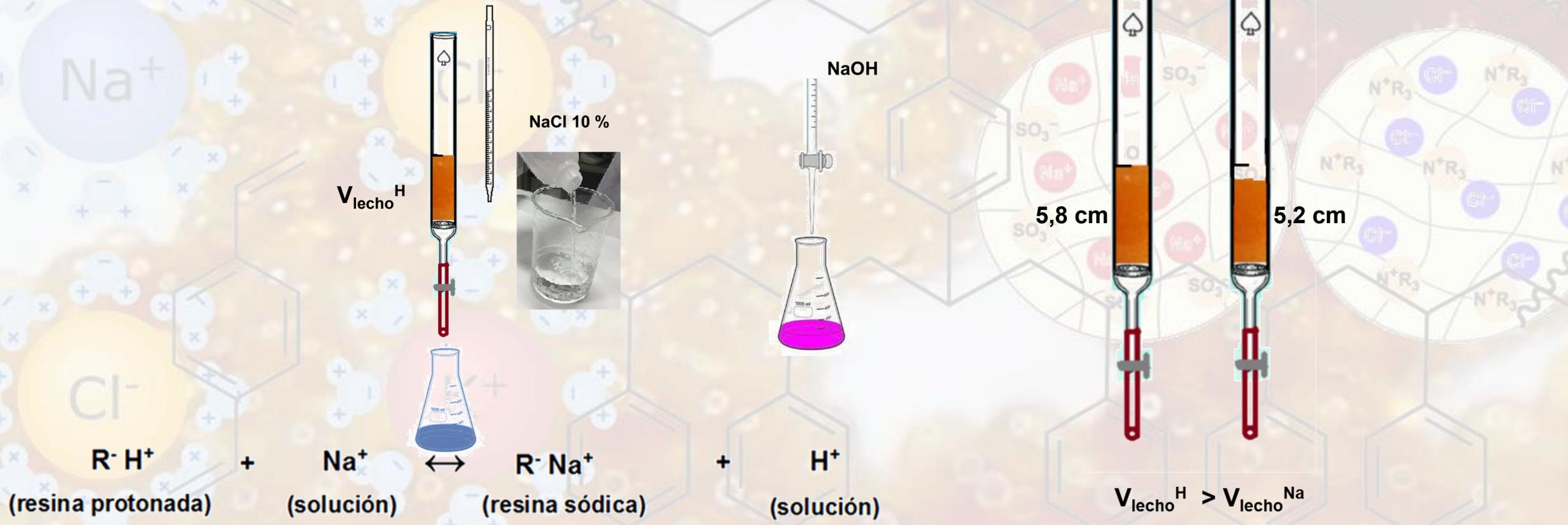


resina húmeda
(hidratada, hinchada)

$W_{rh}^H = 9,1 \text{ g}$

$V_{rh}^H = 7,0 \text{ ml}$

Se coloca nuevamente en agua destilada y con la suspensión se carga una columna de 2,0 cm² de sección, alcanzando una altura de 5,8 cm. Se hace pasar por la columna una solución de NaCl al 10%, recogiendo el efluente hasta su neutralidad. La titulación del mismo consume 40,0 ml de NaOH 0,5000 M. La columna mide ahora 5,2 cm.

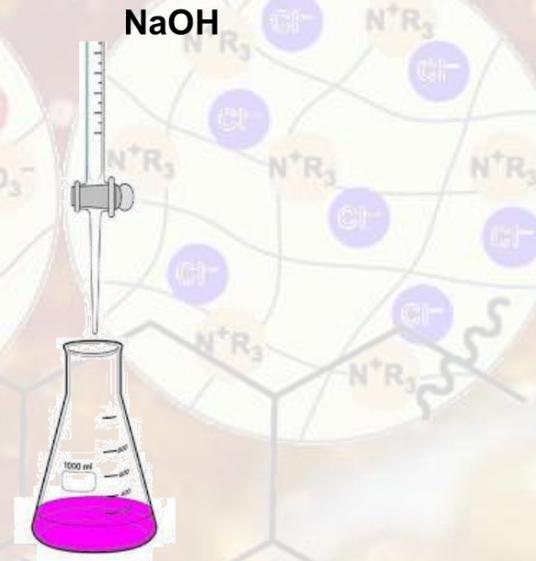
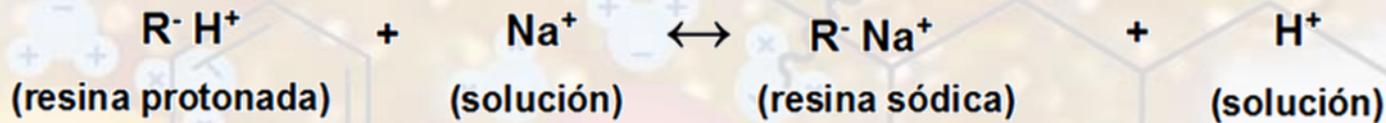


Calcular:

a) La capacidad en peso al estado protonado y al estado sódico.

CAPACIDAD EN PESO

$$Q_w = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sitios activos (meq)}}{\text{masa resina seca}}$$



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

Calcular:

a) La capacidad en peso al estado protonado y al estado sódico.

CAPACIDAD EN PESO

$$Q_w = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sitios activos (meq)}}{\text{masa resina seca}}$$

$$Q_w^H = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}}{W_{rs}^H} = \frac{40,0 \text{ ml} \cdot 0,5000 \text{ N}}{4,0000 \text{ g}} = \frac{20 \text{ meq}}{4 \text{ g}} = 5 \text{ meq/g}$$

$$Q_w^{\text{Na}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}}{W_{rs}^{\text{Na}}} \quad W_{rs}^{\text{Na}} = ?$$

Debemos tener en cuenta que la masa de la resina seca es igual a la masa del retículo más la masa de los cationes que ocupan los sitios activos. La masa de la resina protonada es de 4,0 g. La masa de los protones unidos es igual al número de sitios (meq) por el peso de 1 meq de protones (1 mg = 0,001 g). Por diferencia se obtiene la masa del retículo:

$$W_{rs}^H = W_{\text{retículo}} + W_H$$

$$W_{\text{retículo}} = W_{rs}^H - W_H$$

$$\begin{aligned} W_{\text{retículo}} &= 4 \text{ g} - (40 \text{ ml} \cdot 0,5 \text{ N}) \cdot 0,001 \text{ g/meq} = 4 \text{ g} - 20 \text{ meq} \cdot 0,001 \text{ g/meq} \\ &= 4 \text{ g} - 0,02 \text{ g} = 3,98 \text{ g} \end{aligned}$$

La masa de la resina en estado sódico va a ser igual a la masa del retículo más la masa de los cationes sodio presentes en los sitios activos. La masa de los Na⁺ unidos es igual al número de sitios (meq) por el peso de un meq de sodio (23 mg = 0,023 g):

$$W_{rs}^{Na} = W_{retículo} + W_{Na}$$
$$W_{rs}^{Na} = 3,98 \text{ g} + (40 \text{ ml} \cdot 0,5 \text{ N}) \cdot 0,023 \text{ g/meq} = 3,98 \text{ g} + 20 \text{ meq} \cdot 0,023 \text{ g/meq}$$
$$= 3,98 \text{ g} + 0,46 \text{ g} = 4,44 \text{ g}$$

De esta manera:

$$Q_w^{Na} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{W_{rs}^{Na}} = \frac{40,0 \text{ ml} \cdot 0,5000 \text{ N}}{4,44 \text{ g}} = \frac{20 \text{ meq}}{4,44 \text{ g}} = 4,5 \text{ meq/g}$$

b) La capacidad en volumen al estado protonado y al estado sódico.

La capacidad en volumen se refiere al volumen aparente que ocupa el lecho de la resina, es decir, al volumen propio de la resina húmeda (hinchada) más el volumen que ocupa el líquido entre las partículas:

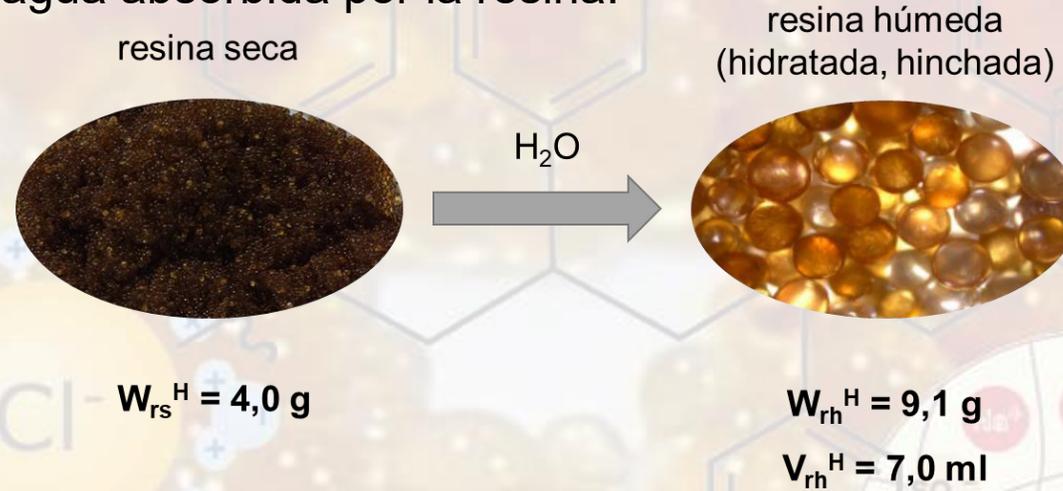
CAPACIDAD EN VOLUMEN

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

$$Q_v^H = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}}{V_{\text{lecho}}^H} = \frac{40,0 \text{ ml} \cdot 0,5000 \text{ N}}{2 \text{ cm}^2 \cdot 5,8 \text{ cm}} = \frac{40,0 \text{ ml} \cdot 0,5000 \text{ N}}{11,6 \text{ ml}} = 1,72 \text{ meq/ml}$$

$$Q_v^{\text{Na}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}}{V_{\text{lecho}}^{\text{Na}}} = \frac{40,0 \text{ ml} \cdot 0,5000 \text{ N}}{2 \text{ cm}^2 \cdot 5,2 \text{ cm}} = \frac{40,0 \text{ ml} \cdot 0,5000 \text{ N}}{10,4 \text{ ml}} = 1,92 \text{ meq/ml}$$

c) La fracción en peso de agua absorbida por la resina.



La masa de la resina húmeda es igual a la masa de la resina seca más la masa de agua absorbida

$$W_{rh} = W_{rs} + W_{H_2O}$$

De esta manera, la fracción en peso de agua en la resina húmeda (S) vendrá dada por:

$$S = \frac{\text{masa de agua en la resina húmeda}}{\text{masa resina húmeda}} = \frac{W_{H_2O}}{W_{rh}} = \frac{W_{rh} - W_{rs}}{W_{rh}}$$

La podemos calcular porque conocemos la masa de la resina seca protonada (4,0000 g) y la masa de la resina húmeda protonada (9,1000 g):

$$S = \frac{9,1000 \text{ g} - 4,0000 \text{ g}}{9,1000 \text{ g}} = 0,56$$

Nótese que

$$S = \frac{\text{masa de agua en la resina húmeda}}{\text{masa resina húmeda}} = \frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{rh}}} = \frac{W_{\text{rh}} - W_{\text{rs}}}{W_{\text{rh}}}$$

$$1 - S = \frac{W_{\text{rs}}}{W_{\text{rh}}}$$

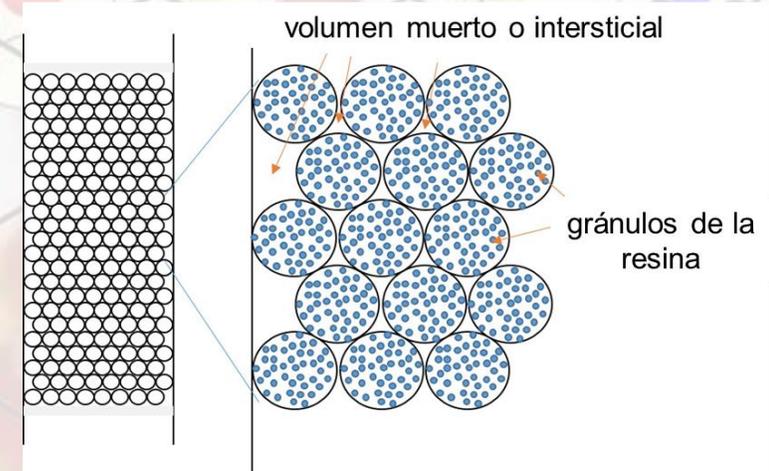
d) La fracción de volumen muerto del lecho.

El volumen de lecho es igual al volumen de la resina húmeda más el volumen muerto o intersticial, que es el volumen ocupado por la fase líquida entre los gránulos de la resina.

$$V_{\text{lecho}} = V_{\text{rh}} + V_{\text{m}}$$

De esta manera, la fracción de volumen muerto del lecho (β) vendrá dada por:

$$\beta = \frac{\text{volumen muerto}}{\text{volumen de lecho}} = \frac{V_{\text{m}}}{V_{\text{lecho}}} = \frac{V_{\text{lecho}} - V_{\text{rh}}}{V_{\text{lecho}}}$$



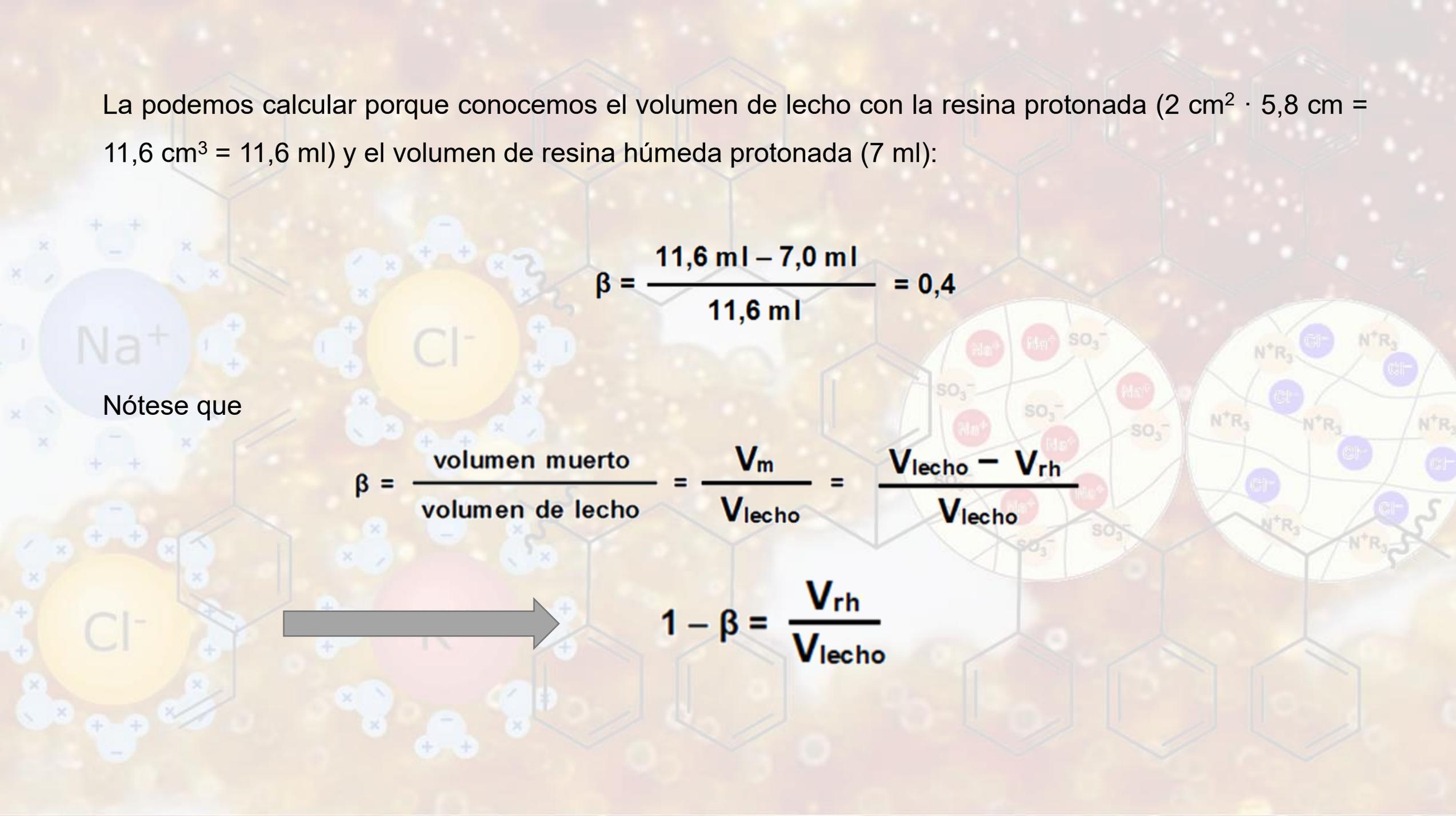
La podemos calcular porque conocemos el volumen de lecho con la resina protonada ($2 \text{ cm}^2 \cdot 5,8 \text{ cm} = 11,6 \text{ cm}^3 = 11,6 \text{ ml}$) y el volumen de resina húmeda protonada (7 ml):

$$\beta = \frac{11,6 \text{ ml} - 7,0 \text{ ml}}{11,6 \text{ ml}} = 0,4$$

Nótese que

$$\beta = \frac{\text{volumen muerto}}{\text{volumen de lecho}} = \frac{V_m}{V_{\text{lecho}}} = \frac{V_{\text{lecho}} - V_{\text{rh}}}{V_{\text{lecho}}}$$

$$1 - \beta = \frac{V_{\text{rh}}}{V_{\text{lecho}}}$$



Podemos emplear S y β para relacionar la capacidad en peso y la capacidad en volumen. Como el número de sitios activos es invariable, resulta que

$$Q_V \cdot V_{\text{lecho}} = Q_W \cdot W_{rs}$$

De donde

$$Q_V = Q_W \cdot \frac{W_{rs}}{V_{\text{lecho}}} = Q_W \cdot \rho^*$$

Siendo $\rho^* = W_{rs}/V_{\text{lecho}}$ la densidad aparente de la resina en el lecho (g de resina seca/ml de lecho).

Esta densidad aparente puede escribirse en función de ρ , la densidad de la resina húmeda (g de resina húmeda/ml de resina húmeda), S y β :

$$\rho^* = \rho \cdot (1-S) (1-\beta)$$

g resina seca/g resina húmeda

g de resina seca/ml de lecho

g de resina húmeda/ml de resina húmeda

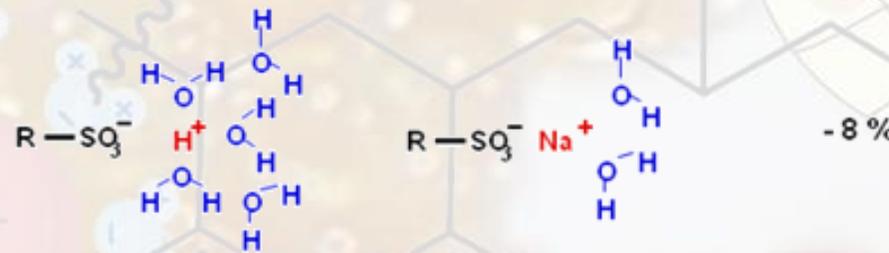
ml resina húmeda/ml lecho

Por lo tanto:

$$Q_V = Q_W \cdot \frac{W_{rs}}{V_{lecho}} = Q_W \cdot \rho \cdot (1-S) (1-\beta)$$

e) Explique a qué se debe la diferencia de volumen de resina cuando pasa del estado protonado al estado sódico.

Cuando la resina pasa del estado protonado al estado sódico tiene lugar una contracción de volumen, lo que se visualiza como una disminución de la altura que alcanza la resina en la columna. Esto se debe a que las dos formas iónicas presentan un diferente grado de hidratación. Como el catión sodio hidratado tiene una menor esfera de hidratación (y por ende un menor radio hidrodinámico) que el protón hidratado, tiene lugar una disminución del volumen de lecho. Como el número de sitios de intercambio permanece inalterable, esto se traduce en un aumento de la capacidad en volumen al pasar del estado protonado al sódico.



Con la capacidad en peso pasa lo contrario: disminuye al pasar del estado protonado al sódico. Esto se debe a que la resina seca presenta mayor peso cuando los cationes sodio ($23g/eq$) ocupan los sitios de intercambio que cuando esos sitios son ocupados por protones ($1g/eq$).

Problema 2

a) Calcular qué porcentaje de Cs^+ , que se encuentra en 50,0 ml de una solución de 0,0010 M, será retenido por una resina sulfónica x8 cuando se agita con 1 g de la misma. La capacidad en peso de la resina es de 3 meq/g y el coeficiente de selectividad (E_{H}^{Cs}) es de 2,56.

En este problema tenemos un ejemplo de separación por contacto discreto o batch. En operaciones en batch, la técnica consiste simplemente en colocar la resina dentro de la solución de contacto permitiendo que se establezca el equilibrio mediante agitación y tiempo de espera apropiados. Luego se elimina la fase solución por centrifugación.

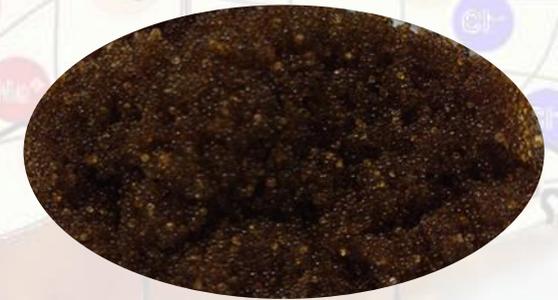
Problema 2

a) Calcular qué porcentaje de Cs^+ , que se encuentra en 50,0 ml de una solución de 0,0010 M, será retenido por una resina sulfónica x8 cuando se agita con 1 g de la misma. La capacidad en peso de la resina es de 3 meq/g y el coeficiente de selectividad ($E_{\text{H}^{\text{Cs}}}$) es de 2,56.



$$W_{\text{rs}}^{\text{H}} = 1,0 \text{ g}$$

$$Q_{\text{v}}^{\text{H}} = 3 \text{ meq/g}$$



$$\text{R}^- \text{H}^+$$



La **selectividad** de una resina mide su grado de preferencia para una especie iónica en relación a otras. En una operación que involucra el intercambio entre los iones de una resina catiónica (en su forma protónica) y una solución de un electrolito que contiene iones M^{+n} , tiene lugar la siguiente reacción:



Donde R^- simboliza sitios de intercambio negativos fijos en la matriz de la resina. En el equilibrio, la concentración de los iones está dada por el coeficiente de selectividad ($E_H^{M/n}$):

$$E_H^{M/n} = \frac{w[M^{+n}]_r^{1/n} [H^+]_w}{w[H^+]_r [M^{+n}]_w^{1/n}}$$



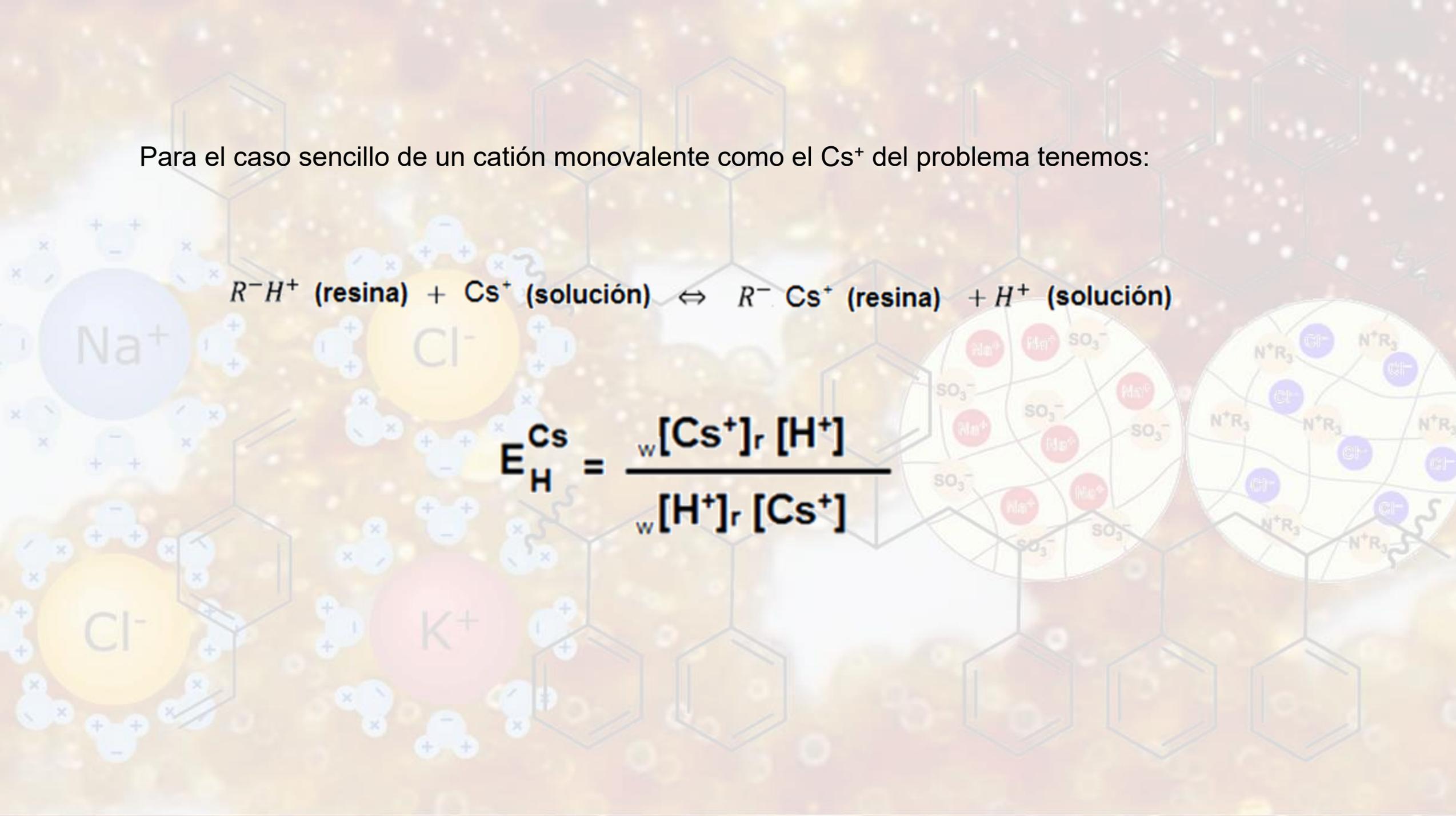
$$E_H^{M/n} = \frac{w[M^{+n}]_r^{1/n} [H^+]}{w[H^+]_r [M^{+n}]^{1/n}}$$

El subíndice r se refiere a la fase resina, y las concentraciones en esta fase se expresan en meq/ W_{rs} . Este coeficiente expresa la selectividad de la resina por los iones M^{+n} en relación a los protones (siempre en relación estequiométrica). Mientras mayor sea ($E_H^{M/n}$) la resina tendrá más preferencia por M^{+n} con respecto a H^+ .

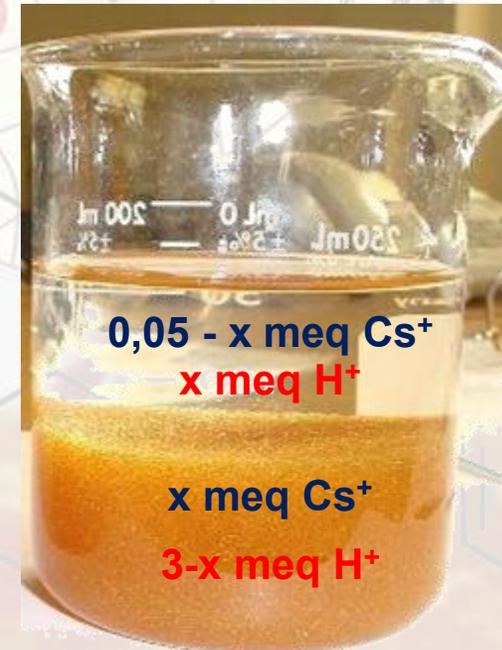
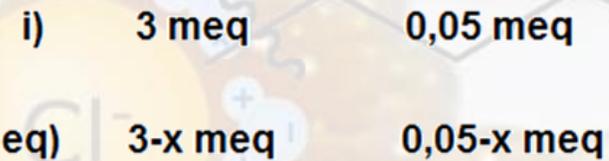
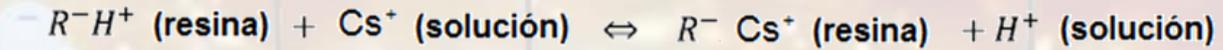
Para el caso sencillo de un catión monovalente como el Cs⁺ del problema tenemos:



$$E_H^{Cs} = \frac{w [Cs^+]_r [H^+]_w}{w [H^+]_r [Cs^+]_w}$$



Inicialmente tengo $1 \text{ g} \cdot 3 \text{ meq/g} = 3 \text{ meq}$ de H^+ unidos a la resina y $50 \text{ ml} \cdot 0,001 \text{ N} = 0,05 \text{ meq}$ de Cs^+ en solución. Para hallar los meq presentes en el equilibrio hago el siguiente planteo:



Utilizando la definición de selectividad y despreciando el cambio en W_{rs} al pasar de un estado al otro:

$$2,56 = \frac{\frac{x}{W_{rs}} \cdot \frac{x}{V_{\text{solución}}}}{\frac{(3-x)}{W_{rs}} \cdot \frac{(0,05-x)}{V_{\text{solución}}}} = \frac{x^2}{(3-x) \cdot (0,05-x)}$$

de donde

$$x = 0,0497 \text{ meq}$$

De los 0,05 meq iniciales de Cs^+ , 0,0497 meq quedaron retenidos, de manera tal que:

$$\% \text{ Cs}^+ \text{ retenido} = \frac{0,0497}{0,05} \cdot 100 = 99,4 \%$$

b) Efectuar el mismo cálculo si se usaran 2 g de resina.

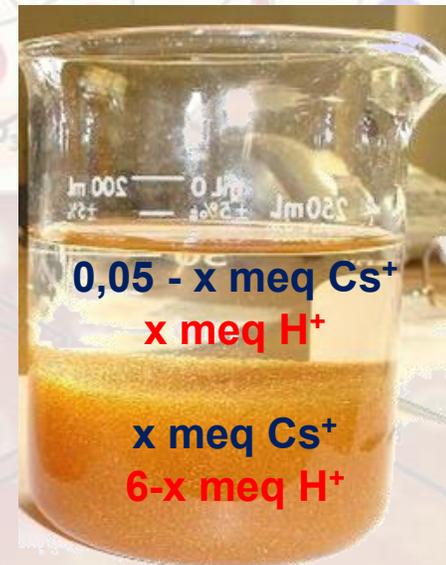
Inicialmente tengo $2 \text{ g} \cdot 3 \text{ meq/g} = 6 \text{ meq}$ de H^+ unidos a la resina y $50 \text{ ml} \cdot 0,001 \text{ N} = 0,05 \text{ meq}$ de Cs^+ en solución. Para hallar los meq presentes en el equilibrio hago el siguiente planteo:



i)	6 meq	0,05 meq
eq)	(6-x) meq	(0,05-x) meq

x meq

x meq



Utilizando la definición de selectividad y despreciando el cambio en W_{rs} al pasar de un estado al otro:

$$2,56 = \frac{\frac{x}{W_{rs}} \cdot \frac{x}{V_{\text{solución}}}}{\frac{(6-x)}{W_{rs}} \cdot \frac{(0,05-x)}{V_{\text{solución}}}} = \frac{x^2}{(6-x) \cdot (0,05-x)}$$

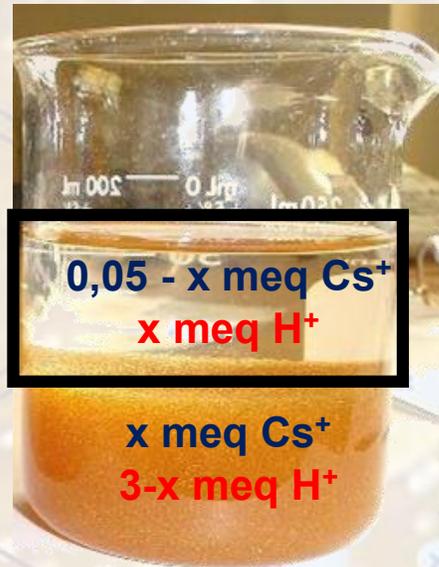
de donde

$$x = 0,0498 \text{ meq}$$

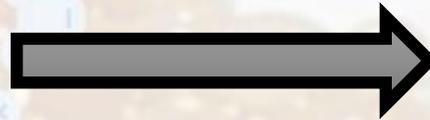
De los 0,05 meq iniciales de Cs^+ , 0,0498 meq quedaron retenidos, de manera tal que:

$$\% \text{ Cs}^+ \text{ retenido} = \frac{0,0498}{0,05} \cdot 100 = \boxed{99,7 \%}$$

c) ¿Qué remanente quedaría en solución si al sobrenadante de la parte a) se lo equilibra nuevamente con 1 g de resina fresca?



$$x = 0,0497 \text{ meq}$$



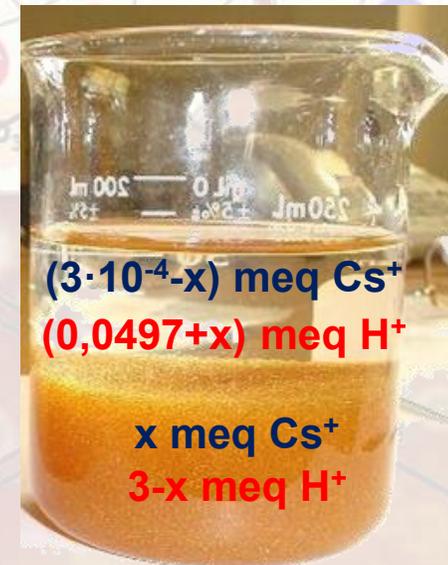
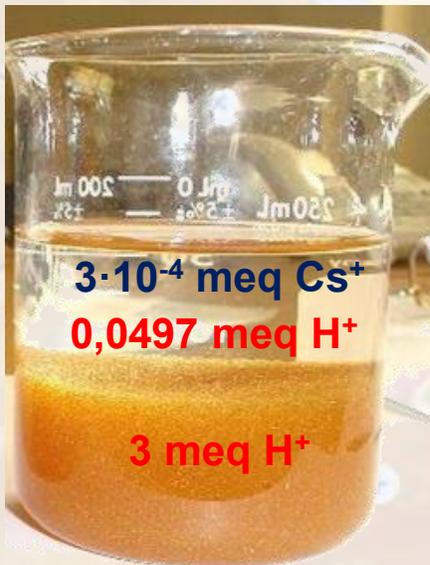
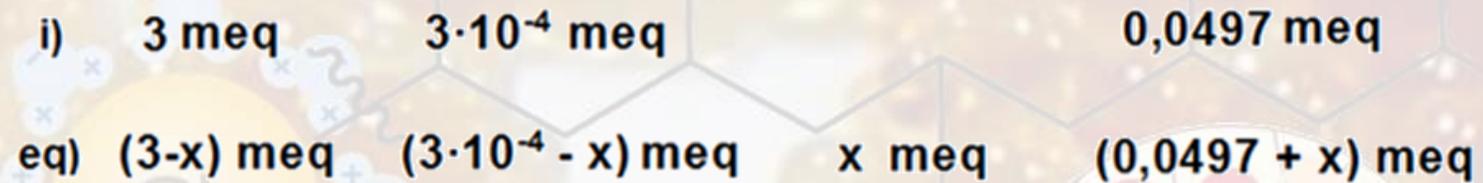
sobrenadante de la parte a)

$$3 \cdot 10^{-4} \text{ meq Cs}^+$$

$$0,0497 \text{ meq H}^+$$

Inicialmente tengo $(0,05 - 0,0497) = 3 \cdot 10^{-4}$ meq de Cs⁺ y 0,0497 meq de H⁺ en solución. Esta solución se pone en contacto con 1g de resina protonada fresca, que posee por lo tanto $1 \text{ g} \cdot 3 \text{ meq/g} = 3 \text{ meq}$ de H⁺ unidos.

Para hallar los meq presentes en el equilibrio hago el siguiente planteo:



Utilizando la definición de selectividad:

$$2,56 = \frac{x (0,0497 + x)}{(3-x) (3 \cdot 10^{-4} - x)}$$

de donde

$$x = 2,98 \cdot 10^{-4} \text{ meq}$$

En el primer contacto se retienen 0,0497 meq, mientras que en el segundo $2,98 \cdot 10^{-4}$ meq, lo que hace un total de 0,049998 meq de Cs^+ . Por lo tanto:

$$\% \text{ Cs}^+ \text{ retenido} = \frac{0,049998}{0,05} \cdot 100 = \boxed{99,996 \%}$$

Con 2 g de resina se logró retener un 99,7% del Cs^+ adicionado, mientras que con dos contactos con porciones de 1 g ese porcentaje aumentó al 99,9961%.



2 g \rightarrow 99,7% del Cs^+ retenido

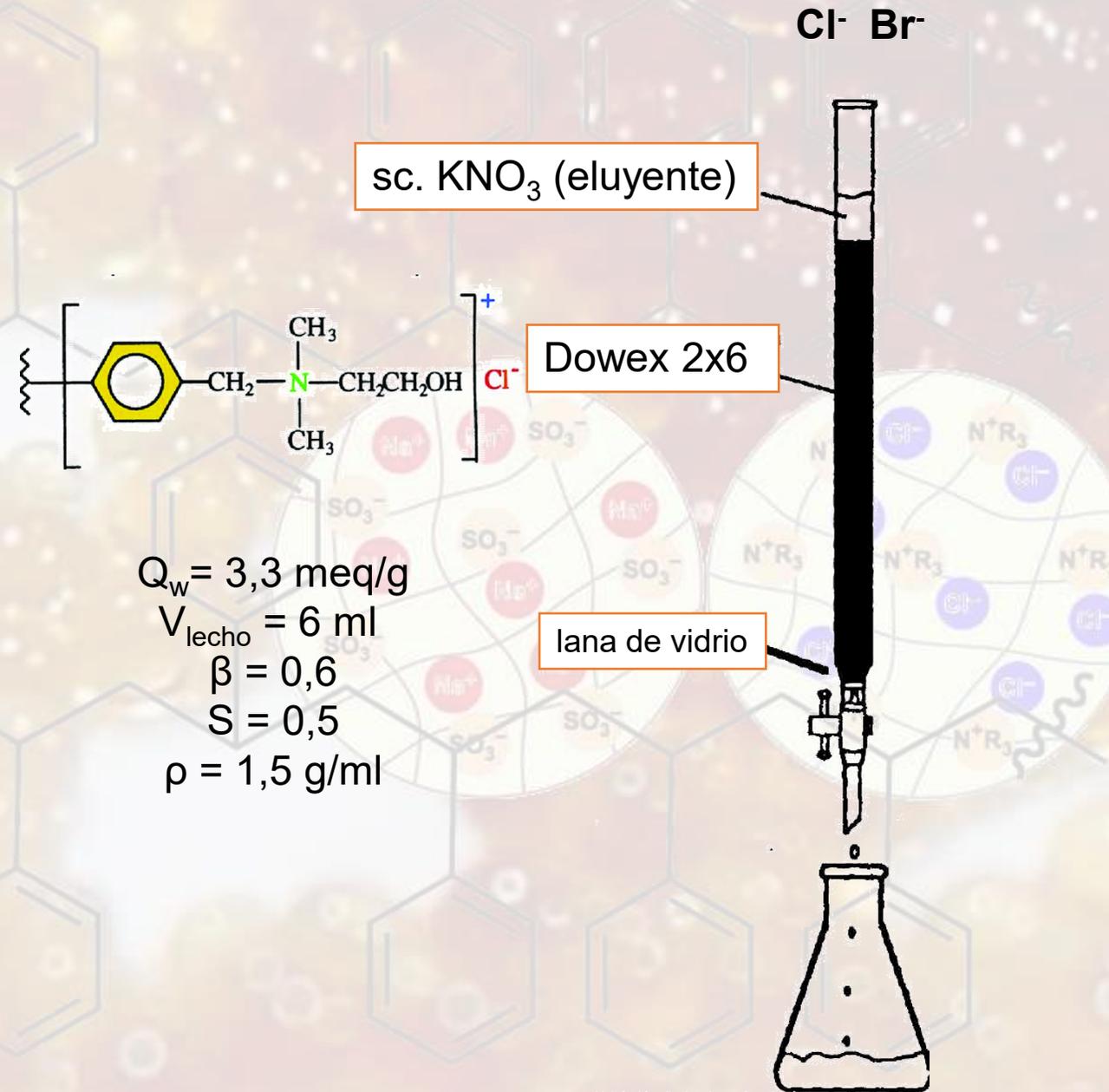
1 g + 1 g \rightarrow 99,9961% del Cs^+ retenido

Podemos concluir que en separaciones en batch ocurre algo semejante a lo visto en extracción: resulta más eficiente hacer varios contactos con pequeñas porciones de resina que un único contacto con una masa igual a la suma de todas las porciones.

Problema 3

Se desea separar en un 99,9% los iones Cl^- y Br^- de una solución que contiene 0,05 meq de cada uno, usando KNO_3 como eluyente, en una resina Dowex 2x6 de 3,3 meq/g de capacidad y radio de partícula 0,01 cm. La columna posee 1 cm^2 de sección y una altura de 6 cm; la fracción de volumen muerto es 0,6 y la concentración del eluyente es 0,0140 M. La fracción de agua absorbida por la resina es del 50% y su densidad en base húmeda es 1,5 g/ml.

$$E_{\text{Cl}^-}^{\text{NO}_3^-} = 3,15 \quad E_{\text{Cl}^-}^{\text{Br}^-} = 2,2$$



Calcular:

a) Los coeficientes de partición en peso y en volumen.

El **coeficiente de partición en peso** viene dado por:

$$K_w = \frac{w [M^{+n}]_r^{1/n}}{[M^{+n}]^{1/n}} = \frac{\text{meq}/W_{rs}}{\text{meq}/V_{\text{solución}}} = \frac{\text{cantidad de ion en la resina por g de resina seca}}{\text{cantidad de ion en solución por ml de solución}}$$

Este coeficiente es análogo al coeficiente K_D visto en extracción líquido-líquido. Para unas condiciones dadas, K_w puede calcularse a partir del coeficiente de selectividad, si se conocen la capacidad de la resina y la concentración del otro ion participante.

* $K_w^{Cl^-}$

$$K_w^{Cl^-} = \frac{w[Cl^-]_r}{[Cl^-]}$$

Para calcular este coeficiente de partición usamos el coeficiente de selectividad $E_{Cl}^{NO_3}$

$$E_{Cl}^{NO_3} = \frac{w[NO_3^-]_r [Cl^-]}{[NO_3^-]_w [Cl^-]_r} = 3,15$$

$$K_w^{Cl^-} = \frac{w[Cl^-]_r}{[Cl^-]} = \frac{w[NO_3^-]_r}{[NO_3^-]} \frac{1}{E_{Cl}^{NO_3}}$$

$w[NO_3^-]_r = Q_w = 3,3 \text{ meq/g}$ (porque la resina inicialmente está saturada con nitrato)

$[NO_3^-] = 0,014 \text{ meq/ml}$

$$K_w^{Cl^-} = 74,83$$

* $K_w^{Br^-}$

$$K_w^{Br^-} = \frac{w[Br^-]_r}{[Br^-]}$$

Para calcular este coeficiente de partición ahora utilizamos los dos coeficientes de selectividad proporcionados

$$E_{Cl}^{NO_3} = \frac{w[NO_3^-]_r [Cl^-]}{[NO_3^-]_w [Cl^-]_r} = 3,15$$

$$E_{Cl}^{Br} = \frac{w[Br^-]_r [Cl^-]}{[Br^-]_w [Cl^-]_r} = 2,2$$

$$\frac{E_{Cl}^{Br}}{E_{Cl}^{NO_3}} = \frac{w[Br^-]_r [NO_3^-]}{[Br^-]_w [NO_3^-]_r}$$

$$K_w^{Br^-} = \frac{w[Br^-]_r}{[Br^-]} = \frac{E_{Cl}^{Br}}{E_{Cl}^{NO_3}} \frac{w[NO_3^-]_r}{[NO_3^-]}$$

$$K_w^{Br^-} = 164,63$$

Para operaciones en columna se introduce el **coeficiente de partición en volumen**, que viene dado por:

$$K_v = \frac{V [M^{+n}]_r^{1/n}}{[M^{+n}]^{1/n}} = \frac{\text{meq} / V_{\text{lecho}}}{\text{meq} / V_{\text{intersticial}}} = \frac{\text{cantidad de ion en fase resina por ml de lecho}}{\text{cantidad de ion en solución por ml de volumen intersticial}}$$

Como el número de sitios activos es invariable, la relación entre ambos coeficientes de partición (en peso y en volumen) está dada por

$$K_v \cdot V_{\text{lecho}} = K_w \cdot W_{rs}$$

De manera tal que:

$$K_v = K_w \cdot \frac{W_{rs}}{V_{\text{lecho}}} = K_w \cdot \rho^*$$

Siendo ρ^* la densidad aparente de la resina en el lecho (g de resina seca/ml de lecho).

Como vimos, esta densidad aparente puede escribirse en función de ρ , la densidad de la resina húmeda (g de resina húmeda/ml de resina húmeda), S y β :

$$\rho^* = \rho \cdot (1-S) (1-\beta)$$

g resina seca/g resina húmeda

g de resina seca/ml de lecho

g de resina húmeda/ml de resina húmeda

ml resina húmeda/ml lecho

Por lo tanto:

$$K_V = K_W \cdot \rho \cdot (1-S) (1-\beta)$$

Tenemos que $\rho = 1,5 \text{ g/ml}$, $S = 0,5$ y $\beta = 0,6$, de manera tal que

$$K_V = K_W \cdot 0,3$$

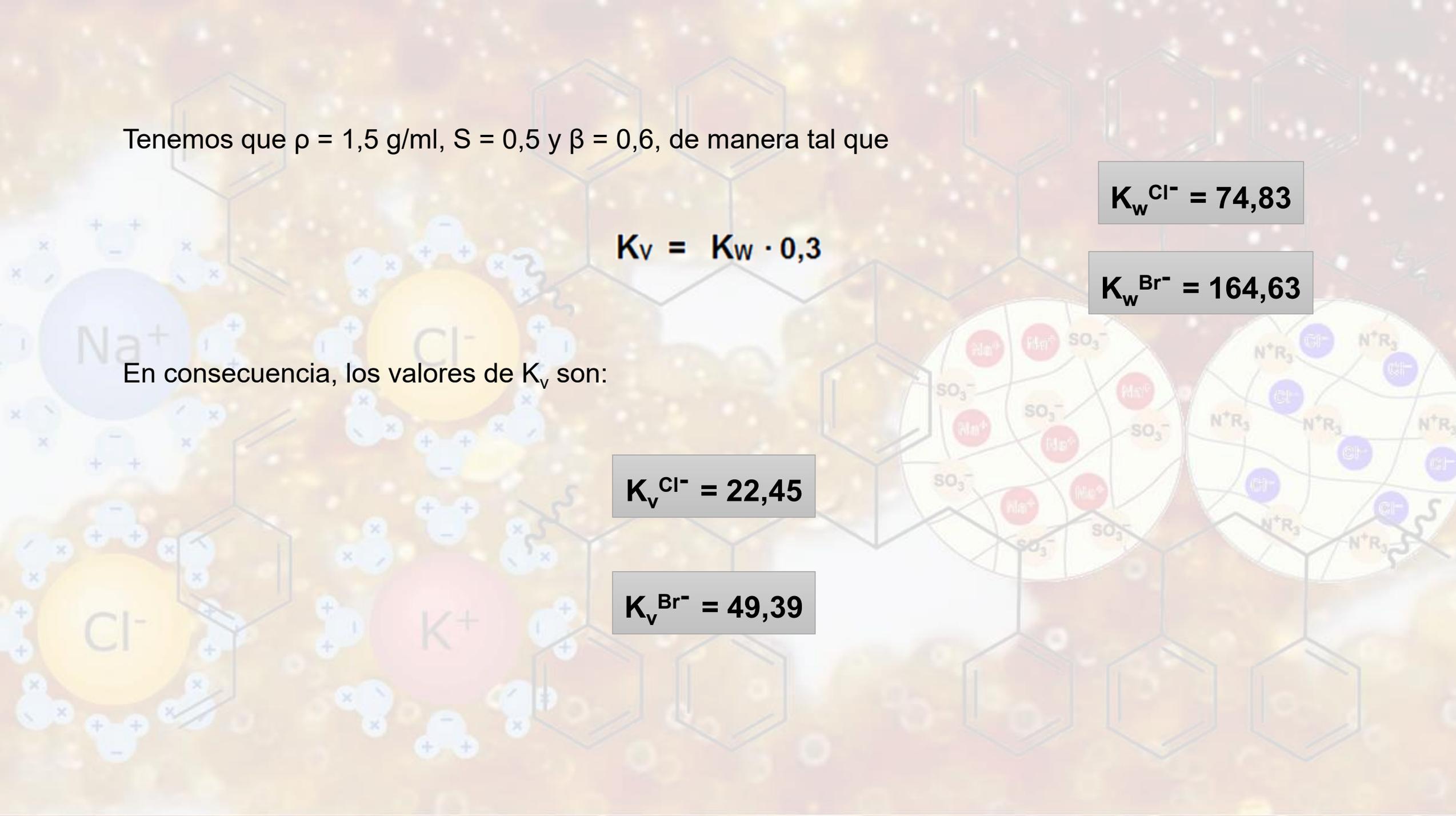
$$K_W^{\text{Cl}^-} = 74,83$$

$$K_W^{\text{Br}^-} = 164,63$$

En consecuencia, los valores de K_V son:

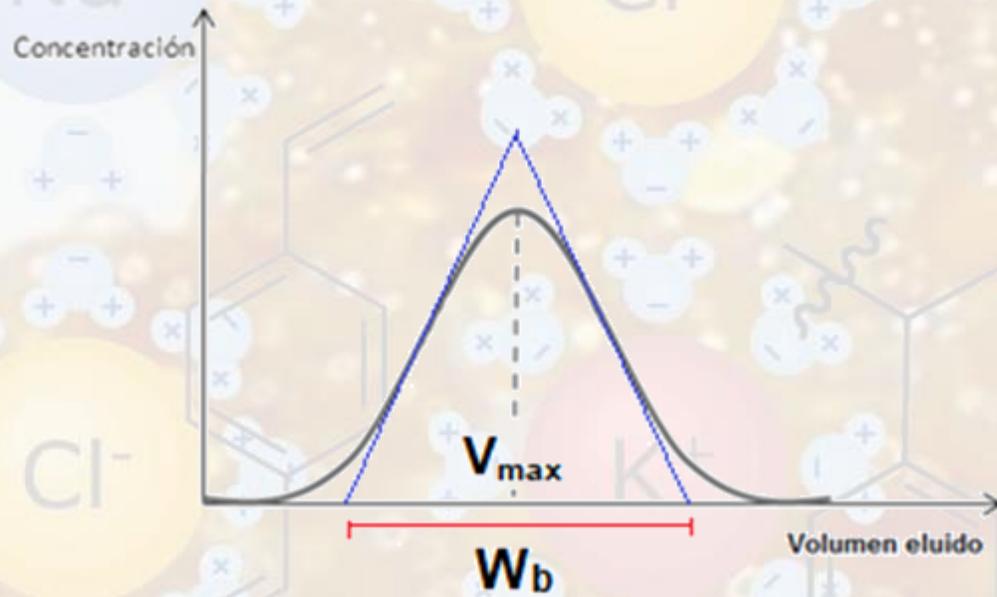
$$K_V^{\text{Cl}^-} = 22,45$$

$$K_V^{\text{Br}^-} = 49,39$$



b) El volumen de eluyente correspondiente a cada uno de los máximos de concentración y sus respectivos anchos de banda, considerando que el número de platos es de 60.

En la técnica de elución, si se grafica la concentración del ion a la salida de la columna en función del volumen recogido del efluente, se obtiene una curva con forma gaussiana



V_{\max} (o volumen de retención, V_R) corresponde al volumen eluido cuando se alcanza el máximo de concentración del ion a la salida y W_b (ancho de banda) es el volumen de solución eluyente (ml) comprendido entre las dos intersecciones de las tangentes trazadas en los puntos de inflexión de la curva de elución con la línea de base, y corresponde a 4σ de la gaussiana.

El $V_{\text{máx}}$ está vinculado con el coeficiente de partición del ion eluato en la resina usada, y esa vinculación puede obtenerse de la siguiente manera: cuando se alcanza el $V_{\text{máx}}$ se ha eluido la mitad del ion eluato, mientras que la otra mitad permanece aún en la columna, ya sea absorbida en la resina o disuelta en la solución intersticial, es decir:

ion eluido hasta $V_{\text{máx}} = \text{ion en resina} + \text{ion en solución intersticial}$

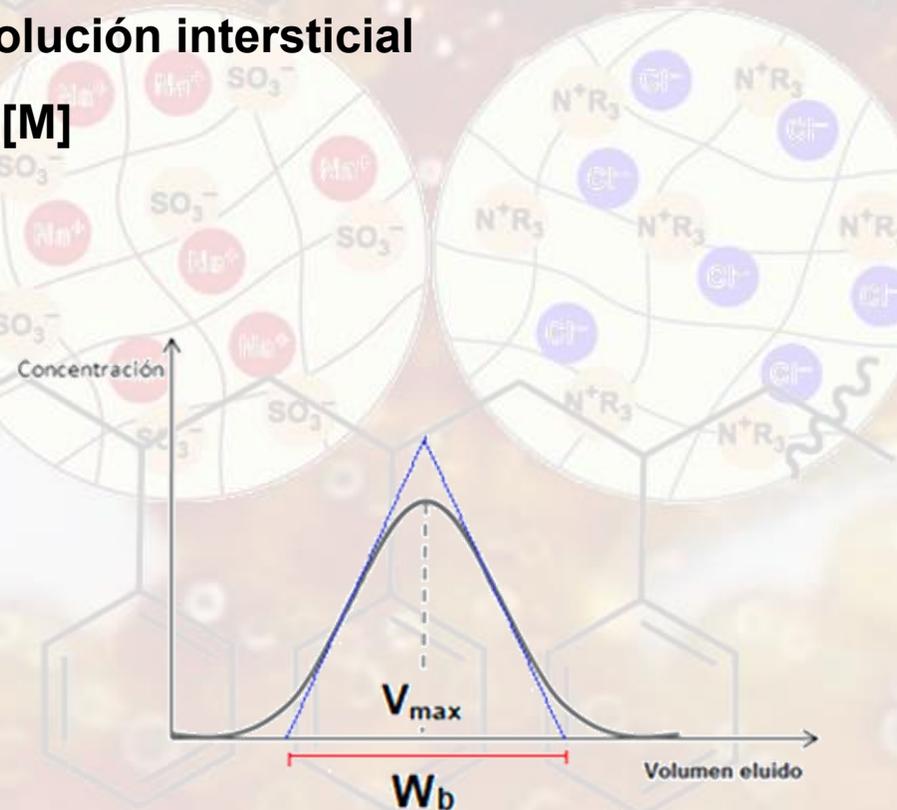
$$V_{\text{máx}} [M] = V_{\text{lecho}} v [M]_r + V_{\text{intersticial}} [M]$$

De donde

$$V_{\text{máx}} = V_{\text{lecho}} \frac{v [M]_r}{[M]} + V_{\text{intersticial}}$$

$$V_{\text{máx}} = V_{\text{lecho}} \cdot K_v + V_{\text{lecho}} \cdot \beta$$

$$V_{\text{máx}} = V_{\text{lecho}} \cdot (K_v + \beta)$$



$$V_{\text{máx}} = V_{\text{lecho}} \cdot (K_v + \beta)$$

$$K_v^{\text{Cl}^-} = 22,45$$

$$K_v^{\text{Br}^-} = 49,39$$

Como $V_{\text{lecho}} = 6 \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm}^2 = 6 \text{ cm}^3 = 6 \text{ ml}$ y $\beta = 0,6$, tenemos que:

$$V_{\text{máx}}^{\text{Cl}} = 6 \text{ ml} \cdot (22,45 + 0,6) = 138,3 \text{ ml}$$

$$V_{\text{máx}}^{\text{Br}} = 6 \text{ ml} \cdot (49,39 + 0,6) = 299,9 \text{ ml}$$

Por otra parte, sabemos que

$$N = 16 (t_R / W_b)^2 = 16 (V_R / W_b)^2 = 60$$

De manera tal que

$$W_b = \sqrt{(16/60)} V_R = 0,516 V_R$$

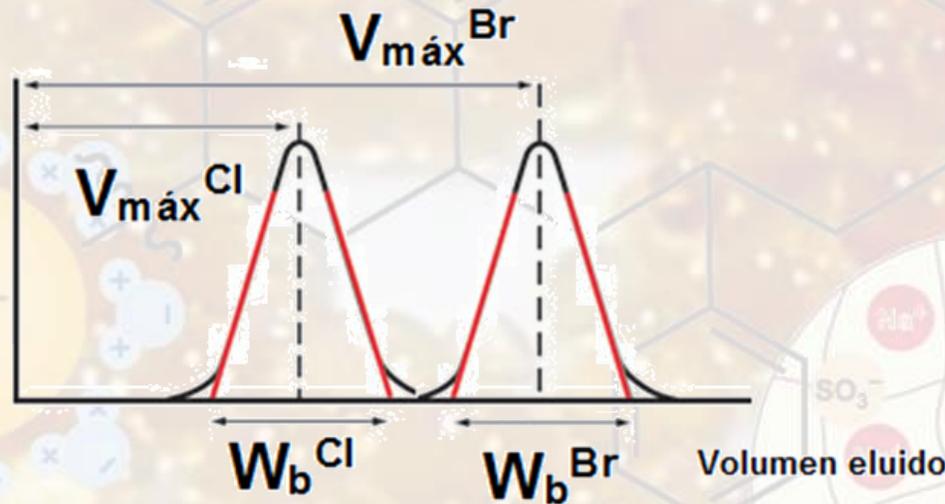
$$W_b^{\text{Cl}} = 71,36 \text{ ml}$$

$$W_b^{\text{Br}} = 154,75 \text{ ml}$$

c) El tiempo que demanda la operación considerando que el caudal es de 1,5 ml/min.

$$V_{\text{máx}}^{\text{Cl}} = 138,3 \text{ ml}$$

$$W_b^{\text{Cl}} = 71,36 \text{ ml}$$



$$V_{\text{máx}}^{\text{Br}} = 299,9 \text{ ml}$$

$$W_b^{\text{Br}} = 154,75 \text{ ml}$$

$$V_{\text{total operación}} = V_{\text{máx}}^{\text{Br}} + \frac{1}{2} W_b^{\text{Br}} = 377,28 \text{ ml}$$

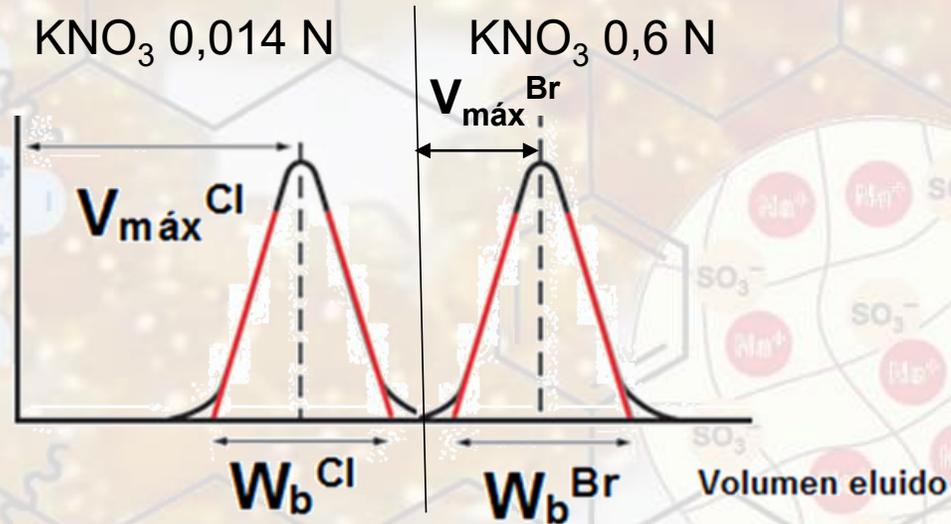
$$V_{\text{total operación}} \text{ (ml)} = F \text{ (ml/min)} \cdot t_{\text{total operación}} \text{ (min)}$$

$$t_{\text{total operación}} \text{ (min)} = 377,28 \text{ ml} / (1,5 \text{ ml/min})$$
$$= 251,5 \text{ min (4 h 11 min)}$$

d) El volumen de eluyente requerido para eluir Br⁻ si una vez eluido el Cl⁻ se incrementa la concentración de eluyente a 0,6000M y el tiempo necesario para la separación en estas condiciones.

$$V_{\text{máx}}^{\text{Cl}} = 138,3 \text{ ml}$$

$$W_b^{\text{Cl}} = 71,36 \text{ ml}$$



calculados en las nuevas condiciones

$$V_{\text{total}}^{\text{Cl}} = V_{\text{máx}}^{\text{Cl}} + \frac{1}{2} W_b^{\text{Cl}}$$

$$V_{\text{total}}^{\text{Br}} = V_{\text{máx}}^{\text{Br}} + \frac{1}{2} W_b^{\text{Br}}$$

$$V_{\text{total operación}} = V_{\text{total}}^{\text{Cl}} + V_{\text{total}}^{\text{Br}}$$

En primer lugar calculamos el nuevo coeficiente de partición en peso para el Br⁻, utilizando la nueva concentración de NO₃⁻:

$$K_w^{Br^-} = \frac{[Br^-]_r}{[Br^-]} = \frac{E_{Cl}^{Br}}{E_{Cl}^{NO_3}} \frac{[NO_3^-]_r}{[NO_3^-]} = \frac{2,2}{3,15} \frac{3,3 \text{ meq/ml}}{0,6 \text{ meq/ml}} = 3,84$$

Luego calculamos, como antes, el coeficiente de partición en volumen, el volumen de retención y el ancho de banda:

$$K_v^{Br^-} = 3,84 \cdot 0,3 = 1,15$$

$$V_{\text{máx}}^{Br^-} = V_{\text{lecho}} \cdot (K_v^{Br^-} + \beta) = 6 \text{ ml} \cdot (1,15 + 0,6) = 10,5 \text{ ml}$$

$$W_b = \sqrt{16/60} V_R = 0,516 V_R \longrightarrow W_b^{Br^-} = 0,516 \cdot V_{\text{máx}}^{Br^-} = 5,42 \text{ ml}$$

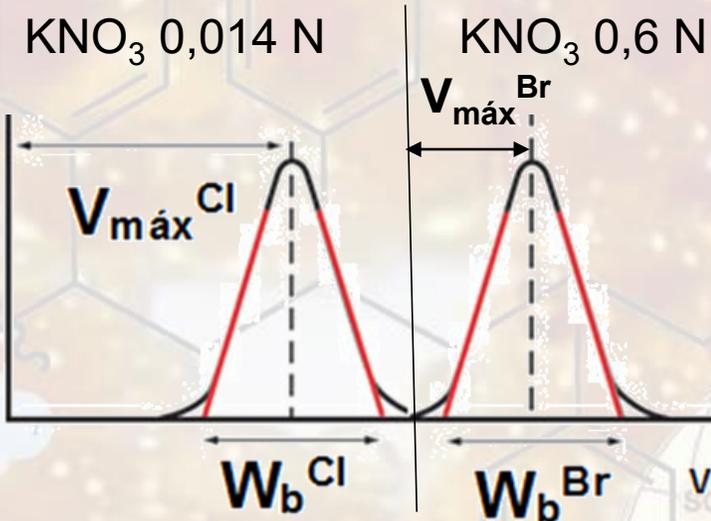
(suponiendo que N no cambia significativamente)

$$V_{\text{máx}}^{\text{Cl}} = 138,3 \text{ ml}$$

$$W_b^{\text{Cl}} = 71,36 \text{ ml}$$

$$V_{\text{total}}^{\text{Cl}} = V_{\text{máx}}^{\text{Cl}} + \frac{1}{2} W_b^{\text{Cl}} = 173,98 \text{ ml}$$

KNO_3 0,014 N



KNO_3 0,6 N

$$V_{\text{máx}}^{\text{Br}} = 10,5 \text{ ml}$$

$$W_b^{\text{Br}} = 5,42 \text{ ml}$$

$$V_{\text{total}}^{\text{Br}} = V_{\text{máx}}^{\text{Br}} + \frac{1}{2} W_b^{\text{Br}} = 13,21 \text{ ml}$$

$$V_{\text{total operación}} = V_{\text{total}}^{\text{Cl}} + V_{\text{total}}^{\text{Br}} = 187,19 \text{ ml}$$

$$V_{\text{total operación}} \text{ (ml)} = F \text{ (ml/min)} \cdot t_{\text{total operación}} \text{ (min)}$$

$$t_{\text{total operación}} \text{ (min)} = 187,19 \text{ ml} / (1,5 \text{ ml/min})$$
$$= 124,8 \text{ min (2 h 5 min)}$$

Problema 4

Una resina tiene una densidad de 0,30 g/ml (peso de resina seca/ml de lecho). Calcular cuántos gramos de resina seca deben pesarse para preparar una columna de 0,90 cm de diámetro interno y 20 cm de altura.

$$\rho^* = \frac{\text{masa resina seca } (W_{rs})}{\text{volumen de lecho } (V_{\text{lecho}})} = 0,3 \text{ g/ml}$$

$$V_{\text{lecho}} = \pi \cdot r^2 \cdot h = \pi \cdot (0,45 \text{ cm})^2 \cdot 20 \text{ cm} = 12,72 \text{ cm}^3 = 12,72 \text{ ml}$$

$$W_{rs} = \rho^* \cdot V_{\text{lecho}} = 0,3 \text{ g/ml} \cdot 12,72 \text{ ml} = 3,8 \text{ g}$$

Problema 5

Una resina retiene 64% de agua. Calcular cuántos gramos de resina hidratada se deben pesar para preparar una columna de 2,10 cm de diámetro y 80 cm de altura, si la densidad es 0,39 g/ml (peso de resina seca/ml de lecho).

$$\rho^* = \frac{\text{masa resina seca } (W_{rs})}{\text{volumen de lecho } (V_{\text{lecho}})} = 0,39 \text{ g/ml}$$

$$V_{\text{lecho}} = \pi \cdot r^2 \cdot h = \pi \cdot (1,05 \text{ cm})^2 \cdot 80 \text{ cm} = 277,1 \text{ cm}^3 = 277,1 \text{ ml}$$

$$W_{rs} = \rho^* \cdot V_{\text{lecho}} = 0,39 \text{ g/ml} \cdot 277,1 \text{ ml} = 108,06 \text{ g}$$

La fracción en peso de agua en la resina húmeda (S) viene dada por:

$$S = \frac{\text{peso agua en la resina húmeda}}{\text{peso resina húmeda}} = \frac{\text{peso resina húmeda} - \text{peso resina seca}}{\text{peso resina húmeda}} = 0,64$$

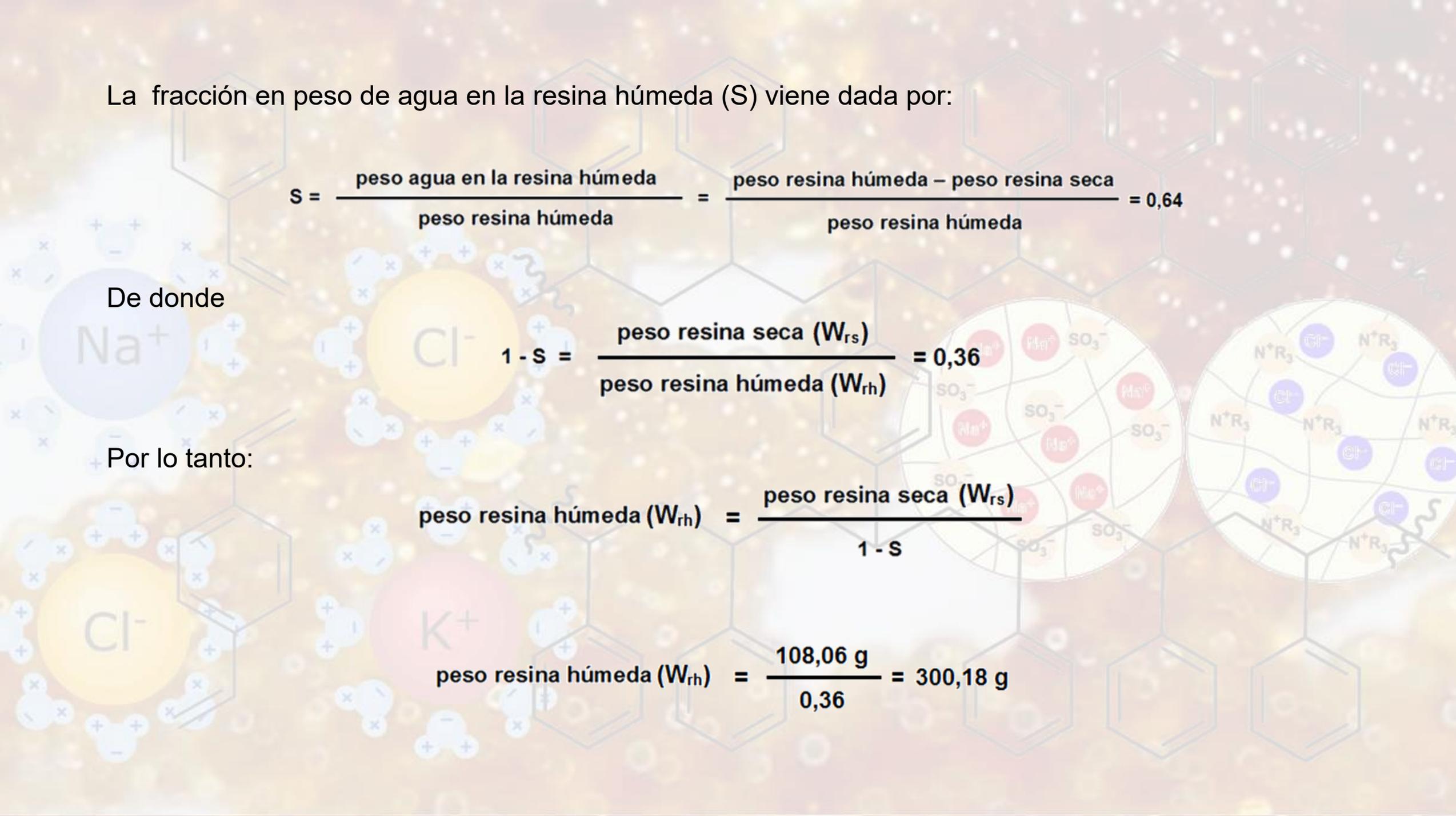
De donde

$$1 - S = \frac{\text{peso resina seca } (W_{rs})}{\text{peso resina húmeda } (W_{rh})} = 0,36$$

Por lo tanto:

$$\text{peso resina húmeda } (W_{rh}) = \frac{\text{peso resina seca } (W_{rs})}{1 - S}$$

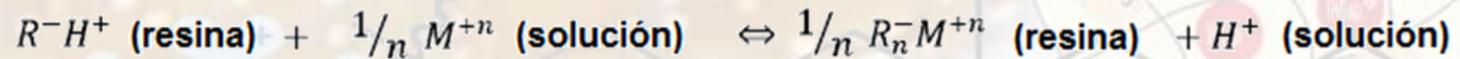
$$\text{peso resina húmeda } (W_{rh}) = \frac{108,06 \text{ g}}{0,36} = 300,18 \text{ g}$$



Problema 6

Dados los coeficientes de selectividad en la siguiente tabla para una resina Dowex 50x8, calcular los coeficientes de selectividad para a) E_{Na}^{Cs} , b) $E_{Na}^{Ca/2}$ y c) E_{2Na}^{Ca} .

	E_H^{Cs}	E_H^{Na}	$E_H^{Ca/2}$
Cl^-	2,56	1,56	1,80



$$E_H^{M/n} = \frac{[M^{+n}]_r^{1/n} [H^+]}{[H^+]_r [M^{+n}]^{1/n}}$$

Problema 6

Dados los coeficientes de selectividad en la siguiente tabla para una resina Dowex 50x8, calcular los coeficientes de selectividad para a) E_{Na}^{Cs} , b) $E_{Na}^{Ca/2}$ y c) E_{2Na}^{Ca} .

Cl^-	E_H^{Cs}	E_H^{Na}	$E_H^{Ca/2}$
	2,56	1,56	1,80

$$E_H^{Cs} = \frac{[Cs^+]_r [H^+]_i}{[Cs^+]_i [H^+]_r} = 2,56$$

$$E_H^{Na} = \frac{[Na^+]_r [H^+]_i}{[Na^+]_i [H^+]_r} = 1,56$$

$$E_H^{Ca/2} = \frac{[Ca^{+2}]_r^{1/2} [H^+]_i}{[Ca^{+2}]_i^{1/2} [H^+]_r} = 1,80$$

a) E_{Na}^{Cs}



$$E_{Na}^{Cs} = \frac{[\text{Cs}^+]_r [\text{Na}^+]}{[\text{Cs}^+] [\text{Na}^+]_r}$$

$$E_{Na}^{Cs} = \frac{[\text{Cs}^+]_r [\text{H}^+]}{[\text{Cs}^+] [\text{H}^+]_r} \frac{[\text{Na}^+] [\text{H}^+]_r}{[\text{Na}^+]_r [\text{H}^+]}$$

$$E_{Na}^{Cs} = \frac{E_H^{Cs}}{E_H^{Na}} = 1,64$$

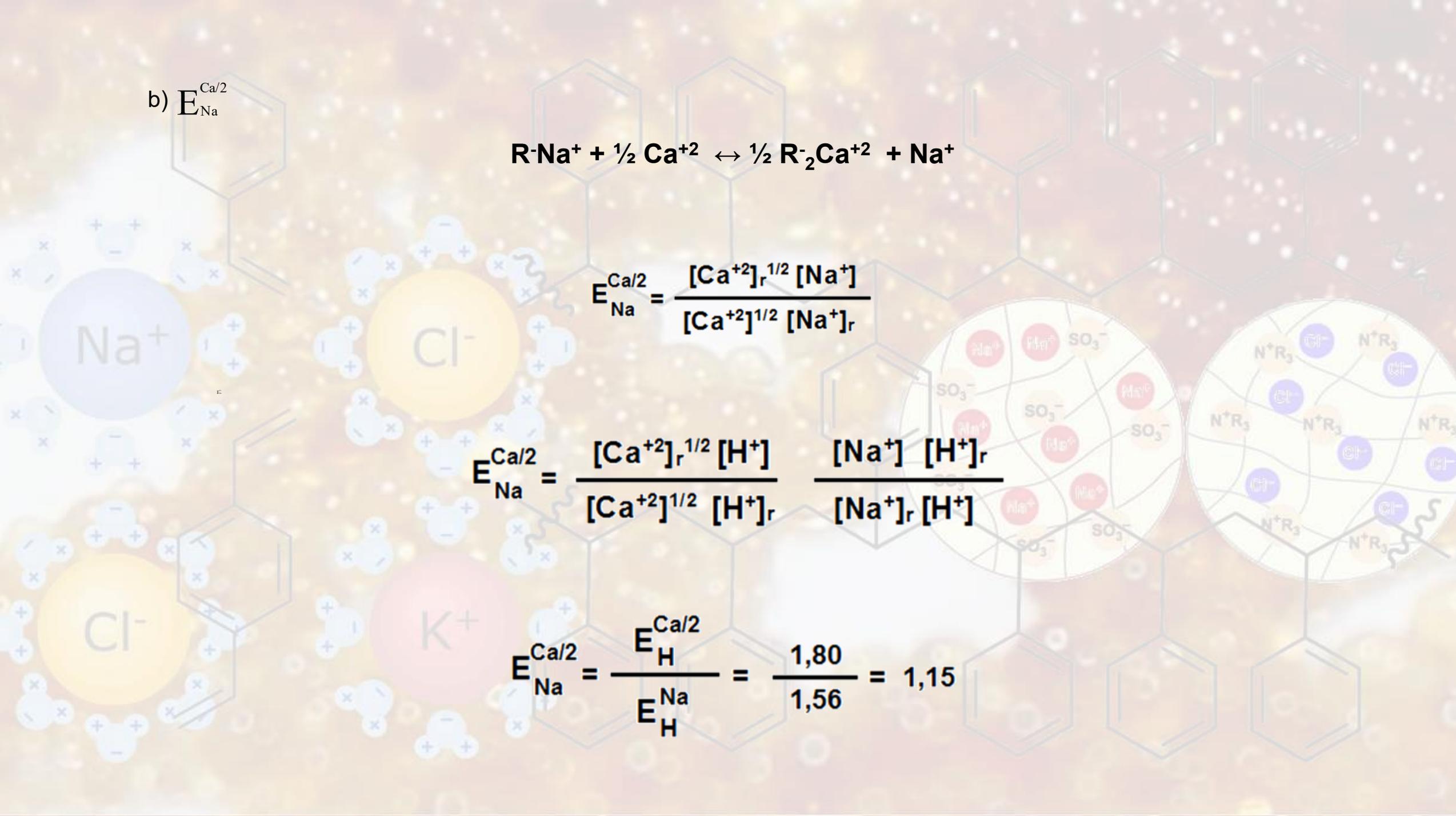
b) $E_{Na}^{Ca/2}$



$$E_{Na}^{Ca/2} = \frac{[Ca^{+2}]_r^{1/2} [Na^+]}{[Ca^{+2}]^{1/2} [Na^+]_r}$$

$$E_{Na}^{Ca/2} = \frac{[Ca^{+2}]_r^{1/2} [H^+]}{[Ca^{+2}]^{1/2} [H^+]_r} \cdot \frac{[Na^+] [H^+]_r}{[Na^+]_r [H^+]}$$

$$E_{Na}^{Ca/2} = \frac{E_H^{Ca/2}}{E_H^{Na}} = \frac{1,80}{1,56} = 1,15$$

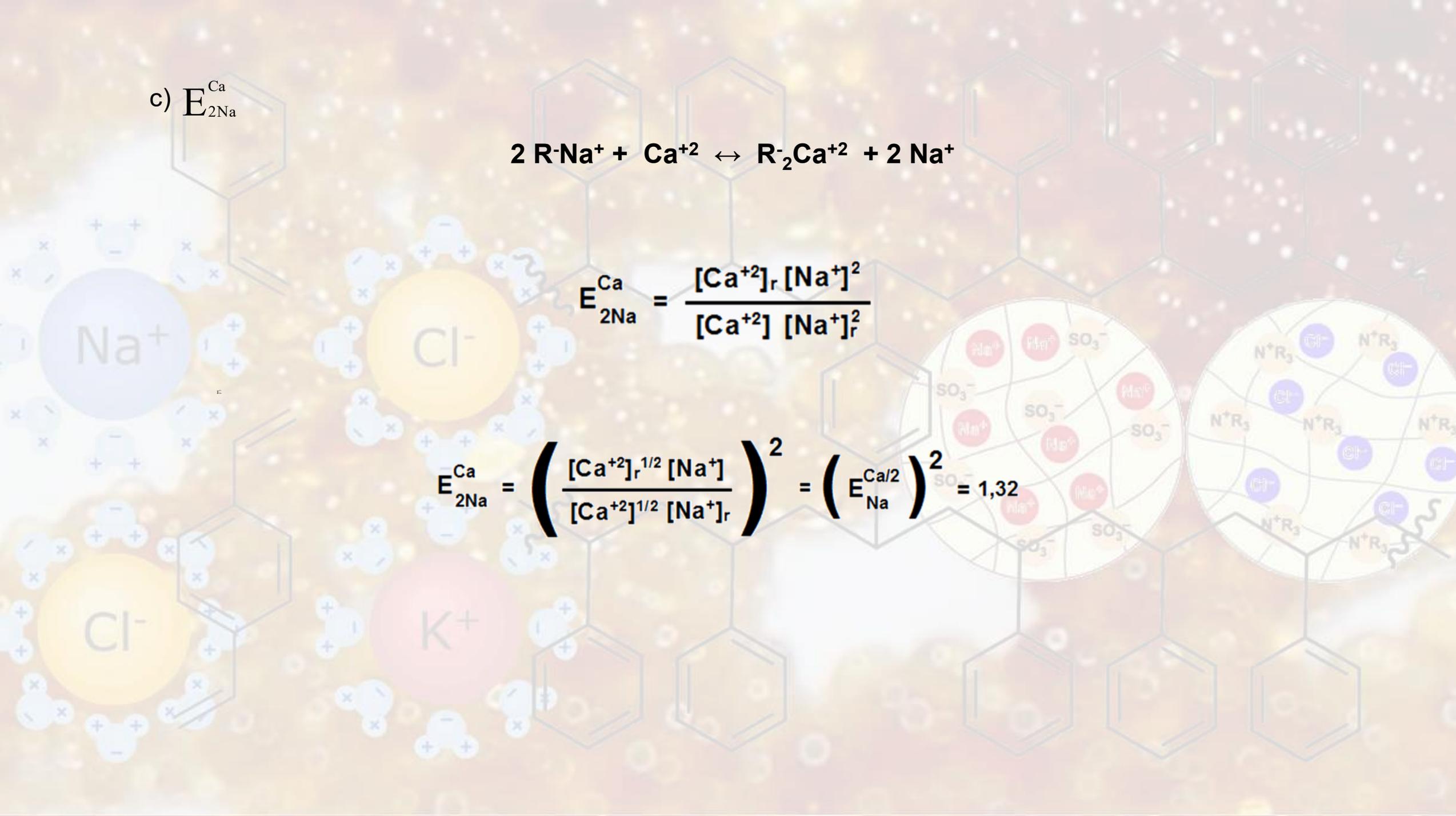


c) E_{2Na}^{Ca}



$$E_{2Na}^{Ca} = \frac{[Ca^{+2}]_r [Na^+]^2}{[Ca^{+2}] [Na^+]_r^2}$$

$$E_{2Na}^{Ca} = \left(\frac{[Ca^{+2}]_r^{1/2} [Na^+]}{[Ca^{+2}]^{1/2} [Na^+]_r} \right)^2 = \left(E_{Na}^{Ca/2} \right)^2 = 1,32$$





Parte 1

Seminario N° 13
Intercambio iónico

Química Analítica Instrumental
Facultad de Ciencias Exactas UNLP
Diciembre 2020

Seminario 13 Intercambio iónico (Parte 1)

⇒ Oculto

77 visualizaciones · 5 dic 2020

👍 1 🗨️ 0 ➦ COMPARTIR 📌 GUARDAR ...

<https://www.youtube.com/watch?v=rPpkX5HsbeQ>

Parte 2

Problema 3

Se desea separar en un 99,9% los iones Cl^- y Br^- de una solución que contiene 0,05 meq de cada uno, usando KNO_3 como eluyente, en una resina Dowex 2x6 de 3,3 meq/g de capacidad y radio de partícula 0,01 cm. La columna posee 1 cm^2 de sección y una altura de 6 cm; la fracción de volumen muerto es 0,6 y la concentración del eluyente es 0,0140 M. La fracción de agua absorbida por la resina es del 50% y su densidad en base húmeda es 1,5 g/ml.

$E_{\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-} = 3,15$ $E_{\text{Br}^-/\text{NO}_3^-} = 2,2$

$Q_w = 3,3 \text{ meq/g}$
 $V_{\text{lecho}} = 6 \text{ ml}$
 $\beta = 0,6$
 $S = 0,5$
 $\rho = 1,5 \text{ g/ml}$

Seminario 13 Intercambio iónico (Parte 2)

⇒ Oculto

74 visualizaciones · 5 dic 2020

👍 1 🗨️ 0 ➦ COMPARTIR 📌 GUARDAR ...

<https://www.youtube.com/watch?v=zpGESYtv3Ao>