DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONDUTIVIDADE EM ANÁLISES DE CROMATOGRAFIA IÔNICA

DETERMINING THE INFLUENCE OF CONDUCTIVITY IN ION CHROMATOGRAPHY ANALYSIS

NUNES, Luiz Fernando Mendes¹

¹ Bacharel em Química pela Universidade Federal do Maranhão; pós Graduado em Ciências pela Universidade Estadual do Maranhão e pós Graduado em Gestão Ambiental pela Universidade Norte do Paraná.
e-mail: lfmendesnunes@yahoo.com.br

Received 09 October 2013; received in revised form 01 February 2014; accepted 4 February 2014

RESUMO

A condutividade da água para uso em cromatografia é uma característica que merece muita atenção quando se deseja exprimir resultados analíticos confiáveis. O objetivo do presente trabalho foi apresentar, por meio de testes analíticos, que a condutividade do reagente água para cromatografia iônica não exerce impacto significativo sobre os resultados de concentração e condutividade. Os parâmetros avaliados foram os ânions fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato. Os resultados apontam que o padrão P3 preparado com reagente água com condutividade entre 1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 9,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ oriundos de leito misto tem o mesmo comportamento do padrão P3 preparado com água de condutividade 0,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Conclui-se que a condutividade das amostras não oferecem variações na concentração destes ânions.

Palavras-chave: *Cromatografia Iônica. Condutividade. Água.*

ABSTRACT

The conductivity of water for use in chromatography is a feature that deserves close attention when you want to express reliable analytical results. The objective of this paper is to present, through analytical testing that the conductivity of the reagent ion chromatography for water does not exert significant impact on the results of concentration and conductivity. The parameters evaluated were the anions fluoride, chloride, nitrate, phosphate and sulfate. The results indicate that the P3 pattern prepared with reagent water with a conductivity of 1.0 mS / cm and 9.8 mS / cm derived from mixed bed has the same behavior pattern P3 prepared with conductivity 0.7 mS / cm water. We conclude that the conductivity of the samples do not offer variations in the concentration of anions.

Keywords: Ion Chromatography. Conductivity. Water.

INTRODUÇÃO

A água tem a capacidade de dissolver uma grande quantidade de substâncias orgânicas e inorgânicas como sais, ácidos, bases, gases, açúcares, proteínas, entre outras. Esta propriedade faz com que a água seja conhecida como solvente universal não somente pela abundância no planeta, mas pela versatilidade na dissolução de inúmeros compostos polares.

A qualidade da água para trabalhos em Cromatografia Iônica é um fator de extrema

importância para que os resultados apresentados expressem confiabilidade necessária. A condutividade é uma característica desta substância que merece muita atenção por consequência da sua capacidade de dissolução, incorporando a ela íons ou moléculas que poderão impedir ou mascarar resultados analíticos clássicos ou instrumentais, maiores detalhes em ASTM D1193 - 06(2011).

Condutividade

Condutividade é a capacidade que uma solução iônica tem de transportar corrente

elétrica quando colocada entre dois eletrodos de cargas opostos. Segundo a Lei de Ohm a Resistência é igual à voltagem dividida pela corrente (Ramalho, 2009).

$$R = V/I \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: R = Resistência (Ohm); V = Voltagem (Volt); I = Corrente (ampère).

Para medições de condutividade em água de pureza elevada é costume utilizar o termo resistividade em vés de condutividade. A resistividade está relacionada ao valor da resistência medido e representa o inverso da condutividade.

A unidade de medida para Condutividade é o Siemens (S) e o seu múltiplo o micro Siemens (μS). A condutividade é o inverso da Resistência (Vogel, 1981).

$$C = 1/R \quad (\text{Eq.2})$$

Onde: C = Condutividade [Siemens]; R = Resistência [Ohm].

A capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica depende de fatores como presença de íons, concentração destes íons, mobilidade, valência (mono, di, tri, tetra) e temperatura. A condutividade está numa relação proporcional à concentração, assim, a condutividade de uma solução diluída é a soma de todas as condutividades dos íons presentes, multiplicada pelas concentrações de cada íon da solução. De acordo com a Lei das Migrações Independentes de Kohlraush (Velho, 2006), cada íon participa de forma independente para a condutividade total da solução, sem ser afetado por nenhum outro íon presente na solução. Kohlraush explica que em concentrações baixas as condutividades molares dos eletrólitos variam linearmente com a raiz quadrada da concentração.

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - K.C^{1/2} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde: Λ_m = Condutividade equivalente; Λ_m° = Condutividade equivalente à diluição infinita; K = Constante empírica; C = Concentração.

Ressalta-se que a condutividade não é uma medida seletiva dos componentes, mas sim quantitativa da concentração total dos sais presentes na solução. Entende-se por isso que a condutividade não especifica os íons em particular, pois esta é a soma de todos os íons contidos numa solução (Vogel, 1981).

Cromatografia

A Cromatografia é uma técnica de separação dos componentes de uma mistura através de sua partição entre uma fase móvel, que pode ser gasosa ou líquida, e uma fase estacionária, podendo ser líquida ou sólida (Vogel, 1981). A teoria da cromatografia teve início em 1903, com o botânico russo Michael Semenovich Tswett quando percebeu que poderia separar pigmentos coloridos de vegetais passando uma solução por uma coluna recheada com adsorventes sólidos. Tswett observou que os pigmentos separavam-se por bandas de cores diferentes, chamou então de “cromatografia”. A palavra deriva do grego *chroma*: cor e *graphe*: escrita. Escrita da cor (NOGUEIRA, Química 100).

A fase estacionária é a designação dada à resina polimérica contida no interior da coluna que contém sais ativos. De forma simplificada a amostra é introduzida no fluxo da fase móvel e conduzida para a fase estacionária. A separação dos analitos se dará baseando-se na afinidade com as fases móvel e estacionária. A função precípua da coluna é estabelecer um ambiente onde a fase móvel, a amostra e a resina (fase estacionária) possam interagir de forma a promover a separação dos componentes da amostra. As resinas poliméricas são mais aceitas no empacotamento de colunas, pois sua faixa de tolerância a variações de pH são consideravelmente altas. Resinas do tipo Copolímeros de poliestireno/divinilbenzeno, Polimetacrilato e Polivinil resistem a pH acima de 8.

A detecção dos íons é feita por uma célula de condutividade que mede a condutividade elétrica dos íons seletivos à coluna, produzindo um pico que emerge no tempo de retenção de cada íon. A coluna é seletiva aos íons fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente trabalho, a técnica

empregada foi a cromatografia de íons. A separação dos componentes da mistura foi obtida quando seus componentes passaram através da fase móvel, migram e interagem com a fase estacionária. A fase móvel é o eluente e a fase estacionária é o recheio contido na coluna.

Os eluentes mais comuns empregados para detecção condutimétrica com supressão química da condutividade de fundo são os apresentados na tabela a seguir.

Tabela 1 - Eluentes comumente empregados em cromatográfica de íons.

Eluente	Íon Eluente
Na_2CO_3	CO_3^{2-}
$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
NaHCO_3	HCO_3^-
NaOH	OH^-
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	BrO_7^{2-}

Fonte: *Theory of ion Chromatography*; DIONEX Co.

Foi utilizado o eluente $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ em concentrações de $4,5 \times 10^{-3}$ mol/L de Na_2CO_3 e $1,4 \times 10^{-3}$ mol/L de NaHCO_3 .

Para melhorar a sensibilidade do cromatógrafo foi empregada a supressão química, método que promove a minimização da condutividade de fundo do eluente, bem como maximiza a resposta ao analito de estudo.

Os testes Cromatográfico de condutividade foram realizados em um Cromatógrafo de Marca DIONEX ICS 5000. A amostra líquida, aproximadamente 1,0 ml, é injetada no equipamento e transportada pelo eluente líquido Carbonato de Sódio/Bicarbonato de Sódio, com fluxo de 0,300ml/min. O sistema opera sobre pressão definida, cerca de 1620 psi durante os 14 minutos do ensaio. Os diferentes íons migram pela coluna em tempos diferentes de acordo com os sítios ativos da coluna.

A análise dos dados foi realizada comparando-se os picos de cada íon com cromatograma produzido pela solução padrão que deu origem à curva de calibração. A curva de calibração foi construída com concentrações pré-estabelecidas de 5 padrões: P1, P2, P3, P4 e P5, cada padrão é constituído pelos ânions fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato. A tabela a seguir descreve as concentrações e

condutividades dos íons presentes em cada um dos padrões empregados na curva de calibração.

Tabela 2 - Concentração e condutividade dos ânions em cada padrão.

P1	Concentração (mg/l)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Fluoreto	0,2228	1,226
Cloreto	0,3366	1,144
Nitrato	1,1855	1,647
Fosfato	1,7189	0,859
Sulfato	1,7452	2,123
P2		
Fluoreto	0,4924	3,017
Cloreto	0,7449	2,872
Nitrato	2,4946	4,166
Fosfato	3,6839	2,142
Sulfato	3,6742	5,421
P3		
Fluoreto	0,9718	6,218
Cloreto	1,4505	5,953
Nitrato	4,8646	8,826
Fosfato	7,2181	4,454
Sulfato	7,1768	11,502
P4		
Fluoreto	1,4690	9,540
Cloreto	2,2046	9,302
Nitrato	7,4071	13,921
Fosfato	10,9425	6,887
Sulfato	10,9596	18,030
P5		
Fluoreto	2,0185	13,204
Cloreto	3,0379	13,081
Nitrato	10,3102	19,791
Fosfato	15,1815	9,615
Sulfato	15,1891	25,136

Para o preparo dos padrões P1, P2, P3, P4 e P5, tomaram respectivamente alíquotas de 100 μl , 250 μl , 500 μl , 750 μl e 1000 μl em balões volumétricos de 10ml previamente secos aos ar.

Para os testes foram utilizadas 11 amostras de reagente água oriundas de leito misto, com condutividade variando de 0,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 9,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Cada amostra de água foi usada no preparo de padrão P3, tomando-se 500 μl de padrão e avolumando para 10ml com a água teste. A amostra teste preparada é injetada no Cromatógrafo para determinação da concentração e condutividade de cada íon presente no padrão. Como o padrão usado no preparo das amostras-teste é o mesmo da curva de calibração, a única variável nos testes é a condutividade da água.

RESULTADOS

As tabelas 3 e 4 apresentam a condutividade e a concentração de cada ânion no padrão P3 nas 11 amostras testadas.

Tabela 3 - Condutividade dos Ânions

($\mu\text{S/cm}$) água	T(°C) água	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
0,7	25,5	6,218	5,953	8,826	4,454	11,502
1,0	25,9	6,446	6,193	9,139	4,622	11,910
1,2	24,5	6,363	6,208	9,035	4,534	12,006
1,5	27,7	6,241	6,335	8,827	4,555	11,471
2,9	24,2	6,281	6,227	8,917	4,497	11,583
4,2	24,6	6,317	6,417	9,006	4,539	11,684
6,6	25,2	6,212	6,535	8,864	4,452	11,453
7,7	24,4	5,967	6,442	8,586	4,346	11,185
8,1	24,6	6,424	6,815	9,140	4,594	11,834
8,7	23,8	6,235	6,615	8,932	4,489	11,561
9,8	22,7	6,316	6,787	9,012	4,506	11,742

Tabela 4 - Concentração dos Ânions

($\mu\text{S/cm}$) água	T (°C) água	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
0,7	25,5	0,971	1,450	4,864	7,218	7,176
1,0	25,9	1,002	1,500	5,016	7,426	7,412
1,2	24,5	0,991	1,504	4,955	7,299	7,466
1,5	27,7	0,973	1,529	4,853	7,522	7,159
2,9	24,2	0,978	1,510	4,904	7,258	7,225
4,2	24,6	0,985	1,552	4,952	7,311	7,285
6,6	25,2	0,968	1,576	4,879	7,177	7,159
7,7	24,4	0,935	1,561	4,748	7,039	7,004
8,1	24,6	1,001	1,642	5,027	7,428	7,389
8,7	23,8	0,977	1,603	4,918	7,258	7,234
9,8	22,7	0,991	1,639	4,964	7,285	7,3473

As figuras 1 e 2 apresentam a condutividade da água versus a condutividade e concentração dos ânions presentes nas 11 amostras testadas.

Figura 1 - Gráfico da Condutividade da água VS Condutividade dos ânions.

Figura 2 - Gráfico da Condutividade da água VS Concentração dos ânions.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nas tabelas 3 e 4 demonstram que não há variação significativa das concentrações e condutividades dos ânions nas amostras-teste.

De acordo com os dados obtidos no presente trabalho, constatou-se que a condutividade para o reagente água, oriundo de leite misto que variam entre 0,7 a 9,8 $\mu\text{S/cm}$, não apresentam efeitos adversos para concentração e condutividade em análises cromatográficas para determinação dos cinco ânions: fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato,

Conclui-se também que os padrões preparados com águas testadas não apresentam concentrações significativa dos ânions fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato, não concorrendo para efeito evidente do aumento da

condutividade das amostras.

REFERÊNCIAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM - **Standard Specification for Reagent Water - D 1193 - 06(2011)**. <http://www.astm.org>.
2. BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Vogel, análise inorgânica quantitativa**. 4ª edição. Editora Guanabara, 1981, Rio de Janeiro/RJ.
3. COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L. e BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 5ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1993.
4. DEGANI, Ana Luiza G.; CASS, Quezia B.; VIEIRA, Paulo C. **Cromatografia, um breve ensaio**. Química Nova na Escola, nº7. 1998.
5. McNair, Harold M.; Miller, James M. **Basic gas chromatograph**. Canadá. A Wiley-Interscience Publication. 1933.
6. NOGUEIRA, J. M. F. **Tswett, Mikhail S: Um legado para a cromatografia moderna**. Química 100. Jan/mar. nº6. Disponível também em: <http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_100_051_28.pdf> Acesso em: 07 out. 2013.
7. Ramalho, Sérgio Manuel. **Sensor de condutividade com condicionamento de sinal**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrotécnica e Computadores) - Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. 2009.
8. Theory of ion Chromatography; DIONEX Co.
9. Velho, Rodrigo Garcia. **Medidas de condutividade na caracterização de compostos iônicos: um levantamento bibliográfico**. 2006. 170 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade de São Carlos. São Paulo.