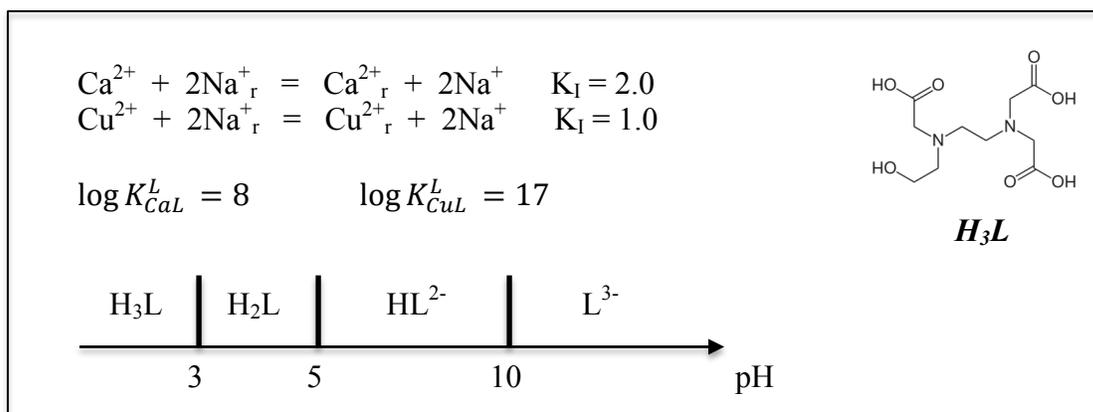


Planteamiento del sistema en estudio

Se plantea en la literatura^[1] la separación de Ca(II) y Cu(II) con una resina catiónica en forma sódica en presencia del complejante HEDTA, L^{3-} , a pH controlado.

Se conoce la siguiente información:

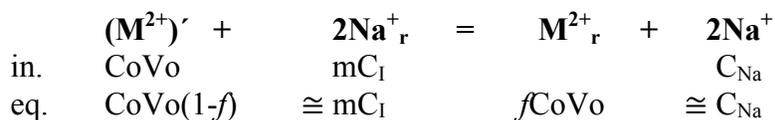


Se ponen en contacto 50 mL de una mezcla de cationes del orden micromolar en presencia de una concentración total de ligante igual a $C_L = 0.01 \text{ mol/L}$, 5 g de resina catiónica en forma sódica de $C_I = 5 \text{ mmol/g}$ y Na^+ de $C_{Na} = 0.03 \text{ mol/L}$.

Se estudia la variación de los *ratio plots*, $\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = f(pH)_{pL, p(\frac{m}{V})}$, para sendos cationes con el fin de diseñar un esquema de separación por intercambio iónico.

Tabla de variación de especies en condiciones controladas.

Para cationes divalentes, M^{2+} :



donde el parámetro adimensional de operación analítica se define como $f = \frac{n_{ads}}{n_0}$.

y $(M^{2+})_r = (M^{2+}) + (ML^-)$, toda vez que el complejante esta en exceso y forma complejos muy estables se considera que $\alpha_{M(OH)} \approx 1$.

Gráficas $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})_{pL,p\left(\frac{m}{V}\right)}$ *en medio complejante.*

Sustituyendo las concentraciones en las condiciones de equilibrio en la expresión de la constante condicional de intercambio iónico, se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{f}{1-f} = \left(\frac{K_I}{\alpha}\right) \left(\frac{m}{Vo}\right) \left(\frac{C_I}{C_{Na}}\right)^2$$

Para el Ca(II): $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3.3 - \log \alpha$ y para el Cu(II): $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3.0 - \log \alpha$.

Donde el coeficiente de especiación de $\alpha_{M(L)}$ queda:

$$\alpha_{M(L)} = \left[1 + K_{ML}^L \left(\frac{C_L}{(1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH} + 10^{18-3pH})} \right) \right]$$

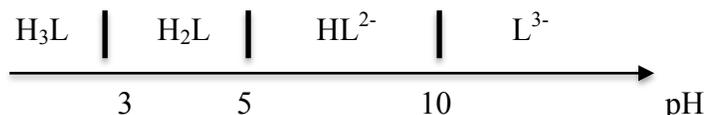
Para el Ca(II):

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3.3 - \left[1 + \left(\frac{10^6}{(1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH} + 10^{18-3pH})} \right) \right]$$

Para el Cu(II):

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3.0 - \left[1 + \left(\frac{10^{15}}{(1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH} + 10^{18-3pH})} \right) \right]$$

Como *hipótesis de cálculo* se puede considerar que la concentración del complejante está suficientemente concentrado para que aún en medios ácidos ($\text{pH} < \text{pKa}_3$) predomine la formación del complejo frente al catión libre, por lo que las expresiones anteriores pueden expresarse simplificadas y reducir sendos polinomios de acuerdo al DUZP del ligante en función del pH:



Para el Ca(II):

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) \cong 3.3 - \left[\left(\frac{10^6}{(1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH} + 10^{18-3pH})} \right) \right]$$

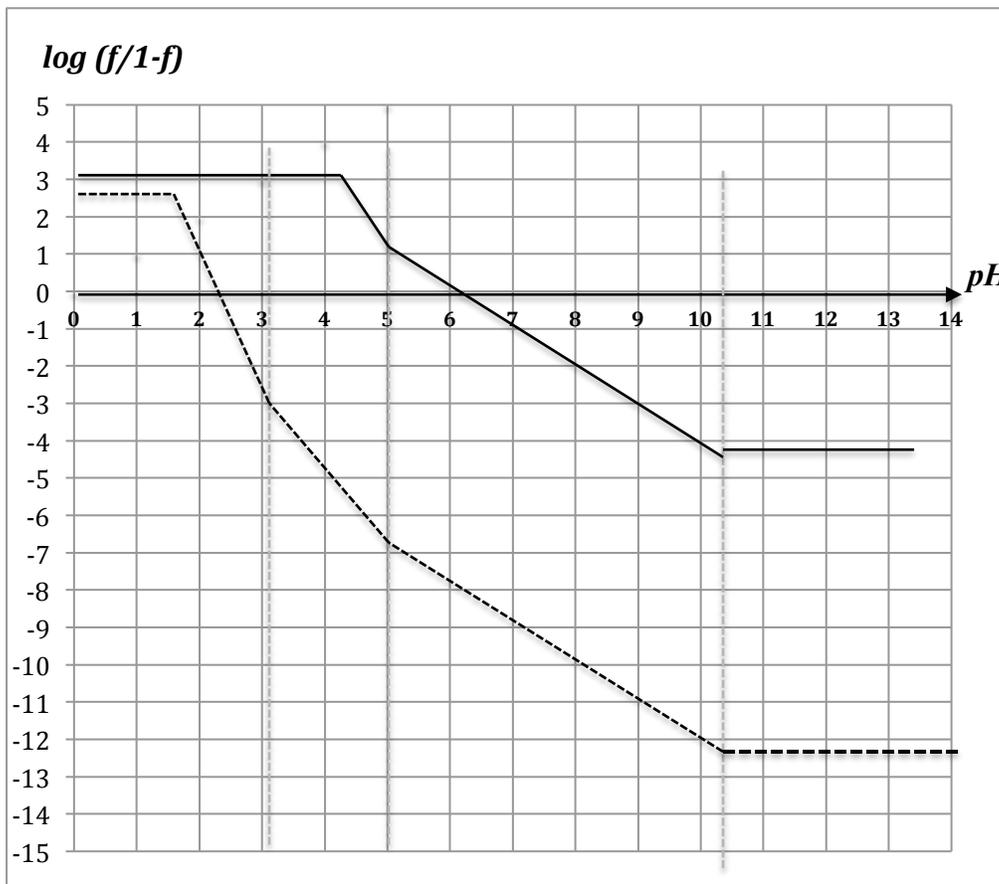
Para el Cu(II):

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) \cong 3.0 - \left[\left(\frac{10^{15}}{(1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH} + 10^{18-3pH})} \right) \right]$$

En la siguiente tabla se muestran los polinomios reducidos obtenidos por zonas de predominio de protonación del ligante:

pH	Ca(II)	Cu(II)
0 - 3	15.3 - 3pH	6 - 3pH
3 - 5	12.3 - 2pH	3 - 2pH
5 - 10	7.7 - pH	2 - pH
0 - 5	-2.7	-12

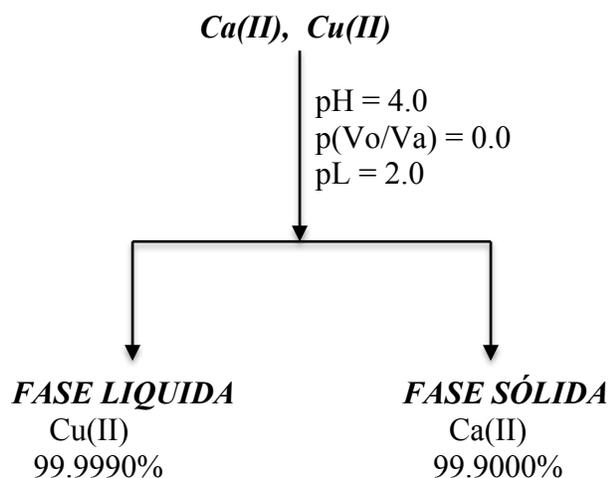
Las gráficas (aproximadas) de $\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = f(\text{pH})_{pL, p(\frac{m}{V})}$ para cada catión son:



Ratio Plots para el Ca(II) (—) y Cu(II) (- -) a $pL = 2$, y $p(m/V) = 1$

Esquema de separación de la mezcla de cationes

De acuerdo a los *ratio plots* se observa que en el intervalo $3 < \text{pH} < 4$ los valores de $\log(f/1-f)$ son extremos. Se puede entonces proponer un esquema de separación a orden, $\tau = 3$:



Conclusión.

En las condiciones de amortiguamiento en el nivel de acidez, de complejación y de relación de fases se obtiene un factor de separación de 10^8 por lo que se considera una separación eficiente.

Bibliografía

- 1) A. Ringbom
Formación de Complejos en Química Analítica
Editorial Alhambra, S.A.
1979.

