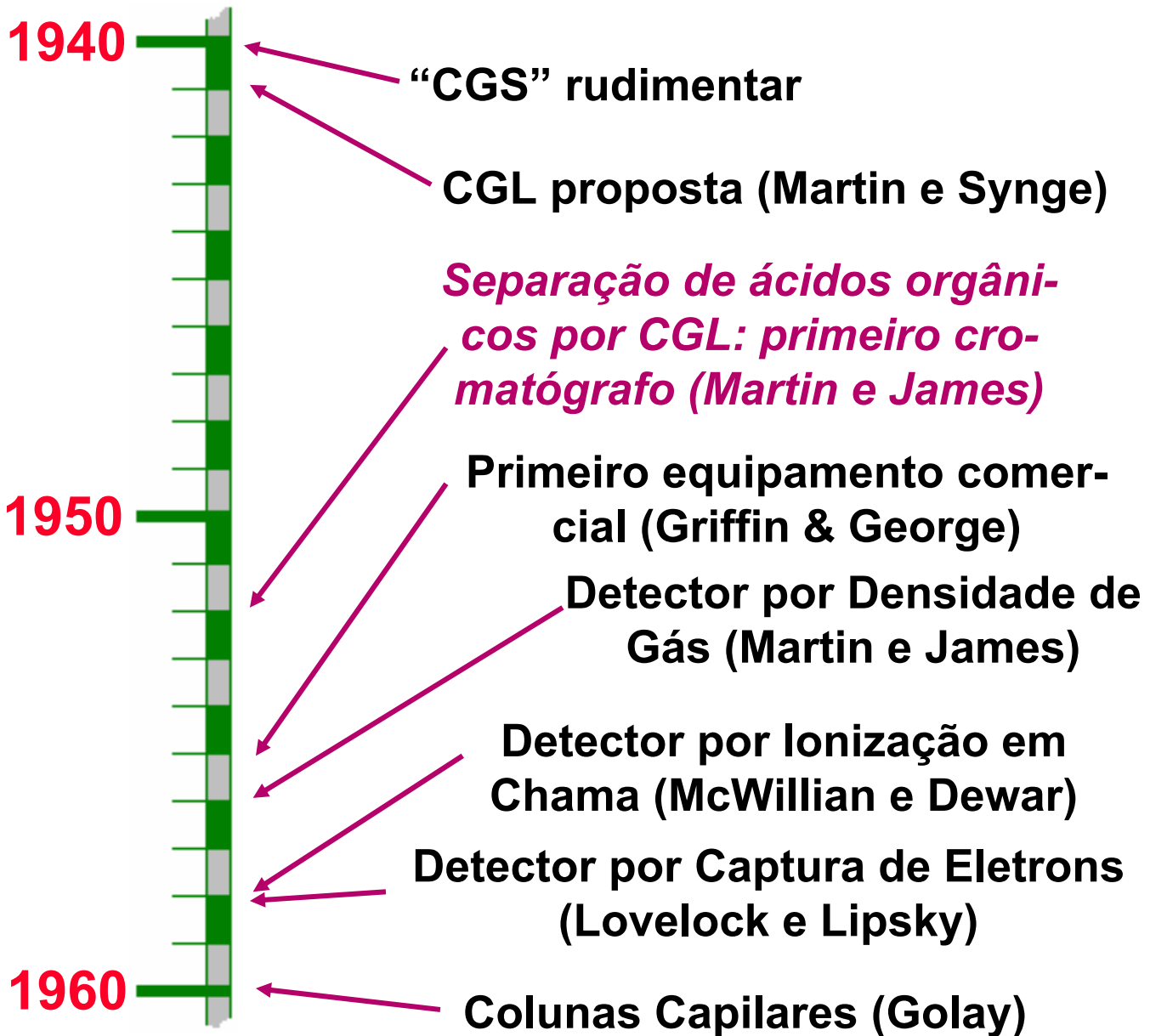


CROMATOGRAFIA GASOSA

Histórico



Presentemente:

Vendas de equipamentos e acessórios para CG nos EUA estimadas em mais de US\$ 750.000.000 (1995).

CROMATOGRAFIA GASOSA

Aplicabilidade

Quais misturas podem ser separadas por CG ?



(para uma substância qualquer poder ser “arrastada” por um fluxo de um gás ela deve ser dissolver - pelo menos parcialmente - nesse gás)

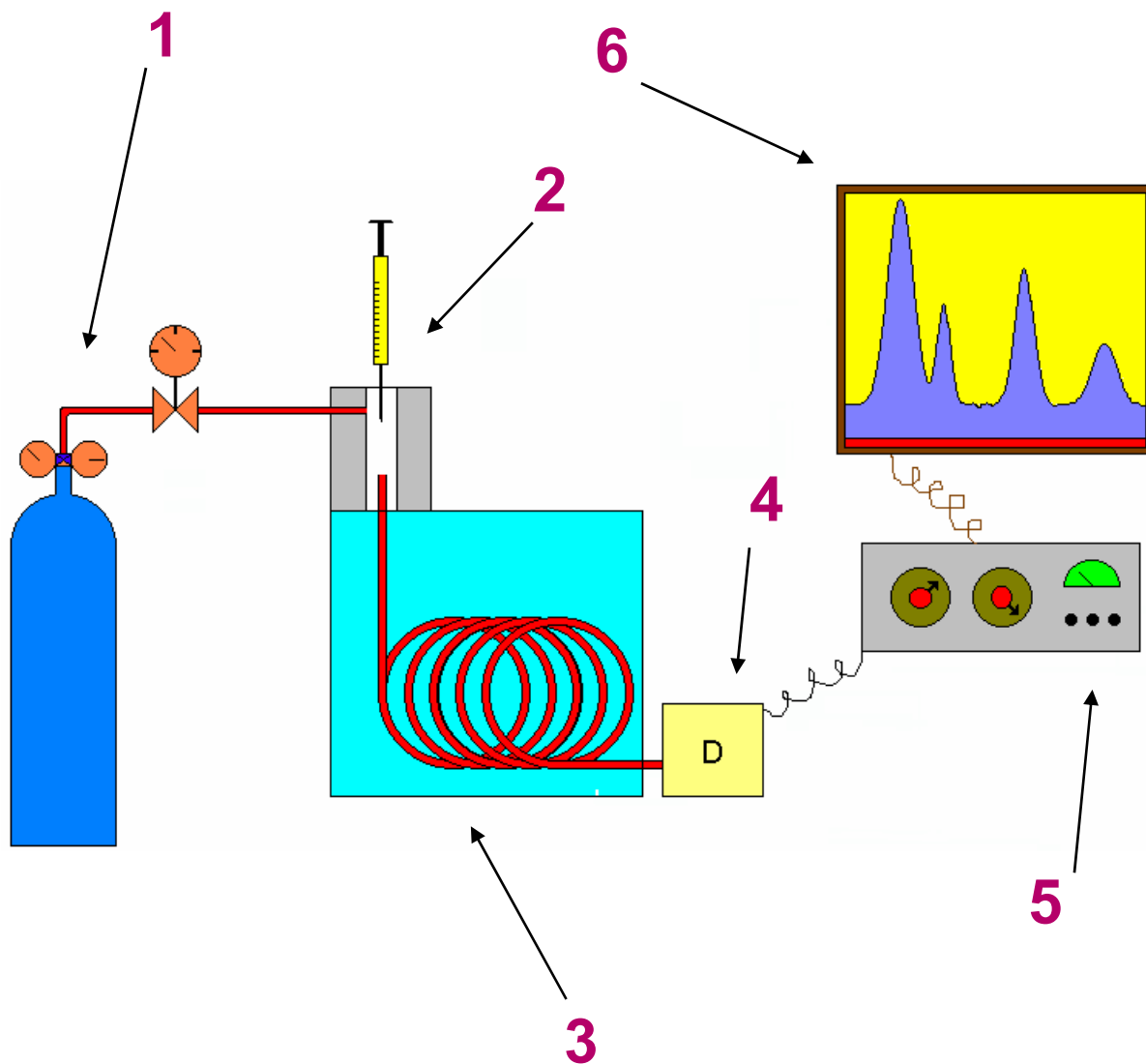


Misturas cujos constituintes sejam **VOLÁTEIS** (=“evaporáveis”)

DE FORMA GERAL:

CG é aplicável para separação e análise de misturas cujos constituintes tenham PONTOS DE EBULIÇÃO de até 300°C e que termicamente estáveis.

O Cromatógrafo a Gás



- 1 - Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão.
- 2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra.
- 3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna.
- 4 - Detector.
- 5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal.
- 6 - Registro de Sinal (Registrador ou Computador).

Observação: *em vermelho*: temperatura controlada

INSTRUMENTAÇÃO

Gás de Arraste

Fase Móvel em CG: **NÃO** interage com a amostra - apenas a carrega através da coluna. Assim é usualmente referida como **GÁS DE ARRASTE**

Requisitos:

INERTE Não deve reagir com a amostra, fase estacionária ou superfícies do instrumento.

PURO Deve ser isento de impurezas que possam degradar a fase estacionária.

Impurezas típicas em gases e seus efeitos:

H_2O, O_2 \longrightarrow oxida / hidroliza algumas FE
incompatíveis com DCE

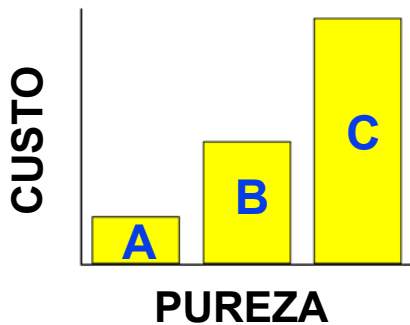
hidrocarbonetos \longrightarrow ruído no sinal de DIC

INSTRUMENTAÇÃO

Gás de Arraste

Requisitos:

CUSTO Gases de altíssima pureza podem ser muito caros.



A = 99,995 % (4.5)

B = 99,999 % (5.0)

C = 99,9999 % (6.0)

COMPATÍVEL COM DETECTOR Cada detector demanda um gás de arraste específico para melhor funcionamento.

Seleção de Gases de Arraste em Função do Detector:

DCT → He , H₂

DIC → N₂ , H₂

DCE → N₂ (SS), Ar + 5% CH₄

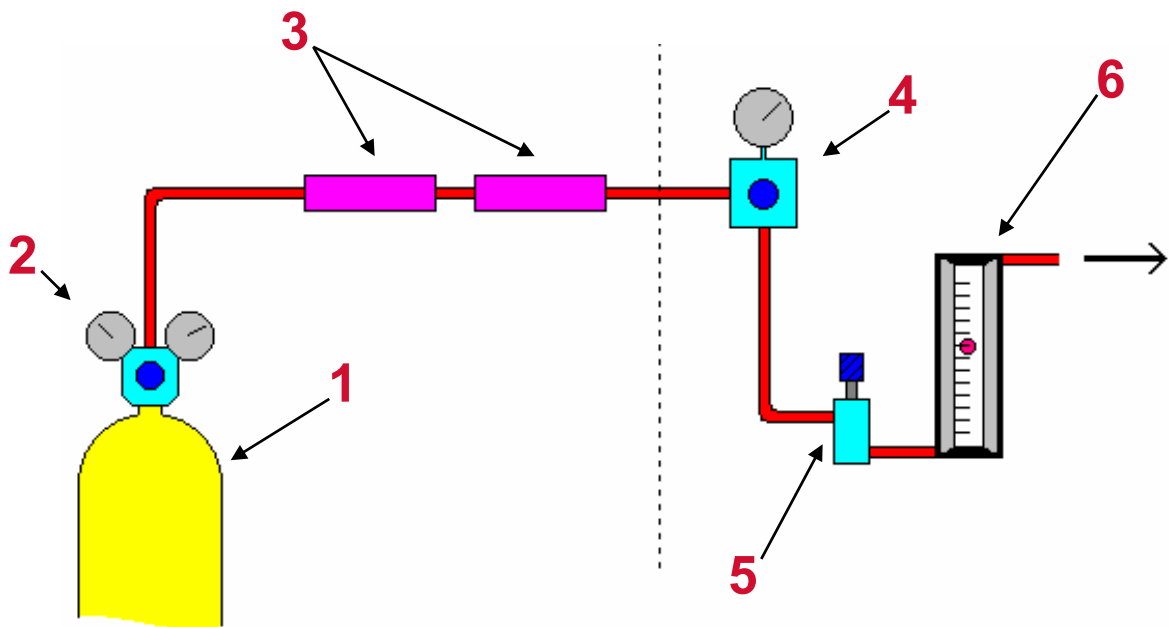
INSTRUMENTAÇÃO

Alimentação de Gás de Arraste

Componentes necessários à linha de gás:

✦ controladores de vazão / pressão de gás

✦ dispositivos para purificação de gás (“traps”)



1 - Cilindro de Gás

2 - Regulador de Pressão Primário

3 - “Traps” para eliminar impurezas do gás

4 - Regulador de Pressão Secundário

5 - Regulador de Vazão (Controlador Diferencial de Fluxo)

6 - Medidor de Vazão (Rotâmetro)

Nota: Tubos e Conexões: Aço Inox ou Cobre

INSTRUMENTAÇÃO

Dispositivos de Injeção de Amostra

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

Injeção instantânea:

$t = 0$



$t = x$



Injeção lenta:

$t = 0$

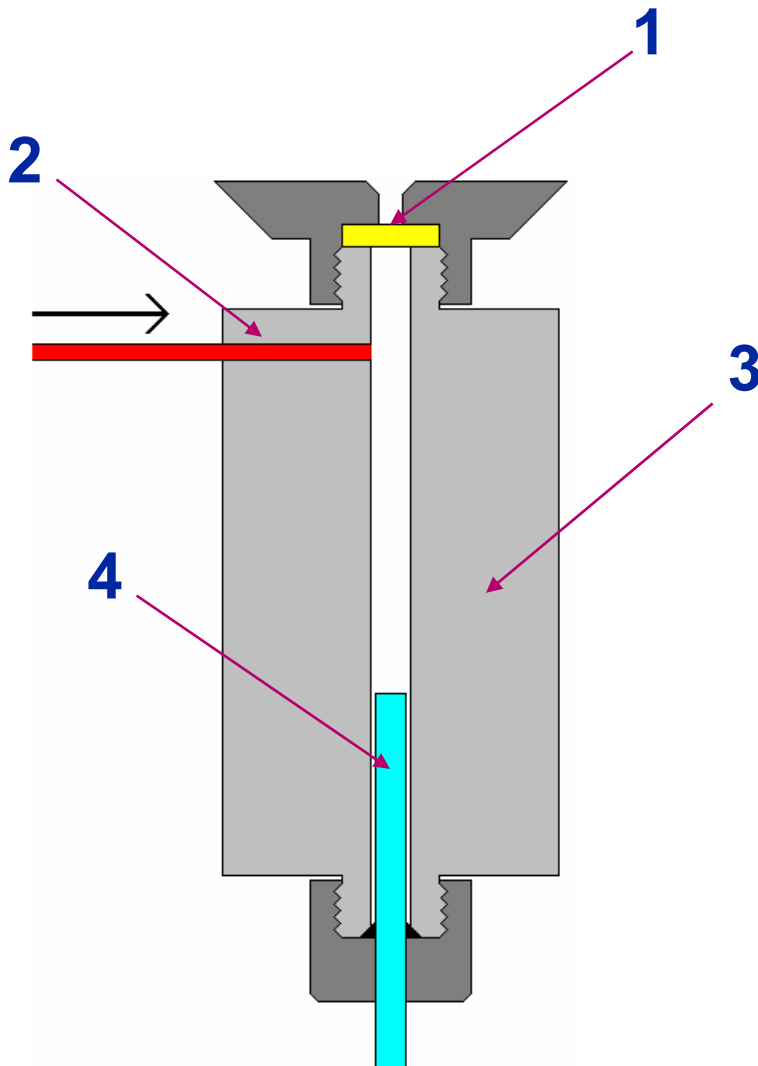


$t = x$



INSTRUMENTAÇÃO

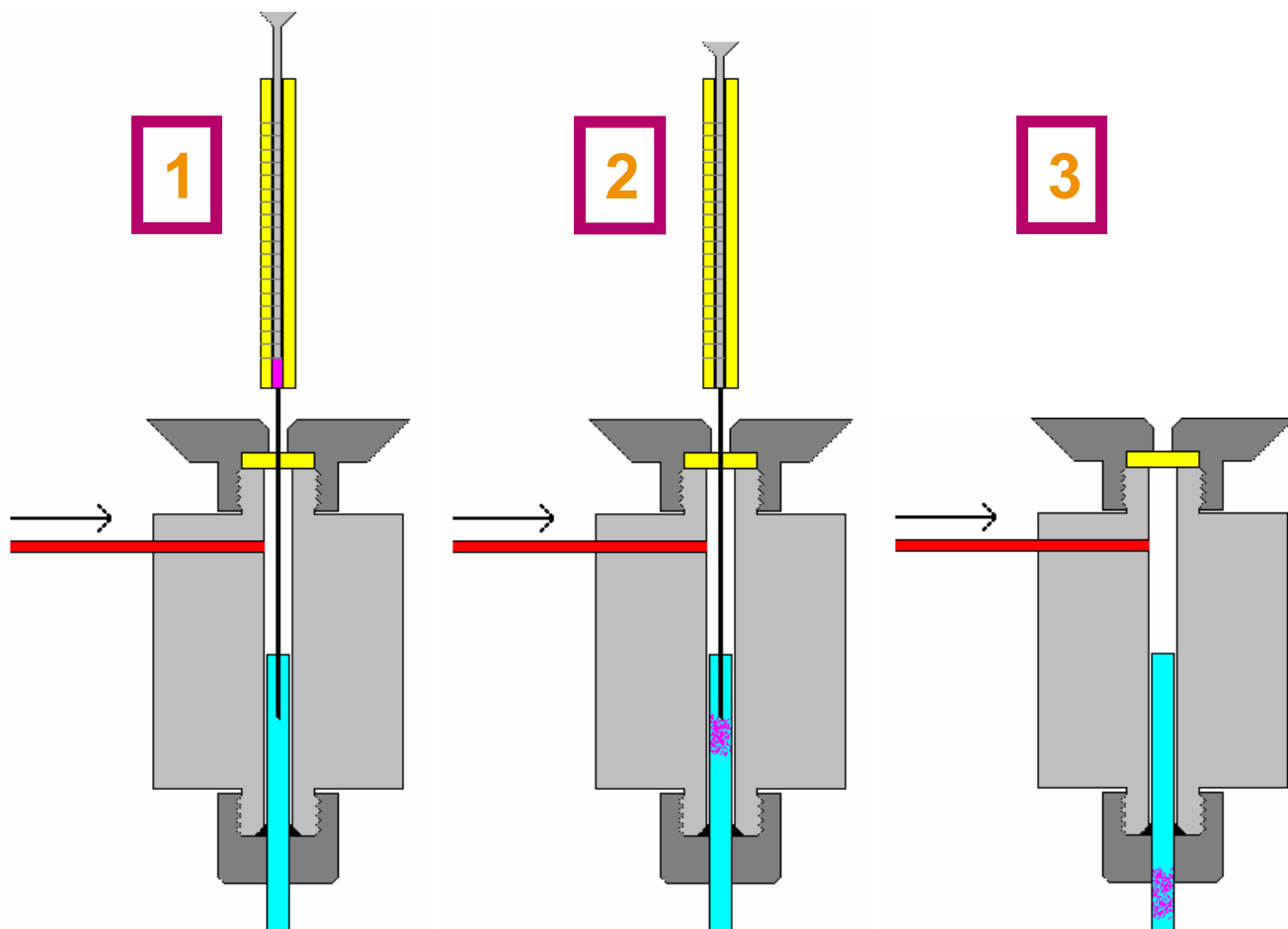
Injetor "on-column" Convencional



- 1 - Septo (silicone)
- 2 - Alimentação de gás de arraste)
- 3 - Bloco metálico aquecido
- 4 - Ponta da coluna cromatográfica

INSTRUMENTAÇÃO

Injeção "on-column" de líquidos



- 1** - Ponta da agulha da microseringa é introduzida no início da coluna.
- 2** - Amostra injetada e vaporizada instantaneamente no início da coluna.
- 3** - "Plug" de vapor de amostra forçado pelo gás de arraste a fluir pela coluna.

INSTRUMENTAÇÃO

Parâmetros de Injeção

TEMPERATURA DO INJETOR Deve ser suficientemente elevada para que a amostra vaporize-se imediatamente, mas sem decomposição

Regra Geral: $T_{inj} = 50^{\circ}\text{C}$ acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil

VOLUME INJETADO Depende do tipo de coluna e do estado físico da amostra

COLUNA

Amostras Líquidas

Amostras Gasosas

empacotada
 $\varnothing = 3,2 \text{ mm } (1/4")$ → 0,2 μL ... 20 μL → 0,1 ml ... 50 mL

capilar
 $\varnothing = 0,25 \text{ mm}$ → 0,01 μL ... 3 μL → 0,001 ml ... 0,1 mL

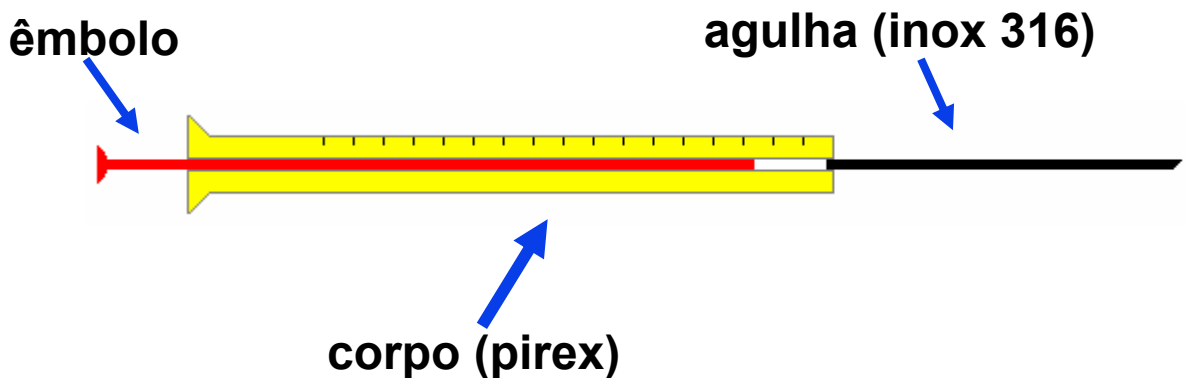
Sólidos: convencionalmente se dissolve em um solvente adequado e injeta-se a solução

INSTRUMENTAÇÃO

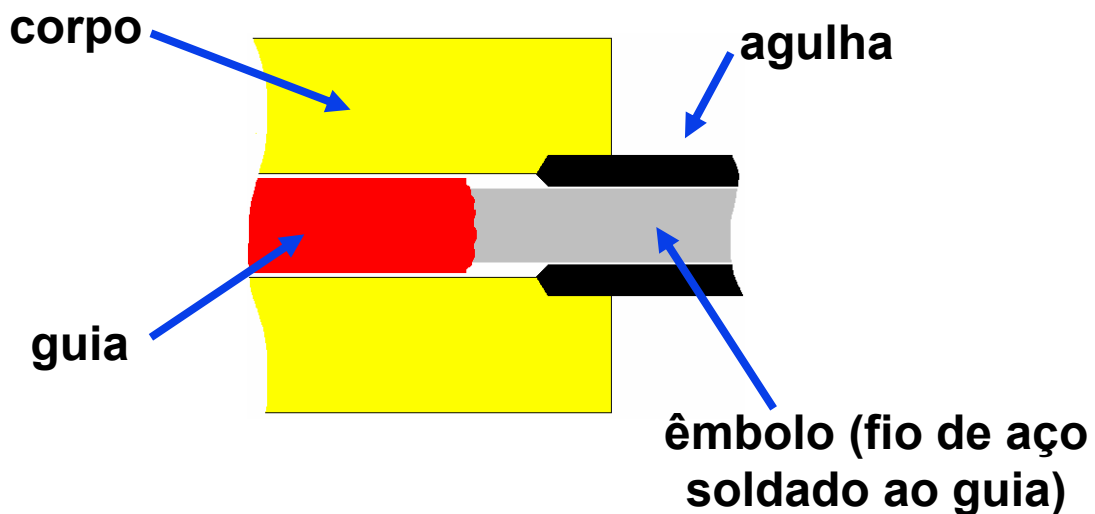
Microseringas para Injeção

LÍQUIDOS Capacidades típicas: 1 μL , 5 μL e 10 μL

Microseringa de 10 μL :

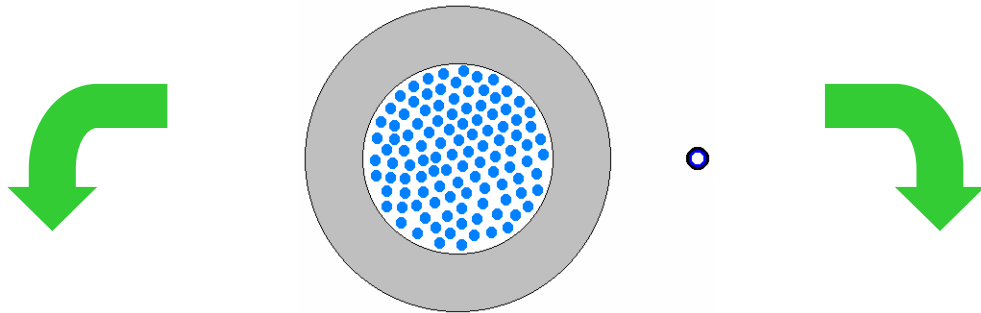


Microseringa de 1 μL (seção ampliada):



INSTRUMENTAÇÃO

Colunas: Definições Básicas



EMPACOTADA

$\varnothing = 3 \text{ a } 6 \text{ mm}$

$L = 0,5 \text{ m a } 5 \text{ m}$

Recheada com sólido pulverizado (FE sólida ou FE líquida depositada sobre as partículas do recheio)



CAPILAR

$\varnothing = 0,1 \text{ a } 0,5 \text{ mm}$

$L = 5 \text{ m a } 100 \text{ m}$

Paredes internas recobertas com um filme fino (fração de μm) de FE líquida ou sólida

INSTRUMENTAÇÃO

Temperatura da Coluna

Além da interação com a FE, o tempo que um analito demora para percorrer a coluna depende de sua **PRESSÃO DE VAPOR** (p^0).

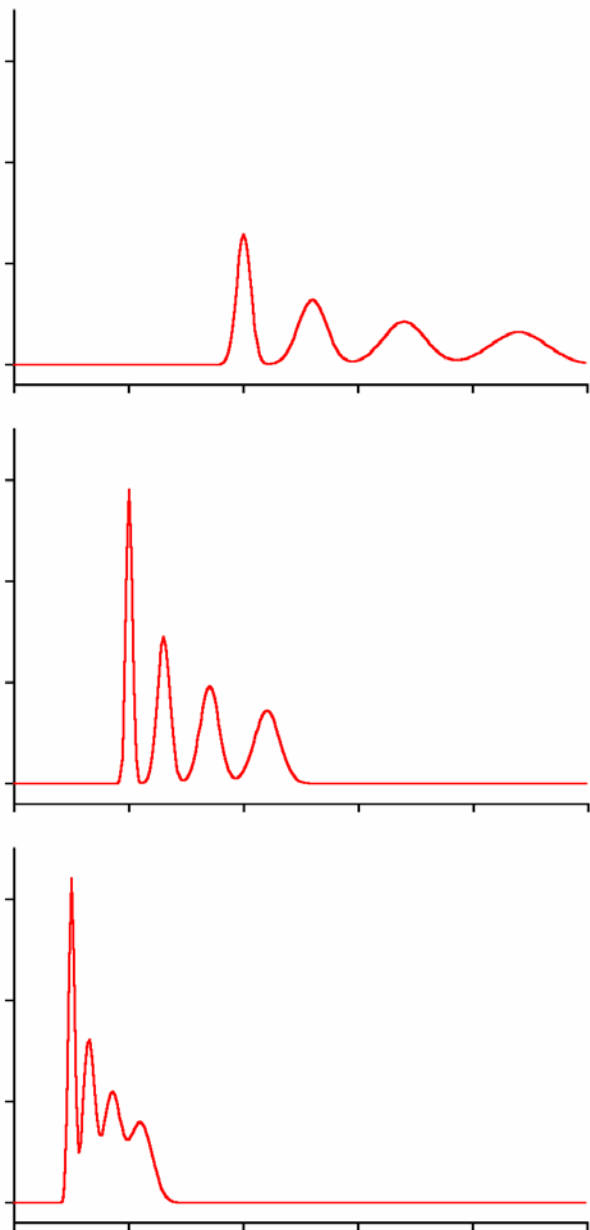
$$p^0 = f \left\{ \begin{array}{l} \text{Estrutura química} \\ \text{do analito} \\ \\ \text{Temperatura} \\ \text{da coluna} \end{array} \right.$$



ANALITO ELUI MAIS RAPIDAMENTE (MENOR RETENÇÃO)

INSTRUMENTAÇÃO

Temperatura da Coluna



TEMPERATURA DA COLUNA


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

INSTRUMENTAÇÃO

Forno da Coluna

Características Desejáveis de um Forno:


AMPLA FAIXA DE TEMPERATURA DE

 USO *Pelo menos de $T_{ambiente}$ até 400°C . Sistemas criogênicos ($T < T_{ambiente}$) podem ser necessários em casos especiais.*

TEMPERATURA INDEPENDENTE DOS

 DEMAIS MÓDULOS *Não deve ser afetado pela temperatura do injetor e detector.*

TEMPERATURA UNIFORME EM SEU

 INTERIOR *Sistemas de ventilação interna muito eficientes para manter a temperatura homogênea em todo forno.*

INSTRUMENTAÇÃO

Forno da Coluna

Características Desejáveis de um Forno:



FÁCIL ACESSO À COLUNA *A operação de troca de coluna pode ser frequente.*



AQUECIMENTO E ESFRIAMENTO RÁPIDO *Importante tanto em análises de rotina e durante o desenvolvimento de metodologias analíticas novas.*



TEMPERATURA ESTÁVEL E REPRODUTÍVEL

A temperatura deve ser mantida com exatidão e precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

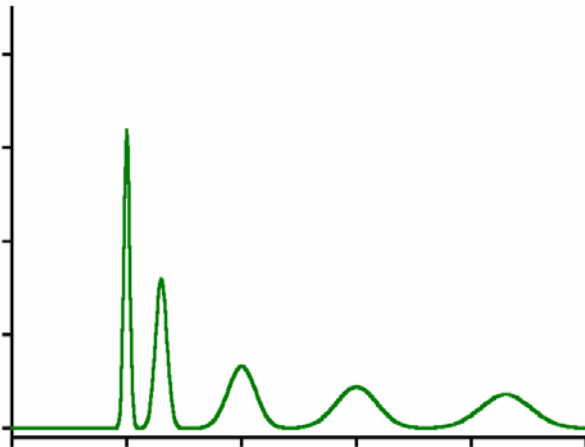
Em cromatógrafos modernos (depois de 1980), o controle de temperatura do forno é totalmente operado por microprocessadores.

INSTRUMENTAÇÃO

Programação Linear de Temperatura

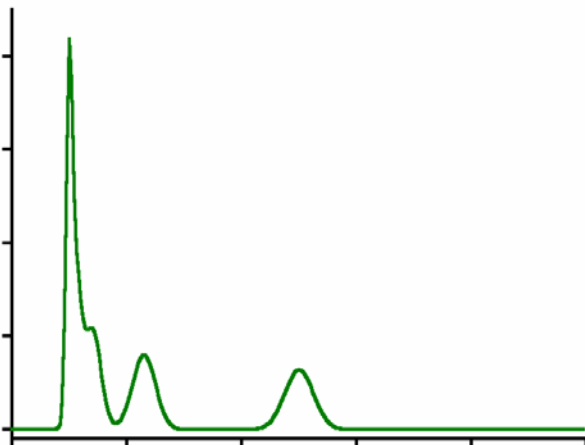
Misturas complexas (constituíntes com volatilidades muito diferentes)
separadas **ISOTERMICAMENTE:**

T_{COL} BAIXA:



- Componentes mais voláteis são separados
- Componentes menos voláteis demoram a eluir, saindo como picos mal definidos

T_{COL} ALTA:

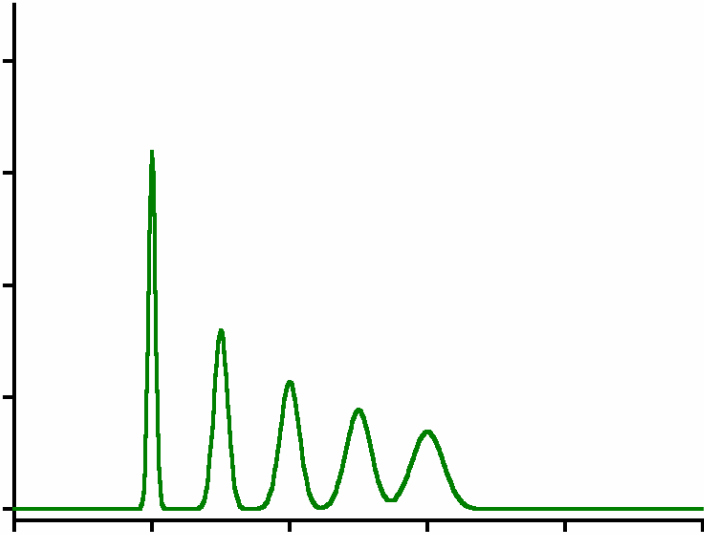


- Componentes mais voláteis não são separados
- Componentes menos voláteis eluem mais rapidamente

INSTRUMENTAÇÃO

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

Parâmetros de uma programação de temperatura:

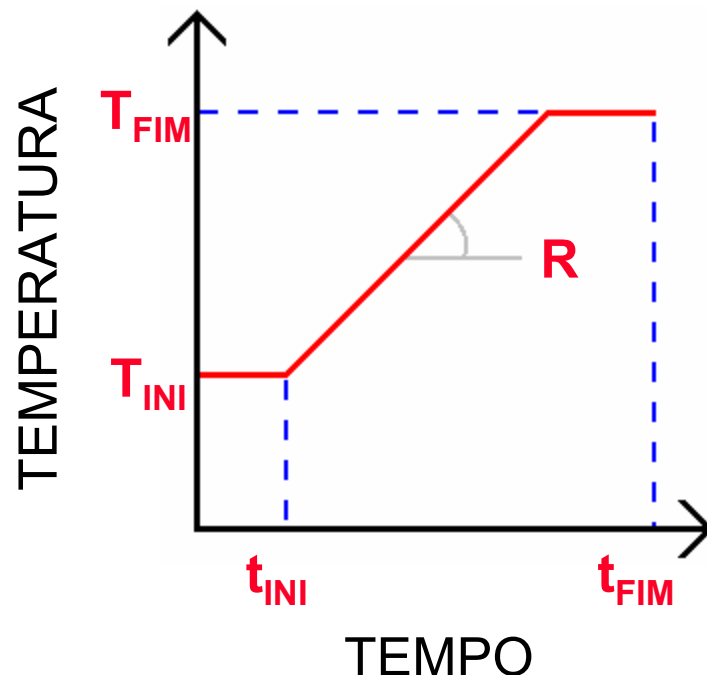
T_{INI} Temperatura Inicial

T_{FIM} Temperatura Final

t_{INI} Tempo Isotérmico Inicial

t_{FIM} Tempo Final do Programa

R Velocidade de Aquecimento



INSTRUMENTAÇÃO

Programação Linear de Temperatura

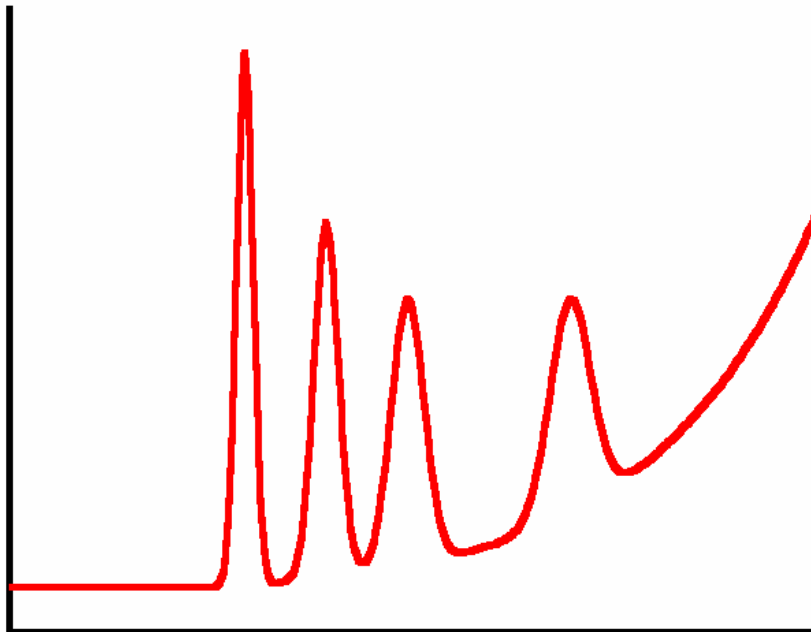
Possíveis problemas associados à PLT:

VARIAÇÕES DE VAZÃO DO GÁS DE ARRASTE

A viscosidade de um gás aumenta com a temperatura.



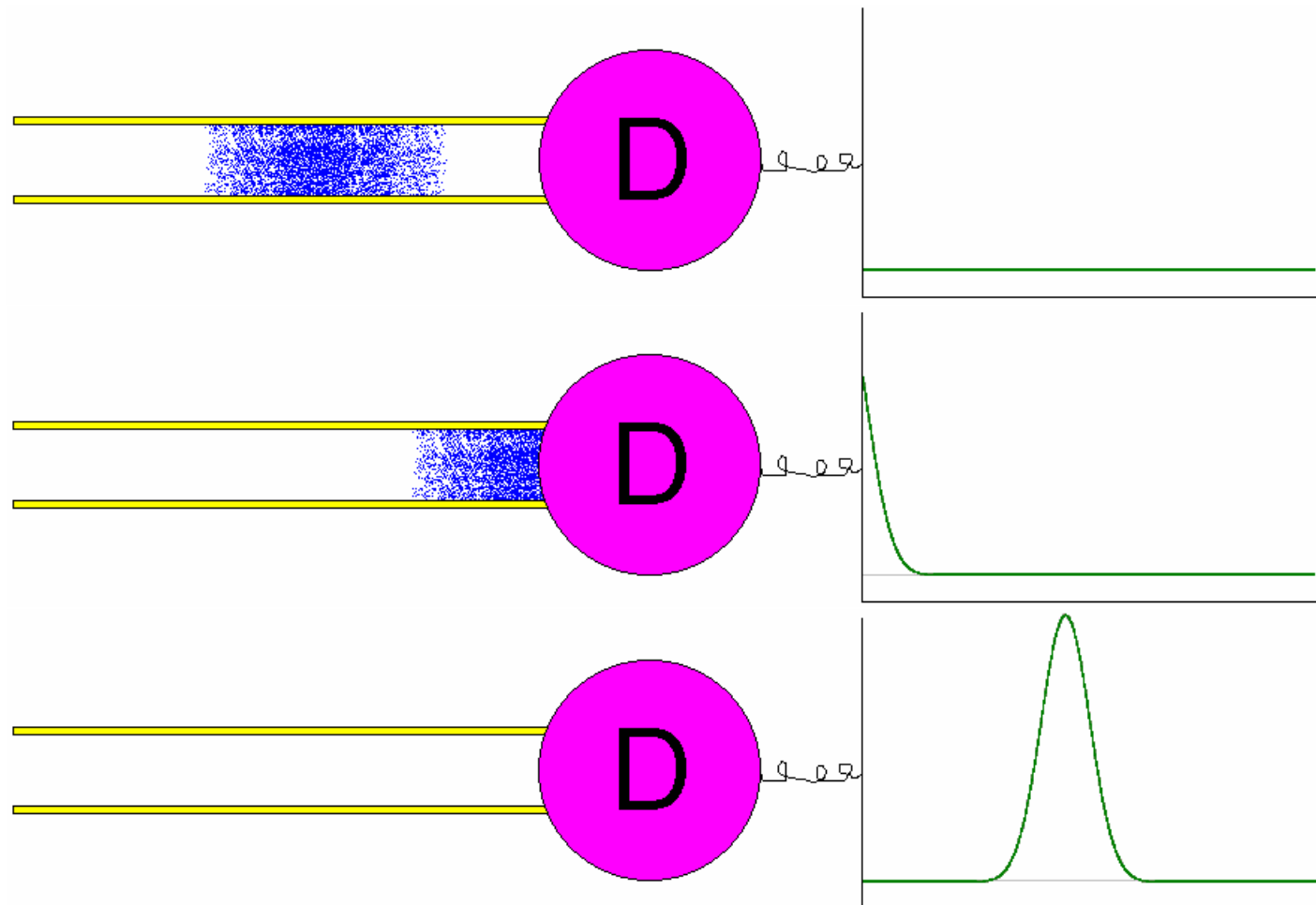
DERIVA (“DRIFT”) NA LINHA DE BASE *Devido ao aumento de volatilização de FE líquida*



INSTRUMENTAÇÃO

Detectores

Dispositivos que examinam continuamente o material eluido, gerando sinal quando da passagem de substâncias que não o gás de arraste



*Gráfico Sinal x Tempo = **CROMATOGRAMA***
Idealmente: cada substância separada aparece como um PICO no cromatograma.

INSTRUMENTAÇÃO

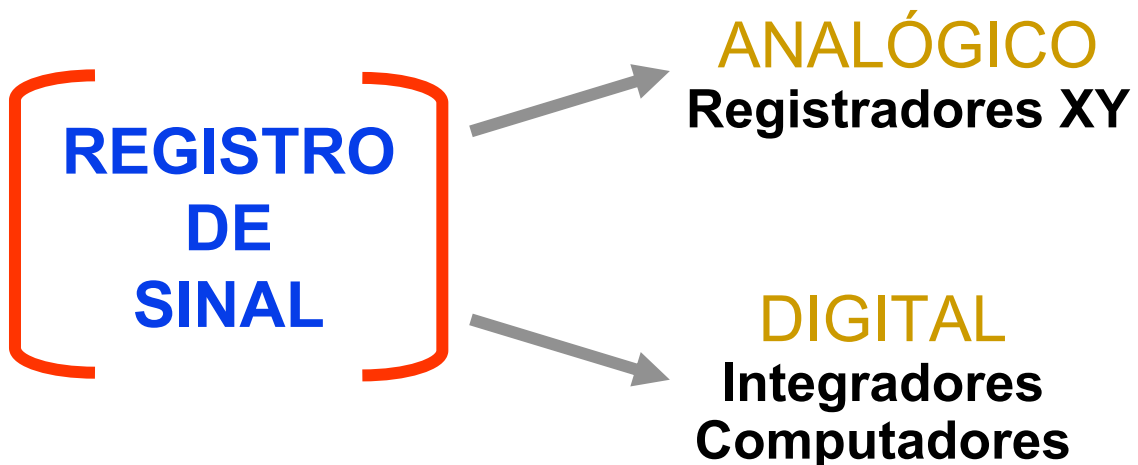
Detectores

Mais Importantes:

★ DETECTOR POR CONDUTIVIDADE TÉRMICA (DCT OU TCD) *Variação da condutividade térmica do gás de arraste.*

★ DETECTOR POR IONIZAÇÃO EM CHAMA (DIC OU FID) *Íons gerados durante a queima dos eluatos em uma chama de $H_2 + ar$.*

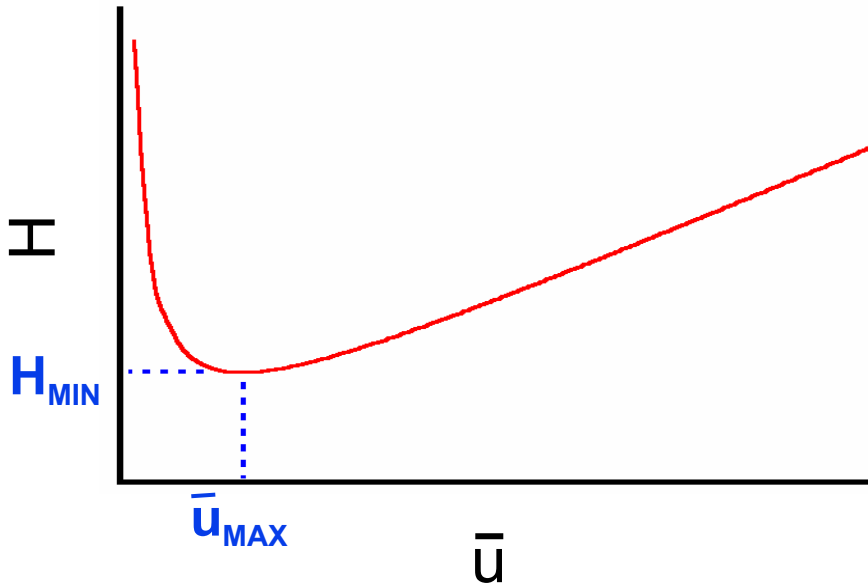
★ DETECTOR POR CAPTURA DE ELÉTRONS (DCE OU ECD) *Supressão de corrente causada pela absorção de elétrons por eluatos altamente eletrofílicos.*



TEORIA BÁSICA

Otimização da Eficiência

A altura equivalente a um prato teórico é função da velocidade linear média do gás de arraste \bar{u} :



O valor de H pode ser minimizado otimizando-se a vazão de gás de arraste

Relações algébricas entre H e \bar{u} :

- Colunas Empacotadas: Equação de van Deemter

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C \cdot \bar{u}$$

(A, B, C = constantes)

- Colunas Capilares: Equação de Golay

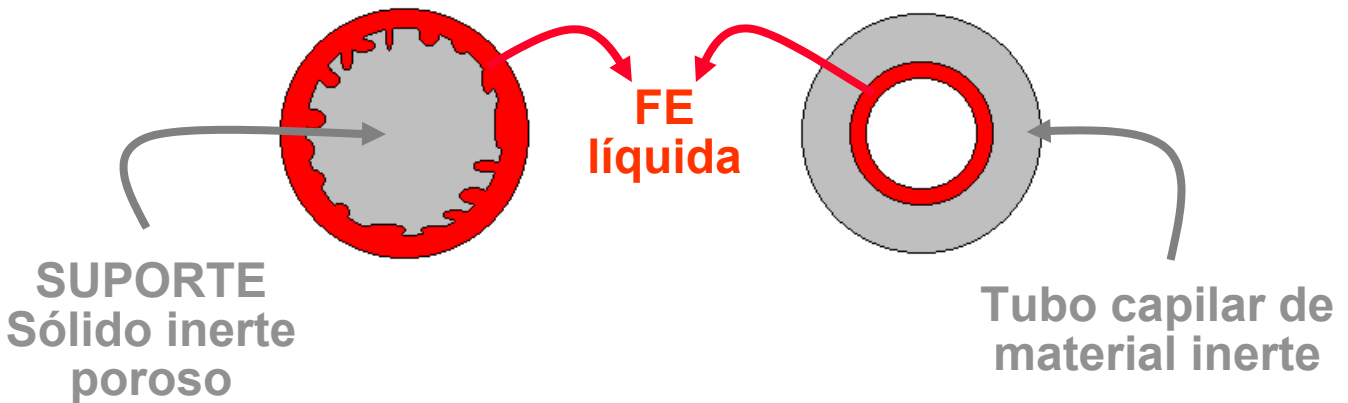
$$H = \frac{B}{\bar{u}} + (C_M + C_S) \cdot \bar{u}$$

(B, C_M , C_S = constantes)

FASES ESTACIONÁRIAS

Conceitos Gerais

LÍQUIDOS Depositados sobre a superfície de: sólidos porosos inertes (colunas empacotadas) ou de tubos finos de materiais inertes (colunas capilares)



Para minimizar a perda de FE líquida por volatilização, normalmente ela é:



Entrecruzada: as cadeias poliméricas são quimicamente ligadas entre si



Quimicamente ligadas: as cadeias poliméricas são “presas” ao suporte por ligações químicas

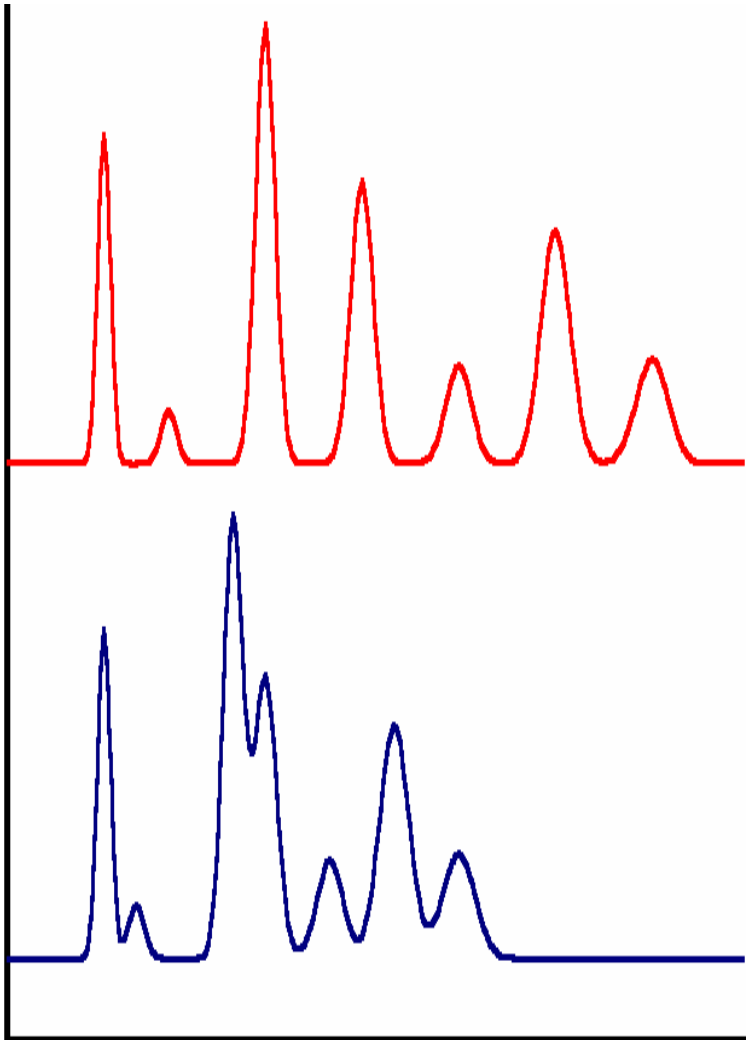
SÓLIDOS Colunas recheadas com material finamente granulado (empacotadas) ou depositado sobre a superfície interna do tubo (capilar)

FASES ESTACIONÁRIAS

Características de uma FE ideal



SELETIVA Deve interagir diferencialmente com os componentes da amostra.



FE Seletiva:
separação
adequada dos
constituintes da
amostra

FE pouco Seletiva:
má resolução
mesmo com coluna
de boa eficiência

Regra geral: a FE deve ter características tanto quanto possível próximas das dos solutos a serem separados (polar, apolar, aromático ...)

FASES ESTACIONÁRIAS

Características de uma FE ideal



AMPLA FAIXA DE TEMPERATURAS DE USO Maior flexibilidade na otimização da separação.



BOA ESTABILIDADE QUÍMICA E TÉRMICA Maior durabilidade da coluna, não reage com componentes da amostra



POUCO VISCOSA Colunas mais eficientes (menor resistência à transferência do analito entre fases)

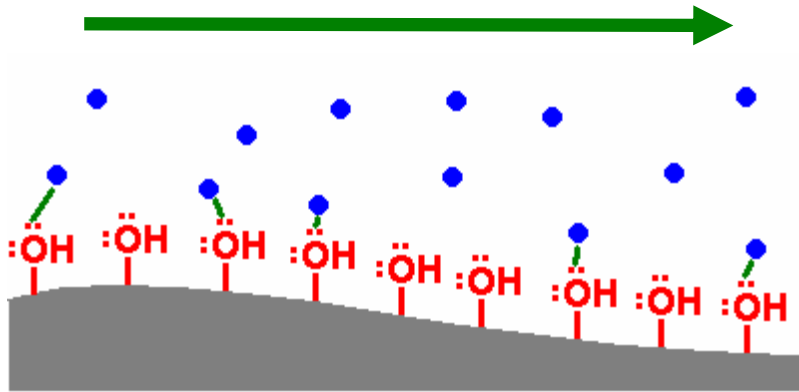


DISPONÍVEL EM ELEVADO GRAU DE PUREZA Colunas reproduzíveis; ausência de picos “fantasma” nos cromatogramas.

FASES ESTACIONÁRIAS

FE Sólidas: Adsorção

O fenômeno físico-químico responsável pela interação analito + FE sólida é a **ADSORÇÃO**



A adsorção ocorre na interface entre o gás de arraste e a FE sólida

 **ADSORÇÃO**

Sólidos com grandes áreas superficiais (partículas finas, poros)

Solutos polares

Sólidos com grande número de sítios ativos (hidroxilas, pares de eletrons...)

FASES ESTACIONÁRIAS

FE Sólidas

Características Gerais:

- Sólidos finamente granulados (diâmetros de partículas típicos de 105 μm a 420 μm).
- Grandes áreas superficiais (até $10^2 \text{ m}^2/\text{g}$).

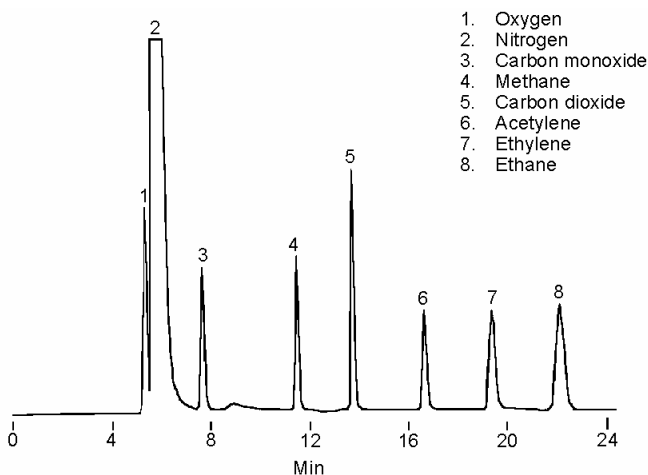
Mais usados:

Polímeros Porosos Porapak (copolímero estireno-divinilbenzeno), Tenax (polióxido de difenileno)

Sólidos Inorgânicos Carboplot, Carboxen (carvões ativos grafitizados), Alumina, Peneira Molecular (argila microporosa)

Principais Aplicações:

- Separação de gases fixos
- Compostos leves
- Séries homólogas



GASES DE REFINARIA

Coluna: Carboxen-1000 60-80 mesh; 15' x 1/8''

T_{COL}: 35°C a 225°C / 20°C. min⁻¹

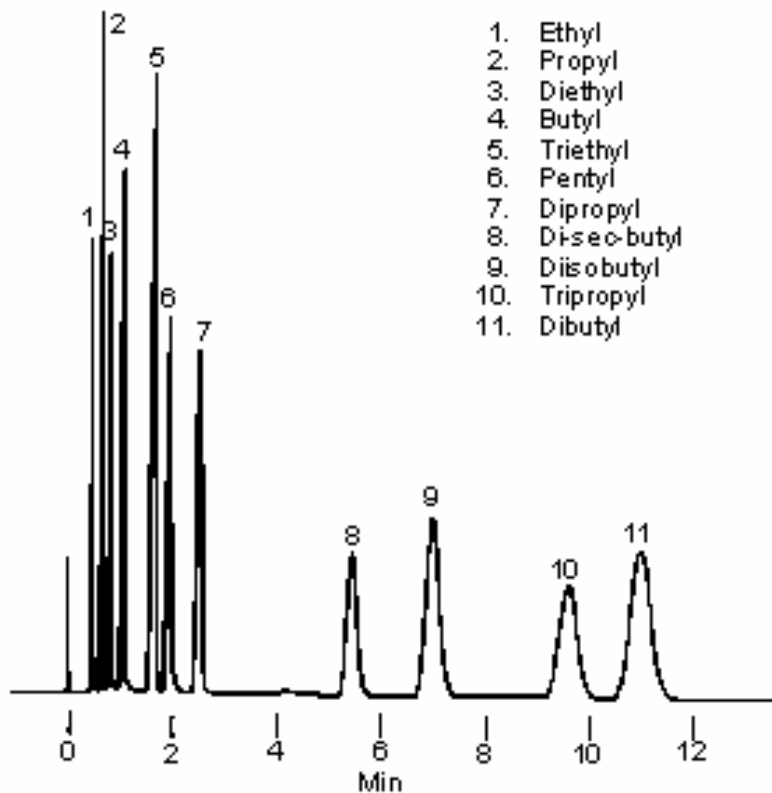
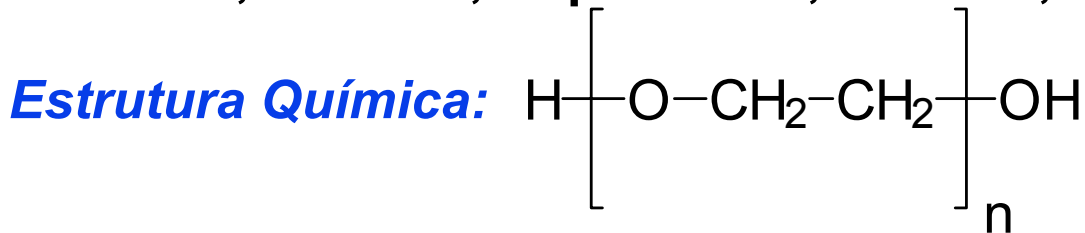
Gás de Arraste: He @ 30 ml.min⁻¹

Detector: TCD

FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

➤ **POLIGLICÓIS** Muito polares; sensíveis a umidade e oxidação; ainda muito importantes. Principal: Polietilenoglicol (nomes comerciais: Carbowax, DB-Wax, Supelcowax, HP-Wax, etc.)



AMINAS ALIFÁTICAS

Coluna: 4 % Carbowax 20M s/ Carbopack B + 0,8% KOH

T_{COL}: 200°C (isotérmico)

Gás de Arraste: N₂ @ 20 mL.min⁻¹

Detector: FID

Amostra: 0,01 µL da mistura de aminas

FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

Maior parte das aplicações em CG moderna

Quatro grandes grupos estruturais:

➤ **PARAFINAS** Apolares; alta inércia química; praticamente abandonadas. Principais: esquelano ($C_{30}H_{62}$), Apiezon (graxas para vácuo).

➤ **POLIÉSTERES** Ésteres de diálcoois com diácidos. Polares; altamente sensíveis a umidade e oxidação; uso em declínio. Principais: DEGS, EGA, EGS.

ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS

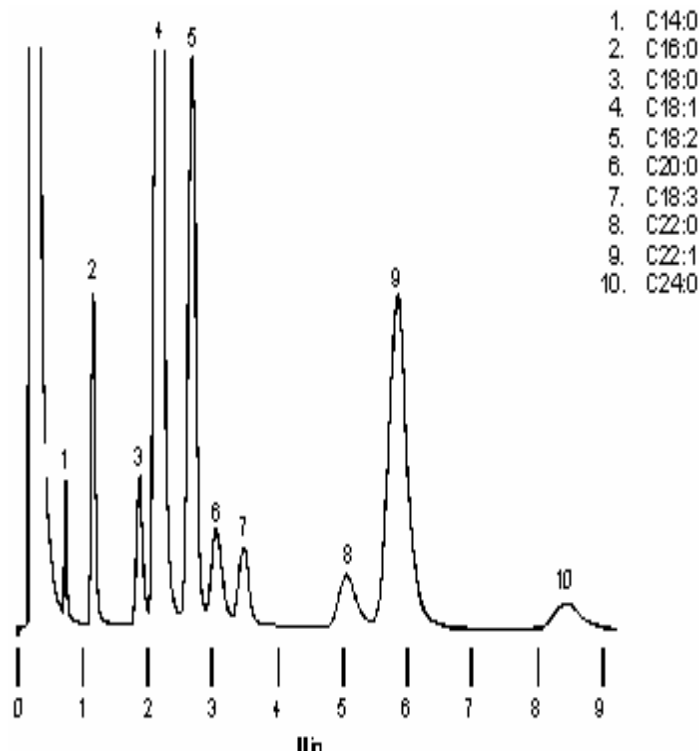
Coluna: 5% DEGS-PS s/ Supelcoport 100/120 mesh; 6' x 1/8"

T_{COL}: 200°C (isotérmico)

Gás de Arraste: N₂ @ 20 ml.min⁻¹

Detector: FID

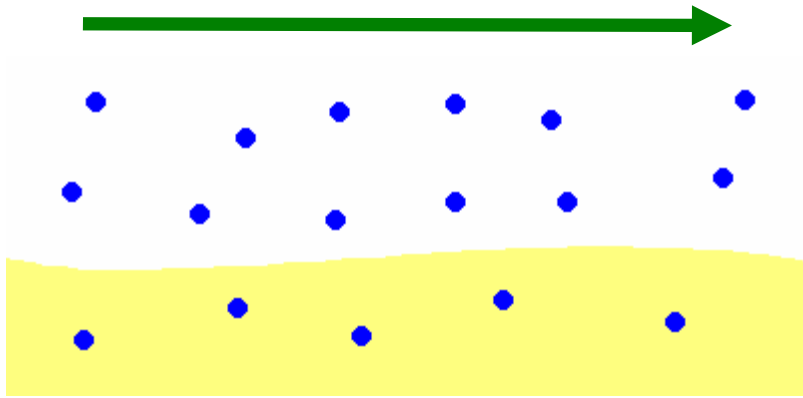
Amostra: 0,5 µL de solução em clorofórmio contendo 0,5 µg de cada éster



FASES ESTACIONÁRIAS

FE Líquidas: Absorção

O fenômeno físico-químico responsável pela interação analito + FE líquida é a **ABSORÇÃO**



A absorção ocorre no interior do filme de FE líquida (fenômeno INTRAFacial)

 **ABSORÇÃO**

Filmes espessos de FE líquida

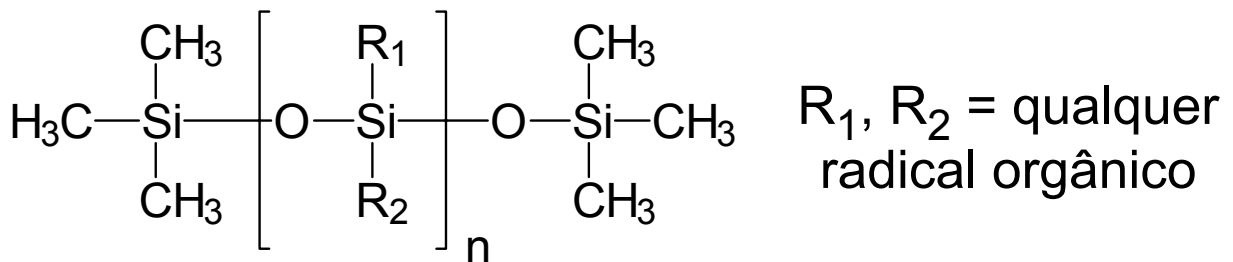
Grande superfície líquida exposta ao gás de arraste

Interação forte entre a FE líquida e o analito (grande solubilidade)

FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

➤ **SILICONES (polisiloxanas)** As FE mais empregadas em CG. Cobrem ampla faixa de polaridades e propriedades químicas diversas.



- ***Ligação Si-O extremamente estável = elevada estabilidade térmica e química das FE.***

- ***Silicones são fabricados em larga escala para diversas aplicações = minimização de custo do produto + tecnologia de produção e purificação largamente estudada e conhecida.***

- ***Praticamente qualquer radical orgânico ou inorgânico pode ser ligado à cadeia polimérica = FE “ajustáveis” a separações específicas + facilidade de imobilização por entrecruzamento e ligação química a suportes***

FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

FE derivadas de polidimetilsiloxano (PDMS) por substituição de $-CH_3$ por radicais orgânicos, em ordem crescente aproximada de polaridade:

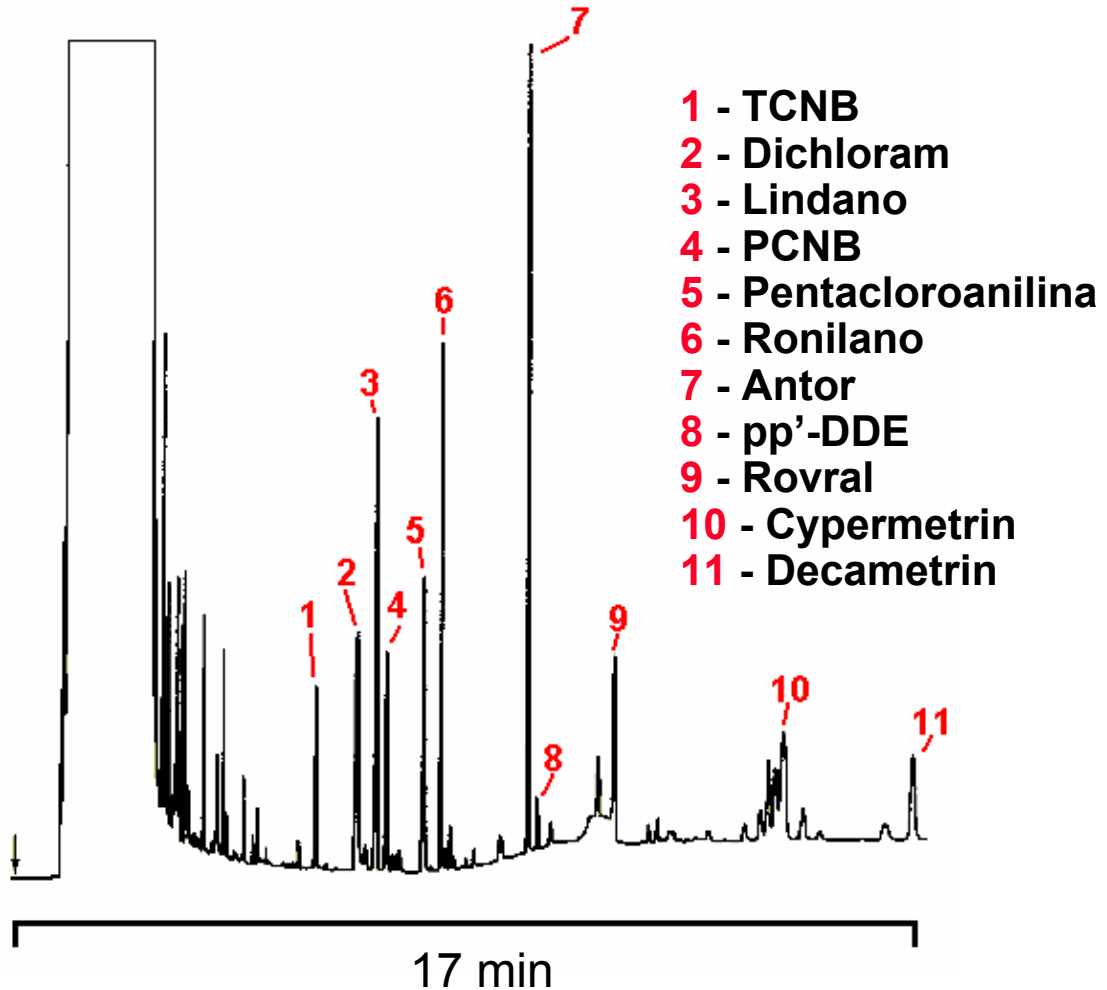
Substituintes		Nomes Comerciais	Observações
-	-	SE-30 OV-1 OV-101 SP-2100	mais apolares da série pouco seletivas
carborano ?	-	Dexsil 300GC	similar a PDMS estável até $> 400^{\circ}\text{C}$
fenil 5 %	-	SE-52 SE-54 OV-3 OV-5 OV-73	pouco polar
cianopropil 7%	fenil 7%	OV-1701 SPB-7 CP-Sil 19CB	moderadamente polar
fenil 50 %	-	OV-17 SP-2250 HP-50+ SPB-50	moderadamente polar retém aromáticos
trifluoropropil 50%	-	OV-210 QF-1	moderadamente polar retém compostos carbonílicos
cianopropil 50%	fenil 50%	OV-225 SP-2300 CP-Sil 43CB	polar retém doadores de elétrons
cianopropil 100%	-	SP-2340 SP-2330 Silar-9 CP	altamente polar

Diferenças entre FE de composição similar
provenientes de fornecedores diferentes:
pureza, viscosidade.

FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

Separação de pesticidas - FE = 100 % PDMS



Coluna: CP-Sil 5 (25 m x 0,32 mm x 0,12 μm)

T_{COL}: 195°C (6,5 min) / 195°C a 275°C (10°C.min⁻¹)

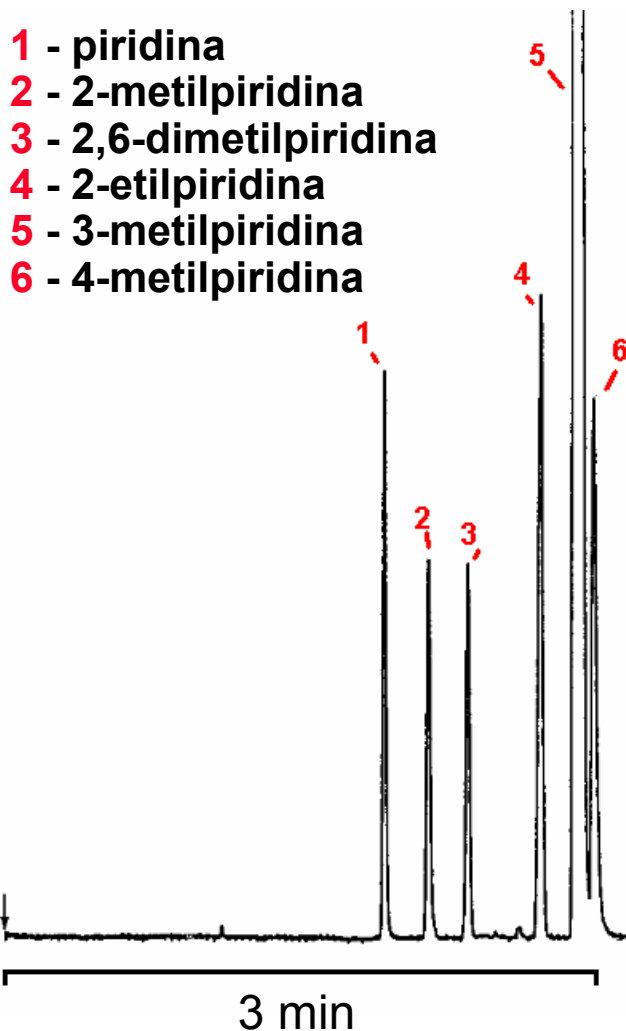
Gás de Arraste: He @ 35 cm.min⁻¹ **Detector:** FID

Amostra: 2 μL de solução dos pesticidas “on-column”

FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

Separação de piridinas - FE = 100 % CNpropilsilicone



Coluna: CP-Sil 43CB (10 m x 0,10 mm x 0,2 μ m)

T_{COL}: 110°C (isotérmico)

Gás de Arraste: N₂ @ 16 cm.min⁻¹ **Detector:** FID

Amostra: 0,1 μ L de solução 1-2% das piridinas em 3-metilpiridina

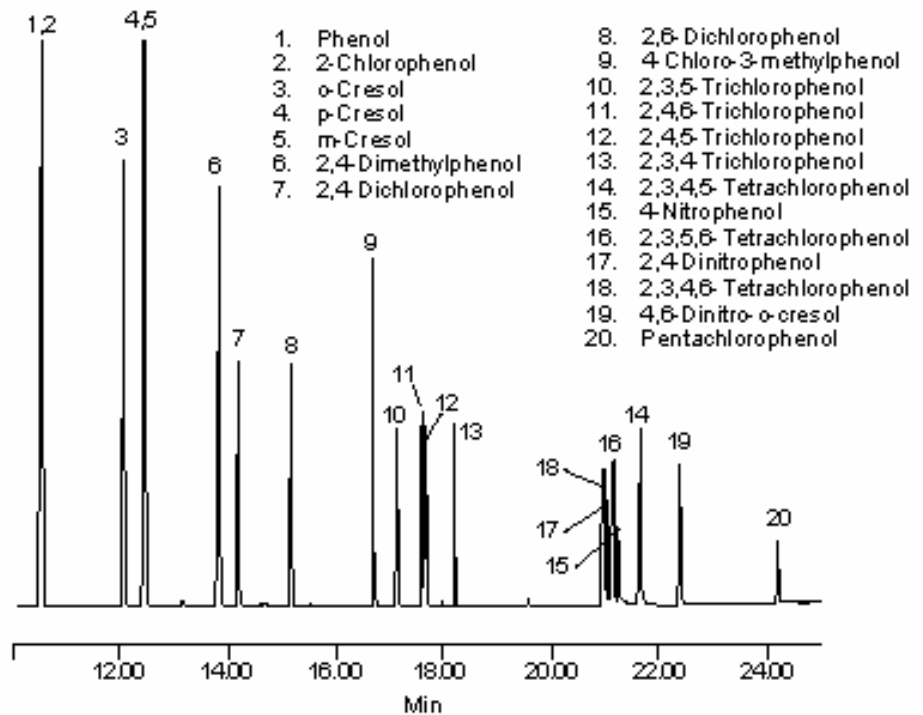
FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

Separação de fenóis - FE = fenilmetilsilicones

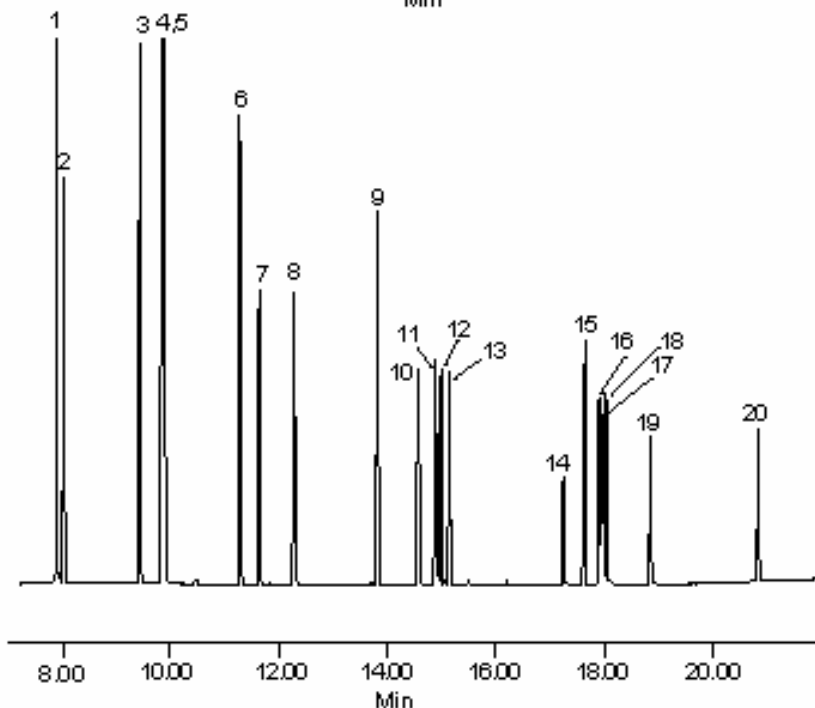
50% Ph

50% Me



5% Ph

95% Me



FASES ESTACIONÁRIAS

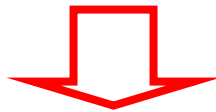
FE Quirais

Separação de isômeros óticos:

◆ **PRODUTOS BIOLÓGICOS** Distinção entre produtos de origem sintética e natural (natural = normalmente substâncias oticamente puras; sintético = muitas vezes são misturas racêmicas).

◆ **FÁRMACOS** Em muitos fármacos apenas um dos isômeros óticos têm atividade farmacológica.

*Propriedades físico-químicas de isômeros óticos são
MUITO SIMILARES*



*FE convencionais não interagem diferencialmente com
isômeros óticos*

*Separação de misturas de isômeros
óticos só é possível com FE oticamente
ativas*

=

FE Quirais

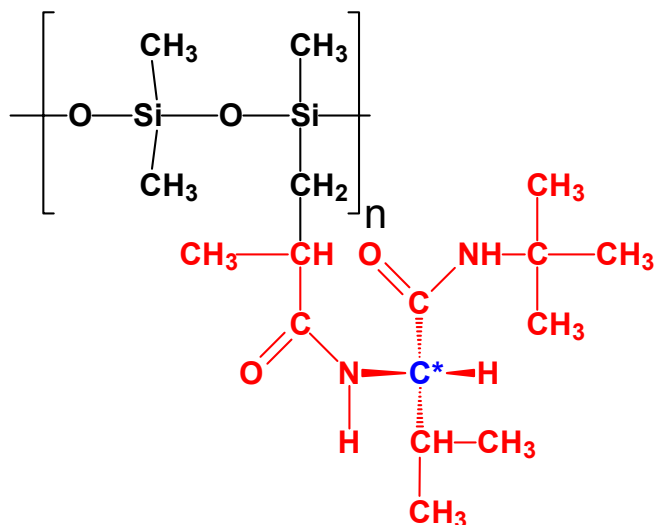
FASES ESTACIONÁRIAS

FE Quirais

FE oticamente ativas mais importantes:

Derivados de aminoácidos:

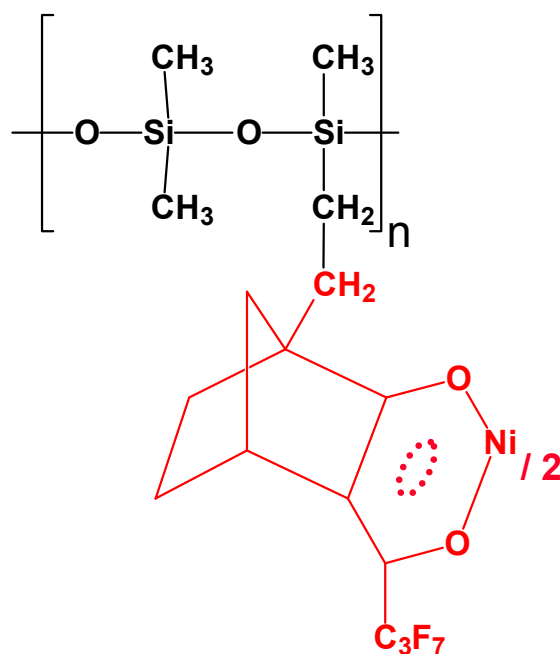
Misturas de compostos formadores de pontes de hidrogênio.



Chiralsil-Val

Organometálicos:

Separação de enantiômeros formadores de complexos.



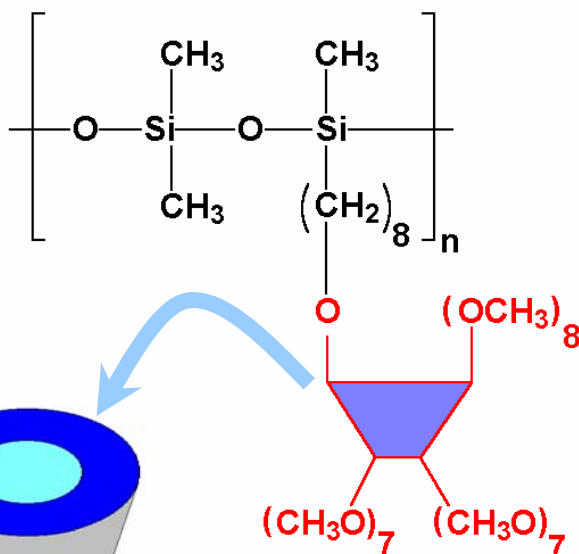
Chiralsil-Metal

FASES ESTACIONÁRIAS

FE Quirais

Derivados de ciclodextrinas alquiladas:

β -ciclodextrina:
oligosacarídeo
cíclico quiral



Chiralsil-Dex

- Introduzidas em 1983

- Quando ligadas a cadeias de polisiloxano: uso extremamente favorável como FE líquida (viscosidade baixa, estabilidade ...)

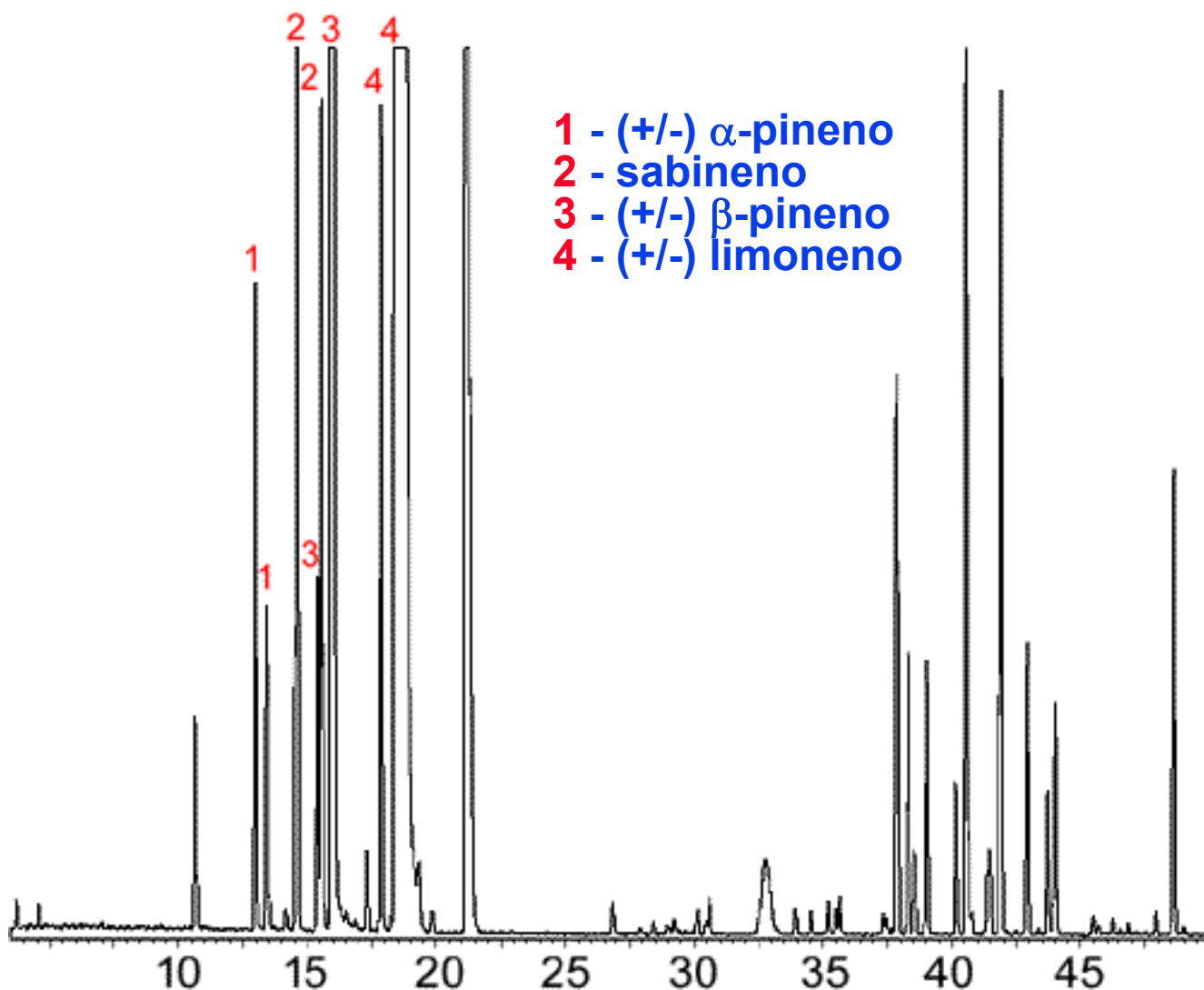
- Podem ser quimicamente immobilizadas nas colunas

- Colunas disponíveis comercialmente

FASES ESTACIONÁRIAS

FE Quirais: Aplicações

Óleo essencial artificial de limão: separação de terpenos primários



Coluna: Rt- β DEXsm (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m)

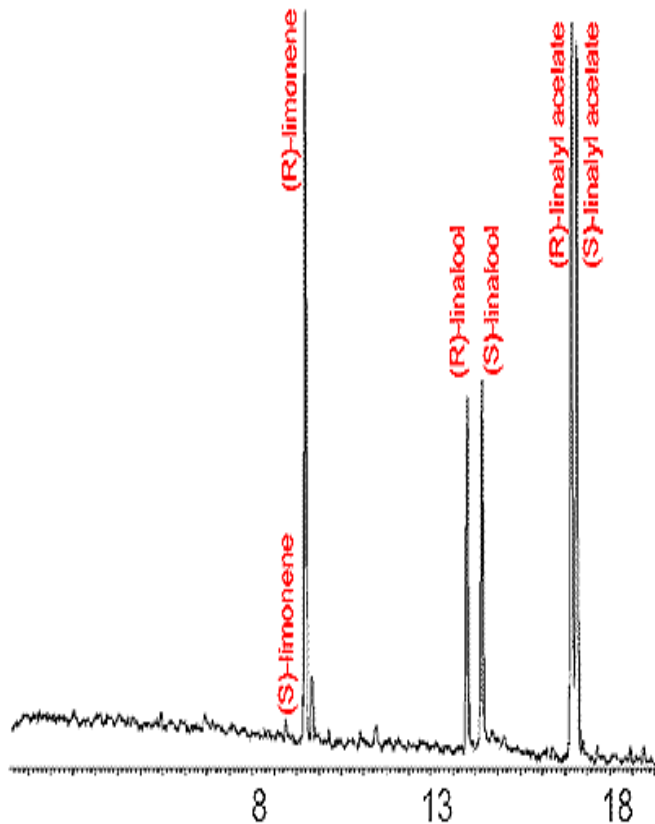
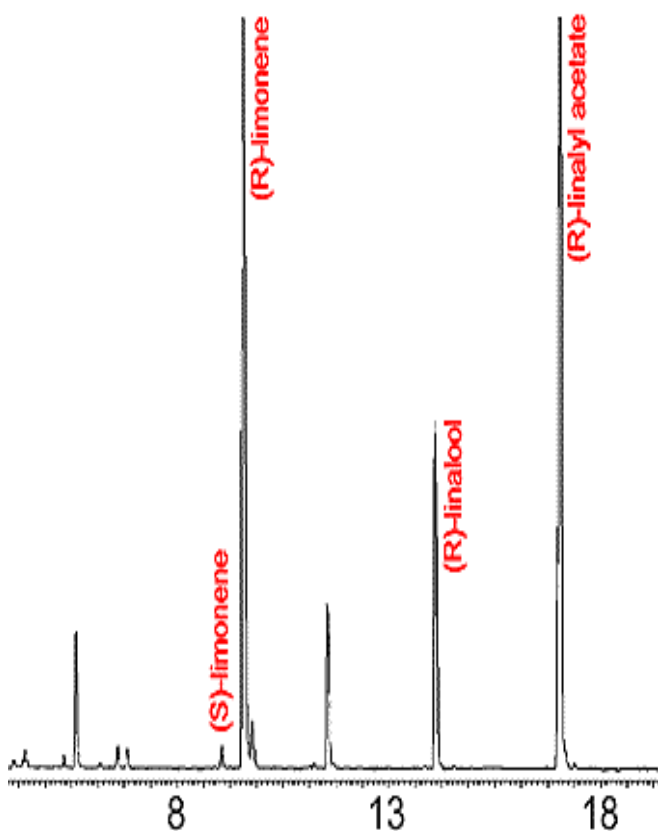
T_{COL}: 1 min a 40°C / 2°C min⁻¹ / 3 min a 200°C

Gás de Arraste: H₂ @ 80 cm.min⁻¹ **Detector:** FID

FASES ESTACIONÁRIAS

FE Quirais: Aplicações

Aroma de bergamota: distinção entre aroma natural e artificial



Óleo essencial natural

Essência artificial

Coluna: Rt- β DEXse (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m)

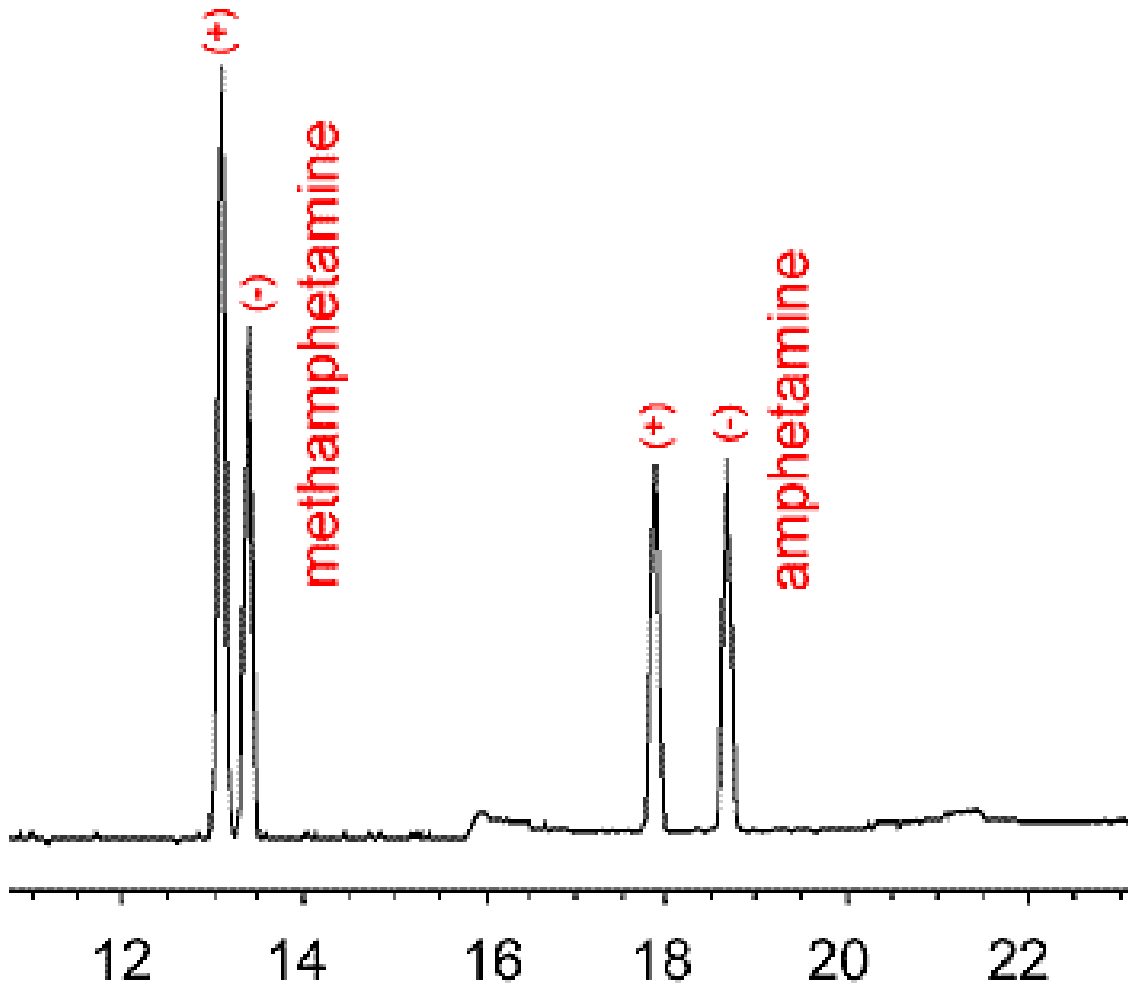
T_{COL}: 1 min a 40°C / 4°C min⁻¹ / 200°C

Gás de Arraste: He @ 80 cm.min⁻¹ **Detector:** MS

FASES ESTACIONÁRIAS

FE Quirais: Aplicações

Anfetaminas: resolução dos isômeros



Coluna: Rt- β DEXcst (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m)

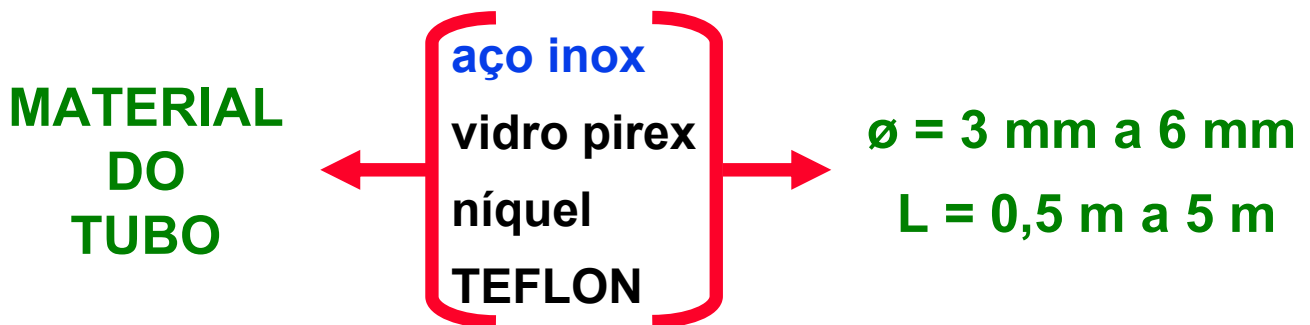
T_{COL}: 1 min a 120°C / 1,5°C min⁻¹ / 3 min A 175°C

Gás de Arraste: He @ 25 cm.min⁻¹ **Detector:** MS

COLUNAS EMPACOTADAS

Definições Básicas

Tubo de material inerte recheado com FE sólida granulada ou FE líquida depositada sobre suporte sólido.



	<u>MESH</u>	<u>d_p</u>
Granulometria do recheio	60 - 80 mesh	177 - 250 μm
	80 - 100 mesh	149 - 177 μm
	100 - 120 mesh	125 - 149 μm

Eficiência maximizada com:

- Diminuição de d_c
 - Diminuição de d_p
 - Recheio regular
- *Limitados pela resistência à passagem de gás de arraste*
-

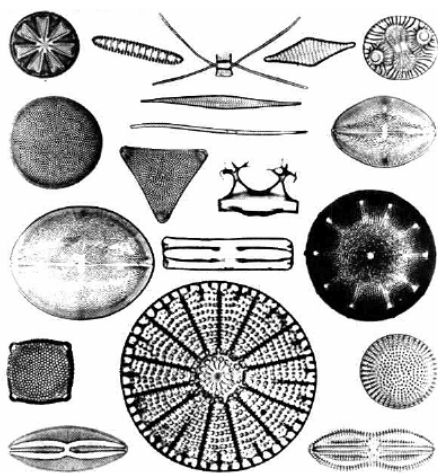
COLUNAS EMPACOTADAS

FE Líquidas: Suporte

A FE líquida deve ser
disposta sobre um
SUPORTE sólido

área superficial entre 0,5 e 10 m².g⁻¹
microporos regulares (~ 1 μm)
NÃO interagir com a amostra
boa resistência mecânica

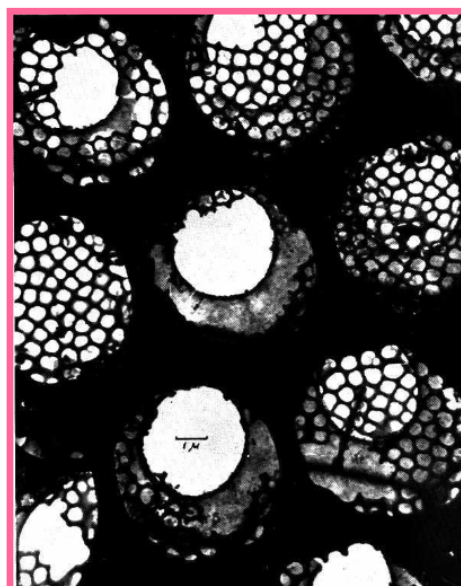
Uso quase universal: **TERRA DIATOMÁCEA**



Esqueletos fósseis
(SiO₂ + óxidos
metálicos) de algas
microscópicas



secagem
calcinação
fusão com soda
lavagem com ácido
silanização



Chromosorb
Anachrom
Supelcoport

...

COLUNAS EMPACOTADAS


FE Líquidas: Suporte

Chromosorb - características gerais

Chromosorb P *Róseo, muito ativo.*

Chromosorb W *Branco, mais inerte que o P.*

Chromosorb G *Similar ao W, maior resistência mecânica*


Ordem crescente
de inércia

NOME	Área Superficial $m^2 \cdot g^{-1}$	Densidade Aparente $g \cdot ml^{-1}$	Tamanho de Poro μm	% Máx. de FE
Chromosorb P	4,0	0,47	0,4 - 2	30
Chromosorb W	1,0	0,24	8 - 9	15
Chromosorb G	0,5	0,58	-	5

Tratamentos especiais:

AW *Lavado com ácido, para remoção de metais*

NAW *Sem lavagem com ácido*

HP ou **DMCS** ou **HDMS** *Silanizados (menor adsorção)*

COLUNAS EMPACOTADAS

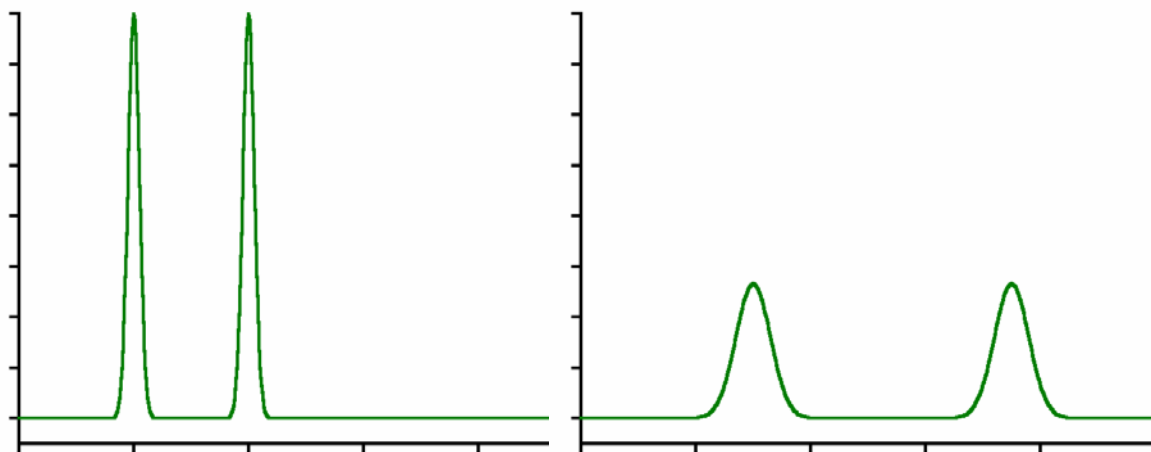
FE Líquidas: Carga de FE

$$d_f = f \text{ (\% FE no recheio)}$$

Maior eficiência ($\downarrow d_f = \uparrow N$)

Menor sangria da FE com temperatura programada

Separações rápidas e em temperaturas menores



% FE

Maiores volumes de amostra

Melhor blindagem dos sítios adsortivos do suporte

Melhor reprodutibilidade no preparo do recheio

TIPICAMENTE % FE = 1 % a 30 % do recheio

COLUNAS CAPILARES

Definições Básicas

Tubo fino de material inerte com FE líquida ou sólida depositada sobre as paredes internas.

**MATERIAL
DO
TUBO**

sílica fundida
vidro pirex
aço inox
Nylon
Silcosteel

**$\varnothing = 0,1 \text{ mm}$
a $0,5 \text{ mm}$
 $L = 5 \text{ m}$
a 100 m**

Colunas de sílica são revestidas externamente com camada de polímero (poliimida) para aumentar resistência mecânica e química

Colunas Capilares x Empacotadas:

CAPILARES

↑ $L = \uparrow N$ Colunas mais eficientes

$F_c = 1 \dots 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Controle de vazão mais difícil

↓ V_i Dispositivos especiais de injeção

Famílias de Colunas Capilares :

WCOT (*Wall coated open tube*) FE líquida depositada (ligada // entrecruzada) sobre as paredes internas.

PLOT (*Porous layer open tube*) Camada de FE sólida presa às paredes internas

SCOT (*Support coated open tube*) Paredes internas revestidas com material de recheio similar ao das colunas empacotadas

COLUNAS CAPILARES

Diâmetro Interno

↓ d_c = ↑ Eficiência

Valores comuns:

0,10 mm

...

0,25 mm
0,32 mm

...

0,53 mm



1



2



3

1 Colunas de altíssima eficiência (amostras complexas, “Fast GC”); capacidade volumétrica limitada de processamento de amostra

2 Diâmetros mais comuns; capacidade volumétrica limitada de amostra requer dispositivos especiais de injeção

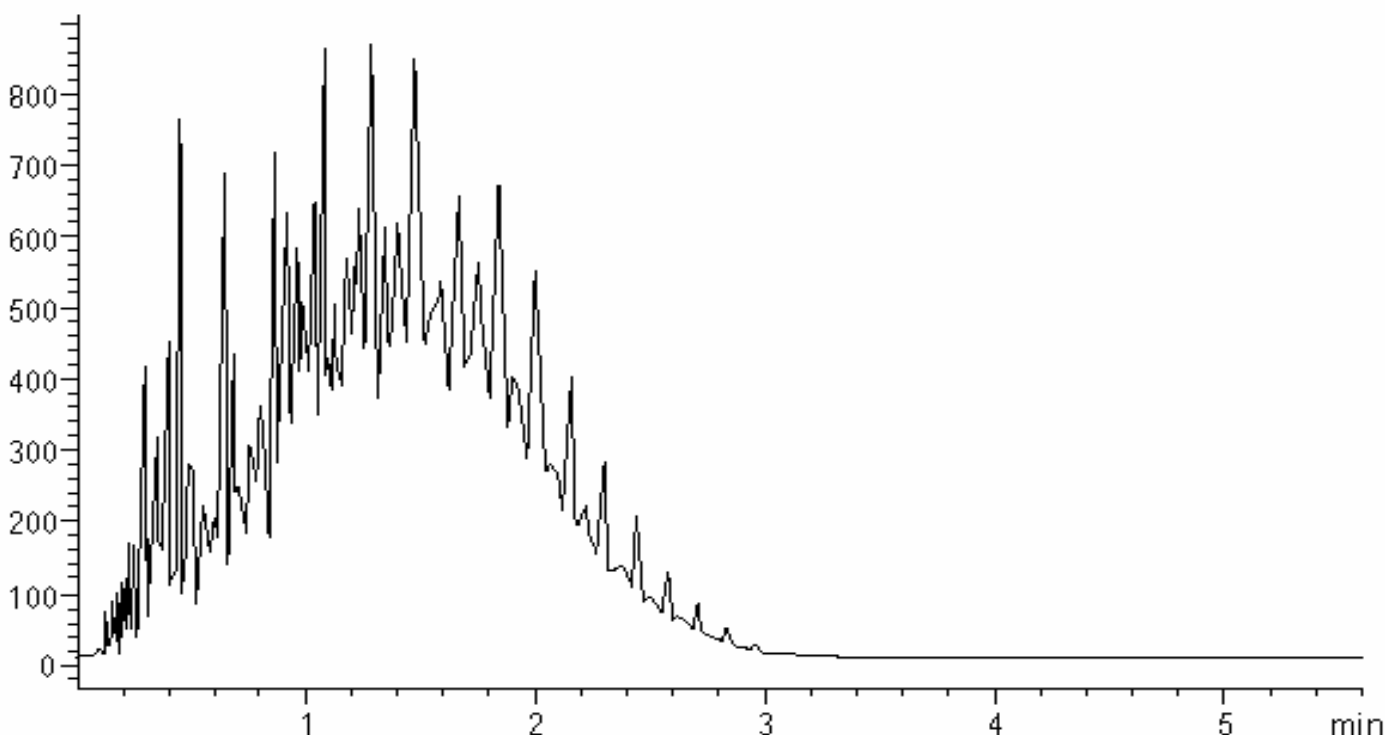
3 Colunas “megabore”: menor eficiência, mas maior capacidade de processamento permite uso de injetores convencionais

COLUNAS CAPILARES

“Fast GC”: Colunas Capilares Finas

Além de colunas finas: necessário controle acurado de vazão (controle eletrônico de pressão) e altas velocidades de aquecimento da coluna.

Destilação simulada de óleo diesel:



Coluna: HP-1 (1 m x 0.10 mm x 0.40 μm)

T_{COL}: 35°C / 40°C min⁻¹ / 0,75 min A 310°C

Gás de Arraste: He @ 90 ml.min⁻¹ **Detector:** FID

COLUNAS CAPILARES

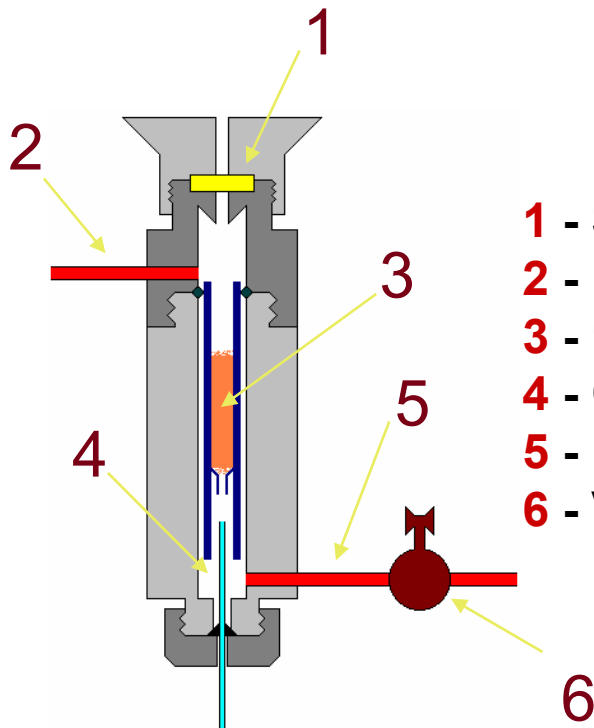
Colunas Capilares: Injeção

*Baixa capacidade de processamento de amostra
(sub-microlitro)*



Injeção direta com microseringa muito difícil !!!

Injetores com divisão (“splitters”) Sistema pneumático despreza fração da amostra injetada



- 1 - Septo;
- 2 - Entrada de gás de arraste;
- 3 - “Liner” (misturador);
- 4 - Coluna Capilar
- 5 - Purga de gás de arraste;
- 6 - Válvula de controle de purga.

- *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*