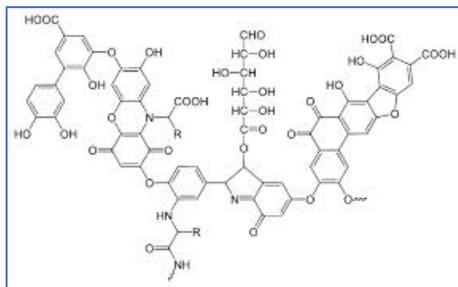


#### IV.8/ Reacciones ácido-base e intercambio iónico.

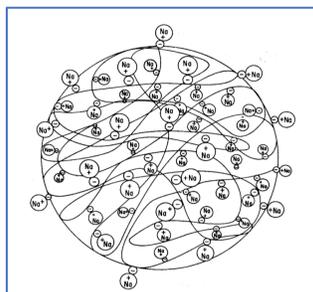
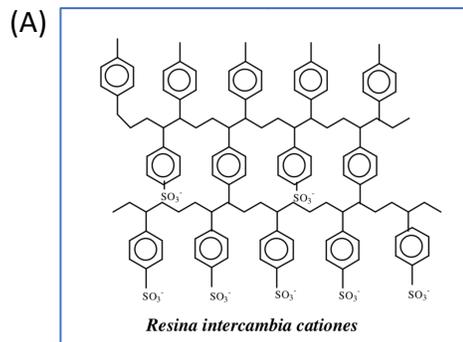
##### Naturaleza del equilibrio de intercambio iónico.

Los intercambiadores iónicos son moléculas iónicas grandes, poco solubles en agua, cuyo contraión es pequeño y fácilmente intercambiable. Existen intercambiadores iónicos naturales y sintéticos.

Dentro de los naturales se encuentran a los intercambiadores catiónicos como los ácidos húmicos provenientes de la degradación de las hojas de los árboles y que enriquecen la tierra como fuente de carbono:



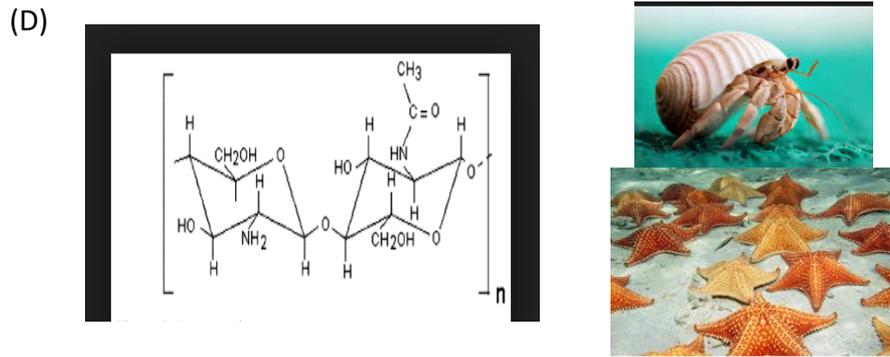
Se han sintetizado polímeros intercambiadores catiónicos, los más conocidos son las resinas catiónicas fuertes y débiles "Dowex"(A) y "Amberlita":



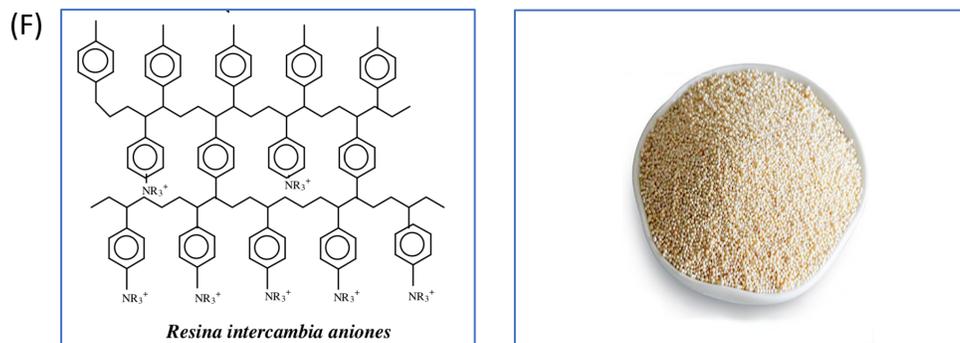
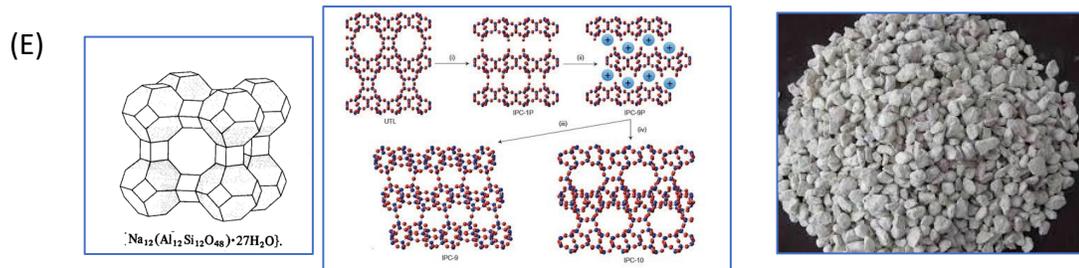
(B)



Existen también intercambiadores aniónicos naturales inorgánicas como las arcillas (C), y las orgánicas como los residuos de crustáceos de las cuales se extraen compuestos tipo quitosanas, etc. (D):

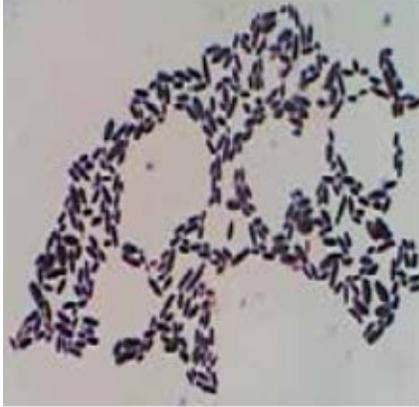


Las zeolitas son intercambiadores sintéticos inorgánicos (E). Dentro de las resinas Dowex y Amberlitas también encontramos intercambiadores aniónicos sintéticos orgánicos (F), a base de sales cuaternarias de amonio poliméricas.

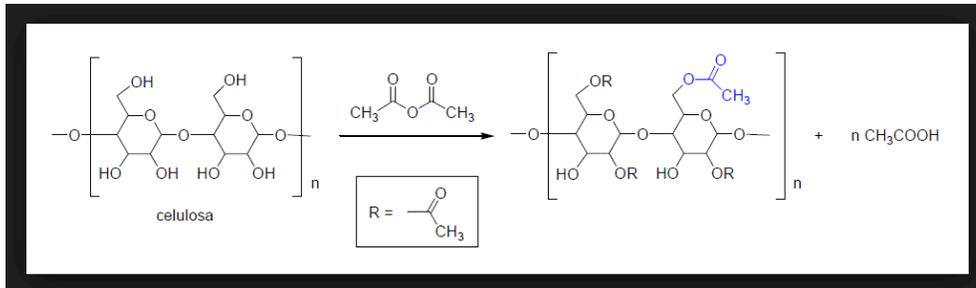


En bioquímica y biotecnología se utilizan intercambiadores iónicos naturales obtenidos de *bacteria* gram positivas de la familia *Leuconostoc sp.*(G), así como aquellos sintéticos a base de carbohidratos poliméricos, DEAE-celulosa, metilcelulosa, etc. (H):

(G)



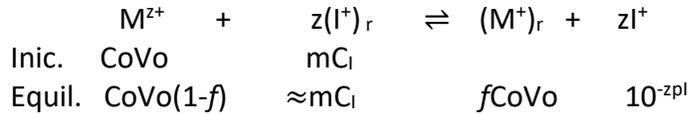
(H)



**Equilibrios químicos entre una fase líquida acuosa y una resina de intercambio iónico.**

*Intercambio catiónico:*

Al poner en contacto una cantidad en exceso de resina cationica fuerte en forma RH, mC<sub>i</sub>, con una solución que contiene un catión, M<sup>z+</sup>, en cantidad CoVo, se establece un equilibrio de cinética lenta de intercambio iónico entre el analito y el contraión, [I<sup>+</sup>], **a pl impuesto** siguiente:

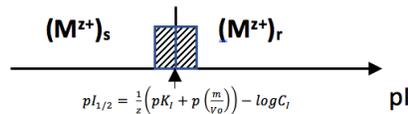


donde *f* es sendo parámetro adimensional de operación analítica de fijación por intercambio iónico. La relación (fijado/libre) se puede conocer por la ecuación respectiva del **ratio plot**:

$$\log \left( \frac{f}{1-f} \right) = -pK_I + z \log C_I - p \left( \frac{m}{Vo} \right) + zpl$$

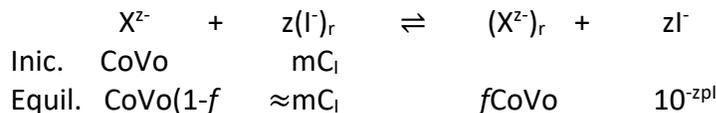
El valor del pH de transición de estado, **pH<sub>1/2</sub>**, este dado para  $\log \left( \frac{f}{1-f} \right) = 0$ :

$$pl_{1/2} = \frac{1}{z} \left( pK_I + p \left( \frac{m}{Vo} \right) \right) - \log C_I$$



*Intercambio aniónico:*

Al poner en contacto una cantidad en exceso de resina aniónica fuerte en forma RI, mC<sub>i</sub>, con una solución que contiene un anión, X<sup>z-</sup>, en cantidad CoVo, se establece un equilibrio de cinética lenta de intercambio iónico entre el analito y el contraión, [I<sup>-</sup>], **a pl impuesto** siguiente:

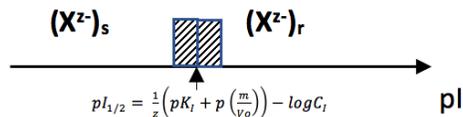


La relación (fijado/libre) se puede conocer por la ecuación respectiva del **ratio plot**:

$$\log \left( \frac{f}{1-f} \right) = -pK_I + z \log C_I - p \left( \frac{m}{Vo} \right) + zpl$$

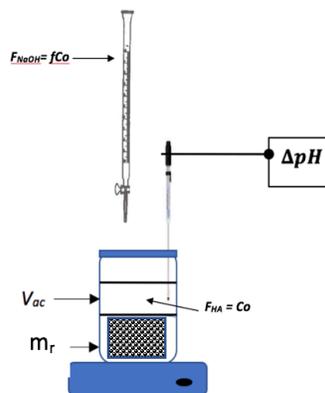
El valor del pH de transición de estado,  $pI_{1/2}$ , este dado para  $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 0$ :

$$pI_{1/2} = \frac{1}{z} \left( pK_I + p\left(\frac{m}{V_o}\right) \right) - \log C_I$$



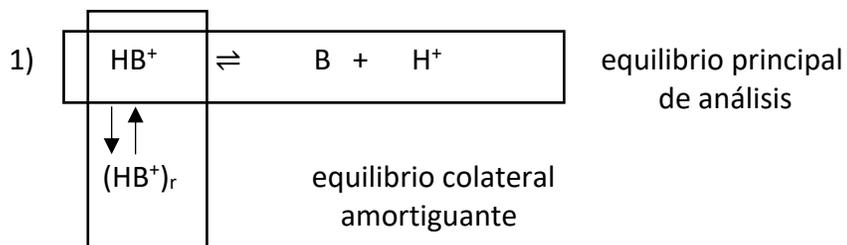
### Acidez e intercambio iónico.

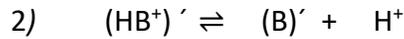
El nivel de acidez en medio acuoso de un par conjugado cambia en presencia de una interfase líquida-intercambiador si el ácido o la base son intercambiables.



La relación de fases ( $m/V_o$ ) condiciona la fuerza relativa del ácido base,  $HB^+/B$  o  $HA/A^-$  por lo que los valores de  $pK_a$  dependen del  $p(m/V_o)$ . La relación anterior se puede determinar con el balance de masa bifásico y sendos valores de  $pK_a$  y *coeficientes de especiación heterogéneos*, usando contra iones que no alteran el pH del medio. Modelo generalizado, 5 pasos:

Para pares  $HB^+/B$  e intercambiadores catiónicos en forma  $Na^+$ :





$$3) \quad [\text{HB}^+] ' = [\text{HB}^+] + [\text{HB}^+]_r \left( \frac{m}{V_o} \right)$$

$$[\text{B}] ' = [\text{B}]$$

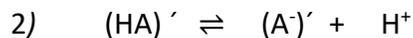
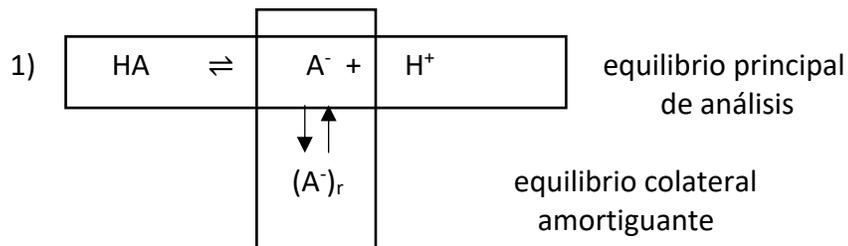
$$4) \quad [\text{HB}^+] ' = [\text{HB}^+] \left( 1 + K_I C_I \frac{\left( \frac{m}{V_o} \right)}{[\text{Na}^+]} \right) = \alpha_{\text{HB} \left( \frac{m}{V_o} \right)} = \alpha_{\text{HB}}^0$$

$$\frac{[\text{HB}^+] '}{[\text{HB}^+]} = \left( 1 + K_I C_I \frac{\left( \frac{m}{V_o} \right)}{[\text{Na}^+]} \right) = \alpha_{\text{HB} \left( \frac{m}{V_o} \right)} = \alpha_{\text{HB}}^0$$

$$\frac{[\text{B}] '}{[\text{B}]} = 1 = \alpha_{\text{B}}^0$$

$$5) \quad \text{pH} = \text{pKa} + \log \left( \frac{\alpha_{\text{HB}}^0}{\alpha_{\text{B}}^0} \right) + \log \frac{[\text{B}] '}{[\text{HB}^+] '}$$

Para pares HA/A<sup>-</sup> e intercambiadores aniónicos en forma Cl<sup>-</sup>:



$$3) \quad [\text{A}^-] ' = [\text{A}^-] + [\text{A}^-]_r \left( \frac{m}{V_o} \right)$$

$$[\text{HA}] ' = [\text{HA}]$$

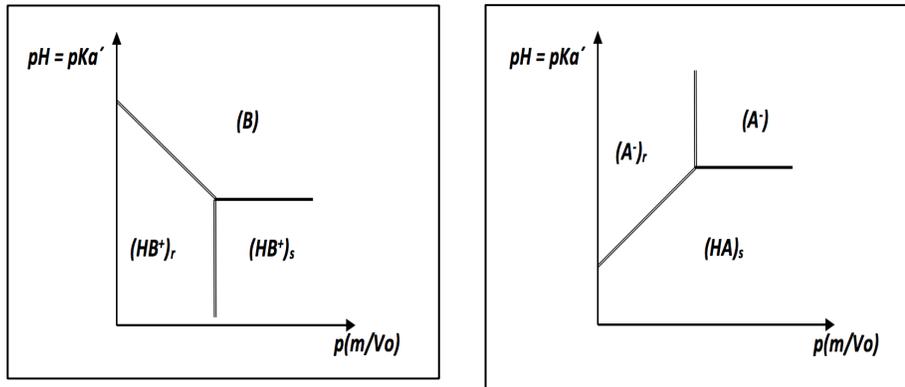
$$4) \quad [\text{A}^-] ' = [\text{A}^-] \left( 1 + K_I C_I \frac{\left( \frac{m}{V_o} \right)}{[\text{Cl}^-]} \right) = \alpha_{\text{A} \left( \frac{m}{V_o} \right)} = \alpha_{\text{A}}^0$$

$$\frac{[\text{A}^-] '}{[\text{A}^-]} = \left( 1 + K_I C_I \frac{\left( \frac{m}{V_o} \right)}{[\text{Cl}^-]} \right) = \alpha_{\text{A} \left( \frac{m}{V_o} \right)} = \alpha_{\text{A}}^0$$

$$\frac{[\text{HA}] '}{[\text{HA}]} = 1 = \alpha_{\text{HA}}^0$$

$$5) \quad \text{pH} = \text{pKa} + \log \left( \frac{\alpha_{\text{HA}}^0}{\alpha_{\text{A}}^0} \right) + \log \frac{[\text{A}^-] '}{[\text{HA}] '}$$

La variación del  $pK_a'$  en función de la imposición del  $p(m/V_o)$  para sendas resinas de la siguiente manera:

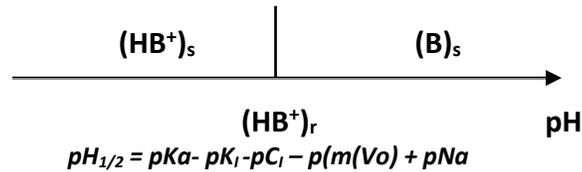


**Diagramas logarítmicos de transición de estado de intercambio iónico, DLTEII.**

Intercambio catiónico.

En presencia de resina catiónica en forma RNA, la variación logarítmica de las concentraciones molares efectivas dependen del  $pK_i$ , del  $pH$ , del  $p(m(V_o))$  y de la concentración del contraión en solución.

De acuerdo al DUPE correspondiente predominan dos zonas de intercambio iónico en función del  $pH$  de la fase líquida:



$$pH < pH_{1/2} \quad C_o \approx [HB^+]_r \left( \frac{m}{V_o} \right)$$

$$\log[HB^+] = \log C_o + pK_i + p \left( \frac{m}{V_o} \right) + pC_i - pNa$$

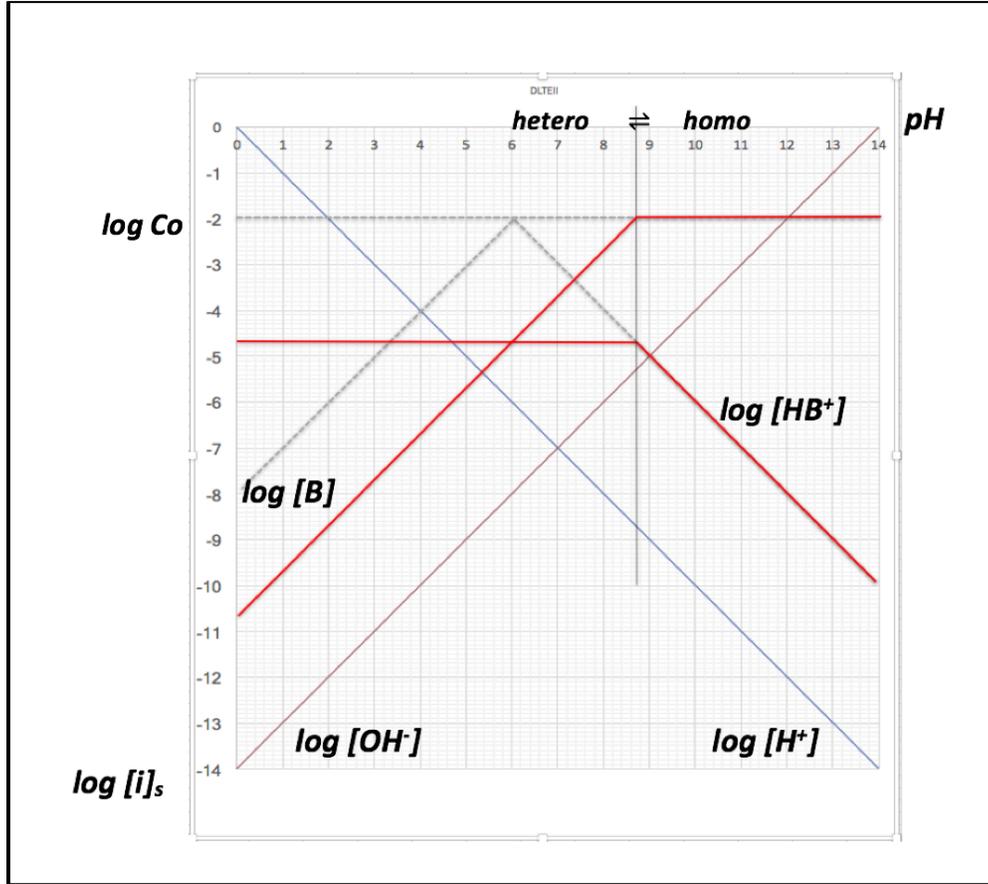
$$\log[B] = \log C_o + pK_i - pKa + p \left( \frac{m}{V_o} \right) + pC_i - pNa + pH$$

$$pH > pH_{1/2} \quad C_o \approx [B]_s$$

$$\log[B] = \log C_o$$

$$\log[HB^+] = \log C_o + \log \Phi_{HB} = \log C_o - \log \left[ 1 + \frac{Ka}{[H^+]} \right]$$

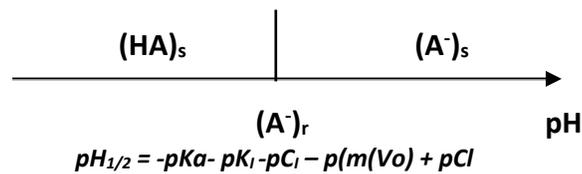
La siguiente figura muestra el **DLTEII** para un par  $HB^+/B$  con las siguientes características:  $C_o = 0.01 \text{ mol/L}$ ,  $pK_a = 6$ ,  $KI = 10$ ;  $p(m/V_o) = 0$  y  $C_i = 5 \text{ mmol/g}$  de resina en forma sódica en presencia de  $F_{NaCl} = 0.1 \text{ mol/L}$ .



Intercambio aniónico.

En presencia de resina aniónica en forma RCl, la variación logarítmica de las concentraciones molares efectivas también dependen del  $pK_i$ , del pH, del  $p(m(V_o))$  y de la concentración del contraión en solución.

De acuerdo al DUPE correspondiente predominan dos zonas de intercambio iónico en función del pH de la fase líquida:



$$pH < pH_{1/2} \quad C_o \approx [HA]$$

$$\log[HA] = \log C_o$$

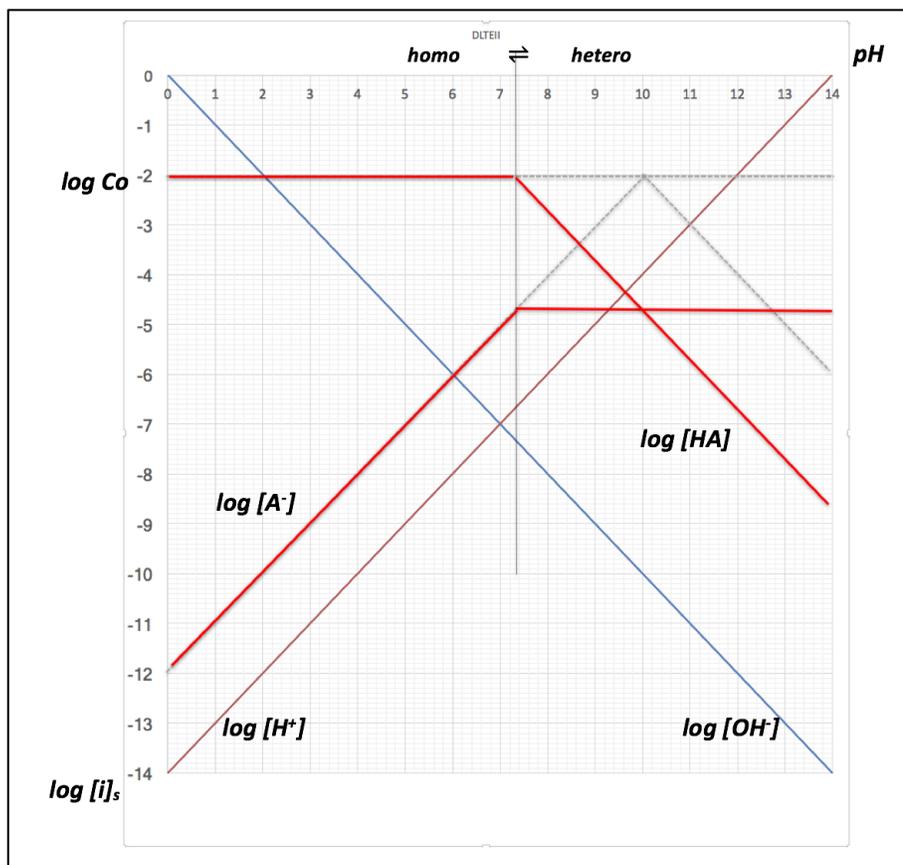
$$\log[A^-] = \log C_o + \log \Phi_B = \log C_o - \log \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right]$$

$$pH > pH_{1/2} \quad C_o \approx [A^-]_r \left( \frac{m}{V_o} \right)$$

$$\log[A^-] = \log C_o$$

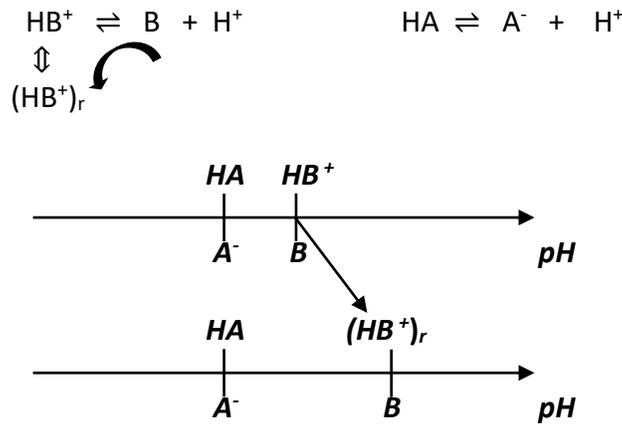
$$\log[HA] = \log C_o + pK_I + pC_I + p \left( \frac{m}{V_o} \right) - pCl$$

La siguiente figura muestra el **DLTEII** para un par HA/A<sup>-</sup> con las siguientes características: C<sub>o</sub> = 0.01 mol/L, pK<sub>a</sub> = 10, K<sub>i</sub> = 10; p(m/V<sub>o</sub>) = 0 y C<sub>i</sub> = 5 mmol/g de resina en forma cloruro en presencia de F<sub>NaCl</sub> = 0.1 mol/L.

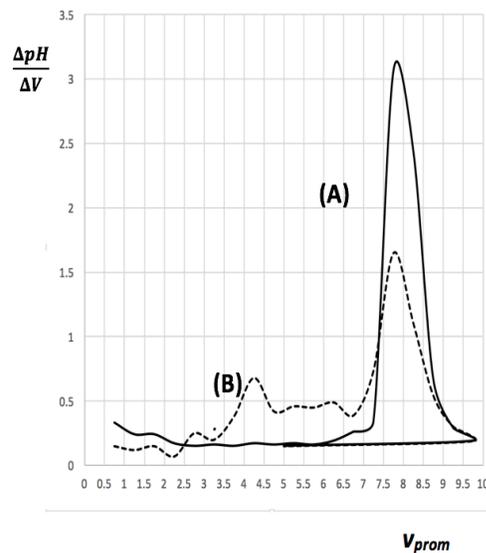
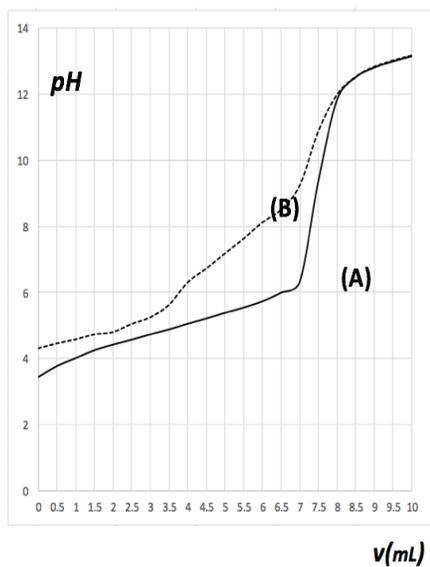


**Reacciones ácido-base e intercambio iónico (1). Titulación bifásica de una mezcla de ácidos no nivelados en presencia de resina catiónica en forma sódica.**

El cloruro de hidroxilamonio,  $\text{NH}_3\text{OHCl}$ , es un ácido del tipo  $\text{HB}^+/\text{B}$  ( $\text{pK}_a = 6.1$ ), y el ácido acético lo es del tipo  $\text{HA}/\text{A}^-$  ( $\text{pK}_a = 4.8$ ). La titulación volumétrica de una mezcla de ambos ácidos muestra que solo es posible detectar un solo punto de equivalencia correspondiente a la acidez total dada la cercanía de valores de  $\text{pK}_a$ ,  $\Delta\text{pK}_a = 1.3$ . La titulación en presencia de una resina catiónica fuerte en forma sódica,  $\text{R-Na}$ , modifica la fuerza relativa del par  $\text{HB}^+/\text{B}$  que permite determinar ambos puntos de equivalencia:



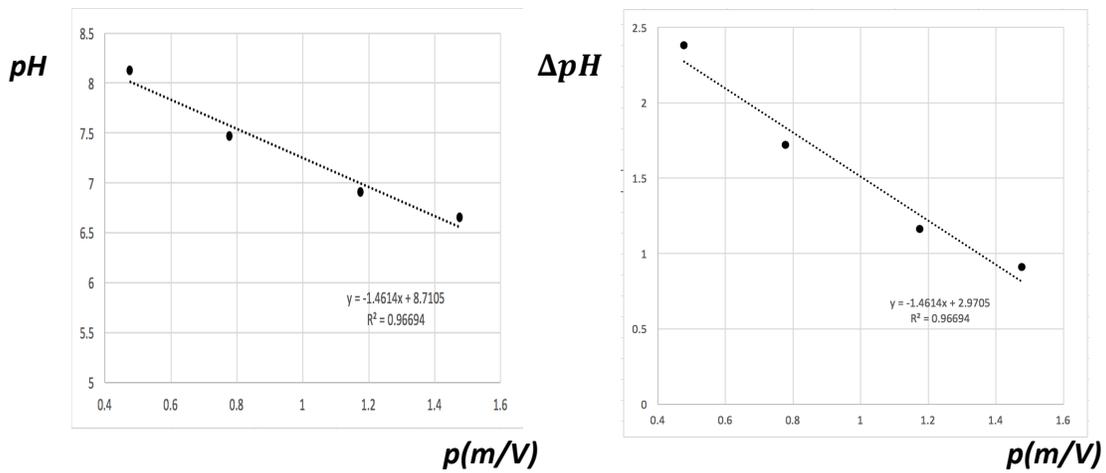
Se mezclan 2.5 mL de  $\text{NH}_3\text{OHCl}$  ( $\text{HCl}$ ) y ácido acético ( $\text{HA}$ ), 0.05 mol/L cada uno. Se adiciona  $\text{NaCl}$  0.1 mol/L c.b.p. 30 mL y se titulan con  $\text{NaOH}$  0.05 M: (A) en ausencia de resina catiónica fuerte en forma sódica y (B) 10 g de resina de capacidad  $C_1 = 4.6$  meq/g. Las siguientes figuras muestran las curvas de titulación  $\text{pH} = f(v)$  para: (A) sin resina, (B) con resina y senda gráfica del incremento de  $\text{pH} = f(v_{\text{prom.}})$ :



Se repite la titulación para cantidades crecientes de resina. Se obtiene el gráfico del valor del pH correspondiente a 6 mL de titulante agregado:

Masa (g)	$p(m/V)$	pH	$\Delta pH$
0	-	5.74	0.00
1	1.5	6.65	0.91
2	1.2	6.90	1.16
5	0.8	7.46	1.72
10	0.5	8.12	2.00

Las siguientes figuras muestran la variación y el incremento del pH en presencia de cantidades variables de resina en la titulación de la mezcla de  $HB^+$  y HA:



La función  $\Delta pH = f\left[p\left(\frac{m}{V}\right)\right]$  esta dada por:

$$\Delta pH = \log \left[ 1 + K_I C_I \frac{(m/V)}{[Na^+]} \right]$$

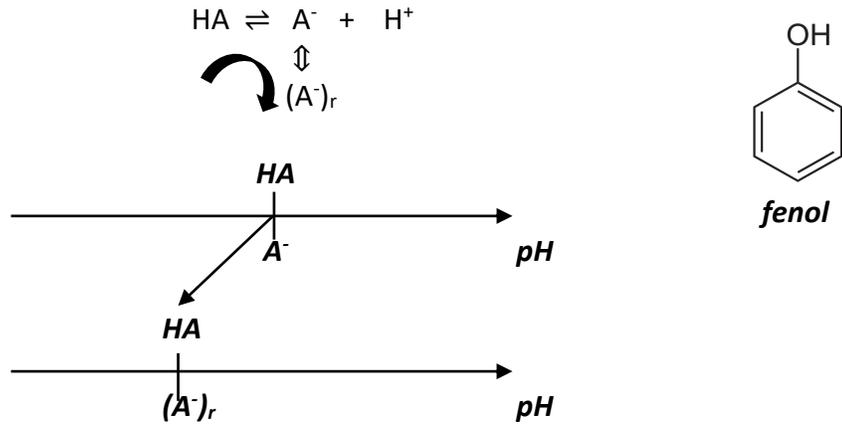
En exceso de resina:  $\Delta pH \approx \log \left[ K_I C_I \frac{(m/V)}{[Na^+]} \right]$ , por tanto:

$$\Delta pH = \log(K_I C_I) + pNa - p\left(\frac{m}{V}\right)$$

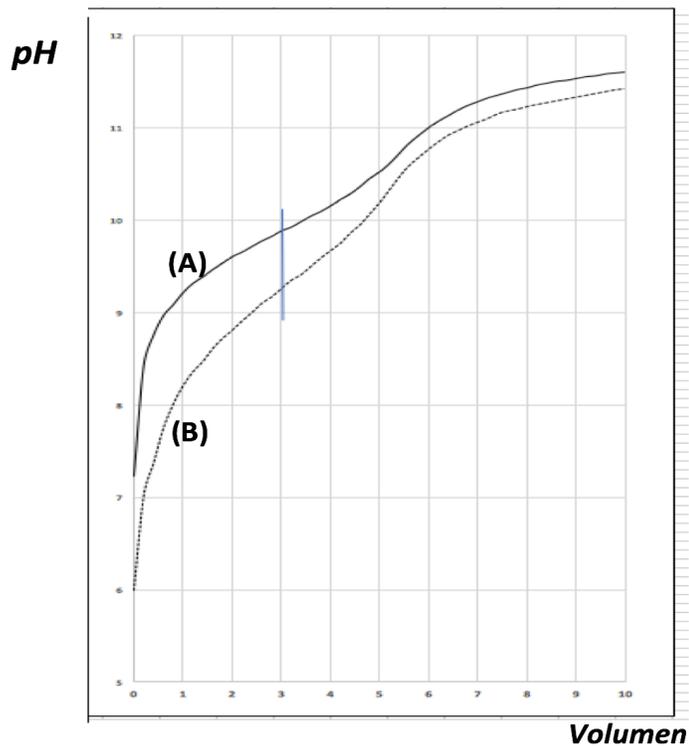
De senda gráfica y de la ordenada al origen se determina que  $K_I = 20.3$ , es decir la constante de intercambio iónico entre el hidroxilamonio en solución y el  $Na^+$  en la resina.

**Reacciones ácido-base e intercambio iónico (2). Titulación bifásica de fenol nivelados en presencia de resina aniónica en forma cloruro.**

El fenol es un ácido del tipo HA/A<sup>-</sup> de pKa = 10 y disociación débil para pCo = 1. Si se titula con NaOH en presencia de una resina aniónica fuerte en forma cloruro, puede incrementarse su fuerza y mejorar la detección del volumen de equivalencia:



A 5 mL de fenol, HA, de concentración 0.1 mol/L se le adiciona NaCl 0.1 mol/L c.b.p. 30 mL y se titulan con NaOH 0.0981 mol/L: (A) en ausencia de resina catiónica fuerte en forma sódica y (B) 10 g de resina de capacidad C<sub>i</sub> = 5 meq/g. La siguiente figura muestra las curvas de titulación pH = f(v) para: (A) sin resina, (B) con resina:

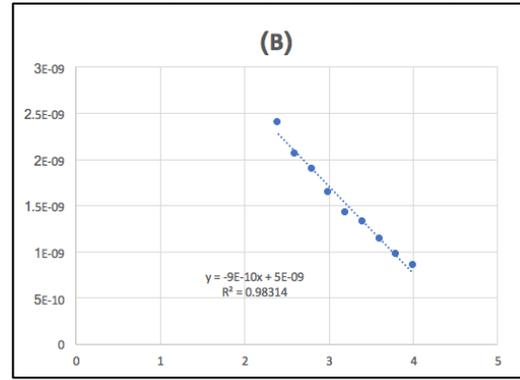
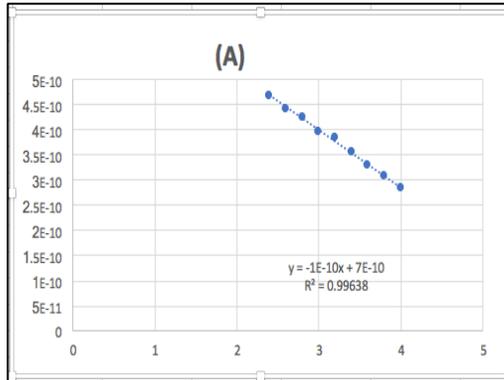


Las funciones de Gran para cada titulación para sendas zonas de amortiguamiento antes del punto de equivalencia, son:

(A) sin resina: 
$$v10^{-pH} = \frac{KaCoVo}{c_{OH}} - Ka(v)$$

(B) con resina: 
$$v10^{-pH} = \frac{KaK_1C_1CoVo\left(\frac{m}{V}\right)}{c_{OH}c_{Cl}} - \frac{KaK_1C_1\left(\frac{m}{V}\right)}{c_{Cl}}(v)$$

La siguientes figuras muestran las funciones correspondientes:



De la información proporcionada por el análisis de regresión lineal se deduce que: volumen de punto de equivalencia para (A) es 7mL, para (B) 5.5 mL y  $K_1 = 0.54$ . La pendiente de la función de Gran aumenta casi 10 veces en presencia de resina y la función se anula para un volumen mas cercano al valor nominal ( $V_{eq} = 5.1$  mL).