

## EMPREGO DE COLUNA DE RESINA TROCADORA DE CÁTIONS NA SEPARAÇÃO DE CÁTIONS E ÂNIONS DE EXTRATO DE MATERIAL VEGETAL<sup>1</sup>

N.A. da Glória<sup>2</sup>  
G.C. Vitti<sup>3</sup>

### RESUMO

O presente trabalho descreve a técnica de separação de cátions e ânions de solução pura, contendo os principais íons que ocorrem em material vegetal, mediante o emprego de coluna de resina trocadora de cátions Dowex 50 - X8. Foram estudados o efeito do pH na retenção dos cátions, a eluição destes e a sua recuperação, a lavagem da coluna de resina e a recuperação dos ânions. Mediante os resultados obtidos, foi possível estabelecer condições para o emprego da citada técnica na separação de cátions e ânions em extratos provenientes de material vegetal.

### INTRODUÇÃO

A determinação de sulfato através do método colorimétrico baseado na reação com o cloranilato de bário (BERTOLACINI & BARNEY, 1957; GLÓRIA, 1968), mediante o uso do método quelatométrico do EDTA (SIJDERIUS, 1954) ou ainda por precipitimetria com solução de bário (FRITZ & FREELAND, 1954; FRITZ & YAMAMURA, 1955), exigem a eliminação prévia dos cátions metálicos existentes na solução.

A técnica que mais tem sido preconizada com tal finalidade é aquela baseada na separação dos cátions, mediante o emprego de coluna de resina trocadora de cátions que, retendo os citados íons, permitem a sua separação dos ânions da solução.

O processo apresenta utilidade não apenas na determinação do ânion sulfato pelos citados métodos, mas também para

<sup>1</sup> Recebido para publicação em 7/11/1968.

<sup>2</sup> Cadeira de Química Analítica e Físico Química da ESALQ.

<sup>3</sup> Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

a determinação de outros ânions cujos métodos analíticos sejam influenciados por diversos cátions da solução.

Entretanto, quando se pretende utilizar o citado processo de separação, apesar dos diversos trabalhos que preconizam a técnica em apreço, é difícil encontrar dados específicos a respeito dos diversos fatores que influenciam a retenção dos cátions e a conseqüente separação dos ânions.

Tendo em vista que a resina mais amplamente utilizada com tal finalidade é a Dowex 50 - X8 (FRITZ & YAMAMURA, 1955; BERTOLACINI & BARNEY, 1957; STOFFYN & KEANE, 1964), escolheu-se a mencionada resina para estudos.

É conhecido o fato de que a concentração de íons hidrogênio da solução, afeta a capacidade de retenção de cátions pela resina. MASON (1952), trabalhando com resina Zeo-Karb 215, só obteve boa retenção do cálcio, com solução de HCl 0,01 N. Soluções mais concentradas de ácido não permitiram adequada retenção.

Tendo em vista a ordem de seletividade das resinas Dowex 50 W, a retenção da resina, em função do pH da solução, foi estudada fazendo-se passar pela coluna, soluções contendo cátions trivalentes ( $\text{Fe}^{3+}$ ), divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e monovalente ( $\text{K}^+$ ). Dessa forma, a resina teria a tendência a fixar, preferencialmente e pela ordem, os cátions férrico, cálcio, magnésio e potássio (J.T. BAKER CHEMICAL Co., 1958), e, evidentemente, tenderia a libertá-los na ordem inversa.

Além da retenção dos cátions em função do pH, foi estudada a eluição destes íons, tendo em vista conhecer a forma mais conveniente de recuperação da resina, para determinações posteriores, e estudar a viabilidade da recuperação total dos cátions, a fim de preconizar uma marcha analítica que envolva a separação prévia dos cátions e ânions da solução a ser analisada. Completando-se os estudos foi verificada a recuperação dos ânions sulfato e fosfato, após a passagem da solução, através da coluna de resina.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Reativos

Dentre os reativos empregados merecem menção especial os seguintes:

Resina Dowex 50 - X8 (50-100 mesh), com capacidade total de troca de cátions de 5,4 e.mg por grama de resina seca.

Solução pura contendo cátions férrico, cálcio, magnésio e potássio. Foi preparada dissolvendo-se 3,5 g de CaO e 1,5 g de MgCO<sub>3</sub> em solução de HCl ( 1 + 1 ), que foram transferidos para balão volumétrico de 1000 ml, ao qual acrescentou-se 7,5 g de KCl e 10 ml de uma solução de cloreto férrico contendo aproximadamente 1,0 mg de Fe<sup>3+</sup> por mililitro. Em seguida, o volume foi completado com água destilada e procedeu-se a determinação dos citados cátions nessa solução. A determinação de cálcio e magnésio foi feita por quelatometria, com solução de EDTA, conforme GLÓRIA, CATANI & MATUO (1965); a determinação do potássio foi realizada por fotometria de chama (CATANI, 1954) e a de ferro por colorimetria, através do método de 1,10-fenantroli na (BITTENCOURT, 1965). O resultado médio de três determinações expresso em função de 10 ml da solução pura, foi de 104,6 microgramas de ferro, 20,1 miligramas de cálcio, 3,5 miligramas de magnésio e 34,7 miligramas de potássio. A solução assim preparada apresentou um pH igual a 1,85.

Solução pura contendo cátions férrico, cálcio, magnésio, potássio e os ânions fosfato e sulfato. Foi preparada de forma similar ao já descrito, exceto que o sulfato foi adicionado sob a forma de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o fosfato como NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. As concentrações de sulfato e fosfato nessa solução, foram determinadas através do emprêgo do método gravimétrico baseado na pesagem do sulfato de bário (KOLTHOFF & SANDELL, 1967) e do método colorimétrico baseado na formação do ácido fosfovanadomolibdico (PELLEGRINO, 1960). O resultado médio de três determinações, expresso em função de 10 ml da solução pura, foi de 22,1 mg de sulfato e 1,4 mg de fosfato.

### Métodos

Preparo das colunas de resina. As colunas de resina foram preparadas utilizando-se um sistema percolador de vidro, dotado de uma haste de 135 mm de altura e 5 mm de diâmetro interno, possuindo na parte inferior um sistema de registro (rôlha esmerilhada do tipo de bureta), para controle da vazão do líquido percolado. Na parte superior, um depósito com capacidade para aproximadamente 75 mililitros. Esse sistema foi preparado para uso, adaptando-se uma pequena porção de lã de vidro, no fundo da haste, junto à rôlha esmerilhada, com a finalidade de evitar a perda de resina. Foram pesados 2,000 g de resina Dowex 50W - X8 (50-100 mesh), colocados em suspensão em água destila-

da e transferidos para o sistema de percolação, de maneira a se obter, dentro da haste, uma coluna de resina de aproximadamente 100 mm de altura, sobre a qual se colocou outra porção de lã de vidro. A seguir, a coluna foi lavada, repetidas vezes, com solução de HCl 6 N, após o que fez-se passar pela coluna, diversas porções de água desmineralizada. A coluna assim preparada, apresentou uma vazão de 2 mililitros por minuto.

Estudo da eluição dos cátions. O estudo da eluição dos cátions foi realizado fazendo-se passar pelas colunas de resina, 5 ou 10 ml de solução pura contendo cátions, após o que a coluna foi lavada com duas porções de 5 ml de água desmineralizada. Procedeu-se à eluição dos cátions retidos fazendo-se passar pelas colunas, quantidades variáveis de solução de HCl 4 N ou 6 N, conforme consta do Quadro 1. Posteriormente, as determinações dos cátions eluídos foram realizadas pelos métodos já citados.

Estudo da retenção dos cátions. Para o estudo da retenção dos cátions, em função do pH das soluções, quantidades variáveis de solução de HCl 2 N, foram acrescentadas a 10 ml da solução pura contendo cátions, de forma a se obter os valores de pH descritos no Quadro 2. Tais soluções foram, a seguir, passadas através das colunas de resina. Após a passagem das soluções pelas resinas, as colunas foram lavadas com duas porções de 5 ml de água destilada e procedeu-se à eluição dos cátions retidos, fazendo-se passar pelas colunas, três porções de 5 ml de solução de HCl 4 N. As determinações dos cátions no eluído, foram feitas pelos métodos já citados.

Estudo da recuperação dos ânions após passagem pela coluna de resina. O estudo realizado teve por objetivo conhecer qual o sistema de lavagem mais adequado da resina, com água destilada, suficiente para extrair todos os ânions fosfato e sulfato retidos mecanicamente pela coluna de resina. Para tal, 10 ml da solução pura contendo os cátions e ânions já citados, foram passados através das colunas de resina e esta foi lavada com porções variáveis de água destilada, conforme consta do Quadro 3. A seguir, os ânions fosfato e sulfato foram determinados no líquido percolado. As determinações foram feitas com três repetições, pelos métodos já citados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos no estudo da eluição dos cátions, através do emprego de quantidades variáveis de solução de HCl 4 N e 6 N, podem ser apreciados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Determinação dos cátions após eluição da resina com quantidades variáveis de solução de HCl (Média de 3 determinações)

CÂTION	M A N E I R A D E E L U I Ç Ã O									
	<u>1x10 ml HCl 4N</u>	<u>2x5ml HCl 4N</u>	<u>2x5 ml HCl 6N</u>	<u>3x5 ml HCl 4N</u>	<u>3x5 ml HCl 4N</u>	<u>3x5 ml HCl 4N</u>				
	col. det.	col. det.	col. det.	col. det.	col. det.	col. det.				
K <sup>+</sup> (mg)	34,7	34,7	34,7	35,1	34,7	34,7	17,4	17,4	34,7	35,6
Ca <sup>2+</sup> (mg)	20,1	20,1	20,1	17,9	20,1	20,1	18,2	10,1	20,1	20,1
Mg <sup>2+</sup> (mg)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,4	3,4	3,4	1,8	3,5	3,5
Fe <sup>3+</sup> (mg)	104,6	104,6	104,6	100,9	104,6	104,6	104,8	52,3	54,8	94,4

Conforme os dados do Quadro 1 evidenciam, os melhores resultados foram obtidos quando a eluição foi realizada com três porções de 5 ml de solução de HCl 4 N, para as quantidades de cátions constantes da 8ª e 10ª colunas do citado quadro. Deve ser salientado que os resultados desse experimento permitem que se observe a influência da maneira da passagem do eluinte (número de alíquotas e concentração da solução de ácido), e também da quantidade de cátions retidos, sobre a eluição dos íons fixados pela resina.

No estudo da retenção dos cátions, em função do pH, foi possível obter os dados que são apresentados no Quadro 2.

QUADRO 2 - Determinação dos cátions retidos pelas colunas de resina, a diferentes valores de pH (Média de 3 determinações)

pH	CÁLCIO		POTÁSSIO		MAGNÉSIO		FERRO	
	col.	det.	col.	det.	col.	det.	col.	det.
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
1,85	20,1	20,3	34,7	34,7	3,5	3,5	104,5	109,5
1,00	20,1	20,1	34,7	34,3	3,5	3,5	104,5	100,9
0,60	20,1	20,2	34,7	35,9	3,5	3,5	104,5	100,9
0,20	20,1	19,9	34,7	35,9	3,5	3,8	104,5	69,7

Conforme os dados do Quadro 2 demonstram, a retenção praticamente não foi afetada quando o pH da solução variou de 1,85 a 0,2, isto para os cátions divalente e monovalente. Já para o caso do cátion férrico, a retenção a pH 0,2 foi sensivelmente afetada, possivelmente devido à formação de complexos entre o citado cátion e o íon cloreto.

Os estudos referentes à recuperação dos ânions, após passagem da solução através da coluna de resina, e em função do volume de água utilizada na lavagem da resina, apresentou os resultados constantes do Quadro 3.

Os dados do Quadro 3 permitem verificar que a recuperação dos ânions, após passagem da solução pela resina, é praticamente total. A diferença verificada na determinação de

sulfato, provavelmente é devida ao método empregado, porquanto o sulfato colocado foi determinado em solução contendo todos os cátions, e poderia ter ocorrido contaminação na precipitação do sulfato de bário.

QUADRO 3 - Determinação de sulfato e fosfato após passagem da solução através de resina de troca catiônica e lavagem com quantidades variáveis de água (Média de 3 determinações)

ÂNION	VOLUME DE ÁGUA UTILIZADO NA LAVAGEM					
	col.	2, ml det.	5 ml det.	10 ml det.	20 ml det.	40 ml det.
	mg	mg	mg	mg	mg	mg
$\text{SO}_4^{2-}$	22,1	20,7	19,7	20,2	21,3	20,1
$\text{PO}_4^{3-}$	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

### CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos, pode-se concluir que a técnica em apreço permite a separação quantitativa dos cátions e ânions. Sendo assim é possível procurar estabelecer técnicas de determinação de sulfato ou de outros ânions, sem a preocupação da possível interferência causada pelos cátions mais comuns, os quais poderão ser eliminados através do processo aqui descrito.

Deve ser salientado que os estudos realizados, já permitem preconizar uma marcha analítica para análise de cátions e ânions em extratos de material vegetal, onde, previamente, seja feita a separação dos citados íons.

Entretanto, os dados obtidos evidenciam também que, ao se procurar estabelecer técnicas semelhantes a esta, porém, envolvendo modificações no que se refere à quantidade dos cátions a serem retidos, quantidade de resina empregada e concentração e volume de eluente a ser utilizado, estudos similares a este devem ser realizados, para maior segurança dos trabalhos.

## SUMMARY

This paper describes a study about the quantitative separation of cations and anions of the aqueous solution containing ferric iron, calcium, magnesium, potassium, sulfate and phosphate, employing a column formed by a resin bed (Dowex 50 - X8).

The cation retention was studied by using solutions of pH 1.85; 1.00; 0.60 and 0.20. The retention was good for the pH 1.85 to 0.60 for all the cations studied.

The elution of the cations with three five milliliters portions of 4 N HCl solution showed good results. Sulfate and phosphate were recuperated after the solution was passed through the column of resin, washing the resin with two milliliters of water.

The results obtained allow to conclude that the technique is satisfactory for the separation of cations and anions of the plant materials extracts.

## LITERATURA CITADA

- BERTOLACINI, R.J. & J.E. BARNEY II, 1957. Colorimetric Determination of Sulfate with Barium Chloranilate. Anal. Chem. 29: 281-283.
- BITTENCOURT, V.C., 1965. O método colorimétrico da 1,10-fenantrolina na determinação do ferro. Tese apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz" para obtenção do título de Doutor em Agronomia, 78 pp. (mimeografada).
- CATANI, R.A., 1954. A determinação de potássio pelos métodos do cobaltihexanitrito e de fotometria de chama; sua aplicação e estudo do potássio em solos do Estado de São Paulo. Tese de concurso para provimento efetivo da Cadeira de Química Analítica e Físico Química. Piracicaba, E.S.A. "Luiz de Queiroz", 145 pp.
- FRITZ, J.S. & M.Q. FREELAND, 1954. Direct Titrimetric Determination of Sulfate. Anal. Chem. 26: 1593-1595.
- FRITZ, J.S. & S.S. YAMAMURA, 1955. Rapid microtitration of sulfate. Anal. Chem. 27: 1461-1464.



- GLÓRIA, N.A. da, CATANI, R.A. & T. MATUO, 1965. Determinação de cálcio e magnésio em plantas pelo método do EDTA. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 22:154-171.
- GLÓRIA, N.A. da, 1968. A determinação colorimétrica do enxôfre pelo método do cloranilato de bário. Tese apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz" para obtenção do título de Docente-Livre de Cadeira de Química Analítica e Físico-Química. Piracicaba, S.P., E.S.A. "Luiz de Queiroz", 134 pp. (mimeografada).
- J.T. BAKER CHEMICAL Co., 1958. Reagent Dowex. Ion Exchange Resins. Product Bulletin 103. J.T. Baker Chemical Co. Phillipsburg, New Jersey, 15 pp.
- KOLTHOFF, I.M. & E.B. SANDELL, 1967. Textbook of quantitative inorganic analysis. 5th ed. Collier-Mac-Millan Canada Ltd., Toronto. 759 pp.
- MASON, A.C., 1952. The determination of small amounts of calcium in plant material. Analyst 77: 529-533.
- PELLEGRINO, D., 1960. A determinação do fósforo pelo método do ácido fosfovanadomolibdico. Tese apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz" para obtenção do título de Doutor em Agronomia. 58 pp. (mimeografada).
- SIJDERIUS, R., 1954. A method for the titrimetric determination of sulfate using the disodium salt of ethylenediamine tetra-acetic acid. Anal. Chim. Acta, 11: 28-32
- STOFFYN, P. & W. KEANE, 1964. Spectrophotometric Micro and Sub-Micro Determination of Sulfur in Organic Substance with Barium Chloranilate. Anal. Chem., 36: 397-400.

