

B.3 Ligações Intermoleculares

A grande maioria das análises químicas envolve a identificação e quantificação de um ou mais componentes de uma mistura complexa. A cromatografia é a técnica de separação analítica por excelência; fundamenta-se nas diferentes afinidades dos componentes a separar para a fase estacionária e para a fase móvel. Tais afinidades podem, em parte, interpretar-se recorrendo a conhecimentos de ligações intermoleculares. A eletroforese é outra importante técnica analítica de separação. Requer a ionização de moléculas em meios aquosos e permite separar espécies através da utilização de um campo elétrico.

B.3.1 Técnicas cromatográficas

Uma das técnicas mais sensíveis usadas para separar e identificar os componentes de uma mistura é a **cromatografia**.

Um exemplo simples de cromatografia ocorre quando se mergulha a extremidade de um papel escrito num líquido. Devido a um fenómeno chamado capilaridade, o líquido sobe pelo papel, molhando-o completamente. Isto acontece porque o líquido tende a ocupar os pequenos espaços que existem entre as fibras do papel. À medida que o líquido vai subindo no papel, começa a arrastar a tinta. Como os diferentes componentes da tinta são arrastados com diferentes velocidades, podem ser separados. Alguns componentes movem-se até mais longe que outros e, sendo espécies coradas, originam bandas de cor (Fig. 1). Esta separação por cores deu origem ao nome cromatografia, que significa escrita de cor. Contudo, não é necessário que os componentes da mistura sejam corados para poder haver separação.

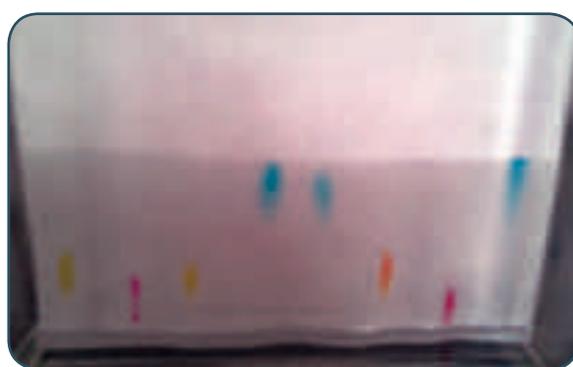


Figura 1 – Cromatografia em papel.

Há, portanto, uma partilha (ou partição) do material por duas fases: a **fase móvel** e a **fase estacionária**. Esta partilha depende da afinidade das espécies químicas do material para cada uma destas duas fases.

A cromatografia é uma técnica que depende da **afinidade** entre espécies químicas, isto é, da maior ou menor intensidade das ligações que se estabelecem entre elas. Estas ligações são, neste caso, quase sempre ligações intermoleculares. As técnicas cromatográficas dependem, assim, de diferenças, por vezes muito subtis, nas forças intermoleculares entre espécies.

3.1.1 Interações de van der Waals

As forças atrativas e repulsivas entre moléculas, chamadas forças intermoleculares, foram estudadas na secção B.3.2 do 10º ano. Estas forças, de baixa intensidade, podem integrar-se em três tipos fundamentais e caracterizar-se de acordo com a tabela 1.

Tipo de interação	Valor típico de Energia / kJ mol ⁻¹	Moléculas em interação
Dipolo-dipolo	2 0,3	Moléculas polares estacionárias Moléculas polares em rotação
Dispersão de London	2	Todos os tipos de moléculas
Ligação ou ponte de hidrogénio	20	Moléculas com átomos de N, O, F, em que a ligação é partilhada com um átomo de H

Tabela 1 – Interações intermoleculares.

Para se poder apreciar a baixa intensidade destas interações, pode comparar-se o valor médio da sua energia com o correspondente valor médio nas interações iões-iões, que é de 250 kJ/mol, ou com a energia de uma ligação intramolecular, como em H-Cl(g), que é de 431 kJ/mol.

As ligações intermoleculares são também designadas por forças ou **interações de van der Waals**, em honra de Johannes van der Waals (1837-1923), que desenvolveu os seus estudos sobre estas interações, sobretudo nos estados gasoso e líquido. Recordemos cada um destes três tipos de interações.

I – Forças de dispersão de London

Cada substância, mesmo os gases nobres, podem condensar-se para a fase líquida. Já foi referida a ausência de ligações entre os átomos dos gases nobres para formar moléculas, mas alguma atração deverá existir entre eles para se poder transformá-los em líquidos. Esta atração, comum entre todas as moléculas é designada por **interação de London, forças de London** ou **forças de dispersão de London**. A sua origem deriva de as nuvens eletrónicas de átomos e moléculas não serem estáticas, mas a sua densidade variar nestas unidades estruturais (Fig. 2).

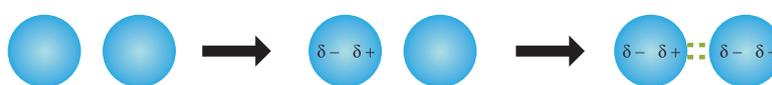


Figura 2 – Forças de London.

À medida que os eletrões se movem no interior das moléculas, podem momentaneamente «empilhar-se» numa região da molécula, deixando núcleos de átomos noutra região da molécula menos protegidos. Como resultado, haverá nesta região uma carga positiva parcial e momentânea, enquanto noutra região, haverá uma carga negativa parcial e momentânea. Esta distribuição aleatória e momentânea de cargas produz um momento dipolar transitório, mesmo nos átomos dos gases nobres. As cargas momentâneas parciais com sinais opostos, de diferentes moléculas, atraem-se, podendo fazer com que as moléculas se juntem mais e a respetiva substância pode passar à fase líquida. A variação da intensidade destas forças traduz-se, assim, na variação do valor de algumas propriedades físicas, como o ponto de fusão e o ponto de ebulição.

A intensidade destas forças aumenta:

- Com o número de eletrões da molécula e, conseqüentemente, com a sua massa molecular relativa. As moléculas mais pesadas têm maior número de eletrões e, portanto, têm maiores flutuações entre as cargas parciais das nuvens eletrónicas. As tabelas 2, 3 e 4 ilustram este facto e permitem comparar valores de propriedades físicas de diferentes substâncias, cujas moléculas constituintes apresentam algumas semelhanças.

Nome/Fórmula	Ponto de fusão /°C	Ponto de ebulição /°C
Hidrogénio/ H ₂	- 259	- 253
Nitrogénio/ N ₂	- 210	- 196
Oxigénio/ O ₂	- 218	- 183
Fúor/ F ₂	- 220	- 188
Cloro/ Cl ₂	- 101	- 34
Bromo/ Br ₂	- 7	59

Tabela 2 – Propriedades físicas de algumas substâncias elementares constituídas por moléculas diatómicas.

Nome/Fórmula	Ponto de fusão /°C	Ponto de ebulição /°C
Fluoreto de hidrogénio/ HF	- 93	20
Cloreto de hidrogénio/ HCl	- 114	- 85
Brometo de hidrogénio/ HBr	- 89	- 67
Água/H ₂ O	0	100
Sulfureto de hidrogénio/H ₂ S	- 86	- 60

Tabela 3 – Propriedades físicas de algumas substâncias moleculares compostas de hidrogénio e outro elemento.

Nome/Fórmula	Ponto de fusão /°C	Ponto de ebulição /°C
<i>n</i> -pentano/C ₅ H ₁₂ (líquido pouco viscoso, nas condições de pressão e temperatura padrão)	- 130	36
<i>n</i> -pentadecano C ₁₅ H ₃₂ (líquido muito viscoso, nas condições de pressão e temperatura padrão)	10	270

Tabela 4 – Propriedades físicas de alguns hidrocarbonetos de cadeia normal.

- Com a estrutura da molécula – dois isómeros (dois compostos com igual massa molecular relativa e com igual número de eletrões) têm necessariamente geometrias moleculares diferentes. Poderia esperar-se que tivessem iguais valores de ponto de fusão e de ponto de ebulição, mas isso não acontece. Por exemplo:



Figura 3 – *n*-pentano, C_5H_{12} , p.e. = 36 °C (A); 2,2-dimetilpropano, C_5H_{12} , p.e. = 9 °C (B).

Acontece que as moléculas de forma alongada do pentano normal permitem mais interações entre si, enquanto as moléculas do 2,2-dimetilpropano, de forma mais esférica, não podem ficar tão próximas entre si, e só uma pequena região de cada molécula interaciona com outras. Como resultado, o ponto de ebulição do 2,2-dimetilpropano é menor do que o ponto de ebulição do pentano normal. Em geral, as forças de London em moléculas de forma mais alongada são mais intensas do que as que se exercem entre moléculas de igual massa molecular relativa, mas de forma mais esférica.

II – Interações dipolo-dipolo

As moléculas polares têm cargas parciais permanentes, além das cargas parciais que resultam das flutuações da nuvem eletrónica, já referidas no ponto anterior, como interações de London. As cargas parciais permanentes de uma molécula polar podem interagir com as cargas parciais permanentes das moléculas vizinhas e originar **interações dipolo-dipolo** (Fig. 4).

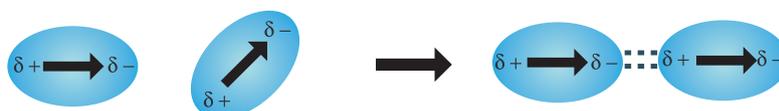


Figura 4 – Ligações dipolo – dipolo.

Contudo, quando as moléculas rodam livremente, como acontece em substâncias no estado gasoso, as interações de London podem assumir maior importância. Tal resulta de as rotações moleculares enfraquecerem as interações dipolo-dipolo, mas não as interações de London (Tab. 1).

Para avaliar a intensidade das interações dipolo-dipolo, pode-se comparar as energias (entalpias) necessárias para vaporizar amostras sólidas de uma substância em que estas são as interações que predominam (HCl) e de outra em que as interações são do tipo ião-ião (NaCl):

	HCl	NaCl
Entalpia de vaporização/ kJ mol^{-1}	18	787

As interações ião-ião são mais fortes do que as dipolo-dipolo, porque as moléculas polares têm apenas cargas parciais. Deste modo:

- Nas moléculas diatómicas, aumentando a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos na ligação, a intensidade das interações dipolo-dipolo também aumenta;

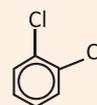
- Nas moléculas poliatômicas, para além da diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos nas ligações, a forma da molécula também influencia a intensidade das interações dipolo-dipolo. Numa molécula polar, quanto maior for o momento dipolar resultante, mais intensas serão as interações dipolo-dipolo. No limite, uma molécula muito simétrica, na qual os momentos dipolares se anulassem, originando um momento dipolar total nulo, teria apenas as interações de London como interações intermoleculares.

Nas interações dipolo-dipolo, os valores das energias de vaporização e os dos pontos de ebulição, serão bons indicadores dos valores relativos das intensidades destas interações: quanto maiores forem estes valores, mais intensas serão as interações.

Questão



Na figura estão representados dois isómeros, derivados halogenados do benzeno, o *p*-diclorobenzeno e o *o*-diclorobenzeno. Os valores dos seus pontos de ebulição são 180 °C e 174 °C, não necessariamente pela mesma ordem. Atribui, justificando, a cada composto o valor do respetivo ponto de ebulição.



o-diclorobenzeno



p-diclorobenzeno

Resposta: Há duas ligações H-Cl, polares, em cada molécula, o que implica dois vetores momento dipolar com a mesma intensidade. Na molécula de *p*-diclorobenzeno esses dois vetores têm a mesma direção e sentidos opostos, que se anulam e a molécula é apolar. Na molécula de *o*-diclorobenzeno, a soma dos dois vetores não é nula, pelo que a molécula é polar. Deste modo, o valor mais elevado, 180 °C, corresponderá ao ponto de ebulição do *o*-diclorobenzeno e o valor 174 °C ao ponto de ebulição do *p*-diclorobenzeno.

III – Ligações de hidrogénio ou pontes de hidrogénio

Como já se sabe do 10º Ano, a ligação de hidrogénio, ou ponte de hidrogénio, é uma ligação em que um átomo de hidrogénio de uma molécula, que se encontra ligado por ligação covalente a outro átomo muito eletronegativo como flúor F, oxigénio O, ou azoto N, estabelece ligação com um destes átomos nas moléculas vizinhas (Fig. 5). Qualquer um destes três átomos O, F e N, possui pares de eletrões não compartilhados. Na ligação covalente da molécula, os eletrões da ligação H-O, ou H-F ou H-N, são fortemente atraídos para o O, F ou N, deixando o átomo H com uma carga parcial positiva. Então, a região de H desta molécula será atraída pelos eletrões não ligantes de O, F ou N de outras moléculas vizinhas, iguais ou diferentes.

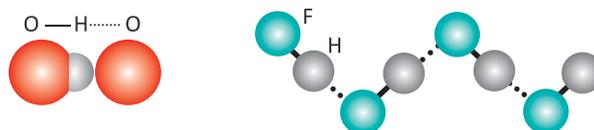


Figura 5 – Ligação de hidrogénio e ligação de hidrogénio entre moléculas de HF.

Analisemos a tabela 5, com pontos de ebulição e massas molares de substâncias compostas de hidrogénio e outro elemento do grupo 16 da TP, à pressão normal. Note-se que as substâncias são todas constituídas por moléculas diatómicas e, nesta tabela, estão ordenadas por ordem crescente do número atómico do elemento do grupo 16 da TP. Assim, o ordenamento das substâncias corresponde ao dos elementos consecutivos deste grupo da TP que as integram conjuntamente com hidrogénio.

	Água H ₂ O	Sulfureto de hidrogénio H ₂ S	Seleneto de hidrogénio H ₂ Se	Telureto de hidrogénio H ₂ Te
Pontos de ebulição / °C	100	- 60	- 42	- 2
Massa molar / g mol ⁻¹	18,0	34,1	81,0	129,6

Tabela 5 – Pontos de ebulição normais e massas molares de compostos de hidrogénio e elementos consecutivos do grupo 16 da TP.

Seria de esperar que os pontos de ebulição destes compostos aumentassem com o aumento da massa molar, devido à intensidade das forças de London aumentar com o número de eletrões. Mas, isso só acontece de H₂S em diante. O primeiro destes compostos, a água, H₂O, de menor massa molar, apresenta o maior ponto de ebulição, à pressão e temperatura ambiente, é líquido, enquanto os outros são gases. Isto explica-se pelas intensas ligações de hidrogénio que se estabelecem entre as moléculas de água.

Controlo de Qualidade, Segurança e Saúde

Impressões digitais



As impressões digitais são únicas para cada indivíduo e, por isso, podem ser usadas como forma de identificação. No local de um crime podem ser encontrados dois tipos de impressões digitais: as visíveis e as ocultas. As visíveis podem ser observadas se os dedos estavam sujos, por exemplo de sangue. As ocultas são resultado dos vestígios de substâncias segregadas pelos seres humanos e que os dedos deixaram em objetos que toquem. As substâncias segregadas são misturas complexas que incluem ésteres e ácidos carboxílicos, com cadeias lineares longas.

A revelação de impressões digitais ocultas, de criminosos ou de vítimas, é de grande importância em investigação forense, existindo vários processos de o fazer. O mais comum inclui a utilização de um pó que adere às impressões digitais. Contudo, há que ter em conta que as impressões digitais ocultas tendem a desvanecer-se e a desaparecer, devido à evaporação de substâncias.

Recentemente verificou-se que as impressões digitais de crianças desaparecem muito mais rapidamente do que as de adultos. A utilização de técnicas analíticas, como a cromatografia gás-líquido, revelaram



informação importante sobre a composição química das impressões digitais. Com efeito, verificou-se que as de adultos possuem principalmente substâncias com moléculas que têm cerca de três dezenas de átomos de carbono (por exemplo o éster I), ao passo que as de crianças são constituídas sobretudo por substâncias contendo apenas uma dezena de átomos de carbonos (por exemplo o ácido carboxílico II).



Apesar de I e II serem moléculas polares, as forças intermoleculares que predominam entre elas são forças de dispersão de London, devido a terem cadeias lineares longas. Estas forças são tanto mais intensas quanto mais longa for a cadeia. Então, como as impressões digitais de crianças são constituídas por compostos de cadeia mais curta, as forças intermoleculares entre elas são menores, pelo que em algumas horas estes compostos podem evaporar-se totalmente, sobretudo se a temperatura ambiente for elevada.

Questão



Quais das seguintes ligações intermoleculares podem ser pontes de hidrogénio?

- a) CH_3NH_2 com CH_3NH_2
- b) CH_3OCH_3 com CH_3OCH_3
- c) HBr com HBr

Resposta: Apenas a), pois apenas nas moléculas do composto CH_3NH_2 há átomos H ligados diretamente a N. Em b), embora na molécula haja átomos H e O, não estão ligados entre si. Em c), há átomos H nas moléculas, mas não há átomos de N, O ou F.

3.1.2 Cromatografia

A cromatografia, como já foi referido, usa-se para separar e identificar componentes de misturas.

Embora possa ser usada na purificação de substâncias (cromatografia preparativa), a cromatografia usa-se essencialmente como técnica analítica. Permite separar porções pequeníssimas de material (massas da ordem do picograma).

É usada em laboratórios clínicos, em hospitais, para diagnosticar doenças, em laboratórios forenses para, por exemplo, procurar e identificar drogas ou outras provas, em controlo de qualidade, por exemplo para testar a qualidade de alimentos e até no solo de Marte, para procurar formas de vida naquele planeta.

Todas as técnicas cromatográficas se baseiam nas diferentes interações entre as moléculas dos componentes da mistura e duas fases: a fase móvel e a fase estacionária.

As espécies químicas com maior afinidade para a fase estacionária tendem a ficar retidas nela. As espécies que têm maior afinidade para a fase móvel são arrastadas por ela e movem-se mais rapidamente percorrendo uma maior distância no mesmo intervalo de tempo.

Em geral, a fase estacionária é um sólido que tem a capacidade de reter certas espécies químicas. Por vezes, as espécies químicas ficam retidas por um líquido que está fortemente **adsorvido** à superfície de um sólido, por exemplo água adsorvida por fibras de papel.

À fase móvel chama-se também **eluente**. É comum usar como eluente misturas de líquidos, incluindo soluções aquosas de ácidos ou de sais. A composição da mistura pode ser ajustada para aumentar, ou diminuir, a sua afinidade para determinada espécie química.

A composição do eluente costuma ser indicada em proporção de volume. Por exemplo um eluente de água + acetona 9:1 significa que a mistura tem nove volumes de água e um volume de acetona (por exemplo: 90 mL de água + 10 mL de acetona, ou 45 mL de água + 5 mL de acetona).

Questão



Determina que volumes de butanol, etanol e amoníaco devem misturar-se para se preparar 120 mL de um eluente na proporção 3:1:1?

Resposta: A mistura é constituída por 5 partes ($3 + 1 + 1 = 5$). Cada parte deverá ter 24 mL ($120 \text{ mL} \div 5 = 24 \text{ mL}$). Então, há que medir: 3 x 24 mL de butanol; 1 x 24 mL de etanol; 1 x 24 mL de amoníaco.

O volume de eluente (cerca de 120 mL) obtém-se misturando 72 mL de butanol, 24 mL de etanol e 24 mL de amoníaco.

Existem várias técnicas cromatográficas. As mais básicas são a cromatografia em papel, em camada fina e em coluna. Há técnicas mais avançadas, instrumentais, que requerem equipamento muito sofisticado. A cromatografia gás líquido e a cromatografia líquida de alta pressão são usadas, por exemplo em investigação forense.

I – Cromatografia em papel

Neste caso, a fase estacionária é providenciada por papel. A água fortemente adsorvida pelas fibras de papel interage com os componentes da mistura. A figura 6 ilustra como se obtém um cromatograma por cromatografia em papel. O **cromatograma** é o papel que se obtém após realizar a cromatografia.

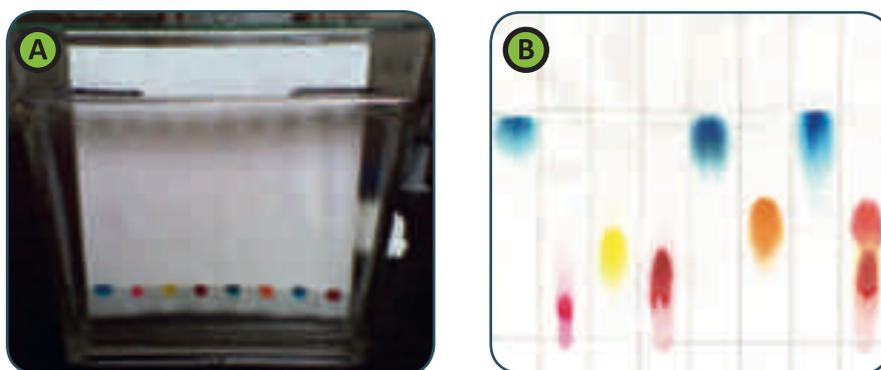


Figura 6 – Cromatografia em papel (A); cromatograma (B).

Numa linha colocada numa das extremidades mais estreitas da tira de papel, a **linha de base**, colocam-se umas gotas da mistura a separar. Mergulha-se a tira de papel num eluente adequado, que sobe por capilaridade ao longo do papel. A linha alcançada pelo eluente chama-se **frente do solvente**. Como as moléculas dos componentes da mistura interatuam com as moléculas de água da fase estacionária com diferentes intensidades, esses componentes vão subindo com velocidades diferentes, separando-se a distâncias diferentes da linha de base. Dessa forma, é possível visualizar os diferentes componentes da mistura.

Geralmente, no mesmo papel colocam-se a amostra em estudo e amostras padrão, isto é, amostras de substâncias bem conhecidas e que são usadas para comparar com os componentes desconhecidos.

Se, num cromatograma (Fig. 7), a posição e a cor de um componente e de uma amostra padrão coincidirem, isso indica que se pode tratar da mesma substância.

Esta análise pode ser confirmada por cálculo do chamado **fator de retenção**, R_f , para cada mancha obtida no papel. R_f define-se:

$$R_f = \frac{\text{distância da linha de base à mancha (D1)}}{\text{distância entre a linha de base e a frente de solvente (D2)}}$$

Assim, uma mesma substância em misturas diferentes, sujeitas a cromatografia em condições idênticas, origina iguais valores de R_f .

Um princípio básico dos processos cromatográficos é que uma diferença no valor de R_f é considerada como prova de que as amostras são diferentes. Entretanto, valores idênticos de R_f apenas indicam que a substância poderá ser a mesma.

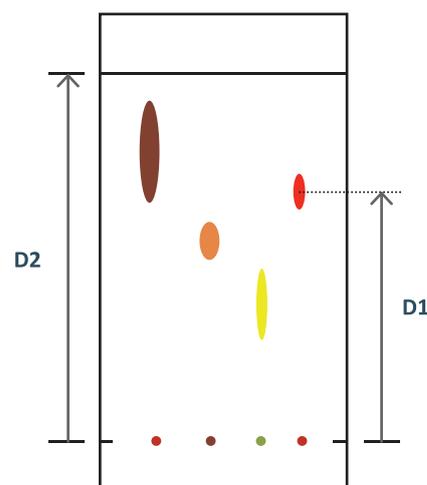


Figura 7 – Cromatograma.

II – Cromatografia em camada fina ou TLC

A abreviatura TLC é composta pelas iniciais das palavras em inglês *Thin Layer Chromatography*, que significam cromatografia em camada fina. Tal como o nome indica, cromatografia deste tipo é realizada usando uma camada fina e uniforme de sílica gel (SiO_2), ou de alumina (Al_2O_3), revestindo um pedaço de vidro, metal ou plástico rígido. A sílica gel (ou a alumina) é a fase estacionária. A fase móvel é um eluente líquido ou uma mistura no estado líquido.

À medida que o eluente sobe pela placa, os diferentes componentes deslocam-se a velocidades diferentes por terem diferentes afinidades com o material da placa e a mistura separa-se nos diferentes componentes, originando diversas manchas coradas (Fig 8).

Até agora foram abordadas separações de misturas coradas em componentes que originam manchas coradas. Contudo, a cromatografia aplica-se também a materiais sem cor, o que é muito comum em TLC. Para resolver o problema da ausência de cor, é necessário realizar uma operação que se designa por **revelação do cromatograma**. Há duas maneiras de o fazer:



Figura 8 – Cromatogramas de TLC.

- Pode, simplesmente, observar-se o cromatograma sob luz ultravioleta. Algumas substâncias são naturalmente fluorescentes. Isto significa que a substância apresenta um brilho intenso quando nela incide luz ultravioleta intensa, pelo que as suas manchas serão bem visíveis nessa situação.
- Pode adicionar-se à fase estacionária uma substância que se torna fluorescente quando exposta à luz UV, como a fluoresceína. No local das manchas de componentes da mistura separados por cromatografia, o brilho desaparece e vê-se uma mancha escura.

Em alguns casos, é possível tornar as manchas visíveis fazendo-as reagir com uma solução contendo uma substância que origine um produto corado. É o caso da ninidrina, uma substância muito usada na revelação de cromatogramas de misturas de aminoácidos. Com um frasco de spray, espalha-se a solução de ninidrina sobre o cromatograma. Esta reage com os diferentes aminoácidos formando compostos corados.

Outro processo é colocar o cromatograma seco dentro de um recipiente tapado juntamente com uns cristais de iodo. Em alguns casos, o vapor de iodo pode reagir com as substâncias que constituem as manchas dos componentes. O iodo pode ser simplesmente adsorvido pelas manchas, o que lhes confere cor.

III – Cromatografia em coluna

A cromatografia em coluna usa uma coluna vertical de vidro para conter a fase estacionária. Os materiais da fase estacionária são os usados em TLC, ou seja, sílica gel (SiO_2) ou alumina (Al_2O_3). A coluna é cheia com uma mistura de fase estacionária e do eluente que se pretende usar, com a figura 9 A ilustra.

A mistura a separar deve ser preparada como uma solução concentrada da mistura, de preferência usando o eluente como solvente. Em seguida, adiciona-se a mistura corada e abre-se a torneira para que a mistura percorra a fase estacionária. Vai-se adicionando eluente, que arrasta a mistura à medida que esta desce na coluna. Os diferentes constituintes da mistura descem a coluna com velocidades diferentes, a qual depende da sua afinidade para a fase estacionária e para o eluente. A figura 9 B mostra a sequência de separação que se pode observar.

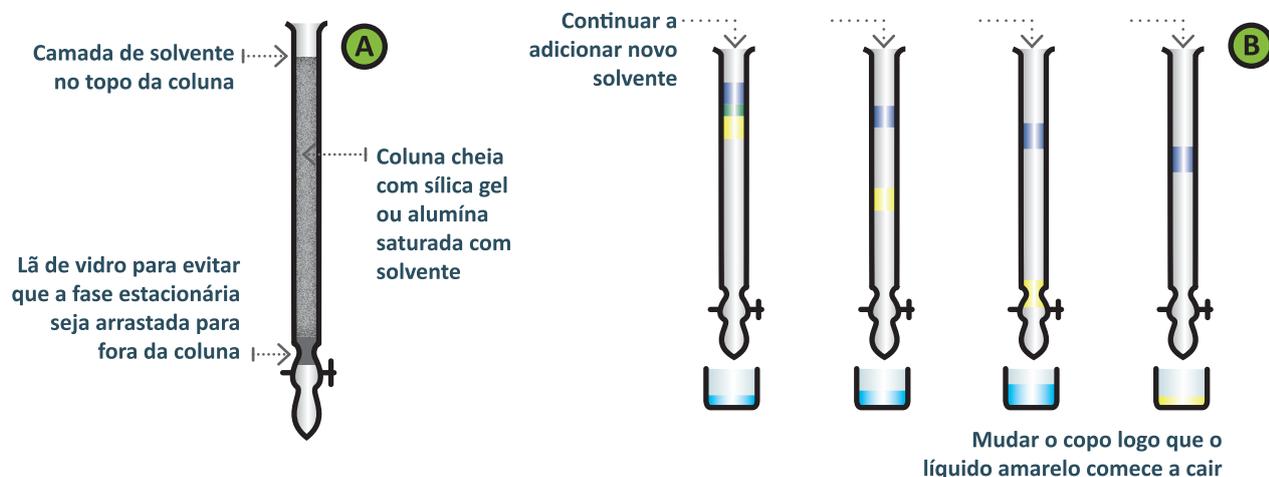


Figura 9 – Enchimento de uma coluna de cromatografia (A);
esquemática de uma cromatografia em coluna ao longo do tempo (B).

Atividade



Consultar o sítio da Internet, que simula a execução de uma cromatografia em coluna.

http://www.lapeq.fe.usp.br/labdig/animacoes/coluna_ani.php

IV – Técnicas avançadas de cromatografia

Existem outras técnicas de cromatografia, mais avançadas e mais complexas.

A **cromatografia líquida de alta pressão, HPLC** – sigla da frase em inglês *High Pressure Liquid Chromatography*, é uma forma altamente aperfeiçoada da cromatografia em coluna. Em vez do solvente percorrer a coluna por ação da gravidade, é forçado a percorrê-la sob altas pressões (cerca de 400 atm), o que torna o processo muito mais rápido. Também permite usar material de enchimento com partículas muito menores, aumentando assim a área de interação entre as partículas da fase estacionária e as unidades estruturais da mistura arrastadas pelo eluente. Por este facto, a separação dos componentes da mistura é muito bem conseguida. O outro aperfeiçoamento nesta técnica diz respeito aos métodos de deteção, que são automatizados e muito sensíveis.

Há duas variantes em HPLC, dependendo da polaridade relativa do solvente e da fase estacionária.

A **cromatografia gás-líquido, GLC** – sigla da frase em inglês *Gas Liquid Chromatography*, também é designada frequentemente por cromatografia em fase gasosa.

Neste caso, a fase móvel é um gás, como o hélio, e a fase estacionária é uma mistura de um sólido que absorveu um líquido de elevado ponto de ebulição. A rapidez com que um composto atravessa a coluna, dependerá da sua maior afinidade para o gás ou para o líquido absorvido pelo sólido. A figura 10 representa um diagrama de fluxo para este tipo de cromatografia.

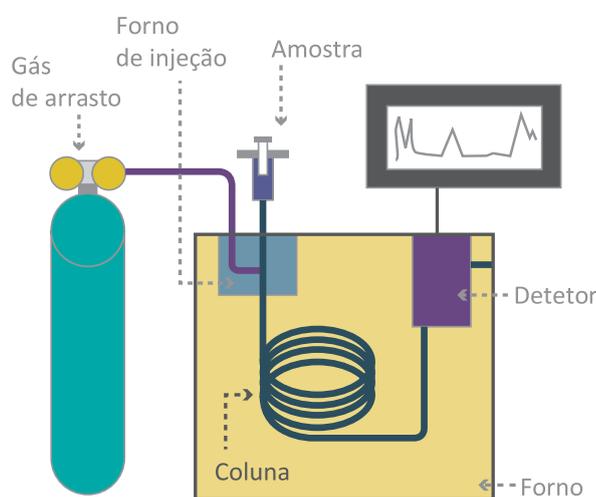


Figura 10 – Esquema de cromatografia gás-líquido.

Injeta-se na coluna um volume pequeníssimo da amostra em análise. A temperatura do forno, como o da figura 11 (A), pode ser controlada.

O valor da temperatura ideal será aquele que faz a amostra entrar em ebulição e ser transportada no estado gasoso para a coluna pelo hélio, ou por outro gás transportador.

A coluna mais comum é de aço inoxidável e tem 4 mm de diâmetro interno e entre 1 e 4 metros de comprimento (Fig. 11 B).

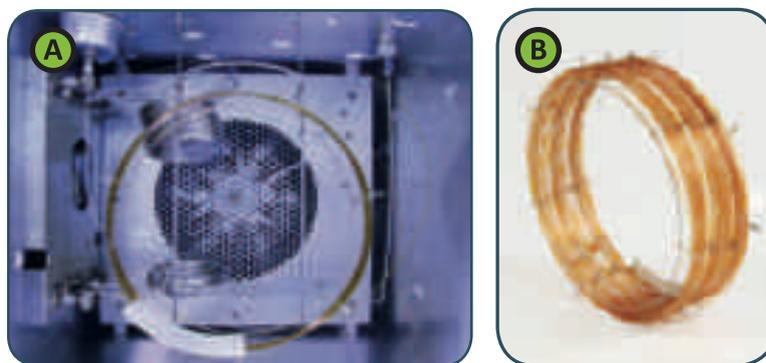


Figura 11 – Forno de um cromatógrafo gás-líquido (A); coluna para cromatógrafo gás-líquido.

O seu enchimento é feito com terra de diatomáceas, que é uma rocha muito porosa finamente dividida. Este material absorve líquidos de elevados pontos de ebulição, normalmente polímeros.

A coluna também está dentro de um forno e a sua temperatura pode variar de 50 °C a 250 °C. No início da análise a temperatura pode ser baixa e aumentar, de forma controlada, durante a análise. Este procedimento permite melhorar a separação e diminuir o tempo da análise, pois:

- Se a temperatura for mais baixa, a separação é melhor, mas mais demorada;
- Se a temperatura for mais elevada, a separação é menos eficiente, mas mais rápida.

A separação que ocorre à medida que a mistura flui na coluna pode envolver vários fenómenos:

- Um composto com ponto de ebulição superior à temperatura da coluna, tende a condensar no início da coluna. Contudo, alguma parte evaporará abaixo do ponto de ebulição, podendo condensar mais adiante noutra parte da coluna.

- Alguns compostos podem dissolver-se na fase estacionária; os mais solúveis demoram mais tempo dissolvidos na fase estacionária, enquanto os menos solúveis passarão mais tempo no gás. Dito de outro modo, a mistura divide-se entre a fase estacionária e o gás.

As substâncias que saem da coluna são identificadas no analisador e registadas como uma série de picos no cromatograma. Cada um desses picos representa um componente da mistura que passou no detetor. Além da identificação, os picos também permitem calcular as quantidades relativas de cada composto presente: as áreas subjacentes aos picos são proporcionais às quantidades de cada composto que chega ao detetor. Estas são medidas automaticamente pelo computador ligado ao analisador (Fig. 12).



Figura 12 – Cromatograma.