

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE CÁTIONS POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

José ZUANON NETTO*

RESUMO: O autor estudou o comportamento cromatográfico de vinte e um cátions inorgânicos, empregando o sistema celulose-acetilacetona/acetona/ácido clorídrico concentrado (5:5:1) e seis reagentes de detecção. Nestas condições foi possível separar e identificar os cátions Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} e/ou Hg^{2+} , pelas diferenças de seus valores R_f , cor das manchas e seletividade de reagentes de detecção.

UNTERMOS: Cromatografia em camada delgada; análise de cátions.

INTRODUÇÃO

Após publicação em 1960, do trabalho pioneiro de SEILLER & SEILLER¹, a cromatografia em camada delgada passou a ser amplamente aplicada à separação tanto de cátions^{2,10} quanto de ânions^{11,15}, como decorrência natural não só da simplicidade e disponibilidade dos materiais e equipamentos empregados e da rapidez de execução, mas principalmente pela grande eficiência de separação e possibilidade de se trabalhar com quantidades de substâncias da ordem do micrograma, oferecidas por esta classe de cromatografia.

Neste trabalho, estudou-se o comportamento cromatográfico de vinte e um cátions, desenvolvendo-os com a fase móvel acetilacetona/acetona/HCl concentrado (5:5:1), sobre camada fina de celulose microcristalina e revelando-os com seis diferentes reagentes de detecção.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Conjunto espalhador regulável 0 — 2mm, cubas de vidro de 22x22x10 cm (Desaga), placas de vidro de 20x20 cm, celulose microcristalina (Merck), capilares, soluções aquo-

* Departamento de Química Analítica — Instituto de Química — UNESP — 14800 — Araraquara — SP.

sas a 0,1% m/v em relação aos cátions estudados, a fase móvel acetilacetona/acetona/ácido clorídrico concentrado (5:5:1), nebulizadores e os reagentes de detecção: alizarina (ALZ) a 0,08% m/v em etanol, ditizona (DTZ) a 0,05% m/v em clorofórmio, iodeto de potássio a 2% m/v em água, rodizonato de sódio (RN_a) a 0,2% m/v em água, dimetilgioxima (DMG) + ácido rubenânico (AR) a 0,25% m/v em relação a cada um destes compostos em etanol e p-dimetilaminobenziliden-rodamina (p-DMABR) a 0,03% m/v em acetona.

Método

Empregou-se o desenvolvimento cromatográfico simples ascendente em cromatopla-cas de celulose microcristalina de 20 x 20 cm.

As referidas cromatoplaças, uma vez preparadas (25 g de celulose microcristalina pa- ra 90 ml de água destilada), foram secas ao ar por cerca de três horas e ativadas em es- tuva a 105°C por dez minutos, aplicando-se às mesmas aproximadamente 0,003 ml das soluções de cloretos, nitratos ou sulfatos dos diferentes cátions.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todas as experiências realizadas, empregaram-se camadas de 250 micra de espes- sura, a fase móvel de acetilacetona/acetona/ácido clorídrico concentrado (5:5:1) recen- temente preparada, variando-se apenas os reagentes de detecção.

As cromatoplaças foram desenvolvidas à temperatura de (25 ± 1)°C, sem saturação das cubas e o tempo de percurso da fase móvel para um desenvolvimento de 10 cm, foi de cerca de trinta minutos.

Experiência 1

Deteção: nebulização com uma mistura de dimetilgioxima (DMG) a 0,25% m/v + ácido rubenânico (AR) a 0,25% m/v em etanol, submetendo-se a cromatoplaça ainda úmida a vapores de amônia e com solução de ditizona (DTZ) a 0,05% m/v em clo- rofórmio.

Experiência 2

Deteção: nebulização com solução de alizarina (ALZ) a 0,08% m/v em etanol, sub- metendo-se a cromatoplaça ainda úmida, a vapores de amônia.

Experiência 3

Deteção: nebulização com solução de ditizona (DTZ) a 0,05% m/v em clorofórmio.

Experiência 4

Deteção: nebulização com solução aquosa de iodeto de potássio a 2% m/v.

Experiência 5

Deteção: nebulização com solução aquosa de rodizonato de sódio (RN_a) a 0,2% m/v.

Experiência 6

Deteção: nebulização com solução de p-dimetilaminobenziliden-rodamina (p-DMABR) a 0,03% m/v em acetona, submetendo-se a cromatoplaça ainda úmida, a va- pores de amônia.

Os resultados de todas as experiências encontram-se resumidos na Tabela 1.

TABELA 1 — Resultados obtidos com o sistema celulose-acetilacetona/acetona/ácido clorídrico conc. (5:5:1)

CÁTION	Reagentes de detecção				Cor das manchas			Rf
	DMG + AR	ALZ	DTZ	KI	RN _a	p-DMABR		
Ag ⁺	—	—	amarela	—	—	vermelha	0,52	
Pb ²⁺	—	violácea	cinza ^(c)	amarela	violéa	vermelha	0,51	
Hg ₂ ²⁺	—	—	alaranjada-clara	—	—	vermelha	0,86	
Cu ²⁺	verde ^(a) (banda)	púrpura (banda)	amarela (banda)	—	vermelha ^(d) (banda)	vermelha (banda)	0,51	
Bi ³⁺	—	—	vermelha	amarela	—	—	0,64	
Cd ²⁺	amarela ^(b)	—	vermelha (banda)	—	—	—	0,57	
Hg ²⁺	—	—	alaranjada-clara	—	—	vermelha	0,86	
Sn ²⁺	—	alaranjada	vermelha	—	—	—	0,92	
As ³⁺	amarela ^(b) (banda)	—	amarela (banda)	—	—	—	0,54	
Sb ³⁺	alaranjada ^(b)	alaranjada- clara	laranja avermelhada	—	—	—	0,86	
Al ³⁺	—	vermelha	—	—	—	—	0,00	
Cr ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	
Fe ³⁺	amarela ^(a)	azul	amarela-clara	—	azul- acinzentado	—	1,00	
Mn ²⁺	parda ^(a) (banda)	violéa (banda)	—	—	—	—	0,38	
Co ²⁺	am.-pardacenta ^(a) (banda)	violéa (banda)	avermelhada (banda)	—	vermelha ^(d) (banda)	vermelha (banda)	0,56	
Ni ²⁺	azul ^(a)	violéa	—	—	—	—	0,00	
Zn ²⁺	avermelhada ^(b)	púrpura	avermelhada	—	—	—	0,68	
Mg ²⁺	—	púrpura	—	—	—	—	0,00	
Ca ²⁺	—	avermelhada	—	—	—	—	0,00	
Sr ²⁺	—	violácea	—	—	—	—	0,00	
Ba ²⁺	—	—	—	—	vermelha ^(d)	—	0,00	
					vermelha	—	0,00	

(a) cátions detectados com dimetilgioxima + ácido rubenânico + vapores de amônia.

(b) cátions detectados por nebulização sucessiva com ditizona.

(c) desaparece imediatamente após a revelação.

(d) desaparecem com o tempo.

A análise dos resultados obtidos pela revelação com a mistura de dimetilglioxima e ácido rubênico, indica que é possível separar e identificar os cátions Cu^{2+} (0,51), Fe^{3+} (1,00), Mn^{2+} (0,38), Co^{2+} (0,56) e Ni^{2+} (0,00), pois, embora os cátions Cu^{2+} e Co^{2+} apresentem valores Rf relativamente próximos, é viável a separação, pois suas manchas apresentam-se como bandas estreitas e não arredondadas e levemente alongadas na direção do fluxo da fase móvel, como acontece na maioria das vezes.

Após a nebulização do reagente de detecção acima citado, o cromatograma, depois de seco e nebulizado com solução de ditizona o que permite constatar a separação e identificação dos cátions Sb^{3+} (0,86) e Zn^{2+} (0,68), em virtude de apresentarem valores Rf diferentes de todos os demais íons revelados com os dois reagentes empregados.

A revelação com solução de alizarina permite a identificação dos cátions Sn^{+2} (0,92), Sb^{3+} (0,86), Fe^{3+} (1,00), Zn^{2+} (0,68), mesmo na presença dos demais íons detectados por este reagente, além de mostrar a separação dos cátions com valores Rf = 0,51 (Pb^{2+} , Cu^{2+}), de Co^{2+} (0,56) e Mn^{2+} (0,38) e também daqueles com Rf = 0,00 (Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}).

Os resultados da detecção com solução de ditizona demonstram a separação dos cátions em dois grandes grupos: o daqueles com valores Rf entre 0,51 e 0,57 (Ag^{+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Co^{2+}), e os de Rf entre 0,64 e 1,00 (Bi^{3+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} , Hg_2^{2+} , Hg_2^{+} , Sn^{2+} , Fe^{3+}).

Através do emprego da solução de rodizonato de sódio, constatou-se a separação de Fe^{3+} (1,00), Co^{2+} (0,56) e destes em relação àqueles com Rf = 0,51 (Pb^{2+} , Cu^{2+}) e 0,00 (Sr^{2+} , Ba^{2+}).

A coluna correspondente à revelação com p-dimetilaminobenziliden-rodamina indica a separação em três grupos: Co^{2+} (0,56); As^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} (entre 0,51 e 0,54); Hg_2^{2+} , Hg_2^{+} (0,86).

A análise dos resultados obtidos com os diversos reagentes de detecção, revela ainda que a constatação da ausência de determinado(s) cátion(s) pela nebulização com determinado(s) reagente(s) poderá propiciar a identificação de outro(s) íon(s) com outras soluções reveladoras que constam da Tabela 1.

Os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , As^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} não são identificáveis com o sistema cromatográfico e reagentes de detecção propostos, mesmo nas últimas condições mencionadas.

CONCLUSÕES

O emprego do sistema cromatográfico-celulose-acetilacetona/acetona/ácido clorídrico concentrado (5:5:1) e de seis reagentes de detecção permitiu a separação e identificação de doze cátions (dos vinte e um estudados), através das diferenças dos valores Rf, coloração e forma das manchas.

É possível ainda, dependendo da natureza das amostras, separar e identificar através da utilização dos diferentes reagentes de detecção, outros grupos de cátions.

ZUANON NETTO, J. Separation and identification of cations by thin layer chromatography. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 16, p. 9-13, 1991.

ABSTRACT: The author has studied the chromatographic behavior of twenty-one inorganic cations using the system cellulose-acetylacetone/acetone/conc. HCl (5:5:1) and six detection reagents. In this condition it was possible to separate and to identify the cations Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} and/or Hg_2^{+} through Rf values, color spots and selectivity of the detection reagents.

KEYWORDS: Thin layer chromatography; cations analysis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SEILER, H., SEILER, M. *Helv. Chim. Acta*, v. 43, p. 1.939, 1960.
2. OGUUMA, K. *J. Chromatogr.*, v. 42, p. 96, 1969.
3. SENF, H.J. *J. Chromatogr.*, v. 21, p. 363, 1966.
4. FREI, R.W. *Anal. Chim. Acta*, v. 37, p. 187, 1967.
5. PIERCE, T.B., FLINT, R.F. *Anal. Chim. Acta*, v. 31, p. 595, 1964.
6. KASTIEN, H. *Helv. Chim. Acta*, v. 53, p. 2.231, 1970.
7. LONGO, A., ZUANON NETTO, J. *Rev. Fac. Farn. Odont.*, v. 10, p. 295, 1976.
8. HANAI, L.W., ZUANON NETTO, J., LONGO, A. *Rev. Fac. Farn. Odont.*, v. 8, p. 33, 1974.
9. AJMAL, M., MOHAMMAD, A., FATIMA, N. *J. Liquid. Chromatogr.*, v. 9, p. 1.877, 1986.
10. MOHAMMAD, A., FATIMA, N. *J. Liquid. Chromatogr.*, v. 10, p. 1.349, 1987.
11. SEILER, H., KAFFENBERGER, T. *Helv. Chim. Acta*, v. 44, p. 1.282, 1961.
12. SEILER, H., ERLLENMEYER, H. *Helv. Chim. Acta*, v. 47, p. 264, 1966.
13. GAGLIARDI, E., POKORNY, G. *Mikrochim. Acta*, v. 4, p. 699, 1965.
14. LONGO, A., ZUANON NETTO, J. *Rev. Fac. Farn. Odont.*, v. 3, p. 225, 1969.
15. ZUANON NETTO, J., LONGO, A., HANAI, L.W. *An. Farn. Quím.*, v. 18, p. 103, 1978.

Recebido em 14.03.91

Aceito em 15.05.91