

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- <sup>1</sup> F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 9, 421 (1888).
- <sup>2</sup> G. Friedel, *Ann. Physique*, 18, 273 (1922).
- <sup>3</sup> C. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 571 (1956).
- <sup>4</sup> P. Diehl e A. S. Tracey, *Febs Lett.*, 59, 131 (1975).
- <sup>5</sup> K Radley e A. Saupe, *Molec. Phys.*, 35, 1405 (1978).
- <sup>6</sup> M. Acimis e L. W. Reeves, *Can. J. Chem.*, 58, 1533 (1980).

- <sup>7</sup> F. Fujiwara, L. W. Reeves, M. Suzuki e J. A. Vannin, in "Solution Chemistry of Surfactants" vol. 1, pág. 63, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, N.Y., 1979.
- <sup>8</sup> M. R. Alcantara, M. V. M. C. Melo, V. R. Paoli e J. A. Vanin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, no prelo.
- <sup>9</sup> M. V. M. C. Melo, *Dissertação de Mestrado – Inst. Química – USP – 1982.*

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às seguintes entidades pelo apoio financeiro: CAPES, FAPESP e FINEP.

## ARTIGO

### CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA 1. TEORIA ELEMENTAR

Fernando M. Lanças\* e Harold M. McNair

*Department of Chemistry, Virginia Polytechnic Institute  
and State University, Blacksburg (VA) USA.*

(Recebido em 18/08/82)

## I. INTRODUÇÃO

Dentre os modernos métodos de análise, a cromatografia ocupa, sem dúvida, um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas<sup>1,4</sup>.

*Cromatografia* é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada *fase estacionária*, e a outra um fluido que percola através dela sendo, por isto, denominada *fase móvel*.

Os critérios utilizados para a classificação dos diferentes métodos cromatográficos variam de acordo com o enfoque de cada autor, sendo os mais comuns: quanto ao mecanismo da separação, quanto à técnica empregada, e em relação ao tipo de fase móvel utilizada. Neste último caso, os métodos cromatográficos podem ser classificados em dois grandes grupos: *cromatografia líquida*, quando a fase móvel for um líquido e *cromatografia gasosa* quando a mesma for um gás\*\*.

Portanto, a cromatografia gasosa é um procedimento físico utilizado para separar uma amostra em seus componentes individuais. A base para esta separação é a distribuição da amostra entre duas fases – uma fase estacionária e uma fase gasosa móvel.

A fase móvel é denominada de gás de arraste ou gás portador, uma vez que se trata de um gás inerte cuja finalidade é transportar as moléculas a serem separadas através da coluna.

De acordo com a natureza da fase estacionária, é possível

dividir-se, para efeitos didáticos, a cromatografia em: cromatografia líquido-gás (C.L.G.) e cromatografia sólido-gás (C.S.G.).

No caso da cromatografia sólido-gás, a fase estacionária é um sólido de grande área superficial – usualmente um adsorvente como carvão vegetal, sílica-gel, ou peneira molecular (zeolitas sintéticas). A adsorção diferencial dos componentes da mistura a ser separada sobre a superfície sólida é a base para a separação cromatográfica na C.S.G., a qual é, geralmente, empregada na separação de gases como nitrogênio, oxigênio, monóxido de carbono e outros.

Na cromatografia líquido-gás (C.L.G.) a fase estacionária é uma película delgada líquida, a qual recobre um sólido inerte denominado suporte. A base para a separação cromatográfica, neste caso, é a distribuição da amostra dentro e fora desta película, ou seja, a partição da amostra entre a fase móvel e a fase líquida estacionária.

A Figura 1 ilustra o esquema de uma coluna cromatográfica. A fase estacionária encontra-se acondicionada dentro da coluna, através da qual o gás de arraste flui continuamente. As moléculas da amostra irão distribuir-se ou equilibrar-se entre o gás de arraste e a fase líquida. As espécies mais solúveis na fase líquida permanecerão menos tempo no gás de arraste em movimento e, como conseqüência, irão deslocar-se mais lentamente através da coluna. Caso se encontre uma fase líquida que apresente solubilidade seletiva para dois dados compostos, então eles poderão ser separados por cromatografia líquido-gás, uma vez que sofrerão partição, devido à diferença de solubilidade na fase líquida.

\* Endereço permanente: Universidade de São Paulo, IFQSC-Depto. de Química e Física Molecular, 13560 – São Carlos (SP) – Brasil.

\*\* Para maiores detalhes sobre esta classificação, ver referência 5.

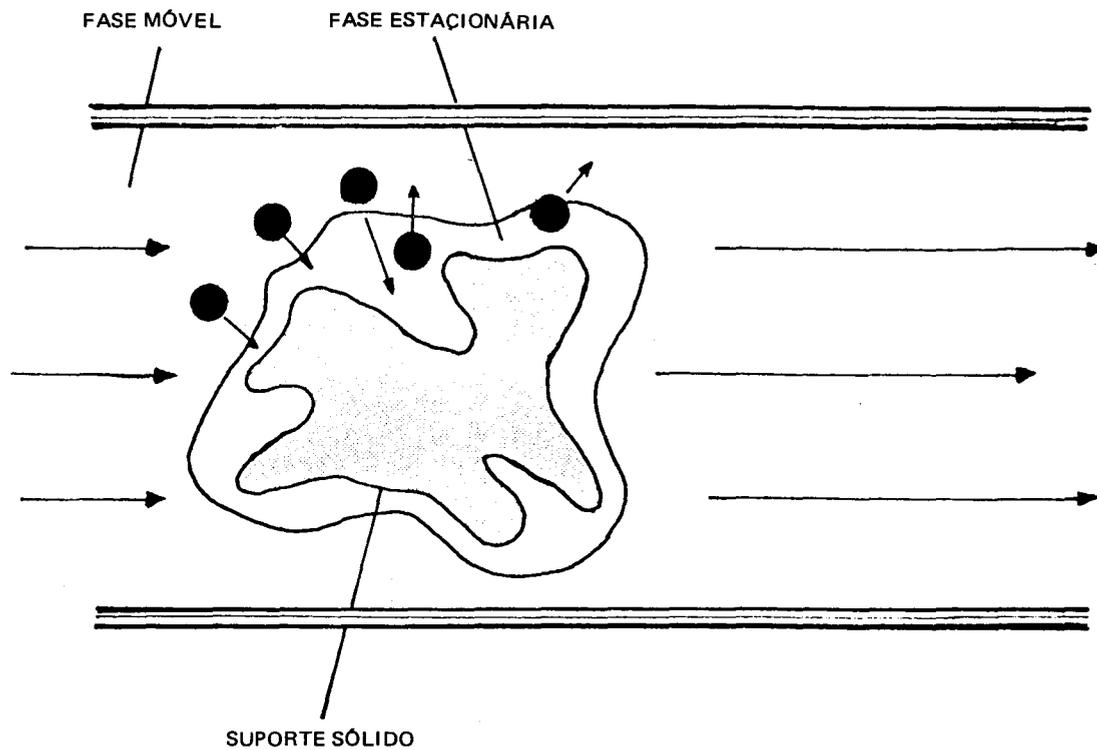


Figura 1 Representação esquemática do fenômeno de partição em uma coluna cromatográfica.

A Figura 2 ilustra a separação de dois componentes por C.L.G.

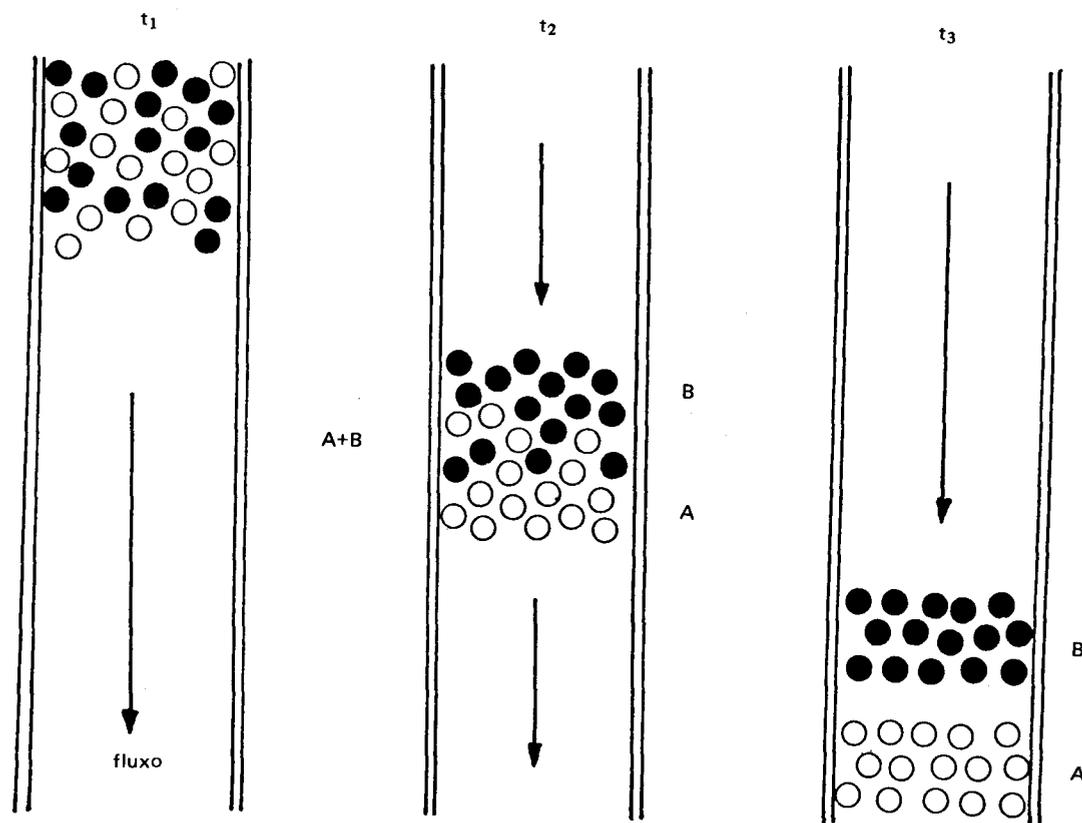


Figura 2 Separação de dois componentes A e B por Cromatografia em Fase Gasosa.

Devido à grande diversidade de fases líquidas disponíveis, a cromatografia líquido-gás torna-se a mais versátil e seletiva forma de cromatografia em fase gasosa. Isto permite que sejam analisadas amostras sólidas, líquidas ou gasosas\*; desde que sejam voláteis ou possam ser volatilizadas, sem sofrerem decomposição no cromatógrafo.

O grande potencial apresentado por esta técnica (mais de 30 mil publicações anuais) aliado a certas controvérsias existentes quanto à terminologia e simbologia, em português, motivaram a presente série sobre o assunto.

## II. TEORIA BÁSICA

A Figura 3 mostra um cromatograma, o qual pode ser utilizado para ilustrar os resultados obtidos em uma análise típica empregando-se a cromatografia em fase gasosa.

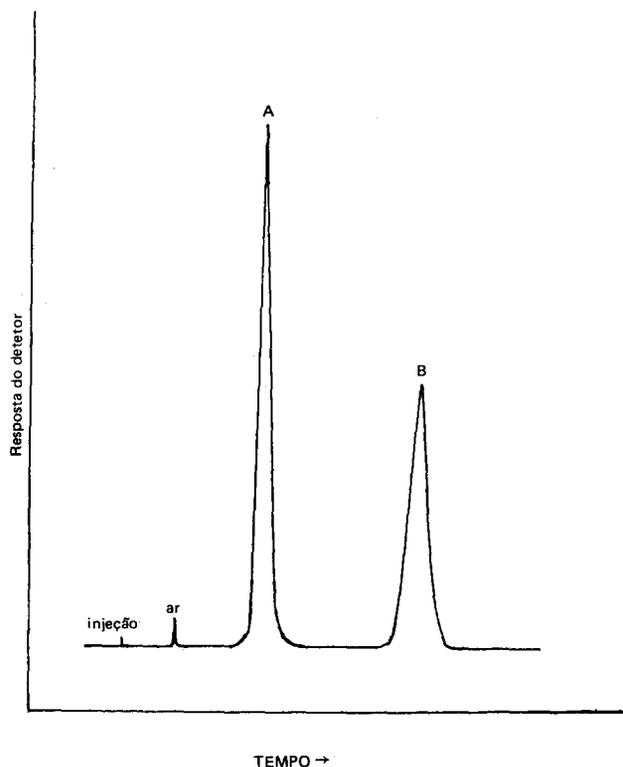


Figura 3 Cromatograma Típico obtido pela separação dos componentes A e B por Cromatografia em Fase Gasosa.

Um cromatograma é o registro gráfico da análise. Trata-se de um pedaço de papel de um registrador gráfico, onde se indicam os componentes e o grau de concentração em que se encontravam presentes em determinado tempo. Quando apenas o gás de arraste sai da coluna, aparecerá desenhada uma linha reta, denominada de linha de base. Quando se eluem componentes da amostra, aparecerão os perfis de suas concentrações, o que permite obter-se dois importantes parâmetros de informação: o *tempo de retenção* e a *área do pico*.

A área do pico (parte sombreada da Figura 4) permite determinar a concentração de cada componente separado na coluna. Duplicando-se a concentração da amostra, obtém-se um pico com o dobro da área anterior.

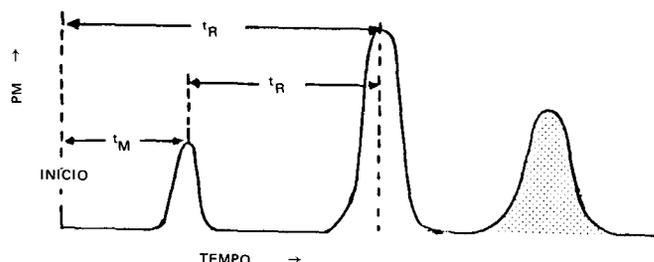


Figura 4 Cromatograma Típico evidenciando os principais parâmetros relativos à posição de um pico.

O tempo de retenção ( $t_R$ ) é o tempo transcorrido desde o momento da injeção da amostra até que se tenha obtido o máximo do pico. Este tempo é característico do soluto, da fase líquida, da vazão e da temperatura da coluna. O mesmo composto, na mesma coluna, em idênticas condições, terá sempre o mesmo tempo de retenção. Este fato permite utilizar os tempos de retenção para a identificação dos picos, já que em condições estritamente controladas são reprodutíveis. Ocorre, porém, que qualquer modificação nas condições de operação irá alterar a posição do máximo do pico e, como consequência, o tempo de retenção.

A teoria cromatográfica permite determinar duas características dos picos: a posição do máximo do pico e a velocidade de alargamento do pico.

A amostra é injetada na coluna na forma de um estreito perfil de concentração ( $t_0$  na Figura 5) e, à medida em que se reparte entre as duas fases e se arrasta através da coluna, passa a apresentar-se na forma de uma gaussiana (tempo 1 ou  $t_1$ ).

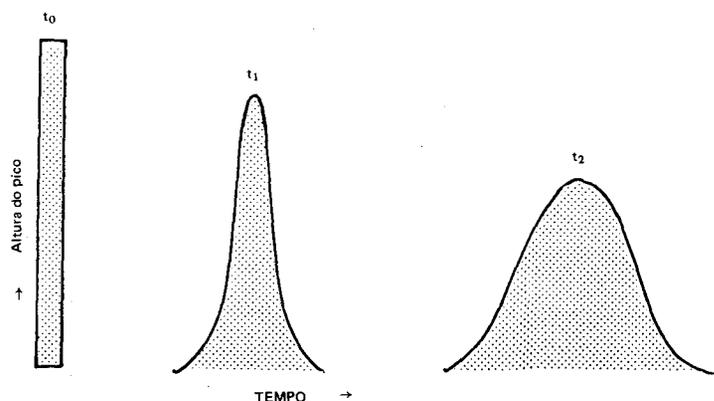


Figura 5 Alargamento de uma banda durante o processo cromatográfico.

Quanto mais tempo permanece o composto na coluna, mais largo será o perfil da gaussiana — quer dizer, torna-se mais curto e mais grosso (tempo 2 ou  $t_2$ ) porém conserva sua forma.

Para o leitor interessado na dedução das equações e numa conceituação mais acurada, recomenda-se a obra clássica de van Deemter e colaboradores<sup>6</sup> sobre a teoria cinética da partição; a ampliação desta teoria por Glueckauf<sup>7</sup>, o

\* Devido a este fato torna-se preferível, na opinião dos autores, o uso do termo cromatografia em fase gasosa, uma vez que o processo cromatográfico, neste caso, ocorre em fase gasosa, e independente do estado físico inicial da amostra.

enfoque de Giddings<sup>8,9</sup> e a comparação oportuna e precisa de todas as teorias por Schupp<sup>10</sup>.

No presente artigo, serão discutidos apenas os resultados e suas implicações — do ponto de vista prático — na interpretação dos cromatogramas.

## II.A. POSIÇÃO DO PICO

A posição do pico é determinada pela velocidade do fluxo do gás de arraste e pelo fator de capacidade  $k$ , denominado relação de partição ou relação de distribuição, e pode ser expresso por

$$k = \frac{\text{g na fase líquida}}{\text{g na fase gasosa}}$$

Esta é a relação existente entre a quantidade da amostra na fase líquida e na fase gasosa, e está relacionada com o tempo de retenção pela equação

$$t_r = t_0 + t_0 k$$

na qual  $t_r$  é o tempo que transcorre desde o ponto de injeção até o máximo do pico. É reprodutível desde que as condições de operação sejam exatamente idênticas;  $t_0$  é o tempo transcorrido desde o ponto de injeção até obter-se um pico inerte, como por exemplo o ar. É uma medida do tempo que cada componente da amostra permanece na fase gasosa.

Na figura 4 observa-se que o tempo de retenção é simplesmente a soma dos tempos que a amostra permanece nas duas fases:  $t_0$ , o tempo na fase móvel e  $t_r'$  o tempo na fase estacionária (líquida). Portanto,

$$t_r = t_0 + t_0 k \quad \text{ou} \quad t_r = t_0 + t_r'$$

Neste caso,  $t_r'$  é medido desde o pico de ar até o ponto máximo do pico em questão.

O fator de capacidade ( $k$ ) pode ser relacionado com o coeficiente de partição  $K$  pela equação

$$K = k\beta$$

onde

$$\beta = \frac{\text{volume de gás}}{\text{volume de líquido}} \quad (\text{relação de fases})$$

Portanto,

$$K = \frac{\text{concentração da amostra na fase liq.}}{\text{concentração da amostra na fase gas.}}$$

$K$  é o coeficiente de partição, comum a todos os processos de distribuição. É uma constante termodinâmica, e mede a solubilidade da amostra na fase líquida. Geralmente, um aumento na temperatura provoca uma diminuição no valor de  $K$ , diminuindo a solubilidade e o tempo de permanência na fase líquida.

Outro parâmetro de grande importância, utilizado na determinação da posição do pico, é o volume de retenção,  $v_r$ . Ele representa o volume necessário de gás de arraste para eluir uma amostra da coluna. Alternativamente, pode ser considerado o volume de gás que fluiu desde o momento da injeção até a eluição do componente. A velocidade do fluxo,  $F$ , é constante durante uma eluição cromatográfica à temperatura constante, o que possibilita converter-se o tempo de retenção em volume de retenção, apenas multiplicando-se  $t_r$  pelo fluxo, ou seja,

$$v_r = t_r \cdot F$$

Observa-se na Figura 4, próximo do início do cromatograma, um pico denominado "ar". Geralmente este pico aparece nos cromatogramas, com o intuito de "marcar" um ponto próximo à origem. Por outro lado, este pico possui um significado teórico importante, uma vez que o ar não é retido na coluna; isto significa que ele não se dissolve totalmente na fase estacionária e passa diretamente através da coluna, sem parar. Portanto, o volume de retenção do pico de ar ( $v_0$ ) é igual ao volume morto (ou vazio) da coluna\*.

O volume de retenção de qualquer pico inclui o volume morto da coluna, uma vez que todas as amostras necessitam passar pela coluna para sofrerem a separação. Portanto, o volume de retenção de uma amostra  $A$ , por exemplo, o qual é característico de  $A$ , não será  $v_r$ , mas sim  $v_r$  menos o volume morto,  $v_0$ . Este volume é denominado volume de retenção ajustado,  $v_r'$  (e, impropriamente, volume de retenção corrigido — veja seção IV) e representa o volume do gás de arraste que fluiu enquanto a amostra  $A$  estava imóvel na coluna.

$$v_r' = v_r - v_0$$

Este parâmetro — o volume de retenção ajustado — é de largo uso em análise quantitativa. Uma maneira conveniente de determiná-lo é medir-se o tempo de retenção desde o pico de ar até o máximo do pico, ou seja, o tempo de retenção ajustado ( $t_r'$ ), e multiplicá-lo pelo fluxo do gás:

$$v_r' = t_r' \cdot F$$

Estes conceitos encontram-se ilustrados na Figura 4.

## II.B. RETENÇÃO RELATIVA

A retenção relativa  $\alpha$  é a relação existente entre o tempo que dois componentes permanecem na fase líquida, sendo proporcional aos coeficientes de partição:

$$\alpha = \frac{t_r'(B)}{t_r'(A)} = \frac{K(B)}{K(A)}$$

Sua principal utilidade é fornecer uma medida da seletividade da fase líquida com relação a dois componentes. No

\*Na verdade,  $v_0$  é a soma do volume morto da coluna e dos volumes mortos (vazios) do injetor e do detector, mas como estes dois últimos são, via de regra, desprezíveis, assume-se que sejam iguais a zero.

caso em que  $\alpha$  é igual a 1, os dois componentes terão a mesma solubilidade na fase estacionária e não poderão ser separados nela. Quanto maior o valor de  $\alpha$ , mais seletiva será a fase líquida e, portanto, uma melhor separação será alcançada.

## II.C. EFICIÊNCIA DA COLUNA

Foi ilustrado na Figura 5 que à medida em que a amostra injetada na coluna se distribui entre as duas fases, os picos irão se tornando mais largos, ou seja, quanto mais demorado for para eluir um pico, mais largo ele será. Por outro lado, quanto mais estreito o pico, melhor será a separação e, portanto, será mais fácil a quantificação das espécies eluídas.

A eficiência de uma coluna é, em princípio, determinada pelo número de pratos teóricos,  $n$ . Quanto mais pratos teóricos, maior seria a eficiência e, portanto, melhor a separação.

Um prato teórico é definido como sendo um estágio de equilíbrio entre as duas fases; quanto maior o valor de  $n$  mais equilíbrios existirão e a separação será maximizada. Na prática, o número de pratos teóricos para um dado componente é calculado a partir do próprio cromatograma obtido (Figura 6), no qual  $t_R$  é o tempo de retenção e  $w_b$  a largura da base do pico, obtida tangenciando-se a gaussiana até que intercepte a linha de base.

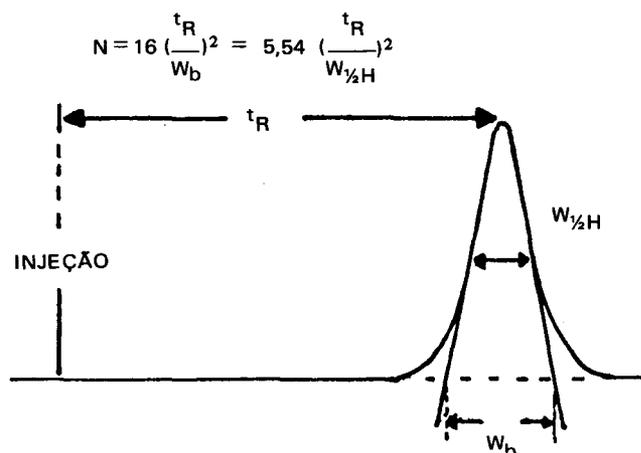


Figura 6 Medida do número de Pratos Teóricos ( $N$ ).

Diversos são os fatores que afetam o número de pratos teóricos, dentre os quais: tempo de retenção, comprimento da coluna, temperatura da coluna, soluto, fluxo do gás, volume da amostra, técnica de injeção, etc. O número de pratos  $n$  pode ser mudado desde que se varie estas condições, o que torna difícil uma comparação do número de pratos entre diferentes colunas ou instrumentos.

A maior parte dos parâmetros operacionais de uma coluna podem ser avaliados por seu efeito sobre a altura equivalente a um prato teórico (A.E.P.T. ou  $H$ ), que corresponde à razão entre o comprimento da coluna,  $L$  (em cm ou mm) e o número de pratos teóricos,  $n$

$$H = A.E.P.T. = \frac{L}{n}$$

Portanto,  $H$  é o comprimento necessário de uma coluna para gerar um prato teórico; quanto maior  $n$  menor será  $H$  e mais eficiente será a coluna.

Os fatores que determinam a largura dos picos podem ser melhor entendidos considerando-se uma equação denominada de Equação de van Deemter, em homenagem ao autor principal do primeiro trabalho sobre o assunto, em 1956<sup>6</sup>.

Em sua forma mais simples, a equação é:

$$H = A + B/\bar{\mu} + C\bar{\mu} \text{ onde:}$$

$$H = A.E.P.T.$$

A = Efeito dos múltiplos caminhos (empacotamento)

B = Difusão Molecular

C = Resistência à Transferência de Massa

$\bar{\mu}$  = Velocidade Linear Média do Gás

Os termos A, B, C, não serão discutidos em detalhe\*; eles contêm os fatores que determinam a eficiência da coluna. Indicam que colunas mais eficientes são obtidas se: os suportes sólidos são pequenos e uniformes no tamanho; se são usadas pequenas percentagens de fase estacionária líquida (em C.L.G.) e se baixas temperaturas são escolhidas para a operação da coluna.

Representando-se graficamente A.E.P.T. em função de  $\bar{\mu}$ , obtém-se uma hipérbole com um valor mínimo para A.E.P.T. (Figura 7). Este mínimo corresponde à velocidade do fluxo do gás, na qual a coluna funciona com máxima eficiência. Esta figura ilustra ainda o efeito aditivo dos 3 fatores que contribuem para a altura do prato,  $H$ . A contribuição do termo A independe do fluxo; a contribuição do B diminui quando o fluxo aumenta, enquanto que a de C aumenta com o aumento do fluxo.

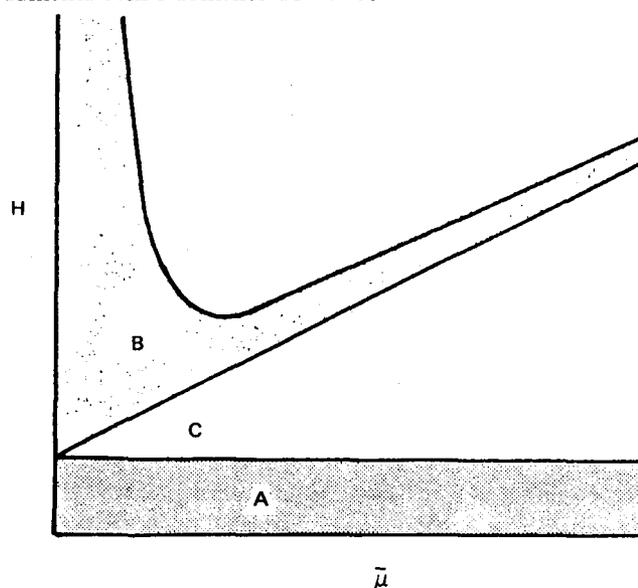


Figura 7 Variação da Altura Equivalente a um Prato Teórico (A.E.P.T.) em função da velocidade do gás,  $u$ .

\*O leitor interessado encontrará discussões interessantes nas referências 13 a 15, e em outro artigo da série, a ser submetido em breve.

## II.D. RESOLUÇÃO

A resolução,  $R$ , é uma medida quantitativa da separação de dois picos consecutivos, sendo determinada por dois fatores:

$\Delta t$  e  $w$  (Figura 8)

$$R = \frac{\Delta t}{\frac{1}{2}(w_1 + w_2)}$$

$\Delta t$  é uma medida da separação dos máximos dos picos; poderá ser aumentada reduzindo-se a temperatura ou escolhendo-se uma fase líquida mais seletiva (maior  $\alpha$ ).

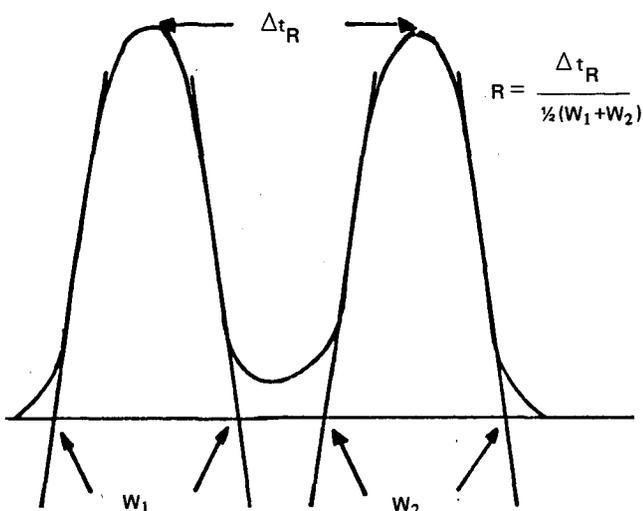


Figura 8 Medida prática da Resolução ( $R$ ).

$w_b$ , a média, — denominador — é uma medida da eficiência da coluna, estando relacionado à velocidade de alargamento da banda na coluna e pode ser medido pelo número de pratos teóricos ( $n$ ) ou pela A.E.P.T. (Figura 9).

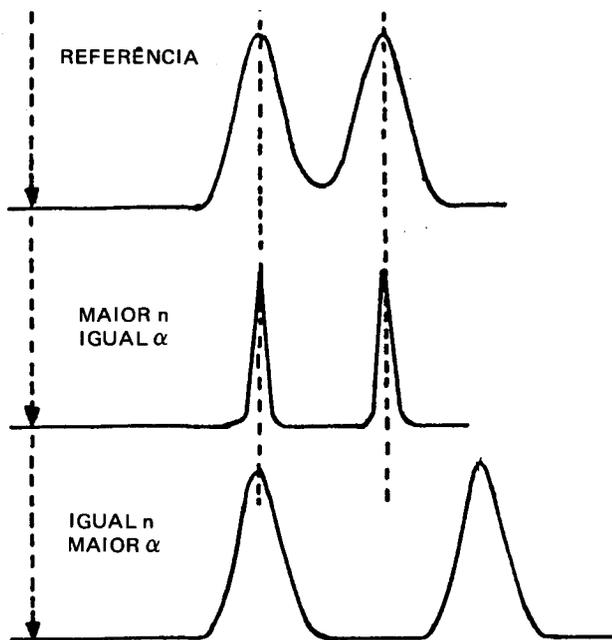


Figura 9 Efeito do aumento do número de pratos teóricos ( $N$ ) e da retenção relativa ( $\alpha$ ) sobre a separação cromatográfica.

## III. CONCLUSÕES

O método cromatográfico que utiliza um gás como fase móvel, tem encontrado tão grande aceitação nos laboratórios de química, bioquímica, física, engenharia, indústrias, hospitais, órgãos governamentais de controle ambiental e outros, análises toxicológicas em geral, criminologia e tantas outras áreas, que estima-se em mais de 200.000 o número de cromatógrafos operando no presente com esta técnica. Apesar de bastante difundida no Brasil — quer através de textos específicos sobre o assunto<sup>11</sup> ou incorporado em livros de diferentes disciplinas<sup>12</sup> — seu nome, simbologia e terminologia, em português, são motivo de controvérsia. São usados, indiscriminadamente, os nomes: “cromatografia gasosa”, “cromatografia em fase gasosa”, “cromatografia com gás” e “cromatografia de gás”, entre outros menos comuns.

Os autores do presente trabalho sugerem, como uma tentativa de uniformização de terminologia em português, a adoção de apenas os dois primeiros nomes, pelo fato de que os dois últimos poderão sugerir aos não iniciados na técnica, ou principiantes, que apenas amostras gasosas podem ser analisadas por esta técnica, quando mais de 90% dos compostos hoje por ela estudados são líquidos à temperatura ambiente. Deve-se lembrar, ainda, que os termos correspondentes em português e espanhol para a técnica análoga que utiliza um líquido como fase móvel são “cromatografia líquida” (tradução literal de “Liquid Chromatography”) ou então “cromatografia em fase líquida” e não “cromatografia com líquido”, “cromatografia de líquido” ou similar.

Os nomes “Cromatografia Gasosa” ou “Cromatografia em Fase Gasosa”, são sugeridos pelos autores pelo seguinte: o primeiro é uma tradução do termo correspondente em inglês (“Gas Chromatography”) similar ao seu correspondente para a cromatografia líquida, conforme já discutido, e já bastante popular em português. O segundo, exprime claramente em que condições físicas a amostra deve se encontrar *no momento da separação* (e não no instante da injeção), ou seja, *em fase gasosa* (que é realmente a grande peculiaridade, assim como a principal limitação, desta técnica). Uma vez que estes dois termos encerram as idéias básicas do processo e são bastante populares em português, os autores não vêem a necessidade de utilizarem-se outros termos, mais confusos e menos corretos.

A intenção precípua do presente trabalho, assim como outros desta série, é iniciar uma ampla discussão acerca da terminologia, formulação e conceituação, em português, dentro desta vastíssima área da ciência moderna, que é a cromatografia. Em adição, será dada ênfase à atualização dos diferentes conceitos envolvidos neste campo, assim como será salientada a amplidão de vantagens (e as principais limitações) oferecidas pela mesma. Tal intuito tem sido largamente incentivado por diferentes sociedades científicas de todo o mundo, a exemplo da American Chemical Society através de suas publicações, tais como o *Analytical Chemistry*<sup>19</sup>.

Qualquer correção, sugestão ou adendo será muito bem

\*Em espanhol, “Cromatografía en fase líquida”<sup>16</sup>.

recebido pelos autores.

Para facilitar a manipulação dos dados incluídos no artigo apresentamos, na próxima secção, um resumo dos mesmos na forma de definições e equações, esperando ser de utilidade para os leitores.

#### IV. DEFINIÇÕES, FORMULAÇÃO, SIMBOLOGIA, TERMINOLOGIA E SUMÁRIO

1. **Altura Equivalente a um Prato Teórico (A.E.P.T.)** =  $H = L/n$ . Mede a velocidade de alargamento de uma banda. Tanto  $n$  quanto  $H$  medem a eficiência de uma coluna: valores grandes de  $n$  e pequenos de  $H$  indicam uma coluna eficiente.

2.

**Coefficiente de Partição (K)** =  $\frac{\text{concentração do soluto na fase liq.}}{\text{concentração do soluto na fase gas.}}$

O coeficiente de partição é uma propriedade fundamental, sendo característica do soluto e do solvente. É constante para uma dada temperatura.

3. **Colunas Capilares:** São aquelas nas quais o diâmetro do tubo de vidro que serve como coluna (ou então metal ou sílica) é de dimensões capilares. Geralmente, a fase estacionária é um líquido espalhado apenas nas paredes internas da coluna, a qual é aberta no centro (não empacotada). São colunas de alta eficiência, fornecendo até dezenas de milhares de pratos teóricos por metro<sup>17,18</sup>.

4. **Eficiência do Solvente = Retenção Relativa ( $\alpha$ )** =  $\frac{v'_{r2}}{v'_{r1}} \cong \frac{K_2}{K_1} = \frac{k_2}{k_1}$  mede a seletividade da fase líquida.

Em geral, pode ser melhorada diminuindo-se a temperatura.

5. **Fator de Correção da Pressão (j)** =  $3/2 \left[ \frac{(p_i/p_o)^2 - 1}{(p_i/p_o)^3 - 1} \right]$

$p_i$  (pressão na entrada) = 760 + valor medido

$p_o$  (pressão na saída) = 760 torr

6. **Fator de Capacidade (k):** É a razão entre a quantidade de soluto na fase líquida e na fase gasosa, no equilíbrio:

$$k = \frac{K}{\beta} \quad \text{ou} \quad k = \frac{t'_r}{t_m} = \frac{v'_r}{v_m}$$

7. **Largura da Base ( $w_b$ ):** É a porção da linha de base, interceptada pelas tangentes traçadas ao pico. É  $4\sigma$  de um pico gaussiano.

8. **Prato Teórico (n):** É a altura necessária de uma coluna (em geral em centímetros) para que ocorra o equilíbrio do soluto entre as fases líquida e gasosa.

9. **Prato Efetivo ( $n'$ ):** É medido por

$$n' = 16 \frac{(v'_r)^2}{(w_b)^2}$$

Medindo-se a partir do pico de ar, o efeito do volume morto é removido e um maior número de pratos teóricos é obtido.

$$10. \text{ Pratos Requeridos } (n_r) = 16 R^2 \frac{(\alpha)^2}{(\alpha-1)^2} \cdot \frac{(k+1)^2}{(K)^2}$$

$R$  é a resolução,  $k$  o fator de capacidade e  $\alpha$  a retenção relativa. Esta equação é útil na determinação do número de pratos teóricos necessários para uma dada separação, e a partir daí, o tamanho necessário da coluna. Para um exemplo de aplicação, veja referência 13, página 34.

$$11. \text{ Relação de Fases } (\beta) = \frac{\text{ml de gás}}{\text{ml de líquido}} = \frac{V_g}{V_l}$$

$\beta$  é pequeno para colunas empacotadas com elevada percentagens de fase líquida. Um baixo valor de  $\beta$  significa maior tempo de retenção, maior capacidade de amostra e menos pratos teóricos para separar um pico. Possui maiores valores quando se utiliza colunas abertas (capilares).

$$12. \text{ Resolução } (R) = \frac{\Delta t}{1/2 (w_1 + w_2)} = \frac{2\Delta t}{w_1 + w_2} = \frac{2\Delta v}{w_1 + w_2}$$

13. **Tempo do Pico de Ar ( $t_o$  ou  $t_m$ ):** É o tempo necessário para eluir um pico não retido, como o de ar. É uma medida do volume morto; também mede o tempo de permanência da amostra na fase gasosa.

14. **Tempo de Retenção ( $t_r$ ):** É o tempo transcorrido desde a injeção da amostra até a eluição do ponto máximo do pico.

15. **Tempo de Retenção Ajustado ( $t'_r$ ):** É o tempo de retenção menos o do pico de ar, ou seja,  $t'_r = t_r - t_o$ . Ele mede o tempo transcorrido na fase líquida.

16. **Velocidade do Fluxo (F):** É a medida da vazão na saída da coluna, em ml/min.

17. **Velocidade do Fluxo na Temperatura da Coluna ( $F_c$ ):**

$$F_c = F \cdot \frac{T \text{ da coluna (K)}}{T \text{ ambiente (K)}} \cdot \frac{760 - p.v.H_2O}{760}$$

onde  $p.v.H_2O$  é a pressão de vapor da água e  $T$  a temperatura em graus Kelvin.

18. **Velocidade Média do Fluxo ( $\bar{F}_c$ )** =  $F_c \cdot j$

19. **Velocidade Linear Média do Gás ( $\bar{\mu}$ )** =  $L/t_m$

$L$  é o comprimento da coluna (usualmente em centímetros)  $t_m$  é o tempo de retenção do pico de ar (em segundos).

20. **Volume Morto ( $v_m$ ):** É o volume necessário para eluir um pico de gás inerte, como o ar. É uma medida do volume morto, ou espaço, entre os sistemas.

21. **Volume de Retenção ( $v_r$ ):** É o volume de gás de arrasté necessário para eluir um componente  $v_r = t_r \cdot F_c$

22. **Volume de Retenção Ajustado ( $v'_r$ ):** É o volume de retenção menos o volume morto, ou seja,  $v'_r = v_r - v_m$

23. **Volume de Retenção Corrigido ( $v'_r^o$ )** =  $j \cdot v'_r$  onde  $j$  = fator de correção da pressão;  $v_g = j \cdot v_m$

24. **Volume de Retenção Líquido ( $v_l$ )** =  $j \cdot v'_r = j \cdot (v_r - v_m) = v'_r^o - v_g$

A Figura 10 ilustra os principais termos contidos nesta secção.

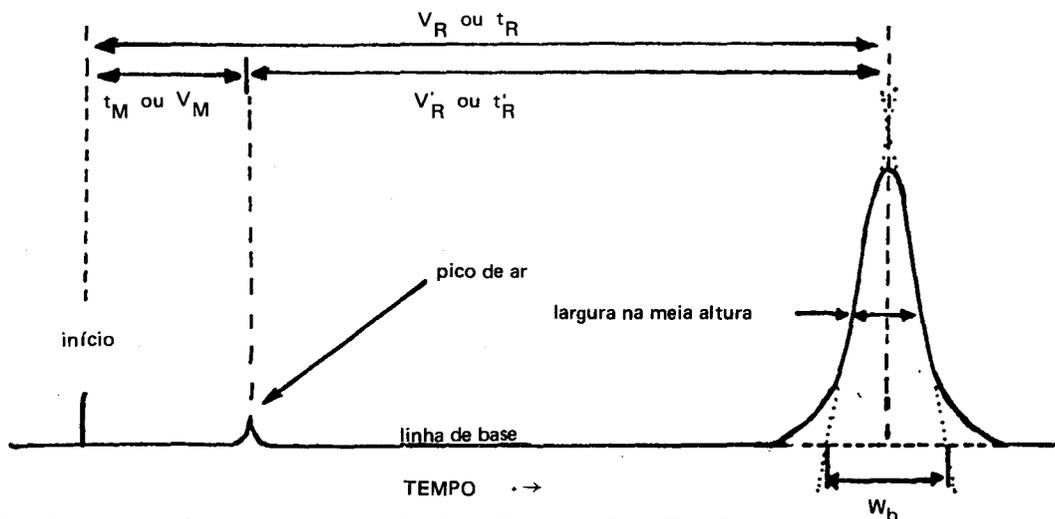


Figura 10 Relação existente entre vários parâmetros operacionais em Cromatografia em Fase Gasosa.

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> R. L. Pecsok, e L. D. Shields, "Modern Methods of Chemical Analysis", Wiley, NY (1968).
- <sup>2</sup> G.W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis", 3rd Edition, McGraw Hill, NY (1969).
- <sup>3</sup> H. H. Willard, L.L. Jr. Merrit, e J. A. Dean, "Instrumental Methods of Analysis", 4th Edition, Van Nostrand, NJ (1965).
- <sup>4</sup> J.A. Dean, "Chemical Separation Methods", Van Nostrand, NJ (1969).
- <sup>5</sup> H.M. McNair, American Laboratory, 33, may (1980).
- <sup>6</sup> J.J. Van Deemter, F.J. Zuiderweg e A. Klinkenberg, Chem. Eng. Sci., 5, 271 (1956).
- <sup>7</sup> E. Glueckauf, "Ions Exchange and Its Applications", Soc. of Chem. Ind., London, p. 34, (1955).
- <sup>8</sup> J.C. Giddings, J. Chem. Ed. 35, 588 (1958).
- <sup>9</sup> J.C. Giddings, "Dynamics of Chromatography", Dekker, NY (1965).
- <sup>10</sup> O. Schupp, "Gas Chromatography, Advances in Organic Chemistry", vol. XIII, Wiley-Interscience, NY (1968).
- <sup>11</sup> R. Ciola, "Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa", Editora Edgard Blücher, Ltda., SP (1973).
- <sup>12</sup> Em especial, livros de química analítica, química orgânica e bioquímica.
- <sup>13</sup> H. M. McNair e E. J. Bonelli, "Gas Chromatography", Varian Instruments, Ca (1969).
- <sup>14</sup> A.I.M. Keulemans, "Gas Chromatography", Reinhold Publ. Corp., NY (1957).
- <sup>15</sup> J.J. Van Deemter, Gas Chrom. Discuss. Group, Cambridge, England, Oct. 4, (1957).
- <sup>16</sup> H. M. McNair e B. H. Esquivel, "Cromatografia Líquida de Alta Presion", monografia nº 10, O.E.A., Washington D.C. (1973).
- <sup>17</sup> L.S. Ettre, "Introduction to Open Tubular Columns", Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (1978).
- <sup>18</sup> W. Jennings, "Gas Chromatography with Glass Capillary Columns", Academic Press, New York, (1980).
- <sup>19</sup> Editor, Anal. Chem. 54, 1982.

## AGRADECIMENTOS

F.M. Lanças agradece à FAPESP pela concessão de bolsa de pós-doutoramento (Proc. nº 81/0557-2) e à Universidade de São Paulo pela licença de afastamento.

## ARTIGO

### A QUÍMICA DE ADUTOS NO BRASIL: de 1934 a 1981

Claudio Airoidi e Aécio Pereira Chagas

*Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas  
C.P. 6154 - CEP 13.100 - Campinas (SP)*

(Recebido em 15/8/82)

## A - INTRODUÇÃO

No desenvolvimento histórico da Química no Brasil, observamos que poucas são as atividades científicas que se mostram contínuas durante períodos longos. A Química dos Adutos é um dos poucos setores onde se pode notar es-

ta continuidade de atividades, desde seu início em 1934, com o Prof. Heinrich Rheinboldt na então recém criada Universidade de São Paulo<sup>1,2</sup>. Daí para cá essas atividades continuaram e se desenvolveram, com a participação de muitos outros pesquisadores, em diversos outros centros. Neste artigo pretendemos apenas dar uma idéia panorâmica