

O CROMATÓGRAFO mod. U-13 Construmaq São Carlos é configurado para análise de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ .

É composto de 3 unidades: cromatógrafo (Fig. 1) ; caixa de controle mod. U-13b (Fig. 2) com eletrômetro do FID, polarizador do FID, fonte de tensão dos detetores de condutividade térmica (TCD), condicionador de sinal, conversor analógico-digital, saída do sinal digitalizado via conector USB ; forno para condicionamento de coluna Tamiz molecular 5A (Fig. 3 ). Também são fornecidos os oito cabos necessários para o funcionamento do cromatógrafo.



Fig. 1 – Fachada do cromatógrafo



Fig. 2 - Caixa de controle mod. U-13b



Fig. 3 – Forno para condicionamento da coluna Tamiz molecular.

Para seu funcionamento ainda são necessários, mas não fornecidos: um cilindro de gás hidrogênio ( $H_2$ ) com regulador, um cilindro de gás nitrogênio ( $N_2$ ) com regulador, um cilindro de ar sintético com regulador ; tubulação (entre os reguladores dos cilindros e entrada dos gases (rosca M8) na lateral do cromatografo (Fig. 4 )) ; bolhometro ou fluximetro; padrão de  $CH_4$  e  $CO_2$  ; e computador.



Fig. 4 – Entrada das tubulações dos gases (rosca M8).

Os gases  $H_2$ ,  $N_2$  e ar sintético são usados pelo FID. O TCD usa somente o gás  $H_2$ . Caso não seja necessário usar o FID, o gás Helio também pode ser usado como gás de arraste pelo TCD, em substituição ao  $H_2$ . O detetor FID é usado com uma coluna de aço inox de 3 m de comprimento e diâmetro 1/8", empacotada com HayeSep D 80/100 mesh, usando  $N_2$  como gás de arraste. O detetor FID é usado para detectar  $CH_4$  em baixas concentrações (ppm). O detetor TCD é usado com duas colunas: uma coluna de aço inox de 3 m de comprimento e diâmetro 1/8", empacotada com HayeSep D 80/100 mesh (esta coluna é igual à usada com o FID, e pode ser intercambiada) para analisar  $CO_2$ ; e uma coluna de tamiz molecular 5A de 1,95 m e 60/80 mesh, para analisar  $CH_4$  em alta concentração (%),  $O_2$  e  $N_2$ . Cada uma das três colunas tem injetor independente, no painel frontal do cromatógrafo.

A tubulação, os reguladores e os cilindros com gás podem ser adquiridos, por exemplo, da empresa São Carlos Gases (fone 16 3376 1199, falar com Edson ou Alessandra).

No que tange às especificações dos gases, este cromatógrafo não requer gases de altíssima pureza. Embora gases de altíssima pureza sirvam, este cromatógrafo também funciona com, por exemplo, ar sintético respirável medicinal, hidrogênio 99,9% e nitrogênio UP.

Ar ambiente pode ser usado como padrão de  $O_2$  e  $N_2$ , uma vez que é composto de 21%  $O_2$ , 0,9% argônio e 78%  $N_2$ , sendo que na coluna tamiz molecular 5A, o pico de  $O_2$  sai sobreposto ao de argônio.

Procedimento de 12 itens para por o cromatógrafo em funcionamento:

- 1) Conectar os 3 cabos conforme descrito na Tabela 1 e mostrado na Fig. 5 e Fig. 6.  
**ATENÇÃO:** ligue a chave de tensão no TCD somente após certificar-se que o gás de arraste está passando pelos detetores TCD, nas saídas de gás das colunas (Fig. ). O gás de arraste esfria os filamentos, aquecidos pela passagem de corrente elétrica. Sem a passagem do gás de arraste, a corrente elétrica queima os filamentos.



Fig. 5 – Conectores, dos cabos de 4, 5 e 8 contatos, situados no painel frontal.



Fig. 6 – Conectores, dos cabos de 4, 5 e 8 contatos, situados no painel de tras.

Tabela 1 – esquema de ligação dos cabos de sinal dos TCD, tensão dos TCD, e alimentação do conversor A/D.

Numero de contatos, do cabo	Cabo ligado entre	
	Painel frontal da caixa de controle mod. U-13b	Painel traseiro do cromatografo mod. U-13
4	Entrada do sinal TCD	Saída do sinal da ponte de Wheatstone dos TCD
5	Saída tensão TCD	Entrada de tensão para os TCD
8	Entrada da tensão de alimentação do conversor A/D TCD/FID	Saída da tensão de alimentação do conversor A/D TCD/FID

- 2) Ligar os dois cabos co-axiais (iguais e intercambiáveis) do FID como descrito na Tabela 2 e mostrado na Fig. 7 e Fig. 8 ATENÇÃO: não conecte a “SAIDA TENSÃO POLARIZADOR FID” à “ENTRADA DO SINAL ELETROMETRO FID”, no painel frontal da caixa de controle; a tensão de saída (190 V) do polarizador queimará os circuitos integrados da placa de entrada do sinal do eletrômetro.



Fig. 7 – Conexão dos cabos co-axiais, no painel da frente.



Fig. 8 – Conexão dos cabos co-axiais, nos contatos do FID.

Tabela 2 – Esquema de ligação dos dois cabos do FID

Cabos co-axiais do FID ligado entre	
<b>Painel frontal da caixa de controle mod. U-13b</b>	<b>Painel lateral esquerdo do cromatografo mod. U-13</b>
ENTRADA DO SINAL ELETROMETRO FID	Eletrômetro do FID (conector superior, no FID)
SAIDA TENSÃO POLARIZADOR FID	Polarizador do FID (conector inferior, no FID)

- 3) Ligar o cabo de força, que alimenta com 220V a fonte no compartimento direito do cromatógrafo, conforme a Tabela 3 e mostrado na Fig. 9.



Fig. 9 – Cabo de força, entre caixa de controle mod. U-13b e cromatógrafo.

Tabela 3 – Esquema de ligação do cabo de força da fonte, fonte esta localizada dentro do cromatógrafo

Cabo de força da fonte posicionada dentro do cromatógrafo	
<b>Painel frontal da caixa de controle mod. U-13b</b>	<b>Painel frontal do cromatógrafo mod. U-13</b>
SAIDA 220 V	ENTRADA 220 V

- 4) Ligar o cabo de força do equipamento à rede elétrica, conforme a Tabela 4 e Fig. 10 (conector de entrada de tensão 220 V). **ATENÇÃO:** o equipamento funciona somente com tensão 220 V. Caso haja apenas tomadas de 110 V no laboratório, utilize um auto-transformador 110-220 V / 1010 W.



Fig. 10 – Cabo de força principal, já conectado ao cromatógrafo.

Tabela 4 – Esquema de ligação do cabo de força, principal, que alimenta o equipamento

Cabo de alimentação elétrica do equipamento	
Painel frontal da caixa de controle mod. U-13b	Rede elétrica
ENTRADA 220 V	Tomada de 220 V

- 5) Ligue o cabo USB, conforme Tabela 5, e cujo conector está mostrado na Fig 11.



Fig. 11- Conector USB, no painel frontal da caixa de controle.

Tabela 5 – Esquema de ligação do cabo USB

Cabo USB	
Painel frontal da caixa de controle mod. U-13b	Computador
Saida do sinal digitalizado TCD / FID	Entrada USB

- 6) Estando os três cilindros de gás ( $H_2$ ,  $N_2$  e ar sintético) com reguladores, ligados ao cromatografo pelas tubulações, abra as válvulas dos três cilindros. As pressões nos 3 reguladores podem ser ajustadas em, por exemplo, em 4 bar. Lembrete: 1 bar =  $1 \text{ kgf cm}^{-2} = 101,3 \text{ kPa}$ .

Verifique que o  $H_2$  está fluindo (por ex., a uma taxa de  $240 \text{ mL min}^{-1}$ ) pela coluna HayeSep D, do TCD. Verifique também, que o  $H_2$  está fluindo (por ex., a uma taxa de  $170 \text{ mL min}^{-1}$ ) pela coluna Tamiz molecular, do TCD.

As vazões no FID, medidas ao se colocar o cromatógrafo em funcionamento para escrever essas instruções :  $64 \text{ mL min}^{-1} H_2$  ;  $94 \text{ mL min}^{-1} N_2$  e  $280 \text{ mL min}^{-1}$  ar sintético.

Comentário: O limite de explosão de  $H_2$  em ar, em porcento de volume, é de 18 a 59 ([http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_safety](http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_safety)). Ou seja, para acender a chama, é necessário que a concentração de  $H_2$  esteja entre 18 a 59%. Já os limites de flamabilidade do  $H_2$  em ar, também em porcento de volume, é de 4 e 75. Ou seja, para manter a chama acesa no FID, é preciso que o  $H_2$  esteja presente na proporção de 4 a 75%. Repare que nas vazões do FID, acima, os  $64 \text{ mL } H_2 \text{ min}^{-1}$  representam aproximadamente 15 % da vazão total dos três gases, de  $438 \text{ mL min}^{-1}$  no FID. Assim, embora seja imperativo que a vazão do ar sintético esteja em torno de  $300 \text{ mL min}^{-1}$ , há um intervalo de taxas de vazões de  $H_2$  (dentro dos limites mencionados acima) e também para o  $N_2$ . Aumentando-se a vazão do  $N_2$ , por exemplo, diminui-se o tempo de retenção do  $CH_4$ , porem, ao ajustar a vazão do  $N_2$  lembre-se das proporções citadas acima. Um aumento drástico da vazão do  $N_2$  pode, por exemplo, extinguir a chama do FID.

Ajuste dos fluxos do  $H_2$ ,  $N_2$  e ar sintético do FID:

- i)  $H_2$  : no painel traseiro do cromatografo, conecte a mangueira do bolhometro (ou fluximetro) na tubulação de saída para medir fluxo de  $H_2$ , e posicione o knob até travar na posição “medir fluxo  $H_2$ ”, como mostrado na Fig. 12. Na posição “ao FID”, a válvula atrás do knob faz com que o fluxo de  $H_2$  seja direcionado ao FID, ao passo que na posição “medir fluxo  $H_2$ ”, todo o fluxo de  $H_2$  (que iria para o FID) é direcionado à tubulação de “medir fluxo  $H_2$ ”. Ajuste a valvula para obter um fluxo de aproximadamente  $64 \text{ mL } H_2 \text{ min}^{-1}$ , e retorne o knob para a posição “ao FID”. É importante que o pino do knob encoste nas travas de fim de curso, uma vez que

em posições intermediárias aos finais de curso, o fluxo de  $H_2$  não é totalmente direcionado ao FID, nem tampouco à tubulação de saída. Para ter certeza que o pino está encostando na trava, recomendamos “pinçar” o pino contra a trava, com os dedos (Fig. 13).



Fig. 12 – Mangueira de silicone do bolhometro conectado, e knob na posição de medir fluxo de  $H_2$ .



Fig. 13 – Pinçando o pino do knob, na posição “ao FID”, contra a trava.

- ii)  $N_2$  e ar sintético: siga o procedimento descrito acima também para ajustar o fluxo do ar sintético (em aproximadamente  $280 \text{ mL min}^{-1}$ ), cujo knob e válvulas encontram-se no painel traseiro do cromatografo ; e do  $N_2$  ( em, por exemplo,  $94 \text{ mL min}^{-1}$ ) cujo knob e válvulas encontram-se no painel frontal do cromatografo.

- 7) Ligue a CHAVE GERAL (Fig 14).



Fig. 14 – Ligando a chave geral.

- 8) Ligue a chave do ignitor, na lateral esquerda do cromatografo. Com isto, é levado ao rubro um filamento localizado dentro do FID. Ouve-se um pequeno estouro, se a chama acender. Se a chama não acender, outra possibilidade é tirar a tampa do FID (Fig. 15). Se ocorrer um estouro maior, é sinal que a chama acendeu. A chama acesa “embaça” um espelho (Fig. 16 ) ou lente de oculos. Apagada, não embaça.



Fig. 15 – Ao se colocar o cromatógrafo em funcionamento para escrever estas instruções, ao chama do FID somente acendeu após a tampa do FID ser tirada (provavelmente devido à entrada de mais ar dentro do compartimento da chama do FID).



Fig. 16 – Espelho embaçado, indicando que a chama do FID está acesa.

- 9) Ligue as chaves “ELETROMETRO FID” ; “POLARIZADOR FID” e “TENSÃO NO TCD”, localizadas no painel frontal do cromatografo. Coloque a chave “TCD/FID”, no painel frontal do cromatografo, na posição “FID”.
  
- 10) Com o software cromatográfico CONSTRUMAQ – CROMATOGRAMA USB v1.0.2 (disponível em: [http://www.construmaq.ind.br/software/Installation\\_SoftCrom\\_USB\\_PIC18F4550\\_AD571.zip](http://www.construmaq.ind.br/software/Installation_SoftCrom_USB_PIC18F4550_AD571.zip)) na tela do computador (Fig. 17, 18, 19 e 20 ), ajuste a linha base com os três, ou um dos três knobs: “Ajuste fino da linha base FID”, “Ajuste grosso da linha base FID”, e “Ajuste da linha base TCD / FID”. Há ainda, opção de “ATENUAÇÃO DO SINAL DO FID” ( $2^0$  é a posição de menor atenuamento do sinal elétrico e maior sensibilidade;  $2^{10}$  é a posição de maior atenuamento do sinal elétrico e menor sensibilidade) e também a opção de “Amplificação do condicionador de sinal TCD / FID” (1 é a posição de menor amplificação do sinal elétrico e menor sensibilidade; 6 é a posição de maior amplificação do sinal elétrico e maior sensibilidade). Comentário: Os picos cromatográficos devem estar totalmente contidos (e não cortados) no cromatograma. Se o pico “estourar”, é necessário injetar novamente a amostra, depois de, por exemplo, aumentar a atenuação (e/ou diminuir a amplificação do sinal). A Fig. 17 é exemplo de cromatograma, com picos de injeções de 1 mL com 11 ppm  $\text{CH}_4$ .
  
- 11) Agora, o TCD: Com o gas de arraste passando por ambas as colunas do TCD, ligue a chave “TENSÃO NO TCD” localizado no painel dianteiro do cromatógrafo.

Posicione a chave “TCD / FID”, em TCD. A linha base pode ser ajustada por 3 knobs: “Ajuste da linha base TCD / FID” (painel dianteiro) ; “Linha base grosso” (painel traseiro) e “Linha base fino” (painel traseiro). Há também a opção de ajuste da amplificação, no knob “Amplificação do condicionador de sinal TCD / FID” (1 é a posição de menor amplificação do sinal elétrico e menor sensibilidade; 6 é a posição de maior amplificação do sinal elétrico e maior sensibilidade). Se os picos cromatográficos do TCD saírem de cabeça para baixo, mude a posição da chave “TCD inverter sinal” (painel dianteiro do cromatografo). A Fig. 18 é exemplo de cromatograma de CO<sub>2</sub>, e a Fig. 19 é exemplo de cromatograma de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

- 12) Se a linha base entrar em modo oscilatório (Fig. 20), ou cessar de avançar, desligue e ligue novamente a CHAVE GERAL, e reinicie o cromatograma.

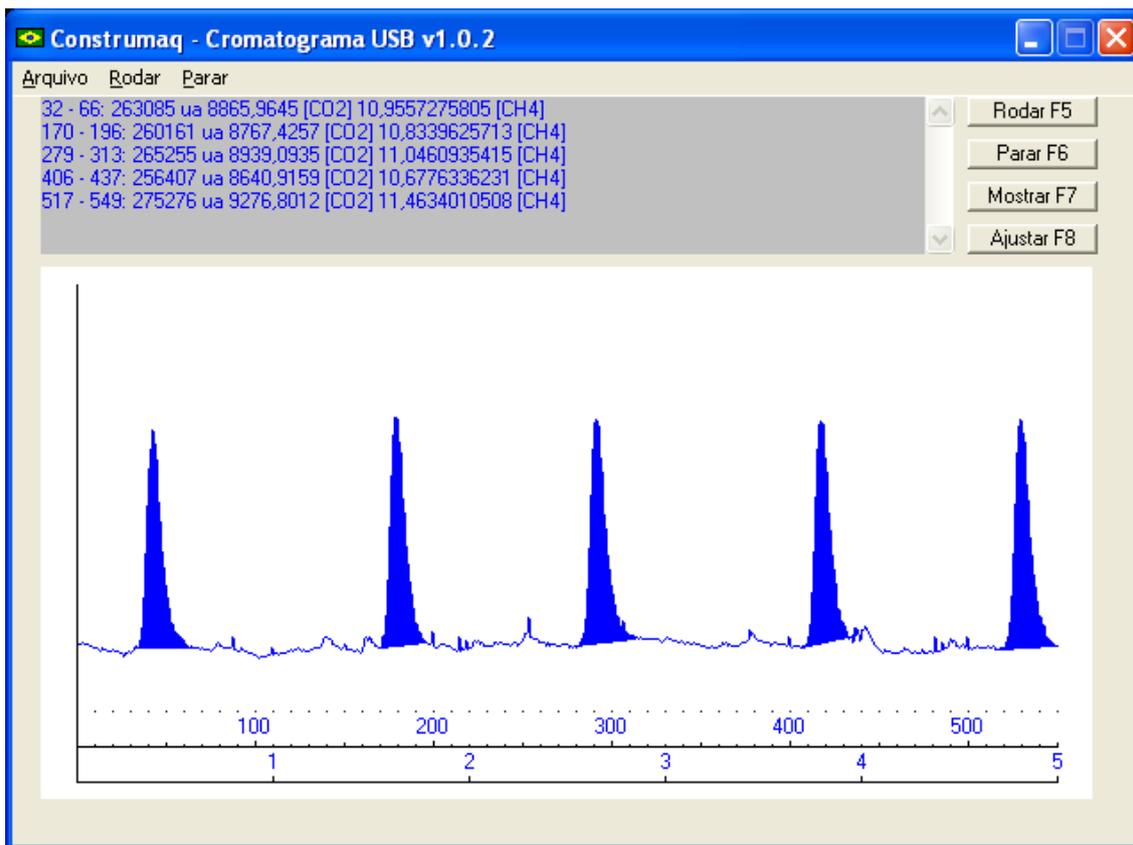


Fig. 17 - Cromatograma de 5 injeções de 1 mL, com gas padrão contendo 11 ppm CH<sub>4</sub> (coluna HayeSep D FID). Condições: 280 mL min<sup>-1</sup> ar sintético respirável medicinal ; 94 mL min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> 5.0 (pureza > 99,999%) ; 64 mL min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> (concentração 99,9%) ; atenuação 2<sup>1</sup> ; amplificação 5. Software: ruído 4 ; tempo 5 ; duração de pausa 285 ; Fator calib umidade 1.

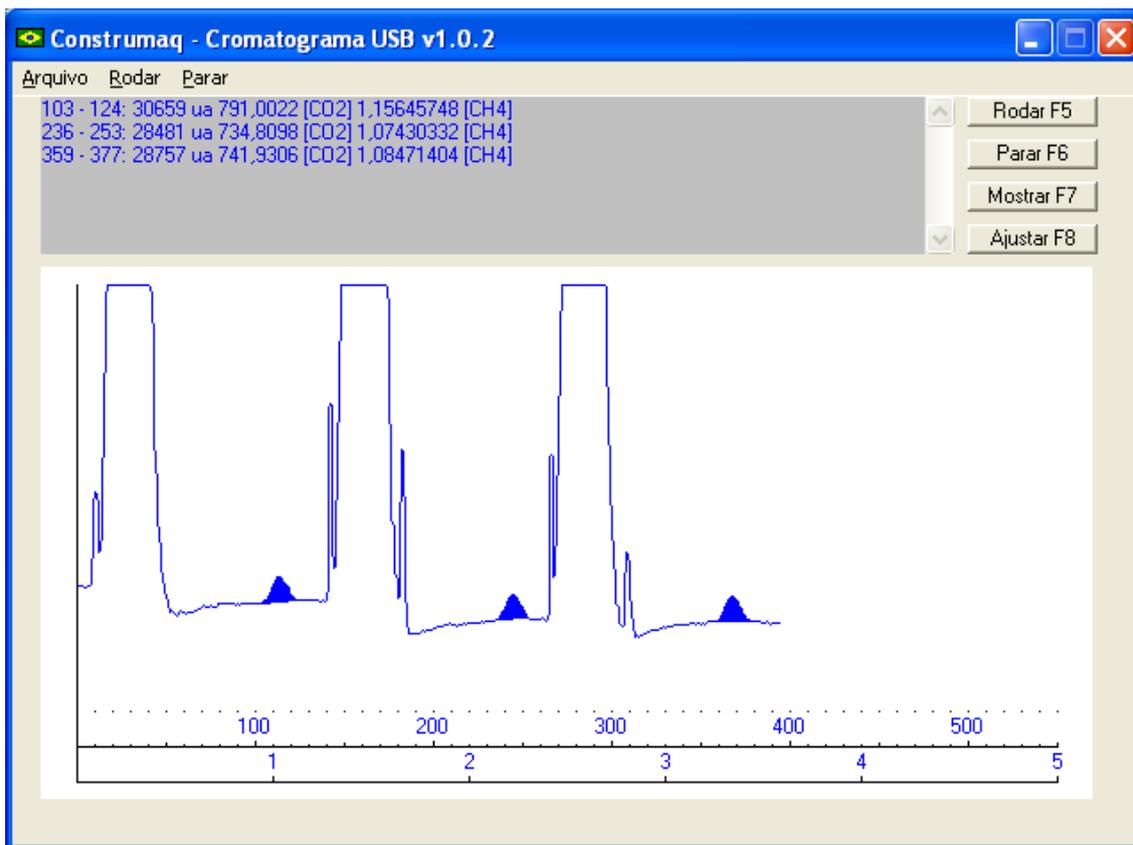


Fig. 18 - Cromatograma de 3 injeções de 3 mL cada, com gas padrão contendo 768 ppm CO<sub>2</sub> (coluna HayeSep D TCD). Condições: 246 mL min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> (concentração 99,9%) ; amplificação 6. Software: ruído 4 ; tempo 5 ; duração de pausa 285 ; Fator calib umidade 1.

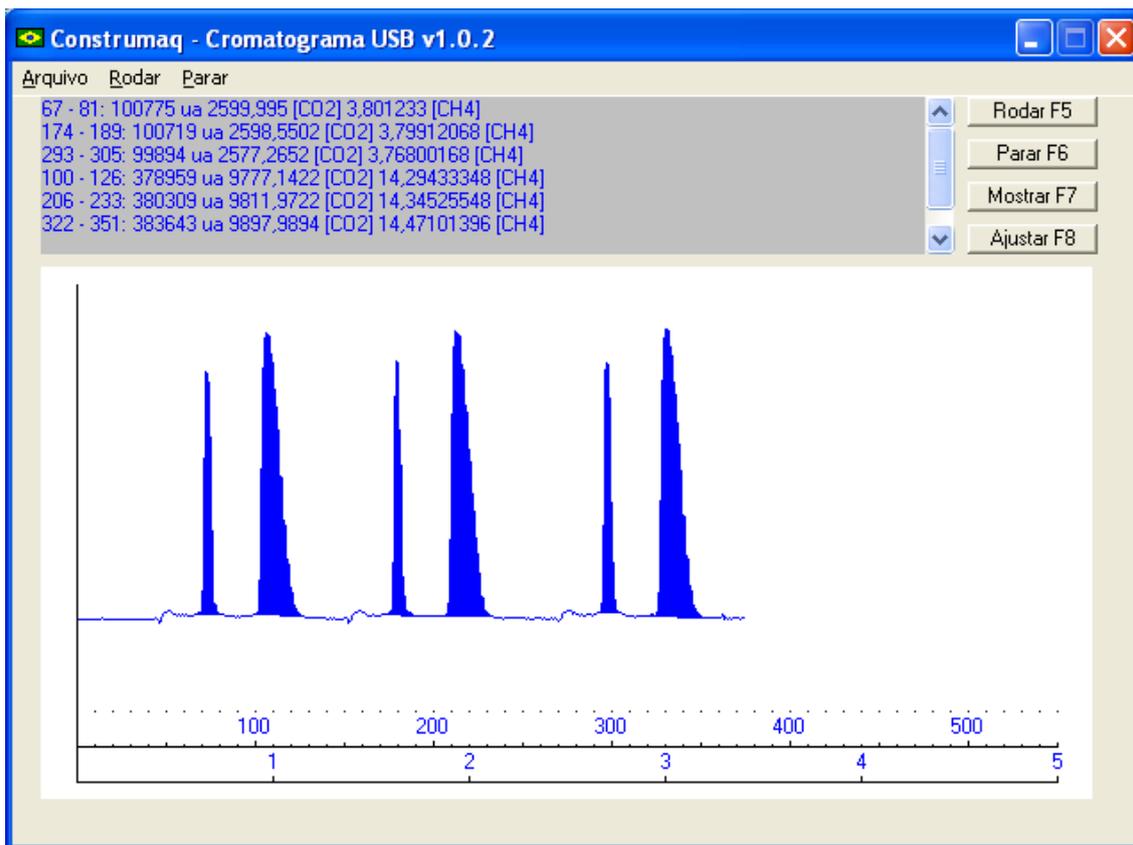


Fig. 19 - Cromatograma de 3 injeções de 1 mL cada, com ar ambiente (coluna Tamiz molecular TCD). Condições:  $183 \text{ mL min}^{-1} \text{ H}_2$  (concentração 99,9%) ; amplificação 3. Software: ruído 4 ; tempo 5 ; duração de pausa 285 ; Fator calib umidade 1. Os três picos mais estreitos são de  $\text{O}_2$  mais argônio (22%) ; os outros três picos são  $\text{N}_2$  (78%).

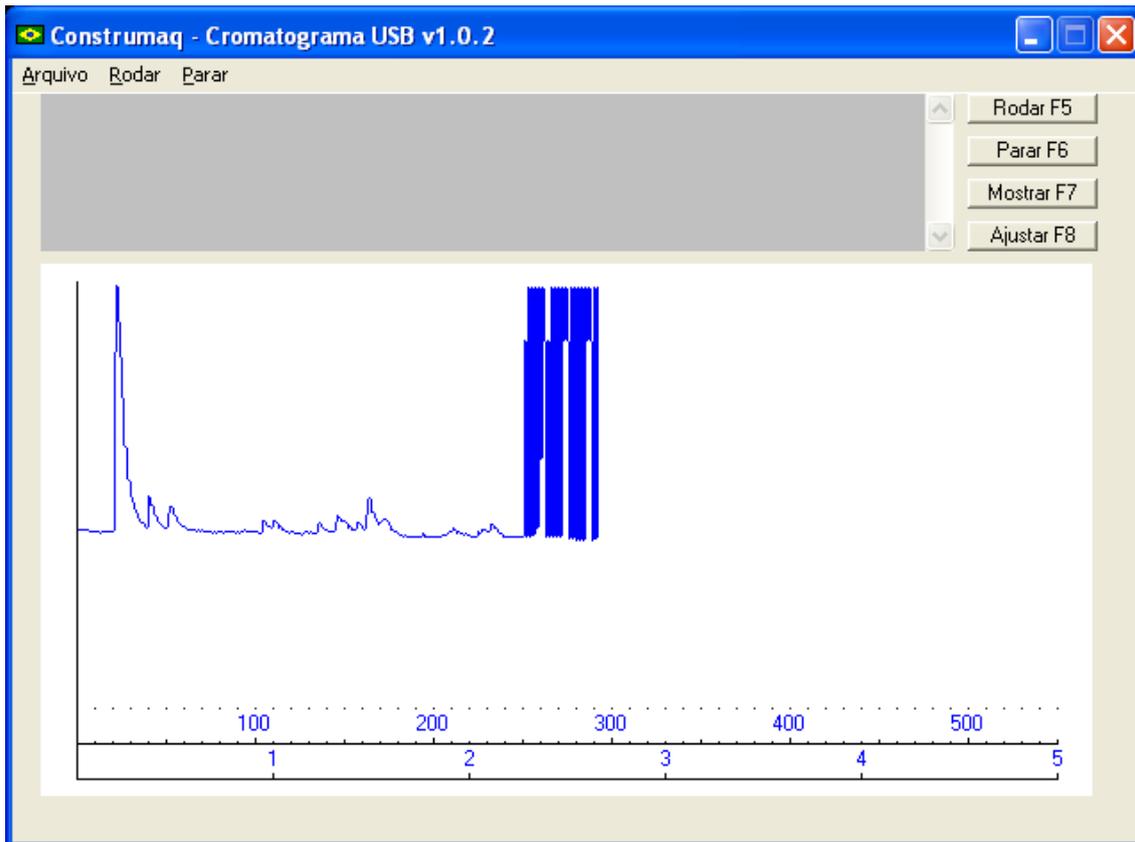


Fig. 20 - Modo oscilatório da linha base, de  $x=250$  a  $x=300$ . Quando a linha base apresenta modo oscilatório, é necessário desligar e ligar novamente a CHAVE GERAL, e reiniciar o cromatograma.