

# Análise Instrumental II

2016

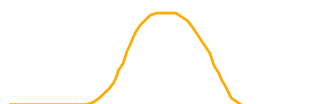
## Cromatografia Gasosa

*Prof. Fernando M. Lanças*

## Um pouco de Teoria

## Alargamento da banda cromatográfica: Cinética

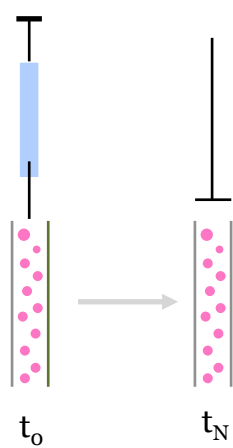
Por que



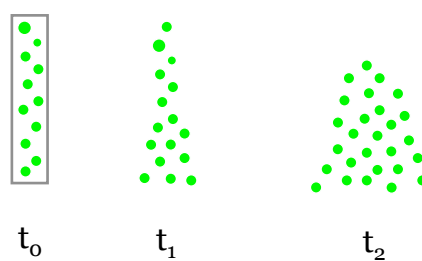
E não



Situação ideal



Situação real



## Equação de Van Deemter 1956

$$H = A + \frac{B}{\bar{\mu}} + C \times \bar{\mu}$$

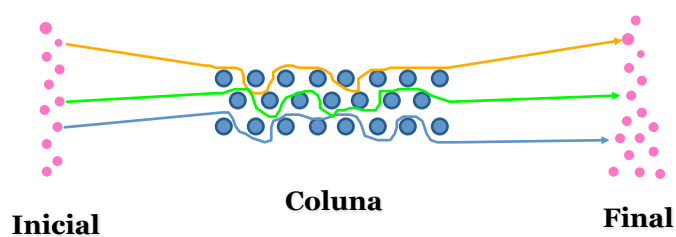
- **A** = Efeito dos múltiplos caminhos
- **B** = Difusão molecular
- **C** = Resistência à transferência de massa
- $\bar{\mu}$  = Velocidade linear média do gás de arraste

$$\bar{\mu} = \frac{L}{t_M}$$

## Equação de Van Deemter (coluna empacotada)

$$H = HEPT = \overset{\text{A}}{2\lambda dp} + \overset{\text{B}}{\frac{2\gamma D_{gas}}{\bar{\mu}}} + \overset{\text{C}}{\frac{8k}{\pi^2 (k+1)^2} \times \frac{df^2}{D_{liq.}}} \times \bar{\mu}$$

## Efeito dos múltiplos caminhos (A)



## Termo A - Efeito dos múltiplos caminhos

$$A = 2 \lambda dp$$

$\lambda$  = Fator de empacotamento

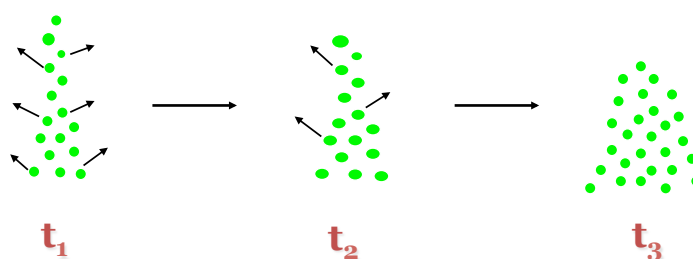
$dp$  = diâmetro das partículas



Partículas menores, bem empacotadas em tubo de d.i. pequeno diminuem A.

Colunas capilares não apresentam o termo A pois  $dp = 0$ .

## Termo B - Difusão molecular



## Termo B - Difusão molecular

$$\mathbf{B} = 2 \gamma D_{\text{Gas}}$$

$\gamma$  = Fator de tortuosidade

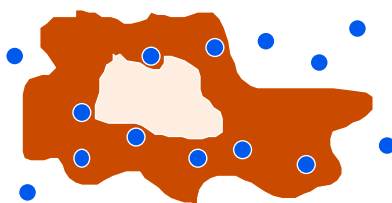
$D_{\text{Gas}}$  = Coeficiente de difusão da amostra na fase gasosa  
(Einstein)

$\mu$  = velocidade linear, cm/seg



Fluxos rápidos evitam a difusão.

## Termo C - Transferência de Massa



## Termo C - Transferência de massa

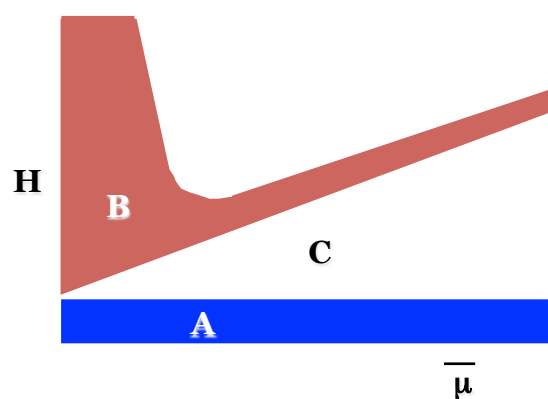
$$C = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{df^2}{D_{Liq}}$$

- $k$  = Fator de capacidade =  $t'_R/t_o$
- $df$  = Espessura do filme da fase estacionária
- $D_{Liq}$  = Coeficiente de difusão da amostra na fase líquida



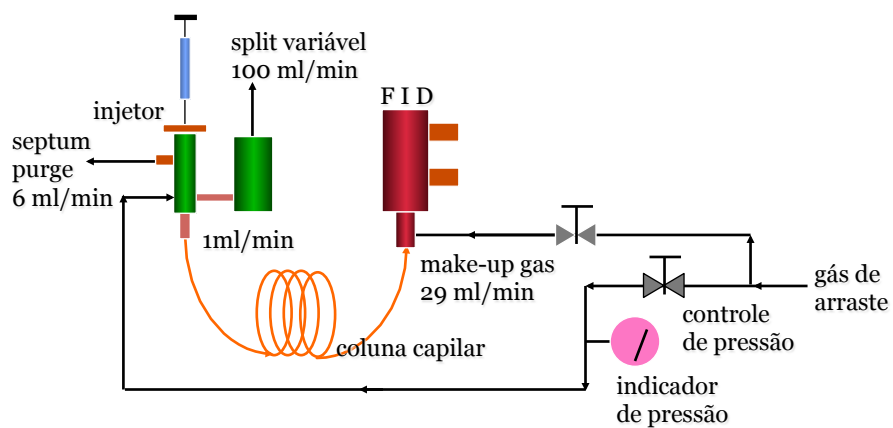
Usar filme fino de baixa viscosidade espalhado uniformemente sobre um suporte sólido inerte.  
Usar fluxos baixos.

## Gráfico de Van Deemter

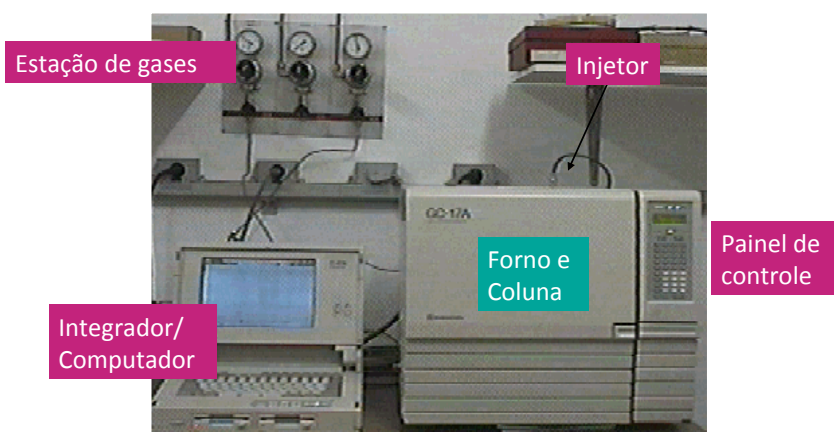


Instrumentação

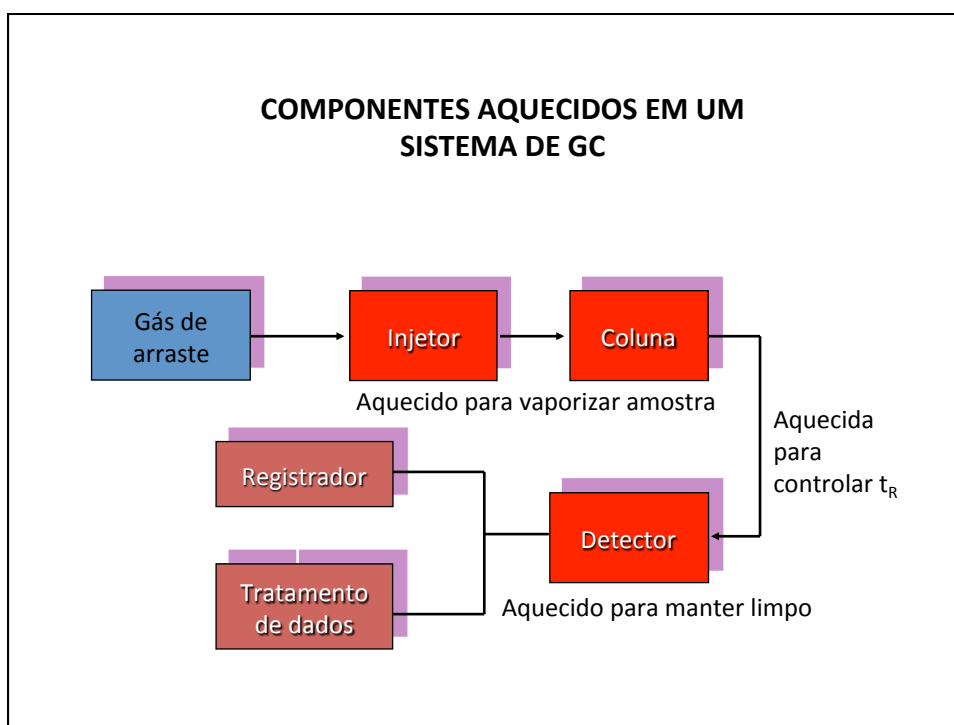
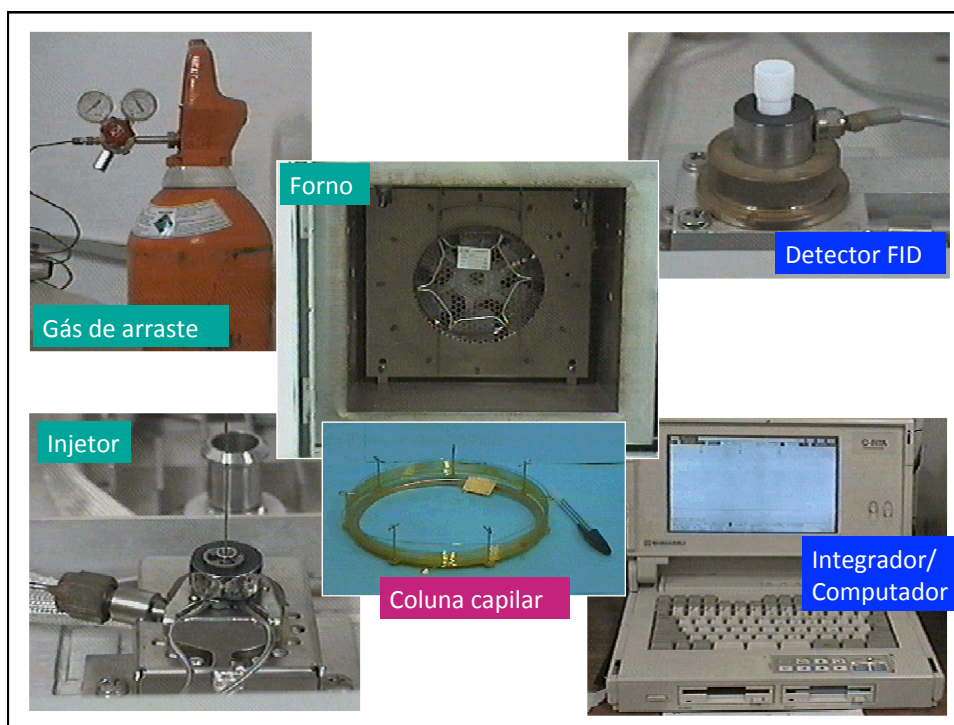
## Esquema de um CGC



## FOTOGRAFIA DE UM SISTEMA DE GC







### SUPRIMENTO DE GÁS DE ARRASTE

- ▶ Os gases mais empregados em GC são: He, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.
- ▶ Usa-se geralmente uma pressão de entrada na faixa de 10-50 psi: fluxos de 25 a 150 mL/min (colunas empacotadas) e *1 a 25 mL/min (colunas capilares)*.



- **Características do gás de arraste:**

- Puro (seco)
- Inerte
- Adequado ao detector

### Geradores de Gases



## Escolha do Gás de Arraste



### • Características do gás de arraste:

- Puro (seco)
- Inerte
- Adequado ao detector

## Gás de arraste ideal

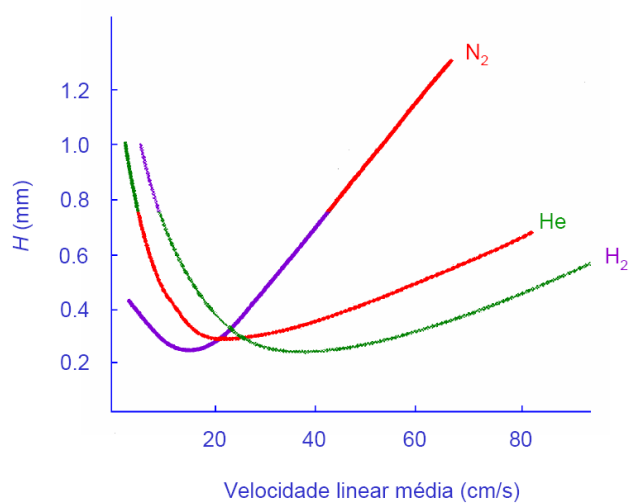


### •Detector

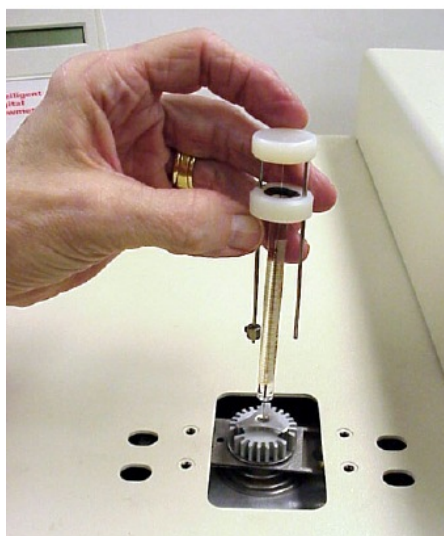
### Gás de arraste

- |                        |   |
|------------------------|---|
| •Condutividade térmica | Hélio, Hidrogênio   |
| •Ionização de chama    | Hélio, Hidrogênio   |
| •Captura de elétrons   | Nitrogênio muito seco (livre de oxigênio) ou Argônio, 5% metano |

### EFICIÊNCIA DOS PRINCIPAIS GASES DE ARRASTE UTILIZADOS EM GC



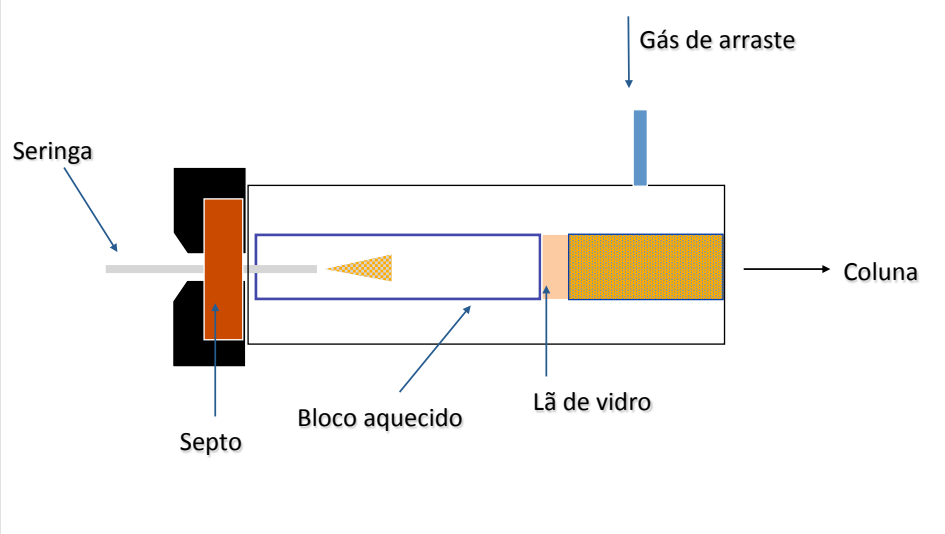
### Injetando com uma seringa



## Autosampler (Amostrador Automático)

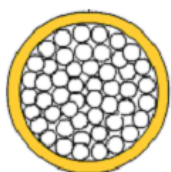


### INJETOR TÍPICO DE UM SISTEMA DE GC



## COLUNAS PARA GC

- As colunas utilizadas em GC podem ser de dois tipos: (1) *empacotadas* e (2) *capilares ou tubulares abertas*.



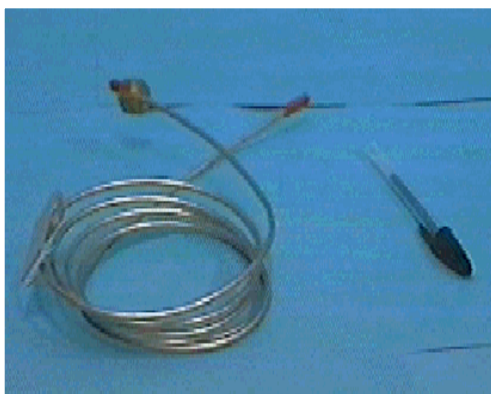
*Coluna empacotada ou recheada*



*Colunas capilares*

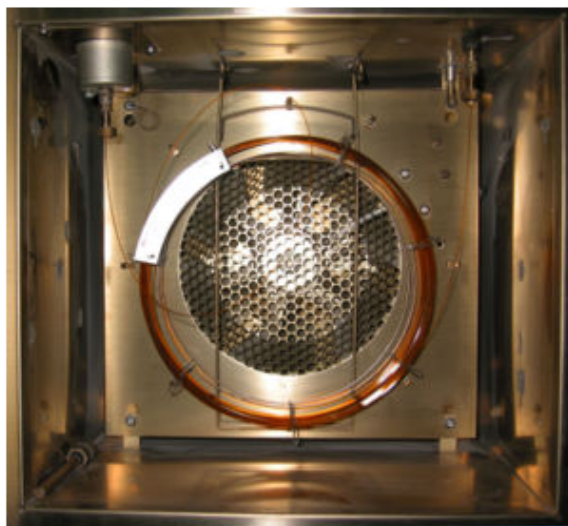
- Atualmente as *colunas capilares* substituíram quase que totalmente as colunas empacotadas (análises mais rápidas e eficientes).

## COLUNAS EMPACOTADAS

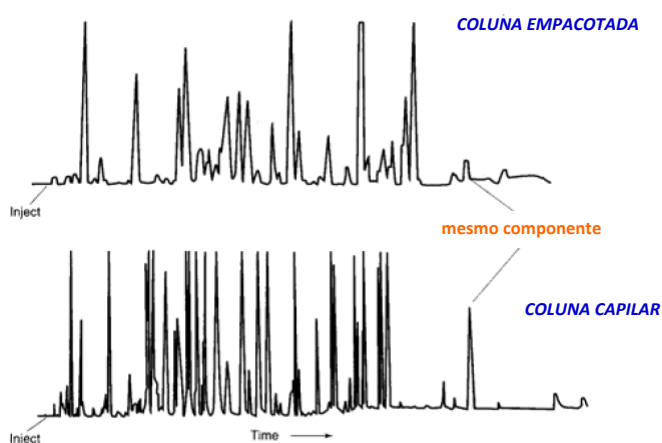


- Comprimento: 2 a 3 m
- Diâmetro interno: 2 a 4 mm
- Aço inox ou vidro
- Fácil de fazer e usar
- Grande variedade de fases líquidas
- Modesto N° de pratos (máximo 8.000)

**COLUNA CAPILAR ACONDICIONADA EM UM FORNO DE UM CROMATÓGRAFO À GÁS**



**EFICIÊNCIA: COLUNAS CAPILARES X EMPACOTADAS**



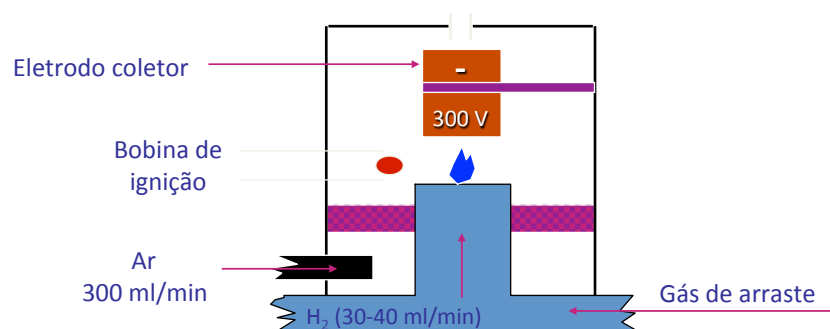
Amostra de perfume – coluna empacotada (L 1,5 m x D.I. 2,0 mm)  
coluna capilar (L 30 m x D.I. 0,25 mm)

## Detectores

- **Flame Ionization Detector (FID)**
  - Alta sensibilidade ~ 100 ppb;
  - Aplicável apenas à compostos orgânicos.
- **Thermal Conductivity Detector (TCD)**
  - Universal (qualquer composto);
  - Sensibilidade moderada ~ 10 ppm.
- **Electron Capture Detector (ECD)**
  - Altíssima sensibilidade ~ 10 ppb;
  - Muito seletivo.

## Flame Ionization Detector (FID)

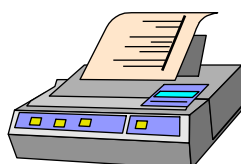
Detector de Ionização de Chama



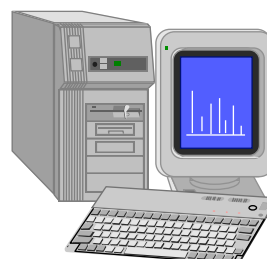


## SISTEMAS DE AQUISIÇÃO DE DADOS

- ▶ **Registradores:** sistemas antigos de GC.



- ▶ **Micro-computadores:** controlam toda a aquisição e a parte de tratamento de dados referentes às análises feitas no cromatógrafo.



Conclusões