

## CG. 6 SELEÇÃO DE COLUNAS E CONDIÇÕES DE ANÁLISE EM CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO (CGAR)

Francisco Radler de Aquino Neto e Jari Nóbrega Cardoso

Instituto de Química – UFRJ; Ilha do Fundão, CT, Bloco A; 21910 – Rio de Janeiro (RJ)

Recebido em 20/2/87

## ABSTRACT

The utilization of the potential of HRGC for the optimization of chromatographic separations according to the criterion "an acceptable resolution in the shortest possible time" is presented in the form of a flowchart. The selection of the appropriate column (stationary phase,  $d_f$ ,  $d_c$ ,  $L$  and of analytical conditions (initial and final temperatures, heat gradient) as well as considerations about the use of retention gaps and modes of injection and detection are presented in an "ab initio" approach: the analyst is led to select the most suitable option for his problem, even in cases where the characteristics of the sample are not previously known.

## RESUMO

O aproveitamento do potencial da CGAR para otimização da separação cromatográfica segundo o lema "obter uma resolução aceitável, no menor tempo possível" é apresentado segundo um fluxograma. A seleção da coluna apropriada (fase estacionária,  $d_f$ ,  $d_c$ ,  $L$ ), das condições de análise ( $T_i$ , taxa de aquecimento,  $T_f$ ) e considerações sobre o emprego de lacunas de retenção, diferentes modalidades de injeção e detecção, é apresentada numa abordagem "ab initio": o analista é levado a concluir qual o sistema adequado ao seu problema, mesmo que as características da amostra sejam desconhecidas.

## INTRODUÇÃO

A cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) por fornecer um sistema de separação de excepcional resolução e inércia, ao contrário da cromatografia gasosa convencional (CG), vem substituindo esta última com a técnica ideal para análises mais rápidas de substratos diversos.

Essa escalada passou por momentos difíceis no período de 1978/1982 onde o despreparo dos iniciantes na técnica e, principalmente, a reação de setores conservadores, resultou em polêmicas infundáveis na literatura especializada. Por outro lado, ao hábito de criticar apóse o hábito de rebater cientificamente as críticas, resultando na formação de um embasamento solidamente constituído para a CGAR. Esse embasamento, em grande parte devido a família GROB<sup>1,2</sup>, encontra-se bem estruturado

em dois livros por eles publicados<sup>3,4</sup>. A literatura usual apresentada por nós em *Química Nova*<sup>5</sup> é útil para o iniciante, mas assim como alguns livros mais recentes<sup>6,7</sup> ou básicos<sup>8,9</sup>, apresentam inconsistências com relação a conceitos (ou vícios) operacionais já bem estabelecidos. Isto deriva principalmente da dificuldade de conciliação de conceitos entre as diferentes escolas de pensamento que norteiam o desenvolvimento da CGAR. Em particular, cumpre alertar o interesse para a superficialidade e em certos casos incorreção, com que a CGAR tem sido tratada pela "escola americana" quando comparada com o maior rigor de tratamento, usual nas escolas européias.

Apesar da abundância de tratados sobre o assunto, poucos autores preocuparam-se em fornecer um fluxograma único, reunindo todas as precauções e atitudes necessárias a plena utilização do potencial dessa técnica, o que justifica o presente esforço nesse sentido. Em especial, porque a CGAR *não se constitui* numa extensão natural da CG convencional, notadamente quando a postura do operador na seleção de fases estacionárias, gases carreadores, preparação de amostra e mesmo técnicas de injeção.

## VERSATILIDADE DA CGAR E PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

A comparação da CG com a CGAR já foi efetuada anteriormente<sup>10</sup>, no entanto é interessante discutir aqui as razões da maior versatilidade da CGAR. Sabe-se que a resolução em cromatografia gasosa depende diretamente do fator de capacidade  $k^*$  e inversamente da razão das fases  $\beta$ , os quais por sua vez dependem diretamente de  $L$  ou  $d_f$  e  $d_c$ , respectivamente. Em CGAR há mais possibilidades de se variar  $d_c$ ,  $L$  e  $d_f$ , além de se controlar com muito maior precisão a espessura do filme ( $d_f$ ) estabelecida para as colunas.

A excelente desativação dos capilares e compatibilização da fase estacionária com sua superfície, confere às colunas capilares de alta resolução uma maior inércia e temperaturas máximas de trabalho superiores às das colunas convencionais, permitindo a análise de substâncias termolábeis e de baixa pressão de vapor. Isso resultou numa gama maior de amostras suscetíveis de serem analisadas e a utilização de

\* Ver apêndice para significado dos símbolos.

## APÊNDICE I. Significado dos símbolos

$\beta$	- razão de distribuição de fases
$d_c$	- diâmetro interno da coluna
$d_f$	- espessura do filme de fase estacionária
$k$	- razão de distribuição das massas (fator de capacidade)
$L$	- comprimento da coluna
$\bar{u}_{ot}$	- velocidade média linear ótima
$R_s$	- resolução (cromatografia)
$T_i$	- valor inicial da programação de temperatura
$T_f$	- valor final da programação de temperatura
$T_{MAX}$	- temperatura máxima recomendada de uso de uma coluna
$t_R$	- tempo de retenção

taxas de aquecimento mais energéticas (com consequente redução dos tempos de análise).

As vazões menores utilizadas nas colunas capilares possibilitaram o uso de hidrogênio como gás carreador<sup>11,12,13</sup>, o qual devido a sua difusibilidade, favorece a utilização de uma ampla gama de velocidades médias lineares crescentes, a partir de  $\bar{u}_{ot}$ . O único caso em que o emprego de nitrogênio ainda é justificável, consiste em análises com colunas de fase muito espessa ( $d_f \geq 5 \mu\text{m}$ ) onde o tempo de análise nem sempre é tão importante mas a resolução é crítica<sup>14</sup>.

A excelente resolução, inerente às colunas capilares de alta resolução, reduziu a demanda por fases estacionárias seletivas, podendo-se afirmar que 95% dos casos podem ser resolvidos com um conjunto de menos de 10 fases de polaridades variadas (Tabela 1). Para os 5% restantes, todo o manancial de fases estacionárias empregadas em CG convencional estaria em princípio disponível<sup>15,16,17,18,19,20,21,22</sup>. Difícil seria contudo, selecionar a mais adequada, sendo que

até métodos matemáticos de classificação tem sido propostos<sup>23</sup>. Além disso, é necessário enfatizar que a maioria delas não teve as condições de compatibilização com a superfície do capilar estabelecidas. Isto é de fundamental importância para a elaboração de colunas com alto poder de resolução (i.e. uniformidade do filme) e estabilidade (tendência a ruptura do filme com a elevação da temperatura). Cumpre destacar como aplicações especiais a análise de enantiômeros (fases quirais<sup>24</sup>) e de isômeros geométricos (fases tipo cristal líquido<sup>25</sup>).

É de vital importância para a utilização plena da seletividade das fases<sup>26</sup>, perceber-se que polaridade nem sempre é sinônimo de seletividade<sup>27</sup> e que o aumento da temperatura de análise ou da taxa de aquecimento reduz a seletividade das fases estacionárias<sup>28</sup>.

## OBJETIVO DA CGAR

Pode-se a título de balizamento da postura a ser assumida pelo analista, dizer que o objetivo da CGAR é "obter uma resolução aceitável, no menor tempo possível".

Isto porque, na maioria dos casos a CGAR fornece uma resolução excepcional o que ocasiona perda de tempo na análise. Há assim uma inversão na atitude tradicional do "cromatografista", geralmente preocupado com problemas de "separação":

- em CG convencional buscava-se a melhor separação dos picos, geralmente via diminuição de temperatura e aumento do comprimento da coluna, com consequente aumento do tempo de análise (aumento de  $k$ )
- em CGAR como os picos são extremamente finos, é usual, mesmo em misturas complexas, ter-se  $R_s \geq 1,5$ . Assim sendo, na maioria dos casos o analista procura

Tabela 1. Conjunto básico de fases estacionárias empregadas em cromatografia gasosa de alta resolução

Natureza	Constantes de Mac Reynolds típicas*					$T_{MAX}$ *	"Polaridade"
	$x'$	$y'$	$z'$	$s'$	$u'$		
Polimetilsiloxana	16	55	44	65	42	370	apolar
5% fenilpolimetilsiloxana	33	72	66	99	67	370	apolar
7% cianopropil 7% fenilpolimetilsiloxana	67	170	153	228	171	370	mediana
17% cianopropilfenilsiloxana	—	—	—	—	—	370	mediana
Polipropilenoglicol	128	294	173	264	226	220	mediana
25% cianopropil 25% fenilpolimetilsiloxana	228	369	338	492	386	240	elevada
Polietilenoglicol	322	536	368	572	510	220	elevada
50% cianopropil 50% fenilpolimetilsiloxana	319	495	446	637	531	240	elevada
100% cianopropilpolisiloxana	523	757	659	942	801	240	muito elevada

\* Valores aproximados, representativos das diferentes categorias de fases estacionárias<sup>8,11,17,4,2,4,3</sup>

aumentar a temperatura e reduzir  $L$ , de modo a ganhar tempo (redução de  $k$ ), eliminando o "excesso de resolução".

Assim sendo, é usual obterem-se separações adequadas em CGAR em tempos que variam da metade a 1/20 do tempo de análise em CG!

## APLICAÇÃO DA CGAR

Do disposto anteriormente, pode-se afirmar (em certos casos inclusive contradizendo o que consta na literatura), que o campo de aplicação da CGAR na atualidade, abrange, entre outros:

- amostras complexas, pela alta resolução
- amostras ambientais e de substâncias termosensíveis pela alta inércia e sensibilidade de detecção (técnicas modernas de injeção podem tornar a CGAR o método por excelência para análise de traços; em especial, as técnicas de injeção de até 1000 $\mu$ l de solução de amostra<sup>29,30,31,32</sup>).
- amostras constituídas de um conjunto discreto de componentes, pelo ganho de tempo de análise.
- amostras derivadas de rotinas de trabalho (controle de processos, caracterização de produtos e matérias primas), pelo ganho de tempo e reprodutibilidade dos perfis obtidos.
- amostras a serem analisadas com detectores seletivos, pela possibilidade de otimização do gás reagente, independentemente do gás carreador (uso de gás nivelador ou "make up"). No caso específico do acoplamento CGAR à espectrometria de massas (CGAR-EM), a pequena vazão típica das colunas capilares permitem levar a coluna até a fonte iônica sem necessidade de interfaces<sup>33</sup>.
- amostras gasosas, aromas e misturas contendo voláteis, pela utilização de filmes espessos e programação adequada de temperatura.
- amostras com substâncias funcionalizadas e de alto peso molecular (até 1.200)<sup>34</sup>, pela grande inércia e estabilidade térmica das colunas<sup>35</sup>, complementadas pela possibilidade de optar por filmes de fase estacionária de pequena espessura (até 0,01 $\mu$ m).
- amostras contendo ácidos graxos livres, fenóis, esteróis, e outras substâncias não derivatizadas, pela pequeníssima atividade catalítica e adsorção das colunas.

Assim sendo, pode-se afirmar que o último reduto onde a CG convencional ainda não foi deslocada pela CGAR com colunas capilares ("WCOT - Wall coated open tubular capillary columns") é a análise de gases inorgânicos onde se torna necessário separá-los por cromatografia de adsorção e não de partição (p. ex. H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), embora colunas do tipo PLOT ("porous layer open tubular capillary columns") já venham sendo preparadas com esta finalidade<sup>36,37</sup>.

## ABORDAGEM SISTEMÁTICA PARA A SELEÇÃO DAS VARIÁVEIS CROMATOGRÁFICAS EM CGAR

Pode-se dividir genericamente o problema cromatográfico em dois níveis: a análise de amostras desconhecidas e análise de amostras com uma história confiável. A seguir esses casos são apresentados e proposta sua abordagem analítica na forma de procedimentos.

*Note bem:* O procedimento dos diagramas 1a-1d, parte do princípio de que a amostra é totalmente desconhecida. Caso certas características da mesma, tais como o número de componentes, faixa de volatilidade, natureza dos grupos funcionais presentes, etc., sejam conhecidas, simplificações podem ser efetuadas no procedimento genérico. Deve-se seguir o procedimento na seqüência em que é apresentado.

A maioria dos problemas analíticos pode ser resolvida sem a utilização de todas as etapas dos diagramas 1a-1d.

### A. PROCEDIMENTO PARA AVALIAR O MÉTODO ADEQUADO À ANÁLISE POR CGAR DE AMOSTRA DESCONHECIDA (diagramas 1a-1d).

#### 1. Condições preliminares (diagrama 1a)

##### 1.1. Empregar lacuna de retenção<sup>38</sup> (de preferência descartável<sup>39</sup>)

A lacuna de retenção consiste numa região do início da coluna capilar, onde não há fase estacionária, ou cujo filme de fase tem  $df$  muito menor que o da coluna propriamente dita<sup>40</sup>.

O emprego da lacuna de retenção, além de favorecer os mecanismos de reconcentração de amostra<sup>38</sup> e permitir a introdução de grandes volumes de material<sup>40</sup>, serve para proteger a coluna por possibilitar a retenção de componentes não volatilizáveis<sup>38</sup>. A tabela 2 apresenta elementos que permitem determinar o comprimento adequado da lacuna de retenção, em função do volume injetado, natureza do solvente e do tratamento da superfície interna da lacuna.

##### 1.2. Empregar injeção com divisão de fluxo

Esse modo de injeção embora não seja adequado para a análise de substâncias muito sensíveis à degradação termocatalítica ou a análise de traços, é recomendável como método de avaliação preliminar, uma vez que evita a introdução de excesso de material na coluna (sobrecarga) além de reduzir a possibilidade de contaminá-la com substâncias de baixa volatilidade (o que pode ocorrer em certos casos, mesmo com a precaução do emprego da lacuna de retenção).

##### 1.3. Fase estacionária apolar

O uso de fase apolar reduz a possibilidade de retenção

Tabela 2. Características de algumas lacunas de retenção\*,<sup>40</sup>

Natureza da Lacuna	Comprimento da lacuna (cm) por $\mu$ l injetado em função do solvente empregado						
	n-hexano	eter etílico	acetona	benzeno	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	2-propanol
Silica fundida (SF) não tratada	26	30	27	60	40	—	—
S. F. desativada com CARBOWAX	24	21	27	30	26	35	33
S. F. silanizada com HMDS**	28	28	250	400	400	500	—
S. F. sinalizada com DPTMDS**	26	22	31	35	27	44	34
S. F. sinalizada com TPDMS**	25	25	28	31	27	40	32
Vidro lixiviado com KOH e pptado BaCO <sub>3</sub>	24	23	27	20	25	30	22

\* D.I. 0,32 mm, gás carreador H<sub>2</sub>, 2,5 ml/min.

\*\* HMDS - Hexametildisilazano, DPTMDS-Difeniltetrametildisilazano, TPDMS-Tetrafenildimetildisilazano.

de compostos altamente funcionalizados, permitindo relacionar à ordem de eluição, parâmetros como a massa molecular ou, mais exatamente, o ponto de ebulição dos componentes da amostra. Sendo fases de grande estabilidade térmica, permitem, também, as maiores T<sub>MAX</sub> e taxas de aquecimento (veja item 6).

Emprega-se, de preferência, colunas de polimetilsiloxa-

nas (polimetilsiliconas) dos tipos SE-30, DC-200, OV-101, OV-1, DB-1, SP-2100, CP<sup>tm</sup>Sil 5, DEXSIL 300, ULTRA-1 ou 5% fenilmetilsiloxanas, tais como, SE-52, SE-54, OV-73, DB-5, CP<sup>tm</sup>Sil 8; DEXSIL 400, ULTRA-2. As versões tipo goma ("gum phases") devem ser preferidas (p. ex. OV-1, SE-52, SE-54) e para certas aplicações (T<sub>inicial</sub> abaixo de 40°C, necessidade de lavagem periódica da coluna)

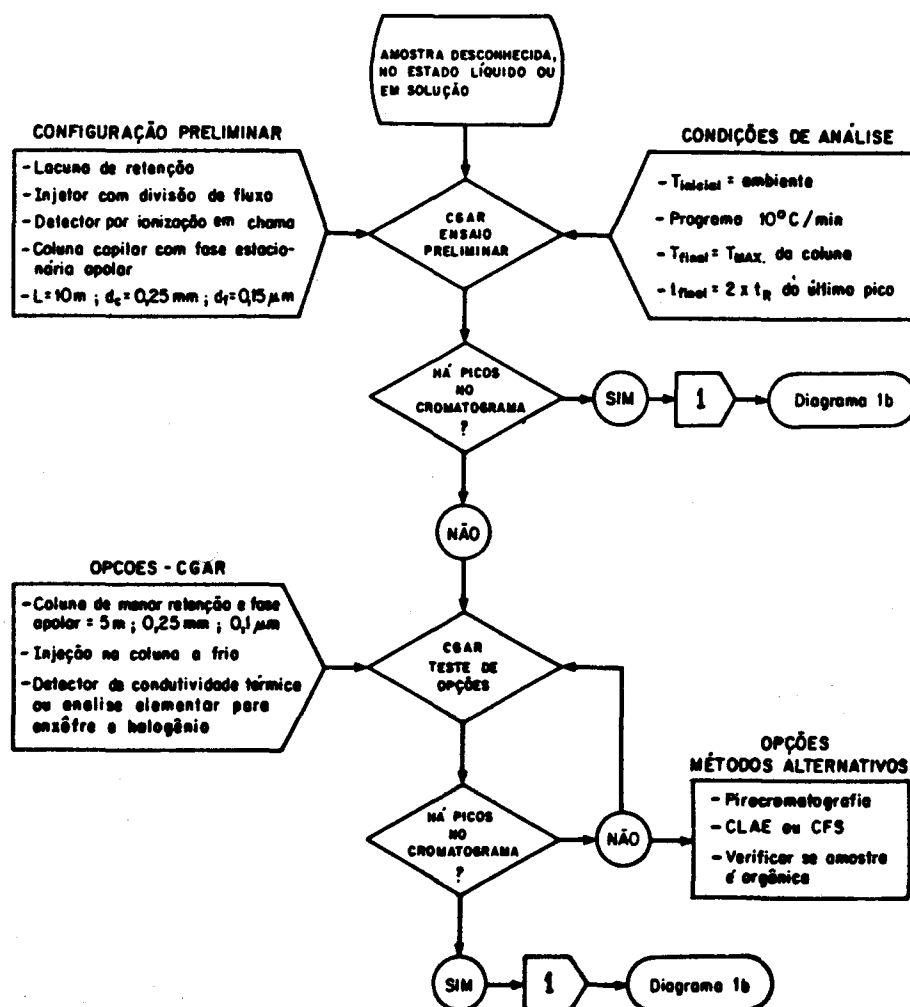


Diagrama 1. Fluxograma ilustrativo da seleção de variáveis em CGAR, para uma amostra desconhecida; a) obtenção de visualização preliminar dos componentes da amostra.

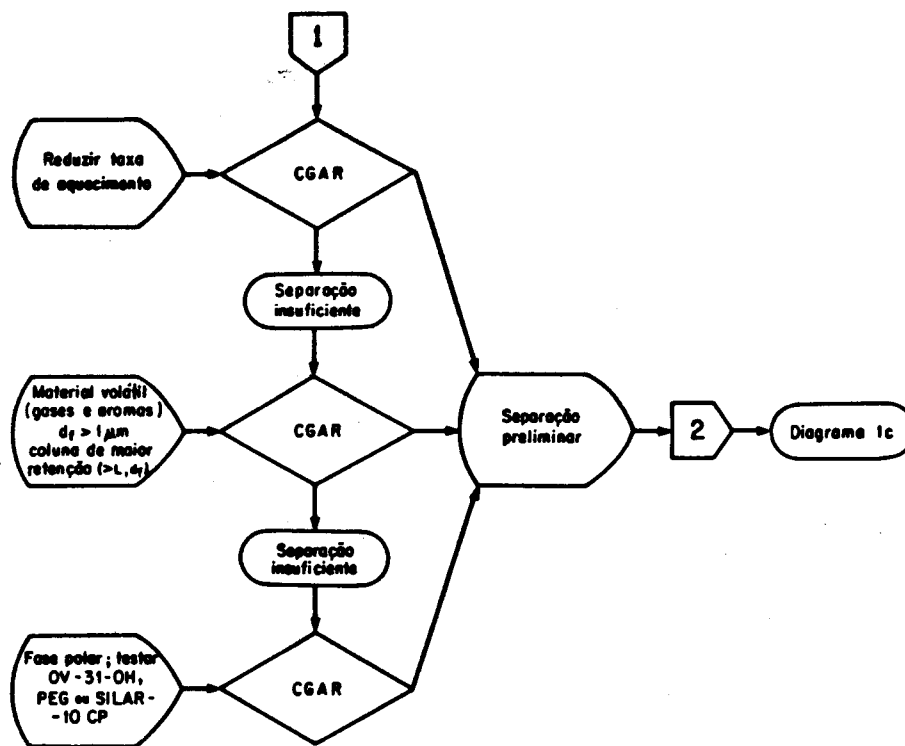


Diagrama 1b. Obtenção de resolução preliminar no cromatograma.

devem ser também imobilizadas (DB-1, DB-5, CP<sup>tm</sup> Sil 5 e 8, ULTRA-1 e 2 e colunas ditas "cross-linked").

A equivalência entre as fases de diferentes fornecedores pode ser determinada a partir das constantes de Rohrschneider<sup>41</sup> ou Mc Reynolds<sup>8,42,43</sup>, a comparação entre vários metil-silicones podendo ser obtida da literatura<sup>8,15,17,20,22,44</sup>.

#### 1.4. Comprimento, diâmetro interno e espessura de filme da coluna capilar.

Os fornecedores de colunas capilares costumam incluir em seus catálogos, informações sobre as características de colunas<sup>22,44,45,46</sup>.

Uma coluna de uso geral poderia ser definida pela combinação dos seguintes parâmetros:

- comprimento de 10 a 20 m (usuais, 10, 15 e 20 m)
- diâmetro interno: entre 0,25 e 0,35 mm (usuais, 0,28 e 0,32 mm)
- espessura do filme: entre 0,1 e 0,5 µm (usuais, 0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,5 µm).

No caso de uma análise exploratória, uma coluna de 10 m, D.I. 0,28 mm\* e espessura de filme de 0,15 µm é tipicamente indicada. Garante-se assim uma retenção bem reduzida, resultando em uma análise rápida maximizando a chance de observação de compostos pouco voláteis<sup>47</sup>.

#### 1.5. Condições de análise

Temperatura inicial baixa, para observação de compostos voláteis (pois as características de pequena retenção da coluna, definidas no item 1.4, prejudicam a sua observação; vide infra).

Programação rápida: 10°C/min ≤ Taxa ≤ 15°C/min

Temperatura final próxima da T<sub>MAX</sub> de utilização da coluna

Tempo final infinito; abortar a análise após um período duas vezes maior que o tempo de retenção do último pico.

Detector "universal", de preferência por ionização em chama.

#### 2. Avaliação do resultado do cromatograma efetuado segundo o item 1.

##### 2.1. Caso não se observem picos no cromatograma (diagrama 1a)

Causas:

- A amostra não tem componentes volatilizáveis
- Quaisquer substâncias, porventura presentes, se degrada-

\* Caso se empregue injeção na coluna, deve-se adaptar lacuna de retenção com diâmetro interno adequado, ou optar por coluna com diâmetro interno compatível com o diâmetro externo da agulha da seringa.

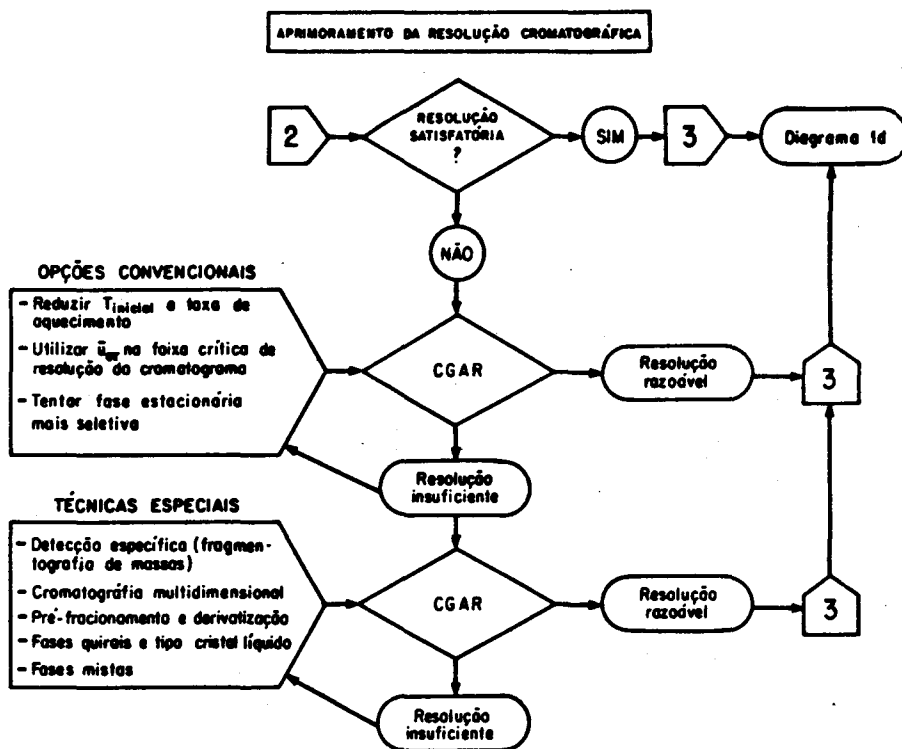


Diagrama 1c. Aprimoramento da resolução cromatográfica.

ram e seus produtos ficaram absorvidos no sistema cromatográfico

- O detector por ionização em chama não responde aos componentes da amostra.
- Amostra muito diluída ou detecção com pouca sensibilidade.

Soluções:

- a) Usar colunas com menor retenção (reduzir  $L$  e  $d_c$ )
- b) Injete diretamente na coluna para evitar degradação na câmara de vaporização do injetor.
- c) Combinar itens a e b
- d) Caso haja suspeita de que o detector por ionização em chama não seja adequado, fazer teste para a presença de enxofre ou halogênio na amostra (lembrar que dissulfeto de carbono, muitos compostos inorgânicos e substâncias polihalogenadas não produzem sinal apreciável neste detector).
- e) Certifique-se de que a amostra é constituída de substâncias orgânicas\* e que a quantidade de material injetado produziria sinal de intensidade razoável na sensibilidade estabelecida para o detector.\*\*

\* Através de análise elementar (ver p. ex. C. Costa Neto, A. Costa Neto, H. T. Nakayama, *Análise de compostos de carbono; análise elementar qualitativa*. Rio de Janeiro, IQ-UFRJ, 1977, 33p.

\*\* Caso o usuário não tenha experiência sobre a relação esperada sinal/quantidade de amostra, isso é facilmente determinável pela análise de quantidade conhecida de qualquer substância disponível no laboratório, exceto as citadas no item d.

Caso ainda assim não apareçam picos, selecionar outro método de análise: por exemplo, pirocromatografia ou cromatografia líquida.

2.2. Caso haja picos no cromatograma do item 1 ou após as modificações recomendadas no item 2.1., iniciar a otimização da separação cromatográfica (diagrama 1b).

- a) Reduzir a velocidade de programação e observar se há melhoria de resolução<sup>28,48</sup>
- b) Caso o  $t_R$  ainda seja muito pequeno e haja dificuldade de viabilizar a separação dos picos da pequena retenção, empregar coluna de maior comprimento ou espessura de fase (material muito volátil, tal como aromas e gases, pode ser analisado em colunas de fase espessa (1 a 5  $\mu\text{m}$ )<sup>14</sup>.
- c) O  $t_R$  continua reduzido? Nesse caso deve-se selecionar uma fase mais polar que aumente a retenção dos substratos; sugestões, em ordem de polaridade: OV-31-OH (17% cianopropilmetilsilicone) com  $T_{\text{MAX}} = 350^\circ\text{C}$ , CARBOWAX 20M (polietilenoglicol) com  $T_{\text{MAX}} = 180^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}$  se imobilizado  $T_{\text{MAX}} = 240^\circ\text{C}$ , SIL-LAR 10-CP (cianopropilsiloxana) com  $T_{\text{MAX}} = 200^\circ\text{C}$  ( $220^\circ\text{C}$ ).
- d) O uso das fases polares do item c, também é recomendado quando houver suspeita de coeluição de substâncias na fase apolar. Portanto, análises preliminares em fases polares aumentariam a confiabilidade no diagnóstico do número efetivo de substâncias presentes no material analisado.

Finalmente, deve ser observado um espalhamento dos picos, com separação razoável entre eles.

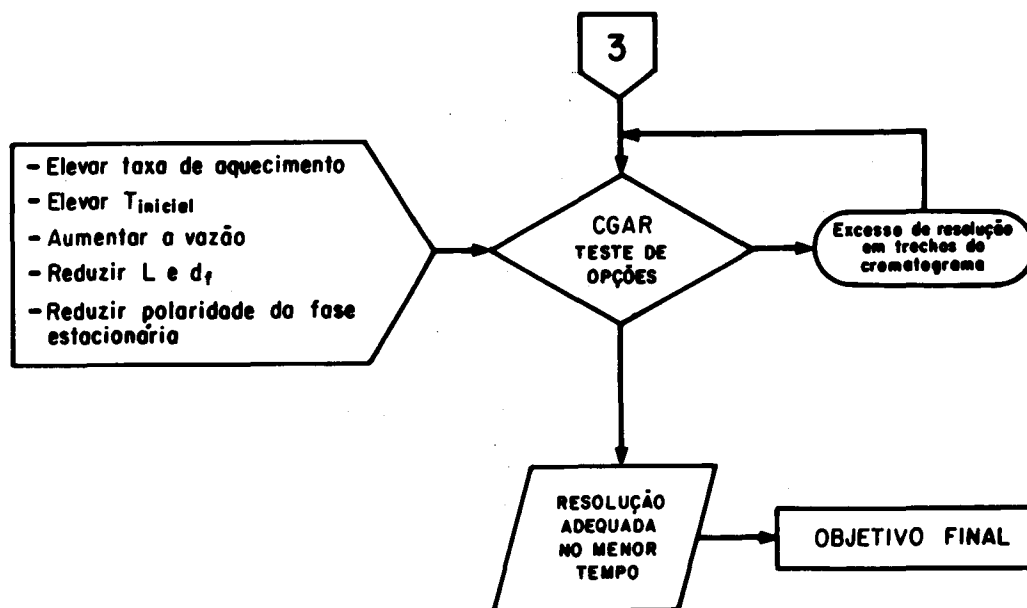


Diagrama 1d. Otimização do tempo de análise.

2.3. Aprimoramento do resultado do item 2.2. (diagrama 1c).

a) Quando não é necessário melhorar a resolução (diagrama 1d)

Caso o número de análises seja elevado, há necessidade de reduzir o tempo de análise. Neste caso, através de ensaio e erro:

- aumentar a taxa de programação de modo a aproximar todos os picos; caso o cromatógrafo comporte, fazer várias rampas de aquecimento.
- elevar a temperatura inicial para reduzir  $t_R$  da substância que elue primeiro, até que esta temperatura comece a prejudicar a resolução que se considera adequada.
- aumentar a vazão (velocidade média linear), especialmente se as substâncias eluírem na isoterma final (consegue-se assim rapidez de eluição sem grande sacrifício de resolução).
- alterar as características da coluna, reduzindo seu comprimento e espessura do filme.

b) Quando é necessário melhorar a resolução (diagrama 1c)

- reduzir a temperatura ou taxa de aquecimento
- determinar (e utilizar) a  $\bar{u}_{OT}$  para a região onde a resolução é crítica.
- tentar fase estacionária mais seletiva ("polar")
- aumentar  $L$  e reduzir  $d_f$
- recorrer a técnicas (especiais) adicionais
- detecção específica, em particular a fragmentografia de massas<sup>49,50,51</sup>
- cromatografia multidimensional<sup>52,53</sup>
- otimização com fases mistas<sup>54</sup>
- fases quirais<sup>24</sup>

## B. PROCEDIMENTO PARA AVALIAR O MÉTODO ADEQUADO À ANÁLISE POR CGAR DE AMOSTRA COM HISTÓRIA CONFIÁVEL

Através dos elementos conhecidos da amostra, empregar diretamente o sistema específico mais apropriado, usando a lógica apresentada no item A. De um modo geral, poder-se-ia iniciar o processo de seleção já no item 2.2. (diagrama 1b).

Alguns exemplos ilustrativos são mencionados a seguir:

Amostra de gasolina: tratando-se de mistura de hidrocarbonetos, emprega-se coluna apolar de 20 m, 0,25  $\mu\text{m}$ , passando imediatamente à fase de otimização de separação (item 2.2.a.) após o cromatograma preliminar.

Amostra de ésteres de ácidos graxos: após a análise preliminar em coluna de retenção baixa para qualificar a distribuição dos componentes da amostra, seguir sistemática a partir do item 2.2.b.

Amostra de óleo fusel: tratando-se de mistura complexa de substâncias oxigenadas, predominante ésteres e álcoois com cinco átomos de carbono, poder-se-ia iniciar a qualificação do sistema de separação pelo item 2.2.d.

## C. ANÁLISE QUALITATIVA APÓS TER SIDO SOLUCIONADO O PROBLEMA DE SEPARAÇÃO

a) Caso a amostra seja desconhecida acoplar cromatografia gasosa à espectrometria de massas<sup>50,51</sup>. Após interpretação do espectro de massas, sugerir estruturas (ou funcionalidades) prováveis.

b) Com as estruturas prováveis propostas no item anterior, ou conhecimento da natureza da amostra, analisá-la em condições tais que possa ser comparada com compilações de índices de Kovats da literatura (p. ex. ref. <sup>55 a 64</sup>). Caso

as substâncias em pauta não tenham sido objeto de estudo, obter padrões para as mesmas. Uma identificação inequívoca envolveria a comparação entre os espectros de massas da substância padrão e aquela presente na amostra e a coincidência de ambas em pelo menos três colunas capilares de alta resolução e de polaridade diferente<sup>48,65</sup>.

c) O emprego de cromatografia de alta resolução preparativa<sup>66</sup>, pode ser uma solução para o problema de identificação pois o emprego de filmes espessos possibilita o isolamento de quantidades razoáveis do composto de interesse a cada análise<sup>67</sup>.

Note bem: Existem muitos outros artifícios empregados em análise qualitativa e sua abordagem aqui escaparia ao escopo do trabalho.

## CONCLUSÃO

Alguns conceitos fundamentais para a cromatografia gasosa de alta resolução foram revisados, objetivando situar o interessado no contexto atual desta técnica.

Um fluxograma conciso foi proposto de modo a permitir que usuários da cromatografia gasosa de alta resolução, estabeleçam condições adequadas de separação para amostras inteiramente desconhecidas. O fluxograma completo pode ser simplificado, caso informações adicionais sobre a amostra em estudo forem do conhecimento do analista.

## AGRADECIMENTOS

Ao Eng<sup>o</sup> Químico Ricardo Bezerra Coelho pela revisão do manuscrito e sugestões altamente pertinentes. Agradecimentos estes, extensivos à Editora de *Química Nova* e seus assessores.

Ao CNPq e a FINEP pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Editoria; "Entrevista com o Prof. K. Grob. Dicas de um especialista"; *Rev. Quím. Ind.* (1985) 54, 2.
- 2 Editoria; Entrevista com o Prof. K. Grob. "Um pouco de história..."; *Rev. Quím. Ind.* (1986) 55, 25.
- 3 Grob Jr., K.; "Classical split and splitless injection in capillary GC"; Dr. Alfred Huthig Verlag GmbH; Heidelberg (1986).
- 4 Grob K.; "Making and manipulating capillary columns for gas chromatography"; Dr. Alfred Huthig Verlag GmbH; Heidelberg (1986).
- 5 Aquino Neto, F.R.; Cardoso, J.N.; "CG.1. Cromatografia com fase gasosa de alta resolução (CGAR) em colunas capilares de vidro e sílica fundida"; *Química Nova* (1985) 8, 272.
- 6 Lee, M.L.; Yang, F.J.; Bartle, K.D.; "Open tubular column gas chromatography. Theory and practice"; John Wiley & Sons; New York (1984).

- 7 Sandra, P., ed.; "Sample introduction in capillary gas chromatography" VI; Dr. Alfred Huthig Verlag GmbH; Heidelberg (1985).
- 8 Ciola, R.; "Fundamentos da cromatografia a gás"; Editora Edgar Blucher Ltda; São Paulo (1985).
- 9 Grob, R.L.; "Modern practice of gas chromatography"; 2nd edition, John Wiley & Sons Ltd.; Chichester (1985).
- 10 Aquino Neto, F.R.; Cardoso, J.N.; "CG.2. Cromatografia com fase gasosa em colunas capilares vs. empacotadas; uma apreciação crítica"; *Rev. Quím. Ind.* (1984) 53, 20.
- 11 Jennings, W.G.; "Gas Chromatography with glass capillary columns"; 2nd. ed.; Academic Press; New York (1980), veja p. 129 ff e 145 ff.
- 12 Olufsen, B.; "Hydrogen as the carrier gas? Are you crazy"; *J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1979) 2; 578.
- 13 Grob, K.; Grob, G.; "Practical capillary gas chromatography a systematic approach"; *J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1979) 2; 109.
- 14 Grob, K.; Grob, G.; "Capillary columns with thick coatings"; *J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1983) 6, 133.
- 15 Haken, J. K.; "Developments in polysiloxane stationary phases in GC"; *J. Chromatogr.* (1984) 300, 1.
- 16 Baiulescu, G.E.; Ilie, V.A.; "Stationary phases in gas chromatography"; Pergamon Press; Oxford (1975).
- 17 Ohio Valley Specialty Chem. Inc.; "Catalog nº 32"; Marietta, Ohio, USA (1983).
- 18 Lynn, T.R.; Hoffman, C.L.; Austin, M.M.; "Guide to stationary phases for CG"; Analabs Inc., North Haven, Conn., USA (1970).
- 19 Dexsil chemical Co.; "Dexsil High temperature gas chromatographic phases"; Hamden, Conn., USA (1982).
- 20 Phase Separation Ltd.; "Catalog", Queensferry, Inglaterra (1984).
- 21 Supelco; "New bonded phase capillary columns fill the gap between low and intermediate polarity phases"; *Supelco Reporter IV* (1985), 1.
- 22 Chrompack; "Chrompack guide to chromatograph. Catalog of fused silica columns"; Middelburg, Holanda (1986).
- 23 Huber, J.K.F.; Reich, G.; "Characterization and selection of stationary phases for gas-liquid chromatography by pattern recognition methods"; *J. Chromatogr.* (1985) 294, 15.
- 24 Schomburg, G.; Benecke, I.; Severin, G.; "Modified GC-phases for the enantiomeric separation of optically active compounds: crosslinking experiments with polymeric chiral compounds"; *J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1985) 8, 391.
- 25 Isenberg, A.; Kraus, G.; Zschke, H.; "Selectivity and chemical structure of nematic mesophases in gas chromatography"; *J. Chromatogr.* (1984) 292, 67.
- 26 Blomberg, L.; "Selectivity in capillary GC"; *J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1986) 9, 208.



- <sup>27</sup> Spark, A.A.; Ziervogel, M.; "Comment on Letter to Editors"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1982) 5, 428.
- <sup>28</sup> Grob, K.; Grob, G.; "Practical aspects of the dependence of polarity on temperature"; *Chromatographia* (1983) 17, 481.
- <sup>29</sup> Grob Jr. K.; "Peak broadening in isothermal runs due to large retention gaps in capillary GC?"; *J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1984) 7, 461.
- <sup>30</sup> Miller, R.J.; Barringer Jr., G.E.; "Trace analysis by simultaneous on-column injection/enrichment of massive sample volumes"; *J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1984) 7, 148.
- <sup>31</sup> Kirschner, P.; Oehme, M.; "Large sample injection method ( $\geq 100 \mu\text{l}$ ) for capillary GC using a commercial thermodesorption unit as injection device"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1984) 7, 306.
- <sup>32</sup> Etzweiler, F.; "Versatile injection device for injecting 0,5-100  $\mu\text{l}$  for capillary gas chromatography"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1985) 8, 85.
- <sup>33</sup> Braw, M.C.T.N.; "Combined gas chromatography-mass spectrometry: a powerful tool in analytical chemistry"; *J. Chromatogr.* (1979) 165, 207.
- <sup>34</sup> Blum, W.; Damasceno, L.; "High temperature glass capillary gas chromatography using OH - terminated polysiloxane stationary phases. Separation of antioxidants and UV-Stabilizers"; *J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1987) 10, 472.
- <sup>35</sup> Lipsky, S.R.; Duffy, M.L.; "High temperature gas chromatography: The development of new aluminum clad flexible fused silica glass capillary columns coated with thermostable nonpolar phases: Part 1"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1986) 9, 376.
- <sup>36</sup> Verga, G.R.; "HRGC determination of permanent gases with a helium ionization detector"; *J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1985) 8, 456.
- <sup>37</sup> Schmidbauer, N.; Oehme, M.; "Analysis of light hydrocarbons (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) at PPT levels by high-resolution GC"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1985) 8, 404.
- <sup>38</sup> Grob Jr., K.; "Band broadening in space" and the "retention gap" in capillary gas chromatography"; *J. Chromatogr.* (1982) 237, 15.
- <sup>39</sup> Grob Jr., K.; Muller, R.; "Some technical aspects of the preparation of a "retention gap" in capillary gas chromatography"; *J. Chromatogr.* (1982) 244, 185.
- <sup>40</sup> Grob Jr., K.; Neukom, H.P.; Riekkola, M.L.; "Length of the flooded zone in the column inlet and evaluation of different retention gaps for capillary G.C."; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1984) 7, 319.
- <sup>41</sup> Supina, W.R.; Rose, L.R.; "The use of Rohrschneider constants for classification of GLC columns"; *J.Chromatogr. Sci.* (1970) 8, 214.
- <sup>42</sup> McReynolds, W.O.; "Characterization of some liquid phases"; *J. Chromatogr. Sci.* (1970) 8, 685.
- <sup>43</sup> Ettre, L.S.; "The retention index system; its utilization for substance identification and liquid phase characterization. Part III: Characterization of liquid phases"; *Chromatographia* (1974) 7, 261.
- <sup>44</sup> J. & W Schentific Inc; "High resolution chromatography products; Rancho Cordova, CA, USA (1983).
- <sup>45</sup> Supelco Inc; "Columns selection guide"; *GC Bull.* (1978) 723E.
- <sup>46</sup> Supelco Inc; "How to choose the right internal column diameter for your capillary GC analysis"; *The Supelco Reporter Int.* (1986) V, 1.
- <sup>47</sup> Lee, M.L.; Wright, B.W.; "Rapid analysis using short capillary columns in GC"; In: Bertsch, W.; Jennings, W.G.; Kaiser, R.E., eds; "Recent advances in capillary gas chromatography II". Dr. Alfred Huthig Verlag; Heidelberg (1982), p. 403.
- <sup>48</sup> Hayer Jr., P.C.; Pitzer, E.W.; "Disengaging solutes in shaleand petroleum-derived jet fuels by altering GC programmed temperature rates"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1985) 8, 242.
- <sup>49</sup> Hammar, C.G.; Holmstedt, B.; Ryhage, R.; "Mass fragmentography. Identification of Chlorpromazine and its metabolites in human blood by a new method"; *Anal. Biochem.* (1968) 25, 532.
- <sup>50</sup> McFadden, W., ed.; "The techniques of combined GC/MS applications in organic analysis"; J. Wiley & Sons; New York (1973).
- <sup>51</sup> Garland, W.A.; Powell, M.L.; "Quantitative selected ion monitoring (Q SIM), scope, precision and sensitivity of SIM"; *J. Chromatogr. Sci.* (1981) 19, 392.
- <sup>52</sup> Anderson, E.L.; Thomason; M.M.; Mayfield, M.T.; Bertsch, W.; "Advances in two-dimensional GC with glass capillary columns"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1979) 2, 335.
- <sup>53</sup> Deans, D.R.; "Use of heart cutting in gas chromatography: a review"; *J. Chromatogr.* (1981) 203, 19.
- <sup>54</sup> Loureiro, M.R.B.; Aquino Neto, F.R.; "CG.3. Colunas com fases mistas em cromatografia com fase gasosa"; *Química Nova* (1985) 8, 275.
- <sup>55</sup> Bloom, A.; "Capillary g.c. standard retention index reference library"; Sadtler Research Lab.; Philadelphia, PA (1986).
- <sup>56</sup> "Índices de retenção de hidrocarbonetos: " *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1980) 3, 38, 44, 95, 199; 5, 325; em metilsilicones.
- <sup>57</sup> Chien, C.F.; Furio, D.L.; Kopečni, M.M.; Laub, R.J.; "Specific retention volumes and retention indices of selected hydrocarbon solutes with OV-3, OV-7, OV-11, OV-17, OV-22 and OV-25 polymethyl-phenylsiloxane solvents"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1983) 6, 669.
- <sup>58</sup> Bermejo, J.; Guillen, M.D.; "Prediction of g.c. retention indices of linear, branched, and cyclic alkanes from their physicochemical properties"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1984) 7, 191.
- <sup>59</sup> Vasselaros, D.L.; Kong, R.C.; Lates, D.W.; Lee, M.L.; "Linear retention index system for polycyclic aromatic compounds. Critical evaluation and additional indices"; *J. Chromatogr.* (1982) 252, 1.
- <sup>60</sup> Rohrbaugh, R.H.; Jars, P.C.; "Prediction GC retention indexes of polycyclic aromatic compounds and nitrated

- polycyclic aromatic compounds"; *Anal. Chem.* (1986) 58, 1210.
- <sup>61</sup> Robbat Jr., A.; Corso, N.P.; Doherty, P.J.; Marshall, D.; "Multivariate relationship between GC retention index and molecular connectivity of mononitrated polycyclic aromatic hydrocarbons"; *Anal. Chem.* (1986) 58, 2072.
- <sup>62</sup> Hall, G.L.; Whitehead, W.E.; Mourer, C.R.; Schibamoto, T.; "A new gas chromatographic retention index for pesticides and related compounds"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1986) 9, 266.
- <sup>63</sup> Rostad, C.E.; Pereira, W.E.; "Kovats and Lee retention indices determined by GC/MS of organic compounds of environmental interest"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1986) 9, 328.
- <sup>64</sup> Curvers, J.; Rijks, J.; Cramers, C.; Knauss, K.; Larson, P.; "Temperature programmed retention indices: calculation from isothermal data: Part 1: theory"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1985) 8, 607.
- <sup>65</sup> Godoy, R.L.O.; Aquino Neto, F.R.; Pinto, A.C.; "The organic geochemist's approach to the analyses of complex mixtures of natural products". Sandra P., ed.; "Proceedings of the 8th International Symposium on Capillary Chromatography", Huethig; Heidelberg (1987) p. 636.
- <sup>66</sup> Roeraade, J.; Enzell, C.R.; "Preparative g.c. with glass capillary columns"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1979) 2, 123.
- <sup>67</sup> Aquino Neto, F.R.; Cardoso, J.N.; "Isolamento de geolipídeos por cromatografia com fase gasosa preparativa em colunas capilares"; *Ciênc. Cult.* (1984) 36, 566 (Supl.).

## ARTIGO

### A UTILIZAÇÃO DE ALCATRÃO VEGETAL NA PRODUÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS\*

Cláudio Gouvêa dos Santos, Delzi Alves Laranjeira e Fernando Carazza

*Departamento de Química - ICEx - UFMG; 30.161 - Belo Horizonte (MG)*

Recebido em 16/9/87  
Cópia revista em 16/3/88

#### ABSTRACT

##### UTILIZATION OF WOOD TAR IN PHENOLIC RESINS PRODUCTION

*Eucalyptus*. Fractions with high contents of phenolic components were obtained by distilling tar in the range of 120-270°C. Resins were obtained from two fractions: the 180-230°C fraction, which is rich in guaiacol and its derivatives, and the 230-270°C fraction, which is rich in 2,6-dimethoxyphenol and its derivatives. Both fractions were allowed to react with formaldehyde in presence of hydrochloric acid; novolaks so obtained were cured with hexamethylenetetramine (HMTA). Properties of these resins are reported and compared with those obtained from pure phenols.

#### RESUMO

Resinas fenólicas foram preparadas utilizando-se alcatrão de *Eucalyptus*. Frações com alto teor de componentes fenólicos foram obtidas destilando-se o alcatrão na faixa entre 120-270°C. Resinas foram obtidas a partir de duas frações: a fração entre 180-230°C, que é rica em guaiacol e seus de-

rivados, e a fração entre 230-270°C, que é rica em 2,6-dimetoxifenol e seus derivados. Reagiram-se ambas frações com formaldeído em presença de ácido clorídrico; as novolacas obtidas dessa forma foram curadas com hexametilenotetramina (HMTA). Determinaram-se as propriedades dessas resinas, as quais foram comparadas às de resinas obtidas a partir de fenóis puros.

#### 1. INTRODUÇÃO

A possibilidade de reação entre o fenol e o formaldeído já é conhecida desde 1870, quando A. Bayer<sup>1</sup> conseguiu um produto de reação entre essas duas substâncias, embora não tenha se interessado por ele uma vez que não tinha composição definida. Foi somente em 1907 que L. H. Baekeland<sup>2</sup> criou uma maneira de controlar a reação, ajustando as proporções de fenol e formaldeído e podendo, desta forma, interromper a reação no momento desejado, mesmo em etapas intermediárias.

Os estudos de Baekeland contribuíram para o surgimento de uma nova indústria, a das resinas fenólicas, que rapidamente se desenvolveu devido à versatilidade das resinas e ao custo relativamente baixo das matérias-primas utilizadas em sua produção<sup>3</sup>.

\* Este artigo é parte do trabalho apresentado pelos autores, o qual recebeu o Prêmio Metanor/Capenor de Química de 1986.