

SEPARAÇÃO DOS ALCALINOS TERROSOS PELA MISTURA  
ÁCIDO CLORÍDRICO - ÁCIDO ADÍPICO

E. A. Pimentel  
H. Gomes

XXI Reunião Anual da SBPC (1969)  
Publicação do IPR nº 205

## SINOPSE

A separação dos elementos alcalinos terrosos por troca iônica tem sido motivo de acentuada atenção. São usados os mais variados eluentes, notando-se, entretanto, preferência pelos sistemas ácido mineral - substância orgânica.

No presente trabalho sugere-se o uso do sistema ácido clorídrico - ácido adípico para separar analiticamente o Mg, Ca, o Sr e o Ba. Utiliza-se a resina Dowex -50W-X8 (200-400 mesh), prêviamente saturada com cloreto de amônio. O magnésio e o cálcio eluidos, foram determinados quantitativamente por EDTA; o estrôncio por ativação e o bário por precipitação como sulfato.

## SYNOPSIS

The separation of the alcalin earth from each other by ion exchange techniques have been subject of much attention. Several eluents have been used but mixtures of mineral acids and organic compounds have some preference.

In this work the system hydrochloric acid - adipic acid is suggested as eluent. The resin used is Dowex-50W -X8 (200-400 mesh) previously saturated with ammonium-chloride. Eluted magnesium and calcium were determined by EDTA, strontion by activation and barium by precipitation as sulphate.

## SUMÁRIO

1. Introdução
2. Parte experimental
3. Resultados
4. Discussão

## 1. Introdução

Várias têm sido as publicações, nestes últimos anos, a respeito da separação dos elementos alcalinos terrosos, usando a cromatografia por troca iônica. Strelow e colaboradores (1), revisam a bibliografia já existente, comentando o uso de vários eluentes entre os quais se incluem o ácido clorídrico, ácido clorídrico-metanol, cloreto de amônio, acetato de amônio, formiato de amônio, acetato (ou formiato) de amônio-metanol, sais de amônio de ácido cítrico, do láctico, e do  $\alpha$ -hidroxi isobutirato, EDTA, DCTA, e ácido clorídrico-etanol.

Na separação de algumas misturas de alcalinos terrosos pode ser usado unicamente o ácido clorídrico. Consegue-se separar com facilidade, sem superposição dos picos de eluição por exemplo Ca-Ba, Mg-Ba, Sr-Ba, e Mg-Sr-Ba, bastando para isso usar concentrações diferentes de ácido.

O ácido clorídrico pode ser também usado na separação do magnésio e cálcio (2) mas somente se menos de 5mg ' de cada elemento estiverem presentes, uma vez que os picos de eluição tendem a se superpor se houver maiores quantidades. O mesmo se verifica para o sistema cálcio e estrôncio.

Obviamente, as complicações surgem mais acentuadamente no sistema Mg, Ca, Sr e Ba.

Para superar estas dificuldades preferem-se eluentes em que o ácido clorídrico vem em mistura com alguma substância orgânica.

O ácido adípico já tendo sido usado para fins analíticos (3,45) foi por nós aproveitado como eluente em mistura com o ácido clorídrico.

Presentemente, usando resina catiônica e 4 alcalinos terrosos sob a forma de cloreto, após sua fixação, consegue-se eluí-los com a mistura ácido clorídrico-ácido adípico.

## 2. Parte experimental

As amostras sintéticas foram preparadas de modo a se ter 1mg/ml do elemento, partindo-se dos respectivos carbonatos, por dissolução em ácido clorídrico.

A resina trocadora de íons foi condicionada em coluna de 1,5cm x 9cm e prêviamente tratada com cloreto de amônio a 5% e lavada até teste neutro.

A velocidade de eluição, procurou-se manter em torno de 1ml/minuto.

Após eluição as dosagens dos elementos separados-fêz-se da seguinte forma:

Mg, usando solução de EDTA

Ca, " " " "

Ba, por precipitação com sulfato

e o Sr por neutron ativação, usando-se um analisador multicanal Packard.

As amostras de estrôncio foram irradiadas na mesa giratória, do Reator TRIGA, MARK 1, do IPR da UFMG, durante 18 minutos a 30kw, a um fluxo térmico de  $2 \times 10^{11}$  n/seg.

Os reagentes usados foram do tipo Baker Analyzed.

O método consiste em passar a mistura de cloretos de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ , cujo pH deve estar ajustado em torno de 7 com amônia, em 10g de resina catiônica, sêca, Dowex 50W-X8 (200-400 mesh), prêviamente tratada com solução de cloreto de amônio. Após fixação e lavagem com água, para tirar o excesso de cloreto, fêz-se a eluição seguindo a tabela abaixo.

Tabela 1: Condições para a eluição seletiva da -  
mistura de alcalinos-terrosos

ÍON	Eluente	Volume aproxi- mado (ml) gasto
$Mg^{2+}$	50% Ácido adípico (0,01N) ácido clorídrico (0,01N)	360
$Ca^{2+}$	25% Ácido adípico (0,01N) ácido clorídrico (0,01N)	150
$Sr^{2+}$	Ácido clorídrico (2N)	100
$Ba^{2+}$	Ácido clorídrico (3N)	50

A aplicabilidade do método pode também ser testada em amostras sintéticas e carbonatos naturais como dolomita, calcário e magnesita, cuja relação entre Ca e Mg é das mais variadas. Após abertura das amostras naturais pelos meios clássicos, separação da sílica e ferro (por precipitação com amônia) a solução é passada através da resina. Em seguida, faz-se a eluição seletiva do magnésio usando a mistura ácido clorídrico 0,1N - ácido adípico 0,1N, na proporção de 50%. Para eluir o cálcio, usa-se ácido clorídrico, 1N, (6).

### 3. Resultados

Tabela 2

Comparação entre as quantidades de magnésio e de cálcio nas amostras e as encontradas.

	MgO (mg)		CaO (mg)	
	existente	encontrada	existente	encontrada
a. Sintética 1	1,66	1,64	28,00	27,90
b. Sintética 2	16,60	16,50	14,00	14,01
c. Sintética 3	16,60	16,60	2,80	2,85
d. Magnesita calcinada	46,80	46,70	-	-
e. Magnesita crua	21,38	21,34	0,98	1,00
f. Dolomita	5,16	5,20	16,30	16,35
g. Calcário	-	-	27,68	27,70

Tabela 3

Comparação entre as quantidades de Mg, Ca, Sr e Ba existentes nas amostras sintéticas e as encontradas.

Elemento (mg) (Adicionado)		Encontrado (mg)	Elemento (mg) (Adicionado)		Encontrado (mg)
Mg	2,00	1,98 ± 0,03	Mg	5,00	4,98 ± 0,02
Ca	2,00	1,96 ± 0,03	Ca	5,00	5,01 ± 0,02
Sr	2,00	1,98 ± 0,03	Sr	5,00	5,00 ± 0,02
Ba	2,00	1,96 ± 0,03	Ba	5,00	4,99 ± 0,02

Tabela 4

Elemento (mg) (Adicionado)		Encontrado (mg)	Elemento (mg) (Adicionado)		Encontrado (mg)
Mg	10,0	9,99 ± 0,02	Mg	20,0	20,01 ± 0,01
Ca	10,0	10,01 ± 0,02	Ca	20,0	19,99 ± 0,01
Sr	10,0	9,98 ± 0,02	Sr	20,0	19,98 ± 0,01
Ba	10,0	10,01 ± 0,02	Ba	20,0	20,01 ± 0,01

Cada amostra é média de 6 determinações.



#### 4. Discussão

A tabela 2, fornece o estudo comparativo de 7 amostras, sendo 3 sintéticas e 4 naturais. A discrepância entre a massa existente e a encontrada, sugere que o método pode ser usado com segurança.

Tabela 5

Elemento	Massa em mg fixada
Mg	200
Ca	450
Sr	854
Ba	1.440

As tabelas 3 e 4, mostram os resultados das misturas dos 4 elementos: Mg, Ca, Sr e Ba, em quantidades bem inferior à capacidade real da resina, tabela 5. Esta capacidade é variável, para a mesma quantidade de resina (10g de resina úmida), e, a uma velocidade de escoamento sensivelmente igual ao das amostras.

Na série de experiências realizadas, observou-se os seguintes fatos:

- 1) que para massas até um valor em torno de 5mg por elemento, o tempo de eluição é bem maior que para amostras de maiores massas.
- 2) que para massas superiores a aproximadamente 30mg por elemento, a seletividade, nas condições, propostas vai diminuindo, uma vez, que o cálcio passa a sair juntamente com o magnésio. Ao estrôncio ocorre algo semelhante, isto é, começa a ser eluído juntamente com o cálcio.

3) conclui-se, portanto, que as melhores condições de trabalho, situam-se, para mistura dos 4 elementos entre os limites de 5 a 25mg. Para aquelas amostras contendo unicamente cálcio e magnésio as exigências são menos rígidas.

#### Agradecimento

Os autores agradecem aos técnicos Zilmar Luma Lula e José Soares Martins, da Divisão de Química do IPR, pela dedicação nos trabalhos de laboratório.

B i b l i o g r a f i a

- 1 - F.W.E. STRELOW, C.R. VAN ZIL e C.R. NOLTE,  
Anal. Chim. Acta, 40 (1968) 145-153
- 2 - F.W.E. STRELOW e C.R. VAN ZIL,  
Anal. Chim. Acta, 41 (1968) 529-536
- 3 - J.A. BERGER, G. MEYNIEL e J. PETIT,  
Bull. Soc. Chim. France, 1964 (12), 3179-82
- 4 - P. SPACU, E. ANTONESCU, M. MAURODIN e S. SERBAN  
Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine  
8(2), 1963, 275-85
- 5 - B.D. JAIN e S.V. SINGHAL  
Current Sci (India)  
33(7), 1964, 210-11
- 6 - E.A. PIMENTEL, H. GOMES  
Inscrito no X Congresso Latino Americano de Química,  
realizado em Porto Rico, fev. 1969.