



DISTRIBUIÇÃO DE IÕES Ca^{2+} E Sr^{2+} EM SISTEMAS HETEROGÉNEOS SÓLIDO-LÍQUIDO

Determinámos em condições de equilíbrio ($25,0^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$) valores da razão de distribuição K_d e do coeficiente de selectividade $K_{H^+}^{\text{Me}^{2+}}$ dos iões Ca^{2+} e Sr^{2+} entre a Dowex 50 Wx8 e uma matriz líquida na qual fizemos variar a concentração em ácidos clorídrico (1 a 5M) e o teor (10 a 50 % V/V) de solvente (propanóis e butanóis).

Uma série de curvas mostra a influência da constante dielétrica do meio e da própria estrutura do álcool nos valores das grandezas referidas.

Aproveitando uma das condições da matriz líquida com a qual se obtiveram os maiores valores para o factor de separação, mostramos o comportamento em coluna destas espécies iónicas (usando Ca^{45} e Sr^{90} como indicadores radioactivos) numa perspectiva de ulteriores estudos de separação.

1 — INTRODUÇÃO

Os estudos realizados durante as últimas três décadas sobre as reacções de troca iónica, entre permutadores sólidos e fases líquidas, conduziram a resultados de muito interesse científico e de notável importância tecnológica [1].

Não só a água, considerada o dissolvente por excelência, mas também alguns solventes orgânicos, como álcoois, acetonas e outros, permitem aquelas reacções em seu seio e, assim, o seu uso alarga, a uma nova dimensão, as propriedades dos sistemas permutadores iónicos.

Com efeito, as investigações realizadas por AKEROYD, KRESSMAN e COOPER [2], por GABLE e STROBEL [3], GREGOR, NOBEL e GOTTIEB [4], por FESSLER e STROBEL [5], STELOW e outros [7, 8, 9], mostraram que a presença de certos solventes orgânicos nas fases líquidas modifica a distribuição de iões entre os permutadores sólidos e essas fases; e pode até provocar alterações nas sequências iónicas observadas em meios somente aquosos. A indicada acção é ainda reforçada pela adição de ácidos inorgânicos [3, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

A última revisão publicada sobre tais sistemas [15] mostra claramente o interesse de estudos sobre estes assuntos, e o muito que ainda é necessário investigar para se poderem estabelecer bases teóricas aplicáveis em condições muito variadas.

São numerosas as publicações sobre casos em que intervieram soluções de sais alcalinos [2, 3, 5, 11, 12] e permutadores sólidos; mas o mesmo não acontece em relação às espécies iónicas bivalentes Ca^{2+} e Sr^{2+} , quando integradas em sistemas clorídricos aquo-orgânicos [13, 14] e permutador sólido.

É do conhecimento geral que as propriedades químicas e físico-químicas do cálcio e as do estrôncio são muito semelhantes, e que estes elementos quase sempre se acompanham na Natureza.

Além disto, um dos isótopos, o ^{90}Sr , é um poluidor radioactivo do meio ambiente [41, 42], na medida em que provém da cisão do urânio; e é um dos componentes dos desperdícios radioactivos das centrais nucleares.

Assim, o nosso principal objectivo incidiu na procura de divergências entre as propriedades do cálcio e as do estrôncio que, embora pequenas, pudessem servir de base a processos de fácil separação entre os dois elementos.

Com este artigo divulgamos alguns resultados das experiências que realizámos com estas espécies químicas em soluções aquosas de variadas composições em ácido clorídrico e álcoois, em presença de um permutador

catiónico de função ácido forte.

Também mostramos a interligação das reacções de troca iónica com a constante dieléctrica da fase líquida, com a estrutura das moléculas do álcool, e ainda com outros parâmetros.

Ainda a partir dos valores obtidos para grandezas características destes sistemas podemos obter factores de separação com provável aplicabilidade em processos de separação destas espécies em colunas.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

Utilizámos reagentes de proveniência BDH, puros para análise, sem ulterior purificação.

As soluções foram preparadas a partir do cloreto de cálcio e do cloreto de estrôncio, obtidos por acção do ácido clorídrico sobre os carbonatos respectivos, eliminando o excesso de ácido por evaporação.

Como permutador catiónico usámos a Dowex 50W x 8 (50 – 100 mesh) convenientemente tratada por ciclos de regeneração e levada à forma final H^+ . A humidade foi determinada por aquecimento, em estufa a 80°C , até peso constante.

Nos estudos feitos em condições de equilíbrio, massas do permutador foram postas em contacto com um certo volume de solução que continha não só cloreto de cálcio ou cloreto de estrôncio, mas também um monol, ácido clorídrico e água em concentrações diferentes para cada caso.

As misturas, mantidas em frascos hermeticamente tapados, foram agitadas e em banho de óleo à temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, durante pelo menos vinte e quatro horas, tempo que verificámos suficiente para ser atingido o equilíbrio. Em todas as experiências usámos iguais concentrações iniciais dos sais e não ultrapassámos 6 % da capacidade total do permutador.

Depois de separar as duas fases, levámos a seco conhecidas porções alíquotas do líquido, retomámos o resíduo por água e doseámos-lhe o cálcio e o estrôncio. Os processos de doseamento utilizados foram o da complexometria com E.D.T.A. e negro de ericromo, em meio tampão, e o radioactivo quando usámos os radioisótopos cálcio -45 e o estrôncio -90.

Este último processo somente foi usado em experiências em coluna; no caso do estrôncio houve necessidade de separá-lo do ítrio, seu descendente, no início de cada experiência.

Utilizámos colunas cilíndricas de 1,08 cm de diâmetro e

40 cm de altura em Dowex 50W x 8, na forma H^+ para cada espécie iónica. As quantidades de cálcio e de estrôncio introduzidas em cada coluna estavam na proporção de cerca de 3:1 respectivamente. A ordem de grandeza desta proporção é consequente de um enriquecimento em estrôncio [41] por eliminação parcial do cálcio, pela insolubilidade do nitrato de estrôncio em ácido azótico concentrado, principalmente quando o estrôncio exista em meios muito ricos em cálcio (águas oceânicas, por exemplo).

A eluição decorreu à velocidade constante $0,3 \text{ ml min}^{-1}$, colectando-se sucessivamente fracções de 6,2 ml de efluente com a ajuda de um colector de fracções Shandon. Cada fracção do efluente, após redução a pequeno volume foi transferida para discos de 3 cm de diâmetro, secas e depois medida a sua radioactividade.

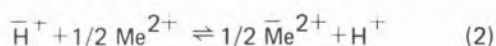
No caso do estrôncio aguardámos o crescimento do ítrio-90, até equilíbrio radioactivo do par $\text{Sr}(90)^+ + \text{Y}(90)$ (cerca de 14 dias), e medimos então o radiamento do ítrio -90 eliminando o do estrôncio por absorção do seu radiamento fraco, num filtro de 175 mg/cm^2 de alumínio.

O conjunto contador do radiamento é de origem Tracer Lab, dele fazendo parte uma unidade contadora Omni-Guard, de baixo fundo, com escoamento de gás raro, e ainda um mudador automático de amostras e um registor numérico.

3 – RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Os resultados experimentais que obtivemos permitiram-nos calcular os valores de duas grandezas, geralmente usadas para caracterizar cada sistema heterógeno do tipo considerado [1, 17, 19, 21]: o coeficiente de selectividade $K_{\text{H}^+}^{\text{Me}^{2+}}$ e a razão de distribuição k_d .

A distribuição química que traduz o equilíbrio do sistema em estudo pode ser representada pelo esquema:



correspondendo o traço por cima dos símbolos à espécie iónica na fase sólida.

O coeficiente de selectividade do permutador para uma dada espécie iónica bivalente pode ser expresso pelo valor da constante [19, 21]

$$K_{H^+}^{Me^{2+}} = \frac{\bar{N}^{1/2} \cdot m_{H^+}}{\bar{N} \cdot m_{Me^{2+}}^{1/2}} \quad (b)$$

representando \bar{N} as fracções parciais molares das espécies iónicas na fase sólida e m as respectivas molalidades em solução.

Adoptar esta grandeza em vez da constante termodinâmica [17, 18, 21, 27] simplifica e facilita a discussão dos resultados, na medida em que a determinação desta última constante estão ligadas inúmeras dificuldades [20, 24], inerentes aos meios contendo solventes orgânicos (coeficientes de actividade por exemplo), pois são previsíveis fenómenos complexos diversos, mutuamente dependentes, intervindo simultaneamente nesses equilíbrios.

A outra grandeza acima referida — a razão de distribuição — é usualmente definida por:

$$K_d = \frac{n_{Me^{2+}} / g \text{ perm. sec}}{n_{Me^{2+}} / ml \text{ sol}} \quad (c)$$

Substituindo os valores de \bar{N} pela razão entre o número de moles da espécie iónica bivalente por grama de permutador seco e a capacidade total do permutador em H^+ (c_{H^+}) e $Me_{H^+}^{2+}$ pela unidade em virtude de muito pequenas concentrações que usámos, obtemos a relação d) entre $K_{H^+}^{Me^{2+}}$ e K_d [21].

$$K_{H^+}^{Me^{2+}} = K_d^{1/2} \frac{m_{H^+} d^{1/2}}{c_{H^+}^{1/2}} \quad (d)$$

Se fossem conhecidos os coeficientes de actividade das espécies iónicas, em cada caso estudado, poderíamos obter um valor corrigido do coeficiente de selectividade. No entanto, se relacionarmos a molaridade m_{H^+} com a molaridade das soluções em ácido clorídrico, abstraindo das possíveis formas dissociadas ou associadas, do mesmo ácido, que porventura estejam presentes, obtém-se a relação que usámos nos nossos cálculos:

$$K_{H^+}^{Me^{2+}} = K_d^{1/2} \frac{[HCl]}{c_{H^+}^{1/2} d^{1/2}} \quad (e)$$

Os valores das grandezas atrás referidas encontram-se resumidas nos quadros I, II, III onde cada número é a média, pelo menos, de três experiências com cada espécie iónica. Nos cálculos utilizámos o valor de c_{H^+} indicado pelo fabricante, e os valores das densidades das soluções que determinámos experimentalmente com

picnómetro adequado.

Os poucos resultados com o propanil-1 resultam de termos limitado o nosso estudo ao comportamento destas espécies iónicas, em condições não encontradas na bibliografia. Com o butanol-1 e o butanol-2, os valores referem-se às concentrações em que foi possível obter uma fase líquida homogénea, pois é pequena a solubilidade destes alcoois na água e na presença de ácido clorídrico.

Ao examinar cada caso estudado verifica-se que os valores destas grandezas são mais elevados para o estrôncio do que para o cálcio, o que pode ser atribuível às próprias dimensões dos iões hidratados [20] ($Sr^{2+} - 4,04 \text{ \AA}$ e $Ca^{2+} - 4,12 \text{ \AA}$).

Nota-se também nos quadros I, II, e III que o aumento na concentração do solvente orgânico, isto é com a diminuição da constante dieléctrica do meio, os valores de K_d e também os de $K_{H^+}^{Me^{2+}}$ variam no mesmo sentido que aquela concentração. Esta observação confirma para estes alcoois, os resultados observados por outros autores com o metanol, etanol e acetona [3, 4, 5, 6, 30, 37]. Contrariamente ao encontrado por outros autores [1, 15, 38, 39, 40], nem sempre ao aumento do número de átomos de carbono da cadeia carbonada corresponde uma diminuição no valor de K_d .

Para melhor se reconhecer a influência do ácido clorídrico na distribuição dos iões, entre o permutador e a solução, apresentamos apenas o gráfico 1, referente aos iões cálcio, onde se relaciona o $\log K_d$ com $\log \frac{[HCl]}{[HCl]}$ para misturas em que intervém o 2-propanol. Para o estrôncio o comportamento é muito semelhante.

Na ausência de 2-propanol e até à concentração de 20 % neste álcool, a referida variação é traduzida por rectas de coeficiente angular 2 [6, 17, 19, 28]; mas este valor é modificado para maiores concentrações do álcool.

A invasão da solução na fase sólida é maior quando a mistura aquo-orgânica contém também ácido clorídrico, e cresce com o aumento da sua concentração [1, 15, 25, 38].

O valor 2 para o coeficiente angular até aquela concentração em álcool poderá indicar que a estrutura da fase líquida no interior dos grânulos da Dowex se não alterou grandemente, na medida em que há uma preferência do permutador para a água [3, 5] até um certo valor da fracção parcial molar em moléculas orgânicas. A partir desse valor a entrada de maior quantidade de solvente provocará uma alteração dessa estrutura, diminuição do grau de hidratação do H^+ , facilitando a saída de alguns

destes iões e uma entrada preferencial de iões de maior valência [19] (aumento de K_d e de $K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$ com o aumento da fracção parcial molar do álcool na mistura). Mostra-se que ainda é mais evidente o efeito do ácido clorídrico nos gráficos 2 e 3; observam-se mínimos às concentrações 2M e 3M, respectivamente para cálcio e para o estrôncio, quer para o propanol quer para o butanol terciário, apesar de ser notada uma influência intrinsecamente diferente dum para outro álcool.

Parece que estas acentuadas diferenças dependem não só de alguns factores já apontados, como da sua maior solvatação [26] mas ainda da possibilidade de formação de pares iónicos [20] com o aumento da concentração em ácido clorídrico e em solvente.

Como é sabido, em meios diferentes dos aquosos, a teoria de BJERRUM [31] sobre associações iónicas indica, e a experiência confirma, que os iões tendem a associar-se tanto mais quanto menor for a constante dieléctrica do meio.

Quadro I
Propanol-1

HCl moles/l	Espécie	Álcool % V/V					
		20		30		40	
		K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$
2M	Ca					21,7	4,1
	Sr					32,6	5,1
4M	Ca	3,5	3,33	6,7	4,6	14,9	6,9
	Sr	7,2	4,78	8,6	5,2	16,3	7,2

Propanol-2

HCl moles/l	Espécie iónica	Álcool % V/V /									
		20		30		40		50		60	
		K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$
1	Ca	71,3	3,8	79,7	4,0	113,1	4,7				
	Sr	94,6	4,3	128,6	5,1	188,9	6,1				
2	Ca	14,3	3,4	17,3	3,7	25,2	4,6				
	Sr	21,8	4,2	28,1	4,7	39,9	5,6	75,5	7,7		
3	Ca	6,90	3,5	10,2	4,3	16,7	5,5	21,1	6,1	43,5	
	Sr	8,80	4,0	12,9	4,8	24,7	6,6	33,5	7,7	45,9	9,1
4	Ca	3,90	3,5	6,70	4,6	15,3	7,0				
	Sr	7,40	4,8	10,9	5,9	17,2	7,4				

Quadro II
1-butanol
5 %

Espécie iónica	HCl moles/l							
	1M		2M		3M		4M	
	K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$	K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$	K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$	K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$
Ca	39,2	2,8	12,3	3,1	5,6	3,2	3,5	3,3
Sr	44	2,9	18,2	3,8	10,3	4,3	6,0	4,4

2-butanol

HCl moles/l	Espécie iónica	Álcool % V/V			
		10		20	
		K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$	K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$
1M	Ca	54,5	3,3		
	Sr	67,0	3,7	120,2	
2M	Ca	13,6	3,3		
	Sr	15,8	3,6	20,0	4,0
3M	Ca	5,6	3,2	6,5	3,4
	Sr	10,6	4,4	11,5	4,5
4M	Ca	4,4	3,8		
	Sr	7,3	4,8	5,5	4,2

Até com electrólitos considerados fortes, se estiverem dissolvidos em líquidos de pequeno valor de constante dieléctrica, as forças colombianas são suficientes para causarem associações [31], mesmo quando presentes em pequenas concentrações.

Na verdade, a influência da constante dieléctrica ϵ [29, 37, 44], sobre os valores de $K_{H^+}^{Me^{2+}}$ pode ser observada pelo gráfico 4, o qual nos revela que $\log K_{H^+}^{Me^{2+}}$ depende linearmente de $1/\epsilon$, até concentração 50 % V/V em 2-propanol; um análogo comportamento foi reconheci-

do com o *t*-butanol mas com menores valores dos coeficientes angulares das rectas. A expressão de DENISON, RAMSEY e GILBERSON [32] sobre a associação relaciona a constante de associação com a constante dieléctrica do meio pela expressão:

$$\log K = k + \frac{0,43}{RT} \cdot N \cdot e^2 \frac{Z_1 Z_2}{r_1 + r_2} \cdot \frac{1}{\epsilon} \quad (f)$$

sendo K a constante de associação dos iões, k constante

Quadro III
t-Butanol

HCl moles/l		Solvente % V/V									
		0		20		30		40		50	
Espécie iónica		K _d	K ^{Me²} _{H⁺}	K _d	K ^{Me²} _{H⁺}	K _d	K ^{Me²} _{H⁺}	K _d	K ^{Me²} _{H⁺}	K _d	K ^{Me²} _{H⁺}
1M	Ca	54,8	3,3	75,2	3,9	81,3	4,0	101,3	4,5		
	Sr										
2M	Ca	14,0	3,3	15,3	3,5	19,3	3,9	25,2	4,5		
	Sr	22,2	4,2	33,7	5,2						
3M	Ca	6,5	3,4	7,5	3,7	8,6	3,9	13,2	4,9		
	Sr	8,9	3,9	12,0	4,6						
4M	Ca	3,9	3,5	5,1	4,0	6,4	4,5	9,3	5,4	11,7	6,1
	Sr	6,6	4,6	7,5	4,9						
5M	Ca	3,9	4,3			4,9	4,9				
	Sr	5,0	5,1								

de proporcionalidade, R constante dos gases perfeitos, T temperatura absoluta, N número de Avogrado, e carga do electrão, Z_1 e Z_2 as valências dos iões considerados, r_1 e r_2 os seus raios atómicos.

Esta expressão representa uma variação linear de $\log K$ com $1/\epsilon$, poderá também traduzir aquele comportamento dos iões, e assim poder admitir-se a hipótese de que os iões poderão associar-se dentro e fora das matrizes sólidas e que a razão $\frac{Z_1 Z_2}{r_1 + r_2}$ será uma das possíveis variáveis onde o denominador poderá variar se entre as espécies iónicas estiver ou não, uma camada de solvatação.

A concentração em ácido clorídrico revela-se interviniente nos valores dos coeficientes angulares das rectas, os quais aumentam com aquela concentração.

Uma justificação termodinâmica poderá ser dada aos fenómenos observados, apesar de se conhecerem poucos dados para os componentes dos sistemas por nós estudados, mas sim em relação aos iões alcalinos [33] e alguns

solventes. Há valores da variação de energia livre de transferência [33], $-\Delta G(\text{H}^+)$, para o H^+ quando este transita de um meio para outro aquo-orgânico. Assim para o metanol, $-\Delta G(\text{H}^+)$ aumenta, mas o valor é menor do que com o 2-propanol e com a acetona.

Assim, pelo menos qualitativamente, podemos justificar o comportamento das espécies iónicas estudadas, se atendermos a que um dos solventes é o 2-propanol e que uma das espécies transferidas é o H^+ que inicialmente se encontra ligado à matriz polimérica sólida.

Também a situação do OH na molécula do álcool tem uma influência nítida na distribuição dos iões no permutador, tanto com os propanóis como com os butanóis.

O efeito indutor dos grupos metilo na densidade da carga do átomo de oxigénio, verificado por medições termodinâmicas de ΔH e ΔG [33], facilitará a formação de pontes de hidrogénio, originando variações na solvatação dos iões, resultando então alterações nos valores de K_d .

Quadro IV

HCl moles/l	Espécie iónica	1-Propanol		2-Propanol		2-Butanol		3-Butanol	
		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		$\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$		$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$		$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	
		20 %	40 %	20 %	40 %	20 %	40 %	20 %	40 %
1M	Ca			71,3	113,1	1		75,2	101,3
	Sr			94,6	188,9	120,2			
2M	Ca		21,7	14,3	25,2			15,3	25,2
	Sr		32,6	21,8	39,9	20,0		33,7	
3M	Ca			6,9	16,7	6,5		7,45	13,2
	Sr			8,8	24,7	11,5		12,03	
4M	Ca	3,5	14,9	3,9	15,3			5,1	9,3
	Sr	7,2	16,3	7,4	17,2	5,5		7,53	

No quadro IV apresentam-se esses valores para duas concentrações dos alcoois e para diferentes concentrações de ácido clorídrico.

Para a concentração 20 % V/V em álcool, a existência de zero grupos metilo, de 2 ou de 3 provoca um aumento no valor de K_d obtidos para as duas espécies iónicas. Um valor um pouco inferior de K_d que se encontrou no butanol-2 poderá ser interpretado pelo comportamento do próprio álcool em relação à solvatação [34].

À concentração 40 % V/V em solvente, observamos uma inversão no comportamento dos iões no t-butanol, ou seja uma diminuição nos valores de K_d . Isto pode representar que algo na estrutura da mistura aquo-butanol *ter* está diferente.

Com efeito o aumento da fracção parcial molar em t-butanol *ter* deve provocar uma reorganização estrutural do álcool [35] com possível aparecimento de algumas formas poliméricas [36] que modificam os fenómenos de solvatação que têm lugar dentro e fora da matriz sólida.

O estudo que realizámos permitiu ainda encontrar condições que poderão ser aproveitadas em processos de separação [43], em colunas, das espécies Ca^{2+} e Sr^{2+} . Com efeito, a partir dos valores de K_d para os referidos iões podemos calcular os factores de separação [1] e assim avaliar o valor elutivo das misturas aquo-orgânicas-acido clorídrico que estudámos.

Os maiores valores que encontrámos são

$$\alpha_{\text{Ca}}^{\text{Sr}} = 1,48 \text{ com ácido clorídrico 3M e propanol-2 a } 40 \% \text{ V/V}$$

$$\alpha_{\text{Ca}}^{\text{Sr}} = 2,20 \text{ com ácido clorídrico 2M e t-butanol a } 20 \% \text{ V/V}$$

O gráfico 5, que resultou da sobreposição de duas dessas curvas de eluição, representa as actividades (Imp./min.) das sucessivas fracções eluídas.

A forma gaussiana destas curvas é já uma base para posteriores estudos sobre parâmetros característicos de processos em coluna.

A discussão que apresentamos, no caso específico da troca das espécies Ca^{2+} e Sr^{2+} com a Dowex 50W x 8, mostra quão importante é a presença dos álcoois nestas reacções, e como elas são sensíveis à própria estrutura do solvente. As investigações deste âmbito poderão alargar os conhecimentos sobre os meios líquidos e ainda a sua influência no comportamento de iões perante matrizes sólidas.

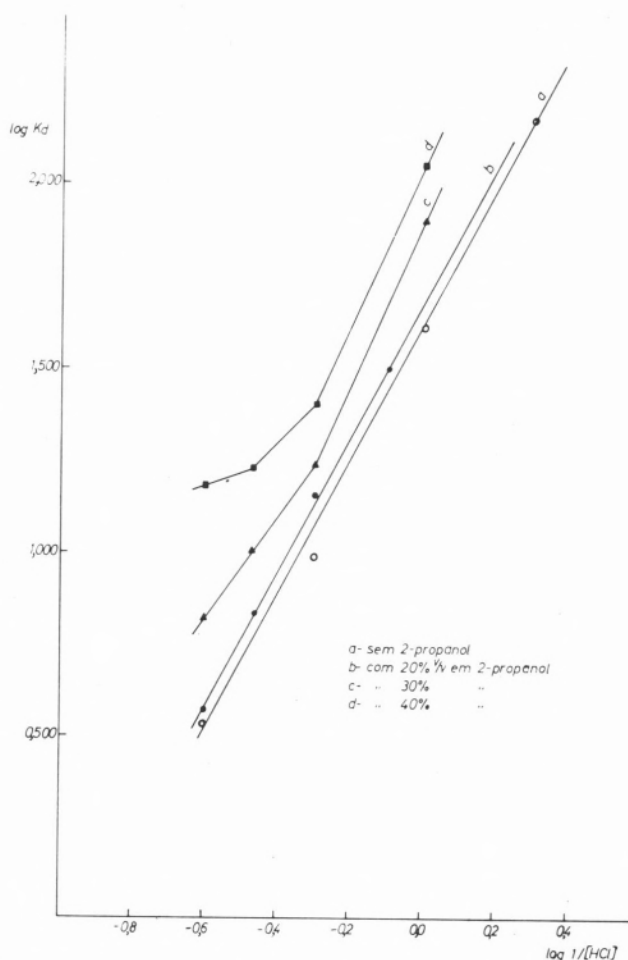


Gráfico 1

Variação do $\log K_d$ com o \log do inverso da concentração em ácido clorídrico a diferentes concentrações do álcool.

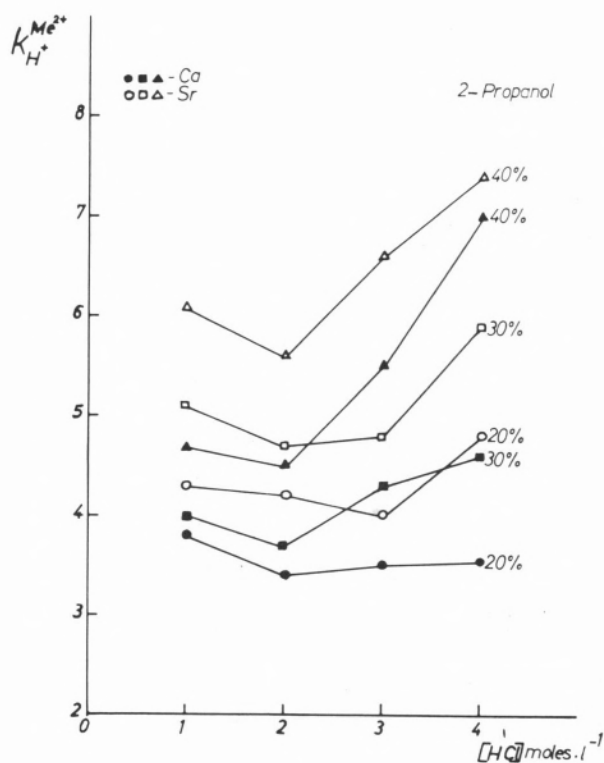


Gráfico 2
Variação de $K_H^{\text{Me}^{2+}}$ com as concentrações em ácido clorídrico e em álcool

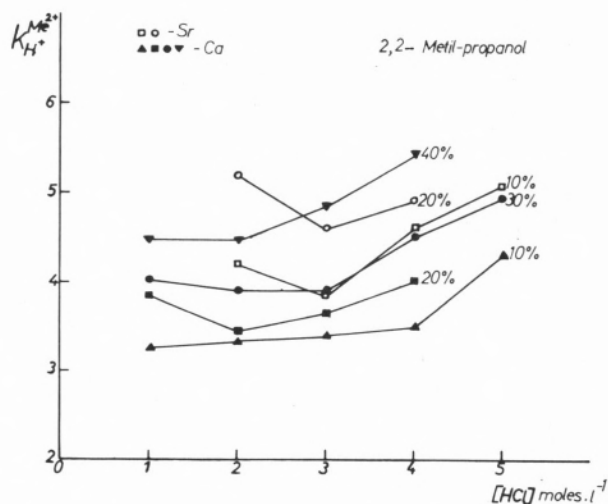


Gráfico 3
Variação de $K_H^{\text{Me}^{2+}}$ com as concentrações em ácido clorídrico e em álcool

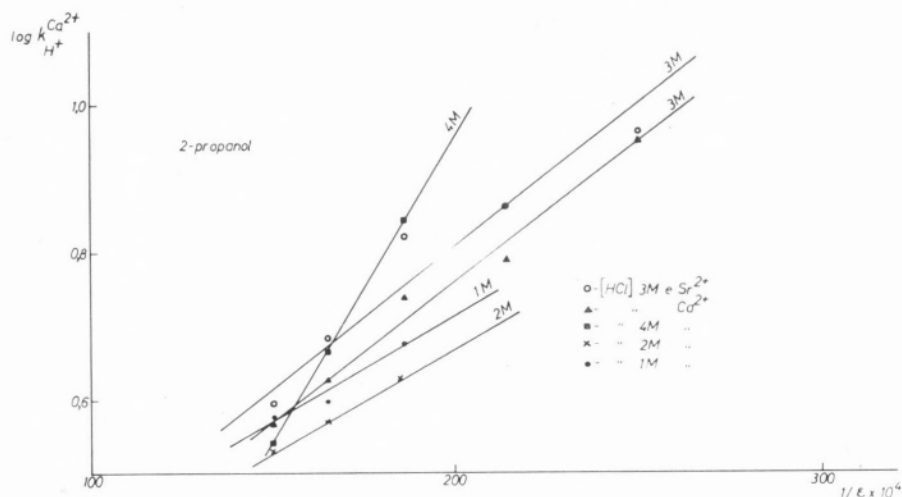


Gráfico 4
Variação do $\log K_{H+}^{\text{Me}^{2+}}$ com o inverso da constante dielétrica a diferentes concentrações em ácido clorídrico

ABSTRACT

Organic solvent (propanols and butanols) effect has been studied in the alkaline-earth ions (Ca^{2+} and Sr^{2+}) distribution between a cation exchanger (strongly sulfonic acid) and solutions containing also hydrochloric acid (1 M to 5 M).

This paper reports the distribution and selectivity coefficients which have been obtained for those ions on Dewex 50 W x 8, with aqueous solutions (10 to 50 % V/V) of the following alcohols: propanol 1 and 2, butanol 1 and 2 and ter. Batch equilibrium measurements were made at $25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

Several curves show the influence of the dielectric constant of the medium and of the molecular structure of the alcohol in those coefficients.

It has also been observed the behaviour of those ions in separated columns using ^{45}Ca and ^{90}Sr as tracers, when they were eluted by one of the solutions which gave one of the highest value of separation factor.

Recebido 15 Fevereiro 1978

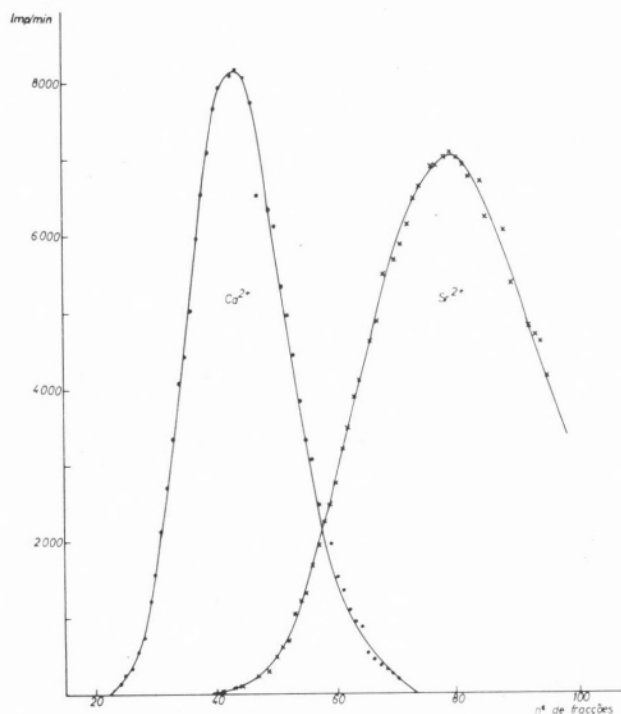


Gráfico 5
Comportamento elutivo do Ca^{2+} e do Sr^{2+} na Dowex 50W x 8 usando a solução de ácido clorídrico 3M e 2-propanol 40 % v/v

BIBLIOGRAFIA

- [1](a) HELFERICH, F., "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
- (b) TREMILLON, B., "Les Separations par les Resines Exchangeuses d'Ions", Gauthiers-Villars, 1965.
- (c) MARCUS, B. e KERTES, A. S., "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", J. Wiley, 1969.
- [2] AKEROYD, E. Y., KRESMAN, T. R. E. e COOPER A. T., *Mafg. Chem.*, **19**, 394 (1948).
- [3] GABLE, R. W. e STROBEL, H. A., *J. Phys. Chem.*, **60**, 513 (1956).
- [4] GREGOR, H. P., NOBEL, D. e GOLTILIEB, M. H., *J. Phys. Chem.*, **59**, 10 (1955).
- [5] FESSLER, R. G. e STROBEL, H. A., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2562 (1963).
- [6] FRITZ, J. S. e RETTIG, T. A., *Anal. Chem.*, **34**, 1562 (1962).
- [7] STRELOW, F. W. E. e VAN ZYL, C. R., *Anal. Chem. Acta*, **41**, 529-536 (1968).
- [8] STELOW, F. W. E., VAN ZYL, C. R. e BOTHMA, J. C., *ibid*, **45**, 81 (1969).
- [9] STRELOW, F. W. E., VICTOR, A. H., VAN ZYL, C. R. e ELLOF, C., *Anal. Chem.*, **43**, 870 (1971).
- [10] TANAKA, M., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **85**, 17 (1964).
- [11] KEMBER, N. F., MAC DONALD, P. J. e WELLS, R. A., *J. Chem. Soc.*, 2273 (1955).
- [12] BURSTALL, F. H., FORREST, P. Y., KEMBER, N. F. e WELL, R. A., *Ind. Engng. Chem.*, **45**, 1648 (1953).
- [13] KORBICH, J. e HAZAN, I., *Talanta*, **11**, 1157 (1961).
- [14] KORBICH, J. e AHLUWALIA, S. S., *Talanta*, **14**, 155 (1967).
- [15] MOODY, G. Y. e THOMAS, J. D. R., *Analyst*, **93**, 1110 (1968).
- [16] NELSON, F., MURASE, F. e KRAUS, K. A., *J. Chrom.*, **13**, 503-535 (1964).
- [17] DUNCAN, J. F. e LISTER, B. A., *Disc. Farad. Soc.*, 104 (1949).
- [18] REDINHA, J. S., "Tese de doutoramento", Coimbra, 1959.
- [19] WALTON, H. F., JORDAN, D. E., SAMEDY, S. R. e MC KAY, W. N., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1477 (1961).
- [20] GUPTA, A. R., *J. Phys. Chem.*, **69**, 341 (1965).
- [21] DYBEZYNSKI, R. e ROCZNIKI, *Chemi Ann. Soc. Chem. Polonorum*, **41**, 1689 (1967).
- [22] MARCUS, Y. e NAVECH, Y., *J. Phys. Chem.*, **75**, 591 (1969).
- [23] FRANKS, F. e IVES, D. J. G., *Quart. Reviews*, **20**, 1 (1966).
- [24] KIM, Y. Y., BORN, H. J. e LAGALLY, H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1259 (1975).
- [25] REICHENBERG, e WALL, N. F., *J. Chem. Soc.*, 3364 (1956).
- [26] NIGHTINGALE, E. R., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381 (1959).
- [27] MEARES, P. e THAIN, J. F., *J. Phys. Chem.*, **72**, (1968).
- [28] NARDINE, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3905 (1971).
- [29] JONES, J. G. e THOMAS, J. D. R., *Talanta*, **19**, 961 (1972).
- [30] BONNER, O. D. e MOOREFIELD, J. C., *J. Phys. Chem.*, **58**, 555 (1954).
- [31] ROBINSON, R. A. e STOKES, R. H., "Electrolyte Solutions", Butter Worths, 1959.
- [32] MOELWYN HUGHES, "The Chemical Statics and Kinetics of Solutions".
- [33] WELLS, CECIL F., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **70**, 694 (1974).
- [34] LINDHEIMER, A. e BRUN, B., *J. Chem. Phys.*, **73**, 589 (1976).
- [35] BROWN, A. C. e IVES, D. J. G., *J. Chem. Soc.*, 1608 (1962).
- [36] KIRSCNEROVA, J. e CAVE, C. B. Y., *Can. J. Chem.*, **54**, 3929 (1976).
- [37] THOMAS, J. D. R., *J. Chrom.*, **102**, 209 (1974).
- [38] LASGLITY, A. e BELYAOSKAYA, T. A., *J. Chrom.*, **102**, 203 (1974).
- [39] TERA, F., KORBISCH, J. e HECHT, F., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 345 (1961).
- [40] GRIGORESCU-SABAU, C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 195 (1962).
- [41] MARQUES, B. E. e GRADE, M. R. S., *Rev. Port. Quim.*, **12**, 140 (1970).
- [42] MARQUES, B. E., GRADE, M. R. S. e RIBEIRO, F. M. R., VI Congres International sur les Tendances Nouvelles en Radioprotection, Bordeaux, 1972.
- [43] TOMPKINS, E. R. e MAYER, S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2859 (1947).
- [44] EL-HUSSENIY, DIEFALLH, M., *Can. J. Chem.*, **54**, 1687 (1976).