

PRECONCENTRACIÓN DE Zn(II) CON EL INTERCAMBIADOR CATIONICO PS-DVB-SO₃H CON MONITOREO DE pH Y ANÁLISIS DE RECUPERACIÓN DE LOS ELUIDOS POR ABSORCIÓN ATÓMICA (EAAF)

J. Cjuno H.¹ y M. Zegarra P.²

RESUMEN

El objetivo del trabajo es proponer un método de pre-concentración directa de muestras acuosas de Zn(II) con una resina de intercambio catiónico comercial del tipo PS-DVB-SO₃H fuertemente ácida Ionac® C-249. Debe tenerse en cuenta que el análisis del Zn por Absorción Atómica con detector de flama (EAAF) tiene limitaciones a niveles de los sub-ppm o ultratrazas. Para este propósito, se utilizaron soluciones de Zn(II) hasta de 0,01 ppm (pH = 6,20) a las que se adicionaron cantidades fijas del intercambiador sobre un volumen de cada solución. En el intercambio, se han definido los tiempos de residencia, revoluciones de la agitación y la variación del pH con el tiempo. Una vez alcanzado el tiempo máximo, se han tomado muestras de la solución para los análisis por EAAF y el intercambiador fue tratado con ácido para eluir el Zn intercambiado y posterior análisis. Los resultados han mostrado que la elución con HCl-6N dio recuperaciones entre 93 – 96% y el seguimiento del pH en función del tiempo permitió monitorear el intercambio hasta el punto final incluso con muestras muy diluidas.

Palabras clave: preconcentración, Zn(II), intercambiador catiónico, PS-DVB-SO₃H, monitoreo, pH, elusión, EAAF, recuperación.

Zn(II) PRECONCENTRATED WITH CATION EXCHANGER PS-DVB-SO₃H WITH pH CONTROL AND ELUID RECOVERY ANALYSIS WITH ATOMIC ABSORPTION (EAAF)

SUMMARY

The objective of this study is to propose a method of pre-concentration aqueous samples directly Zn (II) with a commercial cation exchange resin of the type PS-DVB-SO₃H strongly acidic Ionac® C-249. It should be noted that the analysis of Zn atomic absorption flame detector (EAAF) is limited in the sub-ppm levels or ultratrace. For this purpose, we used solutions of Zn (II) to 0.01 ppm (pH = 6.20) were added to which fixed amounts exchanger on a volume of each solution. In exchange, defined residence times, speed of agitation and pH variation with time. Once reached the maximum time, samples were taken for the analysis solution and exchanger EAAF was treated with acid to elute the Zn exchanged and further analysis. The results showed that elution with 6N HCl, gave recoveries between 93 to 96% and pH monitoring function of time possible to monitor the endpoint exchange even with highly diluted samples.

Keywords: preconcentration, Zn(II), cation-exchanger, PS-DVB-SO₃H, pH control, elution, EAAF, recovery.

1 jcjuno@unmsm.edu.pe Departamento Académico de Físicoquímica FQIQ UNMSM

2 marixa_zegarra@yahoo.com UPG, FQIQ UNMSM

I. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados (Pb, Hg, Bi, As, Sb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mo) al ingresar a la cadena trófica pueden causar problemas al medio ambiente, en la salud humana y animal por su efecto tóxico. Debido a que la concentración de estos metales en muestras ambientales se encuentra en trazas hay un interés creciente para desarrollar nuevas metodologías analíticas que sean sensibles a las disposiciones legales vigentes.

Existen hoy en día diversas técnicas espectrofotométricas donde se pueden llegar a límites de detección bastante bajos desde miligramos por litro (ppm), microgramo por litro y nanogramo por litro^[1-5] (sub-ppm o ultratrazas); sin embargo esto requiere el uso de equipos bastante costosos no disponibles en todos los laboratorios analíticos. En este sentido existe una necesidad de plantear nuevas estrategias aplicables a diversos tipos de muestras y de condiciones de accesibilidad más viable y prácticas. El análisis del Zn por Absorción Atómica con detector de flama (EAAF) tiene limitaciones a niveles de los sub-ppm o ultratrazas; sin embargo, con la misma técnica pueden realizarse los análisis de muestras con ultratrazas si dichas muestras se preconcentran. En esta dirección, aquí se propone un método de preconcentración directa de muestras acuosas de Zn(II) con una resina de intercambio catiónico comercial del tipo PS-DVB-SO₃H.

Los nuevos enfoques en análisis de ultratrazas van en la línea de la preconcentración de los analitos con el uso de surfactantes, adsorbentes, intercambiadores y acomplejantes.

Las resinas de intercambio iónico están destinadas a varios usos, descalcificación, desnitración, desionización, desnitración. Dependiendo de la aplicación a la que se destinen existen diferentes tipos: catiónica y aniónicas.

La resina IONAC, C 249 (PSDVB-SO₃H), es una resina catiónica de ácido fuerte, intercambia iones positivos y sus características son las mostradas en la tabla N.º 1.

Las resinas sintéticas de intercambio iónico poseen una matriz polimérica reticulada (poliestireno, PS) por la acción de un agente entrecruzante (divinilbenceno, DVB) y derivatizada con grupos inorgánicos (-SO₃H) que actúan como grupos funcionales.

En la figura N.º 1, se muestra la estructura del PSDVB-SO₃H que es una resina de intercambio de cationes que contiene grupos de ácido sulfónico (-SO₃H) unidos a la matriz del polímero los cuales son el origen de sus propiedades de intercambio iónico.

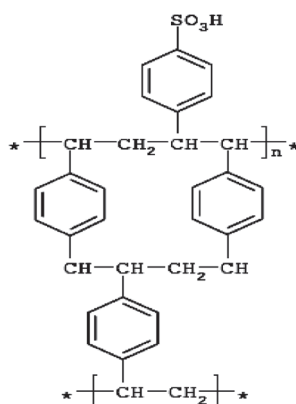


Figura N.º 1. Copolímero de PS-divinilbenceno sulfonado

Tabla N.º 1. Características del PSDVB-SO₃H (Chemicals INC. Ionac R C-249)

Características típicas	Tipo
Estructura polimérica	Estructura estireno-Divinil-Benceno
Forma física	Esferas de color marrón-oscuro
Forma iónica con la que se empaca	Na+
Tamaño de malla (Estándar U.S, húmedo)	Malla 16-40
Capacidad de intercambio máxima	1,9 meq/ml
Ganancia máxima de volumen (NaOH)	5%
Retención de agua	45 a 48%
Rango de pH (estabilidad)	0 - 14
Solubilidad	Insoluble en solventes comunes.

La carga de los iones intercambiables solubles como el Zn(II), se equilibra con una carga igual pero de signo contrario, que está sobre la red.

El intercambio iónico es una reacción química espontánea, cinéticamente favorecida, en la que los iones libres móviles de un sólido (el protón libre del grupo sulfónico del intercambiador de iones) se cambian por los iones de Zn(II) que se encuentran disueltos. En la figura 2 se muestra una modificación de la reacción de intercambio propuesta por Reynaldo León Almaraz y Mario Albero Ramírez Cruz^[6].

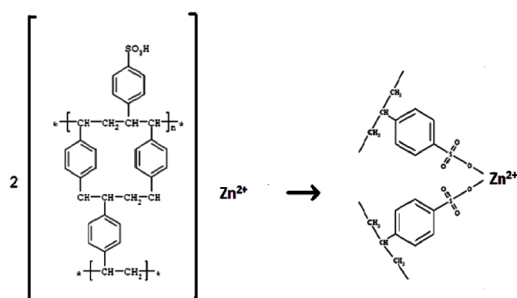


Figura N.º 2. Reacción de intercambio entre PS-DVB-SO₃H y el Zn²⁺

El zinc presente en la resina que ha sustituido a un número equivalente de hidrogeniones (H⁺, causante de la variación de pH del medio) puede eliminarse completamente de la resina. A este proceso se le denomina **elución**. Normalmente los procesos de elución de metales en resinas se llevan a cabo con soluciones ácidas como el HCl(ac).

II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Equipos:

- Conductímetro: Marca: HANNA instruments
- pH-metro: Marca: HANNA instruments pH 213
- Agitador magnético
- EAA, Perkin Elmer, Analyst-100.

2.2. Reactivos:

- Resina intercambiadora catiónica PS-DVB-SO₃H (IONAC, C 249)
- Acido Clorhídrico q.p.
- Acido nítrico q.p.
- Acido sulfúrico q.p.
- Solución estándar de Zinc de 1000 ppm, preparado a partir de Zn⁰ en forma de ZnCl₂.
- Agua desionizada (pH=5,5, CE= 2 μS cm⁻¹)

2.3. Procedimiento

La resina se activó con HCl (2,4 N) por 15 minutos con agitación magnética a 200 RPM (fig.3), después se procedió a lavar con agua desionizada (fig.3), para la eliminación de posibles contaminantes metálicos, en una relación de 20 gramos de resina / 40 ml HCl, hasta que el agua de lavado dió un pH ≥4,5.

Intercambio y preconcentración: A 1 g de resina lavada, activada y escurrida se le agregó 50 ml de solución de zinc de bajas y altas concentraciones expresadas en ppm de zinc, con agitación magnética constante de 200 rpm (fig.3). Al momento de la adición de la solución de zinc se también se inició la toma de datos del pH vs tiempo hasta que el último y el anterior valor se hicieran constante. En la figura 3 se muestran los equipos correspondientes.

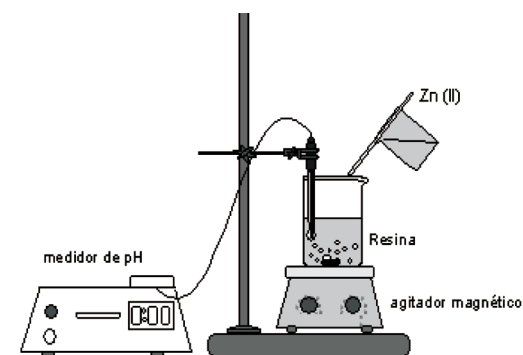


Figura N.º 3. Equipo utilizado para el intercambio iónico y monitoreo de pH

Elución del zinc intercambiado: Separada la resina por filtración y lavada con agua deionizada, el zinc intercambiado en la resina se eluyó con diversos ácidos y concentraciones diferentes para estudiar la capacidad de elución de los mismos, tiempo de tratamiento (30 minutos) y temperatura (100°C).

Análisis por EAAF: La solución se analizó directamente por EAAF. De la elución de la resina se tomó una alícuota de 2,00 ml y se llevó a un matraz volumétrico de 50 ml. Para analizar por EAAF se siguió la norma APHA 3111-B, los estándares de calibración utilizados fueron de 5, 10 y 20 mg/L, los parámetros instrumentales fueron: $\lambda = 213,9 \text{ nm}$, rendija = 0,7 nm, llama oxidante de aire/C₂H₂ con flujos (2:4), obteniéndose una curva de calibración con un coeficiente de correlación 1,0000. Las determinaciones se realizaron por triplicado. El cálculo del porcentaje de recuperación del zinc intercambiado, se obtuvo restando la concentración hallada por lectura directa de las soluciones de zinc utilizadas para el intercambio (considerado 100%), de la concentración del zinc intercambiado o retenido en la resina. El porcentaje del zinc hallado en la resina eluida o recuperada, se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Rec} = \frac{(C_3 \times F_c \times F_d) \times 100}{(C_1 - C_2)}$$

$$\% \text{ Rec} = \frac{(17,77 \times 0,1 \times 25) \times 100}{(50 - 1.199)}$$

C₁ (concentración añadida) = 50 mg/L

C₂ (concentración hallada en la solución por lectura directa) = 1,19 mg/L

C₃ (concentración hallada en la elución de la resina) = 17,77 mg/L

F_c (factor de concentración) = 0,1

F_d (factor de dilución) = 25

$$\% \text{ Rec} = \frac{(C_3 \times F_c \times F_d) \times 100}{(C_1 - C_2)}$$

$$\% \text{ Rec} = \frac{(17,77 \times 0,1 \times 25) \times 100}{(50 - 1.199)}$$

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el gráfico 1, se muestran comparativamente los comportamientos de la variación de pH en función del tiempo para diferentes concentraciones de Zn(II) utilizados en el intercambio.

En la tabla N.º 2, se muestran los datos de las recuperaciones para las diversas condiciones utilizadas en las pruebas de preconcentración. Los datos corresponden a los resultados de análisis por triplicado.

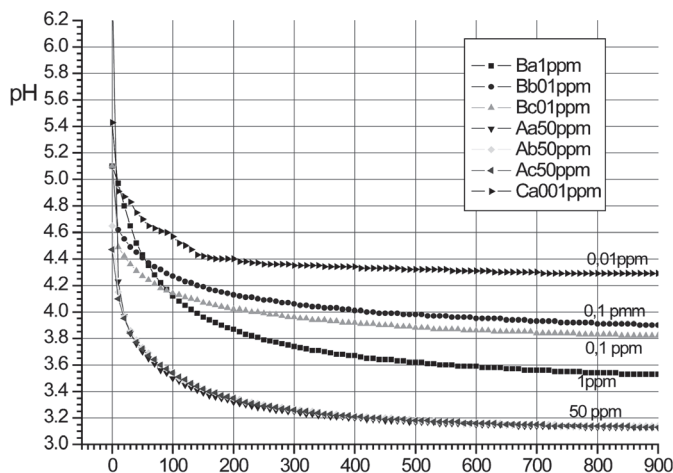


Gráfico N.º 1. Monitorio del intercambio iónico de Zn(II) en función del tiempo para diferentes concentraciones.

Tabla N.º 2. Tabla comparativa de las eluciones y recuperaciones

	Eluyente Zn (ppm)	Porcentaje de Recuperación (%)			Media (%)	DS
		1ra	2da	3ra		
A	HCl -3N 50	82,9	103,7	91,7	92,8	10,4
B	HNO ₃ 6N 50	72,9	72,7	90,2	78,6	10,0
C	HNO ₃ -6N H ₂ SO ₄ 6N (1:1) 50	88,6	69,3	80,9	79,6	9,7
D	HCl-6N 50	95,0	94,9	95,1	95,0	0,10
E	HCl-6N 1,00	94,7	96,0	95,7	95,5	0,68
F	HCl-6N 0,10	93,0	96,2	94,2	94,5	1,62
G	HCl-6N 0,01	91,9	94,4	92,1	92,8	1,40

Considerando que los procesos de intercambio están fuertemente influenciados por la fuerza iónica, se puede atribuir que el comportamiento del HCl 6N es mucho más homogéneo tanto por su naturaleza de mezcla azeotrópica como por su estabilidad química. El uso del HCl mayor a 6N se ha desestimado por su inestabilidad que puede ir acompañado por la liberación de HCl gaseoso que motivaría procesos heterogéneos.

Los estudios realizados para el proceso de intercambio entre el zinc (II) y los iones H⁺ de la resina pueden, en cierto modo responder a la propuesta en la reacción de la figura 2; sin embargo las aproximaciones estequiométricas preliminares obtenidas a partir de las curvas pH-métricas no han posibilitado corroborar que se cumpla una condición estequiométrica en el intercambio.

En este sentido los datos de pH en función del tiempo no se han podido ajustar a un modelo cinético de reacción sencilla. Pare-

ce ser que el modelo de intercambio puede reajustarse a un modelo cinético de reacción compleja, situación que se puede comprobar en un estudio más riguroso.

IV. CONCLUSIONES

Las recuperaciones obtenidas con la elución del HCl 6N posibilitan aplicaciones analíticas. En este sentido se puede concluir que los procesos de intercambio a partir de soluciones que contengan iones Zn (II) muy diluidas, pueden preconcentrarse y eluirse bajo las condiciones establecidas en este estudio.

Tanto los resultados de recuperación como los de pH en función del tiempo denotan que el modelo estudiado puede ser aplicable a procesos de preconcentración y análisis por EAAF convencional, con el que una muestra que contenga concentraciones de Zn (II) en el orden de los sub-ppm, puede acondicionarse para ser analizada utilizando una

preconcentración con la resina de intercambio catiónico y elución del analito en mayor concentración. Con este procedimiento de preconcentración se podría alcanzar con una sola etapa de preconcentración análisis de muestras que contengan Zn (II) en el orden de partes por billón (ppb).

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Soyak and L. Elçi. *Talanta*, Volumen 56, Nro 3, marzo del 2002: 565 -570,
- [2] Francisco Barbosa, M. GavaSegatelli, et al. *Talanta*, 2007; 71(4): 1512 -1519.
- [3] Eduardo Carasek, Jussara Wick Tonjes y Mauro Scharf, *Talanta*, Volumen 56, Nro 1, enero del 2002: 185 -191.
- [4] John D. Kinrade and Jon C. Van Loon, *Analytical Chemistry*, 1974; 46(13).
- [5] Soyak y M. Tuzen. *Journal of Hazardous Materials*, 2006; 137(3):1496-1501.
- [6] *Revista Iberoamericana de Polímeros*, volumen (82), Marzo 2007, León et al
- [7] J.P. Riley, D. Taylor. *Analytica Chimica Acta* Vol. 40, 1968: 479-485.