

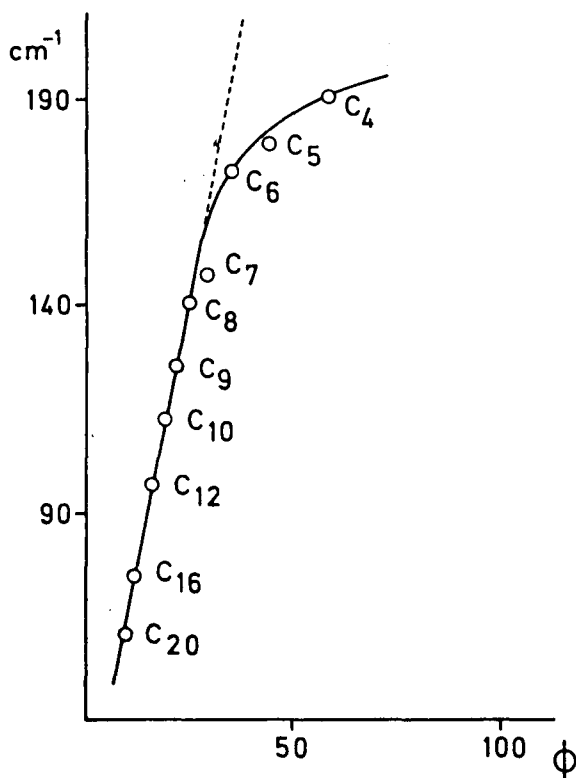


Fig. 3: Experimental (—) and theoretical (----) dispersion curves for the n-perfluoroalkanes. ϕ is the phase angle.

bands of this compounds do not present multiplete structure, which is consistent with spectra obtained in this work (Fig. 1). However, the bandwidth modifications are in agreement with the results which can expected only from temperature effects and change of physical state. Furthermore, the spectral analysis for the n-perfluorated compounds in C₄, C₆ and C₈ demonstrate that LAM vibrations of their conformational isomers have different frequencies³. This fact may explain the lack of multiplete structure of the LAM band for the n-perfluoroalkanes shorter than n-C₁₂F₂₆.

REFERENCES:

- ¹ S. Mizushima and T. Shimanouchi, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1320 (1949).
- ² S.L. Hsu and S. Krimm, J. Appl. Phys., **47**, 4265 (1976); S. Krimm, Indian J. of Pure and Applied Phys., **16**, 335 (1978).
- ³ M. Campos-Vallette. Doctoral Thesis, Université de Bordeaux I, Bordeaux, France (1981).
- ⁴ J. Rabolt and B. Fanconi, Polymer **18**, 1258 (1977); Macromolecules, **11**, 740 (1978).
- ⁵ J.L. Koenig and F.J. Boerio, J. Chem. Phys., **50**, 2823 (1969).
- ⁶ R.F. Schaufele, J. Chem. Phys., **49**, 4186 (1968).

ARTIGO

CG.I CROMATOGRAFIA COM FASE GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO (CGAR) EM COLUNAS CAPILARES DE VIDRO E SÍLICA FUNDIDA

Francisco Radler de Aquino Neto e Jari Nobrega Cardoso

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Centro de Tecnologia, Bloco A
Cidade Universitária – Ilha do Fundão – 21910 – Rio de Janeiro – (RJ)

Recebido em 26/08/84

O uso de colunas capilares de vidro veio abrir uma nova dimensão nas separações cromatográficas, conferindo um grande desenvolvimento a cromatografia com fase gasosa de alta resolução (CGAR). Sua introdução data de 1960, quando Desty *et al.*¹ apresentaram a primeira versão de um equipamento capaz de estirar automaticamente longas extensões de capilares de vidro. Outro marco na história desta técnica foi a elaboração de capilares de sílica fundida, material de alta pureza e grande flexibilidade, o que facilitou sobremaneira o manuseio das colunas^{2,3}.

Uma discussão detalhada das vantagens da cromatografia com fase gasosa de alta resolução (CGAR) face a cromatografia com fase gasosa convencional (CG) pode ser encontrada em recente publicação³. É certo contudo que a expansão da CGAR em escala comercial é fato recente, devido as dificuldades de alta qualidade, e necessidade de modificações mais ou menos extensas nos projetos originais dos cromatógrafos. Resulta daí não ser o CGAR

uma técnica já estabelecida a nível de livro texto, pois mesmo as obras mais recentes vem sendo ultrapassadas pela evolução rápida do conhecimento. Esta tendência já havia sido percebida por Berezkin *et al.*⁴ que através de um levantamento bibliográfico mostraram que o número de publicações em CG estava assim distribuído:

Assunto	Nº publicações por assunto*	
	1975	1980
Colunas capilares	13	29
Colunas empacotadas	6	4
Métodos	37	36
Análise de impurezas	18	16

* Exclusive o J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. cujo volume 1 data de 1978.

Bibliografia especializada

A maioria dos avanços neste campo têm sido publicados no *J. High Resolution Chromatography & Chromatographic Communications (JHRC & C)*, específico para as técnicas cromatográficas de alta resolução, e nos *J. Chromatogr., Chromatographia, J. Chromatogr. Sci. e Anal. Chem.* Quatro recentes séries de simpósios internacionais reúnem também um número expressivo das contribuições de primeira-mão nesta área:

- “International Symposium on capillary chromatography, Hindelang”, promovido pelo Institut für Chromatographie, Bad Dürkheim, RFA – Anual, 1º realizado em 1978.
- “Capillary Chromatography – International Symposium, Tarrytown NY, USA – Promovido por A. Zlatkis, Chem. Dept., Univ. Houston, TX 77004, USA – Anual, 1º realizado em 1982.
- “International Symposium on advances in Chromatography”, (20º realizado em 1983, em Amsterdam, Holanda e promovido por A. Zlatkis, vide supra).
- “International Symposium on Chromatography”, London, UK, promovido pelo “Chromatography Discussion Group”, Trent Polytechnic, Burton Street, Nottingham NG1 4BU, UK. Anual, 1º realizado em 1957, 14º realizado em 1982.

Para uma introdução à técnica, pode-se recomendar os livros de Jennings^{5,6,7}, Freeman⁸ e Sandra⁹ e também *Recent Advances in capillary gas chromatography*^{10,11}, que reúne publicações apresentadas nos congressos “Hindelang” e no *J. HRC & CC*, de modo didático.

Série didática:

Reconhecendo a dificuldade de acesso a esta bibliografia e a típica falta de tempo de muitos potenciais usuários da CGAR, decidiu-se publicar uma série de artigos resumindo o atual estado da arte, de modo a facilitar a formação de um embasamento teórico no assunto.

Os artigos desta série versarão, basicamente, sobre os seguintes aspectos que julgamos os mais relevantes para a utilização prática da CGAR (assume-se um conhecimento fundamental de CG ao nível por exemplo, dos livros do Prof. Ciola¹² ou de Rowland¹³).

- Preparação dos capilares de vidro e sílica fundida.
- Recobrimento de capilares de vidro e sílica fundida.
- Teste de desempenho de colunas capilares.
- Técnicas de injeção para colunas capilares.
- Aplicações.

Equipamentos

Aqueles que já dispuseram de cromatógrafos de gás convencionais, podem, com relativa facilidade, transformá-los para uso com colunas de alta resolução. Como exemplos, podemos citar os trabalhos de adaptação efetuados por Sipos e Ackman¹⁴, Severson *et al.*¹⁵, e Fur-

tado e Cardoso¹⁶. Os interessados poderiam, assim, se iniciar na CGAR a um custo “quase zero”, adiando o momento de compra de um equipamento específico, moderno, até disporem de maior experiência para avaliação do que se encontra disponível comercialmente.

Colunas Capilares

As primeiras colunas capilares foram confeccionadas com tubos de plástico ou de metal, mais disponíveis comercialmente. Entretanto, problemas como absorção, termo-plasticidade e atividade catalítica das superfícies levaram ao abandono destes materiais e a utilização crescente de vidros, e mais recentemente sílica, para a confecção dos capilares. Certamente, a diferença mais aparente entre colunas de vidro e de sílica é a grande flexibilidade destas últimas, que se traduz para o usuário em maior facilidade de manuseio (e pequena incidência de quebras por parte de operadores inexperientes). Cumpre notar também a não necessidade de retificação das extremidades, pois os capilares de sílica são naturalmente retos se liberados da armação (gaiola) metálica de acondicionamento das colunas. Note-se, contudo, que capilares flexíveis também podem ser fabricados a partir de vários tipos de vidro (alcalino, borossilicato) desde que estes sejam estirados com paredes muito finas, protegidas por um filme protetor de polímero ou metal adequado¹⁷.

De fato, a diferença fundamental entre as colunas de sílica e de vidro não é de flexibilidade, mas de composição. Enquanto os vidros apresentam teores de óxidos metálicos de 20-45%, o quartzo contém menos de 100 ppm e a sílica fundida menos de 1 ppm destes compostos, respectivamente². Isto obriga, no caso de colunas de vidro, o recurso a técnicas especiais para desativação de superfícies, das quais a mais efetiva é a remoção dos óxidos metálicos por tratamento com ácido mineral a quente (lixívia), seguida de lavagem com água até a neutralidade¹⁸.

A superfície do vidro se apresenta após esta operação sob forma de um gel de sílica, que pode ser eficientemente desativada (neutralização dos grupos silanol) por silanização a alta temperatura (300-400°C)¹⁸. A superfície de vidro assim obtida é facilmente “molhável” por fases estacionárias apolares, dando origem a colunas excelentes de alta eficiência e de elevada inércia química (ver por exemplo, Figura 1). A técnica alternativa à lixívia, de desativação por recobrimento prévio da superfície de vidro com polímeros (por exemplo, o Carbowax²⁰), é bem menos satisfatória, pois não remove a causa da atividade (óxidos metálicos). Com o uso, ocorre progressiva degradação termo-catalítica do filme protetor e reaparecimento da atividade da superfície. No caso de capilares de sílica, apesar da desprezível concentração de íons metálicos, existem grupos residuais ativos na superfície (silanol) que devem ser desativados para que se possa depositar eficientemente um filme homogêneo de uma fase estacionária apolar¹⁸. O recobrimento de colunas de sílica com fases polares ainda não está completamente resolvido e o limite superior atual de polaridade é o Carbowax 20M¹⁹. Esta limitação se deve

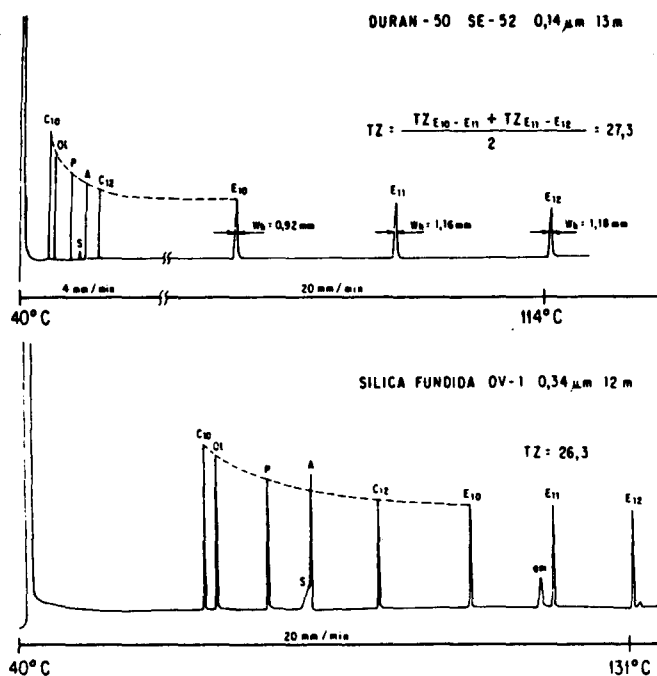


Fig. 1: Cromatogramas de uma mistura polifuncional em colunas capilares de vidro e de sílica fundida (23).

C₁₀ - Decano; C₁₂ - Dodecano

P - 2,6-dimetilfenol; S - ácido 2-etilhexanóico

A - 2,6-dimetilanilina; am - dicitohexilamina

ol - n-octanol

E₁₀; E₁₁; E₁₂ - Decanoato, undecanoato e dodecanoato de metila

$$TZ = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h1} + w_{h2}} - 1 \quad \text{-- "Trennzahl ou Número de Separação"}$$

Condições de cromatografia:

Gás carreador H₂; 50 cm/s

Temp. inicial 40°C, Programação: 4°C/min

sem dúvida ao menor tempo de aparecimento das colunas de sílica em relação as de vidro, e a necessidade de pesquisas complementares. De qualquer forma, se a sílica fundida oferece a vantagem de maior flexibilidade e robustez mecânica, a produção dos tubos capilares correspondentes exige equipamento especializado, enquanto que o estiramento de capilares de vidro pode ser efetuado pelo próprio usuário, em estiradoras relativamente simples e de custo reduzido. Isto se reflete forçosamente nos custos finais da coluna, colocando as colunas de sílica, notadamente em nosso País, fora do alcance de um grande horizonte de potenciais usuários.

Bibliografia

- ¹ D.H. Desty, J.N. Haresnape, B.H.F. Hyman. *Anal. Chem.* 32(2): 302-304, 1960.
- ² R.D. Dandeneau e E.H. Zerenner. *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 2: 351-356, 1979.
- ³ F.R. Aquino Neto e J.N. Cardoso *Rev. Quim. Ind.* 53(628): 20-24, 1984.

- ⁴ V.G. Berezkin, T.Yu. Chernysheva e S.L. Bolotov. *J. Chromatogr.* 251 (3): 227-233, 1982.
- ⁵ W.G. Jennings. *Gas Chromatography with glass capillary columns.* 2nd ed., New York, Academic Press, 1980.
- ⁶ W.G. Jennings. *Comparison of fused silica and other glass columns in gas chromatography.* New York, Dr. Alfred Hüthig Verlag, 1981. 80p.
- ⁷ W.G. Jennings, ed. *Application of glass capillary gas chromatography.* New York, Marcel Dekker, 1981, 629p.
- ⁸ R.R. Freeman, ed. *High resolution gas chromatography.* 2nd ed. Avondale, Hewlett-Packard Co, 1981. 197p.
- ⁹ P. Sandra. *Basic capillary gas chromatography.* Heidelberg, Hüthig, 1983, 50p.
- ¹⁰ W. Bertsch, W.G. Jennings, R.E. Kaiser eds. *Recent advances in capillary gas chromatography.* 3v. Heidelberg, Hüthig, 1981 592p., 1982-557p.; 1982-590p.
- ¹¹ R.E. Kaiser, ed. *Proceedings of the 4th International Symposium on capillary chromatography,* Hindelang 1981. Heidelberg, Dr. Alfred Hüthig, Pub, 1981. 950p.
- ¹² R. Ciola. *Introdução à cromatografia com fase gasosa.* São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1973. 231p.
- ¹³ F.W. Rowland *The practice of gas chromatography* 2nd ed. Avondale, Hewlett-Packard, 1974.
- ¹⁴ J.C. Sipos e R.G. Ackman. *J. Chromatogr. Sci.* 18: 389-391, 1980.
- ¹⁵ R.F. Severson, R.F. Arrendale, O.T. Chortyk. *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 3: 11-15, 1980.
- ¹⁶ E.G. Furtado e J.N. Cardoso. *J. Chromatogr. Sci.* 22: 87-88, 1984.
- ¹⁷ R.P.W. Scott. *Trends Anal. Chem.* 2(3): 1-4. 1983.
- ¹⁸ K. Grob, G. Grob, K. Grob Jr.. *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 2(1): 31-35, 1979.
- ¹⁹ R.C.M. de Nijs e J. de Zeeuw.. *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 5:501-503, 1982.
- ²⁰ W.A. Aue, C.R. Hastings, S. Kapila. *J. Chromatogr.* 77: 299-307, 1973.

Artigos subsequentes em fase de publicação:

- ²¹ F.R. Aquino Neto, J.N. Cardoso. CG.2 Cromatografia com fase gasosa em colunas capilares vs. empacotadas; Uma apreciação crítica. *Rev. Quim. Ind.* 53(628): 20-24, 1984.
- ²² M.R.B. Loureiro, F.R. Aquino Neto. CG.3 Colunas com fases mistas em cromatografia com fase gasosa. *Química Nova*, 8(4), 274, 1985.
- ²³ J.N. Cardoso, F.R. Aquino Neto. CG.4 Testes de avaliação de colunas capilares para cromatografia com fase gasosa de alta resolução. *Química Nova*. Enviado para publicação, 1984.
- ²⁴ J.N. Cardoso, F.R. Aquino Neto. CG.5 Recuperação de colunas capilares de vidro ou sílica fundida. *Rev. Quim. Ind.* Enviado para publicação. 1984.

HEINRICH RHEINBOLDT (1891 – 1955)

HEINRICH HAUPTMANN (1905 – 1960)

Ernesto Giesbrecht

*Instituto de Química – USP
C.P. 20780 – 01000 – São Paulo (SP)*

Há 30 e 25 anos, respectivamente, ocorriam os falecimentos de H. Rheinboldt e H. Hauptmann.

Estes mestres tiveram uma influência preponderante na instalação e no desenvolvimento do Departamento de Química da então Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da recém fundada Universidade de São Paulo.

Sua atuação foi realmente decisiva para a formação de uma geração de Químicos brasileiros que hoje ocupam posições destacadas nos cenários universitário, educativo, científico e industrial brasileiro. A influência que Rheinboldt e Hauptmann exerceram sobre seus discípulos mais diretos e sobre todos os alunos que se beneficiaram de suas aulas é devida não só as suas qualificações como cientistas e ao entusiasmo como professores, como à clareza e meticulosidade de suas aulas, e às suas qualidades humanas.

O destaque que a Química ocupa em todas as atividades humanas tem mostrado continuamente a necessidade de formação de Químicos e, cientistas em geral, que possuam uma visão global da nossa realidade social. O ensino da Química, dirigido para todas as suas aplicações e enfatizando a sua importância em todos os ramos das atividades humanas, tem se mostrado um excelente veículo educacional. Rheinboldt e Hauptmann, nas suas aulas, sempre se preocuparam com este enfoque da Química; e, especial-

mente, com o ensino experimental, base de todo o aprendizado que ministraram aos seus alunos. Em todas as suas aulas, o laboratório se destacava como o núcleo central do ensino da Química. Neste momento, que os relembremos e os homenageamos, devemos destacar o ensino experimental, hoje tão depreciado e prejudicado. Uma experiência bem planejada, bem executada, facilita a observação, aguça a curiosidade e especialmente educa o aluno para melhor compreender porque a Química é uma ciência de tão vasto campo de aplicações.

Referências:

- J.F. Barzaghi, G. Cilento e B. Wladislaw, "Homenagem à Memória do Prof. H. Hauptmann"; *Ciência e Cultura* **13**, 105-110 (1961).
E. Giesbrecht, "Heinrich Rheinboldt, In Memoriam"; *Chem. Ber.* **93**, I-XII, (1960).
E. Giesbrecht, "A obra científica de Heinrich Rheinboldt"; *Selecta Química*, **16**, 5-26 (1957).
E. Giesbrecht, "Heinrich Rheinboldt"; *Química Nova*, **4**, 96-98 (1981).

ARTIGO

CG-3 COLUNAS COM FASES MISTAS EM CROMATOGRAFIA COM FASE GASOSA

Maria Regina Bastos Loureiro e Francisco Radler de Aquino Neto

*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A
Cidade Universitária – Ilha do Fundão, 21910 – Rio de Janeiro, (RJ).*

Recebido em 26/8/84

INTRODUÇÃO

Apesar do grande sucesso da cromatografia com fase gasosa na solução de inúmeros problemas analíticos, desde o início da sua prática ficou clara a limitação, em alguns casos, do uso de uma única fase estacionária para se obter a seletividade desejada; a utilização de fases estacionárias mistas é um dos recursos que vêm sendo desenvolvidos com vistas às melhores separações cromatográficas.

Embora atualmente a pesquisa de misturas binárias de fases seja objeto de interesse de modernos laboratórios equipados com colunas capilares de alta eficiência, os estudos iniciais foram realizados em colunas empacotadas. As primeiras publicações utilizando fases mistas datam de 1963, sendo que a literatura sobre o assunto permaneceu esparsa durante algum tempo, sobretudo em virtude das dificuldades encontradas no estudo experimental detalhado da variação da retenção dos solutos em colunas de diferentes com-