



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017016865-4 A2



(22) Data do Depósito: 06/08/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 19/03/2019

(54) Título: CROMATÓGRAFO A GÁS

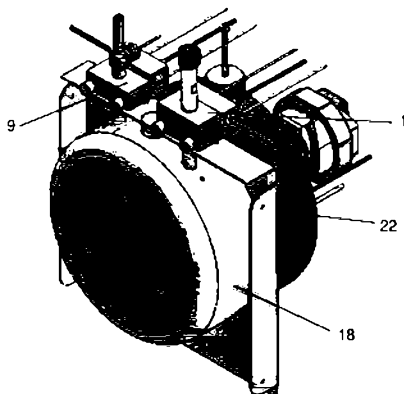
(51) Int. Cl.: G01N 30/02; G01N 30/30; G01N 30/54.

(52) CPC: G01N 30/02; G01N 30/30; G01N 30/54.

(71) Depositante(es): JOSÉ FÉLIX MANFREDI; MARCELO TEIXEIRA DUARTE.

(72) Inventor(es): JOSE FELIX MANFREDI; MARCELO TEIXEIRA DUARTE.

(57) **Resumo:** A presente invenção é um equipamento dedicado à análise química de substâncias voláteis ou volatilizáveis, particularmente por Cromatografia a Gás, caracterizada por apresentar pelo menos duas câmaras acopláveis, sendo uma fixa, com meios de controle térmico, e outra removível, que contém a coluna cromatográfica. As partes integrantes são construídas como elementos removíveis sem auxílio de ferramentas. O aquecimento da coluna cromatográfica é feito por resistência microtubular blindada, com microventilador embutido e circulação radial de ar confinado, e o resfriamento é realizado por bico multiplicador de vazão de ar comprimido, por efeito Coanda. A coluna é fixada no injetor e no detector por engates rápidos e o conjunto é travado por tração mecânica. Injetor e detector são instalados em bases fixas, com alimentação de gases e controle térmico embutidos nas ditas bases. O acendimento da chama de hidrogênio do detector é feito por catálise.



## **“CROMATÓGRAFO A GÁS”.**

(001) Diz respeito este pedido de Patente de Invenção a um instrumento dedicado à realização da Cromatografia a Gás, técnica analítica aplicável à análise química de espécies voláteis ou volatilizáveis, com componentes funcionais intercambiáveis e manejáveis sem auxílio de ferramentas.

(002) A Cromatografia [1] é uma técnica analítica aplicável a misturas complexas, com distribuição seletiva dos componentes entre duas fases em contato, uma fixa e outra móvel, resultando em migração diferencial dos ditos componentes.

(003) A Cromatografia a Gás [2] utiliza fase móvel gasosa (gás de arraste) e fase estacionária fixada numa coluna. A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido, que atua nas múltiplas etapas de equilíbrio físico-químico que fazem a distribuição dos componentes da mistura. O gás transporta a amostra ao longo da coluna, de um dispositivo injetor, numa extremidade, a um dispositivo detector, na outra, onde os componentes separados produzem um sinal elétrico, que é tratado eletronicamente, salvo e registrado graficamente, como curva analítica denominada cromatograma, em que as espécies resolvidas aparecem como picos diferenciais. Define-se tempo de retenção como o tempo decorrido entre a injeção da amostra e a saída do ponto máximo do pico correspondente ao componente. As moléculas transportadas têm tempos de retenção diferentes, conforme seu ponto de ebulição ou sua afinidade com a fase estacionária, e este fator permite sua identificação, enquanto a quantificação é feita com base na integração da área sob os respectivos picos. Os tempos de retenção dependem da temperatura, o que levou à adoção de fornos com temperatura controlada.

(004) Os sistemas de injeção [3] mais comuns são válvula ou seringa. Na forma mais usual, uma microseringa perfura um septo e injeta a amostra numa câmara aquecida, onde se volatiliza e é arrastada pelo gás para a coluna. Para colunas capilares [4] utiliza-se um injetor capaz de dividir a amostra e transferir uma pequena parte da mesma à coluna, descartando o excedente.

(005) As colunas empacotadas são tubos de alguns milímetros de diâmetro interno por vários metros de comprimento, usualmente de vidro ou metal, recheados com fase estacionária finamente dividida, ou suporte sólido recoberto com uma fina camada de fase estacionária líquida. As capilares são tubos de sílica fundida ou aço inoxidável, com 0,1 a 0,5mm de diâmetro interno e 15 a 60m de comprimento, em que a parede interna recebe fina camada de fase estacionária quimicamente ligada, ou recheadas com suporte finamente dividido e recoberto com filme fino de fase estacionária. As capilares surgiram no mercado na década de 1980, conquistaram espaço gradualmente e tendem a se tornar hegemônicas, por sua grande eficiência, com preferência pelos tubos de sílica fundida com proteção externa de poliimida, devido à inércia química superficial, apesar da fragilidade mecânica. Apesar da boa flexibilidade, quando novas, estas se tornam quebradiças [5] com a repetição dos ciclos de aquecimento e resfriamento, não resistindo a tensões mecânicas, com as extremidades particularmente vulneráveis quando de sua manipulação.

(006) Os detectores mais usados [6] são de ionização em chama, condutividade térmica, captura eletrônica, fotoionização e espectrômetro de massa, sendo que os detectores por ionização em chama [7], chama alcalina [8] e detector fotométrico de chama [9] utilizam chama de hidrogênio em fluxo de ar ou oxigênio. O detector catalítico de chama [10] não utiliza chama permanente e consiste de um fino fio de platina

suportado por cerâmica, mantido em atmosfera oxidante. Uma corrente elétrica constante flui pelo fio e o mantém aquecido. Quando moléculas de hidrogênio ou hidrocarboneto tocam o fio, entram em combustão e liberam calor, aumentando sua temperatura e resistência elétrica, o que altera a corrente e produz sinal detectável.

(007) Os componentes da amostra efluem separados da coluna e passam pelo detector, onde algum tipo de interação gera sinal elétrico, que é enviado ao sistema de tratamento de dados. Os detectores se caracterizam por diferentes seletividades e sensibilidades, sendo escolhidos pelo tipo de amostra analisada. Alguns detectores necessitam de gases para sua operação, além do gás efluente da coluna, que carrega a amostra, como o detector por ionização em chama, que utiliza hidrogênio e oxigênio (ou ar) para manter a dita chama. Nos modelos atuais, a chama é iniciada por dispositivo incandescente, como uma resistência elétrica, alimentado por circuito externo.

(008) Os cromatógrafos a gás usam fornos de vários litros de capacidade, com ar confinado circulante aquecido por resistência elétrica, que acomoda a(s) coluna(s) e controla sua temperatura, seja ela constante ou com aquecimento programado em rampas e patamares. Os fornos funcionam bem para análises isotérmicas, mas têm aquecimento lento em análises realizadas com programação térmica, e seu resfriamento, antes de iniciar outra análise, consome tempo, devido ao tamanho e massa térmica do mesmo. A coluna é fixada por conexões rosqueadas, sendo submetida a tensões mecânicas a cada operação de instalação ou remoção, usualmente com auxílio de ferramentas mecânicas. No caso das capilares, são suportadas por armações de arame penduradas dentro do forno. Meios alternativos de aquecimento são disponíveis em casos especiais, que requerem altos

gradientes térmicos, mas não viabilizaram seu acesso ao modelo padrão de cromatógrafo, ao qual recorre a maioria dos usuários. Os fornos são resfriados por ventilação forçada, com abertura de entradas de ar externo. É prática corrente em muitos laboratórios abrir a porta do forno, para agilizar o procedimento.

(009) O tipo predominante de conexão é por anilhas cônicas [11], de aço inoxidável, latão, grafite ou PTFE, com aplicação de força mecânica por porcas com rosca, forçando a anilha contra as paredes cuja união se pretende vedar. Os modelos atuais permitem remoção e substituição de injetor, coluna e detector, mediante uso de ferramentas, com risco de comprometimento da integridade das pontas da coluna, provocando vazamentos ou fraturas. A complexidade da operação depende do modelo em questão e é sempre executada por técnico experiente. Injetores e detectores possuem conexões com a coluna e com linhas de suprimento de gases, que devem ser desconectadas e novamente ligadas uma a uma. Finalizada a operação, são feitos testes para detecção de eventuais (e comuns) vazamentos. Alguns modelos são disponíveis com injetor e detector modulares, em que o componente é montado em unidade removível e intercambiável, com os meios de controle de aquecimento e de vazão dos gases integrados aos módulos, inclusive a eletrônica associada.

(010) A invenção aqui proposta inova ao substituir o forno por duas câmaras térmicas acopláveis, uma fixa e outra removível. A câmara fixa contém uma resistência elétrica microtubular helicoidal blindada, centralizada por um microventilador centrífugo, acionado por um motor de polo sombreado com dissipador de calor no eixo. Um termômetro eletrônico monitora a temperatura do ar confinado, circulante entre as ditas câmaras, em fluxo radial pelas espiras da coluna, orientado por um defletor cônico, posicionado entre ambas. A câmara fixa dispõe de

dispositivo para resfriamento do conjunto, constituído por bico injetor de ar com multiplicação de vazão, por efeito Coanda [12]. O jato de saída alcança velocidade de 300 m/s ao passar por ranhura periférica de 0,10 mm de largura e arrasta o ar circundante, fazendo com que uma pequena massa de ar em alta velocidade produza uma grande massa de ar em velocidade menor, com substancial redução do nível de ruído. O jato de ar penetra a câmara fixa, é dirigido tangencialmente ao microventilador, circula por ambas as câmaras e tem exaustão por abertura na câmara fixa, dotada de válvula acionada pela pressão interna do conjunto.

(011) A coluna é integrada à câmara removível, com as extremidades, que acessam o exterior da mesma, embutidas em tubos metálicos, que as protegem contra danos mecânicos. As conexões da coluna com injetor e detector são do tipo engate rápido, com vedação por anéis, e sua fixação é feita por encaixe dos ditos tubos em outros de maior diâmetro, integrantes de injetor e detector, com travamento por mecanismo de tração, como um parafuso de cabeça recartilhada, numa construção preferencial.

(012) Devido ao tamanho reduzido das câmaras, injetor e detector são instalados em bases fixas, externas e adjacentes à câmara fixa, dotadas de meios independentes de controle de temperatura e acesso dos gases. A inovação aqui proposta permite a substituição independente das partes, sem refazer conexões elétricas e pneumáticas com injetor e detector. Diferentes tipos de injetor e detector utilizam componentes acopláveis de dimensões padronizadas, de modo a permitir sua instalação em bases comuns.

(013) Os circuitos eletrônicos e válvulas que assistem a injetor e detector são instalados em área afastada das fontes de calor, e não fazem parte dos conjuntos removíveis. O acendimento da chama, nos

detectores que a utilizam, é feito por catálise, solução adotada com o objetivo de eliminar conexões elétricas externas nas partes aquecidas. Numa construção preferencial, o catalisador é platina metálica, finamente dividida, depositada na câmara de combustão, em área exposta ao fluxo de hidrogênio. Esta inovação não deve ser confundida com o Detector Catalítico de Chama, descrito anteriormente.

(014) Circuitos eletrônicos digitais comandam a operação dos componentes descritos, através de *drivers* e sensores específicos. Uma conexão USB permite a comunicação serial do cromatógrafo com um computador ou gerenciador externo.

(015) A Figura 1 mostra uma construção preferencial de um tipo de injetor, que apresenta um bloco metálico (1) dotado de canais internos condutores do gás de arraste e um pórtico de injeção (2) de amostras, dotado de septo perfurável, por onde a agulha de uma microseringa introduz a amostra na corrente gasosa. O dito bloco é fixado na base (3) por porcas recartilhadas (4), de acionamento manual, presas a roscas nos tubos (5) de entrada do gás de arraste e saída do gás com amostra excedente. A dita base dispõe de meios para controle térmico independente, com uma resistência blindada (6) e um sensor de temperatura (7). O injetor apresenta conector tubular (8) para entrada da ponta da coluna cromatográfica.

(016) A Figura 2 ilustra uma construção preferencial do detector por ionização em chama, formado por um bloco metálico (9) dotado de canais internos condutores dos gases de combustão e uma câmara de ionização (10) com eletrodo condutor do sinal elétrico (11) gerado pela interação com a amostra. O dito bloco é fixado na base (12) por porcas recartilhadas (13), de acionamento manual, presas a roscas nos tubos de entrada dos gases hidrogênio e oxigênio (ou ar) (14). Nos detectores que não utilizam gases, além do proveniente da coluna, os ditos tubos

com roscas tem apenas a finalidade de fixar o detector. O dito suporte dispõe de meios para controle térmico independente, com resistência blindada (15) e sensor de temperatura (16). O detector apresenta conector tubular (17) para entrada da ponta da coluna cromatográfica.

(017) A Figura 3 ilustra uma construção preferencial da câmara removível (18), com a coluna (19) fixada com conexões tipo engate rápido (20) de entrada e de saída do gás de arraste, que alojam as extremidades da dita coluna e penetram conexões tubulares no injetor e no detector, quando de sua instalação. A câmara apresenta uma porca fixa (21) para tração e fixação no conjunto.

(018) A Figura 4 apresenta uma construção preferencial da câmara fixa (22), instalada num chassis (23), com resistência helicoidal microtubular blindada (24), sensor de temperatura (25) e microventilador centrífugo (26), acionado por motor de polo sombreado (27), em cujo eixo é instalado um disco (28) dissipador de calor. O dito microventilador promove a circulação centrífuga do ar confinado, com fluxo orientado para a câmara removível por defletor cônico (29). O ar penetra a câmara removível pela periferia, flui radialmente para o centro, através das espiras da coluna, e retorna ao microventilador pelo centro do dito defletor. Um bico multiplicador de vazão (30), por efeito Coanda, introduz jato de ar para resfriamento do conjunto, ao final das análises desenvolvidas com programação de temperatura, com exaustão por válvula (31) acionada pela pressão interna. Um parafuso de tração (32) com cabeça recartilhada, de acionamento manual, fixa a câmara removível no conjunto e comprime os anéis de vedação das conexões da coluna com injetor e detector, para estanqueidade.

(019) A Figura 5 mostra uma forma preferencial de montagem dos componentes acima identificados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS

1. Collins, C.H. et alii, *Fundamentos de Cromatografia*, Campinas: Editora da Unicamp, 2006.
2. Grob, R.L. ed., *Modern Practice of Gas Chromatography*, New York: Wiley, 3ª edição, 1993.
3. MacNair, H.M., Muller, J.M., *Basic Gas Chromatography*, New York: Wiley, 2<sup>nd</sup> ed (2009).
4. Bailey R., "Injectors for capillary gas chromatography and their application to environmental analysis", *J. Environ. Monit.*, 2005, 7, 1054-1058
5. Sinnott, M., Jones, S., Vickers, A., "Practical Guidelines in the Care and Maintenance of Capillary GC Columns", *LC GC Europe* **20**(5) (2007).
6. Scott, R. P. W., *Chromatographic Detectors: Design, Function, and Operation*, New York: Marcel Dekker, 1996.
7. McWilliam, I. G.; Dewar, R. A. "Flame Ionization Detector for Gas Chromatography". *Nature* **181** (4611) 760.
8. Conte, D., Barry, E.F., *Journal of Chromatography*, 644, **2**(1993), 349-355.
9. Grant, D.W. "*Gas Chromatography 1958*" (Ed. D. H. Desty), Butterworths Scientific Publications, (1957)153.
10. Folmer , O.F. et alii, *Anal. Chem.*, 1963, **35** (4) 454–459.
11. Hinshaw, J.V., "Making a Great Connection", *LC GC North America* **24**(7) (2006)
12. Carpenter, P. W., Green, P. N., "The Aeroacoustics and Aerodynamics of High-Speed Coanda Devices, Part 1: Conventional Arrangement of Exit Nozzle and Surface", *Journal of Sound and Vibration*, **208**(5) (1997).

## REIVINDICAÇÕES

1. Cromatógrafo a gás, instrumento para análise química, **caracterizado por** apresentar ao menos duas câmaras térmicas acopláveis, sendo ao menos uma fixa, contendo elementos de aquecimento, resfriamento, controle de temperatura e homogeneização térmica, e ao menos uma removível, contendo uma coluna analítica integrada; ao menos um injetor de amostra, removível, instalado sobre base fixa; ao menos um detector de amostra, removível, instalado sobre base fixa.
2. Cromatógrafo a gás, instrumento para análise química, **caracterizado por** apresentar, conforme reivindicação1, as ditas bases fixas para injetor e detector dotadas de dutos integrados para circulação de gases.
3. Cromatógrafo a gás, instrumento para análise química, **caracterizado por** apresentar, conforme reivindicação1, as ditas bases fixas para injetor e detector dotadas de meios para aquecimento e controle de temperatura.
4. Cromatógrafo a gás, instrumento para análise química, **caracterizado por** apresentar, conforme reivindicação1, injetores intercambiáveis e acopláveis às ditas bases.
5. Cromatógrafo a gás, instrumento para análise química, **caracterizado por** apresentar, conforme reivindicação1, detectores intercambiáveis e acopláveis às ditas bases.

6. Cromatógrafo a gás, instrumento para análise química, **caracterizado por** apresentar, conforme reivindicação1, aquecimento das ditas câmaras por resistência microtubular blindada.

7. Cromatógrafo a gás, instrumento para análise química, **caracterizado por** apresentar, conforme reivindicação1, resfriamento das ditas câmaras por bico injetor de ar multiplicador de vazão, por efeito Coanda.

8. Cromatógrafo a gás, instrumento para análise química, **caracterizado por** apresentar, conforme reivindicação1, acendimento da chama de hidrogênio por catálise, nos detectores que a utilizam.

9. Cromatógrafo a gás, instrumento para análise química, **caracterizado por** apresentar, conforme reivindicação1, a dita coluna analítica acoplável aos ditos injetor e detector por meio de tubos concêntricos com vedação por anéis elásticos.

Figura 1

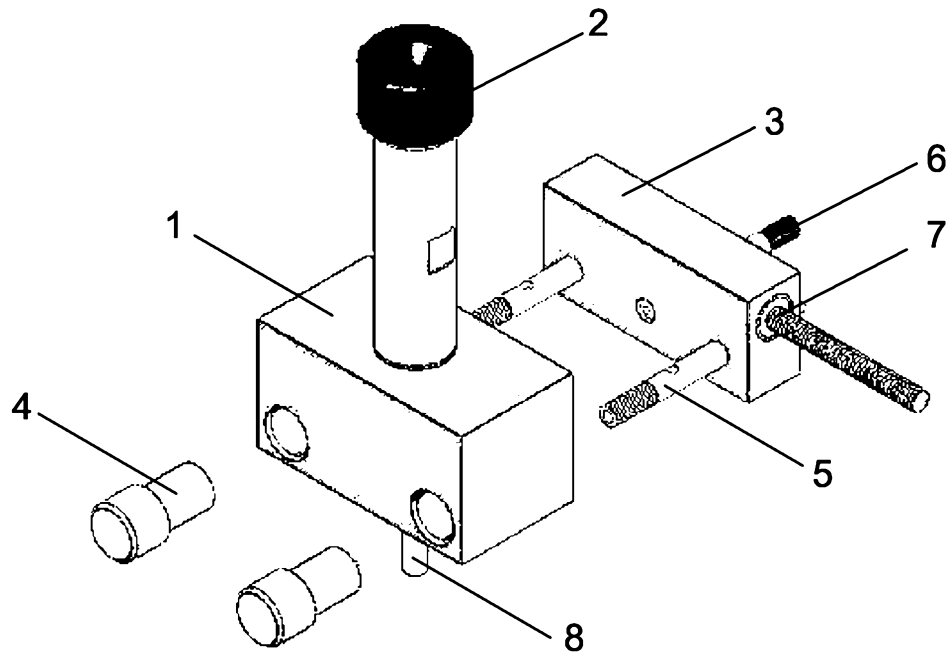
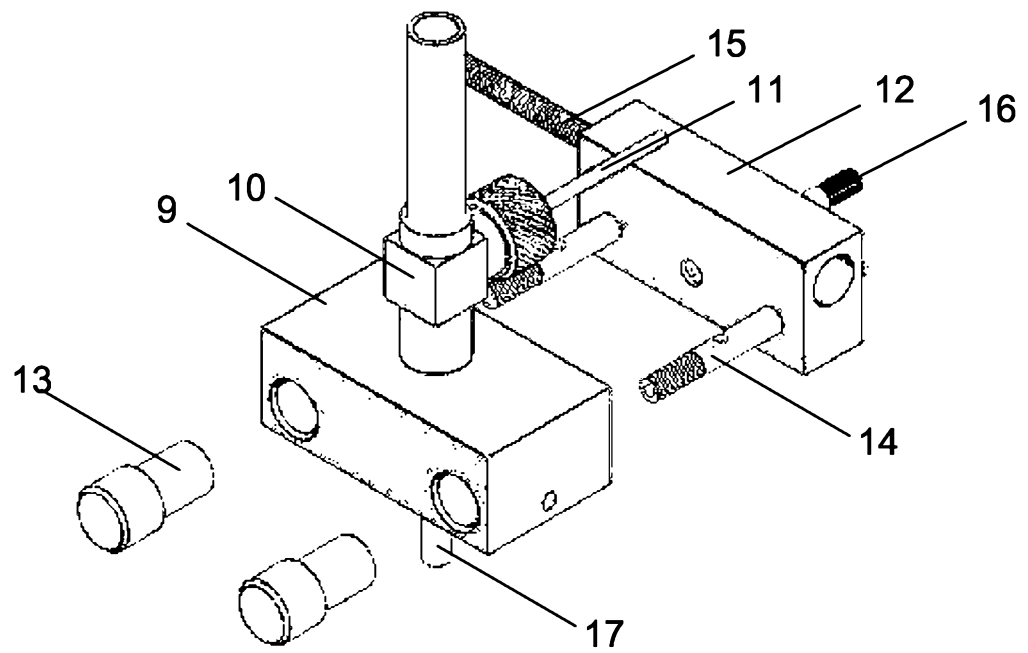


Figura 2



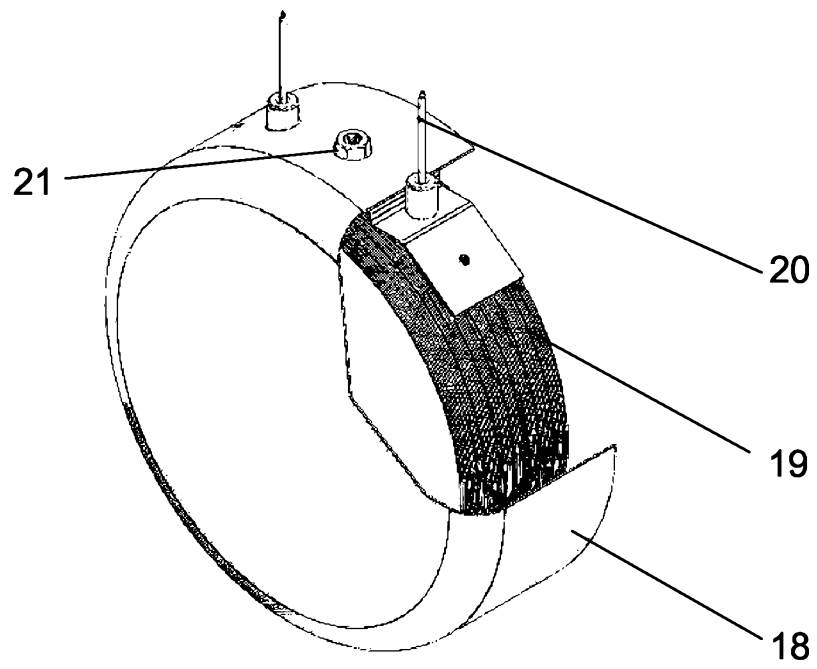
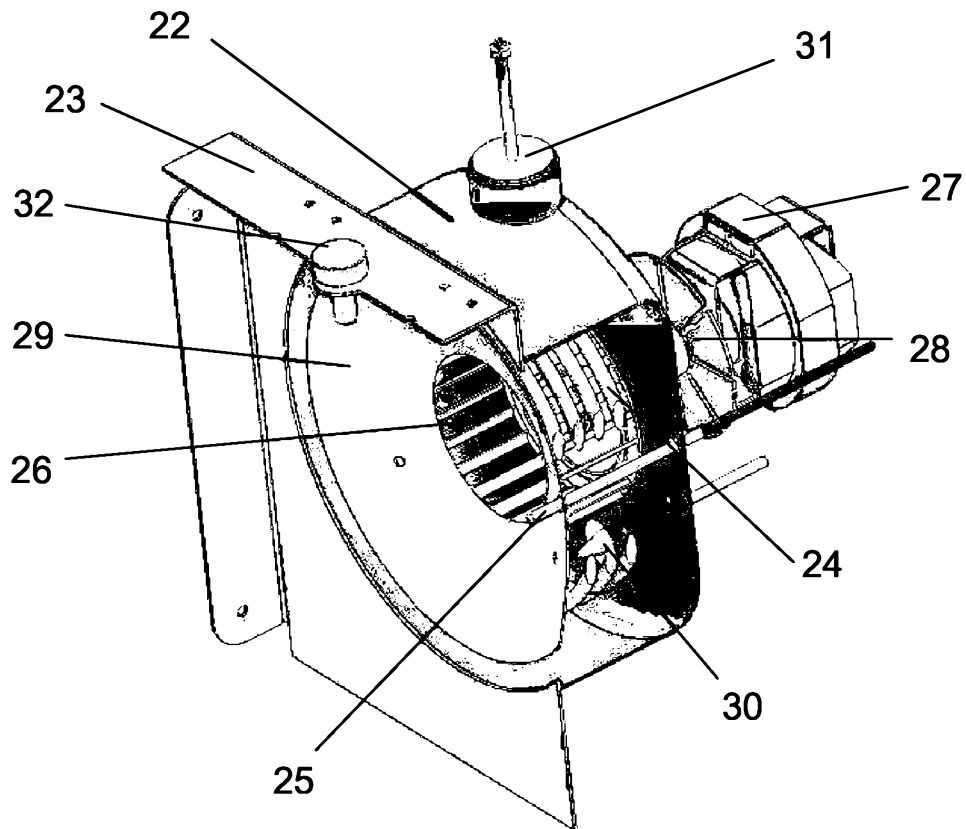
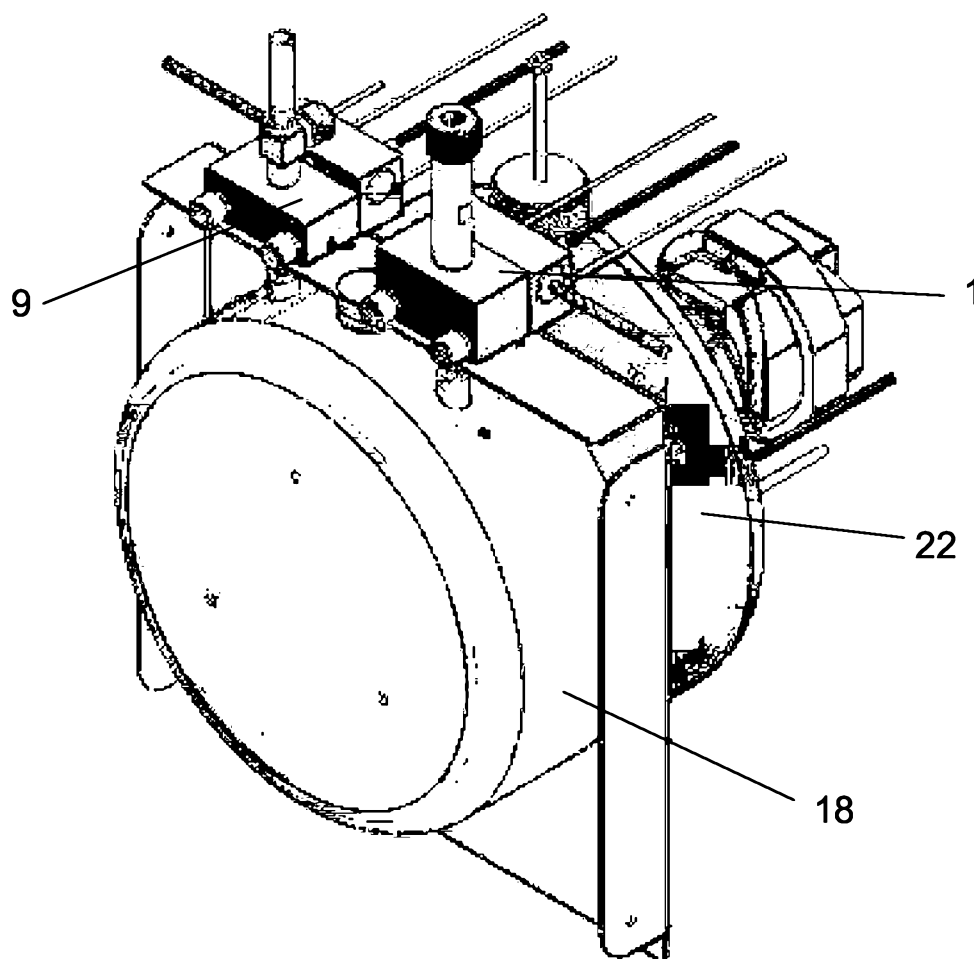
**Figura 3****Figura 4**

Figura 5



## **RESUMO**

### **“CROMATÓGRAFO A GÁS”**

A presente invenção é um equipamento dedicado à análise química de substâncias voláteis ou volatilizáveis, particularmente por Cromatografia a Gás, caracterizada por apresentar pelo menos duas câmaras acopláveis, sendo uma fixa, com meios de controle térmico, e outra removível, que contém a coluna cromatográfica. As partes integrantes são construídas como elementos removíveis sem auxílio de ferramentas. O aquecimento da coluna cromatográfica é feito por resistência microtubular blindada, com microventilador embutido e circulação radial de ar confinado, e o resfriamento é realizado por bico multiplicador de vazão de ar comprimido, por efeito Coanda. A coluna é fixada no injetor e no detector por engates rápidos e o conjunto é travado por tração mecânica. Injetor e detector são instalados em bases fixas, com alimentação de gases e controle térmico embutidos nas ditas bases. O acendimento da chama de hidrogênio do detector é feito por catálise.