



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

JOÃO PEDRO FERREIRA

**MODELAGEM MULTIFÍSICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE  
SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA**

FLORIANÓPOLIS

2020

João Pedro Ferreira

MODELAGEM MULTIFÍSICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE  
SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de  
Alimentos da Universidade Federal de  
Santa Catarina para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador:

Prof. Dr. André Wust Zibetti

Coorientador:

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi

FLORIANÓPOLIS

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ferreira, João Pedro

MODELAGEM MULTIFÍSICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA / João Pedro Ferreira ; orientador, André Wust Zibetti, coorientador, Bruno Augusto Mattar Carciofi, 2020.

118 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Modelo Multifísico. 3. Cromatografia Gasosa. 4. Tempo de espera. 5. Tempo de Retenção. I. Zibetti, André Wust . II. Carciofi, Bruno Augusto Mattar . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

João Pedro Ferreira

**MODELAGEM MULTIFÍSICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO  
DE SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. André Wust Zibetti - presidente - UFSC

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto - membro externo - UFSC

Dr. Leandro Guarezi Nandi - membro externo – UFSC

Prof. Dr. Acácio Antonio Ferreira Zielinski – membro interno - UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia de Alimentos.

---

Profª. Sandra Regina Salvador Ferreira, Dra.

Coordenadora do Programa

---

Prof. Dr. André Wust Zibetti

Orientador(a)

Florianópolis, 2020.

Dedico este trabalho a meu avô Severino Manoel Ferreira (*in memoriam*) e a minha mãe, com todo o meu amor e gratidão.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o ponto de partida para todos os projetos da minha vida, que por seu amor incondicional sempre está me guiando para os melhores caminhos e me consolando nos momentos mais difíceis desta caminhada.

Aos meus familiares, que foram a base de todas as minhas conquistas. Em especial, minha querida mãe, Maria da Conceição Ferreira, por seu imensurável amor e doação, que enfrentando as adversidades da vida, como mãe solteira e empregada doméstica, conseguiu me dar todo o suporte para poder estudar e buscar meus objetivos. Também a minha irmã, Ana Claudia Ferreira, que estando ao meu lado em todos os passos, sempre me motivou e foi minha inspiração.

A minha esposa, Thayná Habeck, por sua cumplicidade, amor, companheirismo; que foi fundamental para o meu amadurecimento neste período. E aos meus sogros, Inaldo e a Lorena, que me acolheram com muita sinceridade e amor.

Ao meu orientador, André Wust Zibetti, pelas orientações, parceria, conhecimento transmitido, confiança e paciência; que sempre esteve à disposição para sanar dúvidas e melhorar o trabalho. Ao meu coorientador, Bruno Augusto Mattar Carciofi, pela orientação, presença em cada etapa do trabalho, pelas inúmeras contribuições e por todo conhecimento transmitido. Vocês foram fundamentais para o meu amadurecimento profissional e científico. Obrigado pela confiança e paciência ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca, pela disposição, correções e sugestões.

Ao Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI), por oferecer todas as condições para o desenvolvimento deste trabalho. A todos os amigos que conquistei no PROFI. E toda a equipe da simulação, em especial ao Melchor e a Ana Augusta que compartilharam conhecimentos e sempre auxiliaram no dia-a-dia.

A Central de Análises do EQA. E ao Leandro Nandi pela disponibilidade e contribuições, que enriqueceram o trabalho.

A todos os meus amigos. Em especial, Elyson Neves, por ser um irmão e estar presente em todos os momentos. A Walter Vicente pela amizade e por me motivar a tentar esta oportunidade. Aos amigos que conheci durante a graduação, João Henrique, Anderson Felipe, Thairís e Thuany por estarem juntos comigo desde o início, abraçando e cooperando para o crescimento mútuo. A Gerla Chinelate pela consideração e por estar me apoiando desde a graduação como orientadora e amiga.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade e suporte. A todos professores do programa, por todo conhecimento transmitido e apoio científico.

A Capes pela concessão da bolsa de estudos.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da concretização deste sonho.

*Se vi mais longe, foi por estar de pé sobre  
ombros de gigantes.*

(Isaac Newton, 1676)

## RESUMO

A cromatografia em fase gasosa é uma técnica analítica de separação aplicada com frequência nas áreas alimentícia, ambiental, química, forense e petrolífera. Entretanto, a determinação das condições de separação ainda é uma atividade que demanda tempo e recursos. Pensando nisso, a modelagem matemática é uma ferramenta que pode contribuir nesse contexto, auxiliando na predição de parâmetros cromatográficos e na determinação das condições de análise. As estratégias conhecidas na literatura de modelagem em cromatografia gasosa abordam normalmente o índice de retenção e modelos semi-empíricos e estatísticos. Apesar disso, pôde-se observar que a modelagem multifísica do processo de separação por cromatografia gasosa apresenta-se como uma nova estratégia, pois possibilita que sejam testadas variadas condições de funcionamento do cromatógrafo. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi construir um modelo matemático com todos os fenômenos físicos envolvidos no processo de separação por cromatografia gasosa e simulá-lo usando o *software* COMSOL *Multiphysics*®, visando demonstrar a sua potencial aplicação na determinação de condições de separação de compostos. O modelo foi validado quanto a descrição do escoamento da fase móvel, eluição dos compostos e predição dos parâmetros cromatográficos ( $t_M$ ,  $t_{Ri}$ ,  $W_{bi}$ ,  $h$  e  $R_s$ ). O modelo multifísico em 2D foi capaz de prever o tempo de espera ao considerar a dilatação da espessura da fase estacionária, descrever o escoamento da fase móvel e prever os parâmetros cromatográficos, com erros máximos de 0,20 min para o  $t_R$  e de 0,33 para  $W_b$  do p-Xileno e 0,22 para  $h$  do Etoxietano, esses erros ficaram na mesma ordem de grandeza de outros trabalhos consultados na literatura. A partir do modelo matemático ainda pode-se obter o perfil de concentração dos compostos nos dois modos de operação do CG com pressão (100kPa) e fluxo (1mL/min) constantes. Além disso, foi possível implementar programas de temperatura e pressão para prever os parâmetros avaliados. Os resultados obtidos pelo modelo matemático e suas funcionalidades o credenciam como promissor para aplicação na determinação de condições de separação de compostos, principalmente aqueles de difícil resolução.

**Palavras-chave:** Modelo Multifísico. Cromatografia Gasosa. Coluna Capilar. Tempo de Retenção. Tempo de espera.

## ABSTRACT

Gas chromatography is an analytical separation technique frequently applied in the food, environmental, chemical, forensic and oil fields. However, determining the separation conditions is still an activity that requires time and resources. With that, mathematical modeling can contribute in this context, helping in the prediction of chromatographic parameters and in the determination of the conditions of analysis. The strategies known in the gas chromatography modeling literature address retention index, semi-empirical and statistical models, but it was observed that the multiphysical modeling of the gas chromatography separation process presents itself as a new strategy, as it allows to be tested various operating conditions of the chromatograph. Based on this, the objective of this work was to build a mathematical model with all the physical phenomena involved in the gas chromatography separation process and to simulate it using the COMSOL Multiphysics® software, aiming to demonstrate its potential application in determining the separation conditions of gas compounds. In addition, for this, it was validated for the description of the flow of the mobile phase, elution of the compounds and prediction of the chromatographic parameters ( $t_M$ ,  $t_{Ri}$ ,  $W_{bi}$ ,  $h$  and  $R_s$ ). The multiphysical model 2D was able to predict the waiting time when considering the dilation of the thickness of the stationary phase, describe the flow of the mobile phase and predict the chromatographic parameters, with maximum errors of 0,20 min for  $t_R$  and 0,33 for  $W_b$  for p-Xylene and 0,22 for  $h$  for Etoxyethane, these errors were in the same order of magnitude as other works consulted in the literature. From the mathematical model it is still possible to obtain the concentration profile of the compounds in the two modes of operation of the GC at constant pressure (100kPa) and flow (1ml / min). It was also possible to implement temperature and pressure programs to predict the evaluated parameters. The results obtained by the mathematical model and its functionalities give credence to its application in the determination of conditions for the separation of compounds, especially those of difficult resolution.

**Keywords:** Multiphysical Model. Gas Chromatography. Capillary column. Retention time. Holdup time.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de Cromatografia .....	5
Figura 2- Animação estrutura genérica de um CG .....	7
Figura 3 - Representação esquemática do processo de separação por cromatografia gasosa ..	15
Figura 4 - Tipo comuns de colunas de cromatografia gasosa.....	16
Figura 5 - Tipos de colunas capilares .....	17
Figura 6- Estrutura coluna capilar .....	18
Figura 7- Imagem MEV (x200) da seção transversal radial de uma coluna capilar HP-5ms e suas dimensões. ....	19
Figura 8 - Diferentes resoluções cromatográficas .....	22
Figura 9- Processo de Simulação CFD.....	27
Figura 10 - Discretização de um domínio em Elementos Finitos .....	30
Figura 11 - Exemplos de elementos para diferentes dimensões.....	30
Figura 12 - As malhas estruturadas e não estruturadas geradas no COMSOL <i>Multiphysics</i> ®.	31
Figura 13 - Representação esquemática da geometria da coluna tridimensional, domínio de cálculo bidimensional axissimétrico e os mecanismos de transporte considerados na modelagem matemática. ....	33
Figura 14 - Geometria construída no COMSOL <i>Multiphysics</i> ®.....	41
Figura 15 - Malha estruturada construída no COMSOL <i>Multiphysics</i> .....	44
Figura 16 - Fluxograma Esquemático do Modelo Multifísico .....	45
Figura 17 - Interfaces das físicas no COMSOL .....	46
Figura 18 - Cromatógrafo HP 7890 e Coluna HP-5MS ( <i>Agilent Technologies</i> ).....	47
Figura 19 - Estratégias para separação de compostos .....	49
Figura 20 - Convergência dos tempos de espera da FM simulados nos dois modos de funcionamento do cromatógrafo.....	54
Figura 21 - Tempo de espera da FM em diferentes temperaturas, para Pressão e Fluxo Constante, obtidos com a resolução numérica utilizando as malhas 1, 2, 6, 7 e 8. ....	55
Figura 22 - Perfis de tempo de espera da FM determinados experimentalmente e simulados na condição a pressão constante (100 kPa). ....	57
Figura 23 - Perfis de tempo de espera da FM determinados experimentalmente e simulados na condição a fluxo constante (1mL/min). ....	58

Figura 24 - Dimensões da espessura do filme da FE sem e com o fenômeno de dilatação térmica .....	60
Figura 25 - Propriedades do gás de arraste (He) nas temperaturas estudadas.....	61
Figura 26 - Perfil de Pressão e Velocidade no modo de funcionamento do CG em pressão constante (100 kPa) .....	62
Figura 27 - Perfil de Pressão e Velocidade no modo de funcionamento do CG em fluxo constante (1mL/min) .....	63
Figura 28 - Cromatogramas do Hexano e Heptano nas simulações isotérmicas.....	67
Figura 29 - Perfil de Eluição ao longo da coluna. ....	68
Figura 30 - Perfil de concentração do Hexano e Heptano ao longo da coluna capilar.....	69
Figura 31 - Cromatogramas do Heptano, Tolueno, Etilbenzeno e p-xileno nas corridas isotérmicas de 50, 75, 100 e 150 °C .....	73
Figura 32 - Perfil de eluição do Heptano, Tolueno, Etilbenzeno e p-Xileno .....	75
Figura 33- Cromatogramas do Heptano, Tolueno, Etilbenzeno, p-xileno, Isopropanol e Etoxietano nos programas de temperatura 1 e 2.....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Aplicações típicas da Cromatografia Gasosa .....	6
Tabela 2 - Classificação da cromatografia gasosa em função da FE.....	9
Tabela 3 - Exemplos de fases estacionárias líquidas.....	11
Tabela 4-Modelos que descrevem a eluição de espécies químicas em coluna cromatográficas. .....	24
Tabela 5 - Condições inicial e de contorno para as equações diferenciais que descrevem o processo de separação por cromatografia gasosa em coluna capilar.....	38
Tabela 6 - Propriedades e suas equações inseridas no software COMSOL .....	42
Tabela 7 - Condições inicial e de contorno para as equações diferenciais que descrevem o processo de separação por cromatografia gasosa em coluna capilar.....	43
Tabela 8 - Parâmetros operacionais do cromatógrafo e do detector.....	49
Tabela 9 - Compostos constituintes da mistura 1 .....	50
Tabela 10 - Compostos constituintes da mistura 2 .....	51
Tabela 11 - Compostos constituintes da mistura 3 .....	52
Tabela 12 - Programas de temperatura utilizados para a separação da mistura 3 .....	52
Tabela 13 - Diferentes malhas computacionais estudadas .....	53
Tabela 14 - Coeficiente de partição e tempos de retenção do Hexano e Heptano .....	65
Tabela 15 - Parâmetros cromatográficos da eluição dos compostos: Hexano e Heptano .....	66
Tabela 16 - Coeficiente de Partição do Heptano, Tolueno, Etilbenzeno e p-Xileno.....	71
Tabela 17 - Tempos de retenção experimentais e preditos pelo modelo para os compostos da Mistura 2.....	71
Tabela 18 - Parâmetros cromatográficos da mistura 2 na corrida isotérmica em $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ....	74
Tabela 19 - Funções dos coeficientes de partição .....	77
Tabela 20- Tempos de retenção experimentais e preditos pelo modelo para os compostos da Mistura 3.....	78
Tabela 21- Parâmetros cromatográficos da mistura 3 nos Programas de Temperatura 1 e 2...80	

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

FM – Fase Móvel

FE – Fase Estacionária

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

PC – Pressão Constante

FC – Fluxo Constante

CG – Cromatografia Gasosa

## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
<b><u>Escoamento Fase móvel</u></b>		
$\rho_{gas}$	Massa específica do gás transportador	[kg m <sup>-3</sup> ]
$\mu$	Viscosidade da fase Móvel	[Pa·s]
$P_{in}$	Pressão de Entrada	[Pa]
$P_{out}$	Pressão de Saída	[Pa]
$u$	Velocidade	[m s <sup>-1</sup> ]
$u_z$	Velocidade componente z	[m s <sup>-1</sup> ]
$u_r$	Velocidade componente r	[m s <sup>-1</sup> ]
$t$	Tempo	[s]
$T$	Temperatura	[K]
$C_p$	Calor específico do gás	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$R$	Constante Universal dos Gases	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$k_{gas}$	Condutividade térmica do gás	[W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\gamma$	Relação Calores específicos	[-]
$L$	Comprimento da coluna	[m]
$di$	Diâmetro interno	[mm]
<b><u>Transporte e Separação das espécies químicas</u></b>		
$C_{mi}$	Concentração da espécie i na FM	[mol m <sup>-3</sup> ]
$C_{si}$	Concentração da espécie i na FE	[mol m <sup>-3</sup> ]
$D_{mi}$	Coefficiente de difusão da FM e a espécie i	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$D_{si}$	Coefficiente de difusão da FE e a espécie i	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$n_i$	Vetor fluxo mássico de uma espécie	[kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$K_i$	Coefficiente de Partição ou Distribuição	[-]
$k'_i$	Fator de capacidade ou retenção	[-]
$\beta$	Relação entre fases	[-]
$u_i$	Velocidade da espécie i	[m s <sup>-1</sup> ]
$\theta$	Fração de tempo a espécie passa fase móvel	[-]
$V_m$	Volume da Fase móvel	[m <sup>3</sup> ]

$V_s$	Volume da Fase estacionária	[m <sup>3</sup> ]
$df$	Espessura do filme	[μm]

**Parâmetros Cromatográficos**

---

$\alpha$	Retenção relativa	[-]
$t_M$	Tempo de espera ( <i>Dead time</i> )	[s]
$t_{Ri}$	Tempo de retenção da espécie i	[min]
$w_{bi}$	Largura da base do pico da espécie i	[min]
$R_s$	Resolução	[-]

---

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS.....	3
1.1.1	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>3</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1	DEFINIÇÃO E NATUREZA DA CROMATOGRAFIA.....	4
2.1.1	<b>Tipos de Cromatografia</b> .....	<b>4</b>
2.2	CROMATOGRAFIA GASOSA .....	6
2.2.1	<b>Componentes de um CG</b> .....	<b>7</b>
2.2.2	<b>Fase Móvel</b> .....	<b>8</b>
2.3	TIPOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA.....	8
2.3.1	<b>Cromatografia Gás-Líquido (CGL)</b> .....	<b>9</b>
2.3.2	<b>Fases Estacionárias Líquidas</b> .....	<b>10</b>
2.4	MECANISMO DA SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO ....	11
2.4.1	<b>Coefficiente de partição ou distribuição</b> .....	<b>12</b>
2.5	TIPOS DE COLUNAS.....	16
2.5.1	<b>Colunas Capilares</b> .....	<b>17</b>
2.6	PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS .....	20
2.6.1	<b>Tempo morto ou de espera (<math>t_M</math>)</b> .....	<b>20</b>
2.6.2	<b>Tempo de retenção (<math>t_R</math>)</b> .....	<b>20</b>
2.6.3	<b>Fator de Retenção ou de capacidade (<math>k'</math>)</b> .....	<b>21</b>
2.6.4	<b>Relação de fase (<i>Phase ratio</i> - <math>\beta</math>)</b> .....	<b>21</b>
2.6.5	<b>Resolução cromatográfica (<math>R_s</math>)</b> .....	<b>22</b>
2.7	MODELOS MATEMÁTICOS EXISTENTES PARA O PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CG .....	23

2.8	FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL .....	26
2.8.1	<b>Simulação numérica utilizando <i>COMSOL Multiphysics</i>®</b> .....	<b>28</b>
2.8.2	<b>Método dos elementos finitos (MEF)</b> .....	<b>29</b>
2.8.3	<b>Elementos e Malha</b> .....	<b>29</b>
3	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA</b> .....	<b>32</b>
3.1	MODELO MULTIFÍSICO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA .....	34
3.1.1	<b>Escoamento da Fase Móvel</b> .....	<b>34</b>
3.1.2	<b>Aquecimento da Coluna</b> .....	<b>36</b>
3.1.3	<b>Transporte e Separação das Espécies Químicas</b> .....	<b>36</b>
3.1.4	<b>Condições Iniciais e de Contorno</b> .....	<b>38</b>
4	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
4.1	ASPECTOS COMPUTACIONAIS .....	40
4.2	MÉTODO NUMÉRICO .....	40
4.2.1	<b>Pré-Processamento</b> .....	<b>40</b>
4.2.1.1	Construção da Geometria .....	40
4.2.1.2	Propriedades Físicas e Parâmetros utilizados para a resolução do modelo .....	42
4.2.1.3	Condições Iniciais e de Contorno .....	42
4.2.1.4	Geração da Malha .....	43
4.2.2	<b>Processamento</b> .....	<b>45</b>
4.2.3	<b>Pós-Processamento</b> .....	<b>46</b>
4.3	EXPERIMENTOS (GC-MS) .....	47
4.3.1	<b>Calibração da Coluna</b> .....	<b>47</b>
4.3.2	<b>Determinação do tempo de espera da fase móvel</b> .....	<b>48</b>
4.3.3	<b>Medição do Coeficiente de Partição</b> .....	<b>48</b>
4.3.4	<b>Estudos de Separação de Espécies Químicas</b> .....	<b>49</b>
4.3.4.1	Separção – Mistura 1 .....	50

4.3.4.2	Separação – Mistura 2 .....	50
4.3.4.3	Separação – Mistura 3 .....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
5.1	ESTUDO DA MALHA COMPUTACIONAL .....	53
5.2	TEMPO DE ESPERA DA FASE MÓVEL .....	56
5.3	PERFIS DE PRESSÃO E VELOCIDADE .....	61
5.4	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CG .....	64
<b>5.4.1</b>	<b>Estudo separação – Mistura 1 .....</b>	<b>64</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Estudo Separação – Mistura 2 .....</b>	<b>70</b>
<b>5.4.3</b>	<b>Estudo Separação – Mistura 3 .....</b>	<b>76</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>83</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>84</b>

## DIAGRAMA CONCEITUAL

### MODELAGEM MULTIFÍSICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

#### ***O quê?***

Modelagem multifísica e simulação numérica do processo de separação por cromatografia gasosa.

#### ***Porquê?***

- A cromatografia gasosa é uma técnica analítica de separação utilizada para identificação e quantificação de espécies químicas presentes em uma amostra. Sua aplicação comporta uma ampla variedade de amostras, permitindo análises de compostos voláteis do ramo alimentício, químico, ambiental, petrolífero e forense;
- A determinação de condições de separação demanda tempo e custos adicionais de recursos ;
- A modelagem matemática auxilia na predição do tempo de retenção e determinação das melhores condições do processo de separação.

#### ***O que já existe?***

- Modelos semi-empíricos, matemáticos e estatísticos para predição do tempo de retenção e estimação de parâmetros cromatográficos, termodinâmicos e geométricos das colunas;
- Uma variedade de métodos existentes na literatura são utilizados para prever os tempos de retenção. Estes métodos tipicamente relacionam tempos de retenção a parâmetros termodinâmicos e índices de retenção.

#### ***Hipóteses da pesquisa***

- O modelo multifísico proposto representa o processo de cromatografia gasosa;
- É possível prever os parâmetros cromatográficos e físicos do modelo;
- Pode-se determinar as melhores condições de processo para que ocorra a separação de espécies químicas;

#### ***Resultados esperados***

- Validação do modelo matemático;
- Predição dos parâmetros cromatográficos ( $t_M$ ,  $t_R$ ,  $W_b$  e  $h$ ) e físicos do processo;
- Determinação das melhores condições de processo para otimizar a separação de compostos.

#### ***Diferencial***

- Modelagem multifísica;
- Possibilidade de programar diferentes condições de funcionamento do cromatógrafo;
- Estudo das melhores condições para a separação de compostos químicos.

## 1 INTRODUÇÃO

A Cromatografia Gasosa (CG) é utilizada em laboratórios de pesquisa e industriais para separação, identificação e quantificação de compostos em uma mistura. Esta técnica também é realizada em laboratórios ambientais e forenses, pois permite a detecção de quantidades mínimas das espécies químicas presentes na amostra. Uma ampla variedade de amostras pode ser analisada como derivados de petróleo, pesticidas, alimentos, aromas e contaminantes químicos, abrangendo um grande número de fontes e matrizes, desde que os compostos sejam termicamente estáveis e voláteis. (BLUMBERG, 1999; RAHMAN *et al.*, 2015; UCLA, 2014).

A CG é classificada de acordo com a fase estacionária em Gás-Sólido (CGS) ou Gás-Líquido (CGL), sendo esta última a mais utilizada. Cada tipo de CG apresenta um mecanismo diferente para separação dos componentes. Na CGS a separação é governada pela adsorção das espécies junto a fase estacionária ou ao suporte sólido que possui ampla área superficial. Já na CGL ocorre a absorção das espécies na fase estacionária e o mecanismo que melhor a descreve é a partição das espécies entre as fases, onde a separação ocorre em função das concentrações das espécies químicas na fase móvel e estacionária (BLUMBERG, 1999; DEURSEN, 2002; SNYDER, 1992; SPARKMAN *et al.* 2011; COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006).

Antes que uma mistura possa ser analisada por CG, um método adequado deve ser desenvolvido, otimizado e validado de acordo com os objetivos da separação (eficiência e resolução). Além disso, o tipo de fase estacionária, dimensões da coluna, modo de funcionamento do cromatógrafo (pressão ou fluxo constante) e a temperatura da análise (constante ou programada) devem ser otimizados para permitir que as espécies químicas de interesse sejam separadas (BOSWELL *et al.*, 2012; CASTELLO; MORETTI; VEZZANI, 2009; HOU; STEVENSON; HARYNUK, 2018a; STEVENSON; HARYNUK, 2019).

Na prática o processo de separação usando CG inicia fazendo palpites de condições de processo razoáveis para alcançar a separação desejada. Em seguida, por tentativa e erro, ajusta-se os parâmetros até que a separação seja satisfatória. Essa abordagem não é eficiente e demanda tempo, que poderia ser gasto na análise real, e recursos. Com isso, nos últimos anos, pesquisadores tem desenvolvido métodos e ferramentas para prever e simular as separações em cromatografia gasosa. As principais abordagens para modelagem e simulação de separações em CG tem como foco a predição do tempo de retenção e às vezes largura do pico dos compostos, através de isotermas ou programas de temperatura. Alguns ainda conseguem obter seus parâmetros termodinâmicos implementando algoritmos de otimização (ALDAEUS;

THEWALIM; COLMSJÖ, 2007; CASTELLO; MORETTI; VEZZANI, 2009; CLAUMANN *et al.*, 2015; HOU; STEVENSON; HARYNUK, 2018b).

A predição de parâmetros como largura da base e altura do pico em comparação com o tempo de retenção, caracterizam estudos promissores na área de cromatografia, pois ainda tem-se a dificuldade da predição de um cromatograma completo. Krisnangkura *et al.* (2006) melhorou a predição da largura de pico com a inclusão de termos para elucidar a geometria da coluna e as taxas de fluxo do gás de arraste. Aldaeus *et al.* (2007) utilizaram o método de elementos finitos para prever  $t_R$  e  $w_b$ , trabalhando com programas de temperatura em CG, considerando a coluna em 1D. Hou *et al.* (2018), e Stevenson e Harynuk (2019) também calcularam parâmetros cromatográficos, termodinâmicos e geométricos da coluna através de algoritmos de otimização através de modelos clássicos de predição utilizados em cromatografia.

Mesmo havendo trabalhos relevantes na predição de parâmetros cromatográficos ainda é um desafio a determinação das condições de processo para separação de compostos em CG. Além disso, diante dos modelos explanados na literatura pôde-se observar que a modelagem multifísica do processo de separação por cromatografia gasosa apresenta-se como uma estratégia singular, uma vez que esta modelagem é solucionada através da simulação computacional dos múltiplos fenômenos físicos do processo acoplados e interagentes, possibilitando que sejam testadas variadas condições de funcionamento do cromatógrafo, como por exemplo implementar pressão e fluxo constante, além de programas de pressão que é um limitante para outras estratégias. Esta modelagem é solucionada através da simulação computacional dos múltiplos fenômenos físicos do processo acoplados e interagentes.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Construir e simular um modelo físico-matemático que descreva o processo de separação por Cromatografia Gasosa visando a determinação de condições de processo que otimize a separação de compostos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Identificar os fenômenos do processo de separação por Cromatografia gasosa de coluna capilar;
- Construir um modelo multifísico para o processo de separação por cromatografia gasosa em coluna capilar acoplando as equações diferenciais da quantidade de momento, conservação da energia, conservação da massa e do transporte de espécies químicas diluídas, e o simular numericamente com o método dos elementos finitos através do *software COMSOL Multiphysics*®;
- Avaliar o modelo matemático quanto a descrição do escoamento do gás de arraste nos dois mecanismos de funcionamento do cromatógrafo, à pressão constante e a fluxo constante, afim de validar o tempo de espera da fase móvel;
- Avaliar o modelo multifísico quanto a predição dos parâmetros cromatográficos ( $t_R$ ,  $W_b$  e  $h$ ) e eluição de compostos em corridas isotérmicas ou com programas de temperatura;
- Realizar estudos com misturas para avaliar a aplicação do modelo, visando sugerir melhores condições de funcionamento do CG para otimizar a separação de compostos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DEFINIÇÃO E NATUREZA DA CROMATOGRAFIA

A cromatografia é um processo de separação que utiliza a diferença entre os coeficientes de equilíbrio de espécies químicas presentes em uma mistura. Analiticamente é definida como um método que permite a separação, identificação e determinação de componentes químicos de misturas complexas (SKOOG, 2010; VOGEL e HARRIS, 2011; SPARKMAN *et al.* 2011). A técnica de separação por cromatografia pode ser melhor explicitada através dos seguintes princípios:

- Existem de duas fases distintas: uma fixa e uma móvel;
- A fase móvel (FM) transporta as espécies químicas por toda fase estacionária (FE) e durante o deslocamento acontece uma rápida transferência de massa entre as fases, ocorrendo um equilíbrio local instantâneo;
- Os componentes da mistura analisada devem ser solúveis na FM e existe um tipo de processo físico-químico que faz com que estes possuam alguma afinidade com a FE.
- As constantes de equilíbrio das diferentes espécies da mistura devem diferir suficientemente para que haja a separação.

Em outras palavras, a mistura a ser analisada deve estar dissolvida em um fluido que escoar através de uma fase fixa e nela os componentes da mistura equilibram-se entre as duas fases, porém um equilíbrio estático real e convencional é impossível porque o movimento do fluido de arraste desloca constantemente o equilíbrio, com isso os compostos são transportados pelo fluido em movimento e ao mesmo tempo são separados. (GUIOCHON e GUILLEMIN, 1988). Devido a existência de um grande número processos físicos e químicos que estabelecem o equilíbrio entre diferentes fases, o método de separação por cromatografia se destaca por sua versatilidade (VOGEL e HARRIS, 2011).

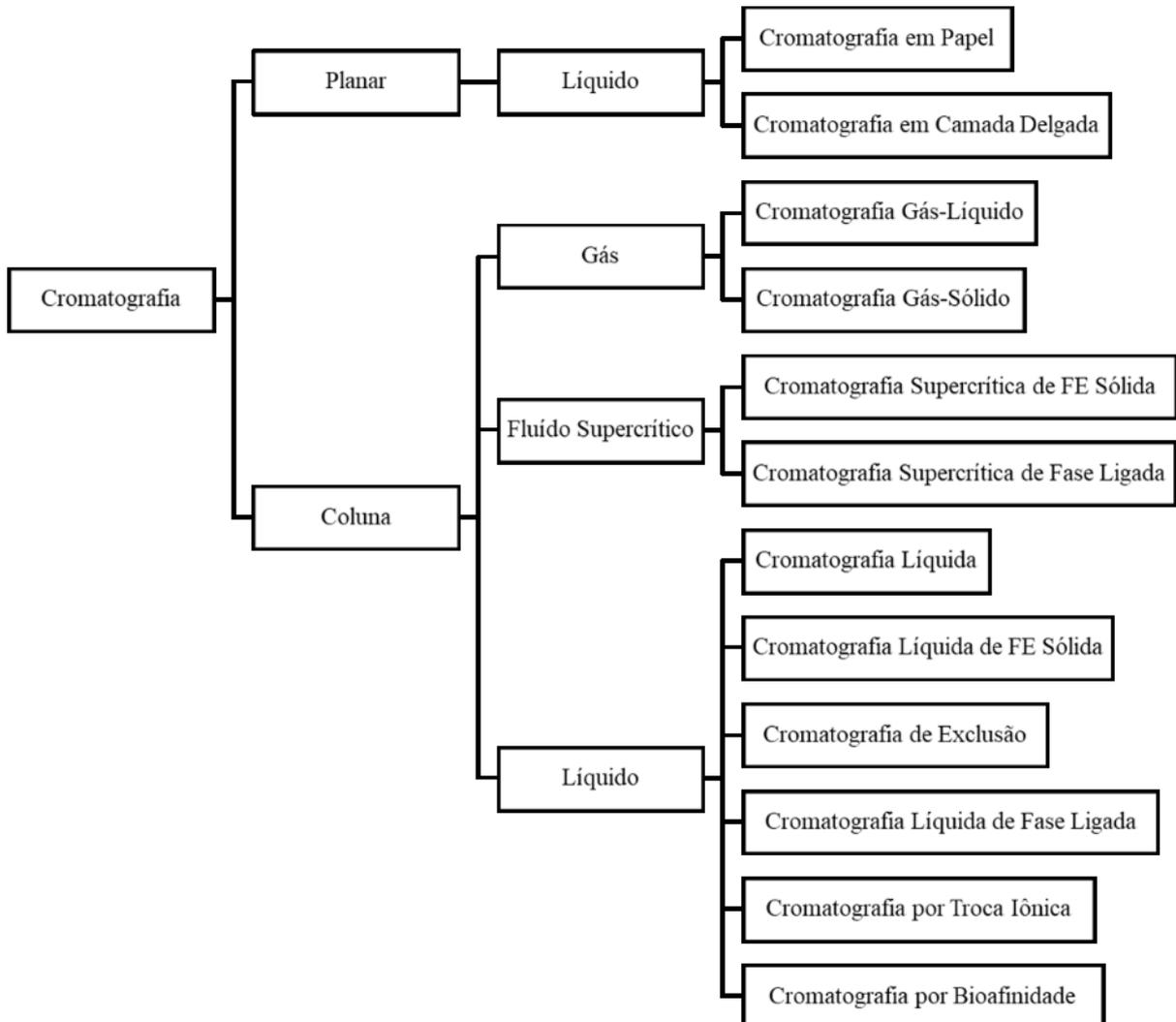
#### 2.1.1 Tipos de Cromatografia

Existem diversos tipos de cromatografia diferindo um do outro em detrimento do tipo de fase estacionária e móvel são utilizadas. O princípio permanece o mesmo, onde as diferentes afinidades dos componentes de uma amostra em relação a fase estacionária resultam na

separação diferencial dos componentes. O modo de interação dos componentes com a FE pode mudar dependendo da técnica cromatográfica (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006; SKOOG, 2010).

As principais técnicas cromatográficas conhecidas estão demonstradas no seguinte diagrama (Figura 1).

Figura 1 - Tipos de Cromatografia



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Os tipos de cromatografia são classificados em relação ao formato do suporte que pode ser planar ou cilíndrico (coluna), ao tipo de FM que pode ser um gás, fluido supercrítico ou líquido. Outro fator que define o tipo de cromatografia está diretamente relacionado ao tipo de FE utilizada, cabe ressaltar que somente a FE define o mecanismo de separação da mistura (RAHMAN *et al.*, 2015; SCOTT, 2005; SNYDER, 1992).

## 2.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

A Cromatografia Gasosa (CG) é utilizada em laboratórios de pesquisa e industriais para separação, identificação e quantificação de compostos em uma mistura. Esta técnica também é realizada em laboratórios ambientais e forenses, pois permite a detecção de quantidades mínimas das espécies químicas presentes na amostra. Uma ampla variedade de amostras podem ser analisadas desde que os compostos sejam termicamente estáveis e voláteis (BLUMBERG, 1999; RAHMAN *et al.*, 2015; UCLA, 2014). Martin e James (1941) propuseram a separação de espécies químicas em colunas cromatográficas a gás e desde então tornou-se um dos métodos de separação mais importantes utilizados para fins analíticos. Na Tabela 1, são apresentadas algumas aplicações da CG.

Tabela 1- Aplicações típicas da Cromatografia Gasosa

<b>Aplicações</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Referências</b>
<b>Análise de alimentos e aromas</b>	Óleos essenciais, compostos fenólicos e contaminantes químicos.	HAMEED, <i>et al.</i> , 2015; PROESTOS, <i>et al.</i> , 2006; CAJKA e HAJLSLOVA, 2014.
<b>Análise ambiental</b>	PAH, pesticidas, herbicidas e benzeno.	POSTER, <i>et al.</i> , 2006 e MAZLAN, <i>et al.</i> , 2017.
<b>Análise química industrial</b>	Álcool, hidrocarbonetos halogenados, solventes aromáticos e fenóis.	NAVAS; FORTEZA e CERDÀ, 2012; GRESSLER, <i>et al.</i> , 2012; CAJKA e HAJLSLOVA, 2014.
<b>Análise da indústria petroleira</b>	Gasolina, compostos sulfurados voláteis e gases de refinaria.	YANG, <i>et al.</i> , 2016 e LIANG, <i>et al.</i> , 2018

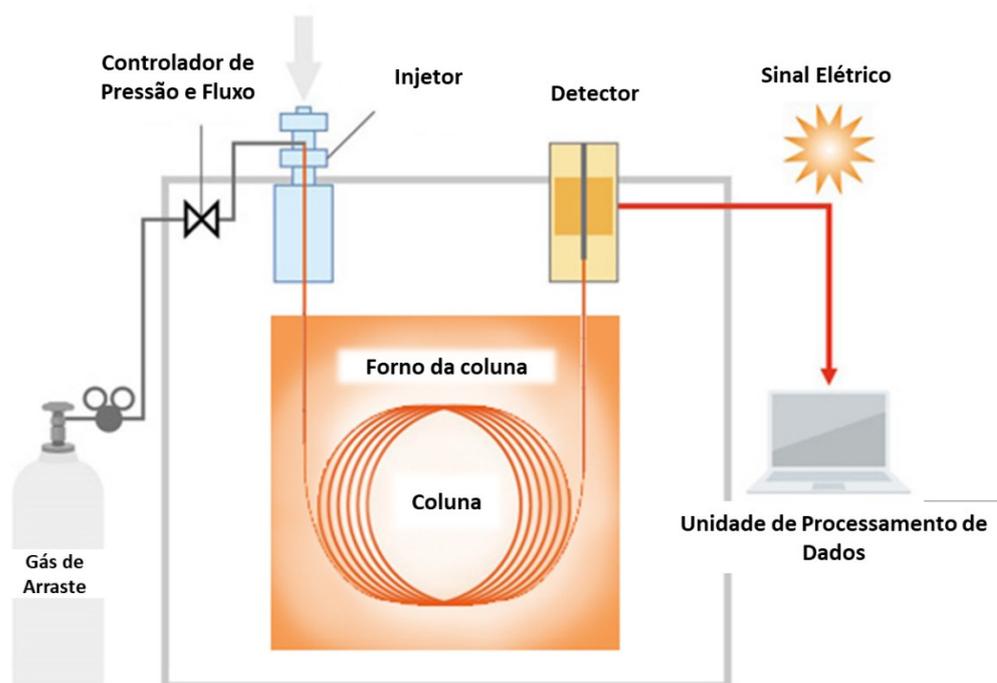
Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Como todas as outras técnicas cromatográficas, a CG é constituída por uma fase móvel e uma fase estacionária, neste caso, a fase móvel é constituída por um gás transportador que deve ser inerte. Já a fase estacionária, pode estar presente em uma coluna empacotada, onde o empacotamento ou suporte sólido atua como fase estacionária ou em colunas abertas em que a fase estacionária pode ser o suporte sólido ou um filme líquido, uniformemente distribuído no suporte, constituído de um polímero de alto ponto de ebulição e elevada viscosidade (BLUMBERG, 1999; DEURSEN, 2002; PETERSON; HELFFERICH, 1965; SNYDER, 1992)

### 2.2.1 Componentes de um CG

Os componentes de um CG incluem o injetor de amostra, o controlador de fluxo, a coluna, o forno da coluna, o detector e um computador para obtenção e análise de dados. Uma combinação de sensores eletrônicos e bombas podem manter o fluxo da fase móvel constante ou variável de 0,001 a 100 mL por minuto. A Figura 2 mostra os componentes típicos de um sistema de CG. Inicialmente no injetor ocorre a volatilização rápida e injeção da amostra e posteriormente o gás de arraste transporta a amostra volatilizada para a coluna cromatográfica, onde haverá a separação. O gás de arraste é fornecido à coluna pelo sistema de controle de pressão/fluxo. Como isso, tanto a pressão quanto o fluxo do gás são controlados com precisão. (SKOOG, 2010; VOGEL e HARRIS, 2011; SPARKMAN *et al.* 2011).

Figura 2- Animação estrutura genérica de um CG



Fonte: Adaptado de SHIMADZU, 2019.

Ao percorrer a coluna as espécies químicas são detectadas através de um detector acoplado na saída da coluna, que fornece ao *software* o tempo exato de eluição. Existem vários tipos de detectores, incluindo: detector de ionização de chama (FID), detector de condutividade térmica (TCD), detector fotométrico de chama (FPD), detector de captura de elétrons (ECD) e espectrômetro de massa (MS). A combinação com espectrômetros de massa, refina a separação do CG com análises de massa adicionais, tempos de execução rápidos e *software* robusto de

aquisição e análise de dados (BLUMBERG, 1999; DEURSEN, 2002; RAHMAN *et al.*, 2015; SNYDER, 1992). Os instrumentos de CG geralmente possuem uma temperatura máxima de 300 a 350 °C, qualquer temperatura acima da máxima pode comprometer a análise dos dados, além de causar danos a fase estacionária (SPARKMAN *et al.* 2011; COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006).

### 2.2.2 Fase Móvel

Como o nome já sugere a cromatografia gasosa se diferencia dos outros tipos de cromatografia, em primeira estância, por esta trabalhar com uma fase móvel gasosa. Entretanto, não é qualquer gás que pode ser utilizado como fase móvel, pois alguns critérios devem ser cumpridos. Primeiramente os gases utilizados na CG devem ser inertes, ou seja, não reagir nem com a fase estacionária nem a amostra. Além disso, os gases utilizados como FM devem ser compatíveis com o detector utilizado (RAHMAN *et al.*, 2015; SNYDER, 1992). Os gases frequentemente utilizados em CG são o hélio, argônio, nitrogênio e hidrogênio. O hidrogênio geralmente oferece o melhor desempenho, porém sua utilização é limitada por razões de segurança (SKOOG, 2010; VOGEL e HARRIS, 2011).

## 2.3 TIPOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA

A CG é classificada de acordo com a fase estacionária, que pode ser sólida como na cromatografia Gás-Sólido (CGS) ou líquida como no caso da cromatografia Gás-Líquido (CGL). Dos dois tipos de CG, a CGL é a mais comum. Além disso, cada FE apresenta um mecanismo diferente para separação dos componentes (BLUMBERG, 1999; DEURSEN, 2002; SNYDER, 1992). Na CGS a separação é governada pela adsorção das espécies junto ao suporte sólido que possui ampla área superficial. Já na separação por CGL ocorre a absorção das espécies e o mecanismo que melhor a descreve é a partição das espécies entre as fases, onde a separação ocorre em função das concentrações das espécies químicas relativas a fase móvel e estacionária, Tabela 2 (SPARKMAN *et al.* 2011; COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006).

Tabela 2 - Classificação da cromatografia gasosa em função da FE

<b>Classificação</b>	<b>Fase estacionária</b>	<b>Mecanismo de separação</b>
<b>Gás-Líquido (CGL)</b>	Líquido adsorvido ou ligado à superfície de um sólido	Partição entre o gás e o líquido
<b>Gás-Sólido (CGS)</b>	Sólido de elevada área superficial	Adsorção

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

A cromatografia gás-líquido possui um amplo uso em todas as áreas da ciência, já a gás-sólido tem aplicação limitada em virtude da retenção semipermanente de moléculas polares que ao eluirm produzem picos deformados em consequência da natureza não-linear do processo de adsorção, sendo recomendada somente na separação de certas espécies gasosas de baixo peso molecular (BLUMBERG, 1999; SNYDER, 1992; TOVAR, 2014). O presente estudo terá um direcionamento à CGL, pois o modelo foi desenvolvido para representar a coluna HP-5MS da *Agilent Technologies*, cuja FE é líquida e tem por vantagem um amplo espectro de aplicação.

### 2.3.1 Cromatografia Gás-Líquido (CGL)

Na CGL, a separação das espécies ocorre com a fase estacionária líquida que reveste a parede interna da coluna. Assim que as espécies químicas são injetadas e transportadas pelo gás de arraste elas são solubilizadas de acordo com sua afinidade pela FE. Além da afinidade pela FE, o ponto de ebulição das espécies é fundamental para a separação das espécies, pois quanto mais volátil menos elas irão interagir com a FE (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006; SPARKMAN *et al.* 2011).

Geralmente, escolhe-se a polaridade da fase estacionária baseando-se na polaridade dos componentes da amostra, pois quando se tem uma boa semelhança, a ordem de eluição é determinada pelo ponto de ebulição dos compostos. Quanto maior a semelhança das polaridades da fase estacionária e do composto, o tempo de retenção aumenta, porque o composto interage mais fortemente com a FE. Logo, como resultado, temos que os compostos polares têm longos períodos de retenção nas fases estacionárias polares e menores tempos de retenção nas colunas não polares usando a mesma temperatura (BRUNEEL *et al.*, 2016; DIJKSTRA; KEPPLER; SCHOLS, 1955; RONCO *et al.*, 2019). A CGL pode ser aplicada às espécies relativamente voláteis e termicamente estáveis a temperaturas próximas ao valor máximo de operação. (VOGEL e HARRIS, 2011; RONCO *et al.*, 2019; SKOOG, 2010).

### 2.3.2 Fases Estacionárias Líquidas

As propriedades desejáveis de uma fase líquida em uma coluna cromatográfica gás-líquido são:

- Baixa volatilidade;
- Estabilidade térmica;
- Inércia química;
- Características de solvente apropriadas.

Atualmente muitos polímeros vêm sendo propostos como FE no desenvolvimento da CGL. A escolha de uma apropriada FE é crucial para o sucesso de uma separação, uma vez que depende muito da sua afinidade com a amostra analisada. O tempo de retenção para uma espécie química na coluna depende da sua constante de distribuição (partição) que, por sua vez, está relacionada com a natureza química da fase estacionária, ou seja, sua polaridade (BUREL *et al.*, 2017; DIJKSTRA; KEPLER; SCHOLS, 1955; RONCO *et al.*, 2019).

A polaridade é o efeito de campo elétrico na vizinhança imediata da molécula e é medido pelo momento de dipolo das espécies. As FE do tipo não polares são em sua maioria são hidrocarbonetos e dialquil siloxanos, enquanto as fases de poliésteres são altamente polares. Os analitos polares incluem os álcoois, ácidos e aminas; os solutos de polaridade média englobam os éteres, as cetonas e os aldeídos. Já os hidrocarbonetos saturados são não polares (SKOOG, 2010; VOGEL e HARRIS, 2011).

Na Tabela 3, são apresentadas algumas fases estacionárias líquidas utilizadas, suas variações comerciais, temperatura máxima de operação e principais aplicações.

Tabela 3 - Exemplos de fases estacionárias líquidas

<b>Fase Estacionária</b>	<b>Nome Comercial</b>	<b>T máx. (°C)</b>	<b>Aplicações</b>
Polidimetilsiloxano	OV-1, SE-30	350	Fase não polar de uso geral, hidrocarbonetos aromáticos, polinucleares, esteroides, PCBs
5% fenil-polidimetilsiloxano	OV-3, SE-52, HP-5ms	325	Éteres metílicos de ácidos graxos, siloxano alcalóides, drogas, compostos halogenados
50% fenil-polidimetilsiloxano	OV-17	250	Drogas, esteróides, pesticidas, glicóis
Polietileno glicol	Carbowax 20M	250	Ácidos livres, álcoois, éteres, óleos essenciais, glicóis
50% cianopropil-polidimetilsiloxano	OV-275	240	Ácidos graxos poli-insaturados, ácidos polidimetilsiloxano rosíneos, ácidos livres, álcoois

Fonte: Adaptado de COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006.

A temperatura máxima de operação da coluna é estimada de forma que o ponto de ebulição da FE seja pelo menos 100°C maior, para não haver sangramento da coluna e diminuição de sua capacidade de separação (KLEE *et al.*, 2015; SKOOG, 2010).

#### 2.4 MECANISMO DA SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO

Autores destacam que a separação das espécies químicas na CGL é governada pela volatilidade relativa das espécies e por sua semelhança química com a fase estacionária (polaridade) (BLUMBERG, 1999; CASTELLS, 2004; DEURSEN, 2002; RAHMAN *et al.*, 2015; ZEEUW; DE ZEEUW, 2014). A volatilidade das espécies químicas auxilia no processo de separação, pois quanto mais volátil a espécie, maior a tendência de esta permanecer na fase de vapor e conseqüentemente passar maior tempo na fase móvel, interagindo menos com a fase estacionária. Menos interação com a FE indica um menor tempo de retenção em relação a uma outra espécie química. O ponto de ebulição de um composto é frequentemente relacionado à sua polaridade, ou seja, quanto menor o ponto de ebulição, maior a pressão de vapor do

composto e menor o tempo de retenção. (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006; SPARKMAN *et al.* 2011).

Havendo semelhança entre a FE e as espécies químicas da amostra, a temperatura do forno da coluna do CG atua como um importante variável para a separação, pois possibilita que sejam estudadas melhores condições de processo para a separação das espécies (SPARKMAN *et al.* 2011). O forno pode funcionar em temperatura constante (separação isotérmica) ou programando-se rampas de temperatura na faixa de 3 a 40 °C/ min, de modo que as espécies alcancem uma melhor resolução para cada tipo de amostra (BOSWELL *et al.*, 2012; LEBRÓN-AGUILAR; QUINTANILLA-LÓPEZ; GARCÍA-DOMÍNGUEZ, 1997; NAHIR; MORALES, 2000).

Autores destacam que o mecanismo de separação que mais se adequa a esse tipo de cromatografia é a partição ou distribuição das espécies presentes na fase móvel e na fase estacionária (CHAO; LU; YANG, 2014; DIJKSTRA; KEPPLER; SCHOLS, 1955; HOU; STEVENSON; HARYNUK, 2018a; TOVAR, 2014).

#### 2.4.1 Coeficiente de partição ou distribuição

O coeficiente de partição ou de distribuição para o equilíbrio gás-líquido de um soluto volátil entre um gás e uma fase líquida é definido pela relação mostrada na Eq. 2.4.1.

$$K = \frac{C_{si}}{C_{mi}} \quad (2.4.1)$$

Onde,  $C_{si}$  é a concentração da espécie  $i$  na fase estacionária e  $C_{mi}$  a concentração da espécie  $i$  na fase móvel.

Entende-se o fenômeno de partição em uma coluna de cromatografia gasosa quando uma espécie química entra com o gás de arraste se dissolve na fase líquida até que seja estabelecido um equilíbrio, de acordo com os valores de concentração em ambas as fases. E pelo transporte das espécies químicas esse equilíbrio local é rompido pelo fluxo advectivo causado pelo escoamento da fase móvel, mas é restabelecido novamente em várias etapas ao longo da coluna (DEURSEN, 2002; DIJKSTRA; KEPPLER; SCHOLS, 1955; LIU; WENE, 2000; MARTOS; SARAULLO; PAWLISZYN, 1997; TOVAR, 2014).

Para separar espécies químicas de uma amostra, suas constantes de distribuição devem ser suficientemente diferentes para possibilitar uma separação bem definida. Ao mesmo tempo,

essas constantes não devem ser extremamente grandes ou extremamente pequenas. Pois, no primeiro caso leva os tempos de retenção a valores proibitivos e o segundo resulta em tempos de retenção tão curtos que as separações são incompletas (BLUMBERG, 1999; CASTELLS, 2004; ZEEUW; DE ZEEUW, 2014).

Para se obter um tempo de residência razoável na coluna, um composto deve mostrar algum grau de compatibilidade (solubilidade) com a fase estacionária. Essa compatibilidade baseia-se ao princípio de que “semelhante dissolve semelhante”, onde “semelhante” refere-se as polaridades da espécie química e da fase estacionária (SKOOG, 2010; SPARKMAN *et al.* 2011; VOGEL e HARRIS, 2011). Quando as espécies químicas são levadas até o interior da coluna elas terão velocidades de migração diferentes devido a uma maior tendência a se dissolverem na fase estacionária e a sua volatilidade relativa, levando a detecção das espécies que serão mais ou menos retidas pela coluna.

Para demonstrar a dependência do coeficiente de partição com as propriedades relacionadas a solubilidade e a volatilidade das espécies químicas, recorre-se a abordagem GAMMA/PHI (Eq. 2.3.1) que modela o comportamento de sistemas em equilíbrio líquido/vapor. Essa abordagem é descrita em cromatografia gasosa por estudos como o de Blumberg (1999), Castells (2004), Sparkman *et al.* (2011) e Tascon *et al.* (2013), que propõem a correlação dessas propriedades com o tempo de retenção como um resultado da partição de equilíbrio entre a FM-gasosa, a FE-líquida, impactando na velocidade de transporte das espécies.

$$\varphi_i y_i P_{Tot} = \gamma_i^{\infty} x_i P_i^0 \quad (2.3.1)$$

O coeficiente de fugacidade,  $\varphi_i$ , apresentado na Eq. 2.3.1, é uma propriedade que corresponde ao desvio da lei dos gases ideais. Já o coeficiente de atividade,  $\gamma_i^{\infty}$ , equivale ao desvio relacionado a uma solução ideal. Ao considerar que se está trabalhando em condições de comportamento de gás ideal ( $\varphi_i = 1$ ). E como em CG a quantidade de amostra injetada está na ordem de  $10^{-6}$ , assume-se que as espécies químicas estão em diluição infinita na fase líquida, pois a fração da espécie química na fase líquida é muito pequena (GUIOCHON e MOOLLAN, 1996; PAWLISCH; MACRIS; LAURENCE, 1987; GUILLEMIN, 1988).

A Lei de Raoult, neste caso é verificada por descrever a partição de uma espécie química  $i$  entre uma fase gasosa e uma fase líquida como a razão da fração molar da fase de vapor,  $y_i$ , e a fase líquida,  $x_i$  (Eq. 2.3.2)(GUIOCHON e GUILLEMIN, 1988; TASCAN *et al.*, 2013).

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^\infty P_i^0}{\varphi_i P_{Tot}} \quad (2.3.2)$$

Assumindo  $\varphi_i = 1$ , lei dos gases ideais ( $P_{Tot} = \frac{n_G RT}{V_G}$ ):

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^\infty P_i^0}{P_{Tot}} \quad (2.3.3)$$

Estes autores também descrevem que o fator de retenção é igual a relação entre a fração de moléculas que estão em equilíbrio com a FE e a FM (CASTELLS, 2004; GUILLEMIN e GUIOCHON, 1988; RONCO *et al.*, 2019). E equivale também a razão do número de mols da espécie química  $i$  que estão em equilíbrio entre as fases, como descrito na Eq. 2.3.4.

$$k'(T) = \frac{n_{is}}{n_{im}} = \frac{x_i n_s}{y_i n_m} = \frac{P_{Tot} n_s}{\gamma_i P_i n_m} \quad (2.3.4)$$

Inserindo  $P_{Tot}$ , a relação se torna, Eq. 2.3.5.

$$k'(T) = \frac{\bar{n}_m RT}{V_m} \frac{n_s}{\gamma_i^\infty P_i^0 \bar{n}_m} = \frac{RT}{V_m} \frac{n_s}{\gamma_i^\infty P_i^0} \quad (2.3.5)$$

E por definição o volume molar da fase estacionária líquida é expresso por:  $\bar{V}_s = \frac{V_s}{n_s}$ , substituindo  $n_s$ , obtém-se:

$$k'(T) = \frac{RT \bar{V}_s}{\gamma_i^\infty P_i^0 \bar{V}_s V_m} \quad (2.3.6)$$

A relação  $\frac{\bar{V}_s}{V_m}$ , equivale a o inverso da relação de fase,  $\frac{1}{\beta}$ , logo:

$$k'(T) = \frac{RT}{\gamma_i^\infty P_i^0 \bar{V}_s} \frac{1}{\beta} \quad (2.3.7)$$

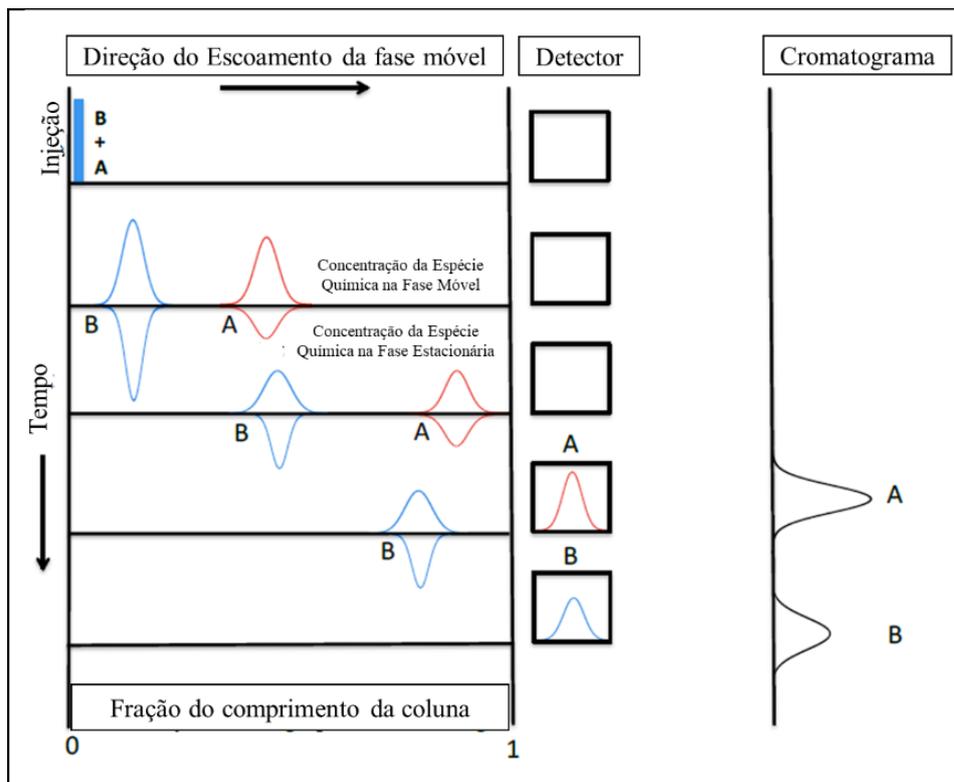
A partir das Eq. (2.3.7) e (2.6.1) o coeficiente de distribuição torna-se equivalente a Eq. 2.3.8.

$$K = \frac{RT}{\gamma_i^\infty P_i^0 \bar{V}_L} \quad (2.3.8)$$

Onde, identifica-se que o valor de  $K$  para diferentes compostos irá depender de sua pressão de vapor e do seu coeficiente de atividade com a fase estacionária. Essa expressão

concorda com o relatado pelos autores consultados na revisão deste trabalho, pois eles descrevem que a separação dos compostos na CGL ocorre como um processo que depende da volatilidade das espécies e da interação (solubilidade) com a FE, que são representados neste caso pelas propriedades  $P_i^0$  e  $\gamma_i^\infty$  (DEURSEN, 2002; DIJKSTRA; GUIOCHON e GUILLEMIN, 1988; KEPPLER; SCHOLS, 1955; LIU; WENE, 2000; MARTOS; SARAULLO; PAWLISZYN, 1997; TASCÓN *et al.*, 2013; TOVAR, 2014).

Figura 3 - Representação esquemática do processo de separação por cromatografia gasosa



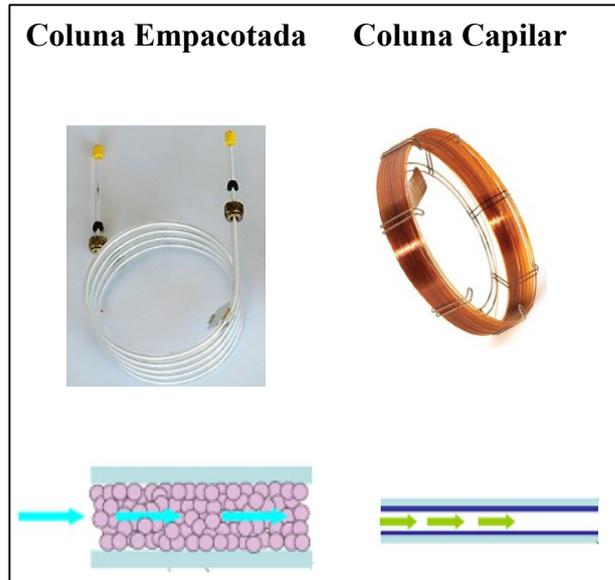
Fonte: Adaptado de Miller, 2005.

A Figura 3 mostra a separação progressiva de duas espécies químicas A e B. Pode-se ver que a espécie A é detectada bem antes da espécie B. A tendência de B interagir por mais tempo com a FE está correlacionada a afinidade com a fase estacionária de acordo com sua polaridade e também por ser menos volátil que A. Além disso pode-se evidenciar que a espécie A possui um menor coeficiente de partição que B. Neste cromatograma também é possível observar as quantidades relativas das espécies contidas originalmente na amostra. Satisfazendo os principais objetivos da cromatografia, que consiste na separação, identificação e quantificação de espécies químicas contidas em uma amostra (RAHMAN *et al.*, 2015; SNYDER, 1992).

## 2.5 TIPOS DE COLUNAS

Existem dois tipos de colunas para CG: as colunas empacotadas e as abertas, como apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Tipo comuns de colunas de cromatografia gasosa.



Fonte: Adaptado de *Agilent Technologies*, 2016; VOGEL e HARRIS, 2011.

Uma coluna empacotada consiste de um tubo preenchido com um material sólido, cuja, propriedades influenciam fortemente na separação dos compostos da mistura. O material pode ter uma forma de partícula regular ou irregular, poroso ou não poroso. Porém seu melhor desempenho é obtido com o preenchimento constituído por partículas de forma e tamanho regulares (MILLER, 2005).

Já uma coluna capilar é basicamente um tubo capilar longo feito de sílica fundida, recoberta com poliimida (um plástico capaz de resistir até 350°C) e revestida internamente com um líquido pouco volátil ou com a parede interna preenchida de partículas sólidas ou um material poroso com elevada área superficial. (SKOOG, 2010; HARRIS, 2011).

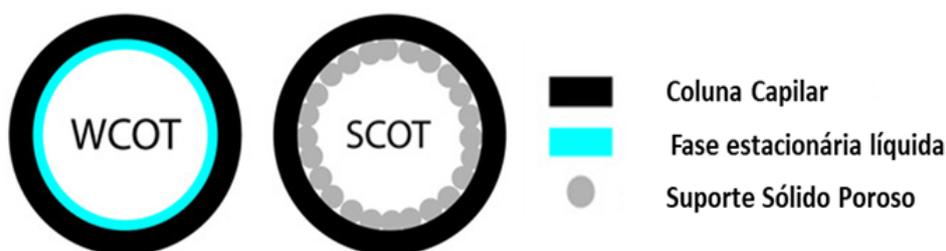
Em 1957, o uso de colunas abertas revestidas foi sugerido para melhorar a análise cromatográfica (GOLAY, 1958). Colunas abertas, também chamadas de “colunas capilares” oferecem muitas vantagens sobre as colunas empacotadas. No qual um dos ganhos mais relevantes é uma separação cromatográfica aprimorada, com alta reprodutibilidade. (HARRIS, 2011). Enquanto que em uma coluna empacotada, as partículas resistem ao fluxo da fase móvel, diminuindo a vazão linear. A coluna capilar permite a passagem livre do gás de arraste,

permitindo-se trabalhar com pressões mais baixas. Atualmente a grande maioria das análises são realizadas em colunas capilares, uma vez que essas colunas oferecem menores tempos de análise, maior resolução e sensibilidade (BLUMBERG, 1999; RAHMAN *et al.*, 2015).

### 2.5.1 Colunas Capilares

Os principais tipos colunas capilares abordam as colunas *Wall-Coated Open Tubular* (WCOT) e as *Support Coated Open Tubular* (SCOT), Figura 5. A colunas WCOT são tubos capilares revestidos com uma fina camada de fase estacionária. Enquanto que nas SCOT, a superfície interna do capilar é revestida com um filme fino ( $\sim 30 \mu\text{m}$ ) de um material de elevada área superficial. Segundo Golay (1958), as colunas com suporte sólido possuem eficiência significativamente maior que as colunas empacotadas, mas não superam as colunas com fase estacionária líquida.

Figura 5 - Tipos de colunas capilares



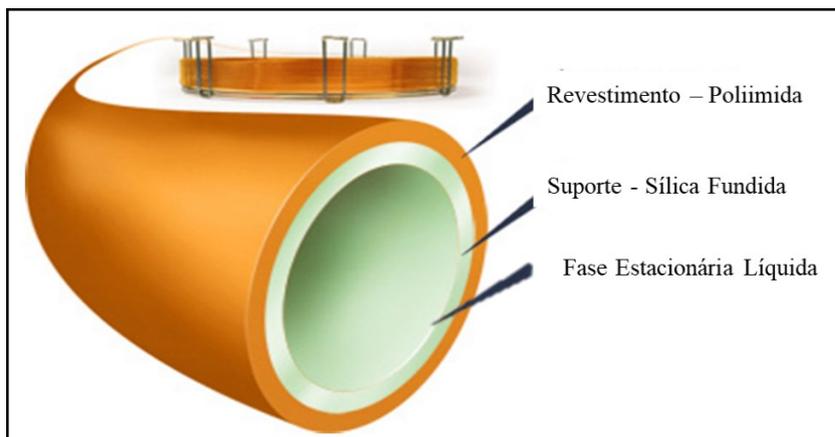
Fonte: Adaptado de Chem.libretexts.org

Assim como a fase estacionária a escolha do tipo de coluna irá depender de uma série de fatores, como: tipo do gás de arraste, sensibilidade e especificidade da coluna, além do tipo de amostra que é o fator o mais importante para sua escolha (SPARKMAN *et al.* 2011).

#### *Wall-Coated open tubular - WCOT*

Esse tipo de coluna capilar se diferencia das demais por possuir a FE revestida em seu interior. Em especial a WCOT é formada por 3 camadas, como pode-se ver na Figura 6. Onde uma camada constitui-se de poliimida, outra de sílica fundida e o revestimento interno constitui-se de um filme líquido de um polímero de baixa volatilidade.

Figura 6- Estrutura coluna capilar



Fonte: Adaptado de *Agilent Technologies*, 2016.

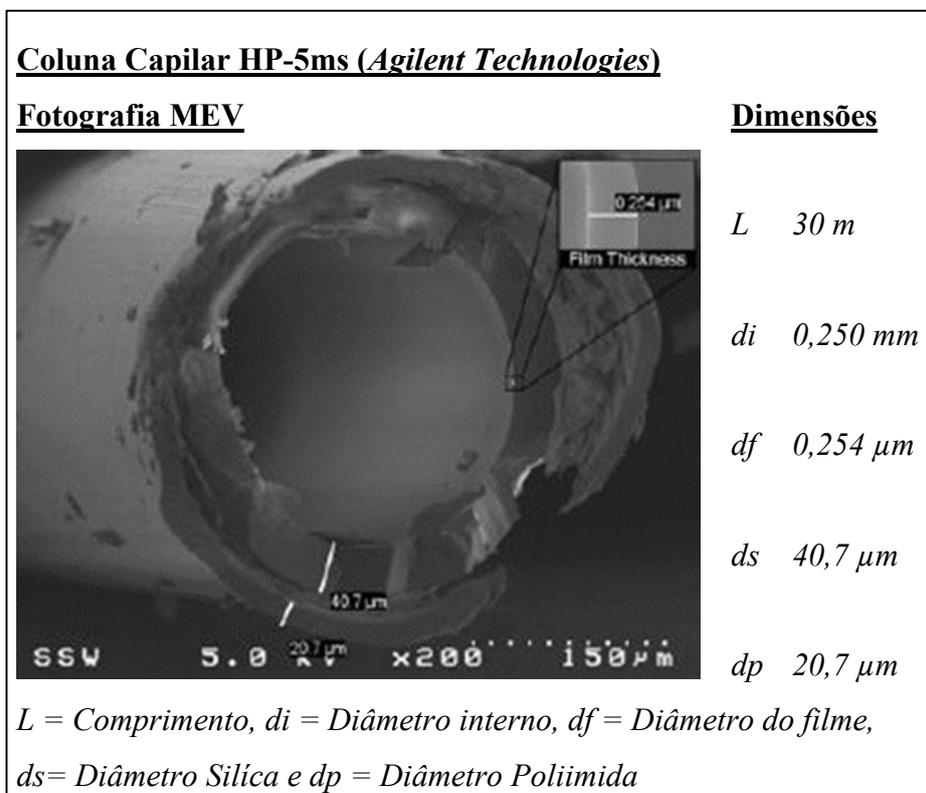
Cada estrutura da coluna possui uma função particular. O revestimento externo é formado por poliimida, que é um polímero que possui alta resistência mecânica e suporta elevadas temperaturas, conferindo a coluna capacidade de se manter estável em altas temperaturas e ser flexível evitando a quebra da sílica. As colunas capilares em sua grande maioria são produzidas de sílica fundida, as quais são extrudadas em altas temperaturas. Logo após o molde a sílica serve de suporte para o filme líquido que é adicionado pela etapa de desativação da superfície interna da sílica, onde são removidos os grupos silanol, através de polímeros. Essa desativação é essencial para se obter um filme uniformemente distribuído em seu interior (LECLERCQ, 1992; MAYER-HELM; RAUTER, 2005; SNYDER, 1992; TOVAR, 2014).

O material que compõe o filme deve ser completamente inerte a diversas espécies químicas, garantindo que não existirá reação química entre o soluto e a fase estacionária. Isso é necessário para preservar ambos, além de contribuir para o desempenho da coluna durante várias análises e assegurar a quantificação correta dos componentes das misturas. O revestimento é ligado covalentemente com a sílica e é caracterizado como fase estacionária.

As FE mais comuns para as colunas WCOT são as formadas de polisiloxanos não polares e moderadamente polares, assim como na coluna capilar HP-5ms da *Agilent Technologies*, que é o objeto de estudo deste trabalho (AGILENT, 2016 e TOVAR, 2014).

Na Figura 7, pode-se observar a imagem de um corte radial de uma coluna capilar HP-5ms obtida por um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Nela constam o diâmetro externo, interno e a espessura do filme da coluna cromatográfica. Estas medidas serão importantes para os cálculos do modelo, como será mostrado adiante. A pequena janela na parte superior direita fornece uma visão expandida do fino filme polimérico.

Figura 7- Imagem MEV (x200) da seção transversal radial de uma coluna capilar HP-5ms e suas dimensões.



Fonte: Adaptado de *Agilent Technologies*, 2016.

As fases estacionárias de polissiloxanos são fabricadas para serem homogêneas e possuírem espessura de filme ( $d_f$ ) constante. Isso é normalmente alcançado na maioria das colunas capilares comerciais. As colunas podem possuir filmes que variam de 0,18 a 0,33  $\mu\text{m}$  de diâmetro dependendo do fabricante e especificações. (TOVAR, 2014; MILLER, 2005; GROB e BARRY, 2004).

Leclercq (1992), Hinshaw (2005) e Zolper *et al.*, (2014) citam que a espessura do filme da FE pode ser influenciada pela temperatura, por esta geralmente ser constituída de polímeros de polisiloxanos que tem seu volume específico modificado com o aumento da temperatura. A princípio, esta hipótese indica que as colunas ao serem submetidas a temperaturas elevadas resultam em uma dilatação da FE. No entanto, ainda não se tem relatos empíricos sobre este fenômeno acontecendo na coluna. Autores que desenvolveram modelos matemáticos aplicados em CG de predição de parâmetros cromatográficos ou que estimaram parâmetros termodinâmicos e/ou geométricos mencionam que o  $d_f$  possui variabilidade tanto entre colunas quanto em distintas análises, e atrelam este fenômeno a relação de fases ou a outros parâmetros

genéricos dos modelos (BUREL et al., 2017; HOU; STEVENSON; HARYNUK, 2018a; STEVENSON; HARYNUK, 2019; ZEEUW; DE ZEEUW, 2014).

As colunas capilares devem ser estáveis física e quimicamente. Pois, a estabilidade física evita que o gás de arreste em altas velocidades desloque o filme, tornando-o não-homogêneo e possibilitando a formação de bolhas. Esse problema atualmente tem sido minimizado através da imobilização da fase estacionária em decorrência do entrecruzamento (cadeias individuais do polímero ligadas entre si via ligações covalentes) e/ou devido a ligações químicas com a superfície do tubo de sílica. Já segurar a estabilidade química da coluna evita a degradação da fase estacionária em altas temperaturas ou decomposição, formando produtos que são arrastados para fora da coluna, causando instabilidade da linha de base. Essas alterações na estrutura levam a mudanças nas características de retenção e são chamadas de sangramento da coluna (BLUMBERG, 1999; COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006; MAYER-HELM e RAUTER, 2005; SPARKMAN *et al.* 2011).

## 2.6 PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

Nesta sessão serão mostrados os principais parâmetros frequentemente utilizados na área de cromatografia e que servem como suporte para interpretação das respostas obtidas a partir de uma análise cromatográfica. Os termos ou parâmetros que serão destacados a seguir são: Tempo morto ou de espera, tempo de retenção, relação de fases e resolução cromatográfica.

### 2.6.1 Tempo morto ou de espera ( $t_M$ )

O tempo morto ou tempo de espera da fase móvel corresponde ao tempo que a FM gasta para percorrer a coluna cromatográfica, ou seja, é uma medida da velocidade média de migração do gás de arraste. Este é um parâmetro importante na identificação dos picos dos analitos e é medido a partir da injeção de uma espécie que não interage com a fase estacionária (MARTIN; SYNGE, 1941; NAHIR; MORALES, 2000; SNYDER, 1992; WATANACHAIYONG; JEYASHOKE; KRISNANGKURA, 2000; WU *et al.*, 2013).

### 2.6.2 Tempo de retenção ( $t_R$ )

O tempo de retenção consiste no tempo decorrido entre a injeção da amostra e o aparecimento do pico da espécie química no detector de uma coluna cromatográfica. O  $t_r$  equivale ao tempo em que a espécie química permaneceu ou interagiu com a FE somado ao

tempo necessário que a FM leva para atravessar a coluna (tempo morto) (SNYDER, 1992; SKOOG, 2010).

### 2.6.3 Fator de Retenção ou de capacidade ( $k'$ )

O fator de retenção é a razão entre o tempo de espera da fase móvel e o tempo em que a espécie química permanece na fase estacionária. Como é mostrado na Eq. 2.6.1.

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} = K(T) \frac{1}{\beta} \quad (2.6.1)$$

Este é um parâmetro experimental importante e amplamente empregado na comparação na velocidade de migração de espécies químicas nas colunas, ou seja, o fator de retenção é o intervalo de tempo que uma espécie permanece na fase estacionária relativo ao tempo de permanência na fase móvel (MARTOS, *et al.*, 1997; SKOOG, 2010).

### 2.6.4 Relação de fase (*Phase ratio* - $\beta$ )

Segundo a IUPAC, a relação de fases é definida como a relação entre o volume da fase móvel (Gás) e a fase estacionária (Líquida) em uma coluna cromatográfica, Eq. 2.6.2.

$$\beta = \frac{V_m}{V_s} \quad (2.6.2)$$

No caso de uma coluna capilar aberta, a expressão pode ser simplificada para que a relação esteja em termos do diâmetro do filme da fase estacionária. Sabendo que o volume do cilindro corresponde a  $V = 2\pi r^2 L$ , temos:

$$\beta = \frac{\pi \frac{d_i^2}{4} L}{\pi d_i d_f L} = \frac{d_i}{4d_f} = \frac{r_i}{2d_f} \quad (2.6.3)$$

A partir da Eq. 2.6.3 pode-se deduzir que a relação de fase ( $\beta$ ) é independente do comprimento da coluna L. Sabe-se que temperatura de funcionamento do CG pode vir a mudar  $\beta$  no caso de diferentes coeficientes de expansão térmica do polímero da FE venha alterar o  $d_f$ . Mesmo assim  $\beta$  é assumido constante nos modelos cromatográficos (DAVANKOV, 2003, STEVENSON e HARYNUK, 2019).

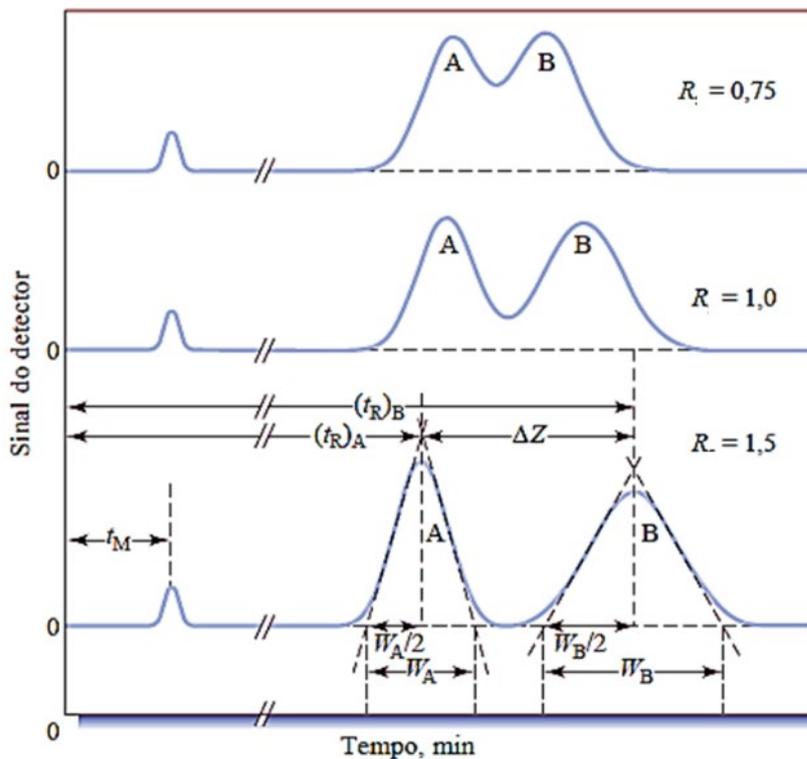
### 2.6.5 Resolução cromatográfica ( $R_s$ )

A resolução de uma coluna é uma medida que equivale a capacidade que a coluna possui em separar duas espécies químicas A e B. Ela se traduz no quanto as duas bandas das espécies se distanciam em comparação com as suas larguras. Esse parâmetro é calculado segundo seguinte Eq. 2.6.6.

$$R = \frac{2(t_{r(B)} - t_{r(A)})}{W_{b(B)} + W_{b(A)}} \quad (2.6.6)$$

Na Figura 8, é possível observar o como este parâmetro se apresenta.

Figura 8 - Diferentes resoluções cromatográficas



Fonte: SKOOG, 2010.

Diz-se resolvido um cromatograma no qual pode-se observar os picos das espécies químicas estão totalmente separados, ou seja, quando o valor da Resolução for maior ou igual a 1,5. Assim como o tempo de retenção a resolução varia em função da temperatura, comprimento da coluna e a espessura do filme da fase estacionária. Com isso para uma mesma coluna, caso o cromatograma não esteja resolvido o recomendado é mudar a temperatura de trabalho (isoterma) ou utilizar um programa de temperatura, para a solução deste problema (BUREL *et al.*, 2017; SNYDER, 1992).

## 2.7 MODELOS MATEMÁTICOS EXISTENTES PARA O PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CG

Nesta sessão, serão apresentados modelos desenvolvidos por autores visando representar o processo de separação por CG e prever os parâmetros cromatográficos de espécies químicas em coluna aberta e empacotada.

Os modelos encontrados na literatura consideram duas abordagens para modelar a eluição das espécies químicas no processo de CG: O balanço macroscópico e/ou o balanço microscópico. A primeira abordagem utiliza espécies macroscópicas expressas como equações diferenciais para coluna aberta ou empacotada. Por outro lado, o balanço microscópico considera métodos estatísticos e/ou termodinâmicos visando estimar parâmetros do processo ou somente prever o tempo de retenção (FELINGER *et al.*, 2004; TOVAR, 2014).

Os modelos de macroscópicos assumem o equilíbrio instantâneo entre as fases móvel e estacionária ou usam constantes de taxa cinética para caracterizar a resistência a transferência de massa, distribuição ou adsorção-dessorção das espécies químicas junto a fase estacionária. Enquanto que os modelos microscópicos ou estocásticos, descrevem os processos cromatográficos em um nível molecular via a migração aleatória das moléculas ao longo da coluna cromatográfica (FELINGER *et al.*, 2004).

Segundo Guiochon (2003), os processos cromatográficos são geralmente descritos com modelos macroscópicos. Esses modelos consistem em formular uma equação de balanço de massa diferencial apropriada que descreva os processos físico-químicos do tipo de cromatografia estudada e os perfis de eluição cromatográfica são obtidos através da integração das equações construídas no balanço de massa.

Para calcular o  $t_M$  e a velocidade do gás de arraste dois modelos foram relatados na literatura. Um é pela abordagem da dinâmica dos fluidos, utilizando a equação baseada na lei de Poiseuille. E a outra abordagem consiste em estimar os valores de  $t_M$  usando modelos de retenção, sendo o mais comum a relação linear entre  $e$  e o número de carbono ( $z$ ) de  $n$ -alcanos (ANTONIO GARCÍA-DOMÍNGUEZ; EDUARDO QUINTANILLA-LÓPEZ; LEBRÓN-AGUILAR, 1998; LEBRÓN-AGUILAR; QUINTANILLA-LÓPEZ; GARCÍA-DOMÍNGUEZ, 1997; NAHIR; MORALES, 2000; PENG *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2013)

Na Tabela 4, pode-se observar alguns modelos utilizados para descrever o processo de Cromatografia Gasosa ou prever o tempo de retenção dos compostos.

Tabela 4-Modelos que descrevem a eluição de espécies químicas em coluna cromatográficas.

Tipo de Modelo	Equações Gerais	Fonte
Modelo baseado na teoria dos pratos em coluna capilar	$H = \frac{du}{dx} = 2 \frac{D_G}{\bar{u}} + \frac{1 + 6k' + 11k'^2 \bar{u}r_c^2}{24(1 + k')^2} \frac{D_G}{D_G}$	ARIS, 1959; GOLAY, 1958
Modelo de não equilíbrio em coluna empacotada	$\frac{\partial C_m}{\partial t} + u \frac{\partial C_m}{\partial z} - D_s \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} = Q_c$	KUCERA, 1965
Modelo de equilíbrio linear em coluna empacotada	$(1 + k') \frac{\partial C_g}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_g}{\partial z}$	YAMAOKA, 1974
Modelo de equilíbrio não-linear em coluna aberta	$\frac{\partial X}{\partial t} (1 + k') + \frac{\partial(uX)}{\partial z} = D_G \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}$	JAULMES, <i>et al.</i> , 1984
Modelo de equilíbrio linear de CG inversa em coluna aberta	$\frac{\partial C_{mean}}{\partial t} - u \frac{\partial C_{mean}}{\partial z} = D_G \frac{\partial^2 C_{mean}}{\partial z^2} + \frac{D_s}{r_c} \frac{\partial C_s(r = r_c)}{\partial r}$ $\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial C_s}{\partial r}$	PAWLISC, <i>et al.</i> , 1987
Modelo de equilíbrio Linear em CGL em coluna empacotada	$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \frac{\partial C_m}{\partial t} + u \frac{\partial C_m}{\partial z} - D_s \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} = 0$ $\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \right)$	ROMDHANE e DANNER, 1993
Modelo de cromatografia gasosa de coluna aberta	$\left( 1 + \frac{K_D}{\beta} \right) \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -u_m \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial c}{\partial z} \right)$	ALDAEUS <i>et al.</i> , 2007;

<p>Balço de massa (convecção - difusão) em cromatografia gasosa</p>	$\frac{\partial m(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [m(x, t) \cdot v_{eff}(x, t)]$ $+ \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_{eff}(x, t) \cdot \frac{\partial m(x, t)}{\partial x} \right]$	<p>HERNANDEZ- BAEZ <i>et al.</i>, 2013;</p>
<p>Modelo para predição do tempo de retenção baseado em parâmetros termodinâmicos</p>	$u(z, t) \equiv \frac{\partial z}{\partial t} = u_M(z, t) \cdot \frac{1}{1 + k'(T)}$ $k'(T) = \frac{K(T)}{\beta}$ $\ln K(T) = -\frac{\Delta G(T)}{RT}$	<p>CLAUMANN <i>et al.</i>, 2015;</p>
<p>Modelo baseado na teoria dos pratos em CG em coluna capilar</p>	$d_x = \frac{d_c^2 P_{in}^2 - P_{out}^2}{32 \cdot 2\eta L} \frac{1}{\sqrt{P_{in}^2 - \frac{x}{L} (P_{in}^2 - P_{out}^2)}}$ $H_x = \frac{2D_{g,x}}{u_x} + \frac{11k'_x + 6k'_x + 1 d_c^2 u_x}{96(1 + k'_x)^2} \frac{2k'_x d_f u_x}{D_{g,x} 3(1 + k'_x)^2 D_{L,x}}$	<p>HOU <i>et al.</i>, 2018; STEVENSON e HARYNUK, 2019</p>

---

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

HERNANDEZ-BAEZ *et al.* (2013) em seu trabalho de modelagem de cromatografia gasosa para estudar a migração e separação de compostos, desenvolveu dois modelos, um para resolver a equação de difusão-convecção usando elementos finitos resolvido pelo COMSOL, que permitiu a obtenção do perfil de concentração, e outro, resolvendo uma equação simplificada iterativa de convecção usando MATLAB, com o objetivo de prever tempos de retenção de forma mais rápida.

E Tovar (2014), simulou o modelo de Pawlisc e colaboradores para descrever a eluição e prever o tempo de retenção de hidrocarbonetos aromáticos utilizando o método das diferenças finitas. Em sua abordagem a autora reproduziu todas as considerações definidas no modelo e também conseguiu estimar o coeficiente de difusão e o de adsorção de uma coluna capilar em CG.

Além dos modelos apresentados na Tabela 4 existem estratégias matemáticas através dos modelos clássicos de cromatografia que objetivam a predição e otimização de parâmetros

cromatográficos (tempo de retenção, largura da base e altura do pico) e termodinâmicos (ALDAEUS; THEWALIM; COLMSJÖ, 2007, 2009; CASTELLO; MORETTI; VEZZANI, 2009; CLAUMANN *et al.*, 2015; GUO; FLETCHER; HAYNES, 2016; KRISNANGKURA; PONGTONKULPANICH, 2006; PAUL; KURABAYASHI, 2016; ZHU *et al.*, 2012).

Krisnangkura (2006) melhorou nesta abordagem para a previsão da largura de pico com a inclusão de termos para considerar a geometria da coluna e as taxas de fluxo do gás de arraste. Anos depois, Aldaeus *et al.* (2009) usou o método de elementos finitos para prever  $t_R$  e  $w_b$  em cromatografia gasosa com programas temperatura com predição de precisão  $<0,1\%$  para o tempo de retenção e  $<10\%$  para a largura da base do pico. Em 2012 e 2014, Zhu e colaboradores apresentaram uma abordagem para prever o tempo de retenção e largura de pico para separações em GC  $\times$  GC e demonstrou sua aplicação à análise de petróleo. Todos esses pesquisadores empregaram parâmetros termodinâmicos obtidos de forma isotérmica para obter suas previsões.

Dos modelos explanados na literatura pôde-se observar que a modelagem do processo de separação por cromatografia gasosa através de uma abordagem multifísica é pouco mencionada. Essa abordagem apresenta a vantagem de simular diferentes condições de funcionamento do cromatografo como pressão ou fluxo constante e programa de temperatura ou de pressão. Nesta estratégia, o processo de modelagem matemática e simulação computacional resolve os múltiplos fenômenos físicos acoplados e interagentes.

A partir disso, a presente dissertação tem como objetivo a construção de um modelo multifísico para descrever a eluição e separação de espécies químicas em uma coluna capilar de CG, considerando todos os fenômenos físicos envolvidos. O modelo foi simulado utilizando o *software* COMSOL *Multiphysics* e solucionado pelo método dos elementos finitos.

## 2.8 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

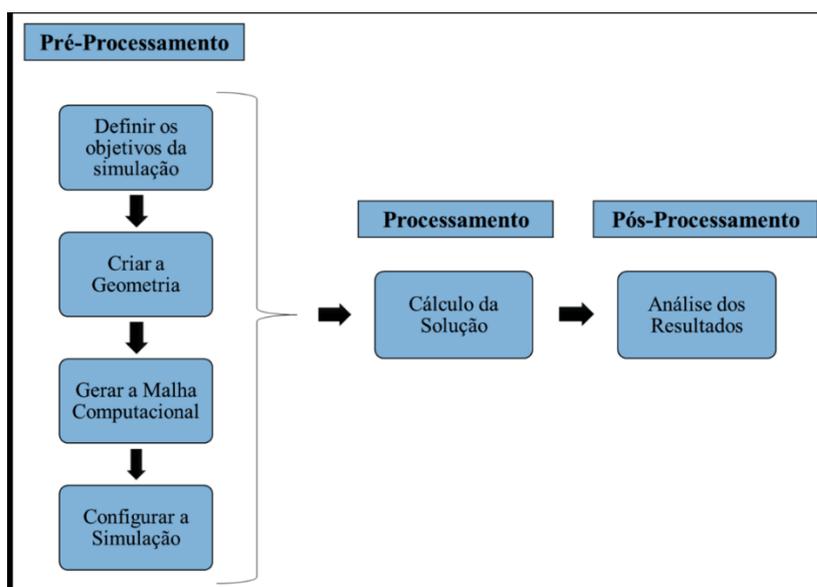
A Fluidodinâmica Computacional (CFD - *Computational Fluid Dynamics*), é uma área da mecânica dos fluidos que utiliza métodos numéricos e algoritmos para resolução e análise de problemas que envolvem fenômenos físicos. Para executar os cálculos são necessários computadores de alto desempenho para simular os modelos físicos definidos por condições iniciais e de contorno. Com o CFD é possível solucionar numericamente as equações de continuidade, momento e energia. Estas equações são baseadas nos três princípios físicos fundamentais: conservação de massa, segunda lei de Newton e conservação de energia (ANDERSSON, 2012; DIONYSIOS, 2015; VERCLYTE, 2013).

O CFD tem se tornado uma tendência para diversos ramos inclusive da engenharia, uma vez que pode ser utilizado para desenvolver e analisar o desempenho de equipamentos e processos. Há uma grande variedade de aplicações que podem ser modeladas e simuladas, que vão desde o setor aeroespacial, automotivo, energético, químico até o alimentício. Permitindo uma análise detalhada de modelos multifísico, onde pode-se combinar, por exemplo, escoamento com transferência de massa e de calor (DATTA e RAKESH, 2010).

A fluidodinâmica computacional tem ganhado espaço em laboratórios de pesquisa e nas indústrias, uma vez que experimentos de bancada costumam ser caros, demorados e algumas vezes impossíveis de realizar. Com isso a prototipagem virtual agora tem-se tornado um método promissor para desenvolver e otimizar processos, além de poder construir modelos matemáticos que represente diversos processos, como o processo de separação por cromatografia gasosa que foi estudado no presente trabalho. Com o CFD, é possível obter informações locais detalhadas sobre o sistema simulado. Isso também fornece a flexibilidade para alterar os parâmetros do projeto em qualquer momento. Porém, suas soluções dependerão de quanto o modelo físico assemelha-se a física do problema (ANDERSSON *et al.*, 2012; GOSWAMI, 2011; MIRZAEIFAR; ELAHINIA, 2015).

Para implementação dos modelos existem diversos *softwares* comerciais disponíveis, como: e.Fluente, CFX, ANSYS, Phoenics e o COMSOL *Multiphysics*. Mesmo sendo plataformas diferentes os algoritmos são bem semelhantes para a simulação. Na Figura 9, é apresentado um fluxograma básico de implementação de uma simulação CFD.

Figura 9- Processo de Simulação CFD



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Inicialmente na etapa de pré-processamento, é preciso que o pesquisador tenha definido os objetivos da simulação, para em sequência definir as leis físicas que governam o processo, construir a geometria do modelo, determinar as propriedades dos materiais, bem como as condições inicial e de contorno. Também é necessário escolher e construir as malhas, para a resolução numérica do modelo. O segundo estágio, processamento, consiste na resolução numérica onde o solucionador apropriado tem que ser selecionado e os requisitos de convergência devem ser definidos. Na última etapa, chamada de pós-processamento, os resultados são analisados e o usuário fica responsável pela interpretação e validação dos dados (ANDERSSON, 2012; DATTA e RAKESH, 2010; VERCLYTE, 2013).

Os modelos físicos são provenientes de problemas dependentes do espaço e tempo, a partir de sua construção obtém-se expressões em termos de equações diferenciais parciais (EDPs). Na grande maioria dos problemas essas equações não podem ser resolvidas analiticamente, por isso recorre-se a aproximações dessas equações através de métodos de discretização, ou seja, emprega-se um número discreto de pontos para representar o domínio contínuo. Esses métodos aproximam as EDPs à equações algébricas para serem implementadas em esquemas numéricos e resolvidos com a ajuda de computadores de alto desempenho (DATTA e RAKESH, 2010; LOMAX *et al.*, 2002; MACIEL e STELLA, 2012).

Os métodos de discretização empregados em CFD são: Método das Diferenças Finitas, Método dos Volumes Finitos e o Método dos Elementos Finitos (KESSLER, 2008). O *software* utilizado nessa dissertação é o COMSOL *Multiphysics*® que discretiza as equações diferenciais com o Método dos Elementos Finitos.

### **2.8.1 Simulação numérica utilizando COMSOL Multiphysics®**

O COMSOL é um *software* de CFD que fornece um ambiente interativo para modelar e resolver numericamente problemas científicos e de engenharia. Com este *software*, modelos convencionais podem ser facilmente estendidos em modelos multifísicos. E através de suas interfaces pré-definidas é possível construir modelos definindo parâmetros físicos como propriedades dos materiais, cargas, restrições, fontes e fluxos, além de poder definir equações subjacentes (DIONYSIOS, 2015; COMSOL, 2016).

O COMSOL possibilita simular diferentes físicas, tendo a capacidade de resolver numericamente suas equações correspondentes. Uma física estudada pode ser estendida a combinação de vários fenômenos, como transferência de calor, transferência de massa, escoamento de fluidos, eletromagnetismo, entre outros que o programa dispõe. Com essa

capacidade o *software* permite ao usuário acoplar vários tipos de física para resolver um problema particular (DATTA e RAKESH, 2010).

Ao resolver os modelos, o COMSOL monta e resolve os problemas usando um conjunto de ferramentas de análise numérica. Assim como citado acima, esta plataforma utiliza o método dos elementos finitos para discretização dos modelos. Este *software* também executa a análise em conjunto com malhas adaptáveis e controle de erros usando uma variedade de solucionadores numéricos. Além disso, cria sequências para gravar todas as etapas de implementação dos modelos, desde a criação da geometria e da malha até as configurações de solver, visualização e apresentação dos resultados (COMSOL, 2016).

### **2.8.2 Método dos elementos finitos (MEF)**

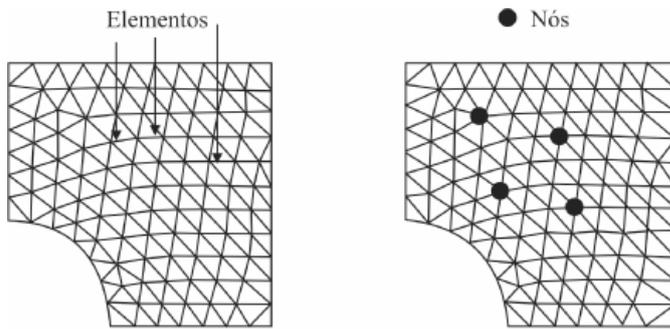
No método dos elementos finitos as derivadas de uma Equação Diferencial são substituídas por suas aproximações, sendo convertida em um conjunto de equações algébricas que são resolvidas para pontos discretos. Assim, a informação em uma região contínua do espaço é substituída por informações em pontos (nós) cobrindo a mesma região. Essa estratégia é chamada de discretização do espaço. A discretização também pode ser ampliada para o tempo, onde a equação é resolvida em um intervalo estabelecido, ao invés de resolver para todos os tempos, como ocorre em uma solução analítica (ANDERSSON, 2012; DATTA e RAKESH, 2010; ALDAEUS; THEWALIM; COLMSJÖ, 2009; MIRZAEIFAR; ELAHINIA, 2015).

Inicialmente o MEF foi aplicado na análise de problemas da mecânica dos sólidos, mas sua aplicação estendeu-se à análise de outros fenômenos físicos. Sua ampla aplicabilidade atualmente proporciona o uso para a solução de problemas mecânicos, de transferência de calor e de dinâmica de fluidos. Em relação aos outros métodos de solução, o MEF possui uma maior flexibilidade para modelar geometrias complexas e quando a geometria é variável, este tem a capacidade de construir um limite móvel (ASSAN, 2003).

### **2.8.3 Elementos e Malha**

No método dos elementos finitos, uma malha é uma discretização de um domínio geométrico em formas pequenas e simples. As pequenas regiões discretizadas são conhecidas como elementos e o conjunto de pontos que definem os elementos são conhecidos como nós, como observado na Figura 10.

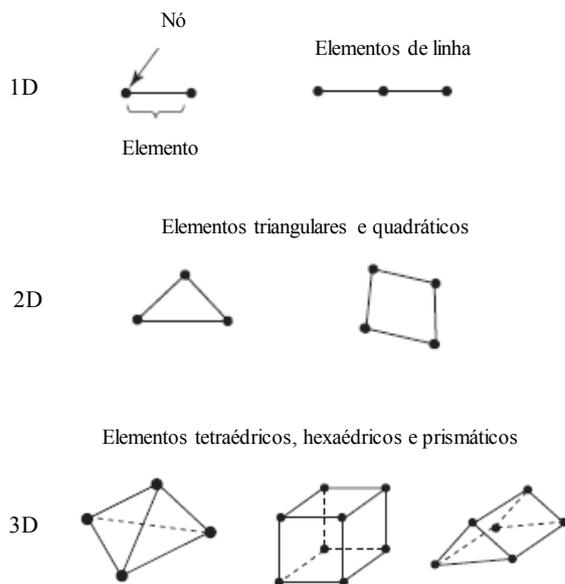
Figura 10 - Discretização de um domínio em Elementos Finitos



Fonte: Akiyoshi, 2002.

A malha desse reticulado pode ser aumentada ou diminuída variando o tamanho dos elementos finitos, esse processo é conhecido como refinamento da malha (ASSAN, 2003). Na Figura 11 pode-se observar exemplos de diferentes tipos de elementos possíveis em uma malha no método dos elementos finitos. Elementos de linha discretizam-se em uma dimensão (1D), triângulos ou quadriláteros em duas dimensões (2D) e tetraedros, hexaedros ou prismas em três dimensões (3D).

Figura 11 - Exemplos de elementos para diferentes dimensões

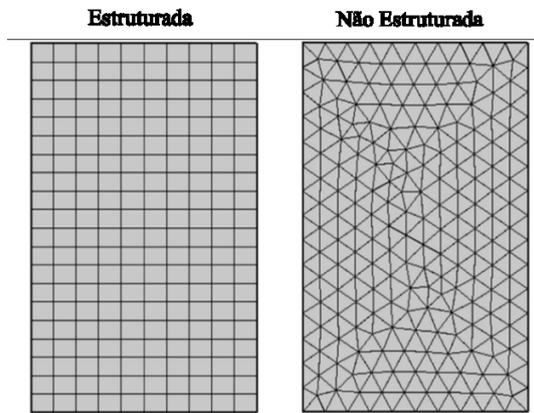


Fonte: Adaptado de Datta e Rakesh, 2010.

Ao falar sobre malha, cabe introduzir a distinção entre os tipos de malhas: As estruturadas e as não estruturadas, pois tratando-se da malha escolhida teremos impactos na aproximação da solução numérica, custo computacional e conseqüente tempo de simulação.

Na Figura 12, é apresentado um exemplo de uma malha estruturada e não estruturada criada para a mesma geometria no software COMSOL *Multiphysics*®.

Figura 12 - As malhas estruturadas e não estruturadas geradas no COMSOL *Multiphysics*®.



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Geralmente, as malhas são diferenciadas em relação a topologia da vizinhança dos elementos. Uma malha estruturada é reconhecida por todos os nós interiores possuírem número constante de elementos adjacentes, neste caso o gerador de malha constrói uma estrutura de malha caracteristicamente formada por quadriláteros (2D) ou hexaedros (3D) (DIONYSIOS, 2015; COMSOL, 2016). A malha estruturada geralmente auxilia na redução do de problemas de geração de malhas do domínio de forma eficiente. Para um domínio complexo, no entanto, as malhas não estruturadas são preferidas desde que o processo de geração de malha seja automático e rápido (DATTA e RAKESH, 2010). O uso de malhas estruturadas é preferido em domínios simples. Já as malhas não estruturadas são apropriadas em domínios de elevada complexidade, pois se conformam melhor nas fronteiras. Além de também permitirem a aplicação de refinamento local e adaptativo (COMSOL, 2016; NASCIMENTO, 2009).

Os geradores de malha estruturadas empregam algoritmos de suavização iterativos que tentam alinhar elementos com os limites ou domínios físicos. Para limites difíceis, a geração de malha estruturada requer que o domínio seja dividido em simples blocos que são então conectados automaticamente. Já a geração de malhas não estruturadas, por outro lado, permite que qualquer número de elementos possa atender a um único nó, tornando essas malhas mais flexíveis no encaixe domínios complicados e são relativamente mais fáceis de refinar (aumentar o número de elementos) e de-refinar (diminuir o número de elementos) (NASCIMENTO, 2009; DATTA e RAKESH, 2010).

### 3 MODELAGEM MATEMÁTICA

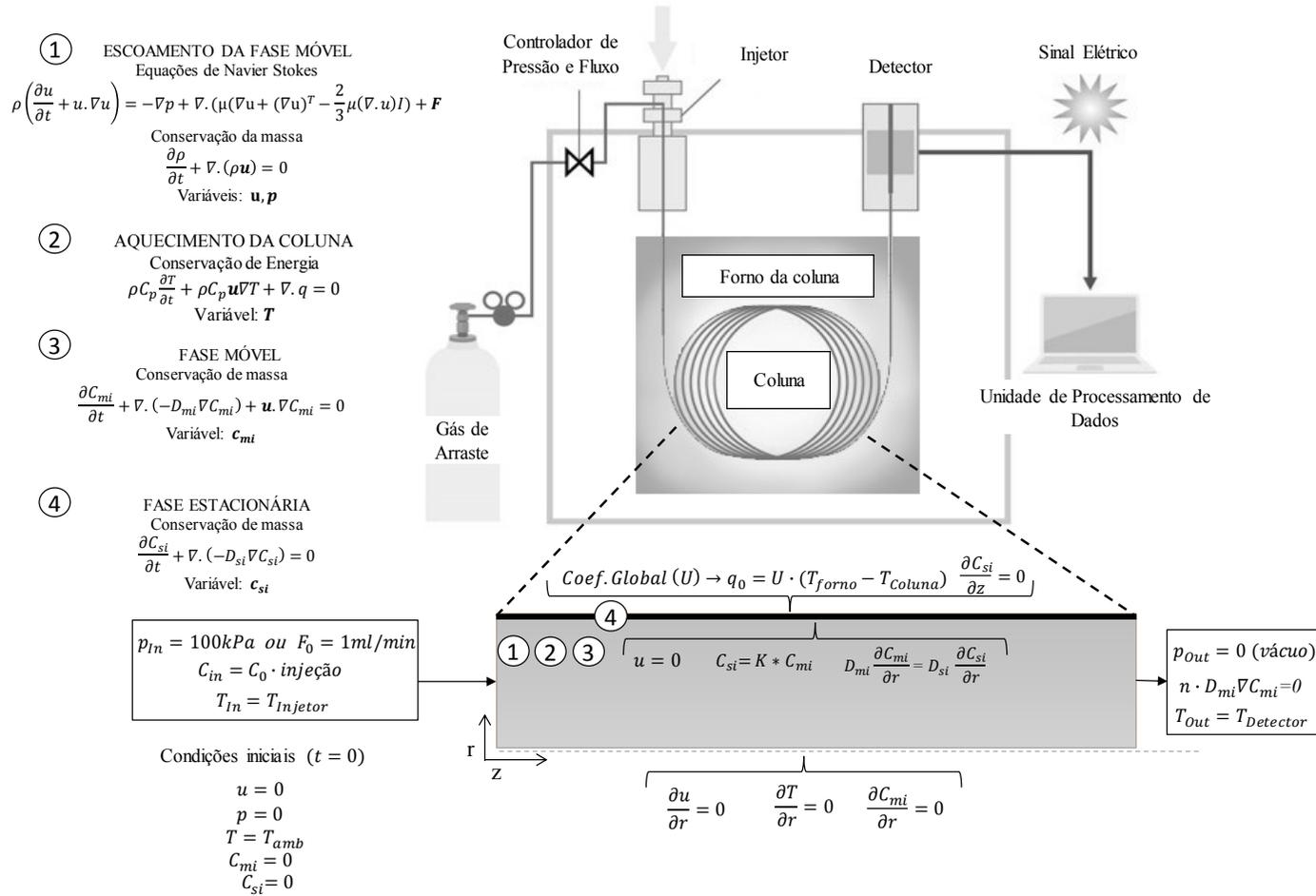
A coluna capilar foi idealizada como um meio contínuo possuindo um domínio constituído pela fase móvel e outro considerado como a fase estacionária. Os fenômenos considerados no interior da coluna foram: Escoamento do gás de arraste, Aquecimento da coluna e Transporte e Separação de espécies. Uma representação esquemática de um sistema de cromatografia gasosa, o domínio de cálculo bidimensional axissimétrico, os mecanismos de transporte considerados no modelo e as condições inicial e de contorno estão representadas na Figura 13.

Além disso, foram estabelecidas as seguintes considerações para formulação do modelo:

- O gás de arraste (He) tem seu comportamento conforme a lei dos gases ideais. Essa estimativa é razoável, considerando que as condições de pressões empregadas são próximas da pressão atmosférica e, portanto, espera-se que os fatores de compressibilidade sejam aproximadamente 1;
- O escoamento da fase móvel na coluna capilar pode ocorrer a uma pressão constante ou a um fluxo constante. Onde os dois mecanismos são regulados pelo controlador de pressão e vazão na entrada da coluna;
- Os domínios das camadas externas da coluna (suporte de sílica e revestimento de poliimida) foram substituídos através da condição de contorno U, sendo este, o coeficiente global de transferência de calor entre a parte interna da coluna (fase móvel e fase estacionária) e o fluido do meio externo a coluna (ar dentro do forno do cromatógrafo).
- A fase estacionária (5% fenil – 95% dimetilpolisiloxano) é inerte para as espécies químicas e é distribuída uniformemente no interior da coluna;
- A interação dos compostos com a fase estacionária ocorre por meio da transferência de massa das espécies químicas com solubilização das espécies no revestimento de polímero devido sua semelhança química, neste caso substâncias não polares terão uma maior afinidade pela FE estudada;
- A difusão axial na fase estacionária é desprezível;
- Na interface entre os domínios utilizou-se uma condição de contorno para considerar a partição das espécies presentes em ambas as fases.
- A concentração das espécies químicas injetada na coluna ( $C_{in}$ ) é uma condição de contorno na entrada da coluna, modelada com uma função impulso Delta Dirac.

Figura 13 - Representação esquemática da geometria da coluna tridimensional, domínio de cálculo bidimensional axissimétrico e os mecanismos de transporte considerados na modelagem matemática.

Fenomenologia e Equações do Modelo Multifísico



Fonte: elaborado pelo autor (2020)

### 3.1 MODELO MULTIFÍSICO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

A partir das considerações iniciais o modelo multifísico foi construído a partir do acoplamento dos fenômenos correspondentes ao escoamento da FM, a transferência de calor pelo aquecimento da coluna e o transporte e separação das espécies químicas considerando o escoamento das espécies junto a fase móvel e sua interação com a fase estacionária.

#### 3.1.1 Escoamento da Fase Móvel

A FM escoar no interior da coluna devido a um gradiente de pressão que é estabelecido pelo controlador de fluxo e pressão acoplado ao reservatório do gás de arraste e ao injetor na entrada da coluna. O cálculo da velocidade da fase móvel caracteriza-se como um problema da dinâmica de fluidos e por possuir um número de Knudsen ( $Kn < 0.01$ ), este apresenta-se em uma condição de escoamento em regime contínuo podendo ser resolvido aplicando as equações de Navier-Stokes. O número de Knudsen ( $Kn$ ) mede o desvio do estado *continuum* do gás e é definido como apresentado na Eq. 3.1.1.

$$K_n = \frac{\lambda}{h} \quad (3.1.1)$$

Onde  $\lambda$  é o livre percurso médio das moléculas do gás,  $h$  a dimensão característica do canal.

As equações de Navier-Stokes apenas são válidas desde que a escala de comprimento característico do canal seja muito maior que o caminho livre médio das moléculas que compõem o fluido. Caso contrário, com o aumento do número de Knudsen, os efeitos da rarefação tornam-se mais importantes e a queda de pressão, a tensão de cisalhamento, o fluxo de calor e a taxa de fluxo mássico não podem mais ser preditos pelos modelos de transporte tradicionais baseados na hipótese do *continuum* (BARBER; EMERSON, 2002; DONGARI; SAMBASIVAM; DURST, 2009; HETSRONI *et al.*, 2005; WONG *et al.*, 1999).

- **Equações de Navier Stokes**

As equações de Navier-Stokes foram derivadas por Navier, Poisson, Saint-Venant e Stokes entre 1827 e 1845, elas governam o movimento de fluidos e podem ser vistas como a

segunda lei de Newton para o movimento de fluidos (DONGARI; SAMBASIVAM; DURST, 2009; JESUS, 2017). No caso de um fluido Newtoniano compressível (Eq. 3.1.2)

$$\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u \right) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I) + \mathbf{F} \quad (3.1.2)$$

Na Eq. 3.1.2, temos que o primeiro termo corresponde às forças inerciais, o segundo a forças de pressão, o terceiro as forças viscosas e o último as forças externas aplicadas ao fluido. Para implementação da presente equação foram realizadas considerações em relação a compressibilidade e ao regime do escoamento do fluido, baseadas nos números adimensionais Mach, e Reynolds, Eq. 3.1.3 e 3.1.4, respectivamente.

$$Ma = \frac{u}{c} \quad (3.1.3)$$

Onde,  $u$  é velocidade do fluido,  $c$  a velocidade do som. Esse é uma medida da compressibilidade do escoamento. Dizemos que um fluido é pouco compressível ou incompressível quando o número Mach é menor que 0,3 (ÇENGEL e CIMBALA, 2007).

$$Re = \frac{\bar{u} \cdot di \cdot \rho}{\eta} \quad (3.1.4)$$

Em que,  $\bar{u}$  é a velocidade média do fluido,  $di$  o diâmetro da coluna,  $\rho$  a densidade e  $\eta$  sua viscosidade. O número de Reynolds corresponde à razão das forças inerciais com as viscosas, medindo a turbulência do escoamento. Escoamentos com número de Reynolds ( $Re < 2300$ ) são laminares, enquanto os escoamentos com  $Re > 4000$  são considerados turbulentos e para valores intermediários o escoamento encontra-se em regime de transição (HETSRONI *et al.*, 2005; LAYEK; MUKHOPADHYAY, 2008).

Ao obter os números de  $Ma < 0.3$  e  $Re < 2300$ , a partir das Eq. 3.1.3 e 3.1.4. Podemos considerar que o deslocamento da fase móvel na coluna capilar consiste no escoamento de um fluido fracamente compressível e este ocorre em regime laminar (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2004; ÇENGEL e CIMBALA, 2007; HETSRONI *et al.*, 2005).

- **Equação da continuidade**

A equação da continuidade representa a lei da conservação da massa, neste caso para o escoamento da fase móvel. Sendo descrita da seguinte maneira, Eq. 3.1.5.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3.1.5)$$

Essa equação é resolvida em conjunto com a equação de Navier-Stokes, uma vez que a variação nas propriedades do gás implica mudanças no perfil de escoamento do mesmo, além disso a variável  $\mathbf{u}$  se faz presente simultaneamente nas duas equações, levando a discretização e resolução em conjunto (ÇENGEL e CIMBALA, 2007).

### 3.1.2 Aquecimento da Coluna

- **Conservação de calor**

A equação da conservação de calor prediz a temperatura na coluna e é necessária para calcular as propriedades do gás de arraste, da fase estacionária e das espécies químicas dependentes da temperatura. A temperatura da coluna um fator proporciona a separação dos compostos, pois o tempo de residência das espécies está relacionado a sua semelhança química com a FE e sua volatilidade relativa.

Considerando esse um fator de extrema importância para a separação das espécies química, o aquecimento da coluna foi modelado utilizando a equação da energia, Eq. 3.1.6, em todos os domínios (FM e FE).

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot k \nabla T \quad (3.1.6)$$

Utilizar a Eq. 3.1.6 na modelagem auxilia descrever o aquecimento da coluna a partir da temperatura do forno. A transferência de calor acontece no sentido do forno para a FE e posteriormente para FM. Esse mecanismo é representado pela Eq. 3.1.6 em conjunto com suas respectivas condições inicial e de contorno. Como na FE não há deslocamento o termo advectivo da Eq. 3.1.6 em seu domínio é negligenciado. A temperatura da coluna pode ser mantida constante durante uma análise (isotérmica) ou aumentar a taxas especificadas (programas de temperatura). O tipo de modo de separação em função da temperatura irá depender essencialmente da natureza da amostra a ser analisada (SPARKMAN *et al.* 2011).

### 3.1.3 Transporte e Separação das Espécies Químicas

- **Transporte das espécies químicas**

O transporte das espécies químicas é representado através da equação da conservação de massa para espécies diluídas, como expresso na Eq. 3.1.7. Sendo expressa com um termo de acúmulo das espécies na fase gasosa, um termo difusivo devido ao movimento das moléculas ao longo de um gradiente de concentração e um termo advectivo correspondendo ao transporte de massa devido ao escoamento, causada pelo campo de velocidade  $\mathbf{u}$  da fase móvel.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{mi} \nabla C_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla C_i = R_i \quad (3.1.7)$$

O termo  $R_i$  é uma expressão da taxa de reação, que neste caso é  $R_i = 0$ , pois nenhuma reação ocorre entre as espécies químicas e o gás de arraste, que como apresentado anteriormente deve ser inerte.

O coeficiente de partição,  $K_i(T)$ , calculado através da Eq. 2.6.1 a partir do fator de retenção obtido experimentalmente foi considerado como uma condição de contorno que relaciona a concentração relativa entre as fases. Este parâmetro determina o quanto uma espécie química migra em relação as outras (BRUNEEL *et al.*, 2016; BUREL *et al.*, 2017; CASTELLO; MORETTI; VEZZANI, 2009).

Além disso, o campo de velocidade inserido na Eq. 3.1.7 é obtido a partir do acoplamento desta interface física com o calculado a partir da Eq. 3.1.2.

- **Interação com a Fase Estacionária**

Além de modelar as espécies dissolvidas na FM, se faz necessário descrever o mecanismo de transferência de massa na FE, uma vez que as espécies químicas presentes na FM escoam através da FE líquida, ocorrendo um equilíbrio das espécies entre as duas fases pelo mecanismo de partição. No entanto, um equilíbrio estático real e convencional é impossível porque a advecção causada pelo escoamento do gás de arraste desloca constantemente o equilíbrio e com isso os compostos são ao mesmo tempo transportados e separados, pela interação ocorrida entre as espécies e a FE (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006).

A interação dos compostos com a fase estacionária foi modelada, como um balanço de massa das espécies na mesma, de acordo com a Eq. 3.1.15.

$$\frac{\partial C_{si}}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{si} \nabla C_{si}) = 0 \quad (3.1.15)$$

na qual o primeiro termo define a concentração na fase estacionária no tempo  $t$ , e o segundo relaciona a difusão do composto na fase estacionária que ocorre somente na direção radial, o

termo advectivo não existe, pois, a fase estacionária é um líquido pouco volátil e o durante a análise cromatográfica não há seu deslocamento.

### 3.1.4 Condições Iniciais e de Contorno

Após estabelecidas as leis físicas e as equações que governam o processo de separação por cromatografia em coluna capilar. Foram determinadas as condições iniciais e de contorno para as equações diferenciais serem solucionadas numericamente. O conjunto de condições iniciais e de contorno, são demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições inicial e de contorno para as equações diferenciais que descrevem o processo de separação por cromatografia gasosa em coluna capilar

Fenômeno físico	Equação diferencial	Condições	
		Inicial	Contorno
Escoamento FM	Eq. 3.1.2 e Eq. 3.1.5	$u = 0$  $p = 0$	$z = 0,$ $p_{In} = p_{injetor}$ ou $F_0 = F_{injetor}$ $z = L,$ $p_{Out} = p_{detector}$ $r = 0,$ $\frac{\partial u}{\partial r} = 0$ $r = \frac{di}{2} = r_i,$ $u = 0$
Aquecimento da coluna	Eq. 3.1.6	$T = T_{amb}$	$z = 0,$ $T_{In} = T_{injetor}$ $z = L,$ $T_{Out} = T_{Detector}$ $r = 0,$ $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$ $r = r_i + df,$ Coef. Global (U) $\rightarrow q_0 = U \cdot (T_{forno} - T_{coluna})$
Transporte das espécies	Eq. 3.1.7	$C_{mi} = 0$	$z = 0,$ $C_{mi} = C_0 \cdot \delta$ $z = L,$ $n \cdot D_{mi} \nabla C_{mi} = 0$ $r = 0,$ $\frac{\partial C_{mi}}{\partial r} = 0$ $r = r_i,$ $C_{mi} = C_{si}/K(T)$
Interação com a FE	Eq. 3.1.15	$C_{si} = 0$	$r = r_i,$ $D_{mi} \frac{\partial C_{mi}}{\partial r} = D_{si} \frac{\partial C_{si}}{\partial r}$ $r = r_i + df,$ $\frac{\partial C_{si}}{\partial r} = 0$

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Das condições apresentadas na tabela 5 estabeleceu-se a condição *no-slip flow* na parede interna a qual se traduz pela velocidade na parede igual a zero ( $r = di/2, u = 0$ ). Para o aquecimento da coluna a condição de contorno ( $r = (di/2) + df, U$ ), caracteriza-se como o coeficiente global de transferência de calor entre a parte interna da coluna (fase móvel e fase estacionária) e o fluido do meio externo a coluna (ar dentro do forno do cromatógrafo). No final

da coluna (ou seja, para  $z = L$ ), pode-se supor que não existe fluxo difusivo externo e, portanto, a condição de contorno pode ser definida como  $(n \cdot D_{mi} \nabla C_{mi} = 0)$ .

Outro exemplo, consiste na interface entre a FE e a FM foi utilizada uma condição de contorno para considerar a partição das espécies presentes no gás de arraste e no filme apolar, sendo representada pela expressão  $(r = di/2, C_{mi} = \frac{C_{si}}{K(T)})$ , além disso há a condição de contorno na fronteira entre as fases tem-se uma igualdade das difusividades que são consideradas somente na direção radial.

O modelo multifísico proposto e suas condições inicial e de contorno foi solucionado numericamente, com as equações acopladas e interagentes, pelo método dos elementos finitos utilizando o software comercial COMSOL *Multiphysics*® versão 5.4.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 ASPECTOS COMPUTACIONAIS

Todos os dados da simulação, processamento e cálculos foram programados utilizando o *software* COMSOL *Multiphysics*® versão 5.4, no sistema operacional Windows 10 de 64 bits em um computador com processador de 3.50 GHz e CPU de 64,0 GB de memória RAM. As simulações foram realizadas no laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos (PROFI), localizado no departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

### 4.2 MÉTODO NUMÉRICO

Nesta sessão, serão descritas as etapas de processamento da simulação numérica que estão organizadas conforme a Figura 9. Iniciando como o pré-processamento, realizando-se a construção da geometria, entrada das propriedades dos materiais e das condições inicial e de contorno e, por fim foi gerada a malha.

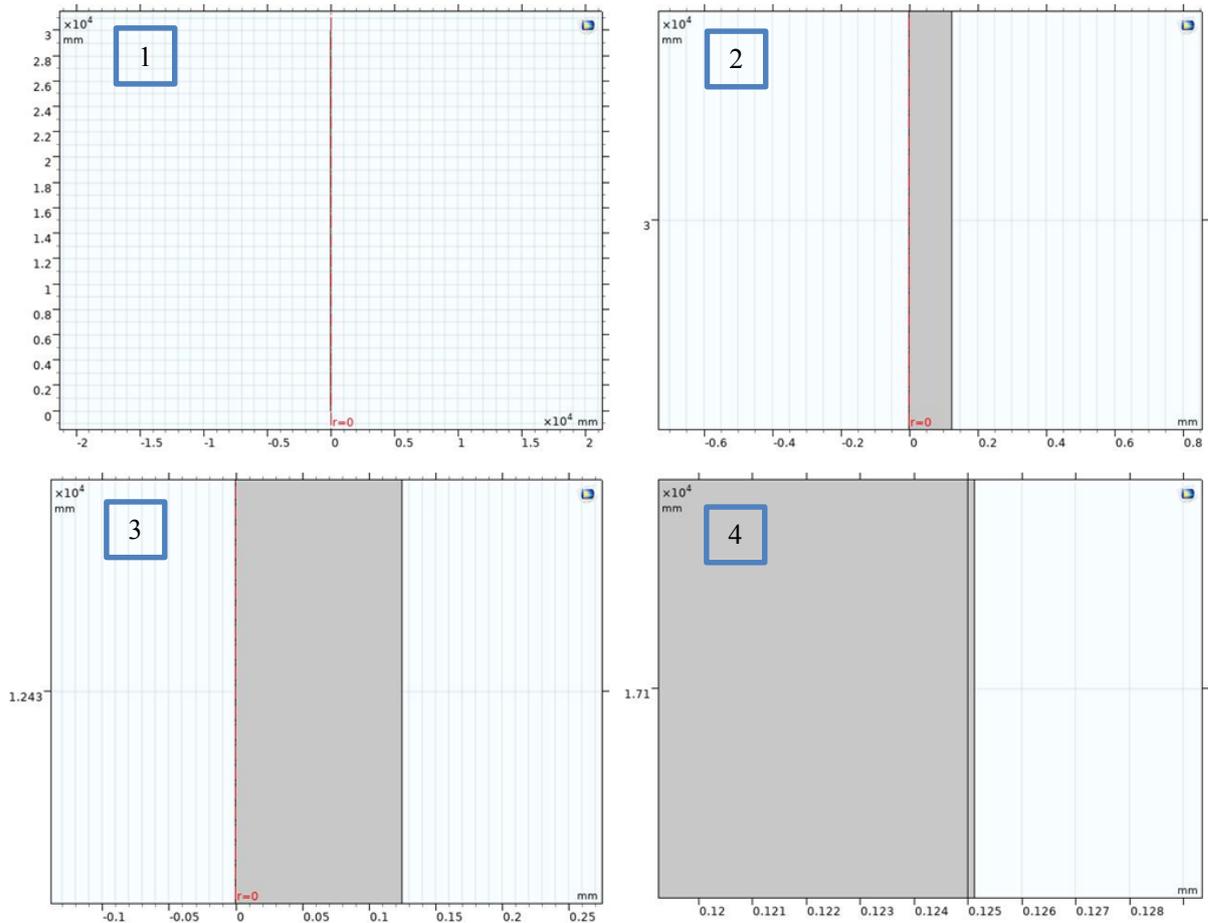
O segundo estágio, processamento, consistiu na resolução numérica, onde o solver e os requisitos de convergência apropriados foram escolhidos ou propostos pelo *software* COMSOL baseando-se nas físicas, equações diferenciais do modelo. Na última etapa, pós-processamento, os resultados foram analisados e validados a partir dos dados experimentais.

#### 4.2.1 Pré-Processamento

##### 4.2.1.1 Construção da Geometria

Para criar a geometria do modelo, a opção 2D axissimétrica foi selecionada como dimensão do espaço, essa estratégia aumenta significativamente a velocidade de solução do modelo em comparação com um modelo tridimensional completo, em detrimento de um menor número de elementos e graus de liberdade. Como o modelo foi considerado axissimétrico, a geometria no COMSOL foi construída no layout 2D, onde o eixo de simetria é fixado na posição central do eixo r, representado como o centro, e o eixo axial z corresponde ao comprimento da coluna. Na Figura 14, pode-se observar a geometria da coluna capilar nas dimensões  $d_i/2 = 0.125$  mm,  $d_f = 0.25$   $\mu$ m e  $L = 30$  m .

Figura 14 - Geometria construída no COMSOL *Multiphysics*®



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Na Figura 14, observa-se a geometria construída para representar o domínio de cálculo, nela também é mostrada de forma global (1) e ampliada (4) em uma região para mostrar o domínio referente ao gás de arraste e a espessura da fase estacionária.

A presente geometria, Figura 14, é uma consideração plausível, pois autores como BUREL *et al.* (2017); HOU; STEVENSON; HARYNUK, (2018b); LAYEK; MUKHOPADHYAY (2008); TOVAR (2014) e WISSDORF *et al.* (2016) assumiram simplificações 2D ou até mesmo 1D para modelagem de escoamento de fluidos e da eluição de espécies químicas em cromatografia gasosa e observaram que a predição da pressão, velocidade e tempo de retenção obteve valores satisfatórios. Além disso, com essa simplificação os critérios de convergência são possíveis e o tempo de simulação tende a reduzir consideravelmente.

#### 4.2.1.2 Propriedades Físicas e Parâmetros utilizados para a resolução do modelo

As propriedades físicas do gás de arraste (He), fase estacionária (5%-fenil 95%-metilpolisiloxano) e das espécies químicas, obtidas na literatura estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades e suas equações inseridas no software COMSOL

Propriedades	Símbolo	Equação/Valores	Fonte
Densidade FM	$\rho_{gas}$	$\rho(pA, T) = \frac{4.0 \cdot 10^{-3} * pA}{RT}$	
Viscosidade FM	$\mu_{gas}$	$\mu(T) = 6.070 \times 10^{-6} + 5.039 \times 10^{-8}T - 1.341 \times 10^{-11}T^2 + 3.701 \times 10^{-15}T^3 - 4.109 \times 10^{-19}T^4$	Petersen, H. (1970)
Calor específico FM	$C_{pgas}$	5.1926	
Condutividade térmica FM	$k_{gas}$	$k(T) = 0.027 + 4.686 \times 10^{-4}T - 1.944 \times 10^{-7}T^2 + 6.493 \times 10^{-11}T^3 - 8.722 \times 10^{-15}T^4$	
Coefficiente de Difusão FM	$D_{mi}$	$D_{mi} = \frac{1.00 * 10^{-7}T^{1.75} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P(r, z) [(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3}]}$	Fuller <i>et al.</i> , (1966)
Coefficiente de Difusão FE	$D_{si}$	$D_{si} = \frac{D_{mi}}{5 \cdot 10^4}$	Snijders, (1995)
Densidade FE	$\rho_{FE}$	1050	
Calor específico FE	$C_{pFE}$	116.3	Polymerdatabase, (2015)

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Algumas das propriedades e suas respectivas equações e fontes estão presentes no banco de dados de materiais do software COMSOL, ao adicionar os materiais e suas propriedades o programa se encarrega de acoplar nas físicas presentes e calcular conforme as mudanças de temperatura e pressão.

#### 4.2.1.3 Condições Iniciais e de Contorno

As Eq. 3.1.1, 3.1.4, 3.1.6 e 3.1.14 foram solucionadas numericamente pelo método dos elementos finitos, utilizando o software COMSOL *Multiphysics*®, com o conjunto de condições iniciais e de contorno, demonstrados na Figura 13 e na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições inicial e de contorno para as equações diferenciais que descrevem o processo de separação por cromatografia gasosa em coluna capilar

Fenômeno físico	Equação diferencial	Condições	
		Inicial	Contorno
Escoamento FM	Eq. 3.1.2 e Eq. 3.1.5	$u = 0$ $p = 0$	$z = 0,$ $z = L,$ $r = 0,$ $r = di/2,$ $p_{In} = 100kPa$ or $F_0 = 1ml/min$ $p_{Out} = 0$ ( <i>vacuum</i> ) $\frac{\partial u}{\partial r} = 0$ $u = 0$
Aquecimento da coluna	Eq. 3.1.6	$T = T_{amb}$	$z = 0,$ $z = L,$ $r = 0,$ $r = di/2 + df,$ $T_{In} = 250\text{ }^\circ\text{C}$ $T_{Out} = 250\text{ }^\circ\text{C}$ $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$ $U = 49kW \cdot m^{-2}K^{-1}$
Transporte das espécies	Eq. 3.1.7	$C_{mi} = 0$	$z = 0,$ $z = L,$ $r = 0,$ $r = di/2,$ $C_{mi} = C_0 \cdot \delta$ $n \cdot D_{mi} \nabla C_{mi} = 0$ $\frac{\partial C_{mi}}{\partial r} = 0$ $C_{mi} = C_{si}/K(T)$
Interação com a FE	Eq. 3.1.15	$C_{si} = 0$	$r = di/2,$ $r = di/2 + df,$ $D_{mi} \frac{\partial C_{mi}}{\partial r} = D_{si} \frac{\partial C_{si}}{\partial r}$ $\frac{\partial C_{si}}{\partial r} = 0$

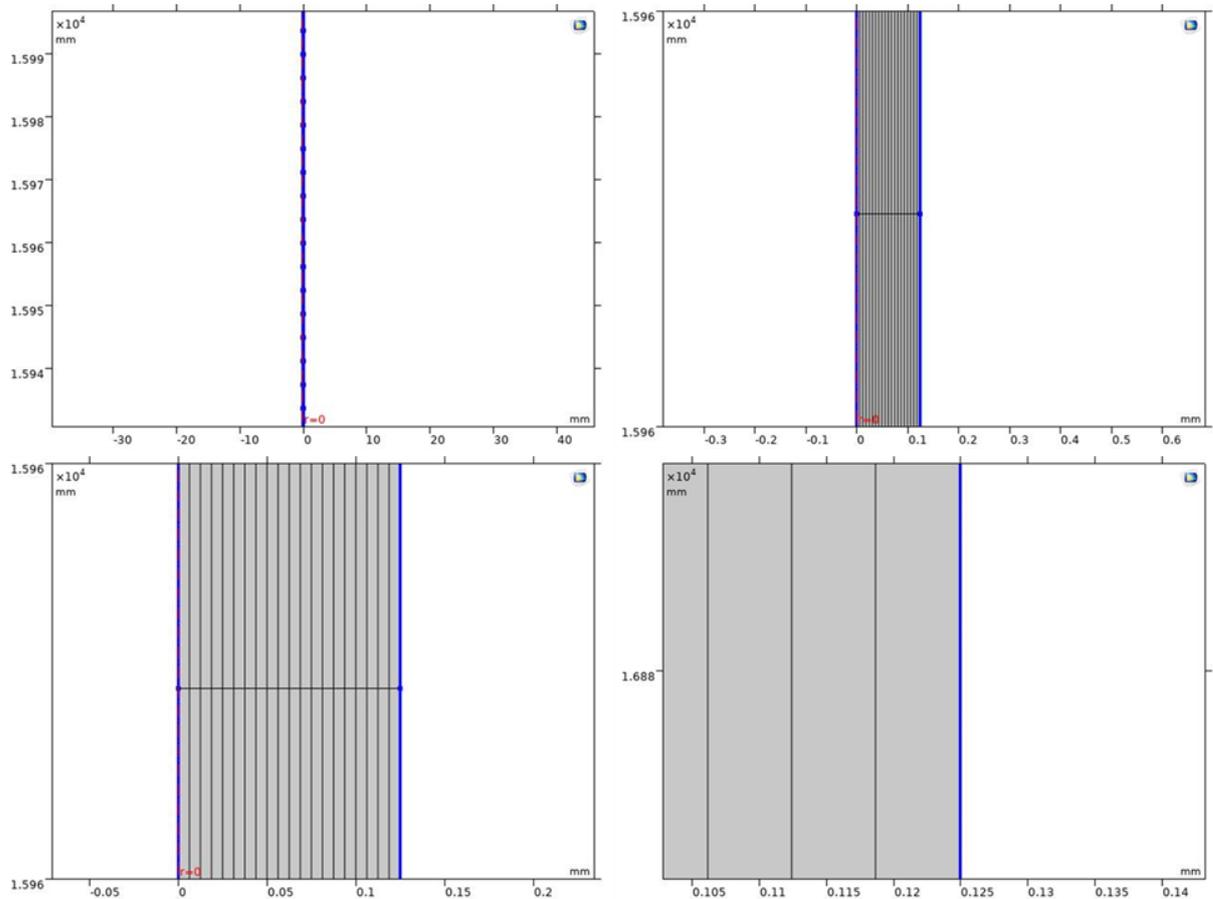
Fonte: elaborado pelo autor (2020).

#### 4.2.1.4 Geração da Malha

Para o domínio de cálculo foi escolhida uma malha estruturada, tipo *mapped*. Este tipo de malha é recomendado para domínios 2D, sendo formada de elementos quadriláteros (DATTA e RAKESH, 2010; COMSOL, 2016; ÇENGEL e CIMBALA, 2007). Em uma malha mapeada o tamanho dos elementos pode ser controlado pela distribuição de elementos na direção radial e axial.

Para determinar a malha utilizada neste trabalho realizou-se um processo de refinamento, aumentando o número de elementos, e para isso foi estabelecido como critério de seleção a convergência de três valores consecutivos do tempo de espera da fase móvel, objetivando eliminar variabilidade dos resultados em função da malha.

Um exemplo de uma malha construída para o domínio de cálculo do modelo, pode ser observada na Figura 15, a qual possui distribuição de 4000 e 20 elementos na direção axial e radial, respectivamente. Totalizando em uma malha com 80000 elementos de domínio e 8040 elementos de fronteira.

Figura 15 - Malha estruturada construída no COMSOL *Multiphysics*

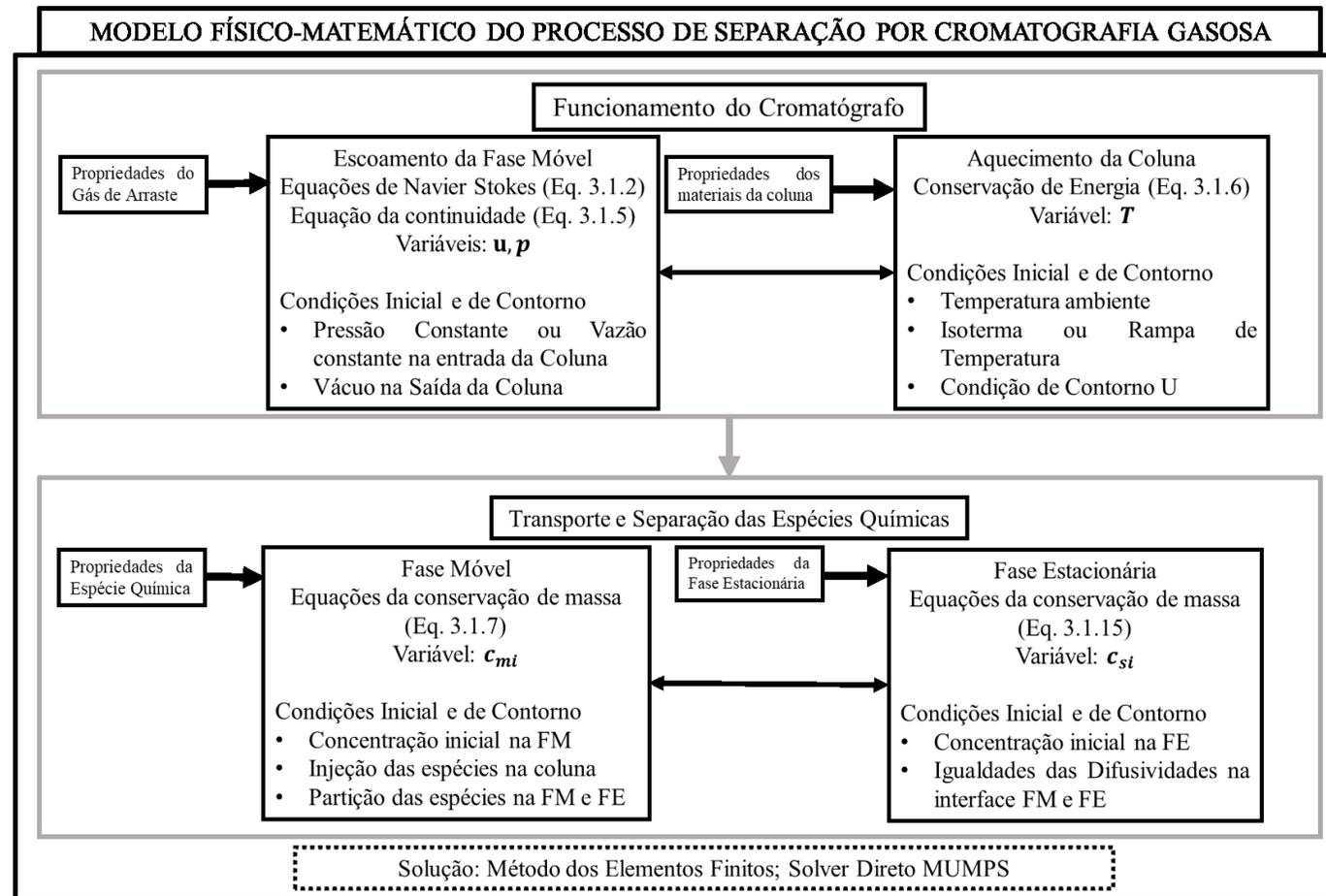
Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Após a verificação da convergência dos resultados em função do refinamento da malha foi escolhida a malha com o número mínimo de elementos em que os resultados não possuiriam mais variabilidade.

#### 4.2.2 Processamento

O fluxograma esquemático da Figura 16 demonstra como as equações governantes dos fenômenos de escoamento, transferência de calor e de transporte estão acopladas e foram resolvidas.

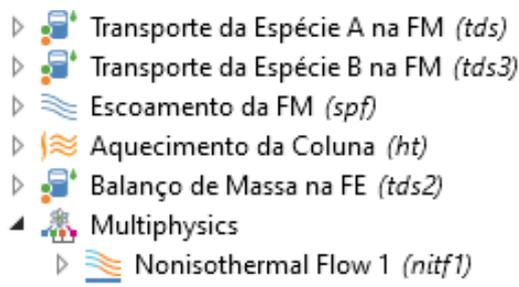
Figura 16 - Fluxograma Esquemático do Modelo Multifísico



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

O modelo multifísico foi resolvido com o método dos elementos finitos utilizando o software COMSOL Multiphysics® versão 5.4. As equações que regem o escoamento da fase móvel, aquecimento da coluna, transporte e separação das espécies químicas foram resolvidas utilizando os módulos *Chemical Reaction Engineering Module*, *CFD Module* e *Heat Transfer Module*, nas interfaces *Transport of Dilute Species*, *Laminar Flow* e *Heat Transfer in Fluids*, Figura 17.

Figura 17 - Interfaces das físicas no COMSOL



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

No software COMSOL *Multiphysics*® há a possibilidade de implementar o modelo considerando o escoamento pouco compressível. E nesta opção é considerada a dependência da densidade do fluido com a temperatura e com a pressão, mesmo que esta última seja mínima. Essa consideração favorece a modelagem de gases para que sejam consideradas mudanças na propriedade do fluido com o tempo através do acoplamento das equações de escoamento com a equação da energia. Além disso, o acoplamento de todas as físicas envolvidas no sistema faz com que todas as variáveis sejam resolvidas de forma simultânea.

As equações foram resolvidas de forma acoplada utilizando o solver direto de resolução de sistemas lineares MUMPS.

#### 4.2.3 Pós-Processamento

Esta etapa consistiu na validação, interpretação e análise dos dados:

- Tempo de espera da fase móvel e os perfis de pressão e velocidade para o escoamento do gás de arraste.
- Tempo de retenção e perfis de eluição e separação das espécies químicas.
- Parâmetros Cromatográficos: Largura da base, Altura do Pico e Resolução.

### 4.3 EXPERIMENTOS (GC-MS)

Os experimentos foram conduzidos na central de análises do EQA-UFSC, obtendo os dados a partir de um cromatógrafo (GC-MS), HP 7890 da *Agilent Technologies*, equipado com um injetor *split/splitless* e um detector de espectrômetro de massas. As injeções ( $1\mu\text{L}$ ) foram realizadas em modo de divisão de fluxo utilizando uma relação estabelecida para cada análise e uma temperatura de entrada de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O gás de arraste foi o Hélio e a coluna utilizada foi a HP-5ms (*Agilent Technologies*) com diâmetro interno  $d_i = 0,250\text{ mm}$ , espessura do filme de  $df = 0,25\mu\text{m}$  da FE (5%-fenil 95%-metilpolisiloxano) e comprimento  $L = 30\text{ m}$ . Equipamento e coluna estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Cromatógrafo HP 7890 e Coluna HP-5MS (*Agilent Technologies*)



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

#### 4.3.1 Calibração da Coluna

O comprimento da coluna foi calibrado injetando metano como marcador para obter o *holdup time* da FM, como o recomendado para o GC-MS (SPARKMAN *et al.* 2011; BOSWELL, *et al.*; MCGINITIE; HARYNUK, 2012) e utilizando a ferramenta de calibração da coluna (*software Chemstation*, versão A. 08.03) (*Agilent Technologies*, 2016; STEVENSON; HARYNUK, 2019). Esta abordagem forneceu um comprimento de coluna de  $31,22\text{ m}$ , que foi usado em todos os cálculos posteriores e a cada troca da coluna este procedimento foi repetido.

### 4.3.2 Determinação do tempo de espera da fase móvel

Os tempos de espera da FM em função da temperatura foram medidos experimentalmente utilizando o metano como marcador, uma vez que este é considerado como um dos compostos que não são retidos pela FE apolar (SPARKMAN *et al.* 2011). O  $t_M$  foi medido (em cada T (°C)) injetando metano e monitorando seu pico. Injetou-se 1  $\mu$ L com uma taxa de divisão de 50:1, este procedimento foi realizado nas duas condições operacionais do cromatógrafo: Pressão constante e fluxo constante. Essa estratégia também foi realizada por autores como Becker e Gnauck (1986), Gonzalez e Nardillo (1997), Aldaeus, *et al.* (2009) e Boswell *et al.* (2013).

Para ambas as condições, as análises foram realizadas nas temperaturas de 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250 e 300 ° C. Na primeira condição, a pressão de entrada da coluna foi mantida a 100 kPa e na segunda condição, o fluxo em 1 ml / min, em ambos os casos a pressão de saída foi considerada como vácuo devido ao detector de espectrômetro de massas.

As mesmas condições estabelecidas para a análise em GC-MS foram inseridas no modelo físico-matemático como condições iniciais e de contorno. E por fim, os tempos de espera obtidos experimentalmente foram confrontados com os calculados pela simulação do modelo, afim de obter a validação do mesmo para o escoamento da fase móvel.

### 4.3.3 Medição do Coeficiente de Partição

O coeficiente de partição de cada composto estudado foi medido em ensaios isotérmicos nas temperaturas 50, 75, 100, 150, 200 e 250 °C. Esse parâmetro foi calculado a partir da Eq. 4.3.3.

$$K_i(T) = \left( \frac{t_{Ri}(T) - t_M(T)}{t_M(T)} \right) * \beta \quad (4.3.3)$$

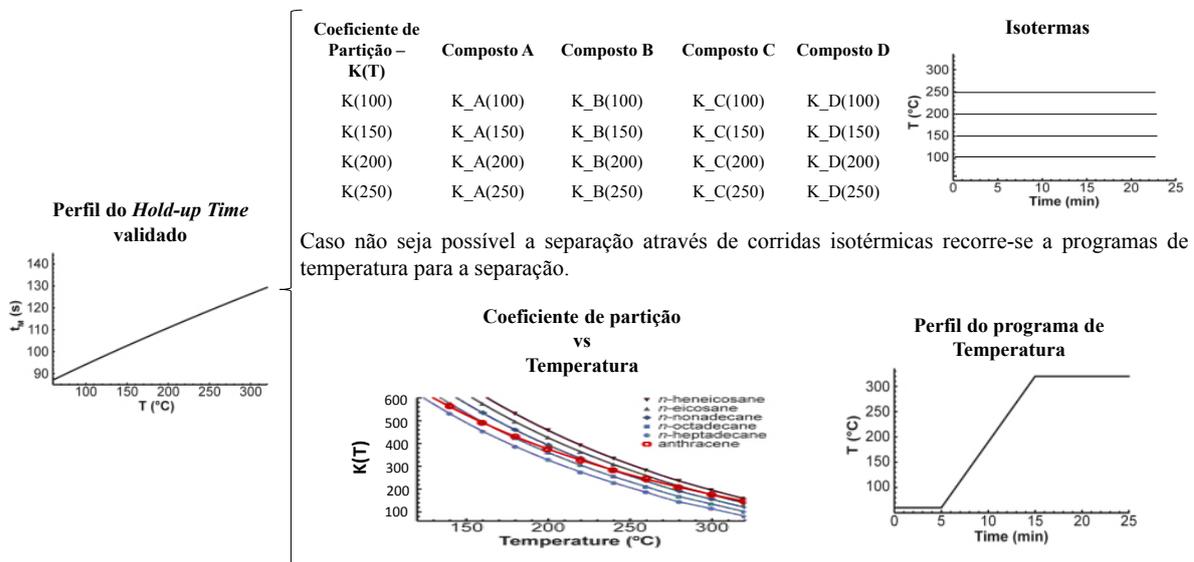
Onde,  $t_M(T)$  é o tempo de espera ou tempo morto e  $t_{Ri}(T)$  é o tempo de retenção do composto  $i$  em dada temperatura. Esta abordagem foi realizada por Boswell, *et al.* (2012), Claumann *et al.* (2015), McGinitie e Harynuk (2012) e Aldaeus, *et al.* (2009) e foi escolhido para o presente estudo, com o objetivo de validar o modelo matemático referente à predição do tempo de retenção e da eluição das espécies químicas e obtenção de outros parâmetros cromatográficos como: resolução, largura da base e altura do pico.

#### 4.3.4 Estudos de Separação de Espécies Químicas

Após a validação do tempo de espera da fase móvel, foram realizados estudos com misturas para verificar a validade do modelo matemático em relação à eluição de espécies químicas na coluna capilar. Inicialmente o estudo focou em verificar a eluição e separações de compostos nos dois mecanismos de funcionamento do CG.

Duas estratégias foram adotadas para verificar as eluições e separações das espécies químicas, Figura 19, por meio de simulações isotérmicas dos compostos com o valor bruto do coeficiente de partição e, se não houve separação dos compostos ou o tempo de análise for longo, busca-se tratar esse parâmetro como função de T.

Figura 19 - Estratégias para separação de compostos



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

As condições experimentais do cromatógrafo para os estudos estão na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros operacionais do cromatógrafo e do detector

Parâmetros no GC-MS	Descrição
Temperatura do injetor	250 °C
Volume de injeção	1µl
Modo de injeção	Split 100:1
Modo de funcionamento PC / FC	100kPa / 1ml·min <sup>-1</sup>
Temperatura do detector	250 °C

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Para o estudo da mistura 1 a separação foi realizada na condição de funcionamento a fluxo constante de 1 mL/min e o da mistura 2 estabeleceu-se a condição de pressão constante de 100kPa. Todos os parâmetros de funcionamento do CG, temperatura da corrida e concentrações dos compostos foram adicionados ao modelo como condições inicial ou de contorno para a simulação e validação da separação. Foram realizados inicialmente estes dois estudos para verificar se o processo de separação pode ser representado e os parâmetros preditos independentemente do modo de funcionamento do cromatógrafo.

#### 4.3.4.1 Separação – Mistura 1

Para a separação da mistura 1 foi estabelecido o modo de funcionamento do cromatógrafo a fluxo constante estabelecendo 1 mL/min, sendo reproduzida a estratégia como descrito na Figura 19. Na Tabela 9, estão apresentados os compostos estudados, seus graus de pureza e suas respectivas concentrações.

Tabela 9 - Compostos constituintes da mistura 1

<b>Composto</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>C<sub>in</sub> (mol/l)</b>
Hexano (NEON®)	99,0	7,66
Heptano (NEON®)	99,0	6,79

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Os compostos da mistura 1 foram selecionados por estes pertencerem a um mesmo grupo funcional (alcanos), possuírem massas moleculares na mesma ordem de grandeza, uma vez que suas formulas moleculares diferem em apenas um átomo de carbono e dois de hidrogênio (Hexano = C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> e Heptano = C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>). Além disso, estes compostos apresentam similar interação com a FE, ou seja, possuem semelhantes polaridades. Logo, baseando-se nestes fatores podem levar a dificuldade de separação destas espécies químicas. Outros trabalhos tem usado misturas de alcanos para validação de seus modelos matemáticos (ALDAEUS; THEWALIM; COLMSJÖ, 2007; WU et al., 2013).

#### 4.3.4.2 Separação – Mistura 2

A condição de separação da mistura 2 foi realizada segundo o modo de funcionamento do cromatógrafo a pressão constante estabelecendo 100kPa na entrada da coluna, sendo realizadas também segundo o método descrito na Figura 19 e utilizando os mesmos parâmetros da Tabela 8, utilizando os coeficientes de partição dos compostos nas temperaturas

especificadas. Na Tabela 10, estão apresentados os compostos estudados na mistura 2, seus graus de pureza e suas respectivas concentrações.

Tabela 10 - Compostos constituintes da mistura 2

<b>Composto</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>C<sub>in</sub> (mol/l)</b>
Etilbenzeno (NucleaF)	PA	1,75
Heptano (NEON®)	99,0	1,94
Tolueno (Lafan Química – LTDA)	98,0	3,37
Xilenos (NucleaF)	PA	1,18

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

A mistura 2 consistiu em hidrocarbonetos de cadeia aberta (heptano) e aromáticos derivados do benzeno (tolueno, etilbenzeno e xilenos), estes últimos possuem um hidrogênio do anel do benzeno substituído por grupos metil (-CH<sub>3</sub>), como no caso do tolueno, ou etil (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), por exemplo etilbenzeno e xilenos. Por possuírem estrutura molecular e interação com a fase estacionária semelhantes a separação das espécies químicas presentes na mistura 2 foi estudada para verificar em que condição pode-se obter uma melhor resolução destes compostos. Os compostos derivados do benzeno são muitas vezes analisados em CG por estarem comumente associados as deposições atmosféricas, vazamentos de petróleo e alguns de seus derivados, efluentes químicos industriais e representa um risco à saúde humana e animal, uma vez que são altamente tóxicos (PAWLISCH; MACRIS; LAURENCE, 1987).

#### 4.3.4.3 Separação – Mistura 3

A condição de separação da mistura 3 foi realizada segundo o modo de funcionamento do cromatógrafo a fluxo constante estabelecendo 1 mL/min e utilizando os mesmos parâmetros da Tabela 8. Os coeficientes de partição dos compostos, neste caso, foram tratados como uma função de temperatura ( $K = f(T)$ ), objetivando a validação do modelo quanto a separação de compostos utilizando programa de temperatura, que é inserido no modelo tratando a temperatura como uma função do tempo –  $T = f(t)$  (ALDAEUS; THEWALIM; COLMSJÖ, 2009; BUREL *et al.*, 2017; CLAUMANN *et al.*, 2015; HERNANDEZ-BAEZ *et al.*, 2013). A mistura 3 consistiu em uma mistura contendo os compostos apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Compostos constituintes da mistura 3

<b>Composto</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>C<sub>in</sub> (mol/l)</b>
Etilbenzeno (NucleaF)	PA	2,54
Heptano (NEON®)	99,0	3,56
Tolueno (Lafan Química – LTDA)	98,0	2,94
Xilenos (NucleaF)	PA	1,30
Etoxietano (NEON®)	99,5	1,85
Isopropanol (Sigma–Aldrich)	PA	1,15

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Os seis compostos representam alguns diferentes tipos de funções químicas (Álcool, éter e hidrocarbonetos de cadeia aberta e aromática) e estão disponíveis na maioria dos laboratórios de química. Para a separação destes compostos foram testados dois programas de temperatura denominados de Rampa 1 e Rampa 2, Tabela 12.

Tabela 12 - Programas de temperatura utilizados para a separação da mistura 3

<b>Programas de Temperatura</b>		
<b>Etapas</b>	<b>Rampa 1</b>	<b>Rampa 2</b>
<b>1°</b>	50 °C por 1 min	50 °C por 2 min
<b>2°</b>	10 °C/min até 100 °C	5 °C/min até 70 °C
<b>3°</b>	50 °C/min até 250 °C	30 °C/min até 250 °C

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESTUDO DA MALHA COMPUTACIONAL

Antes de confrontar os tempos de espera da fase móvel preditos pela solução numérica do modelo com os obtidos experimentalmente foi realizado um estudo de convergência da malha, objetivando que não houvesse variabilidade do valor simulado em função do número de elementos da malha. Para isso, foi realizado um processo de refinamento, sendo construídas malhas estruturadas variando o número de elementos distribuídos na direção radial e axial. Na Tabela 13, estão listadas as malhas estudadas e seus respectivos número total de elementos.

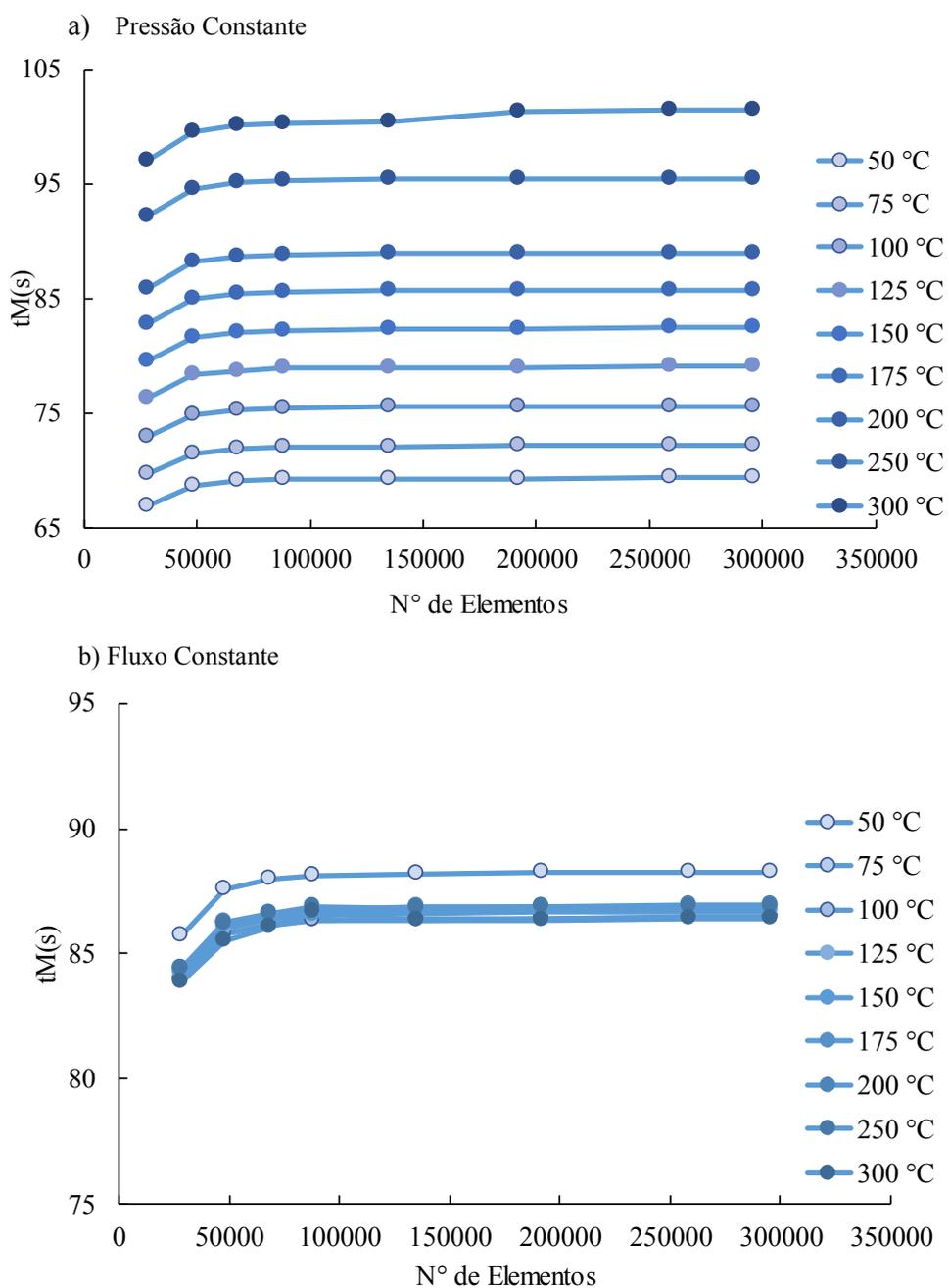
Tabela 13 - Diferentes malhas computacionais estudadas

Malha	Distribuição		N° total de elementos
	Radial	Axial	
1	5	4000	20000
2	10	4000	40000
3	15	4000	60000
4	20	4000	80000
5	25	5000	125000
6	30	6000	180000
7	35	7000	245000
8	35	8000	280000

Inicialmente observou-se que houve uma maior dependência dos resultados obtidos em função da distribuição dos elementos na direção radial que na direção axial. Essa última necessitou ser aumentada somente devido a critérios de convergência, pois foi observado que ao aumentar a distribuição radial de 20 para 25 o modelo não foi solucionado com 4000 elementos na direção axial, logo necessitou-se aumentar nesta direção para obter solução. Tal dependência em termos da redução dos elementos na direção radial teve maior impacto no  $t_M$  por essa dimensão ser muito menor em relação ao comprimento e existir apenas gradientes de velocidade nesta direção, fazendo com que um simples refinamento fosse suficiente para melhorar a predição do campo de velocidade e conseqüentemente do  $t_M$ . (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2004; ÇENGEL e CIMBALA, 2007). O estudo da malha foi realizado em termos do  $t_M$  por essa variável se mostrar como mais sensível.

Na Figura 20, é mostrada a convergência dos tempos de espera da FM calculados em diferentes temperaturas em função do aumento do número de elementos da malha. Esse processo de refinamento foi realizado na obtenção dos  $t_M$  nos dois mecanismos de funcionamento do cromatógrafo.

Figura 20 - Convergência dos tempos de espera da FM simulados nos dois modos de funcionamento do cromatógrafo



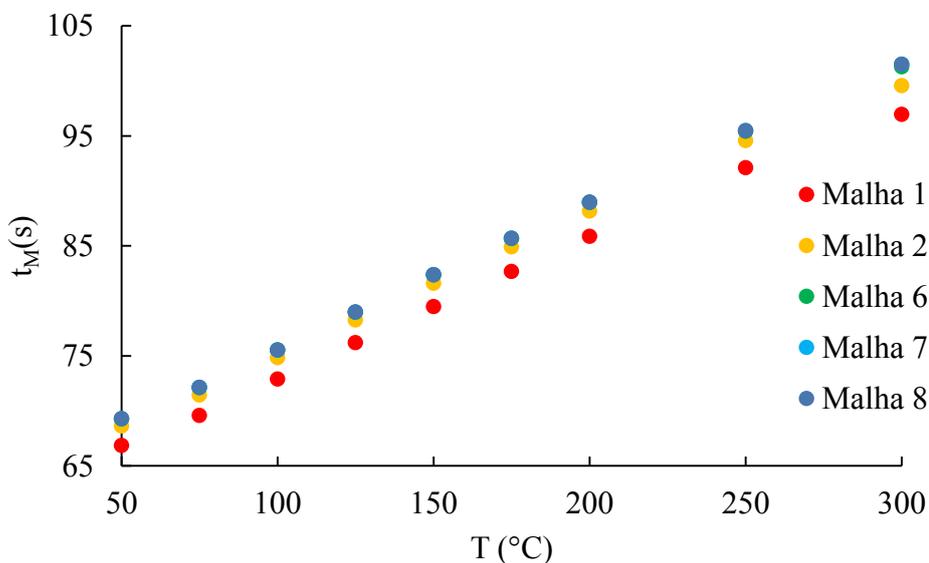
Tanto na Figura 20a, quanto na 20b, observa-se que abaixo de 180000 elementos existem variações do tempo em que o gás de arraste leva para percorrer a coluna em função do número de elementos da malha, ficando evidente que somente a partir da malha 6 não há mais desvios do  $t_M$  em relação ao número de elementos. Logo, temos que 180000 elementos é o número mínimo de elementos capaz de prever o  $t_M$  sem variação numérica, pois acima deste valor os resultados preditos se estabilizam.

Em relação ao tempo de solucionar somente o escoamento da fase móvel, não houve significativo aumento em relação ao número de elementos, o que viabilizou a resolução do modelo utilizando a malha 6. Além disso o custo computacional não ultrapassou 10GB de RAM.

Também foi realizada uma análise de sensibilidade da malha, Figura 21, na qual foram comparados os perfis do  $t_M$  do gás de arraste para cada temperatura na faixa de 50 a 300 °C, nos dois mecanismos de funcionamento do CG, obtidos com o domínio de cálculo discretizado com as malhas mais grosseiras (1 e 2) e as malhas refinadas (6, 7 e 8).

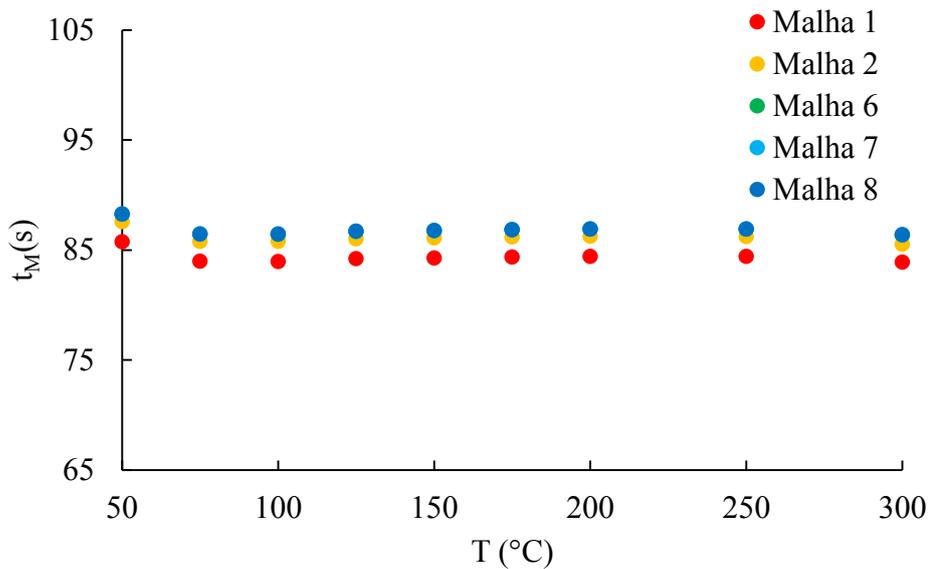
Figura 21 - Tempo de espera da FM em diferentes temperaturas, para Pressão e Fluxo Constante, obtidos com a resolução numérica utilizando as malhas 1, 2, 6, 7 e 8.

a) Pressão Constante



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

b) Fluxo Constante



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Na condição a pressão constante, Figura 21a, os maiores erros das malhas 1 e 2 em relação as malhas mais refinadas são de (4,5 e 2) %, respectivamente. Já no funcionamento a fluxo constante, Figura 21b, o erro entre as mesmas malhas foram de (3 e 1) %. Mesmo havendo variações entres os valores dos  $t_M$  entre as malhas mais grosseiras e refinadas, os perfis exibidos entre as malhas na figura 21a e 21b, são semelhantes, ficando evidente que a física está sendo descrita da mesma forma (DATTA e RAKESH, 2010).

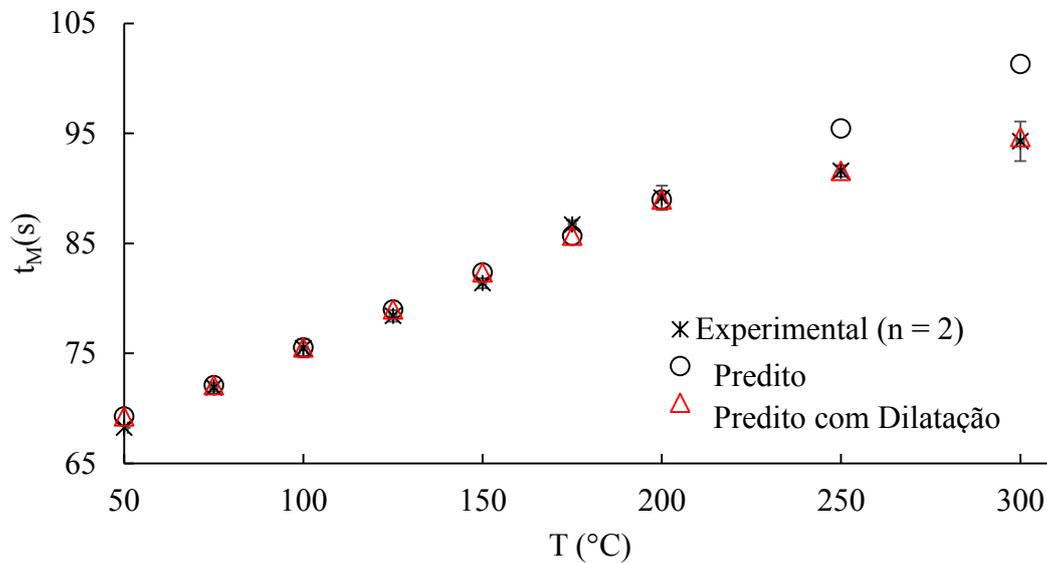
Para a continuidade dos estudos, aplicação e validação do modelo a malha 6 foi adotada por trazer uma relação satisfatória entre a precisão e o tempo para o cálculo dos resultados.

## 5.2 TEMPO DE ESPERA DA FASE MÓVEL

Os  $t_M$  obtidos nas corridas isotérmicas através do experimento no GC-MS e pela da simulação numérica do modelo matemático, foram confrontados para os modos de operação à pressão e a fluxo constante, como observado nas Figuras 22 e 23.

Na condição de funcionamento em PC, Figura 22, nota-se que o  $t_M$  cresce à medida que a temperatura aumenta. O tempo de espera possui uma forte relação com a viscosidade e a densidade da fase móvel, ou seja, devido a mudanças nestas propriedades sua vazão diminui, com isso foi necessário um maior tempo para percorrer a coluna.

Figura 22 - Perfis de tempo de espera da FM determinados experimentalmente e simulados na condição a pressão constante (100 kPa).



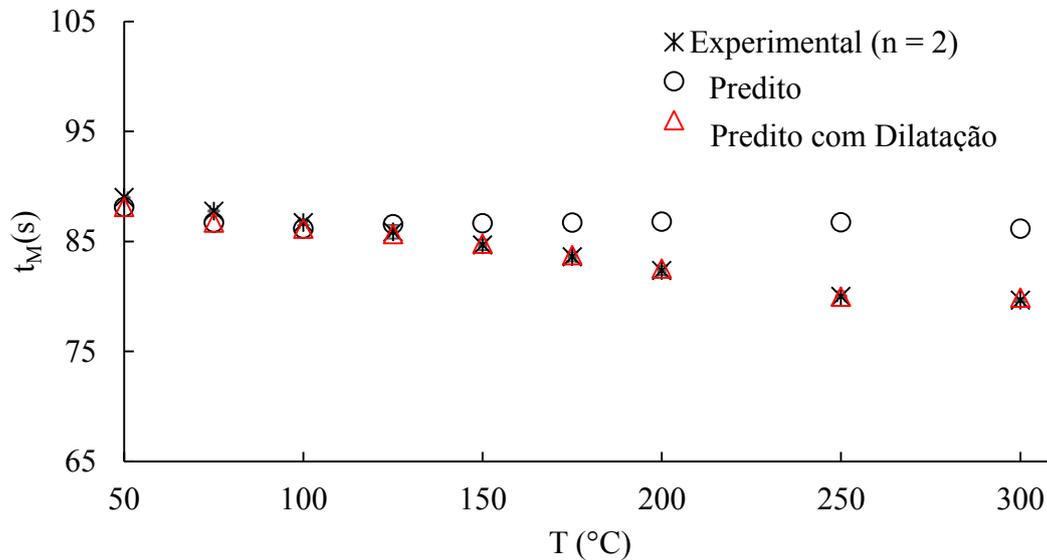
Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Boswell et al. (2012), calculou o perfil do *holdup time* em CG utilizando programa de temperatura e evidenciou um crescente aumento do  $t_M$  com a elevação da temperatura. Nahir e Morales (2000) em seu trabalho conseguiu prever os tempos de espera em CG através de corridas isotérmicas e inserindo diferentes pressões na entrada da coluna; e notou que com a pressão de entrada sendo 100 kPa o  $t_M$  partiu de 60 s até 80 s quando a temperatura avançou de 25 a 250 °C. Outros autores que realizaram estudos de determinação experimental do  $t_M$  ou que elaboraram modelos matemáticos para prever este parâmetro, em pressão constante, obtiveram perfis idênticos aos encontrados (DOMÍNGUEZ, *et al.* 1998; GONZALEZ and NARDILLO, 1999; KOO *et al.*, 2012; MCGINITIE and HARYNUK, 2012; WU *et al.*, 2013).

O perfil do  $t_M$  quando o CG está funcionando no modo a FC, Figura 23, apresentou-se constante para o predito pelo modelo e levemente decrescente para o experimental. Neste modo de funcionamento o controlador do CG atua para compensar as mudanças das propriedades do gás ajustando a pressão na entrada da coluna nas diferentes temperaturas, visando que o fluxo prescrito seja mantido constante (GONZALEZ; NARDILLO, 1997). Sparkman *et al.* (2011) relata que o mecanismo de controle do CG é bem definido para que haja reprodutibilidade das análises, com isso podemos atribuir o decréscimo observado no  $t_M$  experimental a uma possível redução da área da seção transversal da coluna causando aumento da vazão do gás. A

velocidade linear e a vazão são duas grandezas diferentes, porém, são relacionadas através da área da secção transversal. (ÇENGEL e CIMBALA, 2007; SKOOG, 2010).

Figura 23 - Perfis de tempo de espera da FM determinados experimentalmente e simulados na condição a fluxo constante (1mL/min).



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

A simulação do escoamento da fase móvel a partir do modelo multifísico, com as equações de Navier Stokes, continuidade e calor, acopladas, obteve perfis e  $t_M$  próximos aos experimentais, obtendo um RMSE (Root Mean Square Error) de (2,6 e 3,8) s na operação a pressão e fluxo constantes, respectivamente. No entanto, os resultados obtidos pelo modelo mostram desvios mais pronunciados (valor máximo de 6,8 s) na previsão do tempo de espera quando a temperatura excede 250 °C em pressão constante e 150 °C em vazão constante. Esses desvios podem estar relacionados ao efeito da temperatura na espessura do filme da fase polimérica, pois esse tipo de fase estacionária tem suas propriedades modificadas com a temperatura, conforme identificado por Gonzalez e Nardillo (1997).

Os tempos de espera via simulação foram inicialmente obtidos considerando a espessura do filme e o diâmetro interno constantes, o que justifica a diminuição  $t_M$  obtido experimentalmente em relação ao simulado nas temperaturas acima de 150 °C, este fato ocorre devido a um aumento da velocidade do gás por uma possível redução da área da secção transversal ao escoamento, em função do aumento da espessura do filme e conseqüentemente redução do diâmetro interno da coluna (ÇENGEL e CIMBALA, 2007).

Avaliações experimentais do efeito da temperatura na mudança de densidade e dilatação térmica deste tipo de FE no  $t_M$  são pouco descritas, porém Hinshaw (2005) relata que podem ocorrer mudanças no diâmetro interno da coluna devido a variação na espessura do filme da fase estacionária líquida com a temperatura, e que esta pode atingir em média 2,4 %. Zolper *et al.* (2014) observaram que o volume específico de polisiloxanos aumentam com a temperatura. Além disso, a estabilidade da FE é prejudicada quando a coluna é submetida a temperaturas elevadas por muito tempo ou próximas da máxima de operação, que para a FE estudada é de 325 °C (CASTELLO; MORETTI; VEZZANI, 2009; GONZALEZ; NARDILLO, 1997; GUILLEMIN, CLAUDE L; GUIOCHON, 1988; MAYER-HELM; RAUTER, 2005).

Estudos como os de Becker e Gnauck (1986), Aguilar (1997); Gonzalez e Nardillo (1997); Nahir e Morales (2000) e Wu *et al.* (2014) trabalharam na determinação ou predição do  $t_M$  em CG utilizando como temperaturas máximas (160, 240, 180, 250, 170) °C respectivamente. Logo, os  $t_M$  obtidos pelo presente modelo na faixa estudada por esses autores predizem bem os experimentais, o que reforça a avaliação realizada, pois o maior desvio só aconteceu em 300 °C, temperatura não estudada nos outros trabalhos.

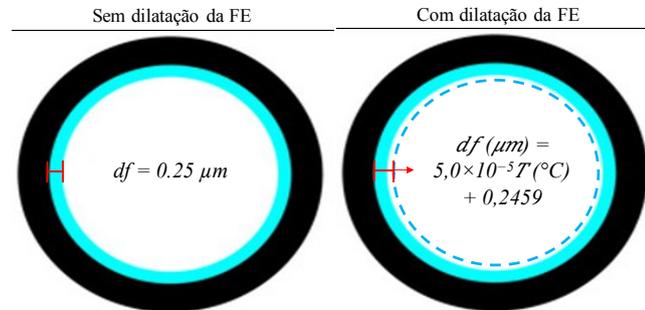
Sabendo que o diâmetro interno da coluna afeta a velocidade do gás de arraste e consequentemente o tempo que este leva para percorrer a coluna. Pode-se supor que os desvios encontrados inicialmente, entre os  $t_M$  preditos e experimentais, podem ser atribuídos ao desprezar as variações na espessura de filme. Com isso, duas hipóteses foram propostas para eliminar estes desvios: (I) A espessura do filme de FE pode ter aumentado, devido ao fenômeno de dilatação com a temperatura, independentemente modo de funcionamento do cromatógrafo; (II) A dilatação da FE leva a redução no diâmetro interno da coluna, implicando em um aumento da velocidade do gás de arraste.

Com isso, o fenômeno da dilatação esperada da FE foi adicionado ao modelo matemático. Os  $t_M$  marcados em vermelho nas Figuras 22 e 23, foram obtidos através da simulação do modelo considerando a dilatação da espessura do filme. Eles foram calculados usando os valores ajustados da espessura, onde para cada temperatura testou-se uma  $df$  no modelo para eliminar o desvio entre o  $t_M$  predito e o experimental. Logo, o tempo de espera ajustado ficou conhecido como  $t_M$  predito com dilatação da FE.

A variação da espessura com a temperatura foi inserida ao modelo como uma regressão linear ( $df (\mu m) = 5,0 \times 10^{-5} T (^\circ C) + 0,2459 / R^2 = 0,73$ ), que foi determinada para correlacionar a dilatação da espessura somente com a temperatura, independentemente do modo de operação

do CG. Na figura 24, pode-se observar como foi considerado o fenômeno de dilatação baseada nas hipóteses I e II.

Figura 24 - Dimensões da espessura do filme da FE sem e com o fenômeno de dilatação térmica



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Através dos valores da espessura do filme encontrados na tentativa de minimizar o desvio do predito e o simulado, pôde-se determinar que a dilatação na condição de funcionamento a pressão constante foi de (2,4 e 4,0) % em (250 e 300) °C. E no modo em fluxo constante ela partiu de (1,7 até 4,6) % quando a temperatura aumentou de (150 a 300) °C.

Wu e colaboradores (2013), em seu trabalho de determinação e avaliação do tempo de espera com o modelo de equações quadráticas e comparação com modelos de equações não lineares para cromatografia gasosa, observaram desvios deste parâmetro com a temperatura. Outros autores que utilizaram a equação baseada na lei de Poiseuille ou a relação linear entre o número de carbono (z) de n-alcenos com o mesmo objetivo e melhoraram a predição do  $t_M$  incluindo parâmetros adicionais em seus modelos, porém não houveram comentários sobre os fenômenos, como a dilatação do filme, que podem estar sendo negligenciados (BOSWELL et al., 2012; LEBRÓN-AGUILAR; QUINTANILLA-LÓPEZ; GARCÍA-DOMÍNGUEZ, 1997; NAHIR; MORALES, 2000; PENG et al., 2014; WATANACHAIYONG; JEYASHOKE; KRISNANGKURA, 2000).

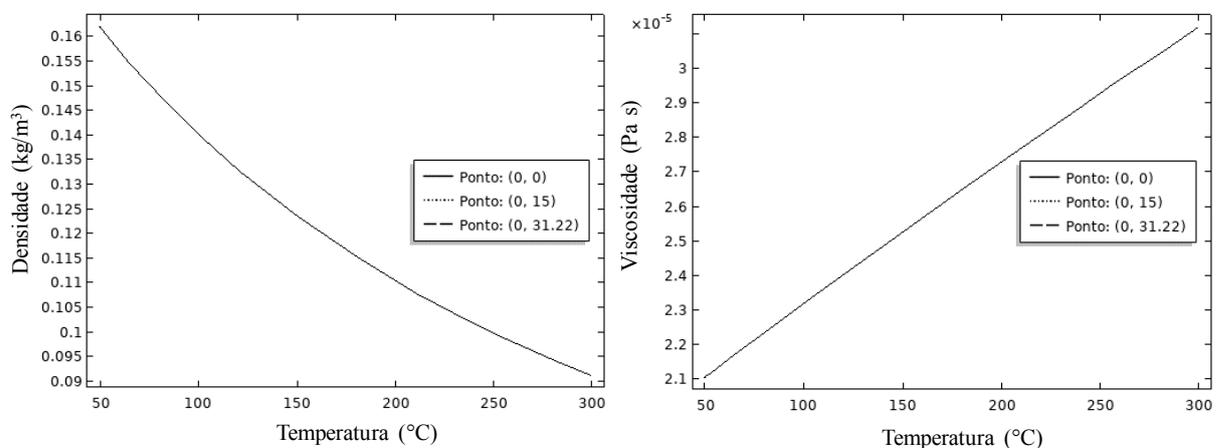
Logo, a consideração relatada levou a uma melhor predição do tempo de espera da fase móvel e a descrição válida dos fenômenos ocorridos no escoamento da fase móvel e aquecimento da coluna, proporcionando a realização de simulações do CG nos dois modos de funcionamento e implementando isotermas ou programas de temperatura. Essa primeira validação deu suporte para que os fenômenos correspondentes ao transporte e separação dos compostos fossem acoplados ao modelo para avaliação da eluição dos compostos e predição de parâmetros cromatográficos como tempo de retenção ( $t_R$ ), largura da base (Wb), altura do pico (h) e resolução (Rs).

### 5.3 PERFIS DE PRESSÃO E VELOCIDADE

O controle da pressão e da vazão são importantes para a eficiência e reprodutibilidade da análise em CG. Além disso, o tempo de espera possui uma relação muito forte com as propriedades da fase móvel, uma vez que ao aumentar a temperatura da coluna irão ocorrer mudanças que irão influenciar em sua eluição (HUANG *et al.*, 2012).

Na Figura 25, observa-se os efeitos que o aumento da temperatura da coluna capilar causa no gás de arraste, levando a redução da densidade e aumento de sua viscosidade.

Figura 25 - Propriedades do gás de arraste (He) nas temperaturas estudadas



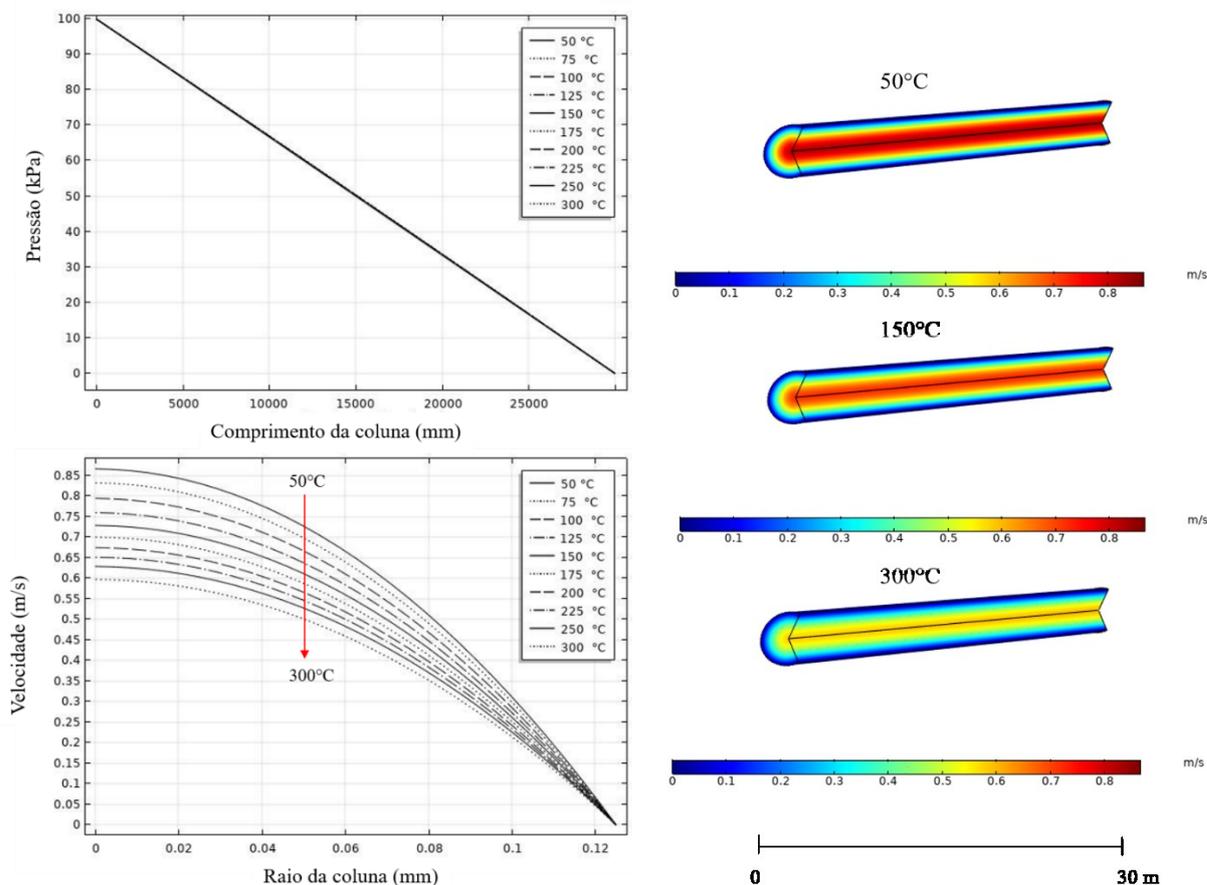
Fonte: elaborado pelo autor (2020).

A Figura 25, ilustra o comportamento das propriedades, densidade e viscosidade, nas temperaturas de (50 a 300) °C. A densidade do gás hélio reduz com o aumento da temperatura pelo aumento de volume devido à expansão causada pela elevação do número de choques entre suas moléculas (HUANG *et al.*, 2012). Já a viscosidade cresce de forma linear com a temperatura partindo de 2,1 até 3,13 x 10<sup>-5</sup> Pa·s, isso devido as moléculas do gás apresentarem maior resistência ao escoamento por se moverem aleatoriamente em uma maior intensidade. Essas mudanças irão impactar diretamente no controle dos parâmetros do CG para que as condições do processo sejam mantidas conforme programado (SPARKMAN *et al.* 2011).

A intervenção do controlador no sistema é bem definida nos dois mecanismos de funcionamento do CG. Na Figura 26, quando é estabelecida a condição a PC, o perfil de pressão ao longo da coluna é constante, devido ao gradiente de pressão entre a entrada e saída. A redução da velocidade causada pelo aumento da temperatura é resultado da ação do controlador no sistema, de forma que a condição pré-estabelecida de pressão constante seja mantida mesmo ocorrendo mudanças nas propriedades do gás. Segundo Bonato *et al.* (2006), Castello e Vezzani

(2009) e Gonzalez e Nardillo (1997), os reguladores de pressão efetuam uma constrição manual (Redução da seção) no fluxo de gás para que a pressão na entrada da coluna seja mantida constante e quando a pressão da saída é fixada, devido ao tipo de detector, a vazão é alterada em diferentes temperaturas durante a análise.

Figura 26 - Perfil de Pressão e Velocidade no modo de funcionamento do CG em pressão constante (100 kPa)



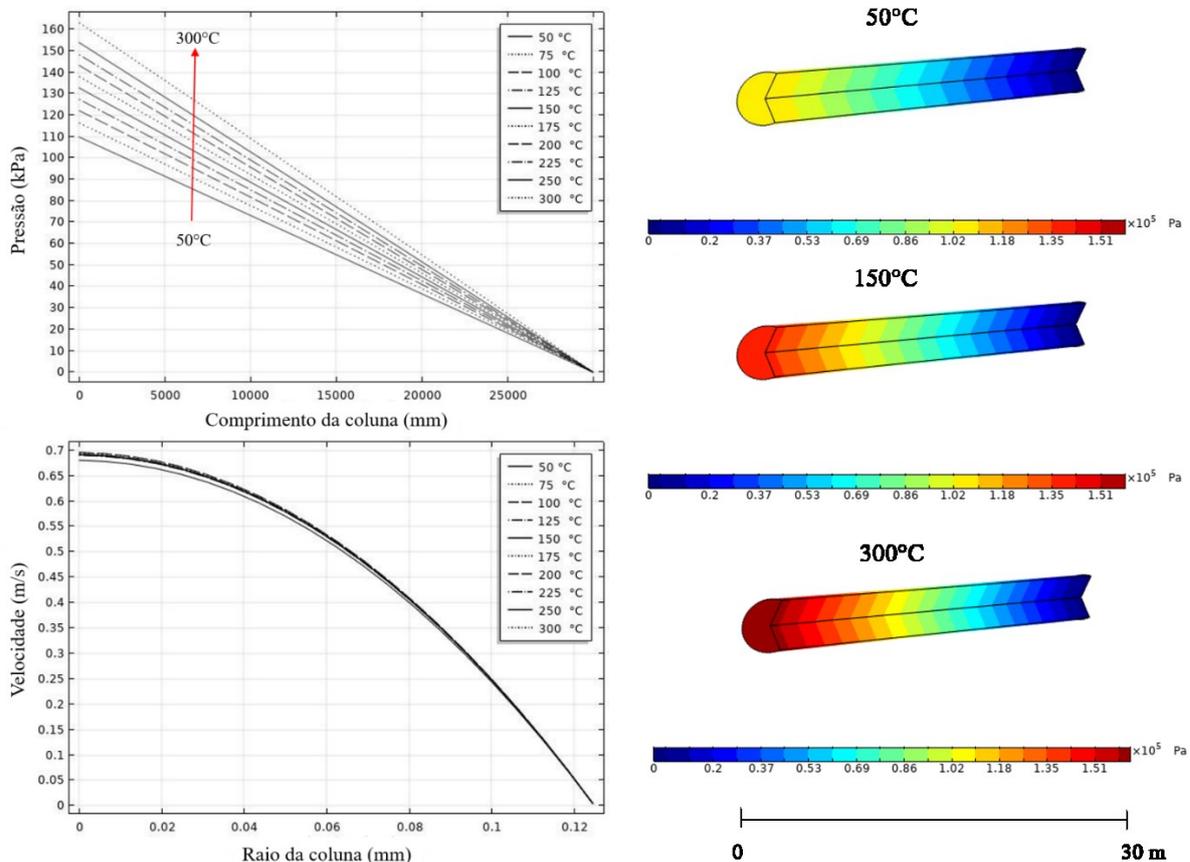
Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Na Figura 26, também pode-se verificar o perfil e o comportamento da velocidade da fase móvel no interior da coluna cromatográfica. O gás de arraste exibe um perfil parabólico de velocidade característico do escoamento laminar, onde a velocidade atinge seu valor máximo no centro e zero na parede interna da coluna. Esse último fenômeno ocorre por inicialmente atribuir a condição de contorno de não deslizamento na face interna (BARBER; EMERSON, 2006; LAYEK; MUKHOPADHYAY, 2008; WISSDORF *et al.*, 2016). Ainda detecta-se que com a elevação da temperatura de 50 °C para 300 °C a velocidade máxima reduz de 0,86 m/s

para 0,58 m/s, acompanhando a redução da vazão realizada pelo controlador de fluxo no equipamento real.

Já na condição de fluxo constante, Figura 27, a pressão na entrada da coluna aumenta juntamente com um aumento na temperatura e a velocidade na saída da coluna praticamente não se altera. Isso ocorre no CG através da intervenção do controlador de fluxo que atua para compensar as variações nas propriedades do gás em diferentes temperaturas, incrementando a pressão na cabeça da coluna, para que a condição a fluxo constante seja mantida (GONZALEZ; NARDILLO, 1997; HINSHAW, 2005).

Figura 27 - Perfil de Pressão e Velocidade no modo de funcionamento do CG em fluxo constante (1mL/min)



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

O perfil e o comportamento da pressão ao longo da coluna observado na Figura 27, leva a percepção do gradiente de pressão no interior da coluna, que com a elevação da temperatura de 50 °C para 300 °C há um aumento da pressão na entrada que parte de 110 kPa a aproximadamente 160 kPa objetivando manter o fluxo especificado em 1mL/min, constante.

Os resultados das simulações numéricas nos dois modos de funcionamento do CG apresentaram comportamento qualitativo semelhante aos conceitos teóricos e os revelados pelos dados experimentais. Ao utilizar uma combinação de valores de parâmetros de processo e propriedades físicas, os dados experimentais do tempo de espera puderam ser reproduzidos adequadamente indicando que as hipóteses consideradas na formulação matemática do fenômeno foram adequadas para descrever o escoamento do gás de arraste na coluna capilar.

#### 5.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CG

Após a validação inicial do modelo para a predição do escoamento da fase móvel e do aquecimento da coluna. Nesta sessão, o modelo foi avaliado quanto a descrição da separação de compostos acoplando todos os fenômenos descritos na modelagem. Para os presentes estudos de caso serão avaliados os parâmetros: tempos de retenção, largura da base, altura dos picos e resolução cromatográfica.

##### 5.4.1 Estudo separação – Mistura 1

Neste primeiro estudo objetivou-se avaliar a separação e eluição dos compostos quando o cromatógrafo está programado na condição de funcionamento a fluxo constante.

Os dois compostos, Hexano e Heptano, possuíram coeficientes de partição de acordo com a Tabela 14. Em CG o coeficiente de partição é fortemente dependente da temperatura quando os compostos possuem polaridades semelhantes, pois a afinidade relativa com a FE terá pouca influência. Com isso, a volatilidade das espécies é o fator que mais terá relevância no valor do coeficiente de partição e conseqüentemente na separação dessas espécies (CASTELLS, 2004; HERNANDEZ-BAEZ *et al.*, 2013; TROMELIN *et al.*, 2012).

Os tempos de retenção obtidos experimentalmente e preditos pelo modelo multifísico estão apresentados na Tabela 14, juntamente com o erro calculado pela diferença entre as medidas para cada composto. Ao confrontar os dados detecta-se que o modelo prediz bem os  $t_R$  experimentais, onde a maior diferença entre os tempos de retenção foi de apenas 0,05 min. Boswell, *et al.* (2013), trabalhando na otimização da predição do  $t_R$  encontrou erros de até 0,281 min e Wu, *et al.* (2014) comparando modelos para obtenção do  $t_R$  encontrou diferenças de 0,103 min. Dentre outros estudos de predição deste parâmetro, os desvios encontrados no presente trabalho apresentam-se na mesma ordem de grandeza, variando de (0,01 a 0,79) min (ALDAEUS; THEWALIM; COLMSJÖ, 2007; BUREL *et al.*, 2017; CLAUMANN *et al.*, 2015; HOU; STEVENSON; HARYNUK, 2018b).

Tabela 14 - Coeficiente de partição e tempos de retenção do Hexano e Heptano

T (°C)	Hexano				Heptano			
	K(T)	t <sub>R</sub> (min)		Erro (min)	K(T)	t <sub>R</sub> (min)		Erro (min)
		Predito	Experimental			Predito	Experimental	
50	85,9 ± 0,4	2,01	1,99	0,02	208,6 ± 0,5	2,73	2,72	0,01
75	42,7 ± 1,0	1,72	1,71	0,01	89,5 ± 0,1	2,00	1,99	0,01
100	23,3 ± 0,2	1,61	1,58	0,03	45,3 ± 0,5	1,73	1,70	0,03
150	9,5 ± 0,5	1,51	1,46	0,05	15,9 ± 0,3	1,54	1,50	0,04
200	5,4 ± 0,2	1,44	1,40	0,04	8,0 ± 0,2	1,46	1,41	0,05
250	3,9 ± 0,1	1,37	1,35	0,02	5,2 ± 0,6	1,39	1,36	0,03

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Os coeficientes de difusão das espécies químicas na fase móvel e na fase estacionária calculados pelas equações propostas por Fuller *et al.* (1966) e Snijders (1995), alcançaram os maiores valores na FM nas temperaturas mais altas, pois os  $D_m$  de 50 e 250 °C aumentaram em 1 ordem de grandeza, partindo de  $10^{-8}$  a  $10^{-7}$ . Hernandez-Baez *et al.* (2013) relatam que quanto maior a temperatura, maior é a difusividade dos compostos no gás Hélio. Este parâmetro está relacionado a capacidade das espécies químicas em se difundir no gás de arraste tendo efeito sob o pico cromatográfico (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006).

O maior valor obtido do coeficiente de difusão das espécies na fase estacionária foi  $1,29 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , correspondendo ao Hexano em 250 °C. Segundo Snijders (1995), o  $D_s$  é diretamente proporcional ao  $D_m$  e está relacionado a com a facilidade de transferência das moléculas da fase estacionária para a fase móvel. Esses dois foram abordados como uma condição de contorno na interface entre as fases igualando as difusividades representadas pela lei de Fick. Para Hernandez-Baez *et al.* (2013), a equação para o cálculo do  $D_s$  na Tabela 7, fornece boa precisão para todos os sistemas que incluem um solvente líquido.

Os modelos matemáticos mais aplicados atualmente na área de cromatografia são utilizados para prever o tempo de retenção de compostos e obter seus parâmetros termodinâmicos com programas de temperatura (ALDAEUS, *et al.* 2007; CASTELLO, *et al.* 2009; CLAUMANN *et al.*, 2015; HOU, *et al.*, 2018b). No entanto, a predição de parâmetros com largura de base e altura do pico caracteriza estudos promissores na área de cromatografia. Trabalhos como os de Krisnangkura *et al.* (2006), Hou, *et al.* (2018) e Stevenson e Harynuk (2019) calcularam esses parâmetros no CG usando algoritmos de otimização e alcançaram uma

boa previsão. Na Tabela 15, constam os parâmetros cromatográficos: largura do pico na linha de base (Wb), altura do pico normalizada (h) e resolução das espécies (Rs). Esses parâmetros experimentais foram comparados com os obtidos através da simulação do modelo.

Tabela 15 - Parâmetros cromatográficos da eluição dos compostos: Hexano e Heptano

T(°C)	Experimental					Predito				
	Hexano		Heptano		Rs	Hexano		Heptano		Rs
	Wb	h	Wb	h		Wb	h	Wb	h	
50	0,38	0,72	0,41	0,52	1,85	0,25	0,73	0,39	0,47	2,23
75	0,26	0,80	0,30	0,75	0,99	0,23	0,81	0,28	0,62	1,09
100	0,25	0,93	0,23	0,85	0,66	0,20	0,89	0,22	0,73	0,60
150	0,25	0,91	0,25	0,87	0,13	0,21	0,94	0,21	0,81	0,15
200	0,19	0,91	0,20	0,89	0,06	0,23	0,96	0,23	0,86	0,07
250	0,22	1,00	0,18	0,86	0,04	0,19	1,00	0,23	0,80	0,10

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

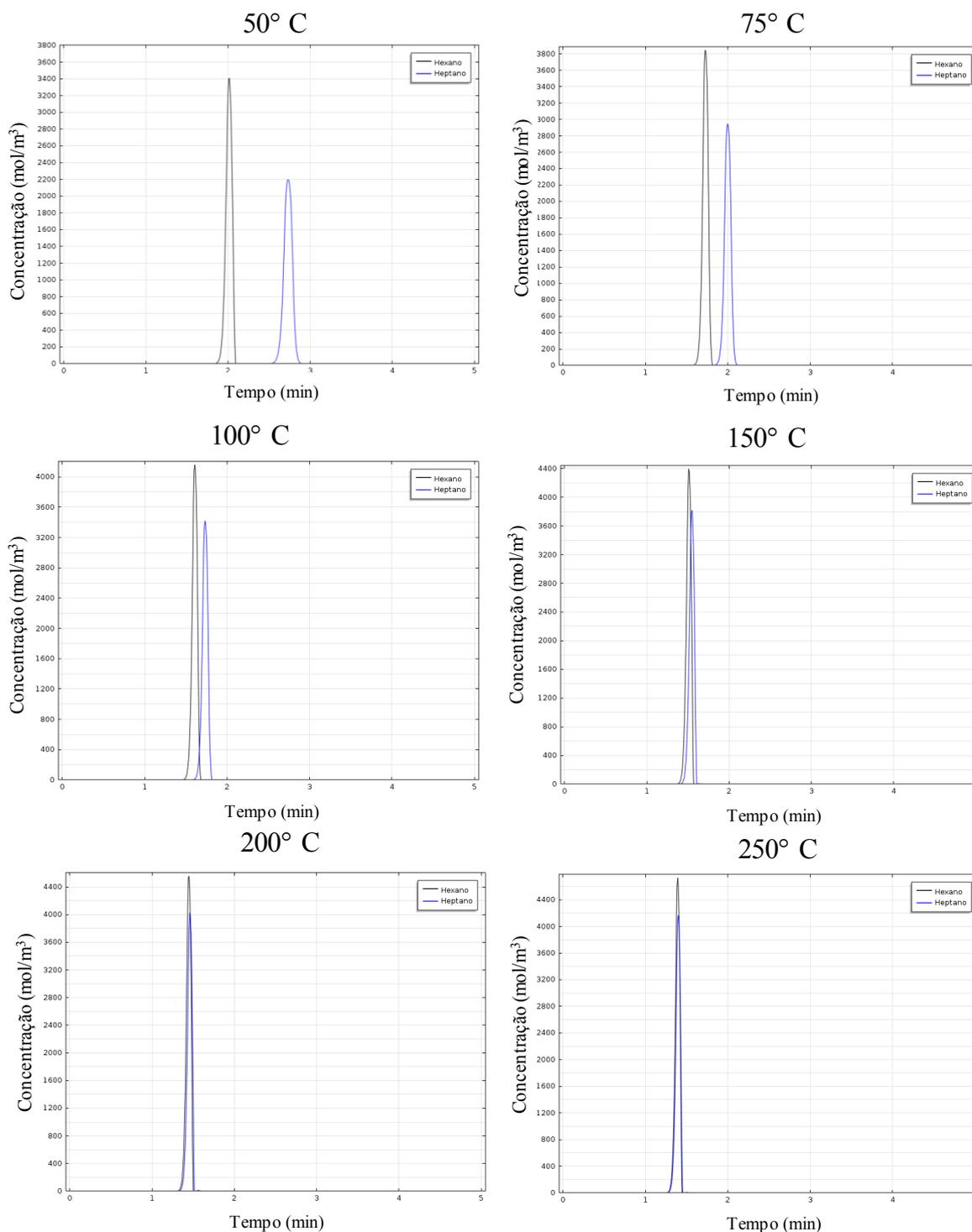
A partir dos dados, houve uma diferença máxima entre o experimental e predito de 0,13 e 0,14 para largura da base e altura do pico normalizado, respectivamente. Esses valores estão na mesma ordem de grandeza encontrada por Krisnangkura *et al.* (2006), que em seu trabalho de predição da largura do pico em cromatografia gasosa de colunas capilar em diferentes temperaturas, fluxos do gás de arraste, comprimento de coluna, diâmetro interno e número de carbono obtiveram uma diferença de até 0,17. E Aldaeus, *et al.* (2007), utilizando um modelo 1D simplificado, resolvido com o método dos elementos finitos, foi capaz de prever a largura da base do pico com uma diferença percentual de aproximadamente 10%.

A largura da base e a altura do pico descrevem a eluição dos compostos. Como pode-se observar com o aumento da temperatura os dados experimentais e os preditos possuem perfis semelhantes, onde o Wb reduz e h aumenta. A elevação na temperatura reduz o tempo de retenção das espécies químicas, pois os compostos são mais facilmente volatilizados permanecendo mais tempo na fase gasosa, com isso a interação com a fase estacionária é minimizada, ocasionando um menor alargamento da base e conseqüentemente aumento na altura do pico (KRISNANGKURA; PONGTONKULPANICH, 2006; SPARKMAN *et al.* 2011). Esse fenômeno é também visualizado com os valores de resolução, pois o aumento da temperatura da coluna resultou em uma perda de resolução. A partir dos parâmetros preditos

pela simulação da eluição dos compostos no CG, pode-se observar que estes apresentaram comportamento qualitativo semelhante aos revelados pelos dados experimentais.

Na Figura 28, pode-se observar os cromatogramas obtidos via simulação numérica do modelo proposto nas isotermas 50, 75, 100, 150, 200 e 250 °C.

Figura 28 - Cromatogramas do Hexano e Heptano nas simulações isotérmicas

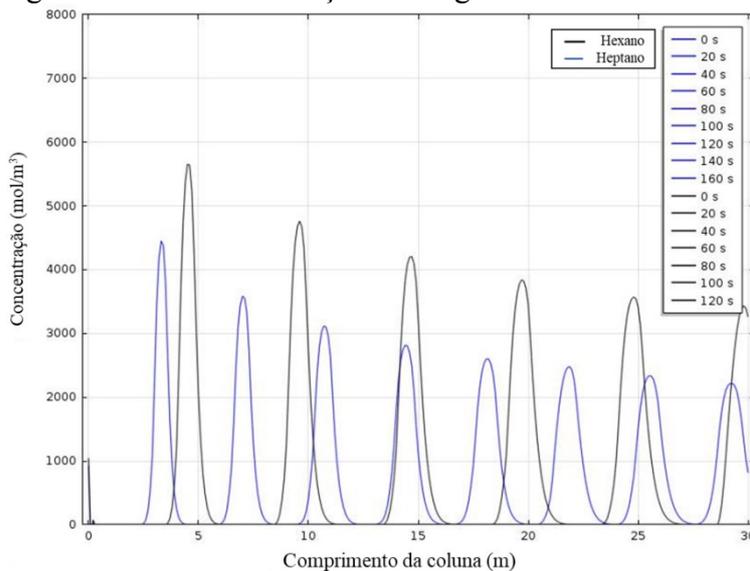


Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Em 50 °C houve a separação das espécies e acima desta temperatura a resolução foi reduzindo. A separação do Hexano e Heptano caracterizou-se como uma separação isotérmica. Bonato *et al.* (2006), relatam que a separação isotérmica ocorre comumente quando a mistura é constituída por compostos com pontos de ebulição próximos (diferença < 100 °C) e quando a temperatura de análise está de 20 °C a 50 °C abaixo dos seus pontos de ebulição. Isso aconteceu no presente caso, onde o Hexano e o Heptano possuem pontos de ebulição de 68 °C e 98,42 °C e a separação ocorreu na isoterma de 50 °C. Assim como citado acima, verifica-se que a separação destes compostos foi governada pela diferença de volatilidade.

As Figuras 29 e 30, mostram os perfis de concentração dos compostos simulados dentro da coluna na isoterma de 50 °C. As representações são visualizadas através do gráfico com as gaussianas ao longo da coluna, Figura 28, e pela revolução do domínio 2D axissimétrico, Figura 29.

Figura 29 - Perfil de Eluição ao longo da coluna.

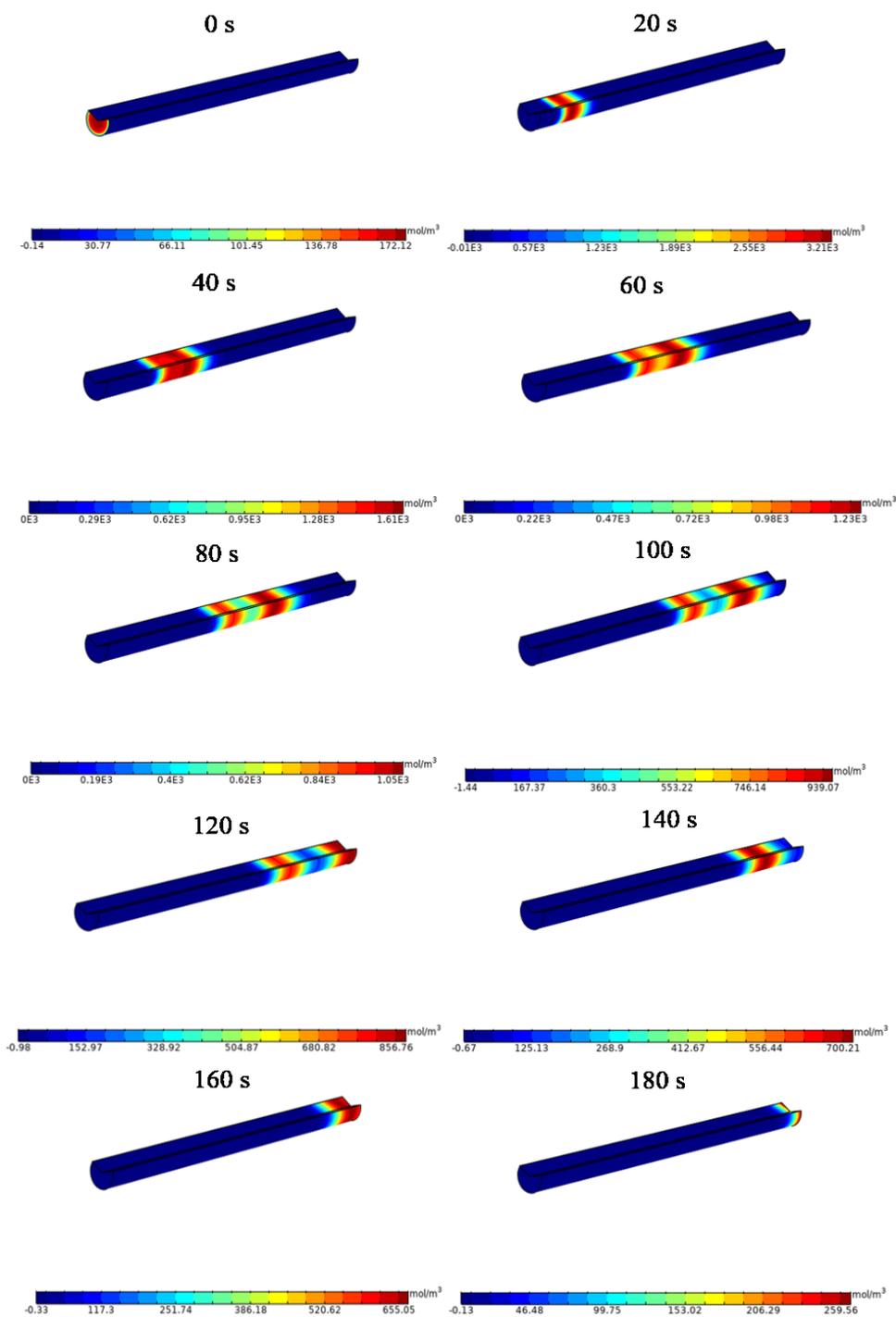


Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Como mostra a Figura 29, em  $t = 20$  s as moléculas das espécies estão mais agrupadas, mas com o passar do tempo à medida que os compostos se movem em direção a saída da coluna a altura do perfil de concentração diminui e sua largura aumenta. Esse fenômeno ocorre devido ao aumento da dispersão e da distribuição de concentração dentro da coluna com o tempo de análise (RAHMAN *et al.*, 2015; TOVAR, 2014). Além disso, observa-se que o Heptano possui um maior tempo de residência em relação ao Hexano por apresentar um maior número de

estágios durante a eluição. O movimento do heptano é mais retardado por este ser menos volátil e interagir mais fortemente com a fase estacionária, apresentando um maior valor de coeficiente de partição na temperatura de 50 °C.

Figura 30 - Perfil de concentração do Hexano e Heptano ao longo da coluna capilar



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Para identificar o perfil da Figura 30 mais claramente a escala foi redimensionada aumentando a do raio e reduzindo a do comprimento. A cor vermelha indica a concentração máxima e a cor azul escuro refere-se ao mínimo. Esse perfil de concentração mostra o comportamento de dispersão e separação das espécies ao longo da coluna durante a análise. Ao decorrer da análise observa-se que o gradiente de concentração diminui. Isso acontece devido a difusão longitudinal que resulta na migração do soluto do centro da banda, na qual a concentração é maior, para as regiões mais diluídas na direção do escoamento e na direção oposta a ele, levando alargamento de banda (DEURSEN, 2002; WU; WANG; CHING, 2002; ZEEUW; DE ZEEUW, 2014). Também detecta-se que a separação inicia em  $t = 60$  s, onde as moléculas do composto menos retido, hexano, avançam até o detector mais rapidamente, obtendo um tempo de retenção simulado de 120 s enquanto que o heptano tem sua eluição mais retardada alcançando  $t_R$  de 166 s.

O modelo proposto conseguiu representar bem separação isotérmica na condição do CG a fluxo constante do Hexano e Heptano ao comparar com dados experimentais e contextualizar com a teoria.

#### **5.4.2 Estudo Separação – Mistura 2**

No estudo da mistura 2, objetivou-se avaliar a separação e eluição dos compostos quando o cromatógrafo está programado na condição de funcionamento a pressão constante.

Os compostos envolvidos neste estudo, Heptano, Tolueno, Etilbenzeno e p-xileno, possuíram coeficientes de partição de acordo com a Tabela 16. Pela característica destes compostos os coeficientes de partição possuem módulo fundamentalmente governado pela temperatura. Por estes possuírem afinidades similares com a FE, a volatilidade das espécies é o fator que mais contribui no valor do coeficiente de partição e conseqüentemente na separação (ALDAEUS; THEWALIM; COLMSJÖ, 2009; CASTELLS, 2004; HERNANDEZ-BAEZ *et al.*, 2013; RONCO *et al.*, 2019).

Outro parâmetro físico das espécies, os coeficientes de difusão na fase móvel e na fase estacionária das espécies químicas calculados, alcançaram os maiores valores na FM nas temperaturas mais altas, mas neste caso os  $D_m$  de 50 °C e 250 °C aumentaram em até 2 ordens de grandeza, partindo de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  m/s<sup>2</sup>. O maior valor obtido do coeficiente de difusão das espécies na fase estacionária foi  $7,33 \times 10^{-12}$  m/s<sup>2</sup>, correspondendo ao p-Xileno em 250 °C.

Tabela 16 - Coeficiente de Partição do Heptano, Tolueno, Etilbenzeno e p-Xileno

T(°C)	Coeficiente de Partição - K(T)			
	Heptano	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno
50	252 ± 4,2	442 ± 4,1	938 ± 5,6	1209 ± 3,8
75	139 ± 0,8	219 ± 0,5	401 ± 2,3	421 ± 2,0
100	104 ± 0,1	141 ± 0,1	219 ± 0,1	262 ± 0,3
150	102 ± 1,3	109 ± 1,0	113 ± 0,2	124 ± 0,2
200	111 ± 3,2	109 ± 0,3	113 ± 0,3	124 ± 0,2
250	117 ± 2,6	129 ± 2,6	129 ± 1,9	129 ± 2,6

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Na Tabela 17, estão apresentados os tempos de retenção obtidos experimentalmente e preditos pelo modelo matemático, juntamente com o erro calculado pela diferença entre as medidas para cada composto.

Tabela 17 - Tempos de retenção experimentais e preditos pelo modelo para os compostos da Mistura 2

T(°C)	t <sub>R</sub> (min)							
	Experimental				Simulado			
	Heptano	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno	Heptano	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno
50	2,01 ± 0,02	2,77 ± 0,02	4,75 ± 0,02	5,84 ± 0,01	2,03	2,78	4,74	5,82
75	1,55 ± 0,00	1,88 ± 0,00	2,60 ± 0,01	2,68 ± 0,01	1,57	1,97	2,72	2,81
100	1,41 ± 0,00	1,57 ± 0,00	1,88 ± 0,00	2,05 ± 0,00	1,47	1,73	2,05	2,25
150	1,41 ± 0,01	1,43 ± 0,00	1,45 ± 0,00	1,50 ± 0,00	1,50	1,58	1,49	1,58

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Ao confrontar os dados, detecta-se que o modelo prediz bem os t<sub>R</sub> experimentais, onde o maior erro entre os tempos de retenção foi de apenas 0,20 min. Mostrando que o modelo matemático do presente estudo também possui uma boa predição de tempos de retenção de compostos independentemente do modo de funcionamento do cromatógrafo. A possibilidade de poder simular os diferentes modos de funcionamento destacam a presente forma de modelagem, pois alguns modelos trabalham somente em um modo, pressão ou fluxo constante (ALDAEUS; THEWALIM; COLMSJÖ, 2007; BOSWELL *et al.*, 2012; HERNANDEZ-BAEZ *et al.*, 2013; PENG *et al.*, 2014; RONCO *et al.*, 2019; STEVENSON; HARYNUK, 2019).

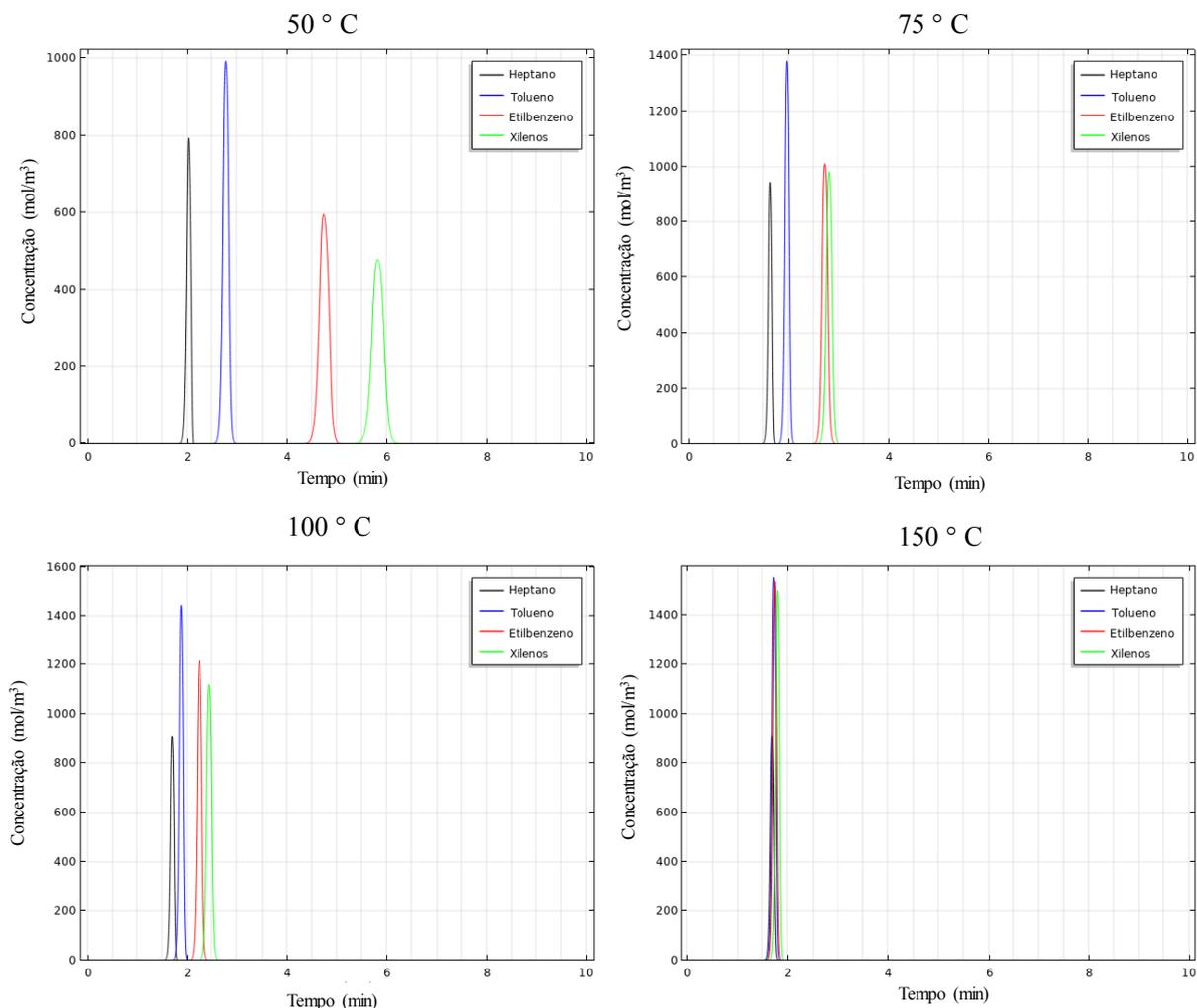
Ao inserir os parâmetros e as propriedades das espécies químicas foram realizadas corridas isotérmicas para verificar a possibilidade da separação. E foi possível detectar que a separação também ocorreu de forma isotérmica, visto a similaridade das características dos compostos presentes na mistura 2 e os da mistura 1.

Os compostos Heptano, Tolueno, Etilbenzeno e p-xileno, segundo dados da IUPAC, possuem pontos de ebulição de (98,4, 110, 136 e 138) °C. Esses compostos obtiveram uma melhor resolução na isoterma de 50 °C. Essa ocorrência retoma a discussão de que quando os compostos que possuem pontos de ebulição com diferença (< 100 °C) e a temperatura de análise é de aproximadamente 50 °C abaixo deles, a separação pode ocorrer de maneira isotérmica (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006). Além disso, a ordem de eluição foi dada através da volatilidade dos compostos, onde os compostos com maior pressão de vapor e conseqüentemente menor ponto de ebulição são os primeiros a serem detectados na saída da coluna (DEURSEN, 2002; SNYDER, 1992; TOVAR, 2014).

Na Figura 31, estão apresentados os cromatogramas obtidos pela simulação do modelo matemático e como descrito anteriormente com o aumento da temperatura da corrida isotérmica há uma redução da resolução. A elevação da temperatura reduz o tempo de retenção das espécies químicas, fazendo com que os compostos sejam facilmente volatilizados permanecendo mais tempo na fase gasosa, minimizando a interação com a fase estacionária, tendo como resultado tempos de retenção tão curtos que as separações são incompletas (BUREL *et al.*, 2017; CASTELLS, 2004; CLAUMANN *et al.*, 2015; HERNANDEZ-BAEZ *et al.*, 2013; HOU; STEVENSON; HARYNUK, 2018a).

Segundo os autores Castells (2004), Aldaeus (2009) e Burel *et al.* (2017) este fenômeno ocorre devido aos valores dos coeficientes de partição dos compostos atingirem valores semelhantes e a separação ser dificultada, pois este parâmetro deve ser significativamente diferente para que os compostos alcancem  $t_R$  diferentes e uma melhor resolução. Pode-se verificar na Figura 31 que na isoterma de 50 °C houve a separação dos compostos atingindo resolução de 1,7 para o par Heptano, Tolueno e 1,5 para o par Etilbenzeno e p-xileno, todas as isotermas acima desta temperatura apresentaram perda na resolução.

Figura 31 - Cromatogramas do Heptano, Tolueno, Etilbenzeno e p-xileno nas corridas isotérmicas de 50, 75, 100 e 150 °C



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Como o objetivo da técnica cromatográfica é identificar, quantificar e separar os compostos, para essa mistura a isoterma de 50 °C é a recomendada pela sua melhor resolução. Porém, observa-se a identificação dos picos mesmo sem estes estarem resolvidos, possibilitando estudos para quantificação dos compostos em uma mistura. Este fato apresenta-se como uma das vantagens do uso do presente do modelo matemático.

Na Tabela 18, constam os parâmetros cromatográficos: largura do pico na linha de base ( $W_b$ ), altura do pico normalizada ( $h$ ) e resolução das espécies ( $R_s$ ), obtidos experimentalmente e através da simulação do modelo na isoterma de 50 °C.

Tabela 18 - Parâmetros cromatográficos da mistura 2 na corrida isotérmica em  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

Parâmetros	Experimental				Predito			
	Heptano	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno	Heptano	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno
h	1,0	0,9	0,6	0,3	1,0	0,8	0,6	0,5
Wb	0,4	0,5	0,7	0,8	0,3	0,5	0,8	0,9
Rs	1,7		1,5		1,8		1,5	

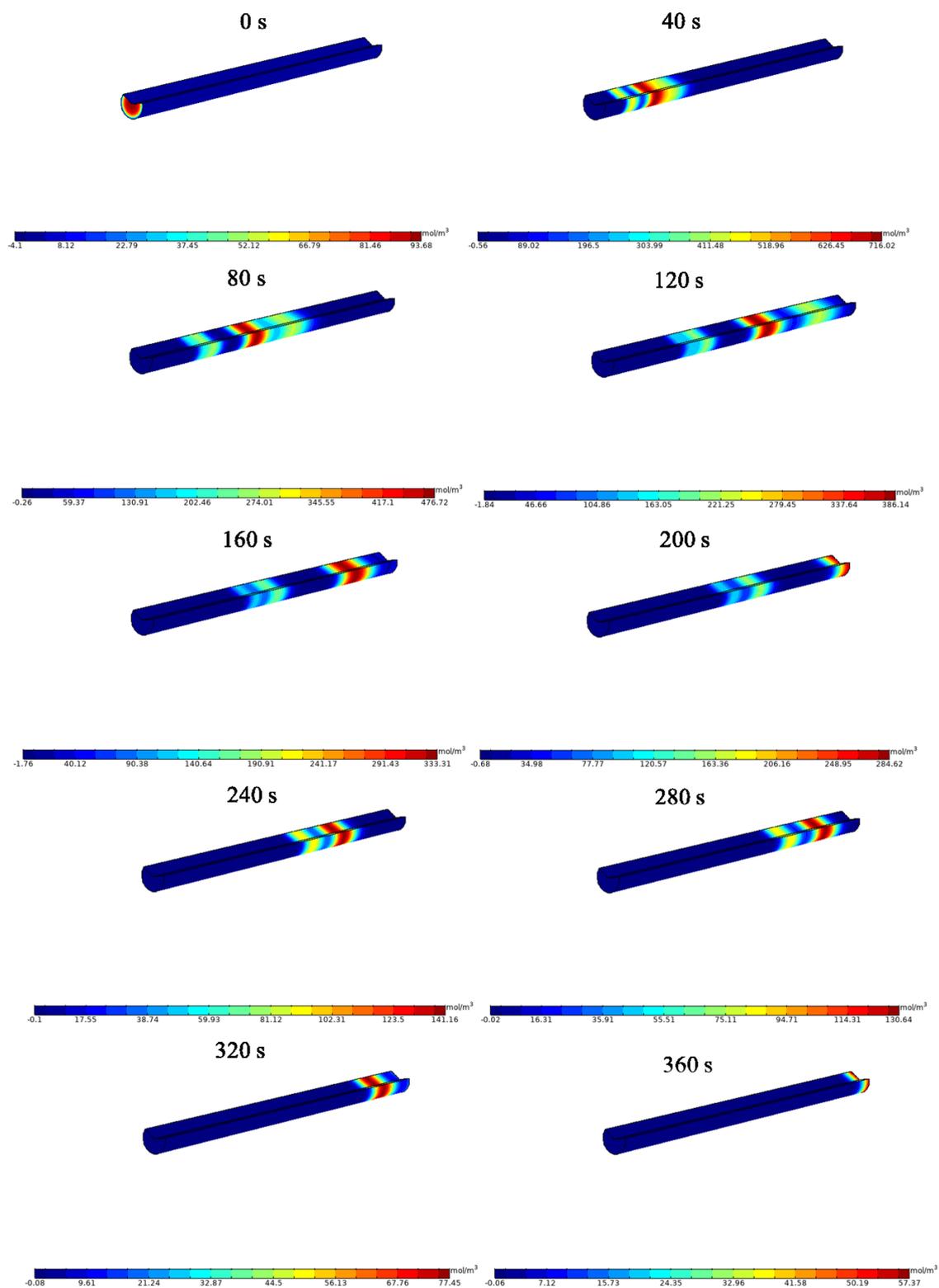
As diferenças máximas entre os valores experimentais e preditos para largura da base e altura do pico normalizado foram de 0,10 e 0,20, respectivamente. Esses valores também estão na mesma ordem de grandeza encontrada por Krisnangkura *et al.* (2006) e, Stevenson e Harynuk (2019) que calcularam a largura da base do pico em CG usando algoritmos de otimização e alcançaram valores preditos próximos aos experimentais, com erros variando de 0,01 a 0,25.

De acordo com os dados obtidos tanto para os compostos da mistura 1, Tabela 15, quanto para os da mistura 2, Tabela 18, o método de modelagem e simulação utilizado apresenta-se como uma alternativa apropriada para o cálculo do Wb, h e Rs em diferentes condições operacionais. Sendo possível prever esses parâmetros em qualquer modo de funcionamento do CG (pressão ou fluxo constante).

A Figura 32, mostra os perfis de concentração dos compostos (Heptano, Tolueno, Etilbenzeno e p-xileno) na coluna capilar de cromatografia gasosa na separação isotérmica em  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A ordem de eluição é dada dos compostos mais para os menos voláteis. Através dos valores dos coeficientes de partição em  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  observa-se que quanto menor o valor deste, maior é a volatilidade do composto e menor sua interação com a FE (ALDAEUS; THEWALIM; COLMSJÖ, 2007; BUREL *et al.*, 2017; LIU; WENE, 2000). Como detectado na Tabela 14, em  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  os coeficientes de partição foram de 252 para o mais (Heptano) e 1209 do menos volátil (p-Xileno), com isso a ordem de eluição dos compostos se deu do menor K para o maior, onde os tempos de retenção foram 2,03 min do Heptano e 5,82 min do p-Xileno.

Figura 32 - Perfil de eluição do Heptano, Tolueno, Etilbenzeno e p-Xileno



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Pode-se observar que em  $t \leq 40$  s os compostos ainda estão agrupados, mas com o decorrer da análise os compostos se movem em direção a saída da coluna e o gradiente de concentração diminui aumentando a largura da banda, devido ao aumento da dispersão e da distribuição de concentração dentro da coluna com o tempo (RAHMAN *et al.*, 2015; TOVAR, 2014; WU; WANG; CHING, 2002).

A separação dos compostos da mistura 2 pode ser destacada em 5 etapas. A primeira em  $t = 80$  s, onde os quatro compostos injetados na coluna se distanciam e formam pares, sendo que o par Heptano e Tolueno, avança mais rapidamente para o detector. Na segunda ( $t = 120$ s), o heptano se separa do tolueno e toma a frente em direção a saída da coluna. Em seguida, quando o tempo de análise alcança 160s inicia-se a separação dos compostos mais retidos (menos voláteis), Etilbenzeno e p-Xileno, enquanto o Heptano já foi detectado e o Tolueno caminha para a detecção. Na quarta etapa, pode-se distinguir as bandas do segundo par e observa-se que o Etilbenzeno, mesmo tendo propriedades semelhantes ao xileno, se separa e elui em uma maior velocidade. Por fim, na última fase ao atingir  $t > 360$  s todos os compostos já saíram da coluna e formam o cromatograma da isoterma de 50 °C como representado na Figura 31.

Ao observar os resultados do estudo da mistura 2, o modelo matemático conseguiu representar bem a separação isotérmica dos compostos Heptano, Tolueno, Etilbenzeno e p-Xileno na condição do CG a pressão constante, além de conseguir predizer bem os parâmetros cromatográficos estudados.

De maneira geral, os resultados obtidos nos estudos da mistura 1 e 2 credenciam a presente modelagem a ser aplicada na determinação das condições de separação de compostos, utilizando os modos de funcionamento do CG a fluxo e a pressão constante.

### 5.4.3 Estudo Separação – Mistura 3

Os compostos presentes na mistura 3 tiveram seus coeficientes de partição ajustados como funções da temperatura. Como estes possuem módulo fundamentalmente governado pela temperatura, as relações  $K(T)$  vs.  $T$  foram ajustadas a partir dos coeficientes de partição medidos isotermicamente como descrito no item 4.3.3. Essa estratégia foi realizada visando implementação de programas de temperatura para a predição do tempo de retenção ( $t_R$ ), Largura da base do pico ( $W_b$ ), altura do pico normalizada ( $h$ ) e resolução das espécies ( $R_s$ ), além de verificar a condição que melhor se adequa para separação dos compostos presentes.

Ao tratar este parâmetro como função da temperatura as equações referentes a cada composto estão representadas na Tabela 19.

Tabela 19 - Funções dos coeficientes de partição

<b>Composto</b>	<b>Coefficiente de Partição, K(T)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Isopropanol	$-16,84\ln(T) + 183,01$	0,80
Etoxietano	$-22,17\ln(T) + 213,36$	0,94
Heptano	$-76,87\ln(T) + 502,75$	0,89
Tolueno	$-129\ln(T) + 782,18$	0,87
Etil Benzeno	$-244,5\ln(T) + 1402$	0,84
p-Xileno	$-263,8\ln(T) + 1529$	0,81

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

As equações logarítmicas listadas foram os ajustes mais simples que obtiveram os melhores valores de coeficiente de determinação para todos os compostos. Escolheu-se estes ajustes por critério prático visando apresentar a implementação e validação do modelo matemático na predição dos parâmetros cromatográficos através de corridas com programas de temperatura. Cabe ressaltar que em trabalhos futuros pode-se utilizar uma estratégia com menos parcimônia, obtendo ajustes mais robustos. Trabalhos como os de Boswell *et al.*, (2012), Chao *et al.* (2014), Kolb *et al.* (1992) e Castells (2004), realizaram este mesmo procedimento para predição dos coeficientes de partição com a temperatura e obtiveram R<sup>2</sup> variando de 0,474 até 0,99. Chao *et al.* (2014), estudou a predição de coeficientes de partição de compostos orgânicos em Polidimetilsiloxano (PDMS) e determinou suas correlações. Kolb *et al.* (1992) determinou o coeficiente de partição em CG e estudou sua dependência com a temperatura.

Na Tabela 20, estão apresentados os tempos de retenção dos compostos presentes na mistura 3 obtidos experimentalmente e preditos pelo modelo matemático nas rampas testadas, juntamente com o erro.

Tabela 20- Tempos de retenção experimentais e preditos pelo modelo para os compostos da Mistura 3

Programas de Temperatura	$t_R$ (min)	Compostos					
		Isopropanol	Etoxietano	Heptano	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno
Rampa 1	Experimental	2,27	2,47	2,66	3,09	4,26	4,70
	Predito	2,30	2,51	2,69	3,13	4,28	4,73
	Erro (min)	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02	0,03
Rampa 2	Experimental	2,35	2,61	3,09	3,49	4,67	5,28
	Predito	2,39	2,65	3,12	3,51	4,70	5,31
	Erro (min)	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03

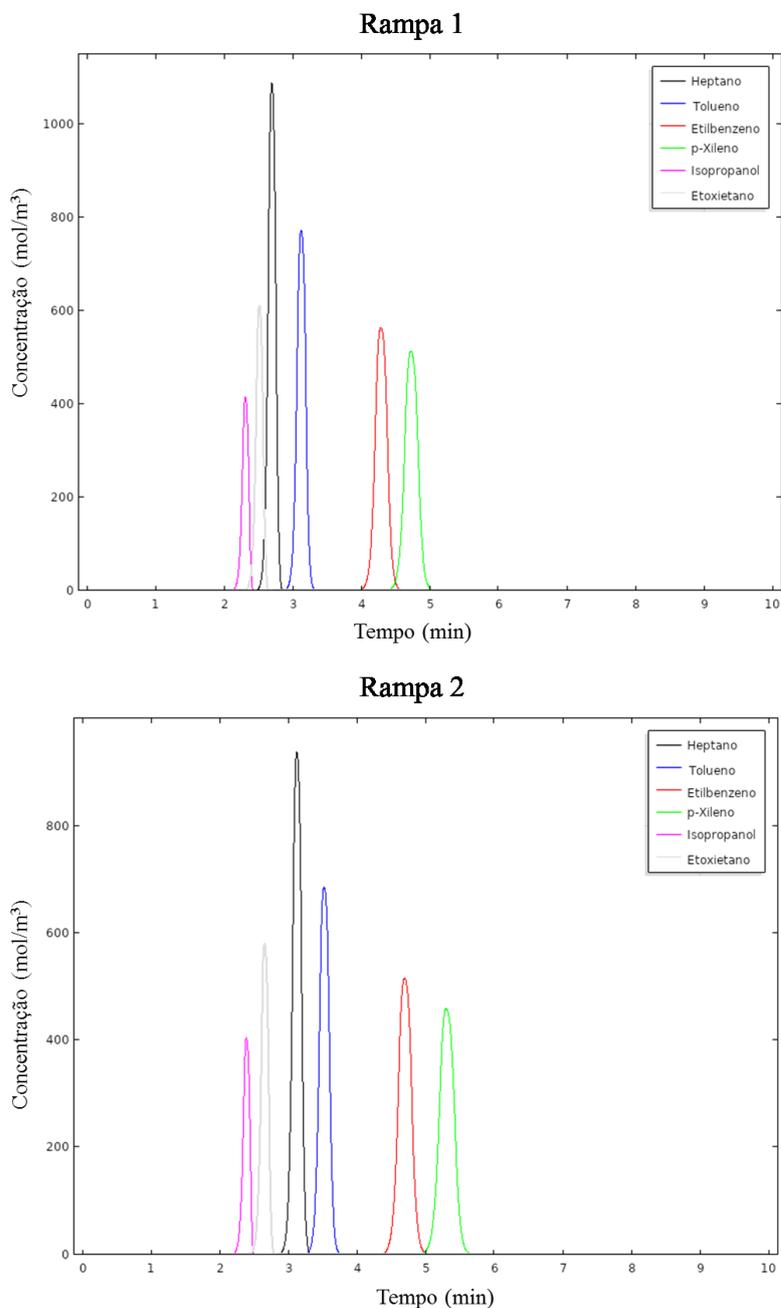
Fonte: elaborado pelo autor (2020).

De acordo com os tempos de retenção experimentais e preditos pelo modelo matemático apresentados na Tabela 20, observa-se que também há uma boa predição neste caso, uma vez que a máxima diferença foi de 0,04 min, ou seja, de apenas 2,4 s. Com isso, temos que o modelo consegue prever este parâmetro com a mesma precisão em separações isotérmicas e em programas de temperatura. Burel *et al.* (2017), em seu trabalho de modelagem e predição do tempo de retenção em cromatografia gasosa uni e bidimensional obteve diferenças de 15 s do modelo clássico e até 1 s para o modelo estendido em comparação com os  $t_R$  experimentais. Estudos de predição do  $t_R$  com programas de temperatura como os de Aldaeus *et al.* (2009), Gonzalez e Nardillo (1996), Boswell *et al.* (2012), Claumann *et al.* (2015) obtiveram diferenças máximas de 17 s sem otimização e de 5 s para modelos utilizando algoritmos de otimização.

Os compostos na rampa 1 obtiveram menores tempos de retenção em comparação com a rampa 2, isso se dá por dois motivos: o primeiro devido a rampa 2 ter um minuto a mais em 50 °C e segundo por esta possuir uma taxa de aquecimento menor, uma vez que quanto maior a temperatura de análise os compostos tendem a eluir mais rapidamente devido sua volatilização mais precoce, fazendo com que estes tenham uma menor interação com a FE (CASTELLO; MORETTI; VEZZANI, 2009; RAHMAN *et al.*, 2015).

Na Figura 33, estão apresentados os cromatogramas obtidos pela simulação do modelo matemático implementando as duas rampas de temperatura.

Figura 33- Cromatogramas do Heptano, Tolueno, Etilbenzeno, p-xileno, Isopropanol e Etoxietano nos programas de temperatura 1 e 2.



Fonte: elaborado pelo autor (2020).

Observa-se na Figura 33 que o cromatograma referente a rampa 2 um obteve uma melhor resolução para os pares de compostos. Onde as resoluções foram de 1,49 para o par Isopropanol e Etoxietano, 1,51 para o Heptano e Tolueno, e 1,50 para o Etilbenzeno e p-Xileno. Segundo Sparkman *et al.* (2011) e Skoog (2010) um cromatograma está resolvido quando pode-se observar que os picos das espécies químicas estão totalmente separados, ou seja, quando a

resolução for maior ou igual a 1,5. Como na Rampa 1 a taxa de aquecimento foi maior que a Rampa 2 os compostos eluíram mais rapidamente prejudicando a resolução, exceto a do par Etilbenzeno e p-Xileno. Os outros os parâmetros cromatográficos avaliados para a mistura 3 estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21- Parâmetros cromatográficos da mistura 3 nos Programas de Temperatura 1 e 2

Programas de Temperatura	Parâmetros Cromatográficos	Compostos						
		Isopropanol	Etoxietano	Heptano	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno	
Rampa 1	Experimental	h	0,30	0,47	1,0	0,80	0,50	0,38
		Wb	0,17	0,16	0,28	0,18	0,32	0,35
	Predito	h	0,36	0,55	1,0	0,71	0,52	0,46
		Wb	0,27	0,32	0,45	0,38	0,61	0,70
	Erro	h	0,06	0,08	0,00	0,09	0,02	0,08
		Wb	0,10	0,16	0,17	0,2	0,29	0,32
Rampa 2	Experimental	h	0,31	0,40	1,0	0,51	0,45	0,36
		Wb	0,26	0,29	0,31	0,28	0,37	0,31
	Predito	h	0,42	0,62	1,0	0,73	0,52	0,47
		Wb	0,32	0,38	0,48	0,40	0,59	0,64
	Erro	h	0,11	0,22	0,00	0,22	0,07	0,11
		Wb	0,06	0,09	0,17	0,12	0,22	0,33

Fonte: elaborado pelo autor (2020).

A partir dos dados referentes aos programas de temperatura utilizados para a separação da mistura 3 observa-se que houve uma diferença máxima entre experimental e predito de 0,33 e 0,22 para largura da base e altura do pico normalizado, respectivamente. Esses desvios para a largura da base do pico estão levemente acima dos encontrados na mistura 1 e mistura 2 deste trabalho, além dos encontrados por Krisnangkura *et al.* (2006), que conseguiram prever a largura do pico em CG trabalhando com diferentes temperaturas e vazões da fase móvel e, obtiveram uma diferença de até 0,17. Isso pode estar relacionado por anteriormente nas corridas isotérmicas os valores dos coeficientes de partição utilizados serem brutos e nos programas de temperatura são inseridos na modelagem em forma de ajustes,  $K(t)$ . Mesmo assim qualitativamente é possível observar o comportamento físico da largura e altura do pico preditos.

Aldaeus, *et al.* (2009), utilizando um modelo físico matemático simplificado, conseguiu prever a largura da base do pico com uma diferença mínima 0,01 e máxima de 0,35, para o composto 2,6-dimetilfenol na coluna DB-5 (Polidimetilsiloxano com substituição de fenil a 5%). Stevenson e Harynuk (2019) calcularam a largura da base do pico em CG com programa de temperatura e usando algoritmos de otimização alcançaram erros variando de 0,01 a 0,25.

Durante os programas de temperatura observou-se uma variação da pressão na entrada da coluna de forma programada, onde para a Rampa 1 a pressão foi variando a uma taxa de 25 Pa/min na 2° etapa e aumentou para 125 Pa/min na 3° etapa. Já a Rampa 2 a pressão na cabeça da coluna foi incrementada inicialmente a uma taxa de 8,3 Pa/min e cresceu para 70,8 Pa/min na 3° etapa. Essa programação de pressão é realizada pelo controlador que incrementa na entrada da coluna a pressão necessária para acompanhar o aquecimento da coluna e proporcionar mudanças no fluxo do gás de arraste, que conseqüentemente leva a diferentes tempos de eluição dos compostos analisados (GONZALEZ; NARDILLO, 1997; HINSHAW, 2005, SPARKMAN *et al.* 2011).

De acordo com os dados obtidos tanto para os compostos submetidos a Rampa 1 quanto os da Rampa 2, mostram que o método de modelagem e simulação utilizado apresenta-se como uma alternativa apropriada para o cálculo do  $w_b$ ,  $h$  e  $R_s$ , implementando programas de temperatura.

## 6 CONCLUSÃO

A simulação numérica do modelo matemático com o método dos elementos finitos obteve os tempos de espera da fase móvel nos modos de funcionamento do CG a pressão e a fluxo constante, e sua predição foi melhorada ao considerar o fenômeno de dilatação da espessura do filme da fase estacionária que atingiu um máximo de 4.6%.

O modelo conseguiu prever o tempo de retenção, largura da base e altura do pico e resolução dos compostos, Hexano e Heptano, descrevendo comportamento de eluição e sua separação que ocorreu em uma análise isotérmica na temperatura de 50 °C em fluxo constante. O mesmo ocorreu para na predição desses parâmetros cromatográficos dos compostos, Hexano, Heptano, Etilbenzeno e p-xileno, quando o funcionamento do CG foi a pressão constante. O modelo também se mostrou capaz de descrever a separação e prever os mesmos parâmetros quando foram implementados programas de temperatura para a separação dos compostos, Heptano, Tolueno, Etilbenzeno, p-xileno, Isopropanol e Etoxietano, utilizando ajustes referentes aos coeficientes de partição isotérmicos.

Ao utilizar uma combinação de valores de parâmetros de processo e propriedades físicas, os dados experimentais do *holdup time* da fase móvel e os parâmetros cromatográficos dos compostos puderam ser reproduzidos adequadamente pelo modelo, indicando que as hipóteses consideradas na formulação matemática dos fenômenos envolvidos foram adequadas para descrever o processo de separação por cromatografia gasosa de coluna capilar. Por fim, podemos destacar que os objetivos do presente trabalho foram satisfeitos, pois através do modelo físico-matemático construído é possível descrever o processo de separação por cromatografia gasosa e prever os parâmetros cromatográficos ( $t_M$ ,  $t_R$ ,  $W_b$ ,  $h$  e  $R_s$ ) e determinar condições de processo que potencializem a separação de compostos.

Através do presente trabalho de modelagem foi possível desenvolver uma plataforma interativa com o intuito de auxiliar pesquisadores e técnicos, na determinação de condições de separação e na predição de parâmetros cromatográficos de compostos, visando a redução de tempo e recursos.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar o modelo para a separação de outras misturas implementando isothermas, programas de temperatura e de pressão;
- Estudos de troubleshooting em CG, utilizar o modelo matemático objetivando a identificação e resolução de problemas reais;
- Estudar possibilidades de aprimoramentos na simulação visando a redução do tempo de cálculo e melhorar ainda mais a predição dos parâmetros cromatográficos;
- Utilizar o modelo para a estimação de parâmetros geométricos da coluna e termodinâmicos de espécies químicas.

## 8 REFERÊNCIAS

AKIYOSHI, M. M. et al. Importância da utilização de propriedades avaliadas em função da temperatura para a simulação computacional de cerâmicas refratárias. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 306, p. 70-78, 2002.

ALDAEUS, F.; THEWALIM, Y.; COLMSJÖ, A. Prediction of retention times of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in temperature-programmed gas chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 3, p. 941–950, 2007.

ALDAEUS, F.; THEWALIM, Y.; COLMSJÖ, A. Prediction of retention times and peak widths in temperature-programmed gas chromatography using the finite element method. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 1, p. 134–139, 2009.

ANDERSSON, B. **Computational Fluid Dynamics for Engineers**. (2011).

DOMÍNGUEZ, A. G. J.; LÓPEZ, E. Q. J.; LEBRÓN-AGUILAR, R. The hold-up time in gas chromatography. III. Linearity of the plot of  $\ln(t(R))'$  of the n-alkanes vs. carbon number questioned. **Journal of Chromatography A**, v. 803, n. 1–2, p. 197–202, 1998.

ARIS, R. Diffusion and reaction in flow systems of Turner's structures. **Chemical Engineering Science**, 10(1-2), 80–87, 1959.

ASSAN, A. E. Método dos elementos finitos: primeiros passos. Aloisio Ernesto Assan. 2<sup>o</sup>ed. Campinas, SP: **Editora da Unicamp**, 2003.

BARBER, R. W.; EMERSON, D. R. Challenges in modeling gas-phase flow in microchannels: From slip to transition. **Heat Transfer Engineering**, v. 27, n. 4, p. 3–12, 2006.

BARBER, R. W.; EMERSON, D. R. The influence of Knudsen number on the hydrodynamic development length within parallel plate micro-channels. **Advances in Fluid Mechanics**, v. 32, p. 207–216, 2002.

BIRD, R. B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E. N. “**Fenômenos de Transporte**”, 2<sup>a</sup> ed., LTC, 2004.

BLUMBERG, L. M. Theory of fast capillary gas chromatography - Part 3: Column performance vs. gas flow rate. **HRC Journal of High Resolution Chromatography**, v. 22, n. 7, p. 403–413, 1999.

BOSWELL, P. G. et al. Easy and accurate calculation of programmed temperature gas chromatographic retention times by back-calculation of temperature and hold-up time profiles. **Journal Chromatogr A.**, v. 135, n. 2, p. 612–615, 2012.

BRUNEEL, J. et al. Determination of the gas-to-liquid partitioning coefficients using a

new dynamic absorption method (DynAb method). **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 544–552, 2016.

BUREL, A. et al. Retention modeling and retention time prediction in gas chromatography and flow-modulation comprehensive two-dimensional gas chromatography: The contribution of pressure on solute partition. **Journal of Chromatography A**, v. 1485, p. 101–119, 2017.

WONG, et al., "Modeling transport in gas chromatography columns for the Micro-ChemLab," Proc. SPIE 3877, **Microfluidic Devices and Systems II**, (1999); doi: 10.1117/12.359329

CASTELLO, G.; MORETTI, P.; VEZZANI, S. Retention models for programmed gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 10, p. 1607–1623, 2009.

CASTELLS, R. C. Determination of gas-liquid partition coefficients by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1037, n. 1–2, p. 223–231, 2004.

CASTELLS, R. C., ARANCIBIA, E. L., NARDILLO, A.M., Regression against temperature of gas chromatographic retention data. **Journal of Chromatography A**, 504, 45–53, 1990.

ÇENGEL, Y.A. E CIMBALA, J.M. Mecânica dos Fluidos - Fundamentos e Aplicações. **McGraw-Hill Interamericana do Brasil Ltda**, 819 p., 2007.

CHAO, K. P.; LU, Y. T.; YANG, H. W. Prediction of partition coefficients of organic compounds between SPME/PDMS and aqueous solution. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 2, p. 2585–2595, 2014.

CLAUMANN, C. A., Zibetti, A. W., Bolzan, A., Machado, R. A. F., Pinto, L. T. Fast and accurate numerical method for predicting gas chromatography retention time. **Journal of Chromatography A**, v. 1406, p. 258–265, 2015.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. Fundamentos de cromatografia. **Campinas: Editora da UNICAMP**, 2006. 452p

DATTA, A., RAKESH, V., An Introduction to Modeling of Transport Processes. **Cambridge University Press: Cambridge**, UK, 2010.

DAVANKOV, V. A. Critical reconsideration of the physical meaning and the use of fundamental retention parameters in gas chromatography. New IUPAC recommendations *Chromatographia* Vol 57, Supplement 1 , S195-S198, DOI: 10.1007/BF02492102, 2003.

DEURSEN, M. V. **Novel concepts for fast capillary gas chromatography**.

DIJKSTRA, G.; KEPPLER, J. G.; SCHOLS, J. A. Gas- liquid partition chromatography. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays - Bas**, v. 74, n. 7, p. 805–812, 1955.

DONGARI, N.; SAMBASIVAM, R.; DURST, F. Extended Navier-Stokes Equations and Treatments of Micro-Channel Gas Flows. **Journal of Fluid Science and Technology**, v. 4, n. 2, p. 454–467, 2009.

GOLAY, M. Gas Chromatography Terms and Definitions. **Nature**, Butterworth, Academic Press, London, v. 158, p. 1146–1147, 1958.

GONZALEZ, F. R.; NARDILLO, A. M. Retention in multistep programmed-temperature gas chromatography and flow control. Linear head pressure programs. **Journal of Chromatography A** v. 842, p. 1–21, 1999.

GONZALEZ, F. R.; NARDILLO, A. M. Theoretical and practical aspects of flow control in programmed-temperature gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 757, n. 1–2, p. 97–107, 1997.

GOSWAMI, S. CFD Based Simulation And Analysis Of Tar-Gas Cracking In Packed Bed Reactor. (2011).

GROB, R. L., BARRY, E. F. (2004). *Modern Practice of Gas Chromatography*, Fourth Edition. Wiley-Interscience, USA.

GUILLEMIN, C. L.; GUIOCHON, G. Fundamentals of the chromatographic process flow of gases through chromatographic columns. **Journal of Chromatography Library**, v. 42, n. C, p. 35–54, 1988.

GUO, Z.; FLETCHER, D. F.; HAYNES, B. S. Numerical simulation of annular flow hydrodynamics in microchannels. **Computers and Fluids**, v. 133, p. 90–102, 2016.

HARRIS, D. C. *Cromatografia a gás. Análise Química Quantitativa*. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2011. Cap. 24, p. 583-612.

HERNANDEZ-BAEZ, D. M. et al. Establishing the maximum carbon number for reliable quantitative gas chromatographic analysis of heavy ends hydrocarbons. Part 2. Migration and separation gas chromatography modeling. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 4, p. 2336–2350, 2013.

HETSRONI, G. et al. Fluid flow in micro-channels. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 48, n. 10, p. 1982–1998, 2005.

HINSHAW, J. V. Flow, pressure and temperature calibration: Part 2. **LC-GC Europe**, v. 18, n. 3, p. 138–144, 2005.

HOU, S.; STEVENSON, K. A. J. M.; HARYNUK, J. J. A simple, fast, and accurate

thermodynamic-based approach for transfer and prediction of gas chromatography retention times between columns and instruments Part I: Estimation of reference column geometry and thermodynamic parameters. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 12, p. 2544–2552, 2018a.

HOU, S.; STEVENSON, K. A. J. M.; HARYNUK, J. J. A simple, fast, and accurate thermodynamic-based approach for transfer and prediction of gas chromatography retention times between columns and instruments Part III: Retention time prediction on target column. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 12, p. 2559–2564, 2018b.

HUANG, Y. et al. Viscosity of liquid and gaseous helium-3 from 3 mK to 500 K. **Cryogenics**, v. 52, n. 10, p. 538–543, 2012.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

JAULMES, A., VIDAL-MADJAR, C., GUIOCHON, G. Study of Peak Profiles in Nonlinear Gas Chromatography 1. Derivation of a Theoretical Model. **Journal of Physical Chemistry**, 88(6), 5379–5385, 1984.

JESUS, E. F. Simulação numérica das equações de Navier-Stokes pelo método de diferenças finitas para um escoamento incompressível. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Matemática (2017).

KAROLAT, B., HARYNUK, J., Prediction of gas chromatographic retention time via an additive thermodynamic model. **J. Chromatogr. A** 1217, 4862–4867, 2010.

KESSLER, P., MARTIN, Introdução à Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD), **Mini-curso ministrado na III SEQEP da USP pela empresa ESSS**, 2008;

KHAN, M. A. (1960). Non-Equilibrium Theory of Gas-Liquid Chromatography. **Nature**, 186, 800–801.

KLEE, M. S. et al. Evaluation of conditions of comprehensive two-dimensional gas chromatography that yield a near-theoretical maximum in peak capacity gain. **Journal of Chromatography A**, v. 1383, p. 151–159, 2015.

KOLB, B.; WELTER, C.; BICHLER, C. Determination of partition coefficients by automatic equilibrium headspace gas chromatography by vapor phase calibration. **Chromatographia**, v. 34, n. 5–8, p. 235–240, 1992.

KOO, I. et al. A method of calculating the second dimension hold-up time for comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1260, p. 193–199, 2012.

KRISNANGKURA, K.; PONGTONKULPANICH, V. Prediction of gas chromatographic peak width in capillary columns at different temperatures, carrier gas flows, column lengths, inside diameters and carbon numbers. **Journal of Separation Science**, v. 29, n. 1, p. 81–89, 2006.

KUCERA, E. Contribution to the Theory of Chromatography. Linear Non- Equilibrium Elution Chromatography. **Journal of Chromatography**, 19, 237–243, 1965.

LAYEK, G. C.; MUKHOPADHYAY, S. Laminar flow separation in an axi-symmetric sudden smooth expanded circular tube. **Journal of Applied Mathematics and Computing**, v. 28, n. 1–2, p. 235–247, 2008.

LEBRÓN-AGUILAR, R.; QUINTANILLA-LÓPEZ, J. E.; GARCÍA-DOMÍNGUEZ, J. A. Hold-up time in gas chromatography I. New approach to its estimation. **Journal of Chromatography A**, v. 760, n. 2, p. 219–226, 1997.

LECLERCQ, P. A. Optimum performance of capillary GC columns as a function of column diameter and film thickness under various operating conditions: Part II: Computer program extensions for n - alkane solutes and polydimethylsiloxane phases. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 15, n. 8, p. 531–534, 1992.

LIU, Z.; WENE, M. J. Measurement of gas-liquid partition coefficient and headspace concentration profiles of perfume materials by solid-phase microextraction and capillary gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatographic Science**, v. 38, n. 9, p. 377–382, 2000.

LOMAX, H. et al. Fundamentals of Computational Fluid Dynamics. **Applied Mechanics Reviews**, v. 55, n. 4, p. B61, 2002.

MARTIN, B. Y. A. J. P., SYNGE, A. D. R. L. M.. A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases 1. A Theory of Chromatography. **Biochemistry Journal**, 35, 1358–1368, 1941.

MARTOS, P. A.; SARAULLO, A.; PAWLISZYN, J. Estimation of Air/Coating Distribution Coefficients for Solid Phase Microextraction Using Retention Indexes from Linear Temperature-Programmed Capillary Gas Chromatography. Application to the Sampling and Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in Air. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 3, p. 402–

408, 1997.

MAYER-HELM, B. X.; RAUTER, W. Determination of the minimum allowable operating temperature of stationary phases in capillary columns by inverse gas chromatography. **Analyst**, v. 130, n. 4, p. 502–507, 2005.

MCGINITIE, T. M.; HARYNUK, J. J. Considerations for the automated collection of thermodynamic data in gas chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 35, n. 17, p. 2228–2232, 2012.

MEURS, J., Flow Rates in Liquid Chromatography, Gas Chromatography and Supercritical Fluid Chromatography: A Tool for Optimization. **Journal of Open Research Software**, 4(1), p.e32. 2016. DOI: <http://doi.org/10.5334/jors.126>

MILLER, J. M. Chromatography. Concepts and Contrasts. **Second Edition**. New Jersey, John Wiley & Sons., 2005.

MIRZAEIFAR, R.; ELAHINIA, M. H. Mathematical Modeling and Simulation. **Shape Memory Alloy Actuators: Design, Fabrication and Experimental Evaluation**, p. 45–83, 2015.

MOOLLAN, W. C. The determination of Activity Coefficients at infinite dilution using gas liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**. p. 177, 1996.

NAHIR, T. M.; MORALES, K. M. Constant holdup times in gas chromatography by programming of column temperature and inlet pressure. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 19, p. 4667–4670, 2000.

NASCIMENTO, F. P. Geração de Malhas Não-Estruturadas para Aplicações. Industriais/Flávio Pereira Nascimento. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009. XVI, 70 p.: il.; 29, 7cm.

PAUL, D.; KURABAYASHI, K. First-principle modeling and characterization of thermal modulation in comprehensive two-dimensional gas chromatography using a microfabricated device. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 231, p. 135–146, 2016.

PAWLISCH, C. A.; MACRIS, A.; LAURENCE, R. L. Solute Diffusion in Polymers. 1. The Use of Capillary Column Inverse Gas Chromatography. **Macromolecules**, v. 20, n. 7, p. 1564–1578, 1987.

PENG, B. et al. A practical methodology to measure unbiased gas chromatographic retention factor vs. temperature relationships. **Journal of Chromatography A**, v. 1374, p. 207–215, 2014.

PETERSON, D. L.; HELFFERICH, F. Toward a generalized theory of gas chromatography at high solute concentrations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 4, p. 1283–1293, 1965.

RAHMAN, M. M. et al. Basic Overview on Gas Chromatography Columns. **Analytical Separation Science**, p. 823–834, 2015.

ROMDHANE, H. H., DANNER, R. P. Polymer-Solvent Diffusion and Equilibrium Parameters by Inverse Gas-Liquid Chromatography. **Material, Interfaces and Electrochemical Phenomena**, 39(4), 625–635, 1993.

RONCO, N. R. et al. Determination of gas–liquid partition coefficients of several organic solutes in trihexyl (tetradecyl) phosphonium dicyanamide using capillary gas chromatography columns. **Journal of Chromatography A**, v. 1584, p. 179–186, 2019.

SCOTT, R. P. W. LIQUID CHROMATOGRAPHY | Instrumentation. **Encyclopedia of Analytical Science**, p. 205–213, 2005.

SKOOG, D. A. Cromatografia Gasosa. Fundamento de Química Analítica. 8. ed. Sao Paulo: **Cengage Learning**, p. 899-923, 2010.

SKOOG, D. A. Cromatografia Gasosa. Princípio de Análise Instrumental. 5. ed. Porto Alegre: **Bookman**,. Cap. 27, p. 620-638, 2002.

SNYDER, L. R. Theory of chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 51, n. PA, p. A1–A68, 1992.

SPARKMAN, O. D., PENTON, Z. E., KITSON, F. G. Gas Chromatography and Mass Spectrometry. A Practical Guide, Second Edition, California, US, Academic Press Elsevier Inc p. 145-150, 2011.

STEVENSON, K. A. J. M.; HARYNUK, J. J. Thermodynamics-based modelling of gas chromatography separations across column geometries and systems, including the prediction of peak widths. **Journal of Separation Science**, v. 42, n. 11, p. 2013–2022, 2019.

TOVAR, G. N. Diffusion and Adsorption Coefficients of Aromatic Hydrocarbons in Gas Chromatography Capillary Columns. Electronic Thesis and Dissertation Repository. 2524. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/>.n. December, 2014.

TROMELIN, A. et al. Proposed alternative phase ratio variation method for the calculation of liquid-vapour partition coefficients of volatiles. **Journal of Chromatography A**, v. 1263, p. 158–168, 2012.

VERCLYTE, A., JAN, P., FREDERIK, R. Modelling Heat and Mass Transfer In Screw Reactors. **Master of Science in Bioscience Engineering: Chemistry and Bioprocess Technology**, 2013.

VOGEL, A. I. Cromatografia com fase gasosa. In: VOGEL, Arthur Israel. Análise Química Quantitativa. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc., Cap. 9, p. 160-173, 2011.

WATANACHAIYONG, T.; JEYASHOKE, N.; KRISNANGKURA, K. A convenient method for routine estimation of dead time in gas chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v. 38, n. 2, p. 67–71, 2000.

WISSDORF, W. et al. Gas Flow Dynamics in Inlet Capillaries: Evidence for non Laminar Conditions. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 27, n. 9, p. 1550–1563, 2016.

WONG, C. C. et al. Modeling transport in gas chromatography columns for the Micro-ChemLab. **Microfluidic Devices and Systems II**, v. 3877, n. May, p. 120–129, 1999.

WU, L. et al. Determination and evaluation of gas holdup time with the quadratic equation model and comparison with nonlinear models for isothermal gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1297, p. 196–203, 2013.

WU, Y. X.; WANG, X.; CHING, C. B. Computational fluid dynamics simulation of the adsorption separation of three components in high performance liquid chromatography. **Chromatographia**, v. 55, n. 7–8, p. 439–445, 2002.

YAMAOKA, K. N. T. Statistical Moments in Linear Equilibrium Chromatography. **Journal of Chromatography**, 93, 1–6, 1974.

ZEEUW, J. DE; DE ZEEUW, J. Impact of GC Parameters on the separation, Part 3: Choice of column length. **Separation Science**, v. 6, n. 4, p. 8–13, 2014.

ZHU, S. et al. Predictions of comprehensive two-dimensional gas chromatography separations from isothermal data. **Journal of Chromatography A**, v. 1233, p. 147–151, 2012.

ZOLPER, T. J. et al. Modeling polysiloxane volume and viscosity variations with molecular structure and thermodynamic state. **Journal of Tribology**, v. 136, n. 1, 2014.