


MÓDULO 02

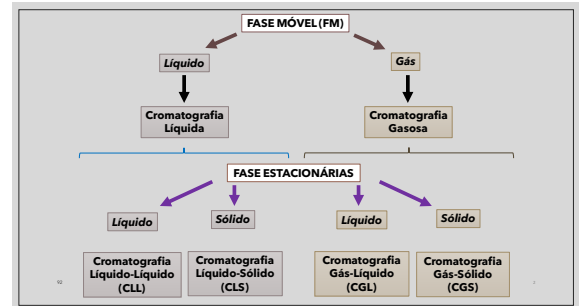
Análise Química:
Físico-Química

CROMATOGRAFIA
PARTE 7:
CG

Prof. Dr. Jonas A. R. Paschoal



1



2

* Em CG a fase móvel **não** interage com o(s) analito(s).

Em CG, a separação cromatográfica é afetada por:

- Volatilidades dos analitos
- Temperatura da coluna
- Vazão da FM
- Interação dos analitos com a fase estacionária


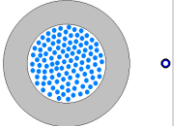
3

3




4

- **Colunas recheadas** ("empacotadas")
- *analíticas ou preparativas

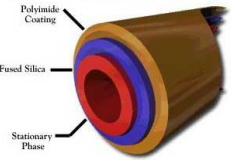
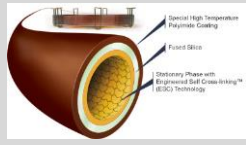



- **Colunas capilares**
- *analíticas



5

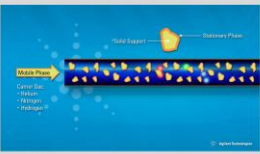
Polyimide Coated Fused Silica


- **Colunas capilares**
- *Colunas de sílica fundida são revestidas externamente com camada de polímero (polimida) para aumentar resistência mecânica à alta temperatura.*

6

- **Colunas recheadas**

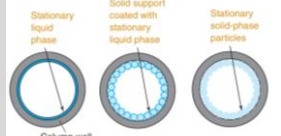


- **Colunas capilares**



7

- **Colunas capilares**



Famílias de Colunas Capilares :

- WCOT** (Wall coated open tube)
 - FE líquida sobre as paredes internas.
- SCOT** (Support coated open tube)
 - Paredes internas com suporte revestido com FE líquida
- PLOT** (Porous layer open tube)
 - Camada de FE sólida porosa presa às paredes internas

8

COMPARAÇÃO ENTRE AS COLUNAS
RECHEADAS ANALÍTICAS E COLUNAS CAPILARES

Parâmetro	Recheada analítica	Capilar
Diâmetro interno (mm)	3 - 6	0,1 - 0,5
Comprimento (m)	0,5 - 5	5 - 100
Pratos por metro	2000	3000 - 5000
Número total de pratos	1000 - 10.000	15.000 - 500.000

9

Valores típicos de H e N:

	d_c	d_r	H	N
Capilares, L = 30 m →	0.10	0.25	0.081	370370
	0.25	0.25	0.156	192308
	0.32	0.32	0.200	150000
	0.32	0.50	0.228	131579
	0.32	1.00	0.294	102041
	0.32	5.00	0.435	68966
Recheadas, L = 2 m →	0.53	1.00	0.426	70423
	0.53	5.00	0.683	43924
	2.16	10%	0.549	3643
	2.16	5%	0.500	4000

Valores de **H** para colunas capilares e recheadas são próximos, mas como **L** para capilares é **MUITO maior**, elas são mais eficientes (**maior N**)

10

Colunas capilares

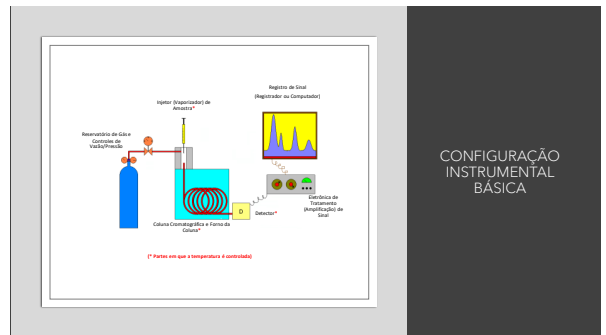
Vantagens

- ✓ Maior eficiência por terem maior comprimento
- ✓ Eliminação do alargamento de bandas devido a irregularidades no enchimento
- ✓ Menos interação do soluto com o suporte
- ✓ Análises mais rápidas

Limitações

- ✓ Compatíveis apenas com escala analítica
- ✓ Técnicas apropriadas de injeção para que não haja perda na detectabilidade

11

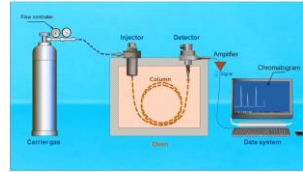


12



CONFIGURAÇÃO INSTRUMENTAL BÁSICA

13



CONFIGURAÇÃO INSTRUMENTAL BÁSICA

14

CROMATOGRAFIA GASOSA (CG) GAS CHROMATOGRAPHY (GC)

CG é aplicável para separação e análise de misturas cujos constituintes sejam voláteis ou volatilizáveis, isto é, que tenham **PONTOS DE EBULIÇÃO** de até 300°C e que sejam termicamente estáveis.

Mais empregada na separação de compostos de baixo peso molecular!

Aromas, petroquímica, farmacêutica, cosmética, agroquímica (pesticidas), química forense, etc.

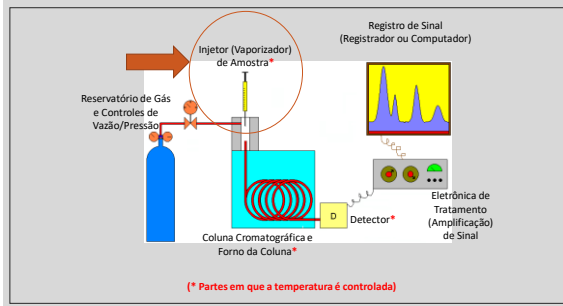
15

CROMATOGRAFIA GASOSA (CG) GAS CHROMATOGRAPHY (GC)

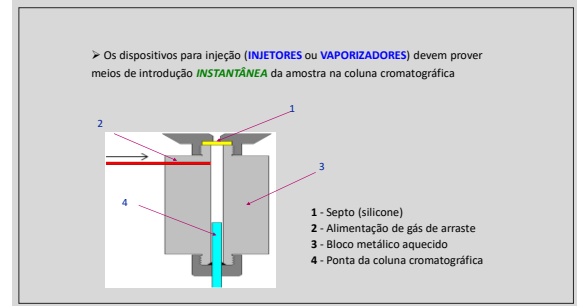
❖ DERIVAÇÃO/DERIVATIZAÇÃO

- Aumentar a volatilidade de analitos de maior peso molecular
- Aumentar a estabilidade térmica do analito
- Melhorar a resposta do soluto a certos detectores
- Melhorar a separação do soluto de interesse de outros componentes da amostra

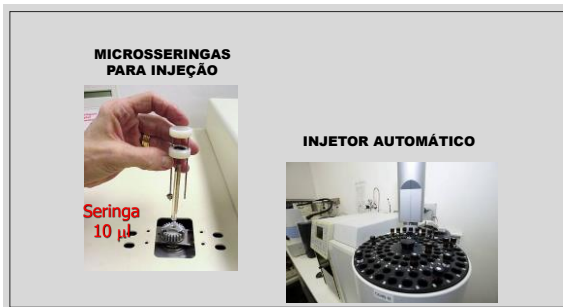
16



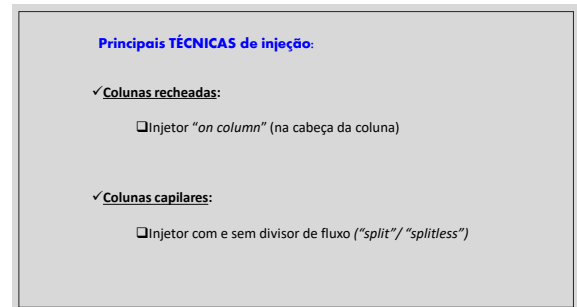
17



18



19



20

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ **Colunas recheadas:**

☐ Injetor "on column" (na cabeça da coluna)

21

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ **Colunas recheadas:**

☐ Injetor "on column" (na cabeça da coluna)

- Para amostras com analitos instáveis a temperaturas acima do ponto de ebulição.
- Não é compatível com todo tipo de coluna.
- Rápida contaminação da coluna por compostos não voláteis.

22

Deve-se assegurar que a quantidade de amostra não exceda a capacidade da câmara do injetor, o que poderia forçar a amostra em direção à fonte da FM

23

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ **Colunas capilares:**

☐ Injetor com e sem divisor de vazão ("split"/"splitless")

1. Septo;
2. Entrada de gás de arraste;
3. Purga de gás do septo;
4. "Liner" (misturador);
5. Coluna Capilar;
6. Purga de gás de arraste;
7. Válvula de controle de purga;

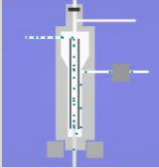
Aberta: SPLIT
*com divisor de vazão
Fechada: SPLITLESS
*sem divisor de vazão

24

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ Colunas capilares:

☐ Injetor com divisor de vazão ("split")

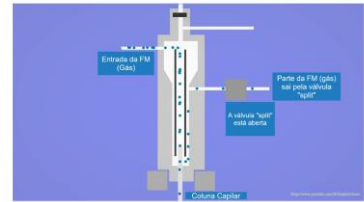


1. A válvula é aberta (*split*)
2. Frequentemente, faz-se uso de aquecimento da câmara de vaporização (*liner*)
3. Injeção da amostra através do septo, sendo dispensada no liner
4. A amostra é dividida entre a coluna e a purga numa proporção pré-definida (*split ratio*)

25

Principais TÉCNICAS de injeção:

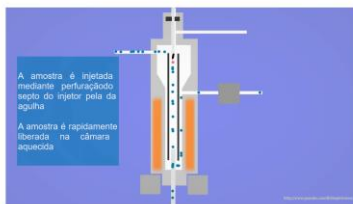
• Colunas capilares: • Injetor com divisor de vazão ("split")



26

Principais TÉCNICAS de injeção:

• Colunas capilares: • Injetor com divisor de vazão ("split")



A amostra é injetada mediante perfuração do septo do injetor pela da agulha.

A amostra é rapidamente liberada na câmara aquecida.

27

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ Colunas capilares:

☐ Injetor com divisor de vazão ("split")

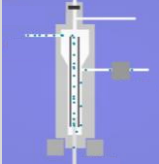
- Utilizada para amostras concentradas (> 0,1%).
- Menor sensibilidade (boa parte da amostra é desprezada).
- Divisão da amostra raramente é uniforme (fração purgada dos constituintes menos voláteis é sempre menor).
- Ajuste da razão de divisão é mais uma fonte de erros.

28

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ **Colunas capilares:**

□ Injetor sem divisor de vazão ("splitless")



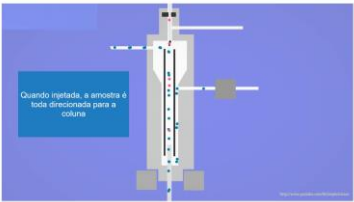
1. A válvula é fechada (*splitless*)
2. A amostra é toda injetada para a coluna
3. 10 a 30 s após a injeção, a válvula é aberta para limpeza do injetor (*splitless time*)

29

Principais TÉCNICAS de injeção:

• **Colunas capilares:**

• Injetor sem divisor de vazão ("splitless")



Quando injetada, a amostra é toda direcionada para a coluna

30

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ **Colunas capilares:**

□ Injetor sem divisor de fluxo ("splitless")

- Utilizada para amostras em baixas concentrações.
- Empregado para amostras semi-voláteis.

31

**CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)
GAS CHROMATOGRAPHY (GC)**

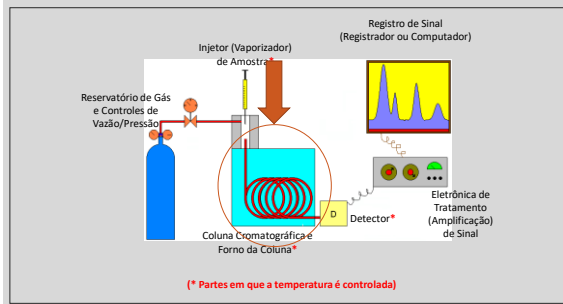
• Separação ocorre devido à interação diferencial do soluto com a fase estacionária e devido a volatilidade

• Fase móvel é inerte, não interage com a amostra

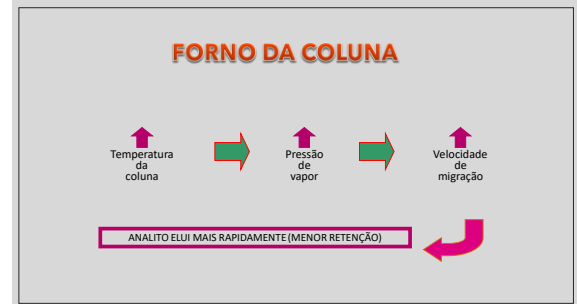
□ Cromatografia gás-sólido – fase estacionária sólida

□ Cromatografia gás-líquido – fase estacionária líquida

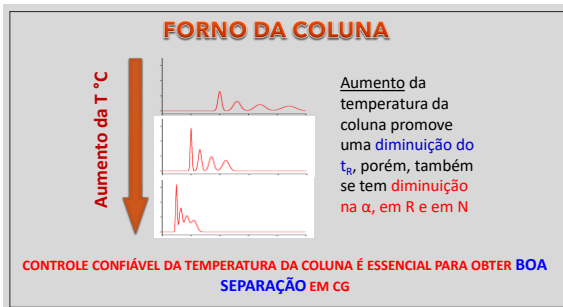
32



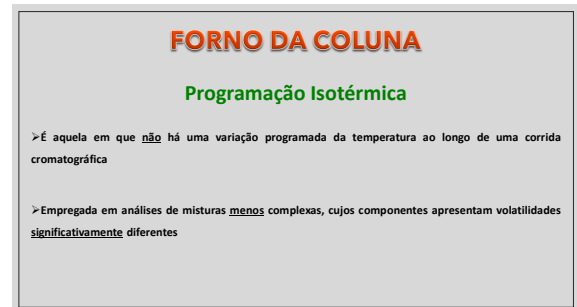
33



34



35

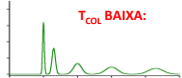


36

FORNO DA COLUNA

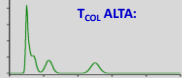
Programação Isotérmica

T_{col} BAIXA:



- ☐ Analitos mais voláteis são separados
- ☐ Analitos menos voláteis demoram a efluir, perdendo resolução

T_{col} ALTA:



- ☐ Analitos mais voláteis não são separados
- ☐ Analitos menos voláteis efluem mais rapidamente

37

FORNO DA COLUNA

Programação Linear de Temperatura

- A temperatura do forno pode ser variada linearmente durante a separação
- Consegue-se boa separação dos componentes da amostra em menor tempo

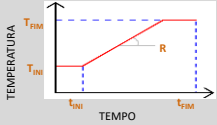
38

FORNO DA COLUNA

Programação Linear de Temperatura

Parâmetros de uma programação de temperatura:

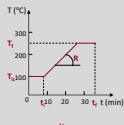
- T_{INI} Temperatura Inicial
- T_{FIN} Temperatura Final
- t_{INI} Tempo Isotérmico Inicial
- t_{FIN} Tempo Final do Programa
- R Velocidade de Aquecimento



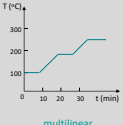
39

FORNO DA COLUNA

Programação Linear de Temperatura



linear

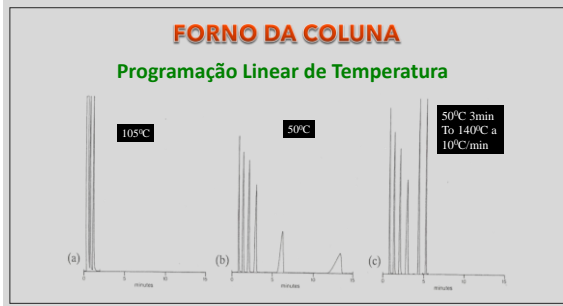


multilinear

O modo mais usado em GC.
Escolhe-se: t e T inicial; a velocidade de aquecimento (rampa – °C min⁻¹); e t e T final.

É uma programação linear em várias etapas. Usada para amostras muito complexas

40



41

Detectores

CARACTERÍSTICAS DESEJADAS:

- ◊ Adequada detectabilidade
- ◊ Boa estabilidade e reprodutibilidade
- ◊ Ampla faixa linear
- ◊ Estabilidade térmica até 400 °C

Existem dezenas de detectores que podem ser empregado com CG. Apresentaremos apenas 3 deles, os quais respondem à grande maior parte das aplicações analíticas.

A. Detetor por Ionização de Chamas (DIC) - *Flame Ionization Detector (FID)*

B. Detetor por Captura de Elétrons (DCE) - *Electron Capture Detector (ECD)*

C. Espectrômetro de Massas (EM) - *Mass Spectrometry (MS)*

42

A. Detetor por Ionização de Chamas

PRINCÍPIO Formação de íons quando um composto orgânico é queimado em uma chama de hidrogênio e oxigênio

O eluente da coluna é misturado com H_2 e O_2 e queimado.

43

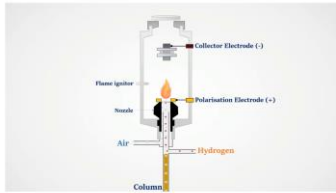
A. Detetor por Ionização de Chamas

PRINCÍPIO Formação de íons quando um composto orgânico é queimado em uma chama de hidrogênio e oxigênio

Composto orgânico eluído e na sua queima são formados íons; a chama passa a conduzir corrente elétrica

SELETIVIDADE Seletivo para substâncias que contêm ligações C-H em sua estrutura química.

44



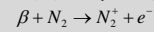
45

A. DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE CHAMAS

B. Detector por Captura de Elétrons

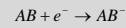
PRINCÍPIO Supressão de um fluxo de elétrons lentos (termais) causada pela sua absorção por espécies eletrofilicas

- ✓ Gás de arraste é ionizado por partículas β emitidas por uma fonte radioativa



- ✓ Os elétrons gerados são capturados pelo ânodo, gerando uma corrente

- ✓ Solutos contendo grupos eletrofilicos capturam esses elétrons, diminuindo a corrente

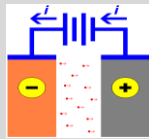


46

B. Detector por Captura de Elétrons

PRINCÍPIO Supressão de um fluxo de elétrons lentos (termais) causada pela sua absorção por espécies eletrofilicas (eletronegativas)

Um fluxo contínuo de elétrons lentos é estabelecido entre um ânodo (fonte radioativa β -emissora) e um catodo.



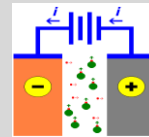
Gases de arraste compatíveis: N_2 ou Ar com 5% CH_4

47

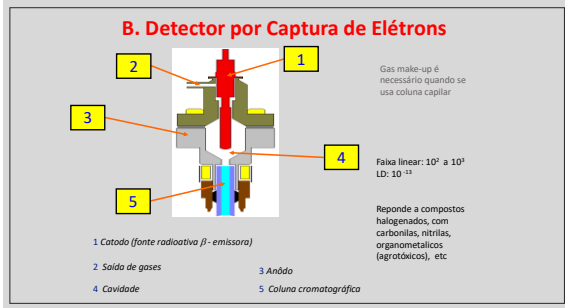
B. Detector por Captura de Elétrons

PRINCÍPIO Supressão de um fluxo de elétrons lentos (termais) causada pela sua absorção por espécies eletrofilicas (eletronegativas)

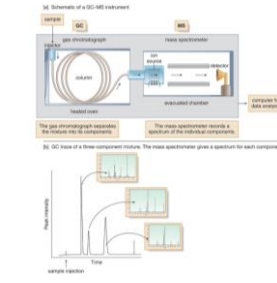
Na passagem de uma substância eletrofilica alguns elétrons são absorvidos, resultando uma supressão de corrente elétrica.



48



49



50



50

COMPARAÇÃO: GC vs HPLC

Parâmetro	GC	HPLC
FM	Gás inerte	Líquida
FE	Líquida ou sólida	Líquida ou sólida
Comprimento da coluna	1 a 100 m	Até 30 cm
Amostras	Gás ou líquido	Líquido
Número de Pratos Teóricos (Eficiência: N)	2.000 a 3.000.000	500 a 25.000

51