

DISPOSITIVO PARA OBTENÇÃO DE BAIXAS TEMPERATURAS NO FORNO DO CROMATÓGRAFO HP-5890

Walter Kugler, Rodolfo G. Berg, Aluizio de A. Marcondes e Nilton Carnieri.

Centro de Cromatografia – Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná.

Recebido em 02/07/90

This paper presents an accessory, practical, low cost and easy to build, which allows the obtention of low temperatures in an HP-5890 GC oven. This cooling becomes important for work with the components of mixtures which are chemically similar, and have low boiling points, and are not separated at room temperature. The accessory also allows temperature programming in a reproducible manner.

INTRODUÇÃO

A análise química de derivados de petróleo por cromatografia gasosa/espectro de massas (GG/MS) é complicada pela difícil separação das inúmeras substâncias de baixo peso molecular e ponto de ebulição muito próximos, mesmo usando colunas capilares de alta resolução. Além disso, estas amostras contêm isômeros, de características físicas e químicas muito semelhantes, o que dificulta sobremaneira o trabalho de separação^{1,2}. Em nosso trabalho, em convênio com a Petrobrás-Repar, encontramos esta dificuldade, especialmente pelo fato de que a temperatura mínima obtida no forno foi de 35°C. A maior deficiência de separação aconteceu quando foi injetada uma fração leve (destilada até 80°C) de nafta craqueada. Verificou-se que os primeiros picos de cromatograma correspondiam a diversos componentes mal separados ou que, quando presentes em pequenas concentrações, nem apareciam no cromatograma (fig.1). Para a separação de misturas desse tipo

existe a possibilidade de se fazer uso de técnicas multidimensionais de cromatografia a gás usando temperatura ambiente ou acima³, ou ainda empregando cromatógrafos dotados de dispositivos especiais que permitem a operação em temperaturas sub-ambientais⁴. Em ambas as situações, é necessário o uso de equipamento especial e dispendioso, muitas vezes não disponíveis nos laboratórios, como em nosso caso. Optamos pelo uso da técnica de separação em temperaturas inferiores à ambiente, desenvolvendo um dispositivo funcional, fácil de construir e de baixo custo e que pode ser adaptado prontamente ao forno do cromatógrafo HP-5890. Esta adaptação permite a obtenção de temperaturas baixas no forno, sem alterar as características do aparelho, permitindo o funcionamento normal do mesmo, quando isto se faz necessário.

O objetivo deste trabalho é, pois, descrever este dispositivo e ilustrar a utilidade do mesmo através da separação de uma nafta craqueada.

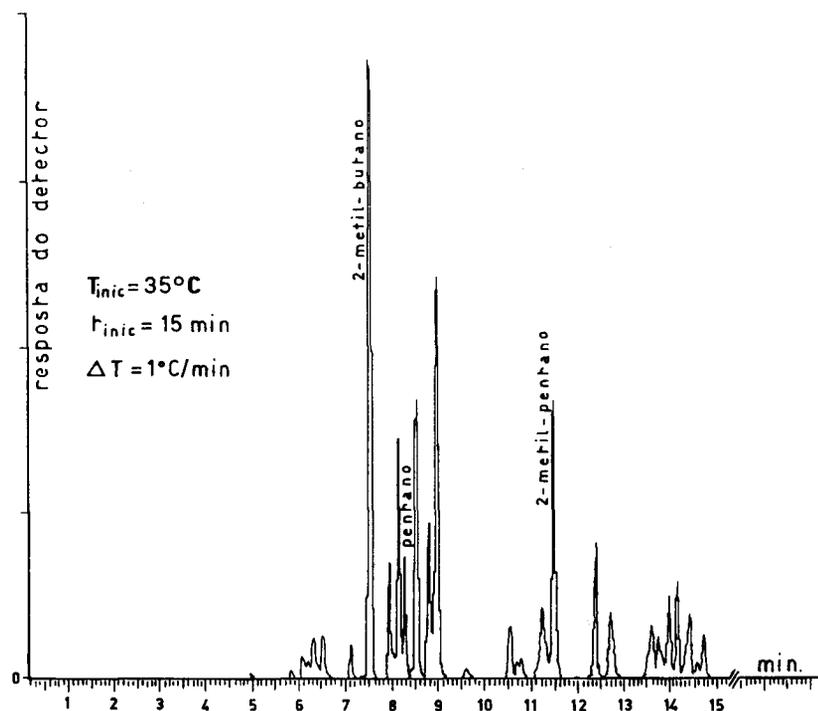


Fig. 1 – Cromatograma da nafta craqueada.

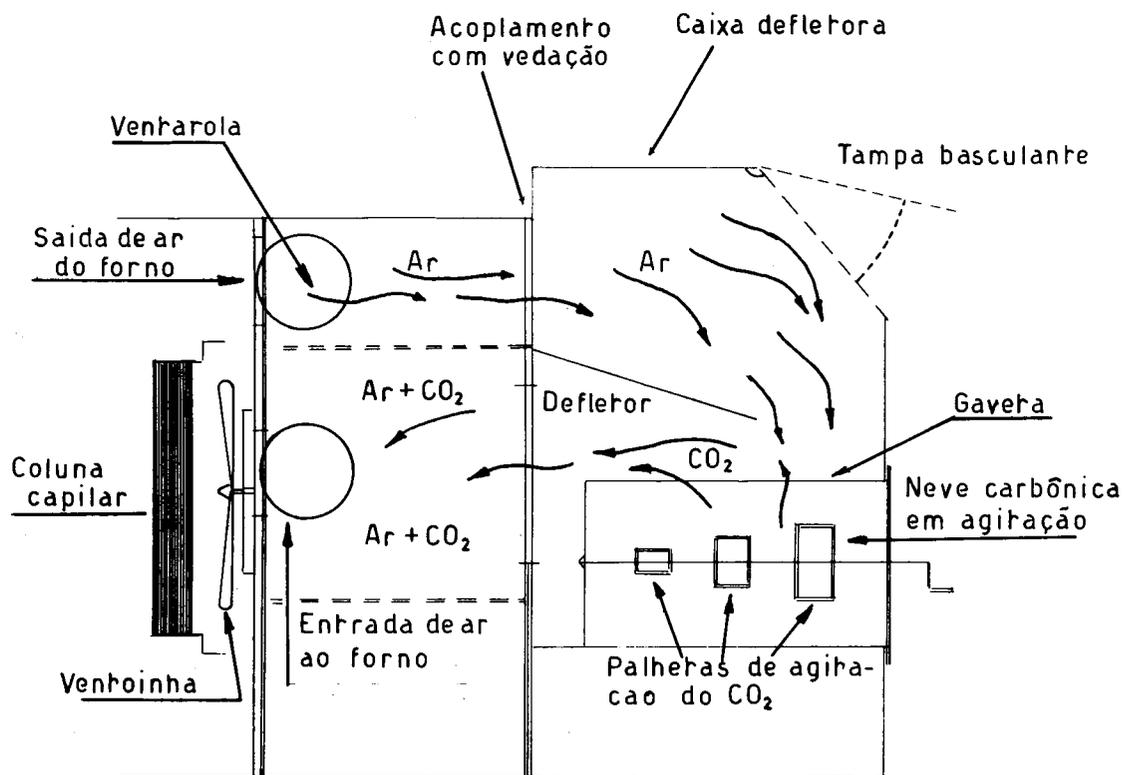


Fig. 2 - Esquema do sistema de redirecionamento do ar de refrigeração do forno.

O DISPOSITIVO

Dada a característica do cromatógrafo HP-5890 de ter seu sistema de renovação de ar e resfriamento do forno operado por duas ventarolas basculantes, com saída para a parte posterior do mesmo, é possível interferir com a circulação de ar e assim alterar a sua temperatura. Isto permite que se obtenha, com o dispositivo construído, um resfriamento rápido e eficiente, durante o tempo necessário para a injeção da amostra e início da programação da temperatura. O esquema da figura 2 mostra que o ar, circulando através da caixa defletora, é redirecionado para o interior do forno. Assim, se colocarmos na parte inferior do dispositivo um material refrigerante, este será arrastado para o interior do forno, causando o abaixamento da temperatura. Para acoplar a caixa defletora ao cromatógrafo, faz-se necessário remover previamente a tampa metálica que se sobrepõe a saída e entrada de ar do cromatógrafo. Isto é necessário para que se consiga vedação entre a caixa defletora e o cromatógrafo, o que é feito com fita adesiva.

O sistema foi construído experimentalmente em madeira compensada de 4mm de espessura, mas poderá ser também em chapa metálica (inox ou alumínio). O plástico não se presta, porque, no final das programações de temperatura, esta poderá alcançar até 200°C ou mais, o que causaria deformações na caixa. O material escolhido para a refrigeração foi a neve carbônica, (fornecida pela firma Liquid Carbonic) devido à facilidade de ser obtida, ao baixo custo e à facilidade de manuseio. Este material permite abaixamento de temperatura até -50°C. Testou-se também o uso do gelo seco comprimido, em tijolos, mas o resultado não foi satisfatório. Forma-se uma película de gelo sobre os tijolos, devido à condensação da

umidade do ar, impedindo a evaporação do CO₂. A própria neve carbônica exige uma agitação contínua. Esta agitação é conseguida com um sistema de pás giratórias, feitas de metal (arame), colocadas transversalmente a um eixo de alumínio, no interior da gaveta que contém a neve carbônica (figura 3). Girando-se continuamente a manivela do eixo que se estende até o exterior da gaveta, obtém-se uma movimentação razoável da neve carbônica, propiciando um deslocamento eficiente de CO₂ para o interior do forno. As dimensões do dispositivo aparecem na figura 4.

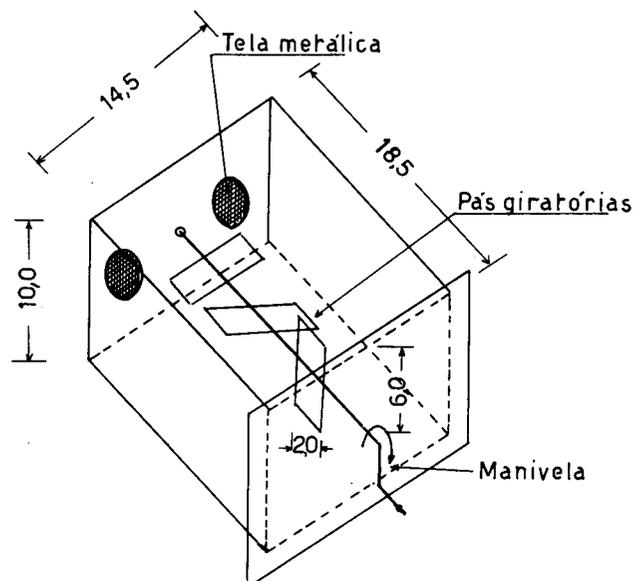


Fig. 3 - Gaveta com sistema de agitação para a neve carbônica.

OPERAÇÃO E FUNCIONAMENTO

No início do trabalho, a neve carbônica é colocada na gaveta e mantida sob agitação constante. A temperatura do forno cai rapidamente até o limite programado (por exemplo, -20°C). Quando a temperatura estiver próxima do equilíbrio, deve-se trocar de gaveta rapidamente (ter no mínimo duas). Assim, a neve carbônica nova propicia um bom equilíbrio de baixa temperatura durante a injeção e início da programação. O fluxo de ar da saída do forno é desviado pela caixa e arrasta o CO_2 liberado, introduzindo-o no forno pela ventarola de admissão. Depois de atingida a temperatura próxima da ambiente, na programação, a agitação não se faz mais necessária. A partir de $30 - 35^{\circ}\text{C}$, deve-se abrir a caixa na parte superior basculante e também retirar a gaveta com o restante da neve carbônica, pois as ventarolas do forno já estarão fechadas. A gaveta é removida para aumentar a exaustão do ar quente do forno, diminuindo o tempo de resfriamento, em comparação com a situação de não retirada da mesma.

Deve-se ter o cuidado de sempre abrir a tampa móvel da caixa e retirar a gaveta de neve carbônica quando se trabalha com programação de temperatura, porque no final da mesma, o aparelho deve ser resfriado até o limite inferior de temperatura, o que não seria possível com o sistema fechado e a gaveta no lugar.

RESULTADOS

O dispositivo foi usado na separação da fração leve da nafta craqueada (PE menor que 80°C). Observou-se que este material contém hidrocarbonetos de baixo peso molecular (C_4 e isômeros) que não são separados normalmente à temperatura ambiente, mesmo em colunas capilares de alta resolução. Testou-se previamente o limite de temperatura mínima (abaixamento), tendo-se atingido -40°C em aproximadamente 5 minutos. O cromatograma da figura 5 mostra a separação obtida

para os primeiros 20 minutos do cromatograma, com programação de 1°C por minuto, a partir de 0°C . Estão identificados no cromatograma alguns dos componentes separados.

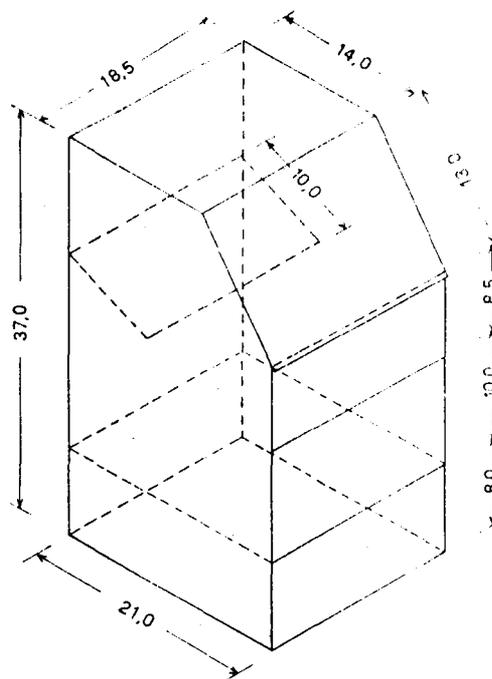


Fig. 4 – Dimensões da caixa defletora. (em cm).

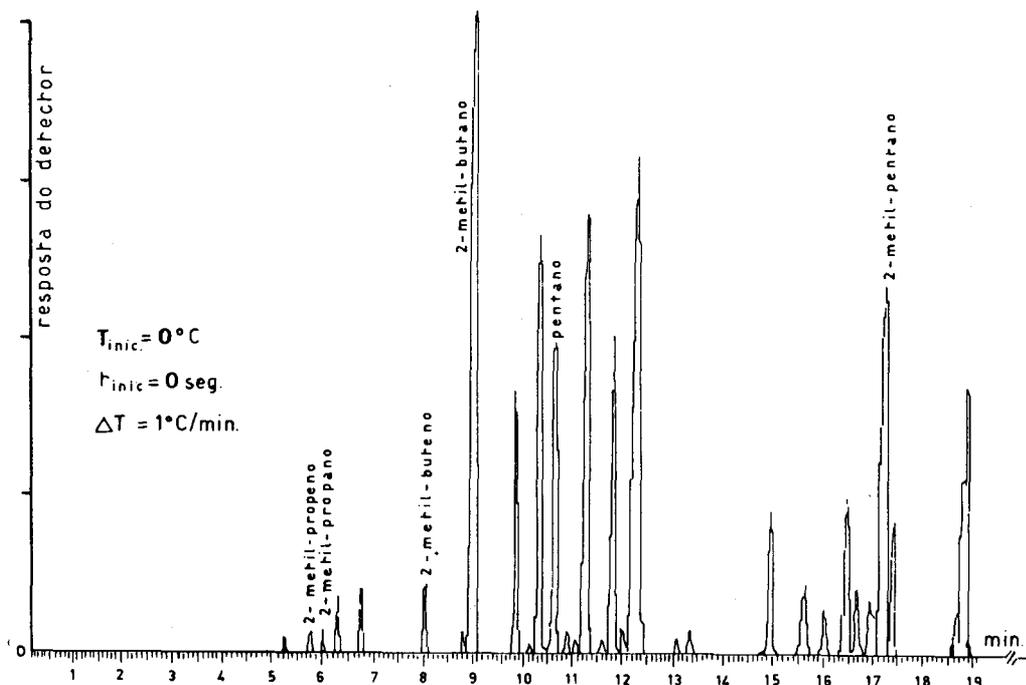


Fig. 5 – Cromatograma da nafta craqueada (início).

CONCLUSÃO

Para quem não dispõe de sistema de resfriamento com nitrogênio líquido, ou que apenas esporadicamente necessita de baixas temperaturas no cromatógrafo, o dispositivo descrito mostra bons resultados e relativa facilidade de operação.

AGRADECIMENTO

Agradecemos à PETROBRÁS – REPAR pelo apoio dado

à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Stark, T.J.; Larson, P.A.; J. Chrom. Sci. (1982), **20**, 341.
2. De Nijs, R.C.M.; HRC & CC (1981) **4**, 612.
3. Stan, H.J.; Mrowetz, D.; HRC & CC (1983) **6**, 255.
4. Mooney, S.A.; Di Sanzo, F.P.; Lowther C.J.; HRC & CC (1982) **5**, 684.