

Aplicaciones de la cromatografía iónica en curtidos. Parte 1

C. Pérez, M. Reyes, N. Pascual, M. Cobos, J. Ibáñez, R. Molina, J. Font
Escola d'Enginyeria d'Igualada (UPC BarcelonaTech), Igualada, Barcelona, Spain.

1. Resumen

Se desarrollan métodos cromatográficos de intercambio iónico, con detección ultravioleta indirecta y directa, para la determinación de los principales aniones de interés en la industria de curtidos (cloruro, nitrato, sulfato, formiato, fosfato...). La detección UV directa no permite el análisis de analitos no absorbentes en el ultravioleta, como es el caso del cloruro y el sulfato, por este motivo se utiliza también la detección indirecta (adecuada a todos los aniones). Las fases móviles utilizadas son biftalato potásico (detección indirecta) y sulfato sódico (detección directa).

Los métodos se aplican con éxito a diferentes muestras de productos químicos y de pieles. Se determinan impurezas aniónicas en colorantes, extractos tánicos y dispersantes naftalensulfónicos; se cuantifican ácidos fórmicos comerciales y se analiza el contenido aniónico de doce muestras de pieles.

Se comprueba la eficacia del proceso de extracción de aniones de la piel según la UNE-EN ISO 4098:2006 (IUC6). Se determina que la velocidad de agitación debe aumentarse a 170 ± 10 rpm. También se concluye que para cuantificar el contenido de aniones totales en la piel no es suficiente una única extracción, y en algunos casos se recomienda utilizar extracciones múltiples. Se ha observado que el anión formiato es un analito difícil de cuantificar en algunas muestras complejas de piel debido a que los tiempos de retención del formiato y del fosfato coinciden en la cromatografía con detección indirecta. Se propone un método que resuelve esta dificultad.

Palabras clave: cromatografía, detección ultravioleta, tintura del cuero, productos naftalensulfónicos.

1-Introducción

El control de calidad en la fabricación de curtidos necesita de métodos analíticos

adecuados para examinar las materias primeras, verificar los procesos de producción, vigilar las emisiones y sus tratamientos, y en definitiva, para asegurar la calidad del producto final [1].

Una parte de los productos químicos utilizados en las diferentes etapas de la industria de curtidos son absorbidos por las pieles, mientras que el resto pasan a las aguas residuales. Muchos de estos productos químicos presentan un componente aniónico.

Los laboratorios del sector de curtidos tienen la necesidad de analizar especies aniónicas en diferentes muestras tales como aguas residuales, baños de diferentes etapas, pieles curtidas y productos químicos. Además, uno de los principales problemas medioambientales en esta industria es la elevada salinidad en los vertidos de fábrica.

Actualmente, la cromatografía iónica es la mejor técnica para el análisis de iones porque permite detectar y cuantificar simultáneamente iones de forma eficaz, rápida y reproducible [2-5]. Sin embargo, los aniones de interés en curtidos se han analizado hasta ahora por métodos analíticos clásicos o por métodos instrumentales, diferentes a los cromatográficos, que determinan iones individuales. Los métodos tradicionales implican más lentitud, menos precisión, menos exactitud, mayor consumo de reactivos, más interferencias de matriz y generan más residuos de laboratorio. Aunque existen métodos colorimétricos, potenciométricos, valoraciones redox, etc... para la determinación de los aniones de forma individual, la cromatografía iónica ofrece la posibilidad de determinar de forma rápida, fiable, robusta y simultánea los diferentes aniones de una muestra.

Otros sectores utilizan la cromatografía líquida iónica con detector conductimétrico para el análisis de iones. La mayoría de laboratorios del sector piel también disponen de cromatógrafo de líquidos, aunque con detector ultravioleta (UV), debido a su alta versatilidad. El cromatógrafo de líquidos con detector ultravioleta forma parte del equipamiento estándar de obligada adquisición en un

laboratorio de análisis del sector de la piel (análisis de formaldehído y de fungicidas, como el TCMTB [6, 7, 8]). Pero estos laboratorios no utilizan la cromatografía para el análisis de iones porque la detección UV directa no permite el análisis directo de iones no absorbentes, tales como cloruros o sulfatos. Sería necesaria una inversión económica en la adquisición del detector conductimétrico.

Este trabajo presenta metodología cromatográfica iónica con detector ultravioleta para analizar aniones absorbentes y no absorbentes en la región del ultravioleta. Se determinan impurezas aniónicas en productos químicos (colorantes, naftalensulfónicos y mimosas) y se cuantifica el contenido aniónico en pieles. Se han llevado a cabo dos líneas de investigación, diferenciadas en el sistema de detección, la detección UV indirecta y la detección UV directa:

a) Detección ultravioleta directa

Los detectores UV miden directamente la absorbancia de analitos que presentan un grupo cromóforo. La cromatografía iónica con detección UV directa permite determinar aniones absorbentes (tales como nitrato, nitrito y bromuro) y poco absorbentes (formiato). Se utiliza una fase móvil no absorbente y cuando eluye el analito se produce un incremento de absorbancia que se manifiesta en forma de pico en el cromatograma. El detector que se utiliza en este trabajo es un detector de barrido de diodos, conocido como PDA (detector de fotodiodos). Es capaz de proporcionar información tridimensional, es decir, valores de absorbancia, longitud de onda y tiempo. Permite la medida simultánea a todas las longitudes de onda y proporciona espectros completos para cada longitud. Este hecho posibilita detectar cada analito a la longitud de onda óptima porque se pueden seleccionar, en cada caso, las condiciones más adecuadas para la detección [9,10].

La gran ventaja que proporciona la detección directa es que puede comprobarse la autenticidad de un anión mediante la comparación del espectro UV-VIS de un patrón y la muestra.

b) Detección ultravioleta indirecta

La detección ultravioleta indirecta está indicada para iones que no absorben en el rango UV-VIS (cloruro, sulfato, fosfato, fluoruro), aunque también permite el análisis de aniones absorbentes. Se fundamenta en el uso de eluyentes que presentan una absorción constante e intensa en el ultravioleta. De esta forma, durante el proceso cromatográfico, el

detector UV mide la disminución en la absorción de fondo causada por los analitos no absorbentes. Este tipo de detección permite utilizar la misma instrumentación que la detección directa y tan solo requiere la modificación de la fase móvil [11-15].

La detección ultravioleta indirecta proporciona picos cromatográficos negativos que no son integrables por el software. Debe programarse el cromatógrafo para que invierta la respuesta del detector y presente un gráfico con picos positivos. De otra manera, los picos negativos obtenidos requerirían integración manual de las áreas. La inversión se soluciona mediante el software de captura de cromatogramas en 2 dimensiones. La respuesta del detector se multiplica por un factor de (-1) a la longitud de onda de trabajo. La Figura 1 y la Figura 2 muestran cromatogramas de un mismo patrón antes y después de la inversión.

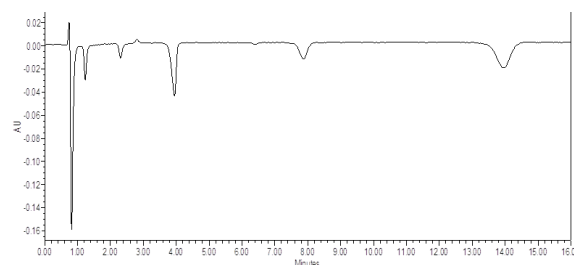


Figura 1. Cromatograma de un patrón de aniones inorgánicos (nitrito, nitrato y sulfato) antes de invertir la respuesta del detector

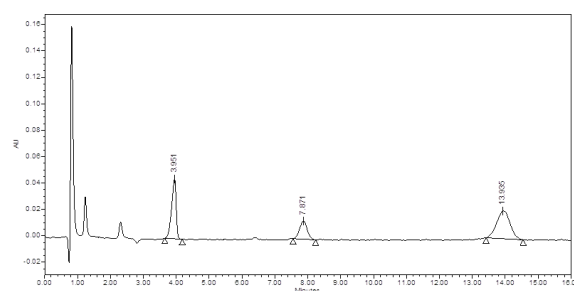


Figura 2. Cromatograma de un patrón de aniones inorgánicos (nitrito, nitrato y sulfato) después de la inversión de la respuesta del detector

En definitiva, se abre un camino hacia la aplicación de la cromatografía iónica en el control de la salinidad y en el análisis de iones en el sector de curtidos.

Supondrá un progreso en las posibilidades de análisis de un laboratorio del sector piel porque podrá determinarse la salinidad por cromatografía en un único análisis y sin la necesidad de hacer una inversión en un detector conductimétrico. Se dará más rendimiento a la técnica cromatográfica sólo

cambiando la columna, puesto que el instrumental necesario en cromatografía iónica para determinar aniones es un cromatógrafo típico de líquidos con una columna aniónica.

2. Desarrollo experimental

2.1. Materiales

Muestras

Dos colorantes pardo para bombo (comercializados en el mercado español), dos naftalensulfónicos, dos extractos de mimosa, cinco ácidos fórmicos comerciales, doce muestras de cuero.

Instrumental

Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) con inyector automático i detector UV: Waters ALLIANCE 2695 Module equipado con detector PhotoDiode Array (PDA) 2996.

Espectrofotómetro UV-VIS Lambda 25 (Perkin-Elmer Inc, EE.UU). (Para la determinación de fosfatos en muestras de piel complejas)

2.2. Métodos

En todos los métodos el agua utilizada debe ser ultrapura, calidad Milli-Q

Determinación de aniones en colorantes y naftalensulfónicos (detección indirecta)

Se pesó con exactitud 1 g de muestra y se disolvió y enrasó con agua en un matraz aforado de 1L.

Se activó un cartucho SPE (extracción en fase sólida) eluyendo lentamente a su través 5 mL de acetonitrilo y a continuación 15 mL de agua.

Una alícuota de 5 mL de la disolución del producto se pasó por el cartucho SPE activado, seguido de 15 mL de agua. El eluato se recogió y enrasó con agua en un matraz de 25 mL para posterior determinación cromatográfica.

Una alícuota de la disolución extraída se filtró con filtro de jeringa de 0,45 micras, se transfirió a un vial de muestra y se inyectó al sistema de HPLC.

Las condiciones cromatográficas utilizadas fueron las siguientes:

-Flujo: 0.9 mL/min

-Fase móvil: Bifalato potásico 1mM con 8% de acetonitrilo, pH 6.19± 0.1

-Temperatura: 30± 1 °C

-Volumen de inyección: 20 µL

-Detección: Indirecta con PDA y recuperación del cromatograma a 260 nm. Inversión de los

picos negativos mediante multiplicación por el factor (-1).

Los tiempos de retención (minutos) en las anteriores condiciones se muestran en la Tabla 1.

Anión	Tiempo de retención (minutos)
	Detección Indirecta
Formiato	2.9-3.0
Fosfato	2.9-3.0
Cloruro	3.8
Nitrato	7.9
Sulfato	14.0

Tabla 1. Tiempos de retención con fase móvil bifalato potásico 1mM con 8% de acetonitrilo, pH 6.19±0.1. Temperatura 30°C, 260 nm y detección indirecta

Determinación de impurezas en extractos de mimosa (detección indirecta)

Se pesó con exactitud 1 g de muestra y se disolvió y enrasó con agua en un matraz aforado de 1L. Una alícuota de 5 mL de la anterior disolución se llevó a un matraz de 25 mL y se enrasó con agua. La anterior dilución se cromatografió, previa filtración con filtro de jeringa de 0.45 µm. Las condiciones cromatográficas fueron las mismas que las utilizadas en la determinación de aniones en colorantes y naftalensulfónicos.

Determinación de impurezas en ácidos fórmicos comerciales (detección indirecta)

Se pesó con exactitud 0.5 g de ácido fórmico y se enrasó en un matraz aforado de 500 mL. Se extrajo una alícuota de 25 mL que se enrasó en un matraz de 100 mL. Una alícuota de la dilución se filtró con filtro de jeringa de 0.45 micras, se transfirió a un vial de muestra y se inyectó al sistema de HPLC utilizando las mismas condiciones cromatográficas que las empleadas en la determinación de impurezas en colorantes y naftalensulfónicos.

Cuantificación de ácidos fórmicos comerciales (detección directa)

De cada muestra se prepararon dos diluciones para conseguir concentraciones finales del orden de 10 y 25 mg/L:

Se pesaron con exactitud 0,25 g de muestra y se enrasaron con agua en matraz aforado de medio litro (disolución A). La disolución A se diluyó a 1:20, para conseguir una

concentración final del orden de 25 mg/L, y también se diluyó a 1:50 (concentración final aproximada del orden de 10 mg/L).

Se inyectaron por duplicado las muestras diluidas utilizando las condiciones cromatográficas siguientes:

-Fase móvil: 1mM en sulfato sódico, 8% (V/V) de acetonitrilo y pH final 6.80 ± 0.1

-Detección: Directa con PDA y recuperación del cromatograma a 202 nm (para cuantificar formiato).

-Temperatura, flujo y volumen de inyección como en la detección indirecta.

Las áreas obtenidas se interpolaron en la recta de calibración.

La Tabla 2 muestra los tiempos de retención aproximados de los diferentes aniones que pueden aparecer con detección directa cuando se recuperan los cromatogramas a 202 nm y a 210 nm.

Analito	Longitud de onda del cromatograma recuperado (nm)	Tiempo de retención en minutos (detección directa)
Nitrato	210	14.33
Bromuro	210	11.32
Nitrito	210	8.323
Formiato	202	4.049
Acetato	202	3.144

Tabla 2. Tiempos de retención aproximados (minutos) para diferentes aniones cromatografiados con la fase móvil 1mM en sulfato sódico, 8% de acetonitrilo y pH final 6.8

Determinación de aniones en piel

-Extracción

Se pesó 1 g de cuero, previamente secado al aire y molido, en un balón redondo. Se añadieron 50 mL de agua y se tapó el balón. El conjunto se llevó a agitación mecánica a 170 ± 10 rpm durante 2 horas a temperatura entre $20 - 25$ ° C. Finalmente se filtró al vacío. El extracto filtrado se cromatografió y el residuo de piel se guardó para las extracciones consecutivas.

Una alícuota del extracto se filtró con filtro de jeringa de 0.45 micras y se transfirió a un vial de muestra para el posterior análisis cromatográfico.

-Análisis cromatográfico

En el caso de la detección indirecta se utilizaron las siguientes condiciones:

-Flujo: 0.9 mL/min

-Fase móvil: Biftalato potásico 1mM con 8% de acetonitrilo, pH 6.19 ± 0.1

-Temperatura: 30 ± 1 ° C

-Volumen de inyección: 20 µL

-Detección: Indirecta con PDA y recuperación del cromatograma a 260 nm e inversión de los picos negativos mediante multiplicación por el factor (-1).

La detección directa se realizó con las siguientes condiciones:

-Fase móvil: 1mM en sulfato sódico, 8% (V/V) de acetonitrilo y pH final 6.80 ± 0.1

-Detección: Directa con PDA y recuperación del cromatograma a 202 nm (para formiato) y 210 para el resto de aniones.

-Temperatura, flujo y volumen de inyección como en la detección indirecta.

Los tiempos de retención con detección indirecta y directa son los que aparecen en la Tabla 1 y en la Tabla 2 respectivamente.

En algunas pieles la determinación del anión formiato fue compleja, pues tal y como se observa en la Tabla 1, los aniones formiato y fosfato presentan el mismo tiempo de retención cuando se utiliza el sistema de detección indirecta. Se utilizó la fotocolorimetría como técnica complementaria para la determinación de fosfato en muestras complejas en las que no se pudo confirmar la presencia de formiato mediante el espectro UV-VIS proporcionado por el detector.

Siempre se determinó el formiato mediante detección directa, confirmando su presencia por comparación del espectro del pico obtenido con el de un patrón. Cuando no hubo coincidencia entre los espectros del supuesto pico de formiato y un patrón, la cuantificación del formiato se realizó combinando la técnica cromatográfica de detección directa y el análisis fotocolorimétrico.

Se siguió el siguiente protocolo:

-Se inyectó el extracto utilizando la detección indirecta. Si no aparecía pico a 2.9-3 minutos, la piel no contenía formiato ni fosfato y se interpolaban las áreas de los demás picos en las correspondientes rectas de calibración.

-En los casos en que el análisis con detección indirecta apareció un pico a 2.9-3 minutos también se cromatografió el extracto mediante detección directa. Se comparó el espectro de dicho pico con el de un patrón de formiato y si había coincidencia quedaba confirmada la identidad del pico formiato:

TOGETHER WE ARE STAHL

Now Clariant's Leather Business is part of Stahl. Together we will offer an increased level of service to the leather and performance coatings industries. As of now Stahl will cover the whole leather processing chain. Our expanded market coverage will result in clear advantages such as more innovation, greater expertise in sustainability and the best in class technical service. Today we combine all our talents, our skills, our ideas and our passion. We are Stahl.



WORLDWIDE COVERAGE

- 1 HQ
- 11 PLANTS
- 42 APPLICATION LABS / SALES OFFICES
- 1800+ EMPLOYEES



El área del pico de formiato obtenido por detección directa se interpoló en la recta de calibración y se obtuvo la concentración de anión formiato. También se calculó a partir del área del pico obtenido a 2.9-3 minutos por detección indirecta la concentración suponiendo que sólo había formiato. La coincidencia en las concentraciones de formiato obtenidas por los dos sistemas de detección también indicaba la ausencia de fosfato en la muestra de piel. Si no coincidían dichas concentraciones, significaba que el pico obtenido por detección indirecta era debido a formiato y a fosfato. Para determinar el área del pico que correspondía al fosfato se calculó el área que representaba la concentración de formiato obtenida por detección directa en el pico de indirecta y se restó dicha área al área total del pico.

La diferencia correspondía al área de fosfato, la cual se interpoló en la correspondiente recta de calibración para obtener la concentración de fosfato.

Cuando la detección directa no permitió la confirmación de la identidad del formiato por comparación de los espectros, se determinó el contenido de fosfato mediante fotolorimetría. Con las rectas de calibración de fosfato para la cromatografía con detección indirecta y la concentración obtenida de fosfato por fotolorimetría, se calculó el área que representaba este pico para restarlo al área total del pico detectado a 3 minutos (fosfato más formiato). De esta forma se dedujo el área que pertenecía al formiato y se interpoló en la recta de calibración para determinar su concentración.

Continúa en la Parte 2.