

DESENVOLVIMENTO DE UM MINI DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA

Resumo

Neste artigo será apresentada e discutida a produção de um detector de ionização de chama de baixo custo e dimensões reduzidas, o qual foi desenvolvido nos laboratórios do SENAI/CROMA-USP, utilizando tecnologias convencionais. O equipamento tem como principal componente um mini maçarico o qual é capaz de manter uma chama estável e duradoura. Devido ao baixo consumo de oxigênio/hidrogênio e a menor dimensão da unidade de queima o risco de explosão é mínimo quando comparado com os detectores comercializados no presente. Além disso, este sistema possui sensibilidade e seletividade comparáveis aos sistemas “convencionais”.

Palavras-chave: mini detector de ionização de chama, sensibilidade, seletividade

Summary

In this paper we present and discuss the production of a low cost flame ionization detector with reduced dimensions developed in our laboratories using conventional technologies. The main component of this device is a miniaturized burner unit, which produces a stable flame. Because of the low oxygen/hydrogen consumption and the minute dimensions of the burner unit, the explosion risk of this unit is minimum. In addition, this system has a sensitivity and selectivity comparable to that of conventional FID systems.

Keywords: miniature flame ionization detector, sensitivity, selectivity

Introdução

A invenção do detector de ionização de chama

Atualmente, poucos cromatógrafos a gás não utilizam detectores de ionização de chama. Vamos apresentar um pouco da história da invenção desse importante componente, o qual, ao lado do uso da partição como base para a separação cromatográfica e das colunas capilares em tubo aberto, pode ser considerado como a terceira mais importante invenção em cromatografia à gás (1).

O precursor do detector de ionização de chama foi o detector de chama de hidrogênio, desenvolvido por R.P.W. Scott (2). Neste detector, o gás de arraste continha hidrogênio, o qual era queimado à saída da coluna, sendo a temperatura da chama continuamente monitorada. Sem amostra, o gás produzia um sinal constante, no entanto, quando um vapor orgânico eluía da coluna, a temperatura da chama aumentava resultando em uma resposta proporcional a quantidade do composto eluído (3).

O detector de chama de hidrogênio, porém, foi logo

abandonado, pois era de difícil uso e apresentava pouca ou nenhuma melhoria nos resultados analíticos em relação ao detector de condutividade térmica (DCT), o qual era a grande febre da época, sendo que os primeiros cromatógrafos a gás comercializados nos Estados Unidos (1955-1956), vinham equipados com o DCT (4). Esses detectores, porém, apresentavam como inconveniente a baixa sensibilidade e a necessidade do uso de hélio como gás de arraste, o qual, à época, era escasso ou inexistente comercialmente fora dos Estados Unidos, ou quando disponível apresentava um custo proibitivo.

Em 1958, surgiram dois detectores de ionização, o detector de ionização de argônio, desenvolvido por J. E. Lovelock, o qual passou por sucessivas modificações, introduzidas também pelo genial Lovelock, passando a ser conhecido, posteriormente, por detector de captura de elétrons (DCE) (5-8), e o detector de

José Carlos R. Silva^{(1,2)},
Paulo Belvedere⁽²⁾,
Paulo Russo^(2,4),
Alex Sandro Contadori⁽²⁾,
Douglas Will Leite⁽³⁾,
Fernando Mauro Lanças⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São
Carlos – (CROMA).

⁽²⁾ Escola SENAI Antonio
Adolpho Lobbe – Mecatrônica
São Carlos – SP.

⁽³⁾ Centro de Pesquisas
Químicas da Faculdade de
Engenharia Industrial (CPO-
FEI) São Bernardo do Campo
– SP.

⁽⁴⁾ Colégio Cecília Meirelles –
São Carlos – SP.

* Autor para correspondência:
Universidade de São Paulo –
Instituto de Química de São
Carlos
Laboratório de Cromatografia
(CROMA)
13566-590, São Carlos, SP
Fone: (16) 273-9966
Fax: (16) 273-9984
E-mail:
rodrigues@iqsc.sc.usp.br

ionização de chama (DIC), o qual foi desenvolvido quase que simultaneamente com o detector de argônio. Dois grupos trabalharam independentemente no desenvolvimento do detector de ionização de chama; um dos grupos era do laboratório central de pesquisas das indústrias químicas imperial da Austrália e Nova Zelândia (ICIANZ) o qual contava em seu quadro de colaboradores com I. G. McWilliam e R. A. Dewar, o outro grupo era do departamento de físico química da Universidade de Pretória, África do Sul, e era composto por J. Haley, W. Nel e V. Pretorius, um visionário da cromatografia com idéias muito adiante do seu tempo¹ (9).

Um fato interessante desse desenvolvimento é que tanto McWilliam e Dewar quanto Haley, Nel e Pretorius, começaram seus estudos no sentido de melhorar as características do detector de condutividade térmica e acabaram por desistir, devido às dificuldades encontradas e a ínfima melhora obtida na sensibilidade do mesmo, e migraram para o estudo do detector de chama de hidrogênio introduzindo, após um período de estudo, uma importante modificação, a qual era a medida da corrente iônica na chama e não a temperatura da mesma (10,11).

O grande diferencial desses projetos era que o protótipo de McWilliam e Dewar fora confeccionado em metal, enquanto que o de Haley, Nel e Pretorius fora confeccionado totalmente em vidro (10,11). Outro fato interessante é que apesar do trabalho de MacWilliams e Dewar (10) ter sido apresentado antes do trabalho de Haley, Nel e Pretorius (11), ele só foi publicado depois, devido a uma confusão ocorrida no escritório editorial da Nature em Londres (1).

Patentes

Em 04 de julho de 1957, ICIANZ depositou o pedido de patente do FID (Flame Ionization Detector) em nome de McWilliam, a qual foi editada em 21 de outubro de 1959.

Outra patente foi depositada no escritório de patentes dos Estados Unidos da América em nome de Harley, o qual posteriormente entrou em acordo com a ICI, a qual passou a ter o controle total sobre os direitos de comercialização e produção do detector de ionização de chama.

Deste ponto em diante, o FID tornou-se o mais popular detector utilizado em cromatógrafos a gás, e hoje é quase impossível imaginar-se um cromatógrafo a gás sem um FID.

Para aqueles que se interessaram pelo assunto, uma excelente narrativa, completa e riquíssima em detalhes pode ser encontrada no artigo de Leslie S. Etre apresentado na referência 1 desse artigo.

Princípios de Funcionamento do FID

Os detectores de ionização de chama são usados para quantificação de compostos orgânicos voláteis em amostras

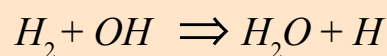
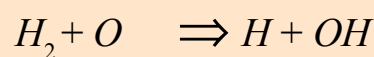
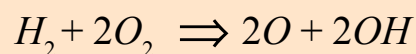
gasosas (12).

O efeito medido está baseado na ionização de substâncias orgânicas queimadas em uma chama oxigênio/hidrogênio. Um campo elétrico entre o eletrodo cilíndrico superior (anodo), o qual cerca a chama, e o eletrodo inferior (catodo) acelera os íons gerados na chama em direção aos eletrodos. Uma corrente de ionização proporcional ao número de átomos de carbono presentes é gerada e medida. Então, a concentração de substâncias orgânicas dentro de uma amostra gasosa é proporcional a intensidade da corrente de ionização resultante.

A energia de ionização requerida para formar íons em uma chama oxigênio/hidrogênio resulta quase sempre da alta energia liberada pela oxidação do carbono, durante suas reações de combustão, a monóxido de carbono e dióxido de carbono.

A temperatura da chama, por si só, é insuficiente para uma ionização direta de átomos ou moléculas. Desta forma, detectores de ionização de chama são especialmente sensíveis a substâncias orgânicas. A sensibilidade depende da estrutura molecular e das características de oxidação do composto orgânico examinado, já que a energia de oxidação do composto orgânico examinado, já que a energia de oxidação liberada, a qual é decisiva para o coeficiente de ionização, é uma característica individual das substâncias (12).

Assim, um detector de ionização de chama será “calibrado” para o composto específico a ser detectado. Na ausência de uma amostra orgânica, as reações básicas seguintes ocorrem dentro da zona de combustão da chama oxigênio/hidrogênio (12):



Além disso, para alguns radicais $H\cdot$, $OH\cdot$ e $O\cdot$, íons como H_3O^+ e OH^- são formados na chama, mas aparecem em tão baixa concentração que não têm efeito mensurável sobre a corrente de ionização.

Quando compostos orgânicos estão presentes, hidrocarbonetos radicalares são gerados pela pirólise térmica, os quais reagem com os radicais oxigênio, gerando um grande número de íons detectáveis (12):



Somente aproximadamente 1 em 10^5 átomos de carbono produz um íon, porém a produção de íons é estritamente proporcional ao número de átomos de carbono suscetíveis que

¹ Um excelente exemplo disto é a sua idéia e seu trabalho, pioneiro, sobre o conceito do uso da eletrosmose para gerar fluxo da fase móvel em cromatografia líquida. Esta abordagem foi proposta em 1974, no IX simpósio sobre avanços em cromatografia em Houston, Texas, EUA [9], sendo que, sua idéia só se tornou realidade na última década do século 20, praticamente 20 anos depois de concebida e após a morte do autor que ocorreu em 28 de Dezembro de 1989.

entram na chama. Então, o principal requisito para a geração de um significativo sinal no detector é a habilidade do composto para formar hidrocarbonetos radiculares. Portanto, substâncias inorgânicas, monóxido e dióxido de carbono não são detectados.

Dessa forma, alicerçados na teoria supra descrita, foi construído e testado nesse trabalho um detector de ionização de chama de pequenas dimensões, destinado a equipar sistemas de cromatografia a gás.

Experimental

Reagentes: Mistura de hidrocarbonetos Alltech (PA-USA), cat nº 628005. Mistura de alcoois 12C PolyScience (Niles – IL – USA). n-Hexano >99,0% Aldrich (Milwaukee, Wisconsin – USA).

Soluções de trabalho: Foi retirada uma alíquota da mistura padrão de hidrocarbonetos, esta foi diluída em n-hexano suficiente para obter-se uma concentração igual a 10mg L^{-1} (10 ppm).

A solução de trabalho de álcoois foi preparada retirando-se uma alíquota da mistura padrão a qual foi diluída em n-hexano, obtendo-se as seguintes concentrações: n-butanol (37mg L^{-1}), n-pentanol (18mg L^{-1}), n-hexanol (14mg L^{-1}) e n-heptanol (11mg L^{-1}).

Equipamentos: O minidetector foi testado utilizando-se o forno de um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-14A, pela substituição do detector convencional pela unidade desenvolvida neste trabalho, o sistema cromatográfico estava equipado com uma coluna capilar MDN-5S (SUPELCO), $30\text{m} \times 0,53\text{mm} \times 1,5\mu\text{m}$, recoberta internamente com 5% fenil metilpolisiloxano.

O sistema de aquisição de sinais era composto por uma interface eletrônica “home-made” ligada a um computador equipado com processador Pentium III, 128 MB RAM, com o software e placa A/D-D/A Peak Sample III (SRI Instruments – USA).

Construção do mini detector de ionização de chama

O mini detector de ionização de chama foi usinado em aço inoxidável 316L, sendo composto por 3 partes principais:

- Base do detector – onde se encontra a entrada dos gases de queima e a entrada da coluna analítica.
- Corpo Superior – onde se localiza o coletor e o ignitor
- Mini maçarico (queimador) e bocal – localizados no corpo inferior.

Estas partes são apresentadas em corte na Figura 1.

Na Figura 2 são apresentadas fotografias das partes componentes do detector de ionização ao lado de um padrão para comparação de dimensões.

O coletor de íons foi usinado em aço inoxidável 316L e está isolado eletricamente do corpo do detector por dois anéis de PTFE (Figura 2B).

Foi instalada uma sonda para coleta dos sinais elétricos produzidos pelo detector, a qual foi usinada em latão e recoberto com uma fina camada de ouro (20nm), para melhorar o contato.

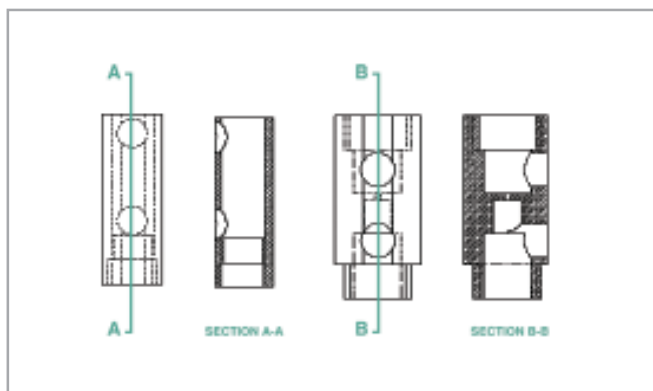


Figura 1. Vista em corte das partes componentes do corpo de detector

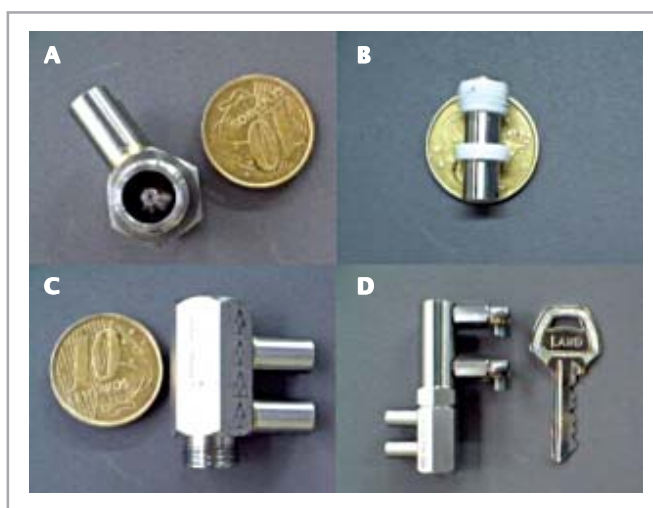


Figura 2. Fotografia das partes componentes do detector FID com padrões de comparação. (A) Base do detector e queimador (vista superior); (B) Coletor de íons; (C) Base do detector (vista lateral); (D) Conjunto detector completo

Na Figura 3 são apresentadas as fotografias do detector em vista explodida e da sonda.

As correntes de ionização são coletadas e enviadas para o circuito elétrico apresentado, esquematicamente, na Figura 4, o qual se encarregará da amplificação do sinal e pela transferência para a interface analógica/digital a qual faz a ligação do sistema



Figura 3. Fotografias do detector em vista explodida e da sonda de captura de sinais

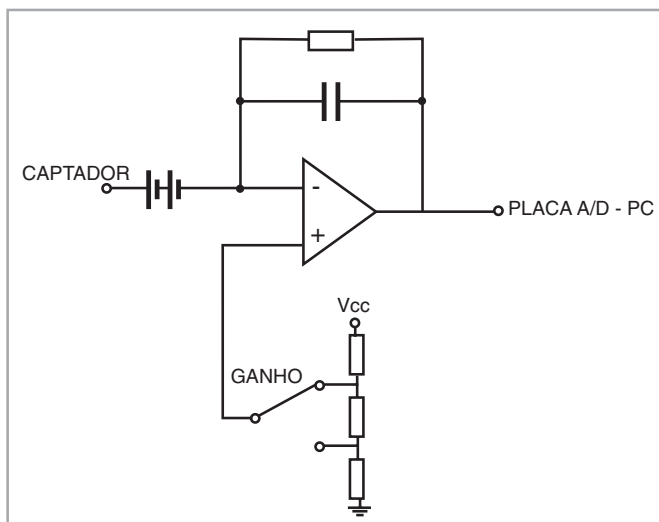


Figura 4. Diagrama eletrônico simplificado do sistema de aquisição de sinais

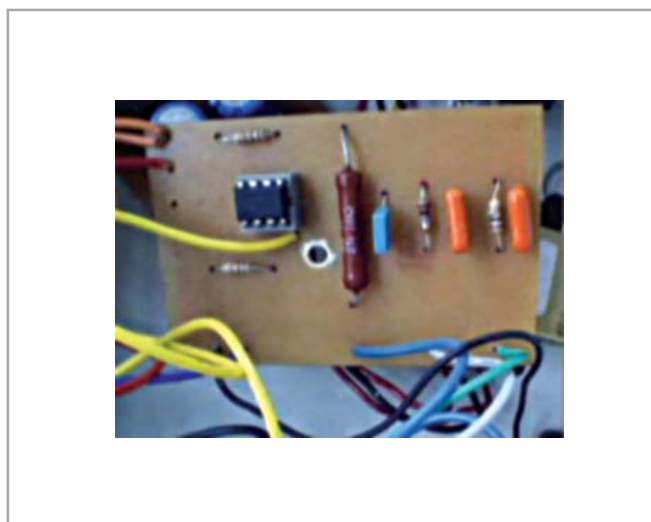


Figura 5. Fotografia da placa principal de aquisição de sinais

cromatográfico com o computador. A sonda coletora está isolada eletricamente do corpo do detector por uma camada de PTFE, a qual foi inserida entre o corpo do adaptador, que faz a ligação com o FID, e a sonda de coleta.

Na Figura 5 é apresentada a fotografia da placa principal do circuito com os respectivos componentes.

Resultados

O minidetector de ionização de chama apresentou uma chama estável nas condições de trabalho. O detector foi mantido a uma temperatura constante pela utilização de um bloco de aquecimento, produzido também neste trabalho o qual possui controle de temperatura por microcontrolador Omron E5CW.

O minidetector de ionização de chama foi testado na análise de uma mistura de n-alcenos, composta por n-dodecano, n-tetradecano, n-hexadecano e n-octadecano; a concentração da mistura para os componentes, utilizada nesse experimento, foi igual a 10mg L^{-1} (10 ppm). Neste teste, o detector de um cromatografo a gás Shimadzu 14A foi substituído pelo produzido no laboratório de cromatografia do IQSC-USP/SENAI-São Carlos, utilizando-se na separação uma coluna Supelco, $30\text{m} \times 0,53\text{mm} \times 1,5\mu\text{m}$, recoberta internamente com 5% fenil metilpolisiloxano. A amostra foi injetada "on-column" e o resultado obtido é apresentado na Figura 6, um cromatograma comparativo utilizando um detector comercial de um cromatógrafo Shimadzu GC-2010, equipado com uma coluna CROMA-5, $30\text{m} \times 0,25\text{mm} \times 0,30\mu\text{m}$, recoberta internamente com poli (5%difenil/95%dimetilsiloxano), produzida no laboratório de cromatografia do IQSC-USP, é apresentado na Figura 7. A amostra foi injetada no modo "split", razão 1:10, vazão $1,5\text{ mL min}^{-1}$, temperatura do injetor para ambos instrumentos foi de 260°C , temperatura do detector para ambos os instrumentos foi de 280°C , como purga do septo utilizou-se uma vazão de $3,0\text{mL min}^{-1}$.

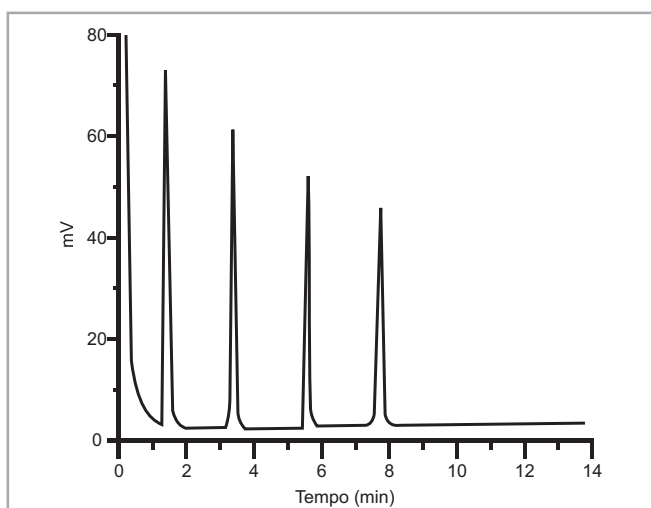


Figura 6. Cromatograma de uma amostra de hidrocarbonetos. Detector: MiniFID (home made). Programa de Temperatura: 80°C , 0 min; 10 min^{-1} – 250°C . 1-n-Dodecano; 2-n-Tetradecano; 3-n-Hexadecano; 4- n-Octadecano. Injeção "on-column"

Utilizou-se um recurso do software da Shimadzu denominado "delay time", o qual designa um tempo durante o qual a aquisição de sinais é ignorada pelo software para a confecção do cromatograma, o que produz cromatogramas mais limpos, uma vez que o tempo de saída do solvente pode ser desconsiderado na aquisição de sinais, não aparecendo, assim, no registro final (Figura 7).

Na Figura 8 é apresentado o cromatograma de uma mistura de álcoois analisados utilizando o minidetector de ionização de chama, o qual substituiu o detector FID de um cromatografo SRI 8610, equipado com uma coluna CROMA-5, $30\text{m} \times 0,53\text{mm} \times 1,2\mu\text{m}$, recoberta internamente com poli (5%difenil/

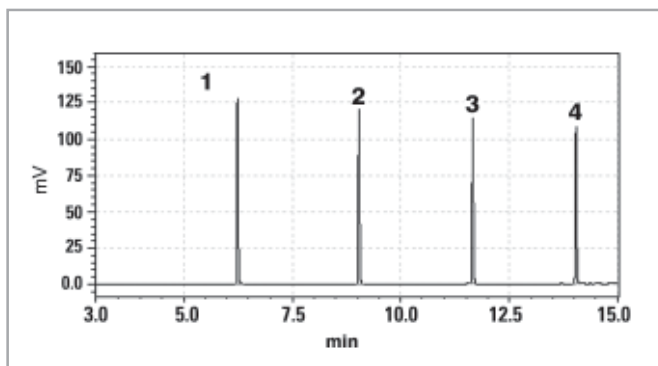


Figura 7. Cromatograma de uma amostra de hidrocarbonetos. Detector: FID Shimadzu GC-2010. Programa de Temperatura: 80°C, 0 min; 10 min⁻¹ – 250°C. 1-n-Dodecano; 2-n-Tetradecano; 3-n-Hexadecano; 4- n-Octadecano. Injeção “Split”. Delay Time: 3 min.

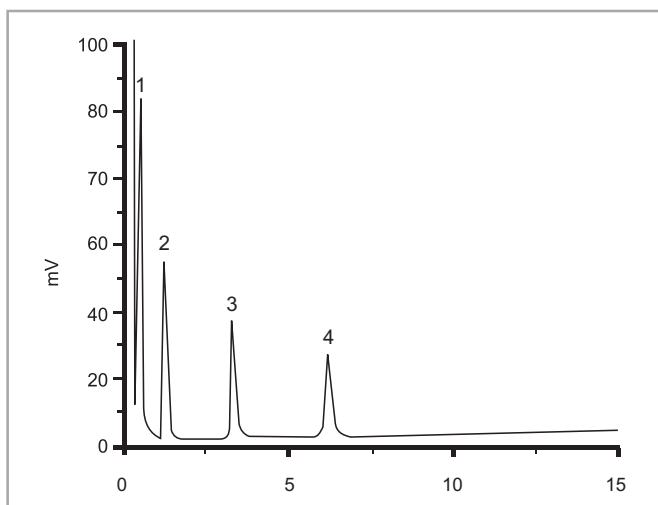


Figura 8. Cromatograma de uma mistura de álcoois. Detector: MinIFID (home made). Programa de Temperatura: 40°C, 3 min; 5 °C min⁻¹ – 150°C. 1-n-Butanol; 2-n-Pentanol; 3-n-Hexanol; 4- n-Heptanol. Injeção “on-column”

95%dimetilsiloxano), produzida no laboratório de cromatografia do IQSC-USP. A amostra foi injetada no modo “on-column”.

Na Figura 9 é apresentado um cromatograma comparativo, utilizando um detector comercial de um cromatógrafo Shimadzu GC-2010. As condições analíticas utilizadas para as análises são detalhadas nas figuras.

Discussão

O objetivo principal desse trabalho foi o desenvolvimento de um acessório de grande utilidade e baixo custo que pudesse equipar, em um primeiro momento, instrumentos voltados a

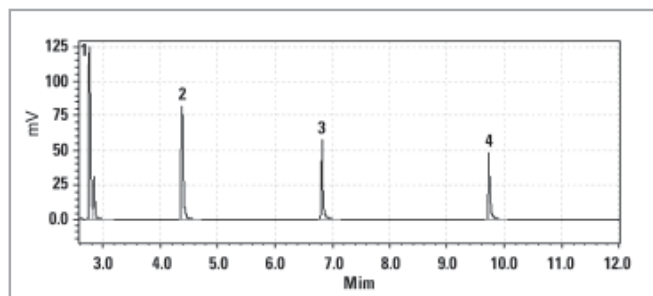


Figura 9. Cromatograma de uma mistura de álcoois . Detector: FID Shimadzu GC-2010. Programa de Temperatura: 50°C, 2 min; 5°C min⁻¹ – 150°C. 1-n-Butanol; 2-n-Pentanol; 3-n-Hexanol; 4- n-Heptanol. Injeção “Split”. Delay Time: 2,5 min.

finalidades didáticas, parcela do mercado pouco valorizadas pelas multinacionais fabricantes de equipamentos analíticos, as quais produzem equipamentos de altíssima performance, voltados à indústria e à pesquisa, porém, de alto custo de aquisição para nossa realidade. Assim, instituições de pequeno e médio porte optam por não tê-lo e dar a seus alunos apenas uma visão teórica da técnica de cromatografia em fase gasosa, técnica essa tão difundida e necessária nas mais variadas áreas do conhecimento, com aplicações que se distribuem da petroquímica a toxicologia. Num segundo momento, atender às pequenas empresas, as quais necessitam desse tipo de equipamento, mas que não estão dispostas a investir elevados recursos para aquisição de um equipamento de alta performance, com sensibilidade a nível de $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb), para fazer análises as quais necessitam, por vezes, que os resultados sejam expressos a nível de mg L^{-1} (ppm) ou até mesmo porcentagem. Da experiência de um dos autores em laboratório de prestação de serviços, pode ser extraída uma frase que expressa bem o supra citado, proferida por um cliente que acabara de comprar um equipamento comercial de última geração para análise de solventes industriais, após treinamento num modelo similar: “nossa, comprei um canhão para matar uma formiga”.

Tendo esse objetivo em vista, projetou-se no presente estudo duas unidades, sendo uma a de queima e a outra para aquisição e tratamento de sinais. Nas páginas anteriores foram mostrados os projetos e as fotos da unidade de queima, do corpo do detector de ionização de chama e da unidade de aquisição e tratamento de sinais, a qual requer uma discussão adicional.

Em relação a unidade de aquisição e tratamento de sinais, sabe-se que a maioria das grandezas físicas, como por exemplo, temperatura, pressão, vazão, volume, são originalmente analógicas, e freqüentemente monitoradas, operadas e processadas por um sistema.

Para expressar estas unidades de forma digital, ou processá-las para posterior apresentação gráfica em um *software*, é necessária a conversão do âmbito analógico para digital.

Em alguns casos, esse problema, pode ser solucionado através da implementação de circuitos eletrônicos de baixo custo, como o descrito nesse artigo; em outros, aproveita-se equipamentos

industriais com características nobres de precisão e resolução analógica-digital que cabem perfeitamente em aplicações de equipamentos de laboratórios físico-químicos.

Um exemplo é o controlador lógico programável, o qual permite converter estas grandezas e indicá-las em interface homem máquina ou, ainda, oferece a possibilidade de interfacear com software dedicado a supervisão de sistemas.

A idéia aqui expressa, e que será abordada em próximo artigo, é aproveitar equipamentos de grande performance em ambiente macro para ambiente micro, ou seja, aproveitá-los na automação e controle de equipamentos laboratoriais que possam torná-los mais baratos e atraentes para industrialização. A utilização ou não de tais recursos depende, sobre maneira, da finalidade para a qual está voltado o equipamento (didática, científica, etc).

Conclusão

Os cromatogramas apresentados demonstram a eficiência do equipamento projetado e construído nesse trabalho. As pequenas dimensões do queimador o tornam ideal para equipamentos portáteis de cromatografia a gás, os quais podem ser utilizados em trabalhos de campo. Além disso, esse sistema apresenta um custo de produção relativamente baixo, foram consumidos ao redor de R\$ 750,00 (setecentos e cinquenta reais) equivalentes na data a US\$ 250 (duzentos e cinquenta dólares americanos) em material para confecção da unidade de queima, do bloco e sistema de controle de aquecimento do FID e da interface eletrônica para aquisição de sinais.

Além disso, o mini detector de ionização de chama apresentou sensibilidade e seletividade igualáveis aos detectores comerciais importados de maior dimensão, além de menor consumo de gases de queima, hidrogênio e ar sintético, e menor risco de explosão, devido às dimensões reduzidas da câmara de combustão. Um dos atrativos desse mini FID, além do baixo custo de produção,

(integradores) ou complexos (workstation) de aquisição e tratamento de dados, interfaceamento esse, que logicamente será ditado pela finalidade (didática, pesquisa, análises industriais, etc.) e/ou pela disponibilidade do hardware ou do software. Tais resultados trazem incentivo a um objetivo maior, que é a construção de um cromatógrafo a gás de dimensões reduzidas, equipado com o detector produzido nesse trabalho e utilizando tecnologia totalmente nacional e de baixo custo, visando, desta forma, aumentar o número de usuários dessa técnica tão versátil. Tal cromatógrafo encontra-se em desenvolvimento em nosso laboratório no IQSC/USP.

Agradecimentos

A FAPESP proc.02/08409-0 (PD-Br) pelo apoio financeiro, o qual permitiu a continuidade desse trabalho.

A Faculdade de Engenharia Industrial (FEI) e ao SENAI São Carlos pelo apoio ao nosso trabalho.

Referências

1. Ettre LS. *LC-GC Europe*, 15, 6 364-70, 2002.
2. Scott RPW. *Nature*, 176, 793, 1955.
3. Müller R. *Anal. Chem.*, 29, 55A, 1957.
4. Ettre LS. *J.Chromatogr. Sci*, 15, 90-110, 1977.
5. Lovelock JE. *Nature*, 181, 1460-1462, 1958.
6. Lovelock JE. *J.Chromatogr.*, 1, 35-46, 1958.
7. Lovelock JE. *Nature*, 182, 1663-1664, 1958.
8. Lovelock JE. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 431-433, 1960.
9. Pretorius V, Hopkins BJ, Shieke JD. *J.Chromatogr.*, 99, 23-30, 1974.
10. McWilliam IG, Dewar RA. *Nature*, 181, 760, 1958.
11. Harley J, Nel W, Pretorius V. *Nature*, 181, 177-178, 1958.
12. Bought J. *Gas Chromatography: A Practical Approach*. Oxford Univ. Press, Oxford, 1993.

Pharmaceuticals

Soluções para Controle de Qualidade
Controle de Processo
Pesquisa e Desenvolvimento

Polymers

Espectrometros Infravermelhos por transformada de Fourier
FT-Near / Mid-IR

Charis
Technologies

R. Turiassú, 390 - Cj. 43 - 05005-000 - São Paulo - SP
Tel.: (11) 3875-5787 - Fax: (11) 3875-0903
www.charistech.com.br

Representamos com Exclusividade

Thermo Nicolet

DANTEC