

MÓDULO CGF2036

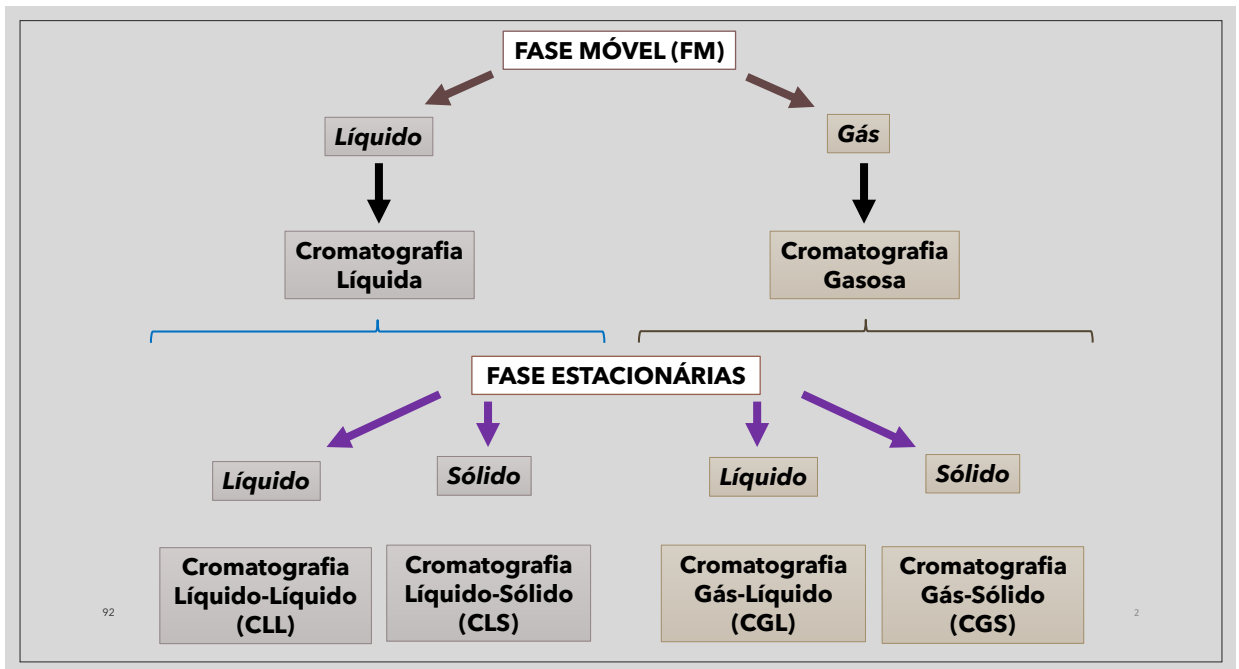
Análise Química I:
Físico-Química

CROMATOGRAFIA
PARTE 7:
CG

Prof. Dr. Jonas A. R. Paschoal



1



2

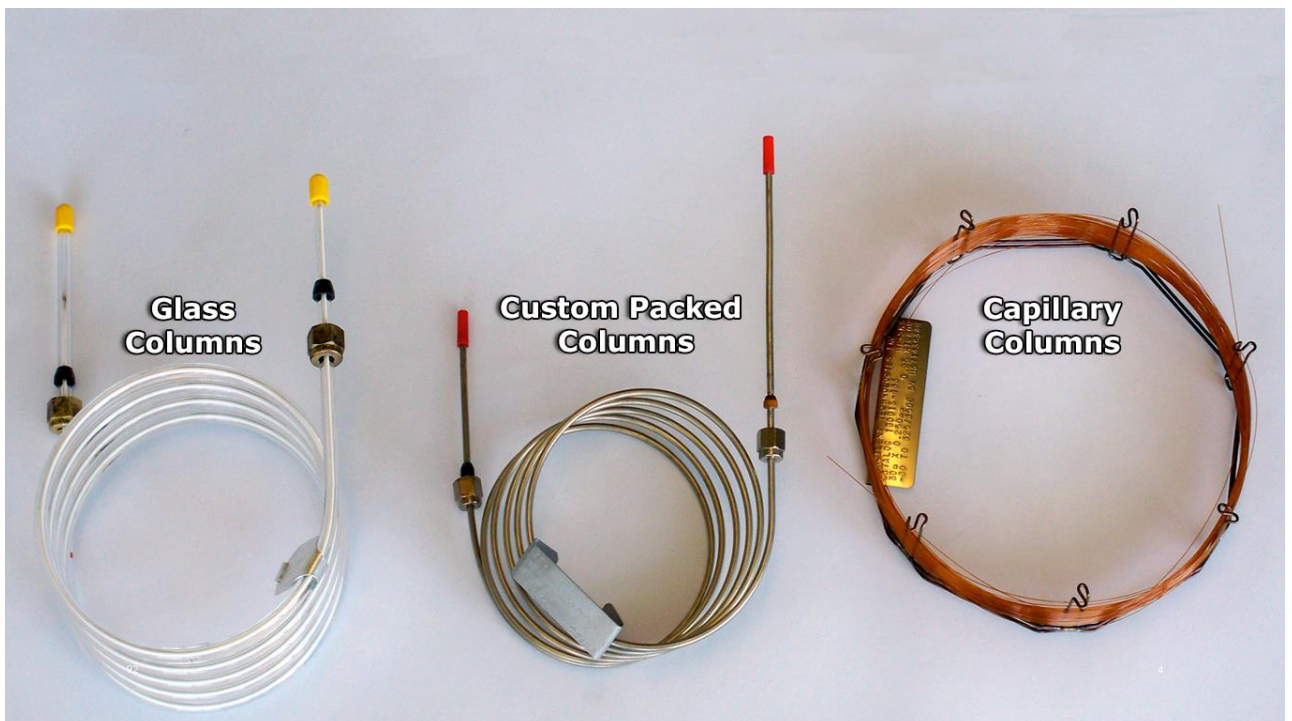
* Em CG a fase móvel não interage com o(s) analito(s).

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

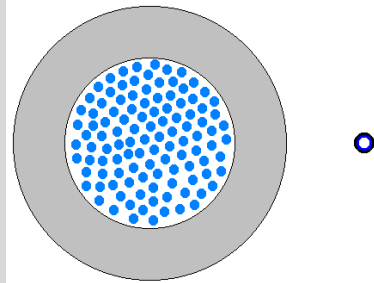
3



4

- **Colunas recheadas**
("empacotadas")

*analíticas ou preparativas



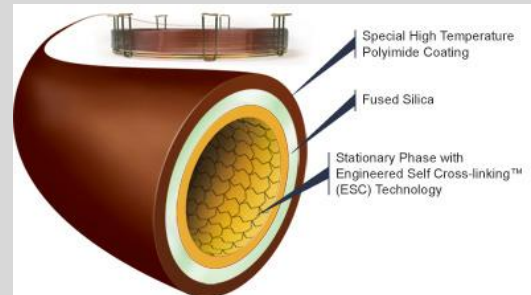
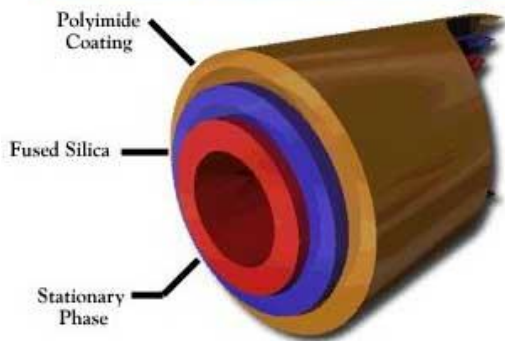
- **Colunas capilares**

*analíticas



5

Polyimide Coated Fused Silica



- **Colunas capilares**

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

92

6

6

● **Colunas recheadas**



Carrier Gas:
• Helium
• Nitrogen
• Hydrogen

Agilent Technologies

● **Colunas capilares**



7

● **Colunas capilares**

Famílias de Colunas Capilares :

WCOT (*Wall coated open tube*)

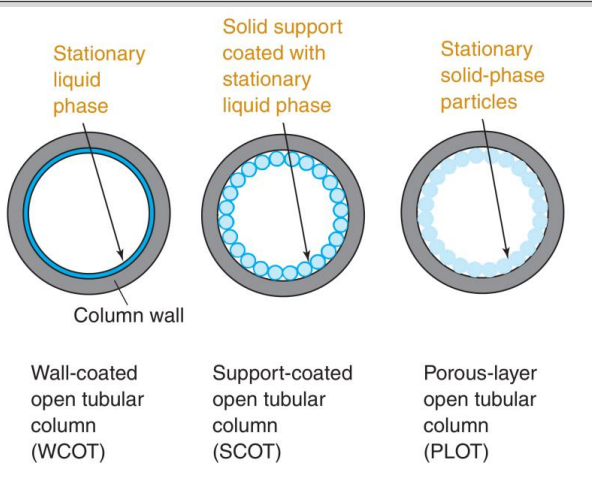
- FE líquida sobre as paredes internas.

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



Stationary liquid phase	Solid support coated with stationary liquid phase	Stationary solid-phase particles
Column wall		
Wall-coated open tubular column (WCOT)	Support-coated open tubular column (SCOT)	Porous-layer open tubular column (PLOT)

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

92

9

9

Valores típicos de H e N:

	d_c	d_f	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
	0.53	1.00	0.426	70423
	0.53	5.00	0.683	43924
Recheadas, L = 2 m →	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)

92

10

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

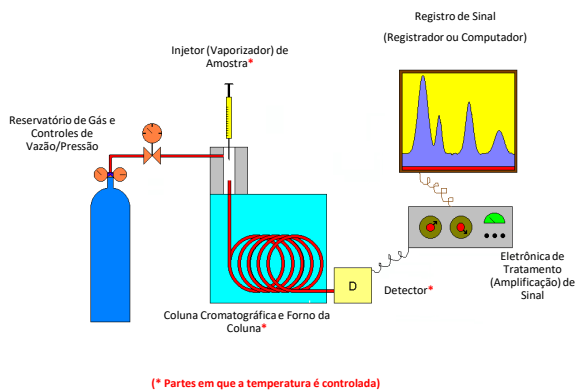
Limitações

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

92

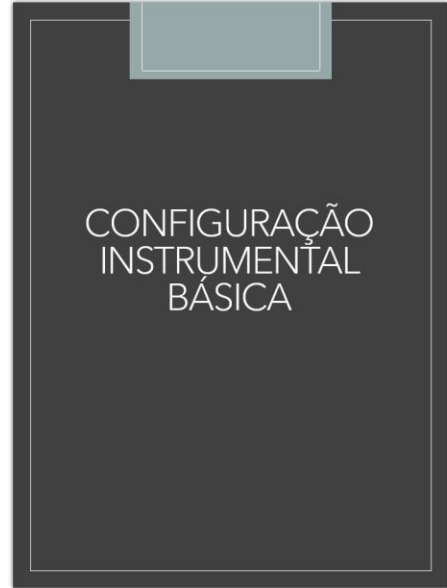
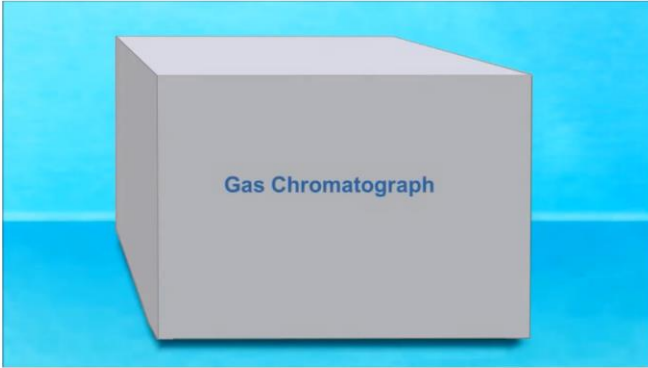
11

11

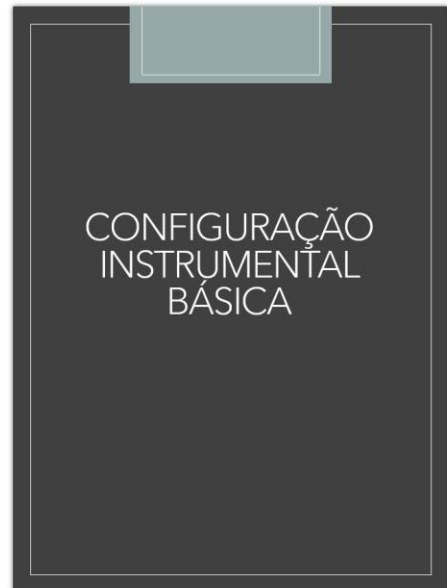


CONFIGURAÇÃO
INSTRUMENTAL
BÁSICA

12



13



14



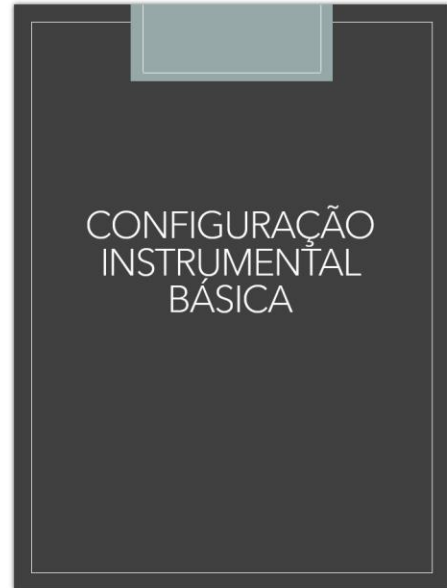
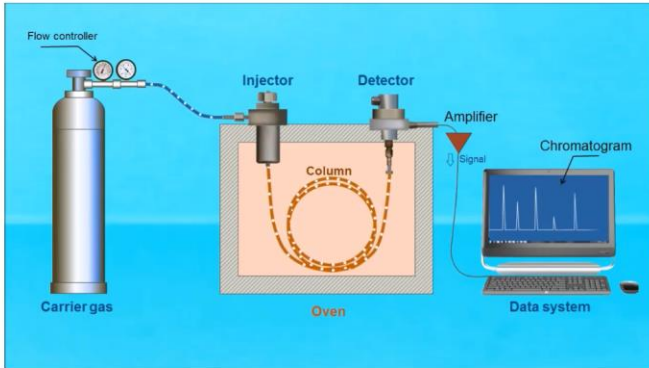
CONFIGURAÇÃO
INSTRUMENTAL
BÁSICA

15



CONFIGURAÇÃO
INSTRUMENTAL
BÁSICA

16



17

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.

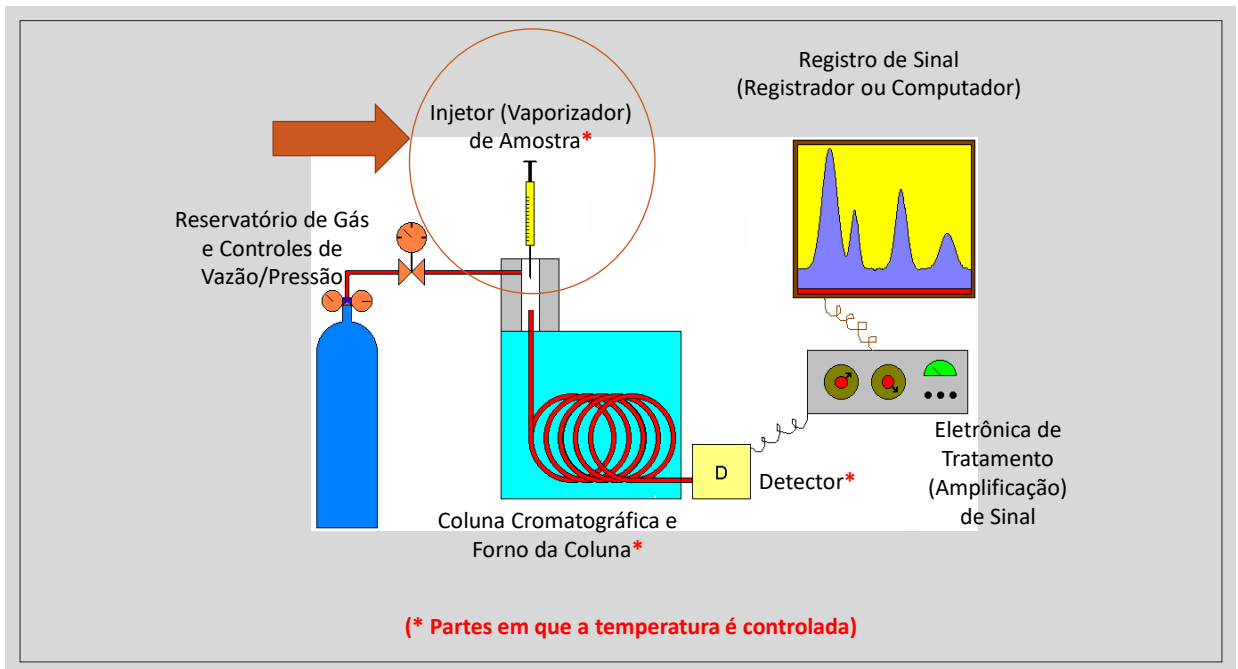
18

CROMATOGRAFIA GASOSA (CG) GAS CHROMATOGRAPHY (GC)

❖ DERIVAÇÃO/DERIVATIZAÇÃO

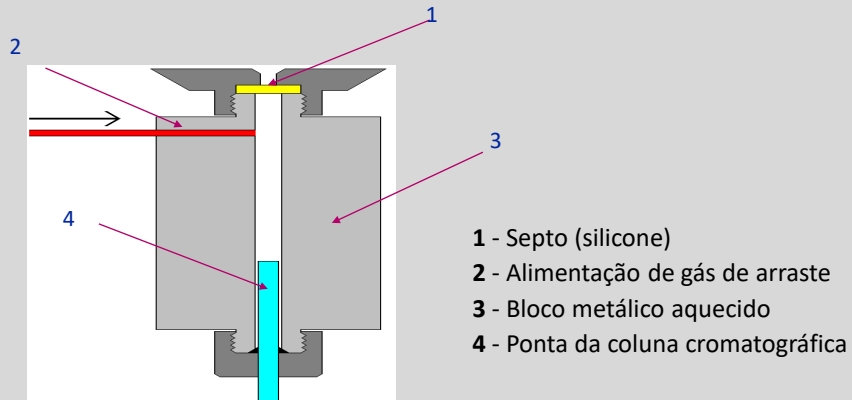
- Aumentar a volatilidade de analitos de maior peso molecular
- Aumentar a estabilidade térmica do analito
- Melhorar a resposta do soluto a certos detectores
- Melhorar a separação do soluto de interesse de outros componentes da amostra

19



20

➤ Os dispositivos para injeção (**INJETORES** ou **VAPORIZADORES**) devem prover meios de introdução **INSTANTÂNEA** da amostra na coluna cromatográfica



21

MICROSSERINGAS PARA INJEÇÃO



INJETOR AUTOMÁTICO



22

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ Colunas recheadas:

- Injetor “on column” (na cabeça da coluna)

✓ Colunas capilares:

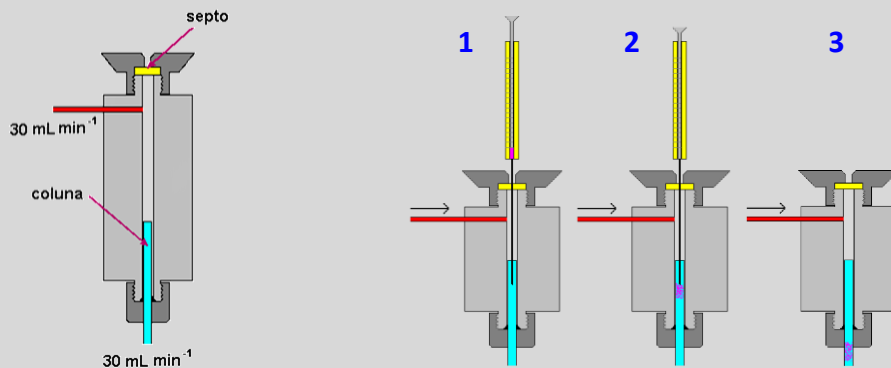
- Injetor com e sem divisor de fluxo (“split”/ “splitless”)

23

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ Colunas recheadas:

- Injetor “on column” (na cabeça da coluna)



24

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.

25



26

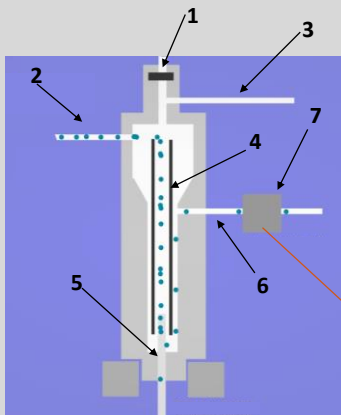


27

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

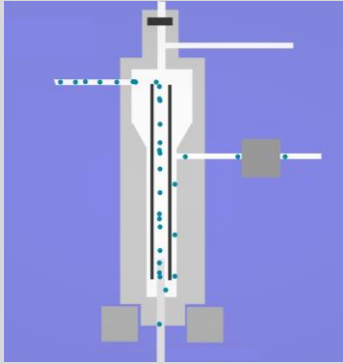
Fechada: SPLITLESS
*sem divisor de vazão

28

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ Colunas capilares:

☐ Injetor **com** divisor de vazão ("*split*")



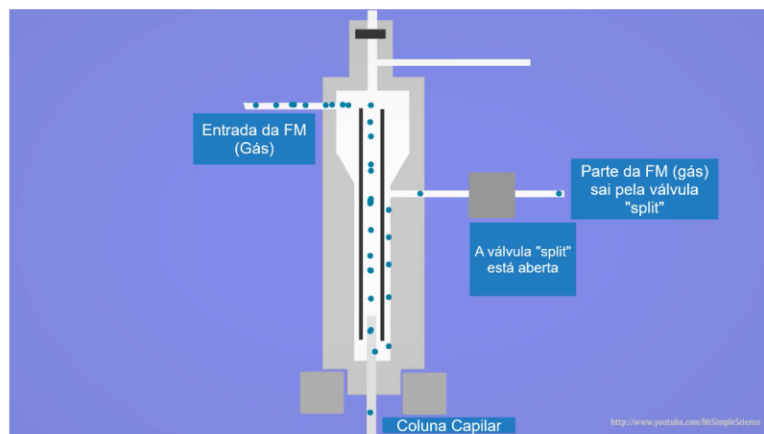
1. A válvula é aberta (*split*)
2. Frequentemente, faz-se uso de aquecimento da câmara de vaporização (*liner*)
3. Injeção da amostra através do septo, sendo dispensada no liner
4. A amostra é dividida entre a coluna e a purga numa proporção pré-definida (*split ratio*)

29

Principais TÉCNICAS de injeção:

◦ Colunas capilares:

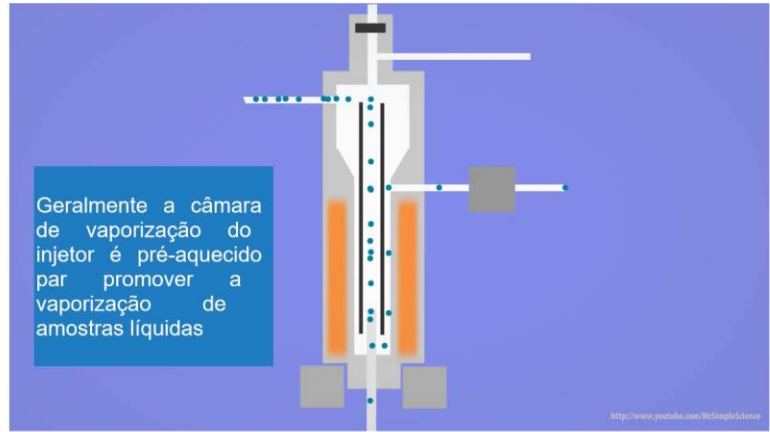
- Injetor **com** divisor de vazão ("*split*")



30

Principais TÉCNICAS de injeção:

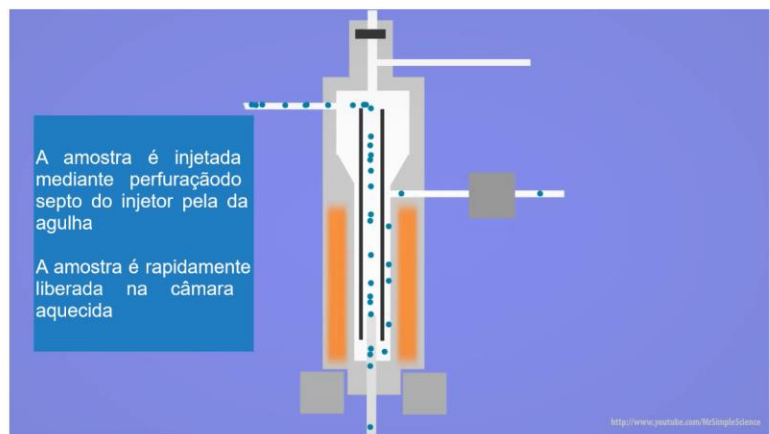
- **Colunas capilares:**
 - Injetor **com** divisor de vazão ("split")



31

Principais TÉCNICAS de injeção:

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



32

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ Colunas capilares:

☐ Injetor **com** divisor de vazão (*“split”*)

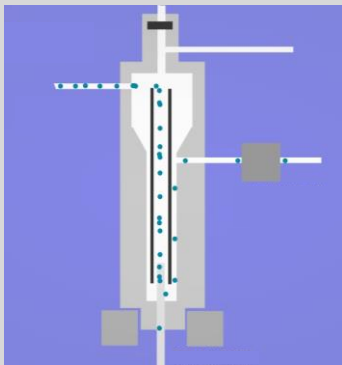
- Utilizada para amostras concentradas (> 0,1%).
- Menor sensibilidade (boa parte da amostra é desprezada).
- Divisão da amostra raramente é uniforme (fração purgada dos constituintes menos voláteis é sempre menor).
- Ajuste da razão de divisão é mais uma fonte de erros.

33

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*)

34

Principais TÉCNICAS de injeção:

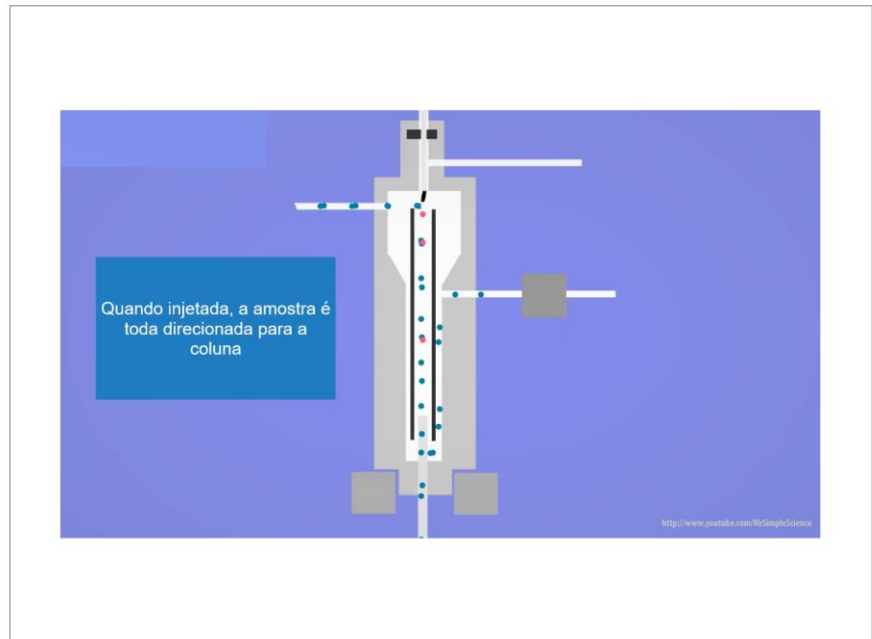
- **Colunas capilares:**
 - Injetor **sem** divisor de vazão ("splitless")



35

Principais TÉCNICAS de injeção:

- **Colunas capilares:**
 - Injetor **sem** divisor de vazão ("splitless")

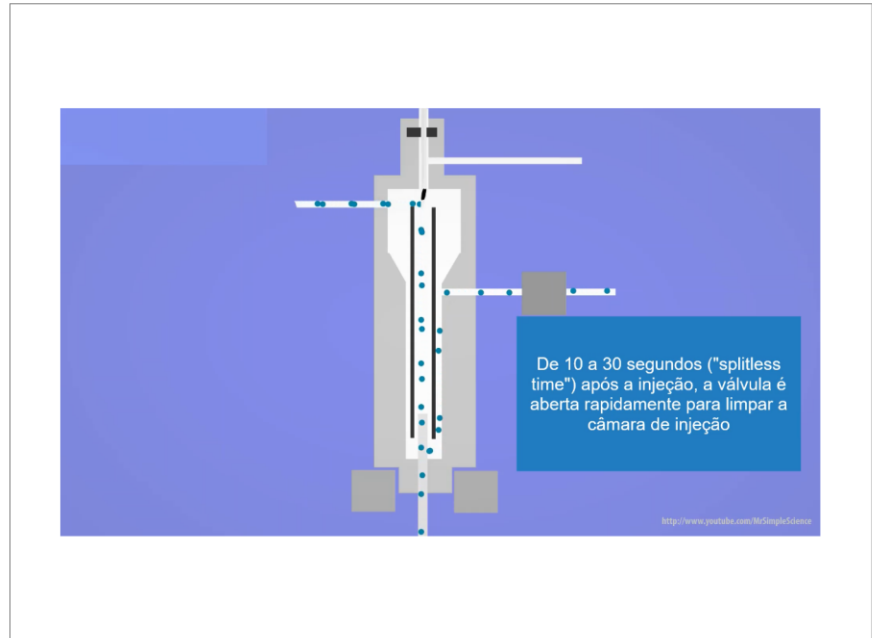


36

Principais TÉCNICAS de injeção:

◦ Colunas capilares:

- Injetor **sem** divisor de vazão ("*splitless*")



37

Principais TÉCNICAS de injeção:

✓ Colunas capilares:

- Injetor sem divisor de fluxo ("*splitless*")
- Utilizada para amostras em baixas concentrações.
- Empregado para amostras semi-voláteis.

38

CROMATOGRAFIA GASOSA (CG) GAS CHROMATOGRAPHY (GC)

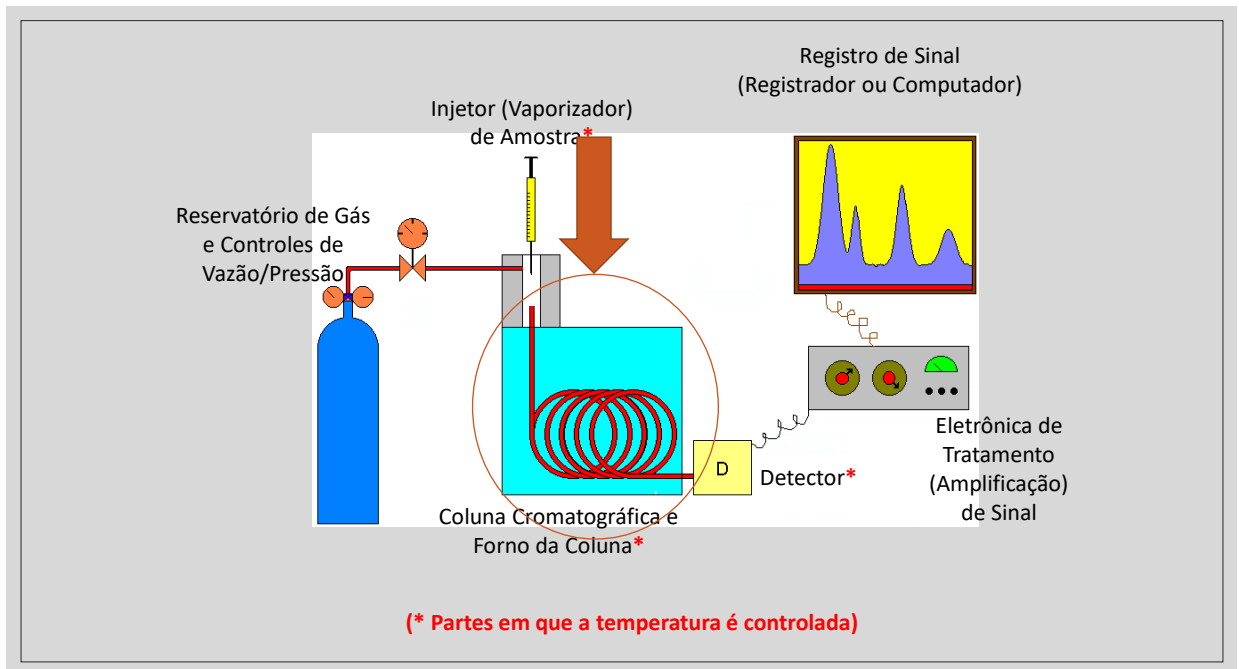
- Separação ocorre devido à interação diferencial do soluto com a fase estacionária e devido a volatilidade

- Fase móvel é inerte, não interage com a amostra

- ❑ Cromatografia gás-sólido – fase estacionária sólida

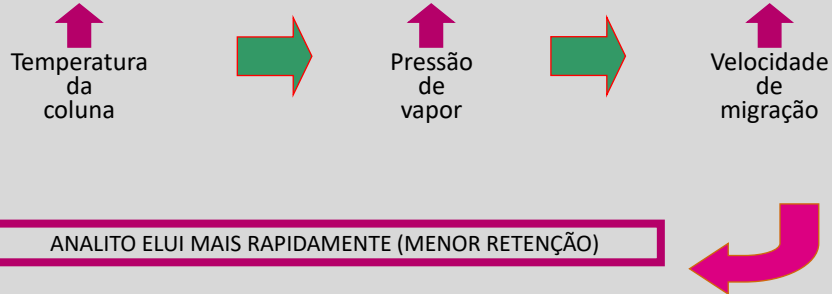
- ❑ Cromatografia gás-líquido – fase estacionária líquida

39



40

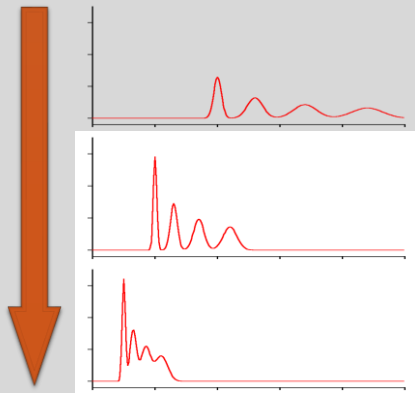
FORNO DA COLUNA



41

FORNO DA COLUNA

Aumento da T °C



Aumento da temperatura da coluna promove uma **diminuição do t_R** , porém, também se tem **diminuição na α** , em R e em N

CONTROLE CONFIÁVEL DA TEMPERATURA DA COLUNA É ESSENCIAL PARA OBTER BOA SEPARAÇÃO EM CG

42

FORNO DA COLUNA

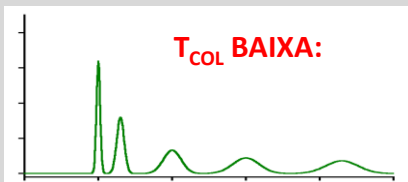
Programação Isotérmica

- É aquela em que não há uma variação programada da temperatura ao longo de uma corrida cromatográfica
- Empregada em análises de misturas menos complexas, cujos componentes apresentam volatilidades significativamente diferentes

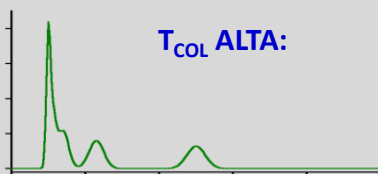
43

FORNO DA COLUNA

Programação Isotérmica



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



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

44

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

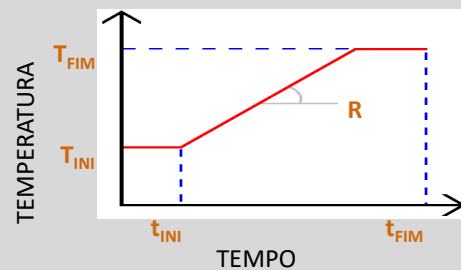
45

FORNO DA COLUNA

Programação Linear de Temperatura

Parâmetros de uma programação de temperatura:

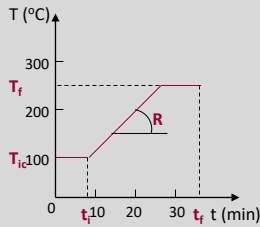
- T_{INI} Temperatura Inicial
- T_{FIM} Temperatura Final
- t_{INI} Tempo Isotérmico Inicial
- t_{FIM} Tempo Final do Programa
- R Velocidade de Aquecimento



46

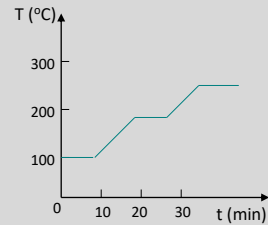
FORNO DA COLUNA

Programação Linear de Temperatura



linear

O modo mais usado em GC.
Escolhe-se: t e T inicial; a velocidade de aquecimento (rampa – $^{\circ}\text{C min}^{-1}$); e t e T final.



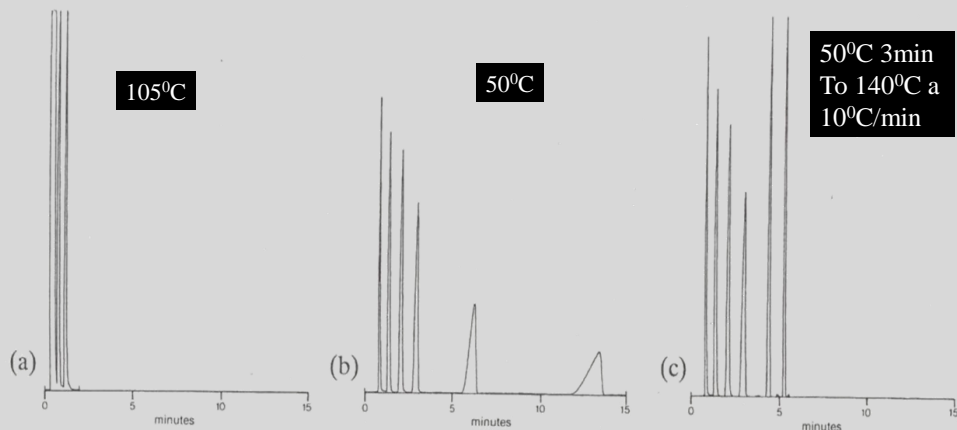
multilinear

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

47

FORNO DA COLUNA

Programação Linear de Temperatura



48

Detecutores

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.

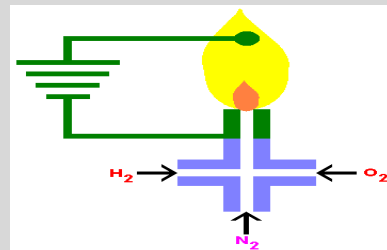
- A. Detector por Ionização de Chamas (DIC) - *Flame Ionization Detector (FID)*
- B. Detector por Captura de Elétrons (DCE) - *Electron Capture Detector (ECD)*
- C. Espectrômetro de Massas (EM) - *Mass Spectrometry (MS)*

49

A. Detector 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.



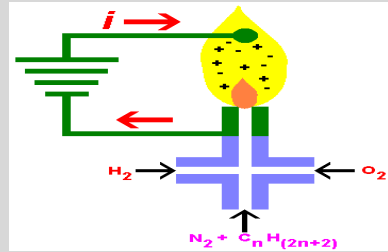
50

A. Detector por Ionização de Chamas

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



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



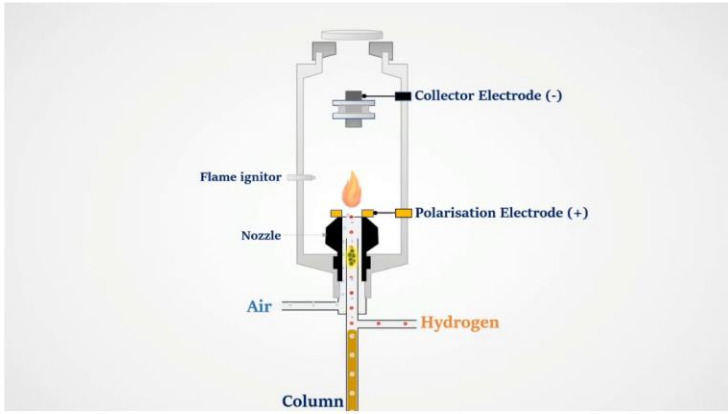
SELETIVIDADE Seletivo para substâncias que contém ligações C-H em sua estrutura química.

51



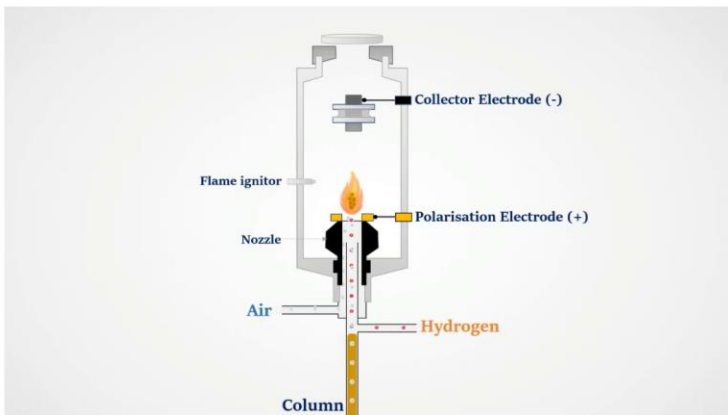
A.
DETECTOR
POR
IONIZAÇÃO
DE CHAMAS

52



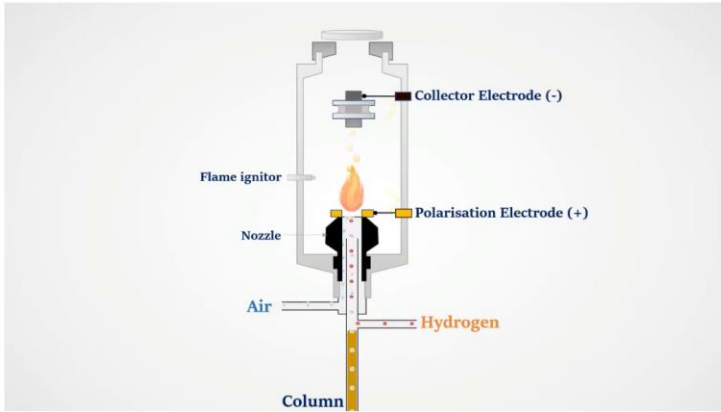
A.
DETECTOR
POR
IONIZAÇÃO
DE CHAMAS

53

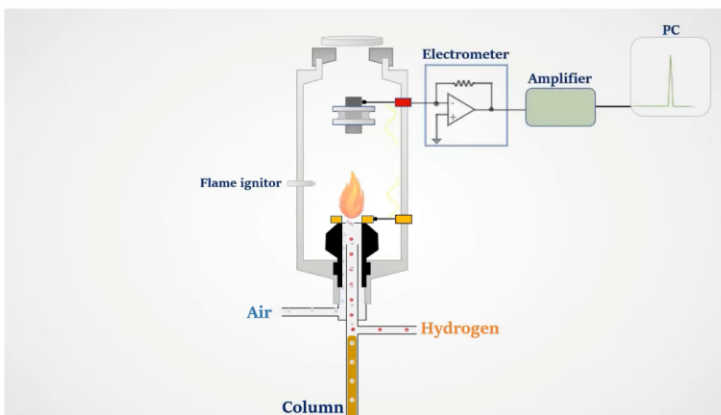


A.
DETECTOR
POR
IONIZAÇÃO
DE CHAMAS

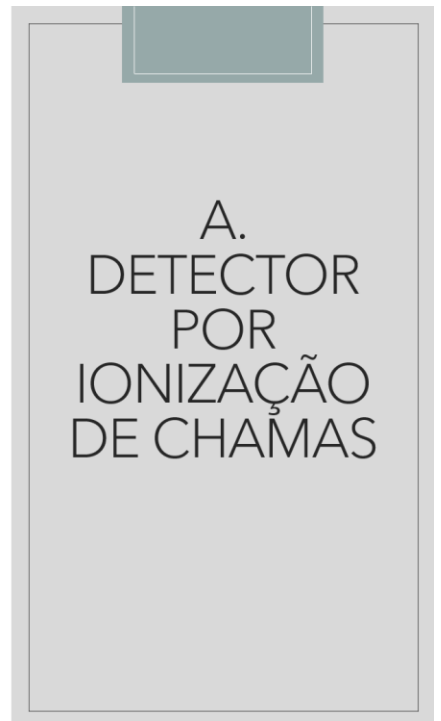
54



55



56



B. Detector por Captura de Elétrons

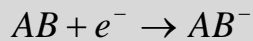
PRINCÍPIO Supressão de um fluxo de elétrons lentos (termais) causada pela sua absorção por espécies eletrofílicas

- ✓ 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 eletrofílicos capturam esses elétrons, diminuindo a corrente

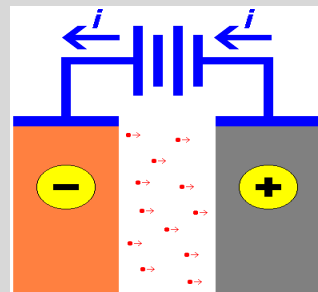


57

B. Detector por Captura de Elétrons

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

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



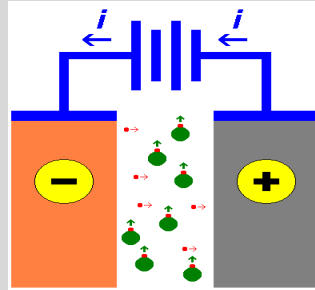
Gases de arraste compatíveis: N_2 ou Ar com 5% CH_4

58

B. Detector por Captura de Elétrons

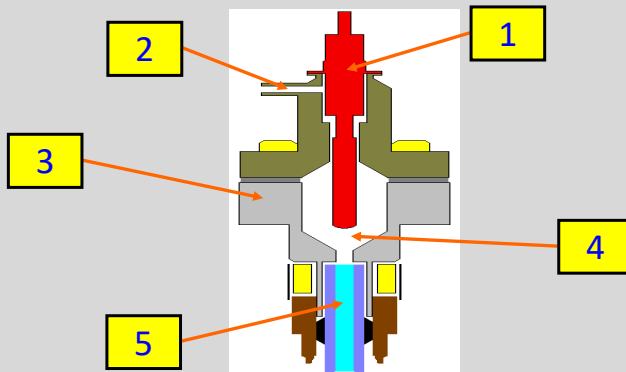
PRINCÍPIO Supressão de um fluxo de elétrons lentos (termais) causada pela sua absorção por espécies eletrofílicas (eletronegativas)

Na passagem de uma substância eletrofílica alguns eletrons são absorvidos, resultando uma supressão de corrente elétrica.



59

B. Detector por Captura de Elétrons



Gas make-up é necessário quando se usa coluna capilar

Faixa linear: 10^2 a 10^3
LD: 10^{-13}

Reponde a compostos halogenados, com carbonilas, nitrilas, organometalicos (agrotóxicos), etc

1 Catodo (fonte radioativa β -emissora)

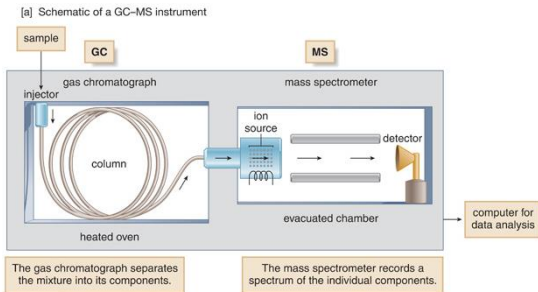
2 Saída de gases

3 Anodo

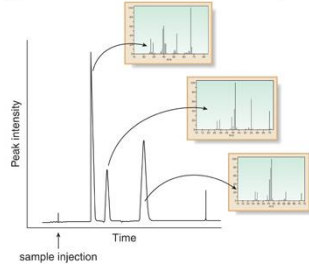
4 Cavityde

5 Coluna cromatográfica

60



[b] GC trace of a three-component mixture. The mass spectrometer gives a spectrum for each component.



92

C. ESPECTRÔMETRO DE MASSAS

61

61

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

62