

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

DIEGO ALEXANDRE MAIA

**TROCADORES IÔNICOS: HISTÓRICO, APLICAÇÕES
E MECANISMOS DE FUNCIONAMENTO**

BAURU
2010

DIEGO ALEXANDRE MAIA

**TROCADORES IÔNICOS: HISTÓRICO, APLICAÇÕES
E MECANISMOS DE FUNCIONAMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação do Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

BAURU
2010

M2172t

Maia, Diego Alexandre

Trocadores iônicos: histórico, aplicações e mecanismos de funcionamento / Diego Alexandre Maia -- 2010.

48f. : il.

Orientador: Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) - Universidade Sagrado Coração - Bauru - SP.

1. Trocadores de íons. 2. Resinas trocadoras de íons. 3. Cromatografia de troca iônica I. Rodrigues, Dorival Roberto. II. Título.

DIEGO ALEXANDRE MAIA

**TROCADORES IÔNICOS: HISTÓRICO, APLICAÇÕES E
MECANISMOS DE FUNCIONAMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade Sagrado Coração como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação do Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho (Titular)
Universidade Sagrado Coração

Prof. Ms. Carlos Henrique Conte (Titular)
Universidade Sagrado Coração

Prof. Dra. Márcia Aparecida Zeferino Garcia (Suplente)
Universidade Sagrado Coração

Bauru, 26 de dezembro de 2010.

Dedico este trabalho,

à Deus, Senhor da minha vida

aos meus pais e avós

à minha namorada Daniela

à todos os meus amigos e familiares.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos e graças que me concedeu durante toda a minha vida, por permitir a finalização de mais esta etapa da minha vida por estar sempre ao meu lado.

Agradeço aos meus pais, irmãos e avós, por tudo o que fizeram por mim, por todo o apoio, carinho e compreensão.

A minha querida namorada por toda a paciência, apoio, amor, carinho e compreensão. Obrigado por estar sempre ao meu lado.

Agradeço ao meu orientador Prof. Ms Dorival, por toda a ajuda durante a realização deste trabalho, pela paciência e pelas palavras de incentivo.

Aos amigos Diogo, Kátia, Marcos e Fernando pelas idéias sugeridas, por toda a ajuda prestada, e pelos momentos de descontração.

Agradeço a Adriana Zabaglia, Nádia Nicolin e Devanildo Pavani pela ajuda com o inglês.

A todos os meus Professores por todos os ensinamentos durante todos esses anos.

A todos os meus amigos e familiares.

A todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

“Porque o Senhor dá a sabedoria; da Sua boca é
que vem o conhecimento e o entendimento”.
(Provérbios 2:6)

RESUMO

O presente trabalho refere-se aos trocadores iônicos, em especial, às resinas trocadoras de íons. Os trocadores iônicos são materiais constituídos por uma matriz, à qual estão ligados íons fixos, cujas cargas são neutralizadas por íons de carga oposta, denominados íons móveis ou permutáveis. O processo de troca iônica consiste em uma reação química na qual os íons móveis do trocador são trocados por íons de mesma carga presentes em uma solução com a qual estão em contato. A utilização dos trocadores ocorre a mais de um século, e ao longo da história, muitos cientistas dedicaram seus estudos ao aprimoramento destes materiais, o que permitiu a elaboração de trocadores constituídos de polímeros artificiais porosos com alta capacidade e eficiência, as resinas trocadoras de íons. Essas resinas são amplamente utilizadas, embora em alguns casos, certas propriedades dos trocadores inorgânicos permitam que esses se tornem necessários, principalmente nos processos envolvendo radiação ionizante. Os trocadores podem ser classificados quanto a sua natureza, quanto ao grupo funcional e quanto a sua porosidade. Eles são seletivos, ou seja, não possuem a mesma afinidade por diferentes íons e podem ser regenerados depois de estarem saturados, retornando à sua forma original. Essas características permitem muitas aplicações a esses materiais como no tratamento de água e efluentes, na cromatografia de troca iônica, no refino de carboidratos, em processos farmacêuticos e biológicos, etc. No decorrer do trabalho serão discutidas todas essas características de maneira clara e objetiva, a fim de entender a importância desses materiais.

Palavras Chave: Trocadores de íons. Resinas trocadoras de íons. Cromatografia de troca iônica.

ABSTRACT

This work refers to the ionic exchangers, in particular, to ion exchange resins. The ion exchangers are materials consisting of an array, which link ion fixed whose charges are neutralized by oppositely charged ions, called ions movable or interchangeable. The ion exchanging process consists of a chemical reaction in which the mobile ions of exchanger are exchanged for ions of the same charge present in a solution which are in contact. The use of exchangers began more than a century ago, and throughout history, many scientists have dedicated their studies to improve these materials, which allowed the development of exchangers made of artificial porous polymers with high capacity and efficiency, the ion exchange resins. These resins are widely used, although in some cases, certain properties of inorganic exchangers allow their application, especially in processes involving ionizing radiation. The exchangers can be classified according to their nature, the functional group and their porosity. They are selective, that is, not have the same affinity for different ions and can be regenerated after being saturated, returning to their original shape. These characteristics allow many applications of such materials as water treatment and effluent, in chromatography of ionic exchange, in the refining of carbohydrates, in biological and pharmaceutical processes, etc. During this work will be discussed all of these features clearly and objectively, in order to understand the importance of these materials.

Key words: Ion exchange. Ion exchange resins. Chromatography of ionic exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Resina trocadora de íons.....	15
Figura 2	Estrutura da celulose.....	18
Figura 3	Estrutura do Sephadex.....	19
Figura 4	Agarose.....	20
Figura 5	Resina produzida pela reação entre Estireno e Divinil-benzeno.....	20
Figura 6	Microscopia de uma resina trocadora de íons.....	21
Figura 7	Síntese de resina catiônica.....	22
Figura 8	Resinas catiônicas.....	23
Figura 9	Resinas aniônicas.....	23
Figura 10	Obtenção de resina aniônica.....	24
Figura 11	Resina quelante.....	25
Figura 12	Porosidade do trocador.....	26
Figura 13	Íons fixos e íons móveis.....	28
Figura 14	Toca iônica em uma resina catiônica.....	29
Figura 15	Cromatógrafo.....	33
Figura 16	Coluna de cromatografia de troca aniônica.....	34
Figura 17	Cromatografia com supressão iônica.....	35
Figura 18	Abrandador de água para uso industrial.....	37
Figura 19	Interior de um abrandador de água.....	39
Figura 20	Abrandador de água para uso doméstico.....	40
Figura 21	Sistema de osmose reversa com coluna de leito misto.....	41
Figura 22	Reator nuclear.....	42
Figura 23	Usina de açúcar.....	42
Figura 24	Resina para aplicações médicas.....	44

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Classificação de polímeros quanto à fórmula molecular.	16
Quadro 2	Regenerantes para as resinas da marca Amberlite.....	32

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	HISTÓRICO	13
3	DEFINIÇÃO	15
4	CLASSIFICAÇÕES	17
4.1	QUANTO À NATUREZA DO TROCADOR.....	17
4.1.1	Trocadores iônicos inorgânicos	17
4.1.2	Trocadores iônicos orgânicos	18
4.2	QUANTO AO GRUPO FUNCIONAL	22
4.2.1	Trocadores catiônicos	22
4.2.2	Trocadores aniônicos	23
4.2.3	Trocadores quelantes	24
4.3	QUANTO À POROSIDADE DO TROCADOR	25
5	MECANISMO DE FUNCIONAMENTO	27
5.1	TROCA IÔNICA	27
5.2	SELETIVIDADE	30
5.3	REGENERAÇÃO	31
6	APLICAÇÕES	33
6.1	CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA	33
6.1.1	Recheios das colunas de troca iônica	36
6.2	PURIFICAÇÃO DE ÁGUA	37
6.3	OUTRAS APLICAÇÕES	41
7	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

Há muito tempo o homem utiliza diversos métodos de separação de substâncias em seu cotidiano, desde o simples ato de coar o café até a mais avançada análise cromatográfica. Algumas destas técnicas adquiriram grande importância na área industrial e em procedimentos laboratoriais.

Dentre essas técnicas destaca-se a troca iônica, método fundamentado na capacidade que determinados sólidos possuem de realizar a troca de seus íons por outros de carga equivalente presentes em uma solução com a qual estão em contato. A troca iônica possui grande aplicabilidade como, por exemplo, no abrandamento de água, na produção de água deionizada e em técnicas cromatográficas.

No início, este método era realizado apenas através de matérias de origem natural mas, com o passar do tempo, os avanços tecnológicos permitiram a elaboração de materiais sintéticos, adaptáveis às necessidades que a modernidade exige. (COLLINS; BRAGA, 1987).

Os trocadores de íons podem ser classificados de acordo com diversas características. Dentre elas estão a natureza do trocador, o grupo funcional que possui e a sua porosidade. (POMBEIRO, 2003).

A seletividade é outra característica muito interessante dos trocadores de íons, pois os trocadores possuem mais afinidade por alguns íons do que por outros. Esta particularidade permite a utilização desta técnica na separação de íons específicos e esse fenômeno é crucial para algumas das suas aplicações. (HARRIS, 2008).

Este trabalho tem como objetivo a reunião de informações a partir de uma pesquisa bibliográfica que contemple os conceitos de resinas trocadoras de íons, suas classificações, os fundamentos teóricos dos seus mecanismos de funcionamento, assim como os principais usos e aplicações destes materiais.

2 HISTÓRICO

Segundo Skoog et al. (2006), os estudos sobre as propriedades de troca iônica de zeólitos e argilas são realizados há mais de um século.

Collins e Braga (1987, p. 89), afirmam que “as primeiras observações na literatura, referente à troca iônica, foram feitas por John Way e por Harry Thompson em 1850”.

Os mesmos autores explicam que estes químicos eram especializados no estudo de solos e, na época de seus trabalhos, perceberam a capacidade destes materiais em reter íons NH_4^+ de soluções e substituí-los por uma quantidade equivalente de íons Ca^{2+} . Seguiram-se estudos com a finalidade de produzir trocadores iônicos inorgânicos mais apropriados e eficientes. Havia grandes dificuldades, pois os trocadores possuíam uma pequena área de contato entre os seus íons e os da solução, gerando baixa capacidade de troca e problemas na regeneração destes trocadores.

Grandes avanços foram obtidos por Gans em 1905, ao sintetizar um material insolúvel em água e resistente à desintegração, empregando-se proporções moleculares de $1\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2$, resultando na utilização do processo de troca iônica com o objetivo de diminuir a dureza da água. O trabalho desenvolvido por Folin e Bell na determinação do teor de amônio na urina, em 1917, representou uma das primeiras tentativas do emprego da troca iônica na resolução de problemas analíticos de investigação bioquímica. (COLLINS; BRAGA, 1987).

Shreve e Brink Júnior (1997, p. 24) explicam que “os primeiros produtos usados industrialmente para a troca iônica foram os zeólitos de ocorrência natural, como a glauconita (silicato anidro de ferro e potássio), cuja capacidade de troca por pé cúbico é muito baixa”.

A produção de resinas sintéticas trocadoras de íons teve início no ano de 1935, e já nessa época foi muito utilizada na remoção de dureza da água e na sua deionização, na purificação de soluções e na separação de íons, relatam Skoog et al. (2006).

Ainda em 1935, como descrevem Shreve e Brink Júnior (1997), a publicação de um artigo sobre as resinas trocadoras orgânicas puramente sintéticas e as resinas trocadoras de ânions, realizada por Adams e Holmes, representou um grande estímulo à utilização das resinas orgânicas.

Em 1940 foi desenvolvida a cromatografia de troca iônica, com o objetivo de resolver os problemas da separação de terras raras e da concentração de íons transurânicos necessária para o desenvolvimento das primeiras armas nucleares. (VOGEL, 2008).

Collins e Braga (1987) relatam que grandes avanços foram obtidos pelos pesquisadores do Projeto Plutônio da Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos através da separação de ânions e cátions por troca iônica.

Os mesmos autores descrevem outros pontos importantes no uso da troca iônica no campo bioquímico que ocorreram entre as décadas de 40 e 50, como a separação de aminoácidos realizada por Moore e Stein, a separação de peptídeos por Fruton e a separação de ácidos nucléicos por Colin.

3 DEFINIÇÃO

“A troca iônica é uma reação química em que os íons hidratados móveis de um sólido são trocados, equivalente por equivalente, pelos íons de mesma carga numa solução”. (SHREVE; BRINK JÚNIOR, 1997, p. 23).

Já o trocador de íons pode ser descrito como um polímero complexo cuja carga elétrica é exatamente neutralizada pelas cargas dos contra-íons. Embora os trocadores iônicos possam ser constituídos por compostos inorgânicos, maior capacidade, estabilidade e seletividade são obtidas através de certos polímeros orgânicos, denominados resinas trocadoras de íons ou resinas de troca iônica. (POMBEIRO, 2003; VOGEL, 2008)

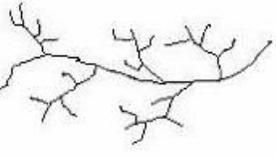
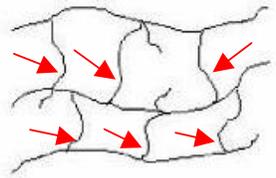
“Resinas de troca iônica consistem em pérolas de substâncias orgânicas altamente polimerizadas, com ligações cruzadas, contendo grande número de grupos ácidos ou básicos”. (EWING, 1972, p. 405).



Figura 1 - Resina trocadora de íons.
Fonte: LANXESS, 2009.

As ligações cruzadas são os segmentos que unem duas cadeias principais em um polímero, caracterizando-o como polímero reticulado, de acordo com Lucas, Soares e Monteiro (2001). Essas ligações criam um vínculo entre as cadeias principais, impedindo o deslizamento de umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel. (POLÍMEROS, [c2003?]).

O Quadro 1 mostra a classificação de polímeros quanto à forma molecular fixada pelas ligações químicas. As ligações cruzadas estão destacadas no polímero reticulado.

Arquitetura da molécula	Designação do polímero	Definição
	Linear	Formado pelas ligações dos monômeros em um comprimento contínuo.
	Ramificado tipo A	Arquitetura tipo pente, com ramificações longas.
	Ramificado tipo B	Arquitetura tipo pente, com ramificações curtas.
	Ramificado tipo C	Estrutura dendrítica, na qual as ramificações também apresentam ramificações.
	Reticulado	Estruturas nas quais as cadeias poliméricas estão ligadas entre si, formando uma rede ou retículo.

Quadro 1 - Classificação de polímeros quanto à fórmula molecular.
 Fonte: LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001, p. 17.

As resinas não podem ser classificadas como cristalinas, ou seja, são partículas amorfas, explica Harris (2008). É possível assimilar a resina trocadora de íons como um gel homogêneo através do qual se distribui uma rede de cadeias hidrocarbônicas, nas quais estão ligados grupos iônicos que são imóveis cujas cargas são equilibradas pelas cargas opostas de íons difusíveis. (FOUST et al., 2008).

Vogel (2008, p. 123) cita algumas das propriedades comuns dentre os trocadores de íons úteis em análise química, sejam eles de origem orgânica ou inorgânica: “eles são praticamente insolúveis em água e em solventes orgânicos e contém íons ativos (ou contra-íons) capazes de troca reversível com outros íons em solução, sem que ocorra modificação física apreciável no material”.

4 CLASSIFICAÇÕES

Em relação à classificação dos trocadores de íons, vários critérios podem ser levados em consideração. Os mais frequentemente encontrados na literatura são: quanto à natureza do trocador, quanto ao grupo funcional e quanto à porosidade. Esses critérios serão discutidos abaixo.

4.1 QUANTO À NATUREZA DO TROCADOR

Segundo Collins e Braga (1987), os trocadores iônicos podem ser classificados em orgânicos ou inorgânicos, sendo naturais ou sintéticos.

4.1.1 Trocadores iônicos inorgânicos

Collins e Braga (1987) explicam que os trocadores inorgânicos naturais são compostos por certos minerais presentes no solo, como por exemplo, os alumínio-silicatos. Para que ocorra a troca iônica, a estrutura molecular do mineral precisa ser suficientemente aberta para permitir o acesso dos íons a serem trocados. Em geral, esses trocadores podem ser atacados por ácidos e bases e apresentam pequena capacidade de troca, a qual pode ser afetada por valores de pH diferentes de 7,0.

Os mesmos autores citados acima mencionam que os primeiros esforços para a obtenção dos trocadores inorgânicos sintéticos foram feitos por Gans e consistiam em fundir óxidos de alumínio, silício e sódio. Métodos posteriores indicam que a preparação desses trocadores pode ser feita a partir de óxidos de metais do grupo 4, como o zircônio e o tório e de ácidos do grupo 5 e 6 da classificação periódica, sendo um exemplo o fosfato de zircônio.

Atualmente o uso dos trocadores inorgânicos é muito pequeno devido à popularidade das resinas orgânicas. Porém, algumas propriedades desses trocadores estão proporcionando um aumento em sua utilização, afirma Pombeiro (2003). Dentre essas propriedades estão a resistência a temperaturas elevadas e à radiação, além da elevada seletividade que apresentam em alguns casos específicos. Como exemplo Ewing (1972) apresenta o reprocessamento de combustíveis nucleares. As resinas orgânicas não podem ser empregadas para este fim, pois são decompostas ao serem expostas à radiação intensa. Além disso, existem trocadores inorgânicos altamente específicos, como o fosfomolibdato de amônio que mostra adsorção

seletiva de Cs^+ em relação ao Rb^+ de 28 vezes, comparando com cerca de 1,5 para a resina orgânica mais favorável.

4.1.2 Trocadores iônicos orgânicos

Collins e Braga (1987) citam alguns dos trocadores orgânicos com matrizes naturais mais comuns. São eles:

- Celulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n: é considerada como trocador, pois apresenta ligações de hidrogênio cruzadas, possuindo grupos hidroxílicos que são facilmente oxidáveis a grupos carboxílicos. Para que a celulose seja realmente útil como trocador é necessário um tratamento químico com agentes oxidantes que transformem grupos hidroxílicos em carboxílicos de uma maneira homogênea. Dependendo do tratamento químico, a celulose pode ser ligada a grupos catiônicos ou aniônicos. Os trocadores com matriz de celulose apresentam poros largos, facilitando o acesso aos íons difusíveis resultando em uma boa qualidade da vazão da fase móvel, como mostra a Figura 2.

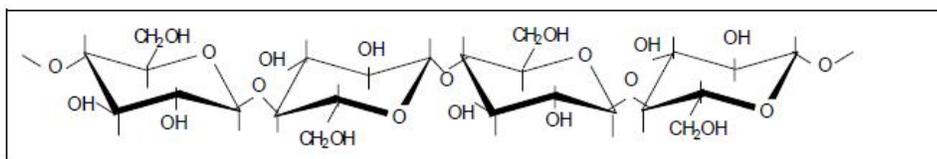


Figura 2 – Estrutura da celulose.
Fonte: KLOCK et al., 2005, p. 42.

- Dextrano modificado ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n: é comercializado sob a forma de polímero modificado do dextrano com o nome comercial de Sephadex. Apresenta ligações de hidrogênio cruzadas entre as cadeias, obtendo assim uma estrutura porosa tridimensional, que permite boas condições de vazão para a fase móvel. A Figura 3 mostra parte da molécula do Sephadex.

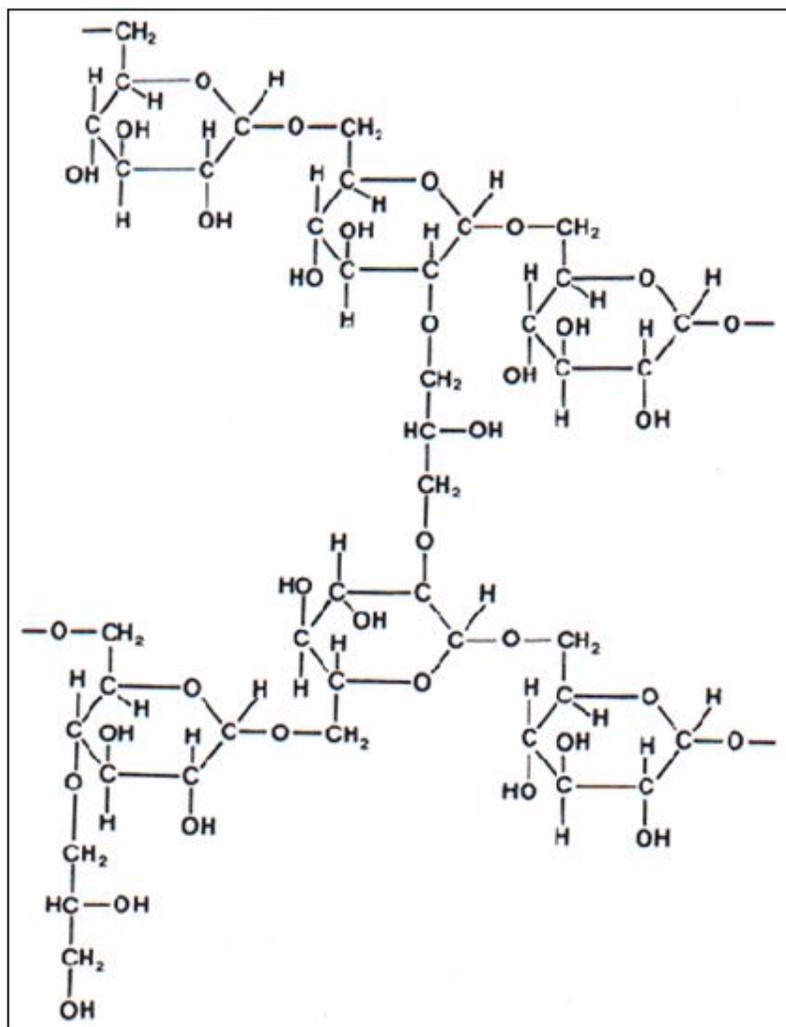


Figura 3 - Estrutura do Sephadex.
 Fonte: SEPHADEX, c2010.

• Agarose ($C_{24}H_{38}O_{19}$): Os trocadores que utilizam matriz de agarose podem ser catiônicos ou aniônicos, de forma análoga aos trocadores de celulose. Esses trocadores possuem grande rigidez e sua porosidade, similar a dos trocadores com matriz de dextrano modificado, assegura boas características de vazão ao sistema. A Figura 4 representa parte da estrutura da agarose.

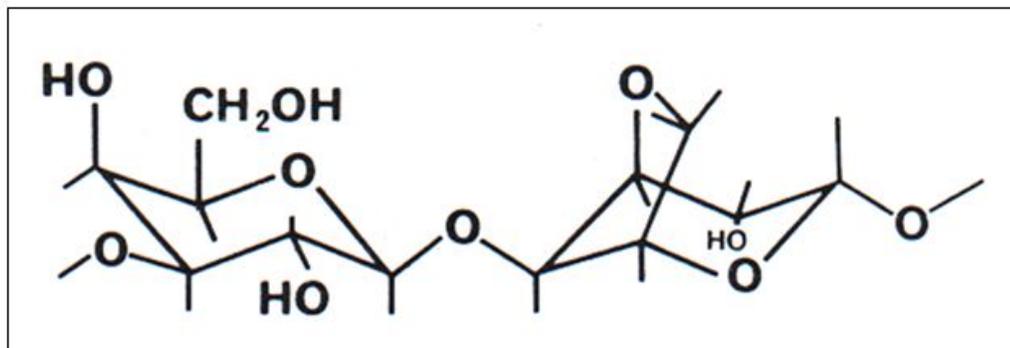


Figura 4 – Agarose.
Fonte: METHODS, c2010.

Já os trocadores iônicos orgânicos sintéticos, ou resinas, são os de uso mais generalizado. São “[...] formados por uma matriz polimérica insolúvel (produzida, em geral, por reação entre o estireno, $C_6H_5CH=CH_2$, e o divinil-benzeno, $CH_2=CHC_6H_4CH=CH_2$), à qual são fixados grupos funcionais iônicos [...]”. (POMBEIRO, 2003, p. 528).

O mesmo autor explica que o número de ligações cruzadas, ou grau de cruzamento, depende da quantidade de divinilbenzeno utilizada. Elevados graus de cruzamento resultam em resinas com altos índices de seletividade e capacidade, sendo pouco permeáveis e mais duras e quebradiças, como mostra a Figura 5.

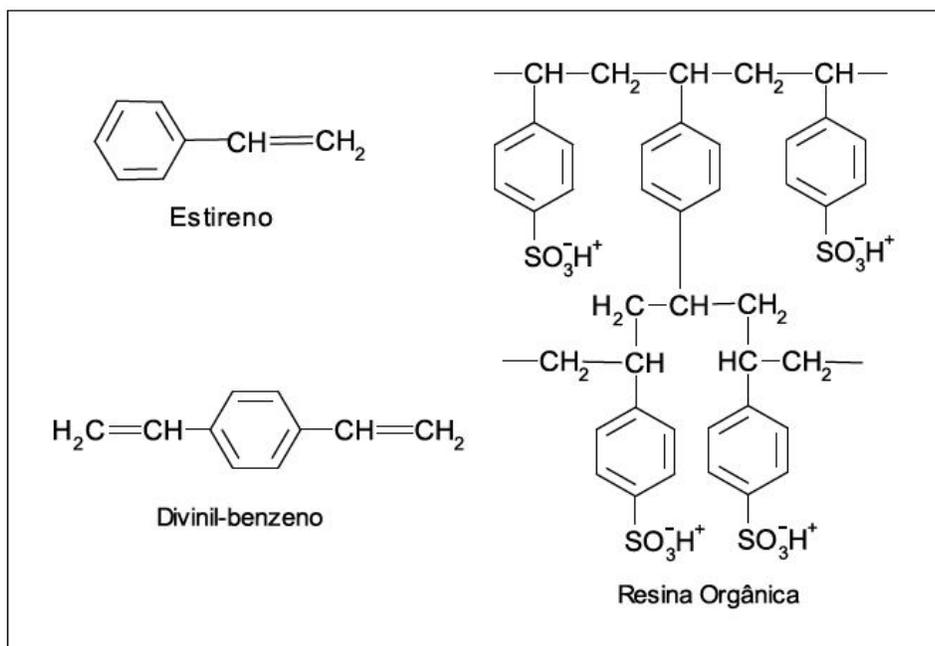


Figura 5 – Resina produzida pela reação entre Estireno e Divinil-benzeno.
Fonte: VOGEL, 2008, p. 123

Na Figura 6 é possível identificar os poros existentes nas resinas, resultantes das ligações cruzadas. Esses poros permitem que os íons presentes na solução possam alcançar os íons permutáveis localizados no interior da resina.

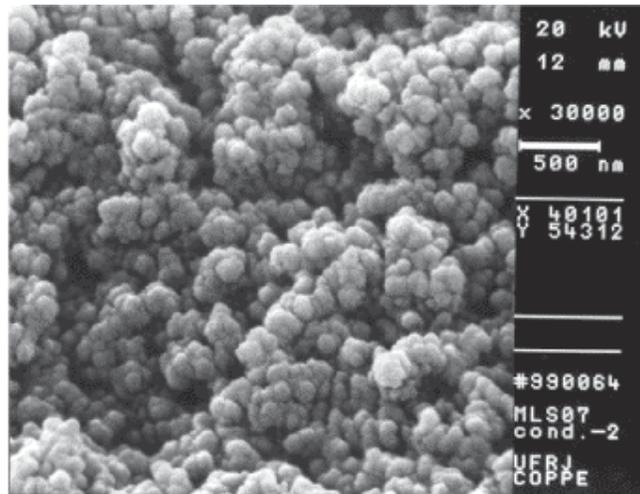


Figura 6 - Microscopia de uma resina trocadora de íons.
 Fonte: COUTINHO, 2003, p. 144.

Para que uma resina seja considerada útil, ela deve atender a quatro requisitos fundamentais apresentados por Vogel (2008). São eles:

- Ter um grau de ligações cruzadas suficiente para que sua solubilidade seja desprezível;
- Ser suficientemente hidrofílica para permitir a difusão de íons pela estrutura em uma velocidade finita e razoável na prática;
- Ter um número suficiente de grupos de troca de íons acessíveis e ser quimicamente estável;
- A resina, quando inchada, deve ser mais densa do que a água.

Este último requisito pode ser justificado por duas situações: Se a resina for menos densa que a água, significa que nem todos os seus poros interiores foram preenchidos com a solução e, portanto, nem todos os íons permutáveis estão sendo aproveitados para a realização da troca, reduzindo a eficiência da resina. O outro problema resultante da baixa densidade seria a força que as resinas submersas em uma coluna exerceriam sobre as localizadas na superfície da solução, estas últimas acabariam sendo empurradas para cima, perdendo o contato com a solução e, portanto, não contribuiriam para o processo de troca iônica.

Vogel (2008) ainda alerta para a formação de misturas explosivas caso as resinas tenham contato com agentes oxidantes fortes, tais como o ácido nítrico, o ácido crômico ou o peróxido de hidrogênio.

4.2 QUANTO AO GRUPO FUNCIONAL

Segundo Collins e Braga (1987), os trocadores de íons podem ser divididos em categorias de acordo com os grupos trocadores ligados a matriz. Dentre elas estão:

4.2.1 Trocadores catiônicos

“Um trocador de cátions é um poliânion polimérico com cátions ativos [...]”, ressalta Vogel (2008, p. 123). Skoog et al. (2006) complementam afirmando que as resinas trocadoras de cátions são constituídas por grupos ácidos. Essas resinas podem ser divididas em catiônicas de ácidos fortes e catiônicas de ácidos fracos.

Para Skoog et al. (2006), as resinas catiônicas de ácidos fortes apresentam normalmente grupos ácidos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) ligados a matriz polimérica, como mostra a Figura 7.



Figura 7 - Síntese de resina catiônica.
Fonte: ION exchange resin structure, [200-?].

Já as resinas catiônicas de ácidos fracos apresentam grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$), como ilustrado na Figura 8. Em geral, os trocadores de ácidos fortes possuem aplicações mais abrangentes que os de ácidos fracos.

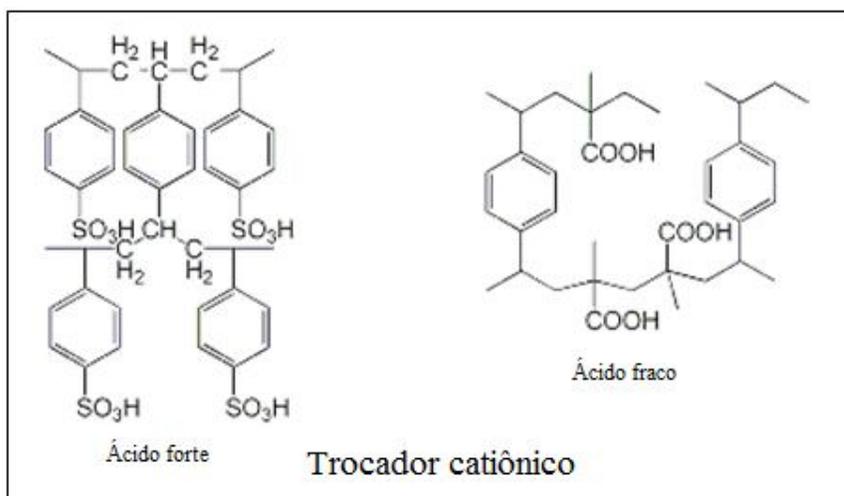


Figura 8 - Resinas catiônicas.
Fonte: CLASSIFICATION, c2007, tradução nossa.

4.2.2 Trocadores aniônicos

“[...] Um trocador de ânions é um polycátion polimérico com ânions ativos”, apresenta Vogel (2008, p. 123). De acordo com Skoog et al. (2006, p. 872), as resinas trocadoras aniônicas possuem grupos básicos e podem se dividir em aniônicas de base forte e de base fraca, como aponta a Figura 9. “[...] Os trocadores de base forte possuem grupos amínicos quaternários $[-N(CH_3)_3^+OH]$, os do tipo base fraca contêm aminas secundárias ou terciárias”.

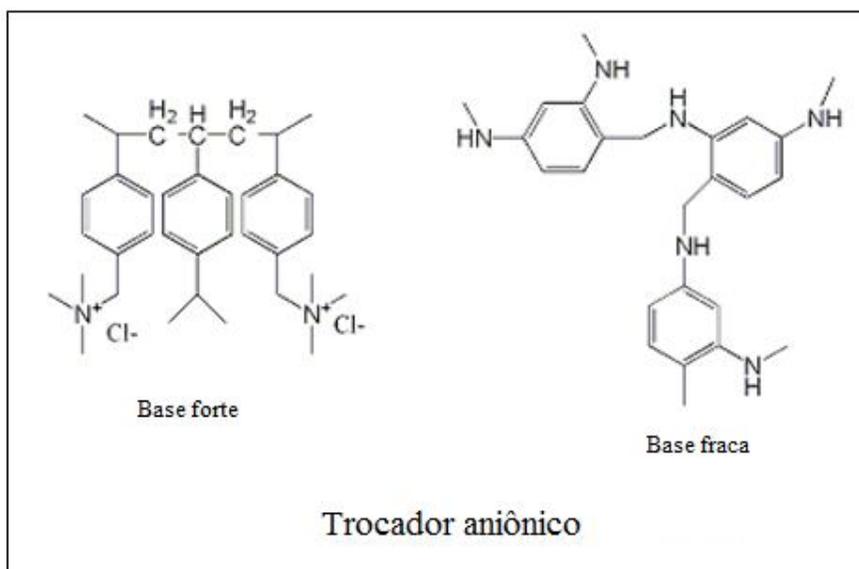


Figura 9 - Resinas aniônicas
Fonte: CLASSIFICATION, c2007, tradução nossa.

Uma das resinas aniônicas mais usadas é produzida pela co-polimerização de estireno com um pouco de divinil-benzeno. Em seguida é introduzido o grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ na posição *para* livre através da reação de cloro-metilação. O grupo amino é adicionado pela reação com uma base como a trimetilamina. (VOGEL, 2008). A síntese de uma resina aniônica é ilustrada na Figura 10.

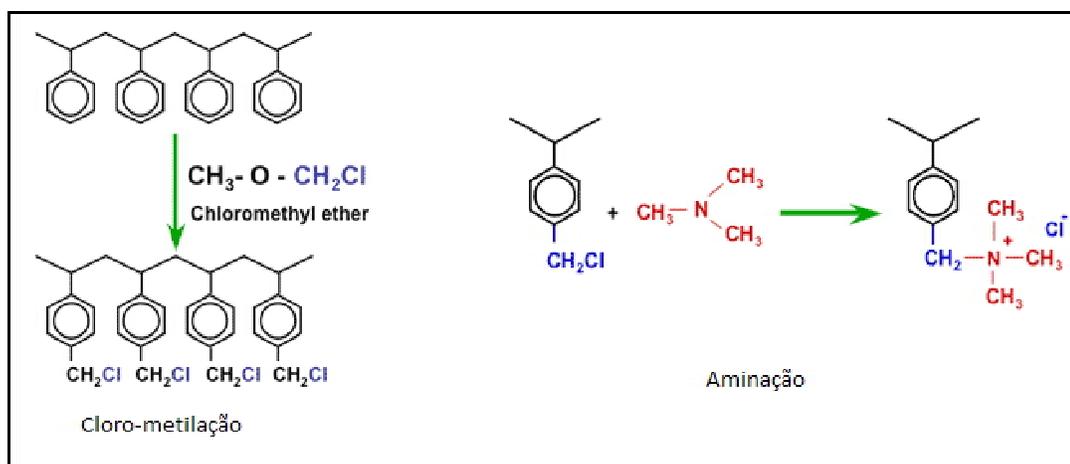


Figura 10 – Obtenção de resina aniônica.
Fonte: ION exchange resin structure, [200-?].

4.2.3 Trocadores quelantes

São trocadores que possuem o grupo funcional quelante ácido iminodiacético ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH}^+)_2$). Esse grupo possui comportamento em relação ao pH e a seletividade semelhantes ao do EDTA, e pode ser introduzido em uma matriz de poliestireno-divinilbenzeno através de reações com éter clorometílico seguido de tratamento com amônia e ácido cloroacético.

Segundo SKOOG et al (2006), o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) é um dos agentes complexantes mais utilizados devido à sua facilidade em formar quelatos com metais. Essa habilidade permite seu uso difundido como conservante alimentício e de amostras biológicas.

As resinas quelantes possuem grande aplicabilidade na concentração de vestígios de metais de transição na água do mar e em alimentos devido à sua forte interação com cátions metálicos. (POMBEIRO, 2003).

A Figura 11 apresenta um metal complexado pelo grupo funcional iminodiacético de uma resina quelante.

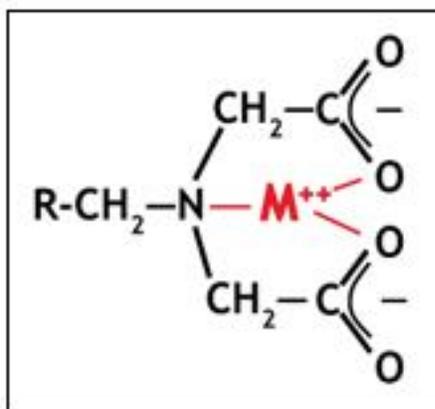


Figura 11 – Resina quelante.
 Fonte: ION exchange resin structure, [200-?].

4.3 QUANTO À POROSIDADE DO TROCADOR

Os trocadores iônicos também podem ser classificados quanto a sua porosidade. Esta característica possui grande importância, pois interfere diretamente na interação dos íons da fase líquida com os íons difusíveis localizados na parte interna do trocador.

O mecanismo de ligação dos íons presentes na solução não é afetado pela porosidade, mas esta característica estrutural pode impedir o acesso de moléculas maiores a grupos trocadores nos poros internos da matriz, alterando assim sua capacidade de troca. (COLLINS; BRAGA, 1987).

Para os casos em que a troca iônica é empregada no fracionamento de soluções constituídas de macromoléculas, são necessários trocadores especiais, classificados como macroporosos, ou a separação será ineficiente, uma vez que a maioria dos centros permutadores não está acessível. (POMBEIRO, 2003).

Os trocadores macroporosos (150 – 300 μm) são comumente empregados em cromatografia preparativa, que requer uma boa vazão e capacidade de troca. Já os microporosos (40 – 75 μm) são muito empregados em cromatografia analítica que não necessita de grande vazão, mas sim de alta resolução. (COLLINS; BRAGA, 1987). Os trocadores macroporosos e os microporosos são ilustrados na Figura 12.

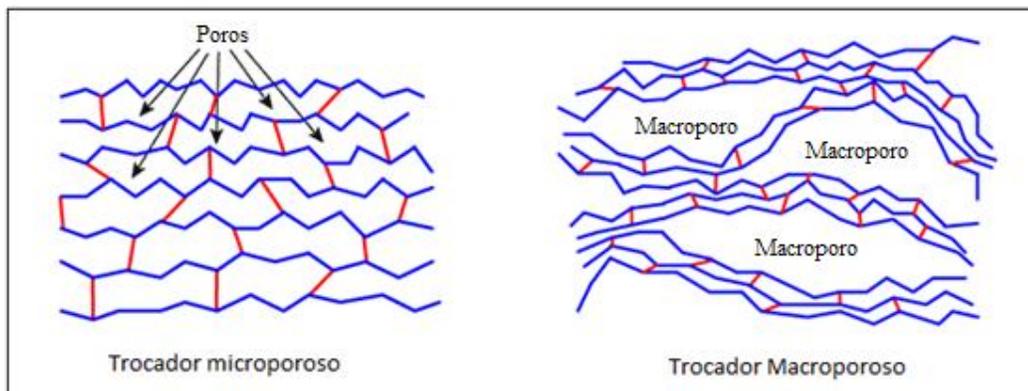


Figura 12 - Porosidade do trocador.
Fonte: ION exchange resin structure, [200-?], tradução nossa.

5 MECANISMO DE FUNCIONAMENTO

Para melhor compreensão, os mecanismos de funcionamento das resinas foram divididos em três partes: A troca iônica, a seletividade e a regeneração das resinas.

5.1 TROCA IÔNICA

Como foi apresentado anteriormente, as resinas são polímeros com alto grau de ligações cruzadas.

Quando a resina entra em contato com uma solução, seus grânulos incham para formar uma estrutura de gel e esse inchamento é limitado pelas ligações cruzadas. Assim em uma resina obtida através da reação entre ácido poliestirenosulfônico e divinil-benzeno, as unidades de divinil-benzeno agem como uma “solda” entre as cadeias de poliestireno, evitando que elas inchem indefinidamente e se dispersem pela solução. Esse processo resulta em uma estrutura sob a forma de uma vasta rede, semelhante a uma esponja com grupos sulfônicos com carga negativa, firmemente ligados a estrutura, os quais estão equilibrados por um número equivalente de cátions: íons hidrogênio na resina protonada, íons sódio na resina de sódio, etc. “Os contra-íons movem-se livremente nos poros preenchidos pela água e, por isso, são, às vezes, denominados íons móveis. São estes os íons “ativos”, permutáveis por outros íons”. (VOGEL, 2008, p. 123).

A Figura 13 representa a estrutura de duas resinas: uma catiônica e uma aniônica. As linhas escuras representam o esqueleto polimérico ou matriz. A esse esqueleto estão ligados os íons fixos: o grupo sulfonado (SO_3^-) na resina catiônica e o grupo amônio quaternário (N^+R_3) na resina aniônica. Já os íons móveis são representados pelo íon sódio (Na^+) na resina catiônica e pelo íon cloreto (Cl^-) na resina aniônica.

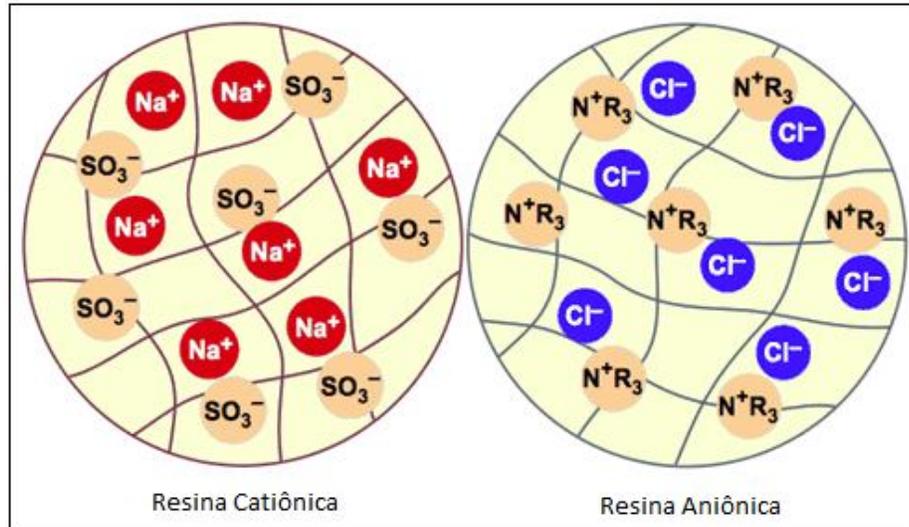


Figura 13 – Íons fixos e íons móveis.
 Fonte: ION exchange basics, [200-?].

Ao colocar em contato uma resina trocadora de cátions que possui íons móveis C^+ com uma solução que contém cátions B^+ , estes últimos difundem-se pela estrutura da resina, ocupando as posições dos cátions C^+ e estes, por sua vez, se difundem para a solução até que o equilíbrio seja atingido. Portanto existem os cátions B^+ e C^+ tanto na resina como na solução, e suas quantidades são dependentes da posição de equilíbrio. Esse processo ocorre de maneira semelhante em uma resina trocadora de ânions. (VOGEL, 2008).

Em geral a troca iônica decorre apenas da simples competição entre os íons da solução e os íons móveis da matriz polimérica pelos íons fixos da mesma. No entanto, podem ocorrer vários outros processos de retenção como adsorção, ligação de hidrogênio, partição (envolvendo a parte líquida adsorvida pela resina trocadora e a fase móvel) e até clivagem molecular. (POMBEIRO, 2003).

A Figura 14 demonstra a reação de troca iônica em uma resina catiônica, onde os íons permutáveis sódio (Na^+) são trocados por íons cálcio (Ca^{2+}) presentes na solução.

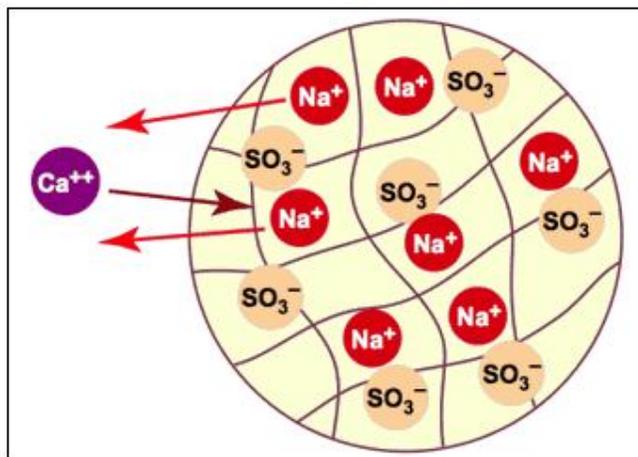


Figura 14 – Toca iônica em uma resina catiônica.
 Fonte: ION exchange basics, [200-?].

Abaixo estão descritas algumas reações de equilíbrio para resinas catiônicas e aniônicas. As resinas catiônicas serão representadas por $(\text{Res.A}^-)\text{B}^+$, onde Res. simboliza o esqueleto polimérico da resina, A^- o ânion ligado à estrutura polimérica e B^+ é o cátion móvel. De maneira similar, as resinas aniônicas serão representadas por $(\text{Res.A}^+)\text{B}^-$, sendo A^+ o cátion ligado à estrutura polimérica e B^- o ânion móvel. (VOGEL, 2008).

Reações de resinas catiônicas:

- $(\text{Res.A}^-)\text{B}^+ + \text{C}^+_{(\text{sol.})} \rightleftharpoons (\text{Res.A}^-)\text{C}^+ + \text{B}^+_{(\text{sol.})}$
- $2(\text{Res.SO}_3^-)\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}_{(\text{sol.})} \rightleftharpoons (\text{Res.SO}_3^-)_2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Na}^+_{(\text{sol.})}$
- $(\text{Res.SO}_3^-)\text{H}^+ + \text{Na}^+\text{Cl}^-_{(\text{sol.})} \rightleftharpoons (\text{Res.SO}_3^-)\text{Na}^+ + \text{H}^+\text{Cl}^-_{(\text{sol.})}$

Reações de resina Aniônicas:

- $(\text{Res.A}^+)\text{B}^- + \text{C}^-_{(\text{sol.})} \rightleftharpoons (\text{Res.A}^+)\text{C}^- + \text{B}^-_{(\text{sol.})}$
- $(\text{Res.NHMe}_2^+)\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-_{(\text{sol.})} \rightleftharpoons (\text{Res.NHMe}_2^+)\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-_{(\text{sol.})}$

Portanto, para as reações de troca iônica, quanto mais o equilíbrio estiver deslocado para a direita, ou seja, para o produto, maior a eficiência da resina em relação a um determinado íon.

5.2 SELETIVIDADE

A afinidade de uma resina não é a mesma para todos os íons. Essa característica, denominada seletividade, possibilita utilização da mesma na separação de um determinado íon, mesmo que este esteja presente em uma solução que contenha outros íons de carga semelhante.

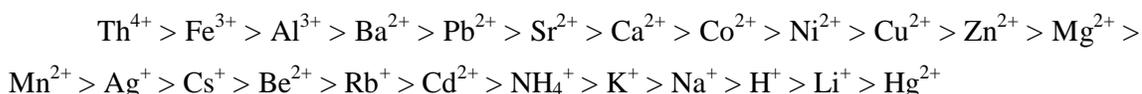
Para a escolha de um determinado trocador, é muito importante o conhecimento de suas características em relação à seletividade. Collins e Braga (1987) explicam que embora esse processo possa ser afetado por várias condições interferentes, pode-se ressaltar algumas características geralmente encontradas, são elas:

- A seletividade de um trocador aumenta com o incremento do grau das ligações cruzadas da matriz;
- Íons com carga elevada são ligados mais fortemente ao trocador que íons de baixa carga, desde que nas mesmas concentrações;
- Íons com a mesma carga, porém com diferentes tamanhos em solução, tem grau de afinidade diferentes. Este efeito se relaciona melhor com o poder de polarização do íon e seu grau de hidratação, sendo que a afinidade diminui com o aumento do raio do íon hidratado.

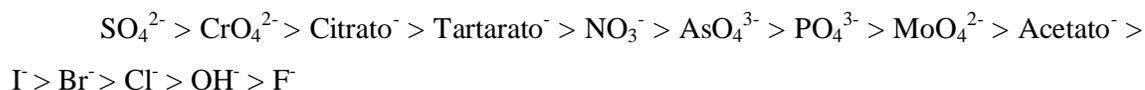
Essas características podem ser explicadas pela teoria dos ácidos e bases duros e moles de Pearson, na qual ele afirma que alguns íons combinam-se preferencialmente com os ligantes de acordo com o tamanho, a carga elétrica e a polaridade. Essas interações compreendem as reações de ácido-base e as que envolvem a formação de complexos, como as que ocorrem com o uso das resinas quelantes. (LEE, 2003).

Com base nestas características obteve-se uma classificação dos íons em relação a sua afinidade pelas resinas, embora alguns fatores possam alterar essa ordem, como elevadas concentrações, aumento na temperatura e mudança na solução líquida. (COLLINS; BRAGA, 1987).

Classificação dos cátions em relação ao grau de afinidade com um trocador fortemente ácido:

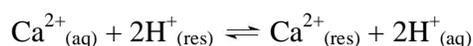


Classificação dos ânions em relação a um trocador fortemente básico:



Para o estudo da seletividade de um trocador, utiliza-se uma constante estequiométrica (K) designada por coeficiente de seletividade, o qual quantifica a capacidade relativa do trocador iônico para selecionar um ou dois íons determinados. (POMBEIRO, 2003).

Como exemplo, Skoog et al (2006) ilustram o equilíbrio representado por uma solução diluída que contém íons Ca^{2+} ao interagir com uma resina ácida sulfônica:



A constante de seletividade pode ser representada por:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{res}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{H}^+]_{\text{res}}^2}$$

Portanto, como K representa a afinidade da resina por certo íon, quanto maior for o valor de K, maior será a tendência da resina reter este íon. Este processo ocorre de maneira similar para as resinas aniônicas.

5.3 REGENERAÇÃO

Depois de alguns ciclos, as resinas começam a perder a capacidade de troca iônica, pois estão saturadas com os íons que foram absorvidos das soluções com as quais entraram em contato. Para que possam voltar a estar aptas para realizar novas trocas, é necessário que passem por um processo de regeneração, o qual consiste em devolver à resina os seus íons móveis originais.

A regeneração é feita através da lavagem da resina com uma solução regenerante com concentração adequada. O volume de regenerante e sua concentração dependem da resina trocadora em questão. O quadro 2 contém as condições de regeneração recomendadas para as resinas da marca Amberlite. (OHLWEILER, 1974)

Tipo de resina	Forma iônica	Regenerante
Trocadora de cátion fortemente ácida	H ⁺ Na ⁺	HCl, H ₂ SO ₄ NaCl
Trocadora de cátion fracamente ácida	H ⁺ Na ⁺	HCl, H ₂ SO ₄ NaOH
Trocadora de ânion fortemente básica I	OH ⁻ Cl ⁻ SO ₄ ²⁻	NaOH NaCl, HCl Na ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄
Trocadora de ânion fortemente básica II	OH ⁻	NaOH
Trocadora de ânion fracamente básica	Base livre Cl ⁻ SO ₄ ²⁻	NaOH, NH ₄ OH, Na ₂ CO ₃ HCl H ₂ SO ₄

Quadro 2 – Regenerantes para as resinas da marca Amberlite.

Fonte: OHLWEILER, 1974, p. 237.

A solução regenerante possui menor afinidade pela resina do que os íons que estão ligados à mesma, os quais são provenientes de outras soluções tratadas pela resina. Então, para que a troca ocorra, são utilizadas soluções regenerantes concentradas, assim, o grau de afinidade é superado pela maior concentração de íons. (COLLINS; BRAGA, 1987).

6 APLICAÇÕES

São muitas as possíveis aplicações envolvendo a troca iônica que foram desenvolvidas desde o descobrimento desta técnica. A seguir serão discutidas algumas das principais.

6.1 CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA

O desenvolvimento das técnicas cromatográficas envolvendo a troca iônica teve que superar grandes barreiras para se tornar a eficiente cromatografia de íons da atualidade. As Figuras 15 e 16 mostram, respectivamente, um moderno cromatógrafo e o funcionamento de uma coluna de cromatografia de troca aniônica ao selecionar os aminoácidos negativamente carregados.

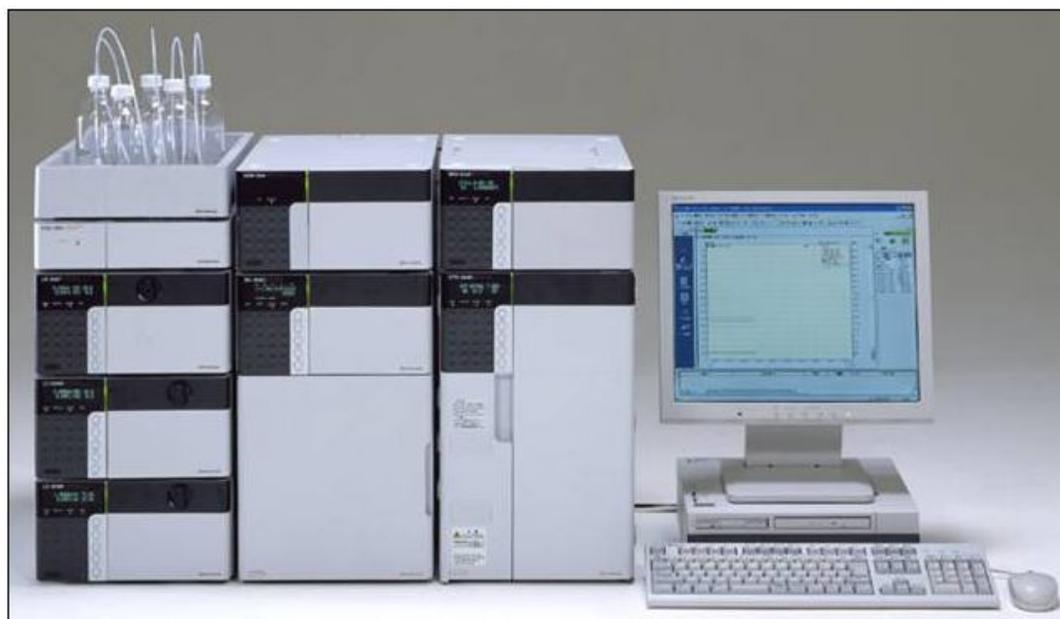


Figura 15 – Cromatógrafo.
Fonte: CROMATÓGRAFO, c2007.

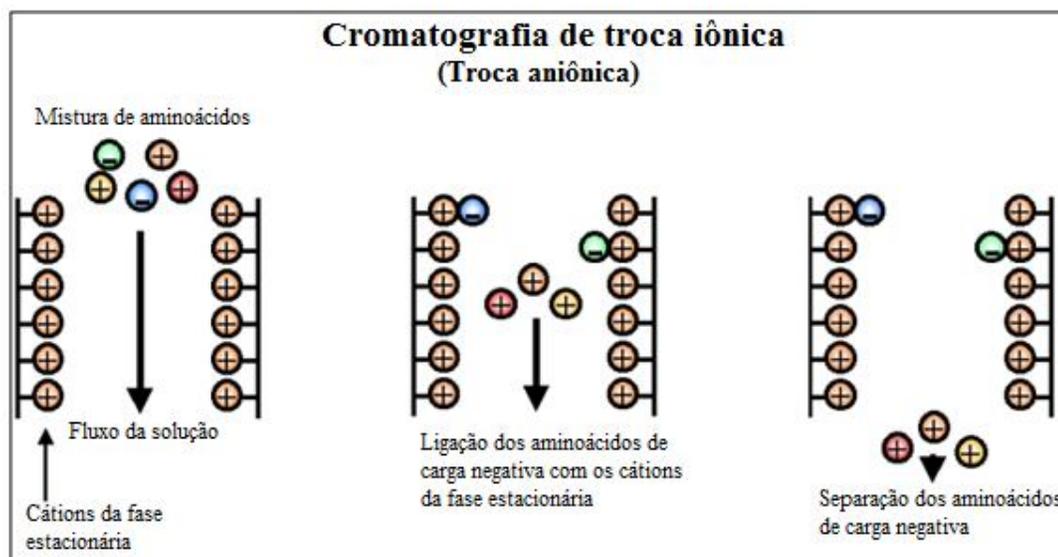


Figura 16 – Coluna de cromatografia de troca aniônica.

Fonte: OPTICAL, c2010, tradução nossa.

Os primeiros desafios consistiam em resolver os problemas com relação ao método de detecção. Naquela época, os detectores mais comuns eram baseados na medição da condutividade, porém estes não eram ideais para as técnicas de troca iônica devido às altas concentrações dos eletrólitos na fase móvel, requeridas para a eluição da maioria dos analitos em um tempo razoável. As condutividades das soluções da maioria dos analitos são menores do que a dos componentes da fase móvel, prejudicando a sensibilidade do detector. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Essa situação acarretou um atraso no desenvolvimento da cromatografia de troca iônica. Os avanços só foram possíveis após 1975, quando os funcionários da Dow Chemical Company desenvolveram um método de supressão do eluente, tornando possível a detecção condutométrica dos íons eluídos. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Essa técnica consiste na introdução de uma coluna supressora do eluente logo após a coluna trocadora de íons. Essa coluna é recheada com uma segunda resina trocadora de íons com a finalidade de converter efetivamente os íons do solvente de eluição para espécies moleculares de ionização limitada, as quais não afetam a condutividade dos íons dos analitos. (SKOOG et al., 2006).

Como exemplo de cromatografia aniônica com supressão iônica, Harris (2008) considera uma amostra contendo NaNO_3 e CaSO_4 injetada em uma coluna de separação aniônica na forma de carbonato seguida pela eluição com KOH . Ao entrar em equilíbrio com a resina, o NO_3^- e o SO_4^{2-} são deslocados lentamente pelo eluente OH^- . Os cátions Na^+ e Ca^{2+} são removidos por lavagem. Depois de eluídos da coluna, o KNO_3 e o Na_2SO_4 não são

facilmente detectáveis, já que o solvente possui uma alta concentração de KOH, cuja alta condutividade ofusca as condutividades das soluções dos analitos. Essa solução é então introduzida em uma coluna supressora onde os cátions, neste caso o K^+ , são substituídos pelo H^+ através de uma membrana catiônica. Assim o KOH é convertido em H_2O , que possui baixa condutividade e não influencia na detecção. Por sua vez, os ânions do analito combinam-se com o H^+ , produzindo o HNO_3 ou H_2SO_4 , que possuem alta condutividade e são facilmente detectáveis.

Harris (2008) também explica que na cromatografia catiônica com supressão iônica a técnica é conduzida de maneira semelhante, porém o supressor substitui o Cl^- , proveniente do eluente, com o OH^- , através de uma membrana de troca aniônica. Assim, ao analisar o $NaNO_3$ e o $CaSO_4$ com o HCl como eluente, resultam da coluna de separação o NaCl e o $CaCl_2$ e após ultrapassarem a coluna supressora, restam NaOH e o $Ca(OH)_2$, dois compostos facilmente detectáveis, já que o HCl utilizado como eluente foi convertido em H_2O nesta coluna.

A Figura 17 ilustra os processos de cromatografia aniônica e catiônica com supressão iônica citados acima:

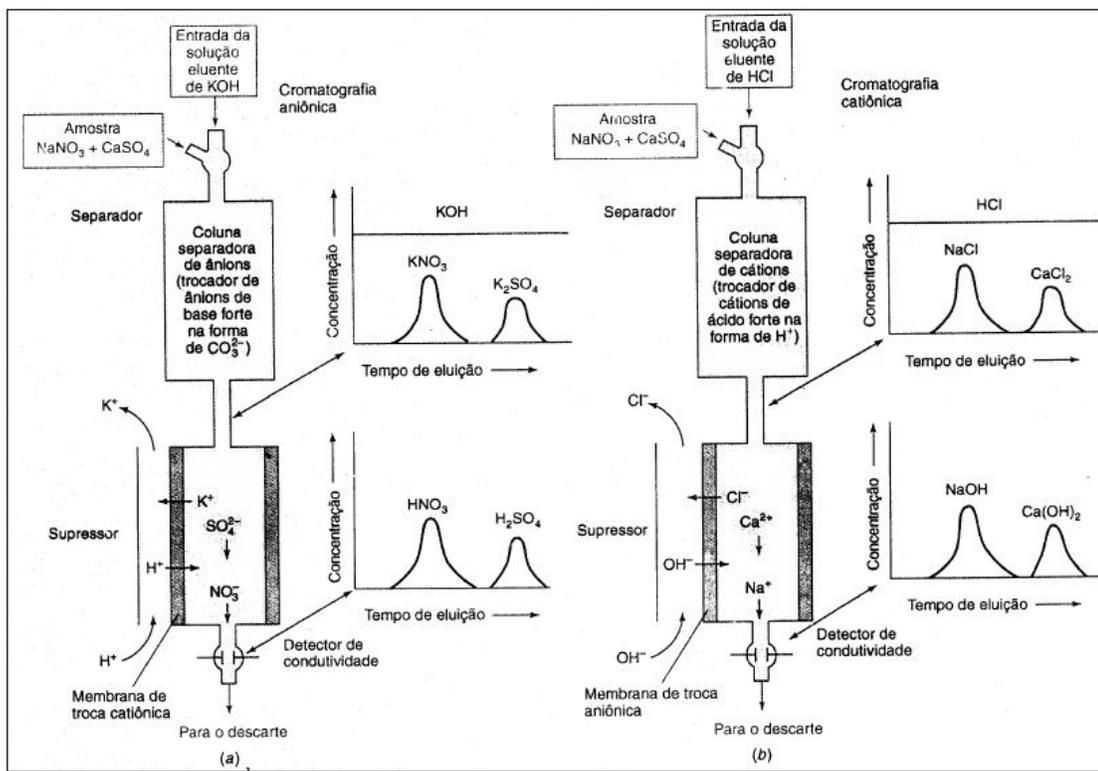


Figura 17 - Cromatografia com supressão iônica.

Fonte: HARRIS, 2008, p. 654.

Além da cromatografia com supressão iônica, atualmente existe também a cromatografia de íons em coluna única, ou cromatografia iônica sem supressão. Esse método traz algumas vantagens como, por exemplo, não requerer equipamentos especiais para supressão. Porém, em relação à determinação de ânions, este método mostra-se um pouco menos sensível do que os métodos que empregam as colunas supressoras. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Segundo Skoog et al. (2006), o método baseia-se na pequena diferença de condutividade entre os íons da amostra e os íons provenientes do eluente. Para acentuar essas diferenças, são empregados eluentes de baixa condutividade e trocadores de baixa capacidade, os quais permitem a eluição com soluções com baixas concentrações de eletrólitos.

Esse tipo de cromatografia é muito utilizado na determinação de ânions provenientes de ácidos fracos, como o borato, silicato, sulfeto e cianeto. Esses ânions não são compatíveis com a técnica baseada em supressores iônicos, pois são convertidos em espécies com a condutividade muito baixa (por exemplo, o H_2S). (HARRIS, 2008).

A resina empregada na cromatografia aniônica sem supressão possui capacidade de troca próxima a 5 $\mu\text{equiv/g}$ e são utilizados como eluentes sais de Na^+ ou K^+ dos ácidos benzóico, p-hidroxibenzóico ou ftálico, na concentração de 10^{-4} mols.L^{-1} . Já para a cromatografia catiônica sem supressão, a eluição é feita com HNO_3 diluído para íons monovalentes e sais de etilenodiamônio ($^+\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+$) para íons divalentes. (HARRIS, 2008).

6.1.1 Recheios das colunas de troca iônica

Com o desenvolvimento da cromatografia de troca iônica, observou-se que as colunas recheadas com partículas poliméricas porosas não são completamente satisfatórias. Esse tipo de partícula gera uma velocidade lenta de difusão das moléculas do analito através dos microporos da matriz. Holler, Skoog e Crouch (2009) explicam que foram criados dois novos tipos de recheio para as colunas a fim de contornar este problema. O primeiro é constituído por pequenas esferas poliméricas que possuem a sua superfície recoberta com resina trocadora iônica sintética. O segundo é obtido através do recobrimento de micropartículas porosas de sílica com um filme fino do trocador. Esses dois métodos proporcionam o aumento na velocidade de difusão da solução através da coluna, aumentando sua eficiência. Em geral os trocadores baseados em sílica possuem maior eficiência, porém são estáveis em um intervalo

limitado de pH (ao contrario dos recheios baseados em polímeros) e são incompatíveis com detecção à base de supressor.

6.2 PURIFICAÇÃO DE ÁGUA

O processo de troca iônica é amplamente utilizado na remoção de íons indesejáveis na água, seja para uso laboratorial, industrial ou até mesmo doméstico.

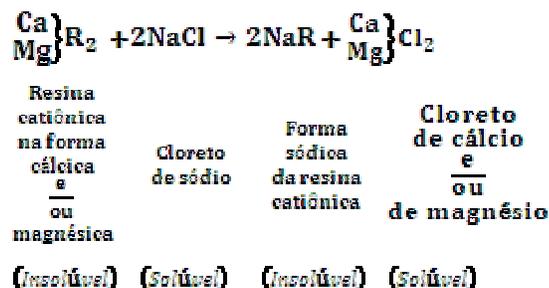
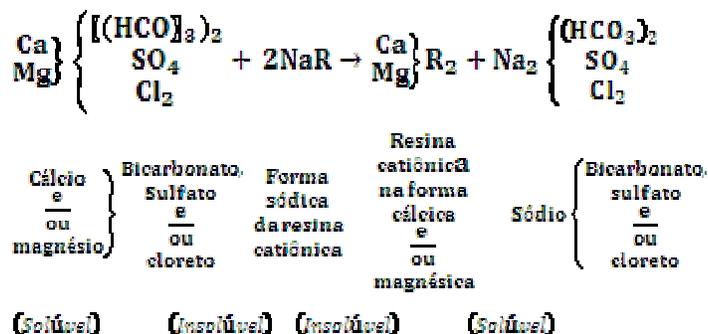
Para as aplicações industriais e domésticas, são normalmente utilizadas resinas catiônicas com a finalidade de remover ou reduzir a dureza da água, processo denominado por Shreve e Brink Júnior (1997) como abrandamento. A Figura 18 representa um abrandador para uso industrial.



Figura 18 - Abrandador de água para uso industrial.
Fonte: ABRANDADORES, c2004.

Geralmente, as resinas empregadas nos processos de abrandamento de água são as de poliestireno-divinilbenzeno sulfonadas, ligadas a íons móveis de sódio. Durante o abrandamento os íons cálcio e magnésio são removidos através da troca com os íons sódio, provenientes da resina. Quando a resina está saturada, passa por uma regeneração a fim de retomar os íons sódio perdidos durante as trocas iônicas. A solução regenerante é composta por cloreto sódio, em um pH que varia de 6 a 8. A seguir estão as reações procedentes dos

processos de abrandamento e regeneração das resinas trocadoras, respectivamente. (SHREVE; BRINK JÚNIOR, 1997).



O equipamento utilizado no abrandamento de água é constituído por um tanque cilíndrico, grande e fechado, onde se encontra a resina catiônica. A água a ser abrandada pode fluir de cima para baixo. Também estão dispostos, junto ao tanque principal, tanques de armazenamento de salmoura e sal, que serão utilizados na regeneração. A corrente de solução regenerante flui em sentido contrário durante a regeneração. Comercialmente, são encontrados abrandadores que realizam o processo de regeneração de maneira automática ou manual. A dureza da água abrandada por troca iônica é usualmente considerada nula, e nos casos em que águas muito duras são tratadas, é conveniente realizar um pré-tratamento da mesma utilizando cal, o qual consiste em reduzir os sólidos dissolvidos pela precipitação do carbonato de cálcio. (SHREVE; BRINK JÚNIOR, 1997).

A Figura 19 representa o interior de um abrandador de água.

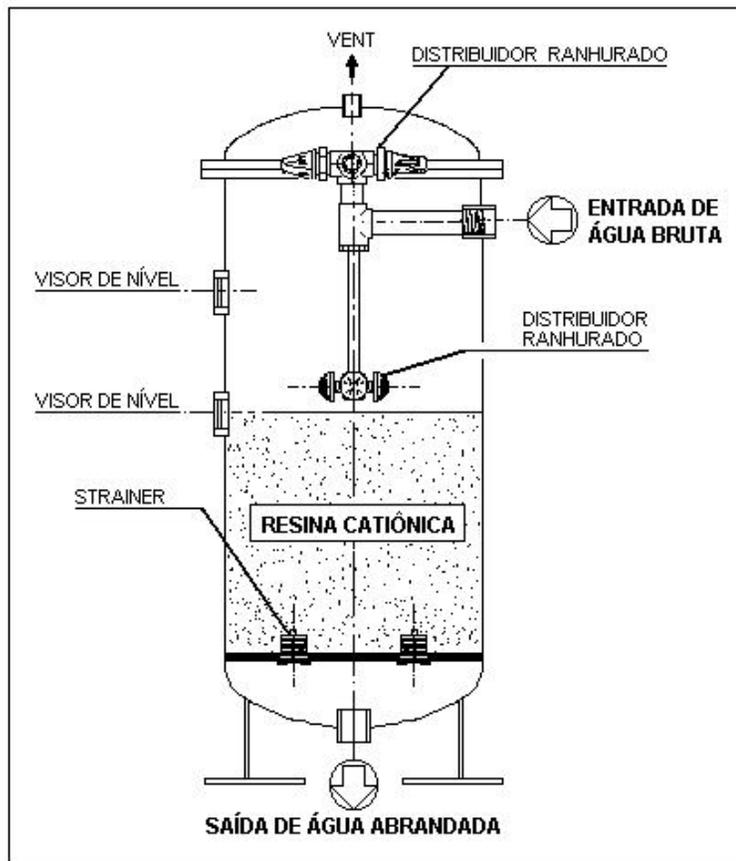


Figura 19 - Interior de um abrandador de água
 Fonte: ABRANDADORES, c2004.

Já para o uso doméstico, Skoog et al (2006) explicam que estão disponíveis alguns aparelhos de pequeno porte, e que são capazes de anular os problemas causados pela dureza da água. Este equipamento é composto por um tanque que contém uma resina de troca iônica, um reservatório de sal, e várias válvulas e reguladores para o controlador do fluxo de água, conforme a Figura 20:

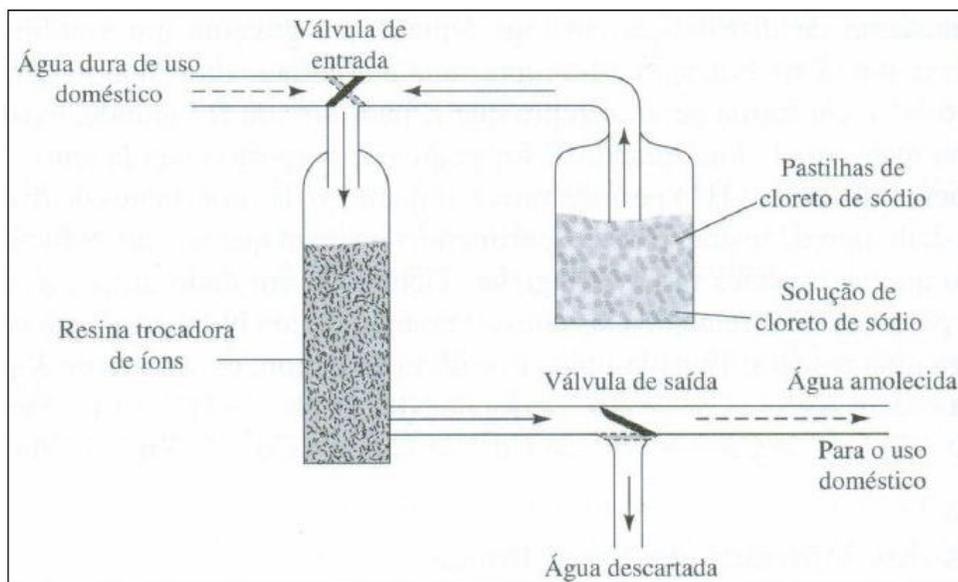


Figura 20 - Abrandador de água para uso doméstico.
 Fonte: SKOOG et al, 2006, p. 874.

Em relação ao uso laboratorial, as resinas possuem grande aplicabilidade no tratamento da água que será utilizada em análises, no preparo de soluções, e outros casos em que são requeridos altos níveis de pureza. Segundo Applications [200-?], este tratamento pode proceder de duas maneiras:

A primeira consiste em passar a água primeiramente por uma coluna de resina catiônica na qual os cátions são substituídos por H^+ . Em seguida a água passa por uma coluna de resina aniônica, na qual os ânions são substituídos por OH^- . Os íons H^+ e OH^- combinam-se, produzindo novas moléculas de água. Este método facilita muito a regeneração, já que as resinas, aniônica e catiônica, estão armazenadas em colunas separadas, porém a água tratada possui alguns traços de sódio e sílica. Os resultados de condutividade da água obtida estão entre $0,2$ e 1 mS.cm^{-1} .

A segunda maneira diz respeito ao “polimento” da água pré-tratada por outro método de purificação, como por exemplo, em um sistema de osmose reversa. As resinas catiônicas e aniônicas estão dispostas em uma mesma coluna, denominada coluna de leito misto. Este procedimento é utilizado nos casos em que a água requerida necessita de extrema pureza. Existe, porém, uma grande dificuldade na regeneração das resinas contidas em colunas de leito misto, já que para que esta seja possível, é necessária a separação das resinas catiônicas e aniônicas antes do contato com a solução regenerante, pois a solução regenerante da resina catiônica satura a resina aniônica e a solução regenerante da resina aniônica satura a resina catiônica. Os resultados de condutividade da água obtida estão entre $0,055$ e $0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$.

A Figura 21 mostra um deionizador de água que utiliza o sistema de osmose reversa, seguido de polimento em coluna de leito misto.



Figura 21 - Sistema de osmose reversa com coluna de leito misto.
Fonte: SISTEMA, c2007.

6.3 OUTRAS APLICAÇÕES

Abaixo estão descritas algumas das demais aplicações da troca iônica, conforme Nascimento (1988):

- Tratamento de efluentes: A troca iônica é normalmente implantada no tratamento de efluentes constituídos por materiais tóxicos e radioativos. Esse processo possibilita a recuperação de metais, reagentes e água, que podem ser reaproveitados no processo, trazendo grandes benefícios econômicos e ambientais. É amplamente utilizado no tratamento de efluentes resultantes de processos de acabamento de metais, como por exemplo, a prateação e a anodização; na remoção de metais e ânions potencialmente tóxicos em águas naturais de minas e na descontaminação da água utilizada em reatores nucleares, como o da Figura 22.



Figura 22 - Reator nuclear.
Fonte: NUCLEAR, c2010.

- Refino de carboidratos: Frequentemente os processos de abrandamento, desmineralização e descoloração de extratos em indústrias de carboidratos, como o açúcar, são realizados através da troca iônica, resultando na redução da concentração de impurezas iônicas no licor, melhorando a qualidade do produto. São utilizadas resinas catiônicas e aniônicas fortes na desmineralização e remoção de ânions orgânicos que causam a coloração indesejada dos açúcares. A Figura 23 mostra um exemplo de usina de açúcar.



Figura 23 - Usina de açúcar.

Fonte: SALOMÃO; RAMOS, 2009.

- Processos de recuperação: A troca iônica permite a recuperação de íons em soluções muito diluídas, nas quais operações de precipitação e evaporação seriam economicamente inviáveis. Diversos metais como urânio, tório, terras raras, ouro, prata, cromo, cobre e zinco podem ser recuperados e purificados comercialmente por troca iônica.

- Aplicações analíticas: Como já foi descrito anteriormente, a troca iônica é amplamente usada na química analítica através da cromatografia de troca iônica. Além dos métodos cromatográficos, essa técnica também contribui na remoção de interferentes ou na concentração de íons para posterior análise. Alguns exemplos são a concentração de terras raras, remoção de Fe(III) como matriz interferente, na forma de cloro-complexo aniônico e a pré-concentração de elementos traços em prospecção e exploração geoquímica.

- Processos farmacêuticos e biológicos: Possibilita a recuperação de antibióticos como a estreptomicina e neomicina. O caldo de fermentação contendo o antibiótico impuro é tratado com uma resina catiônica poliacrílica a fim de excluir outras impurezas orgânicas.

- Aplicações médicas: A troca iônica também pode ser aplicada em funções terapêuticas, ajustando ou alterando o balanço de íons nos fluidos do corpo e no sangue. Resinas mistas na forma de cálcio e magnésio podem ser utilizadas em máquinas de diálise para tratamento de pacientes com problemas renais para ajustar os altos níveis de potássio no sangue. Resinas catiônicas, como a representada na Figura 24, com íons móveis potássio ou hidrogênio podem ser administradas para a absorção do excesso de sódio em pacientes hipertensos, permitindo que estes continuem com uma dieta contendo o NaCl. O tratamento de úlceras também pode ser auxiliado pelo emprego de resinas aniônicas fracas, que controlam a acidez peptídica.



Figura 24 – Resina para aplicações médicas.
Fonte: PHARMACEUTICAL, c2010.

7 CONCLUSÃO

Depois de realizada a pesquisa bibliográfica no presente trabalho, pode-se concluir que os trocadores iônicos possuem grande importância e merecem destaque dentre os demais métodos de separação de substâncias, seja pela ampla aplicabilidade nas áreas industriais e laboratoriais ou pela beleza da química presente nos mecanismos de funcionamento e características destes materiais.

Como foi constatado durante o trabalho, os primeiros usos dos trocadores iônicos ocorreram há mais de um século. No início, estes materiais eram constituídos de trocadores inorgânicos encontrados naturalmente; aprimoramentos da eficiência destes materiais e o desenvolvimento de trocadores sintéticos foram possíveis graças a grandes cientistas como Way, Thompson, Gans, Folin, Bell, Adams, Holmes, Moore, Stein e Fruton, que dedicaram suas pesquisas às propriedades destes valiosos materiais.

Também foram discutidos os conceitos, classificações, mecanismos de funcionamento e aplicações dos trocadores, sobretudo das resinas orgânicas, as quais representam a parcela com maior aplicabilidade dentre os trocadores. Através deste estudo, foi possível observar características extremamente interessantes, como o funcionamento do processo de troca iônica, a seletividade dos trocadores (a qual explica que um trocador possui diferentes afinidades por diferentes íons), e a regeneração dos mesmos, que permite a recuperação destes materiais, mesmo após estarem saturados com os íons que foram absorvidos das soluções com as quais entraram em contato.

Todas estas características permitiram que mesmo após mais de um século, estes materiais continuem sendo muito utilizados, principalmente em áreas avançadas como a química analítica, medicina, biologia, farmácia e na área industrial.

Por fim, este trabalho possibilitou a constatação da falta de pesquisas aprofundadas sobre este assunto, especialmente no Brasil, estudos estes que poderiam permitir maiores avanços na aplicabilidade dos trocadores iônicos, gerando grandes benefícios para a nação.

REFERÊNCIAS

APPLICATIONS of ion exchange resins in water treatment. **François de Dardel's homepage**, [200-?]. Disponível em: < <http://dardel.info/IX/applications.html>>. Acesso em: 25 ago. 2010.

ABRANDADORES. **Aquafil**, c2004. Disponível em: <<http://www.aquafil.com.br/abranda.htm>>. Acesso em 17 nov. 2010.

CLASSIFICATION and Separation Methods. **Ecompound**, c2007. Disponível em: <http://www.ecompound.com/Reaction%20reference/reaction_workup_and_separation.htm>. Acesso em: 13 abr 2010.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: UNICAMP, 1987.

COUTINHO, F. M. B. et al. Resinas sulfônicas: síntese, caracterização e avaliação em reações de alquilação. **Polímeros**. v.13, n.3, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000300003&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 24 ago. 2010.

CROMATÓGRAFO líquido. **Shimadzu do Brasil**, c2007. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/cromatografos/lc_ms/2d_bioanalise_co-sense.aspx>. Acesso em: 15 nov. 2010.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.

FOUST, A. S. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ION exchange basics. **François de Dardel's homepage**, [200-?]. Disponível em: < http://dardel.info/IX/IX_Intro.html >. Acesso em: 25 ago. 2010.

ION exchange resin structure. **François de Dardel's homepage**. [200-?]. Disponível em: <http://dardel.info/IX/resin_structure.html>. Acesso em: 25 ago. 2010.

KLOCK, U. **Química da madeira**. Curitiba: UFPR, 2005. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/quimicadamadeira.pdf>>. Acesso em: 21 abr 2010.

LANXESS Lewatit ions exchange resins. **Lenntech**, c2009. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/products/resins/lanxess-lewatit/lanxess-lewatit-ion-resins.htm>>. Acesso em: 13 abr 2010.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

LUCAS, F. L.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

METHODS for Working with Proteins. **Southern Illinois University School of Medicine**, c2010. Disponível em: <http://web.siumed.edu/~bbartholomew/images/protein_methods/struct_repeating_unit_agaro.gif>. Acesso em: 13 abr 2010.

NASCIMENTO, M. R. L. do. **Remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de mina por resina de troca iônica**. 1988. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

NUCLEAR grade mixed bed. **Purolite**, c2010. Disponível em: <<http://www.purolite.com/default.aspx?RelID=606306>>. Acesso em: 18 nov. 2010.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora S.A., 1974.

OPTICAL activity & stereochemistry of amino acids, Spectroscopic properties of amino acids, Separation and analysis of amino acids. **Zampbioworld**, c2010. Disponível em: <<http://www.zampbioworld.org/material/biochemistry/biochem054.php>>. Acesso em: 15 nov. 2010.

PHARMACEUTICAL and biotechnology application summary. **Purolite**, c2010. Disponível em:

<<http://www.purolite.com/Customized/Uploads/Pharmaceutical%20brochure%206%20Dec%202009.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2010.

POLÍMEROS. **Educar.sc.usp**, [c2003?]. Disponível em:
<<http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2003/quimica/paginahtml/polimeros1.htm>>. Acesso em: 8 abr. 2010.

POMBEIRO, A. J. L. O. **Técnicas e operações unitárias em química laboratorial**. 4 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2003.

SALOMÃO, A.; RAMOS, M. Vem aí a Alcoolbrás. **Revista época**, 2009. Disponível em:
<<http://revistaepoca.globo.com/Revista/Epoca/0,,EMI58021-15259,00.html>>. Acesso em: 18 nov. 2010.

SEPHADEX chemical and physical properties. **Southern Illinois University School of Medicine**, c2010. Disponível em:
<http://web.siumed.edu/~bbartholomew/images/protein_methods/sephadex.gif > Acesso em: 13 abr 2010.

SHREVE, R. N.; BRINK JÚNIOR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1997.

SISTEMA de Osmose Reversa Evolution. **Permutation**, c2007. Disponível em:
<http://www.permutation.com.br/www2/index.php?option=com_content&task=view&id=104&Itemid=190>. Acesso em: 18 nov. 2010.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.