

MANUELA BROTAS DE CARVALHO

M. REGINA SALES GRADE

MARIA DE FÁTIMA MORAIS

Centro de Química Física e Radioquímica
Universidade de Lisboa
Lisboa
PORTUGAL

FIXAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS SOBRE RESINAS PERMUTADORAS DE IÕES

HETEROPOLYACID SORPTION ON ION EXCHANGE RESINS

Os sais dos heteropoliácidos têm um interesse considerável na retenção selectiva de certos catiões. Em trabalhos anteriores, realizados neste Centro, com ácido fosfotúngstico fixado numa resina aniónica, obtiveram-se bons resultados no que respeita à capacidade de retenção do cézio. Desenvolveu-se então uma investigação mais aprofundada sobre a fixação destes aniões complexos em permutadores orgânicos. Estudou-se, em particular, a fixação do ácido 12-fosfotúngstico e 12-silicomolibdico numa resina aniónica, Dowex 21 K, em diferentes intervalos de concentração, à temperatura de 25 °C. Compararam-se os resultados obtidos com os dois ácidos em relação às diferenças de valência e de estabilidade dos respectivos aniões. A cinética do processo é extremamente lenta, e, para além dum certo grau de recobrimento da resina, a velocidade de retenção varia linearmente com $\ln t$. Tal característica permite supor que neste processo de troca iónica a velocidade global é controlada pela velocidade das reacções na superfície.

1. INTRODUÇÃO

O problema da separação e concentração de elementos vestigiais na água do mar deu origem, na última década, a uma vasta investigação, no domínio da química pura e aplicada, sobre os sistemas com propriedades permutadoras ou adsorptivas.

Para além da simples utilização de resinas aniónicas ou catiónicas, da associação destas com agentes complexantes na fase líquida, e das resinas quelantes, desenvolveram-se estudos sobre os compostos inorgânicos com a propriedade de permutarem selectivamente alguns dos seus catiões. Entre estes compostos têm actualmente lugar de relevo na bibliografia os heteropoliácidos, considerados particularmente úteis para a retenção dos catiões de maiores dimensões. Empregam-se com este objectivo, e como tal são comercializáveis, sais insolúveis de heteropoliácidos, fixados em sílica ou asbesto (1), (2), (3).

A fixação de heteropoliácidos em substratos orgânicos poderá vir a constituir uma considerável vantagem, tanto no aspecto das propriedades físico-químicas destes sistemas (durabilidade, selectividade, capacidade e velocidade de retenção de catiões) como na simplificação das manipulações dos materiais envolvidos.

Os resultados positivos obtidos em trabalhos anteriores realizados neste Centro com ácido fosfotúngstico fixado numa resina aniónica, no que respeita à capacidade de retenção do cézio (4), justificaram, por um lado, ensaios com outras resinas e outros permutadores inorgânicos e, por outro, uma investigação mais aprofundada sobre cada um destes sistemas.

Foi nesta última perspectiva que realizámos o trabalho que se apresenta, sobre a fixação de ácido 12-fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) e 12-silicomolibdico, ($H_4SiMo_{12}O_{40}$), que designamos respectivamente por (PWO) e (SiMoO), numa resina aniónica.

2. PROCESSO EXPERIMENTAL

Utilizou-se uma resina aniónica, macrorreticulada, do tipo base forte, (Dowex 21 K), adquirida na forma de cloreto, e, mediante as operações usuais, substituíram-se os iões cloreto por iões hidróxido (5). Imediatamente a seguir a resina foi repetidamente lavada até $pH = 7$ e logo utilizada. Nalguns casos, citados no texto, mediou um certo tempo de exposição ao ar da resina, entre ser lavada e ser posta em contacto com a solução.

Determinou-se a capacidade da resina pelos métodos padronizados (6), e obteve-se um valor de 1,2 meq por grama de resina húmida, correspondente a 3,0 meq, por grama de resina seca. Provou-se que este valor não se modificava sensivelmente, no caso de a resina ser exposta ao ar durante dois dias.

Todos os resultados apresentados se referem a quantidades de resina pesada húmida.

Os ensaios foram realizados a 25 °C, em erlenmeyers de 50 cm³, sujeitos a uma agitação que se provou ser suficiente para que a velocidade do processo não dependesse da difusão dos iões na solução.

A intervalos de tempo convenientes retiraram-se sucessivas alíquotas da fase líquida.

As soluções de (PWO) analisaram-se por titulometria. Na impossibilidade de fazer titulações directas com NaOH, até $pH = 7,5$ porque a degradação do ácido é extremamente lenta, titularam-se as soluções até $pH = 4,5$, usando como indicador o bromocresol, o

que corresponde à transformação do ácido 12-fosfotúngstico em 11-fosfotúngstico (7). Nalguns casos, e para diversos valores de concentração, compararam-se os resultados obtidos por este método, com os da titulação realizada pelo método de retorno, com indicador de fenolftaleína, que traduzem a degradação total do heteropoliácido em iões fosfato e tungstato (7). Determinou-se assim um factor de 4,25, que se utilizou para traduzir todos os resultados obtidos em meq/l (1 mole = 26 equivalentes).

Constatou-se que as soluções recentes de (Si Mo O) não são estáveis, pelo que foram deixadas em repouso, por um mínimo de 24 horas, antes de qualquer ensaio. Ainda que na bibliografia se diga que a forma do β -ácido não existe no estado sólido (8), pensamos que a evolução observada corresponde à transformação do β -ácido em α -ácido, referida por diversos autores (8), (9).

As soluções de (Si Mo O) foram analisadas por espectrofotometria, num espectrofotómetro Beckmann DU, e para o comprimento de onda de 430 nm (9), com tina de espessura óptica de um cm.

Realizaram-se algumas titulações pelo método de retorno, até pH = 7,5, que comprovaram que, nos intervalos de concentrações estudadas, praticamente não existiam na solução produtos de hidrólise do heteropoliácido. Todos os resultados foram expressos em meq/l na hipótese de 1 mole = 24 equivalentes, o que corresponde a uma conversão total do heteropoliácido em Si O₂ e Mo O₄.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Com o objectivo de calcular os coeficientes de distribuição do ácido fosfotúngstico na resina Dowex 21 K, fizeram-se vários ensaios, em condições muito diferentes da concentração da solução inicial, e ainda em condições variáveis de volume de solução por grama de resina. Não tendo sido possível atingir estados de equilíbrio que permitissem determinar uma isotérmica de troca iónica, apresentam-se, na fig. 1, as curvas representativas dos resultados obtidos para diferentes tempos de contacto com os vários sistemas ensaiados.

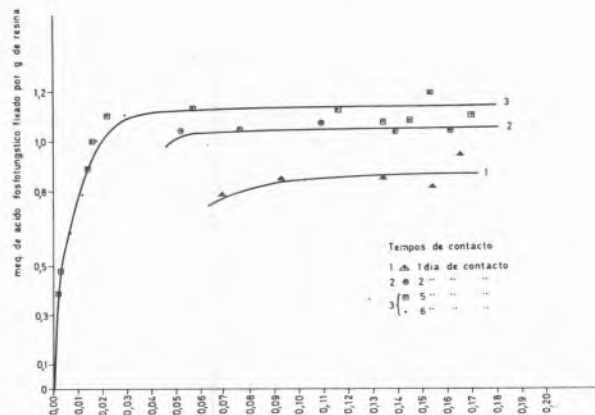


Fig. 1

Normalidade da solução em contacto com a resina

É interessante constatar que o valor limite da concentração de ácido sobre a resina, $\bar{c}_{\text{máx}}$, da curva 1 (um dia de contacto) se aproxima do valor de capacidade em (P W O) avaliado a partir de ensaios em coluna, pela técnica «break through» (4). Note-se ainda que o valor

de $\bar{c}_{\text{máx}}$, da curva 3 (seis dias de contacto) é muito próximo da capacidade da resina, determinada, por nós, pelo método padrão.

Realizaram-se novos ensaios, não só com solução de ácido fosfotúngstico mas também com soluções de ácido silicomolibdico, observando a evolução dos sistemas durante tempos muito mais prolongados. Os resultados obtidos estão traduzidos pelas curvas 1 e 2 da fig. 2, que mostram bem a impossibilidade da determinação dos coeficientes de distribuição, e revelam que, de um modo geral, os dois ácidos referidos se fixam de modo equivalente. A velocidade ligeiramente superior de fixação de (P W O) poderá relacionar-se com a menor estabilidade do ião respectivo (10). Nas curvas da fig. 2 assinalam-se os pontos que correspondem a uma concentração sobre a resina de 1,2 meq/g, valor aproximadamente equivalente ao

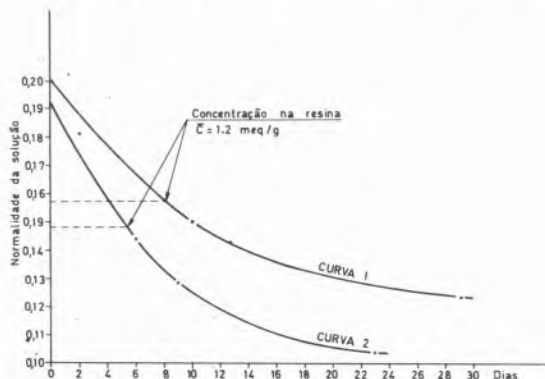


Fig. 2

Curva 1 — 47 cm³ de solução de ácido silicomolibdico, 0,20 N e 1,68 g de resina

Curva 2 — 47 cm³ de solução de ácido fosfotúngstico, 0,19 N e 1,69 g de resina

número de grupos ionogénicos (11). O facto de este valor ser largamente ultrapassado, exclui a hipótese, que em princípio se admitiu, de que os heteropoliácidos fixados sobre a resina se encontrassem sempre totalmente degradados nos iões mais simples a que podem dar origem. Seguidamente efectuou-se uma nova série de ensaios, que diferiram apenas no tempo da exposição ao ar da resina, desde que foi pesada até ser posta em contacto com a solução. Na medida em que se trata de uma resina do tipo base forte, era de prever que pudesse absorver CO₂, o que, apesar de não alterar o valor da capacidade, como verificámos, poderia modificar drasticamente o processo de troca iónica com heteropoliácidos. Os resultados obtidos, e traduzidos pelas curvas da fig. 3, mostram que esta hipótese se verifica. Por este motivo, todos os ensaios posteriores, em cada série de medidas, foram sempre realizados com amostras de resina submetidas rigorosamente ao mesmo tratamento. Com a intenção de estudar a cinética de reacção foi medir-se a evolução da concentração da solução de ácido silicomolibdico em função do tempo. A análise das curvas da fig. 4, obtidas com a mesma quantidade de resina, mostra que a velocidade no início se mantém constante e que não aumenta quando se duplica o valor da concentração inicial.

Ensaio do mesmo tipo foram efectuados a partir de outras quantidades de resina, estando os resultados obtidos registados nas figs. 5 e 6. A comparação destes resultados para uma mesma concentração inicial de solução, e para as diferentes quantidades de

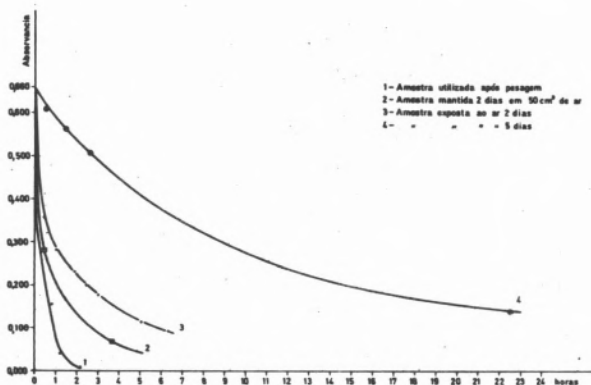


Fig. 3

Varição do comportamento para diferentes tempos de exposição ao ar da resina.

Condições iniciais: 25 cm³ de solução (Si Mo O) 0,052 N, (Abs. 0,660) em contacto com 4,032 g de resina.

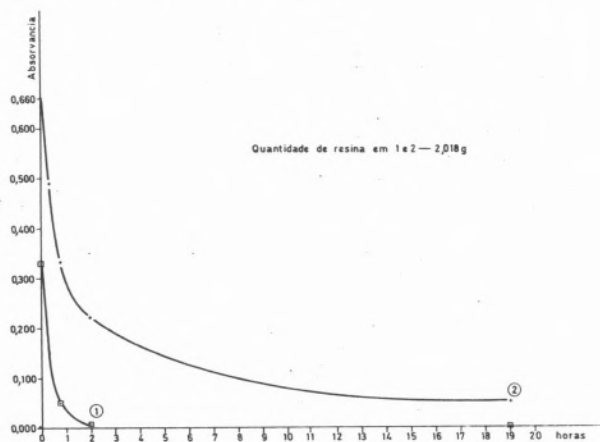


Fig. 4

Condições iniciais: 25 cm³ de solução de (Si Mo O), 0,052 N (Abs. 0,660) em ① e 0,026 N (Abs. 0,330) em ②.

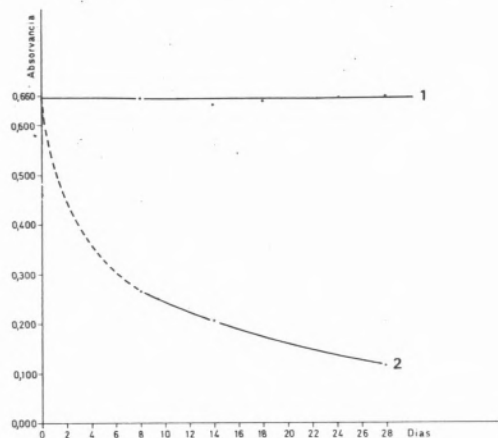


Fig. 5

Condições iniciais: 25 cm³ de solução (Si Mo O) de 0,052 N (Abs. 0,660).

1 — sem resina 2 — com 1,00 g de resina.

resina, como se mostra na fig. 7, indica que há linearidade entre a concentração do heteropoliácido na solução (ou concentração de heteropoliácido na resina) e o logaritmo do tempo, sendo, em primeira aproximação, os declives das duas rectas inversamente proporcionais às quantidades de resina.

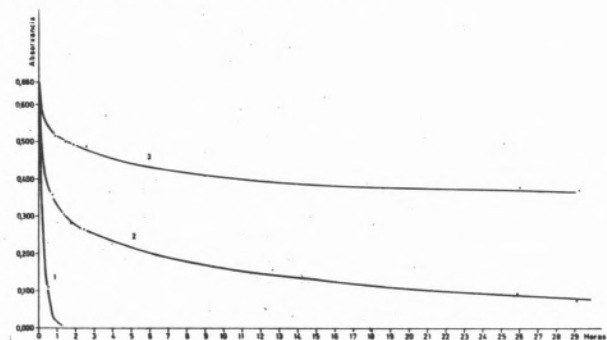


Fig. 6

Condições iniciais: 12,5 cm³ de solução (Si Mo O) de 0,092 N (Abs. 0,660) e 2,012 g (curva 1); 1,006 g (curva 2) e 0,503 g (curva 3).

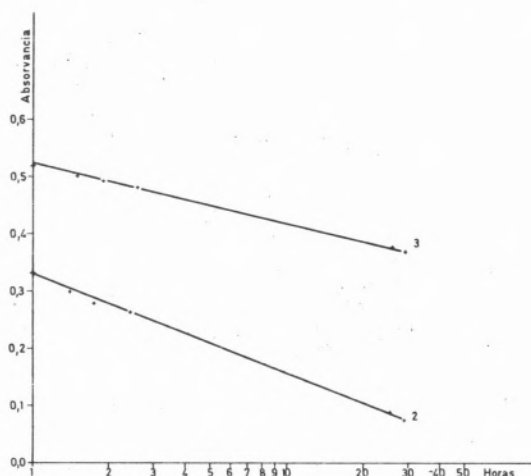


Fig. 7

Representação em escala logarítmica das curvas 2 e 3 da fig. 6.

4. DISCUSSÃO

A fixação dos heteropoliácidos na resina Dowex 21 K é um processo muito lento que não tivemos possibilidades de seguir até uma situação de equilíbrio. As curvas da fig. 1, cujos pontos foram obtidos a partir de condições iniciais muito diversas, ajustam-se a uma isotérmica de Langmuir, o que mostra que neste processo complexo há uma tendência para um equilíbrio entre as concentrações na resina e na solução, traduzido por aquela relação.

Considerando que na superfície de uma resina fortemente básica o pH pode ser muito superior ao da solução exterior (11), e tendo em atenção o trabalho de Souchay (12) sobre a degradação dos heteropoliácidos pelas bases, entre pH 8,5 e 10, em que se chegou à

conclusão de que esta reacção devia apresentar uma cinética obedecendo à relação $v = K [OH^-] \cdot [het.]$, é de admitir que, no sistema que estudámos, e numa fase inicial, os aniões dos heteropoliácidos se degradem de facto na superfície da resina. A observação de que a adsorção de CO_2 pela resina tem um efeito muito reduzido na determinação da capacidade desta (medida com contra iões de SO_4^{2-}), e uma repercussão tão considerável na fixação dos heteropoliácidos, parece-nos vir em apoio da hipótese de haver uma degradação na superfície.

Se, por um lado, a comparação entre os resultados dos ensaios com (Si Mo O) e (P W O) não evidência de modo nenhum a relação de 3/4 que existe entre as valências dos respectivos iões, a analogia entre os dois processos é mais compatível com a hipótese de degradação total dos heteropoliácidos do que com a consideração de espécies intermédias, que não se poderão considerar igualmente prováveis para o (P W O) e (Si Mo O), (12).

Os resultados expressos na fig. 3 mostram que a velocidade da reacção não é determinada pela difusão na película (interface líquida aderente à resina), porque neste caso, e em primeira aproximação, a velocidade é proporcional à concentração da solução (11). Se então se admite a degradação em iões MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , etc., a velocidade de difusão na matriz polimérica, estimada a partir dos coeficientes de difusão para iões e resinas similares (13), é de uma ordem de grandeza muito superior à que foi observada. Nestas condições somos levados a admitir que numa primeira fase do processo a velocidade observada é então determinada pela velocidade da reacção na superfície.

Uma segunda fase, iniciada em todos os casos, para valores de \bar{c} que não ultrapassam 1,2 meq/g, parece caracterizar-se pela relação $c = K + K' \ln t$ (fig. 7), variando K com a quantidade de CO_2 fixado.

Na continuação deste trabalho propõe-se a realização de ensaios na ausência total de CO_2 , ou em condições tais que se conheça exactamente a quantidade de CO_2 fixada na resina, de modo a criar condições de reprodutibilidade, que permitam uma comparação entre os resultados, que traduza de modo quantitativo a influência de CO_2 no processo, por intermédio dos coeficientes de K e K', se se confirmar a relação linear apresentada.

É curioso salientar que a oxidação de alguns metais, em certas condições de temperatura não muito elevadas, obedece também a uma relação linear entre a quantidade de oxigénio fixado e o logaritmo do tempo, que é compatível com um mecanismo em que

se supõe que os processos de difusão são rápidos, e em que a velocidade global é determinada pela reacção em que cada átomo de oxigénio bloqueia N centros activos do metal. (Processo de bloqueio mútuo) (14). A analogia entre a oxidação de metais e a troca iónica já foi utilizada para os casos em que se faz depender a velocidade global da velocidade de difusão na película aderente à partícula ou na camada onde houver reacção (15) (16).

BIBLIOGRAFIA

1. C.J. COETZEE, F. F. C. H. ROHWER, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1711 – 18 (1970).
2. VINTER (I.K.), BOICHINOVA (E.S.) DENISOVA (N.E.), Zh. Prikl. Khim. 46 (7), 1471 – 5 (1973).
3. M.T. GAUZERLI, VALENTINI, U. PISSANI, S. MELONI e V. MAXIA, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1269 – 76 (1975).
4. M.E.A. BALTAZAR RIBEIRO, M.A.S. SALES GRADE, B. E. MARQUES, 6 Congresso Int. sobre Radioprotecção, Bordéus (1972). 943
5. Dowex Ion Exchange, Fluka A. G. Chemische Fabrik, The Dow Chemical Company (1958).
6. R. KUNIN, Ion Exchange, John Wiley, New York.
7. M. L. MALAPRADE, Ann. de Chimie (10) 11, 159 (1929).
8. J. D. H. STRICKLAND, J. Am. Chem. Soc. 74, 802, 876 (1952).
9. J. F. ALMEIDA, B. E. MARQUES, M. R. S. SALES GRADE, Rev. Port. Quím., 16, 76 (1974).
10. P. SOUCHAY, Ions Minéraux Condensés, Masson e Cie. (1969).
11. F. HELFFERICH, Ion Exchange, Mc. Graw Hill 1962 pg. 92.
12. B. LE MEUR, P. SOUCHAY, Revue Chimie Minerale 12, 69, (1975).
13. B. A. SOLDANO, C. E. BOYD, J. Am. Chem. Soc. 75, 6099 (1953).
14. ULICK, R. EVANS, The Corrosion and oxidation of Metals, Edward Arnold (Publishers) (1960) pág. 834.
15. C. Y. WEN, Ind Eng. Chem. 60, 34 (1968).
16. M. NATIV, S. GOLDSTEIN, G. SCHMUCKLER, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1951 – 56 (1975).

ABSTRACT

Heteropolyacids compounds present the ability of exchanging selectively some of their cations.

Some progress in this field has been achieved, in this Centre, working with phosphotungstic acid fixed on an anionic resin to test Cesium-137 retention capacity.

It was found useful to test other resins and inorganic exchangers as well as to increase the study of each system to a deeper degree.

12 - Phosphotungstic acid ($H_3PW_{12}O_{40}$) and

12 - Molybdosilicic acid ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) fixed on an anionic resin, Dowex 21 K, were studied at various concentration ranges at a temperature of 25 °C.

The experimental data obtained with both the acids are compared concerning the different valency and stability of each anion.

The kinetic of the process is extremely slow (the equilibrium was not reached for 2000 hours) and over a certain degree of resin recovering, the over-all rate versus time logarithm has proved to be linear.

These characteristics help the assumption that in this process of ion-exchange the accompanying reaction become rate-controlling.

The possibility of a dissociative adsorption is discussed.

DISCUSSÃO

C. VIANA : Durante todo o tempo em que a resina esteve em contacto com a solução, manteve-se sempre a agitação ?

M. B. DE CARVALHO : Sim, a mesma agitação e a mesma temperatura.

S. REDINHA : Dado o facto de os heteropolíácidos referidos no trabalho terem uma estrutura complexa e a obtenção de formas estáveis ou mesmo metaestáveis requerer muito tempo, até que ponto é que a evolução das espécies sobre a superfície de resina vão influenciar a «cinética» do processo de interacção com a resina ?

Qual o estado de referencia da resina na definição da sua capacidade de troca ?

M. B. DE CARVALHO : Depois de separar a fase líquida da resina, verificou-se, sempre que se experimentou, que a concentração desta não se alterava mais. A formação de formas estáveis ou metaestáveis sobre a superfície de resina não vai contra, e pelo contrário, é compatível com a interpretação que se procurou dar de cinética deste processo complexo.

A resina foi tratada segundo os métodos padronizados (referência no texto) para substituir os iões Cl^- por iões OH^- . Depois de lavada repetidamente até atingir o $pH = 7$ nas águas de lavagem, foi escorrida durante 20 minutos, num Buckner e depois pesada. Os resultados referem-se sempre, como se diz no texto, a quantidades de resina pesada húmida, nas condições citadas.

A capacidade foi determinada também por método padronizado (ref. no texto), com contra iões de sulfato, e o valor de 1,2 meq/l, igualmente se refere a resina húmida.