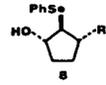


3. H.I. Cole e H.T. Cardoso, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 963 (1937); **60**, 612, 614 (1938).
4. A proporção relativa dos epóxidos 6a e 6b foi obtida utilizando-se a análise por c.f.v. (coluna de OV-17 a 3% sobre Chromosorb G (3m x 1/8) a 230°C).
5. K.B. Sharpless e E.F. Lauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2697 (1973).
6. A selenoidrina 8 formou-se em 15% durante o processo de abertura nucleofílica do anel oxirânico do epóxido minoritário 6a pelo ânion fenilseleneto. O regioisômero 8 pôde ser separado de 7 por cromatografia em coluna de gel de sílica.



$R = (CH_2)_{10}CO_2Me$
7. D. Liotta, W. Markiewicz e H. Santiesteban, *Tetrahedron Lett.* 4365 (1977).
8. E. J. Corey e E.G. Smidt, *Tetrahedron Lett.* 399 (1979).
9. J.E. McMurry, J. Melton e H. Padgett, *J. Org. Chem.*, **39**, 259 (1974).
10. H. Hamon, B. Lacoume, A. Olivier e W.R. Pilgrim, *Tetrahedron Lett.* 4481 (1975).
11. W.S. Wadsworth e W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1733, (1961); L. Homer, H. Hoffman, W. Klink, H. Ertel e V.G. Toscano, *Chem. Ber.*, **95**, 581 (1962).
12. c.f. A.E. Greene, M.A. Teixeira, E.J. Barreiro, A. Cruz e P. Crabbé, *J. Org. Chem.*, **47**, 3665 (1982).
13. R. Greenberg, K. Smorong e J.F. Bagli, *Prostaglandins*, **11**, 961 (1976).
14. F.I. Carzoll, F.M. Hanser, R.C. Huffman e M.C. Coleman, *J. Med. Chem.*, **21**, 321 (1978).
15. A. Ercoli e P. de Ruggiere, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 650 (1953).
16. J.A. Secrist III e A.W. Logne, *J. Org. Chem.*, **37** 335 (1972).
17. Diversas amidas relacionadas estruturalmente com 3 foram sintetizadas quando se utilizaram diferentes cloretos de ácido na etapa de N-acilação (e.g. n-Bu, ciclo-C₆H₁₁, iPr)
18. Agradecemos o apoio financeiro do CNPq (40.1424/80; 40.1037/82).

NOTA TÉCNICA

OBTENÇÃO E CONTROLE DE FLUXOS GASOSOS PERMANENTES E CONSTANTES UMA APLICAÇÃO DA "NOZZLE THEORY"

H. Y. Safieh e F. N. da Cruz
 Laboratório de Físico-Química da Combustão
 Departamento de Química - C.C.E. - U.F.R.N.
 Recebido em 17/09/1982 - 17/01/1984.

Baseando-se em conceitos da termodinâmica e da aerodinâmica, deduz-se uma relação linear entre os fluxos gasosos e as pressões aplicadas ao estrangulamento de um capilar. Descreve-se uma técnica de calibração do capilar, a partir da qual, pode-se obter fluxos gasosos diferentes,

do mesmo gás, pela aplicação de pressões lidas no gráfico de calibração.

A obtenção de fluxos gasosos constantes, especialmente pequenos, representa um problema, pois, geralmente, é uma fonte de erros para aqueles que trabalham em cinética em fase gasosa. A técnica que estamos propondo é fundamentalmente uma aplicação da teoria da expansão de um gás através de um estrangulamento, "Nozzle Theory".

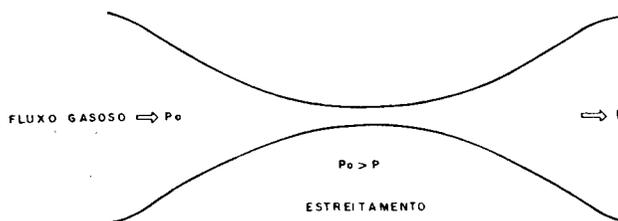


Fig. 1 - Esquema de um estreitamento convergente-divergente em condições isentrópicas.

onde: P₀ - Pressão na entrada do estrangulamento
 P - Pressão na saída do estrangulamento

Algumas condições necessárias para a simplificação do modelo matemático a ser desenvolvido são:

- I) - Os gases são considerados como homogêneos e de composição invariável.
- II) - Os gases são considerados como perfeitos.
 $pv = nRT$
- III) - O calor específico dos gases não varia com a temperatura e a pressão.
- IV) - O fluxo é considerado unidimensional, constante e isentrópico.

O escoamento dos gases através de um estrangulamento é acompanhado por uma expansão isentrópica, durante a qual o gás transforma uma parte de sua entalpia em energia de translação na direção do escoamento. Por isso, podemos aplicar as leis da conservação da energia, obtendo:

$$\frac{\bar{M} V_g^2}{2} = H_0 - H = C_p (T_0 - T) \quad (2)$$

onde: \bar{M} = massa molecular média do fluido
 V_g = velocidade cinemática do fluido
 H_0 = Entalpia molar do gás à temperatura T₀
 H = Entalpia molar do gás à temperatura T
 C_p = Capacidade calorífica a pressão constante
 T_0 = Temperatura do fluido na entrada do estrangulamento
 T = Temperatura do fluido na saída do estrangulamento

A temperatura (T) na saída do estrangulamento pode ser determinada da seguinte maneira;

A equação (2), pode ser escrita sob a forma:
 $H_0 - H = (R + C_v) (T_0 - T)$
 onde: C_v - Capacidade calorífica a volume constante e
 R - Constante universal dos gases

$$\begin{aligned} \text{logo: } H_0 - H &= R(1 + C_v/R)(T_0 - T) \\ \therefore H_0 - H &= RC_p(T_0 - T) / (C_p - C_v) \quad (3) \\ \therefore H_0 - H &= R \gamma (T_0 - T) / (\gamma - 1) \end{aligned}$$

onde: γ = relação C_p/C_v
e tomando em consideração que o número de Mach é igual a:

$$\mu = V_g/V_s$$

onde: μ = número de mach
 V_s = velocidade cinemática do som

$$e \quad V_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\bar{M}}} \quad (3a)$$

obtemos

$$V_g = \mu \sqrt{\frac{\gamma RT}{\bar{M}}} \quad (3b)$$

Substituindo este valor de V_g na equação (2), obtemos a seguinte equação:

$$\frac{\bar{M} \mu^2 \left(\sqrt{\frac{\gamma RT}{\bar{M}}} \right)^2}{2} = R \gamma (T_0 - T) / (\gamma - 1) \quad (3c)$$

da qual deduzimos:

$$T = T_0 \left[1 + \frac{(\gamma - 1)}{2} \mu^2 \right]^{-1} \quad (4)$$

Como para sistemas isentrópicos ($dS = 0$), obtemos, pela definição de entropia:

$$\bar{S} - \bar{S}_0 = \bar{C}_p \ln(T/T_0) - R \ln(P/P_0) = 0 \quad (4a)$$

onde: \bar{S}_0 = Entropia molar padrão
 \bar{S} = Entropia molar

$$\therefore C_p \ln(T/T_0) = (R/C_p) \ln(P/P_0) \quad \text{e} \quad \ln(T/T_0) = (R/C_p) \ln(P/P_0)$$

$$\text{como } R/C_p = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad \text{obtemos: } \ln(T/T_0) = \ln(P/P_0) \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

$$\therefore T/T_0 = (P/P_0)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad (4b)$$

E introduzindo a equação (4) na equação (5), iremos obter:

$$(P_0/P) \frac{\gamma - 1}{\gamma} = 1 + \frac{(\gamma - 1)}{2} \mu^2 \quad (6)$$

Já que para o escoamento sônico o número de Mach ($\mu \geq 1$) e a relação $C_p/C_v = \gamma$ é sempre maior que um, podemos deduzir que a relação entre as pressões será uma quantidade maior ou igual a um.

Para fins de simplificar a Equação (6), iremos considerar daqui em diante $\mu = 1$, passando a equação (6) a ser escrita sob a forma:

$$P \leq P_0 \left(\frac{2}{1 + \gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (7)$$

Como o fluxo de massa é definido pela equação abaixo:

$$D_m = V_g \psi_g A \quad (8)$$

onde: D_m = Fluxo de massa do fluido

ψ_g = Massa volumétrica

A = Área do estrangulamento

Podemos obter o fluxo de massa, na saída do estrangulamento, introduzindo os valores da massa volumétrica (ψ_g) e da velocidade cinemática do fluido (V_g) na equação (8):

$$\psi_g = \frac{\bar{P} \bar{M}}{RT} \quad e \quad V_g = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\bar{M}}} \quad (8a)$$

Daí

$$D_m = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\bar{M}}} \cdot \frac{\bar{P} \bar{M}}{RT} \cdot A \quad (8b)$$

$$e \quad D_m = A \sqrt{\frac{\bar{M}}{R}} \cdot \sqrt{\frac{P^2 \gamma}{T}} \quad (9)$$

Substituindo T e P por seus valores obtidos nas equações (4) e (7) respectivamente, vem:

$$\therefore D_m = A \sqrt{\frac{\bar{M}}{R}} \cdot \sqrt{\frac{\gamma P_0^2 \left(\frac{2}{1 + \gamma} \right)^{\frac{2\gamma}{\gamma - 1}}}{\frac{T_0}{1 + \frac{\gamma - 1}{2}}}}$$

$$\therefore D_m = A \sqrt{\frac{M}{R}} \sqrt{\frac{P_o^2 \left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{\gamma-1} \cdot \gamma \left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{-1}}{T_o}}$$

$$\therefore D_m = A \sqrt{\frac{M}{R}} \sqrt{(\gamma P_o^2 / T_o) \cdot \left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1}\right)^{-1}}}$$

$$\therefore D_m = A \sqrt{\frac{M}{R}} \sqrt{\frac{P_o^2}{T_o} \gamma \left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}$$

$$\therefore D_m = A \sqrt{\frac{M}{R}} \sqrt{\frac{P_o}{T_o} \gamma \left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (10)$$

E passando do fluxo de massa para o fluxo volumétrico:

$$D_v = D_m \frac{22414}{M} \quad (10a)$$

onde: D_v = Fluxo volumétrico do fluido

$$\therefore D_v = 22414 \cdot A \cdot \sqrt{\frac{1}{MR}} \sqrt{\gamma \left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \frac{P_o}{T_o}} \quad (11)$$

a equação (11) apresenta uma relação linear entre o fluxo volumétrico e a pressão P_o na entrada do estrangulamento do capilar.

Usando uma montagem como na figura (2), o gás saindo do cilindro entra com pressão alta num regulador de pressão e sai a pressão baixa regulável. As pressões no interior do cilindro e depois da descompressão, são conhecidas por leitura nos dois manômetros fixados no regulador.

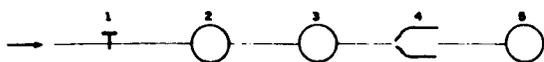


Fig. 2 - Esquema para obtenção de um fluxo gasoso constante.

onde: (1) válvula do cilindro de gás, (2) regulador de pressão, (3) manômetro de precisão tipo "Bourdon" e (4) estrangulamento do capilar, (5) fluxômetro.

Depois do regulador o gás passa por um manômetro de precisão tipo "Bourdon", em seguida através do estrangulamento de um capilar e por fim passa por um medidor de fluxo.

Para conhecer a faixa de escoamento de um capilar é suficiente medir o fluxo gasoso correspondente a várias pressões, mantendo-as constantes entre 1,0 e 7,0 kg/cm². (Obs.: $u = 1$ para $P_o = 1$ kg/cm²).

Por exemplo, para um certo capilar usando o N₂ como gás, foram obtidos os seguintes resultados, que figuram na tabela (I).

Tabela I - Os fluxos de N₂ em função da pressão P_o .

| Pressão kg/cm ² | Fluxo cm ³ /min |
|----------------------------|----------------------------|
| 1,0 | 388,2 |
| 2,0 | 604,8 |
| 3,0 | 813,6 |
| 4,0 | 1.018,8 |
| 5,0 | 1.233,0 |

Os dados obedecem à equação linear:

$$P_o = 4,75 \times 10^{-3} D_v - 0,86$$

que fornece um coeficiente de correlação de 0,99996. O coeficiente linear é devido ao fato de que a pressão indicada no manômetro Bourdon não é P_o mas $(P_o - 1)$, a diferença entre P_o e a pressão externa, que no caso é a pressão atmosférica. A diferença $(1 - 0,86 = 0,14)$ é devida às aproximações efetuadas para simplificar o modelo.

Assim, quando se deseja obter um fluxo qualquer dentro da faixa deste capilar, basta calcular ou ler no gráfico a pressão necessária a ser aplicada.

Por exemplo, para se obter um fluxo de 865 cm³/min precisaríamos aplicar uma pressão que no manômetro Bourdon corresponderia a 3,25 kg/cm².

Se o gás com o qual se trabalha é altamente tóxico ou de preço alto, condições que proibem a padronização do capilar, pode-se calibrar o capilar empregando um outro gás-2, de peso molecular próximo do primeiro, a fim de que as condições não sejam muito distantes e, por cálculo, determinar a reta de padronização do gás-1.

$$\frac{(D_v)_1}{(D_v)_2} = \frac{22414 A \sqrt{\frac{1}{M_1 R}} \sqrt{\gamma \left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \frac{P_o}{T_o}}}{22414 A \sqrt{\frac{1}{M_2 R}} \sqrt{\gamma \left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \frac{P_o}{T_o}}}$$

$$\frac{(D_V)_1}{(D_V)_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \sqrt{\frac{\left(\frac{2}{1+\gamma_1}\right)^{\frac{\gamma_1+1}{\gamma_1-1}}}{\left(\frac{2}{1+\gamma_2}\right)^{\frac{\gamma_2+1}{\gamma_2-1}}} \quad (12)$$

A título de exemplo, podemos calcular a reta de padronização do capilar da Tabela I, no caso onde o gás empregado não seria mais o N_2 , e sim o O_2 .

Operando as substituições necessárias na equação (12) vem:

$$(D_V)_{O_2} = 0,94 (D_V)_{N_2} \quad (13)$$

e para fins de verificar a validade deste procedimento, efetuamos a padronização experimental do capilar usando o gás O_2 . Os resultados figuram na Tabela II e na figura 3.

Tabela II – Fluxo de O_2 em função da pressão de P_{O_2} experimental e calculado.

| Pressão D_V – (N_2) | D_V cal. (O_2) | D_V exper. (O_2) | % Erro |
|---------------------------|----------------------|------------------------|--------|
| kg/cm ² | cm ³ /min | cm ³ /min | |
| 1,0 | 388 | 358 | 2 |
| 2,0 | 605 | 556 | 2 |
| 3,0 | 814 | 750 | 2 |
| 4,0 | 1.019 | 953 | 1 |
| 5,0 | 1.233 | 1.149 | 1 |

Para se ter uma idéia da dimensão da seção do estrangulamento do capilar, aplica-se a equação 11 com as devidas substituições:

$$A = 2,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$$

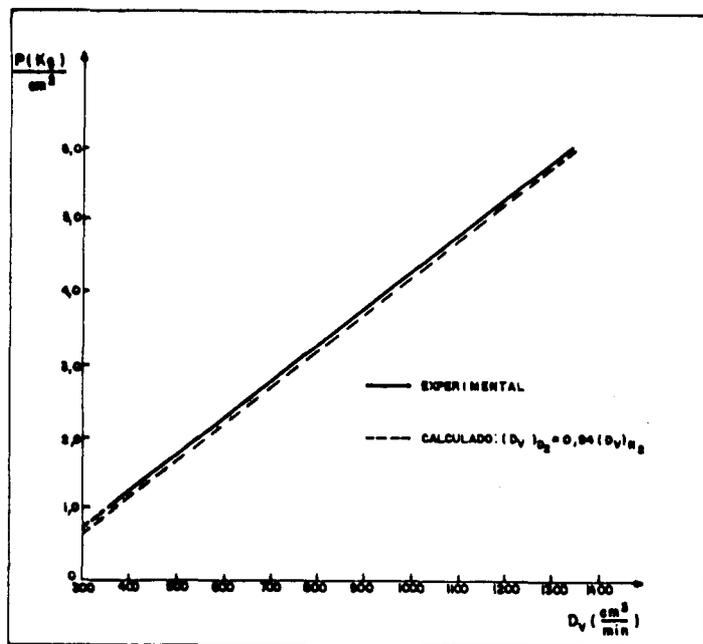


Fig. 3 – Comparação das Curvas de Calibração experimental e calculada para O_2 .

* Os autores agradecem o auxílio concedido pelo CNPq.

Referências Bibliográficas

1. M. Barrère, A. Jaumotte, B. F. de Veubeke e J. Vandekerckhove, "Rocket Propulsion", Elsevier Publishing Company, (1960).
2. Sir J. Jeans, "An Introduction to the Kinetic theory of Gases", Cambridge University Press, (1962).
3. S. Glasstone, "Textbook of physical chemistry", Macmillan and Co. Limited, 2nd Edition (1964).

ARTIGO

A OTIMIZAÇÃO DA RESOLUÇÃO EM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA – (CLAE)

José F. Manfredi

Carol H. Collins e Antonio L. P. Valente

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154

13100 Campinas: SP

Recebido em 15/04/83

1 – INTRODUÇÃO

"Independentemente do mecanismo de separação, o que mais interessa ao cromatografista é separar, isto é, resolver a sua amostra."

Esta frase admite várias interpretações e, certamente, terá na sua segunda parte uma concordância geral entre os químicos: o objetivo maior tem de ser a separação, pois só depois disto é que se pode iniciar a interpretação de um cromatograma. Quanto à primeira afirmação da frase acima, ela pode despertar a simpatia de alguns, pelo seu conteúdo "prático", pois de nada adianta conhecer teorias sofisticadas sobre mecanismos de separação se não se consegue um bom cromatograma. Desconhecer, contudo, a teoria da cromatografia, pode conduzir ao empirismo inconseqüente de testar diversas colunas, sem qualquer base para a escolha, "até que uma dê certo". Ao contrário de demonstrar capacidade de trabalho, testes intermináveis e desorientados representam gasto de tempo, reagentes e equipamento de custo elevadíssimo, bem como um desgaste progressivo do prestígio do cromatografista.

Com o propósito de evitar trabalho e despesas desnecessárias, o cromatografista deve ter noção dos parâmetros experimentais que lhe fornecem indicações sobre quais os fatores que ele deve considerar, bem como a ordem em que eles devem ser tratados de forma a otimizar a separação. Este é o objetivo deste artigo.