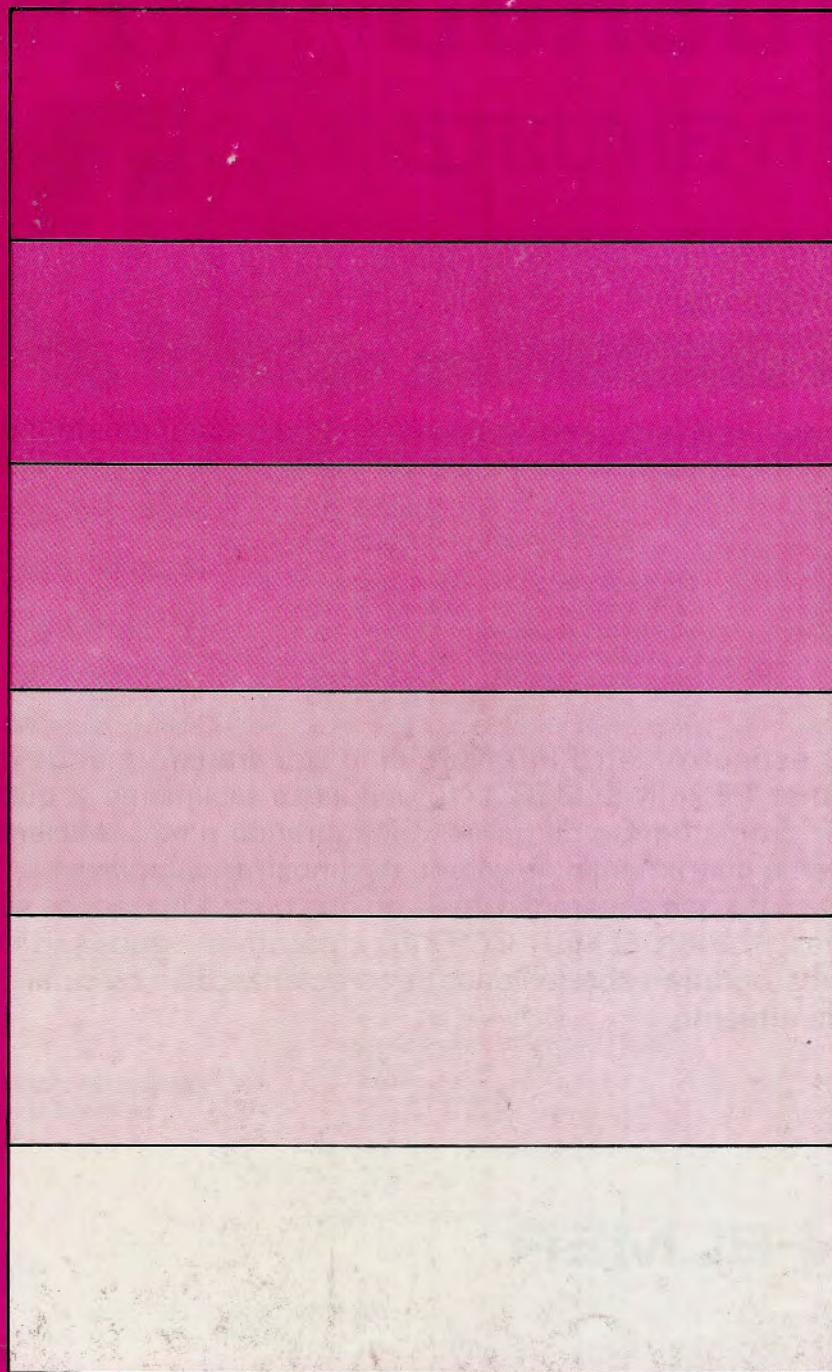


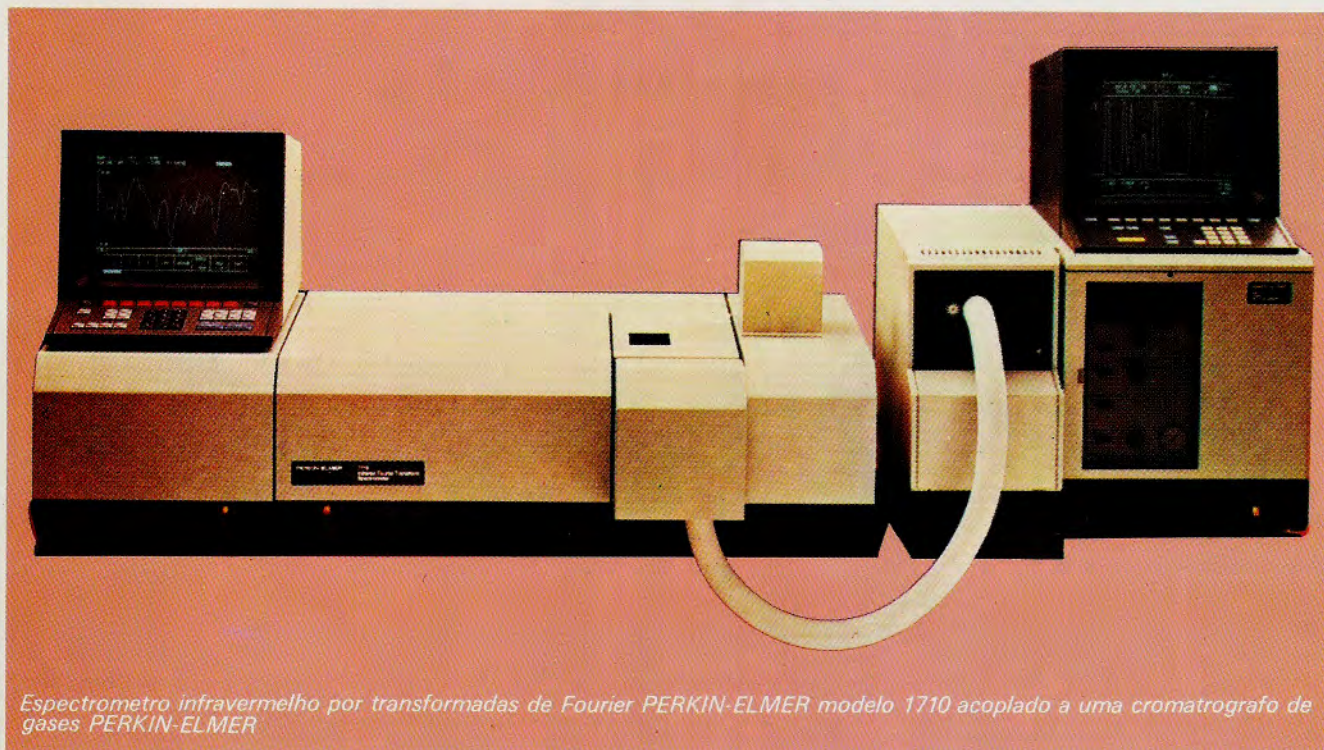
Revista de Química Industrial

ANO 54 — NOVEMBRO DE 1985 — Nº 643



CROMATOGRAFIA

cromatografia de gases acoplada à espectrometria no infravermelho



Espectrometro infravermelho por transformadas de Fourier PERKIN-ELMER modelo 1710 acoplado a uma cromatografo de gases PERKIN-ELMER

O espectrômetro infravermelho por transformadas de Fourier PERKIN-ELMER 1710 acopla-se facilmente a qualquer cromatógrafo de gases, configurando o mais eficiente sistema instrumental de estudo de amostras complexas.

Mais do que separação, mais do que quantificação, os sistemas PERKIN-ELMER GC/FTIR, colocam a disposição da cromatografia a possibilidade de caracterização molecular de cada efluente.

PERKIN-ELMER

PERKIN — ELMER
Indústria e Comércio Ltda.

Rua Pageú, 76 — cep 04139 Vila Mariana — São Paulo — Capital
Fone: (011) 578-9600 Telex: (011) 21625

PUBITZ

Publicação mensal, técnica e científica,
de química aplicada à indústria.
Em circulação desde fevereiro de 1932.

DIRETOR RESPONSÁVEL E EDITOR
Jayme da Nóbrega Santa Rosa

CONSELHO DE REDAÇÃO
Arikerne Rodrigues Sucupira
Carlos Russo
Clóvis Martins Ferreira
Elóisa Biasotto Mano
Hebe Helena Labarthe Martelli
Kurt Politzer
Luciano Amaral
Nilton Emilio Bühler
Oswaldo Gonçalves de Lima
Otto Richard Gottlieb
Paulo José Duarte

ANÚNCIO E PUBLICIDADE
Saphra Veículo de Espaço
& Tempo Representação Ltda.
R. Cons. Crispiniano, 344 — S. 207 —
Tel.: 223-9488 — São Paulo
R. da Lapa, 200 — S/610
Tel.: 242-0062 — CEP 20021 —
Rio de Janeiro
SCS Edifício Serra Dourada
70300 Brasília

CIRCULAÇÃO
Italia Caldas Fernandes

CONTABILIDADE
Miguel Dawidman

IMPRESSÃO
Editora Gráfica Serrana Ltda.

ASSINATURAS:
BRASIL: por 1 ano, Cr\$ 45.000
por 2 anos: Cr\$ 90.000
OUTROS PAÍSES: por 1 ano USA\$ 30.00

VENDA AVULSA:
Exemplar da última edição: Cr\$ 4.500
de edição atrasada: Cr\$ 5.000

MUDANÇA DE ENDEREÇO
O Assinante deve comunicar à
administração de revista qualquer nova
alteração no seu endereço, se possível
com a devida antecedência.

RECLAMAÇÕES
As reclamações de números extraviados
devem ser feitas no prazo de três meses,
a contar da data em que foram publica-
dos. Convém reclamar antes que se es-
gotem as respectivas edições.

RENOVAÇÃO DE ASSINATURAS
Pede-se aos assinantes que mandem
renovar suas assinaturas antes de
terminarem, a fim de não haver
interrupção na remessa da revista.

REDAÇÃO E ADMINISTRAÇÃO
R. da Quitanda, 199 - 8º - Grupos 804-805
RIO DE JANEIRO, RJ — BRASIL
20092 - Telefone: (021) 253-8533

Revista de Química Industrial

REDATOR PRINCIPAL: JAYME STA. ROSA

ANO 54

NOVEMBRO DE 1985

Nº 643

NESTA EDIÇÃO

Artigo de fundo

A nova Biotecnologia vem chegando ao Brasil, Jayme Sta. Rosa 10

Artigo especial

Plano Interlaboratorial de gás natural, CENPES 18

Artigos de colaboração

A cromatografia no Cenpes, Godfrey H. W. Deane 11

Avanços recentes em cromatografia gasosa, Fernando M. Lanças e Harold M. McNair 17

Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), Harold M. McNair, Mario S. Galhiane e Fernando M. Lanças 21

Cromatografia em fase gasosa, Fernando M. Lanças 27

Artigos de redação

Cerâmica e compósitos 9

Sistema de perm. de calor com emprego de liga armazenadora 9

Dessalinização da água por osmose reversa 20

Siderurgia. Produção de aço bruto em 1984 no mundo 20

Vidraría. Lentes de vidro de alta função 20

Proteína monocelular. Fábrica de SCP 32

Aramid. Aumenta a procura 32

Fermentação de cerveja obtida por fermentação contínua 32

Enzimas. Indústria em crescimento nos EUA 32

Caderno ABQ

Carta da ABQ — Agenda — Microcomputadores e química — Cena química —
Microdosagem 33

Secção informativa

Entrevista com o Prof. K. Grob. Dicas de um especialista 2



Editora Química de
Revistas Técnicas Ltda.

Dicas de um especialista

ENTREVISTA COM K. GROB

Encontra-se entre nós, há, cerca de um mês, o Prof. K. Grob (Escola Politécnica de Zurique) ultimando os detalhes do Curso de preparação de colunas capilares para cromatografia a gás, oferecido no Instituto de Química/UFRJ neste Novembro pela primeira vez na América do Sul. A iniciativa dos Profs. Jari N. Cardoso e Francisco R. Aquino Neto é parte de uma estratégia abrangente de divulgação e treinamento de recursos humanos na área de cromatografia a gás de alta resolução (CGAR) que se iniciou naquela Instituição há cerca de sete anos, adquirindo ímpeto nos últimos três anos através do preparo local de colunas capilares, adaptação de instrumentos e oferecimento periódico de

custos de treinamento. A vinda ao Brasil, de uma figura quase lendária como o Prof. Grob se prende exatamente ao desejo dele de transmitir à equipe de pesquisadores do IQ/UFRJ grande parte de experiência adquirida em quase trinta anos de trabalho pioneiro em cromatografia a gás e solidificar aqui (agora que ele se retira definitivamente de cena devido a aposentadoria) um centro de excelência em CGAR capaz de garantir em nosso País a perpetuação e desenvolvimento desta área de pesquisa. Foi, portanto, em busca do cientista e do homem, que fomos entrevistá-lo para a Revista de Química Industrial, objetivando apresentar aos nossos leitores uma apreciação crítica do estágio atual da técnica, separando fatos e mitos, expectativas e realidades.

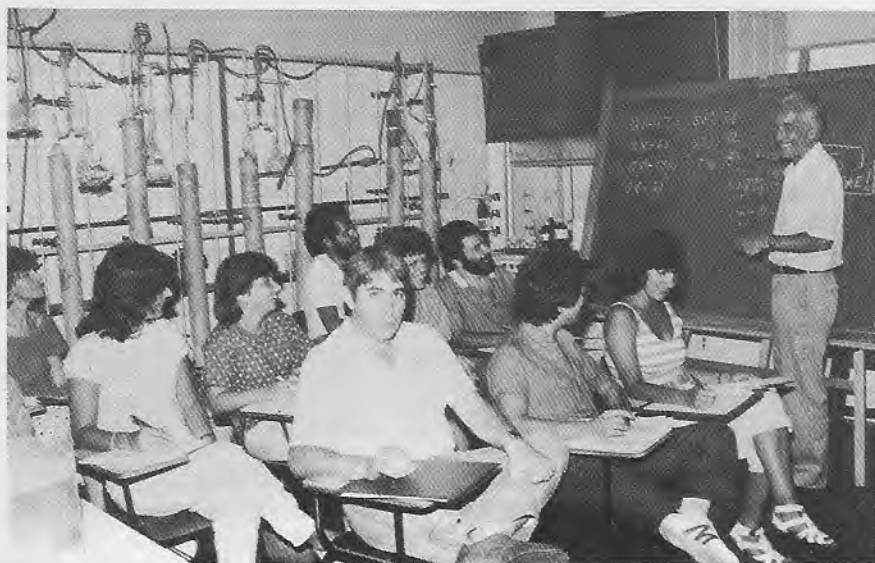
Dr. Jari:

Um dos problemas que o usuário não-especialista frequentemente encontra é optar por capilares de vidro ou de sílica fundida, principalmente por serem colunas comerciais quase que exclusivamente de sílica fundida. Qual a decisão a ser tomada? Será que a atual tendência, favorecendo sílica fundida, significa que o vidro se tornou obsoleto como produto básico na fabricação de colunas capilares?

Prof. Grob:

Posso responder sucintamente à sua pergunta. A minha resposta é que a sílica fundida é de fato preferida pelas indústrias que fabricam colunas comercialmente. Assim, eu recomendaria a um usuário que pretendesse comprar uma coluna deste tipo, que adquirisse uma de sílica fundida para a maioria das utilizações previstas. No entanto, o vidro continua preferido para a elaboração artesanal de colunas. Esta proposta curta requer um esclarecimento mais detalhado. A sílica fundida é ideal para a fabricação industrial de colunas, por se prestar irremediavelmente à processos de fabricação em larga escala — quase que automatizadas. Também apresenta uma vantagem muito simples, porém importante: a sílica fundida é mais adequada para embalagem e transporte. Entretanto, de um ponto de vista totalmente diverso, *devo declarar categoricamente que as boas colunas de sílica fundida e as boas colunas de vidro são de qualidade idêntica*. Isso contraria a opinião generalizada de ser a sílica fundida muito mais apropriada para a produção de colunas que o vidro. Isso é um erro básico. É preciso ter cuidado, pois existem fatores de adequabilidade nitidamente diferentes. Por exemplo, se o senhor pretende ligar uma coluna de vidro a um espectrômetro de massas, que requer passagem da coluna por uma tubulação sinuosa, isso somente poderá ser feito com sílica fundida. Porém, se estiver trabalhando no laboratório com temperaturas elevadas, isto é, continuamente acima de 300°C — o que seria o caso em laboratórios de gequímica orgânica ou de produtos naturais (análise de triglicéridos e ésteres de alto peso molecular) — então o vidro será indispensável, porque as colunas de sílica fundida atuais não suportam tais temperaturas, devido à perda de resistência mecânica, por oxidação do revestimento externo de poliâmida.

Eu disse anteriormente ser o vidro o material ideal para a elaboração artesanal de colunas. Cabe-se esclarecer isso. O motivo principal é, naturalmente, a grande diferença de custo das matérias primas. Até o presente momento, a sílica fundida continua sendo um produto caro, enquanto o vidro é barato. A segunda razão muito



Flagrante do curso de preparação de colunas capilares ministrado pelo Prof. K. Grob.



Demonstração prática de técnicas de pré-tratamento da superfície dos tubos capilares pela Sra. G. Grob.

A melhor solução para cada aplicação

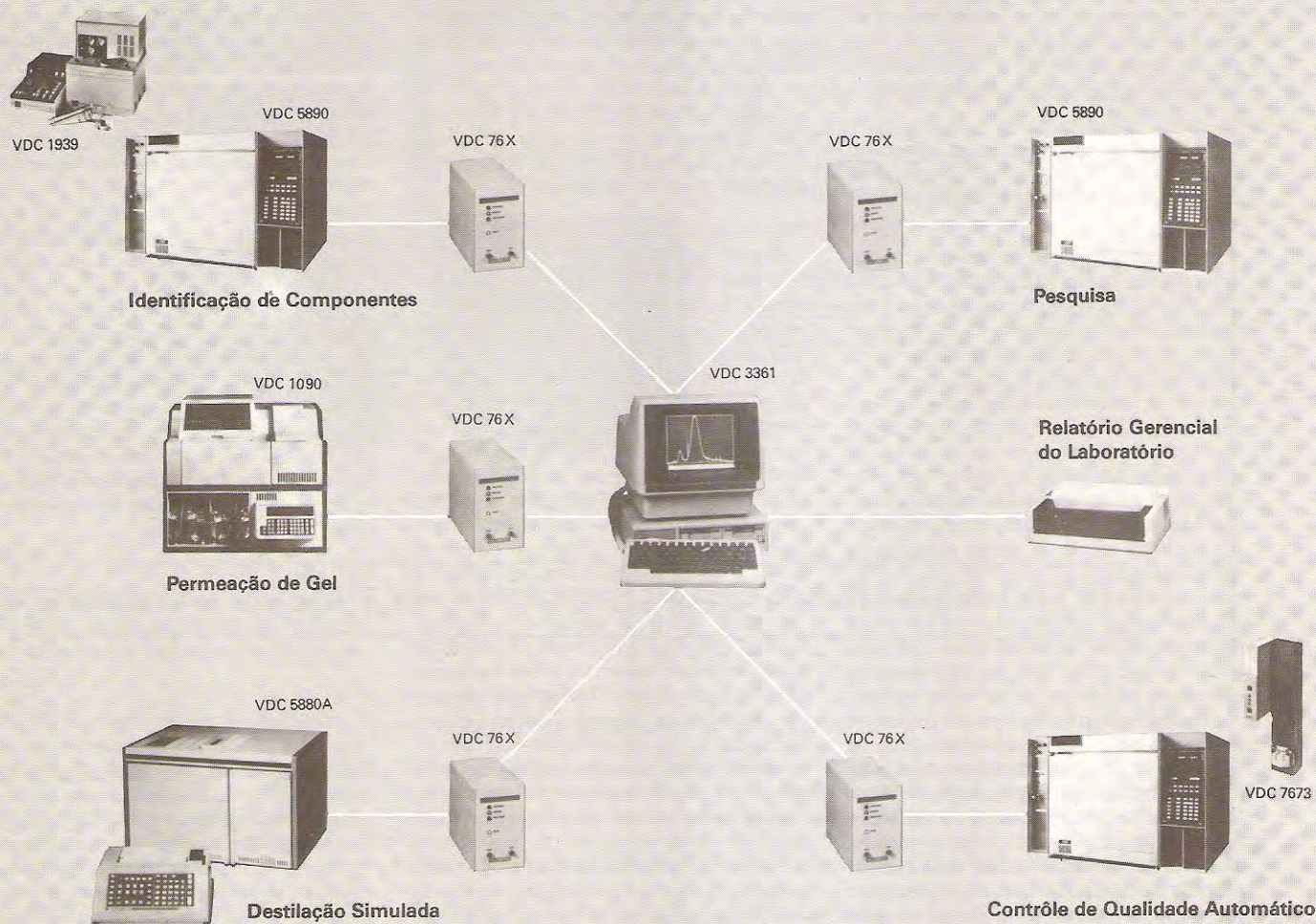
Comece a automação do seu laboratório pela cromatografia, isto é, comece VAN DEN.

O VDC-3361 lhe oferece possibilidade de adquirir dados de até 5 cromatógrafos simultaneamente e pode fornecer relatórios de área %, área normalizada, recálculo, reintegração, correção de linha de base, comparação e subtração de cromatogramas, arquivo em disco, identificação de componentes por comparação com

biblioteca, permeação de gel, eficiência de coluna, destilação simulada e relatórios gerenciais.

Os benefícios do VDC-3361, são os de fornecer maior produtividade para análises cromatográficas, maior precisão e confiabilidade nos resultados analíticos, melhor visualização dos resultados através do monitor, programas dedicados a análises complexas, e melhor apresentação de resultados de gerenciamento.

VDC 3361 Sistema de Automação de Laboratórios



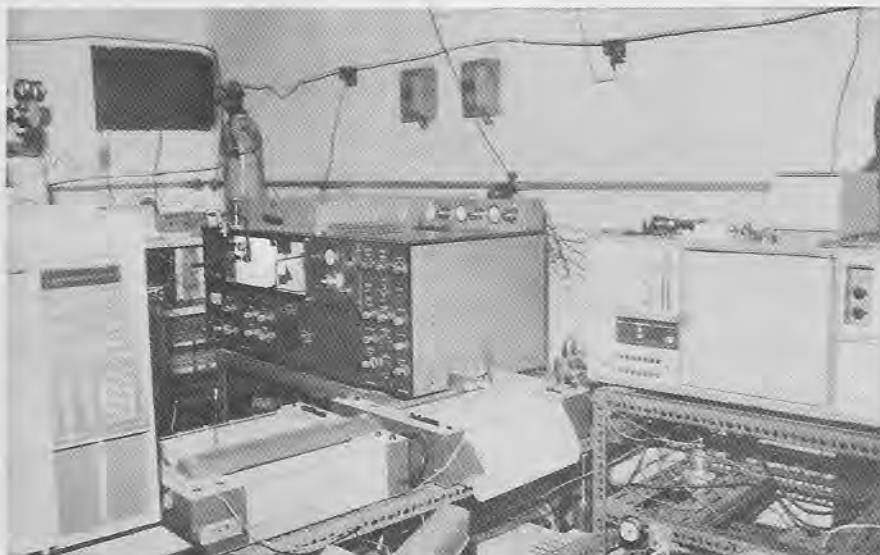
VAN DEN
Científica Ltda.

Uma Divisão do Grupo Convex
Rua José Bonifácio, 458 CEP 20771
Todos os Santos Rio de Janeiro RJ Brasil
Tel.: (021) 591-0197 Tlx: (021) 33487 - EGLB

Pca. das Violetas, 100 Edifício Convex
CEP 06400 Centro Comercial de Alphaville
Barueri São Paulo Brasil
Tel.: (011) 421-3660



Visão parcial da bancada de preparação de colunas, com o Sr. Neilson F. Silva do Grupo do IQ/UFRJ diante de vários capilares de vidro (em diferentes fases de preparação da coluna cromatográfica).



Visão geral do laboratório de cromatografia a gás do IQ/UFRJ.

importante é a transparência perfeita do vidro, enquanto os capilares de sílica fundida — especialmente após certo grau de aquecimento — tornam-se opacos. A principal diferença é que a elaboração artesanal de colunas é baseada em uma inspeção ótica, enquanto a fabricação industrial não mais utiliza este processo.

Dr. Jari:

O senhor poderia comentar a respeito da opção (difícil para um iniciante) entre colunas de recheio e colunas capilares?

Dr. Grob:

Esta é uma decisão básica que muitos laboratórios tiveram que tomar e que outros laboratórios terão que resolver futuramente. Muitos laboratórios de análises foram bem sucedidos em trabalhos com colunas de recheio e terão agora que decidir se deverão mudar para colunas capilares: afinal, as colunas de recheio não separam adequadamente misturas complexas. No caso de outros laboratórios, as considerações são quanto a economia de tempo de análise proporcionada por colunas capilares. Outro aspecto é a marcante inércia química das colunas capilares modernas, o que viabiliza a análise de compostos reativos ou instáveis, até recentemente impossível pela cromatografia a gás. Pelo que sei, são estas as principais razões que podem motivar mesmo usuários bem sucedidos de colunas de recheio e examinar a viabilidade de uma atualização. Existem contudo outros detalhes importantes a serem considerados. Comparada com uma coluna de recheio, a coluna capilar é um sistema avançado, sendo este também o caso dos equipamentos empregados, bem como de toda a técnica necessária para sua utilização bem sucedida. Isto significa que uma tal mudança requer um certo *know-how* adicional, uma maior experiência, sem a qual a coluna capilar proporciona apenas uma pequena fração dos bons resultados que poderiam ser obtidos.

Dr. Radler:

Há poucos anos, apareçam no mercado colunas com fase estacionária imobilizada ("bonded"), oferecendo aparentemente vantagens adicionais de resistirem à lavagem com solventes, de terem uma resistência térmica mais elevada e de proporcionarem uma vida útil maior de que as colunas capilares tradicionais. Qual é sua experiência com estes dois tipos de colunas e quais as recomendações que gostaria de apresentar?

Prof. Grob:

Gostei do senhor ter usado o termo "bonded" para este tipo de coluna, por ser esta a denominação empregada pela maioria dos usuários. É um termo infeliz que provocou muitas esperanças e expectativas infundadas. Devo acrescentar ainda que este termo também tem sido empregado por muitos fabricantes, a fim de promover este novo tipo de coluna capilar. Terei que regressar ao passado para explicar o contexto. "Bonding" é um termo delicado porque — cientificamente — deveria ser restrito à ligação covalente direta entre a superfície do tubo capilar e a fase estacionária. Porém 90% das colunas "bonded" de hoje contém na verdade, apenas ligações entre moléculas da fase estacionária, e não entre a fase e a superfície do tubo capilar. Talvez isso não seja de importância capital para o usuário, visto que a *não-extratibilidade da fase estacionária* pode ser produzida por qualquer uma das maneiras. No entanto, foi precisamente essa não-extratibilidade que nos levou a reexaminar o problema em 1980/81, devido à nossa preocupação crescente com a constatação de que as novas colunas de alta temperatura eram surpreendentemente sensíveis à contaminação. Assim, não se concretizou a nossa esperança de conseguirmos fazer colunas laváveis como uma forma de evitar a insuportável diminuição da sua vida útil devido à problemas de contaminação. Infe-

lizmente, a importância da não-extratibilidade tem sido enfatizada demasiadamente pela introdução do termo "bonded" que — conforme mencionei anteriormente — criou a imagem de um tipo de coluna praticamente indestrutível. A verdade é que essas "colunas bonded" não são mais termo-estáveis que as "não-bonded", e que as ligações cruzadas, apesar de algumas vantagens em situações específicas, acarretam diversas desvantagens. Por exemplo, dispomos agora da comprovação de que o trabalho continuado a temperaturas realmente elevadas (300°C) deve ser preferencialmente executado em colunas não-bonded (menor sangria). Também temos comprovação de que certos solventes halogenados tendem a "inchar" o revestimento "bonded", causando um correspondente alargamento de pico, o que não ocorre com os revestimentos convencionais da mesma fase estacionária. Eu realmente indago a mim mesmo, como os responsáveis pela criação de tais esperanças infundadas irão remediar esta situação.

Dr. Jari:

Qual a sua experiência com as novas colunas de sílica fundida de grande diâmetro interno (centenas de microns)?

Prof. Grob:

Inicialmente, desejo informar que estas colunas de diâmetro grande não constituem nenhuma invenção nova. No início dos anos 70, elas foram muito recomendadas, principalmente por laboratórios holandeses e belgas. Nós as indicamos como sendo ferramentas de grande adequabilidade para os laboratórios que desejassem facilitar a transição de colunas de recheio para colunas capilares, porque representam uma maneira intermediária de trabalhar. O seu desempenho é bom, mesmo com equipamentos relativamente modestos e não perfeitamente adaptados para trabalhos com colunas capilares.

GRUPO QUÍMICA IND. LTDA.



- Pioneira no Brasil na Fabricação de Solventes para UV/HPLC, para análise de Resíduos de Pesticidas e para Espectroscopia.

- Fabricante de uma Variada Linha de Reagentes para Análise (Ácidos, Bases, Sais, Indicadores, etc.) e Insumos para Indústrias Químicas e Farmacêuticas.

- Produção e Controle de Qualidade Supervisionados por PhD em Química.

AGORA TAMBÉM EXPORTANDO PARA A AMÉRICA LATINA

GRUPO QUÍMICA INDUSTRIAL LTDA.

RIO DE JANEIRO: Rua Jacurutã, 826 – Penha – 21.020 – Tels.: KS (021) 280-9040 – Telex (021) 34091 QGRJ
SÃO PAULO: Rua Teodoro Sampaio, 1704 – Sala 10 – Pinheiros – 05406 – Tels.: (011) 815-9855 (011) 813-7230
RIO GRANDE DO SUL: Frederico Trein Neto, Rua Buarque de Macedo, 20 – Porto Alegre – 90.000 – Tels.: (0512) 22-7259 (0512) 22-7555
BRÁSILIA/GOIÁS: SMH Norte Quadra 2 Bloco A – Loja 8 Ed. Clínicas – Distrito Federal – 70.722 – Tel.: (061) 226-2154 Telex (061) 2734
BAHIA: Av. Fernandes da Cunha, 135 – 1º Andar – Ed. Bagarel – Roma – 40.000 – Salvador – Tels.: (071) 226-1276 (071) 226-9860
MARANHÃO: Rua 10 Casa 51 – Cohatrac II – 65.000 – São Luis – Tel.: (098) 225-4507
SANTA CATARINA: Rua Celso Bayma, 329 – Jd. Atlântico – 88.000 – Florianópolis – Tel.: (0482) 44-0885
MINAS GERAIS: Av. Afonso Pena, 952 s/ 701 – 30.000 – Belo Horizonte – Tel.: (031) 221-8318
PARANÁ: Rua 24 de Maio, 765 – Loja 8 – 80.000 – Curitiba – Tel.: (041) 225-1128
RIO GRANDE DO NORTE: Rua Segundo Wanderley, 537 – Barro Vermelho – 59.000 – Natal – Tel.: (084) 222-5088.

proporcionando resultados aceitáveis em situações relativamente limitadas. Na maioria dos casos, elas foram temporariamente empregadas com tal finalidade. No entanto, pouquíssimos laboratórios continuam utilizando tais colunas nos seus trabalhos.

Lembro-me que a minha última recomendação enfática nesse sentido foi feita em 1975, durante o Congresso da ACS, realizado na cidade de México, o que provocou muita discussão. Agora, alguns anos depois, este mesmo tipo de coluna está sendo novamente promovido e isso me surpreende. Eu entendo muito bem a motivação desse esforço como sendo uma forma de dar um forte empurrão no grande número de laboratórios que ainda hesitam em utilizar colunas capilares. Para ser justo, cumpre-me dizer que existe um motivo específico para o uso de colunas de grande diâmetro interno em casos em que se necessita de um elevado fluxo do gás carreador (p.ex. análise de "head space"). No entanto, isso é uma justificativa menor para o uso generalizado deste tipo de coluna e me é muito difícil deixar de empregar o termo "enganador" para usuários inexperientes as asserções constantes feitas a favor desses tipos de colunas para trabalhos rotineiros de laboratório. Eu simplesmente não posso acreditar nisso, porque a sua eficiência de separação não é muito superior a de uma coluna de recheio, enquanto o custo é muito mais elevado mesmo comparado com colunas capilares comuns. A maior capacidade de carga dessas colunas poderia ser enfatizada como a sua principal vantagem. Mas este também é um argumento fraco, porque é fácil fabricar atualmente colunas capilares com elevada capacidade de carga utilizando tubos capilares relativamente estreitos e revestimentos espessos de fase estacionária. Isso significa que uma elevada capacidade de carga pode ser facilmente combinada a uma elevada capacidade de separação, típica das colunas capilares. Não existe praticamente nenhuma outra vantagem a ser comentada quanto às colunas deste tipo.

Dr. Jari:

O que recomendaria para as pessoas que não enfrentam amostras de grande complexidade (ou que exigem temperaturas elevadas) mas que executam simples análises rotineiras de gases?

Prof. Grob:

Há muito tempo, as análises de gases foram consideradas como pertencentes exclusivamente à área das colunas de recheio. Isso, porque as colunas capilares convencionais não proporcionavam uma retenção suficiente para substâncias gasosas, significando que depois da injeção da amostra — por exemplo, misturas de gases leves — as cromatografias eram excessivamente curtas e todos os picos eram eluídos quase simultaneamente, sem separação. As colunas de recheio podiam ser feitas facilmente de uma ma-

neira que proporcionasse uma retenção muito mais elevada e eram, por isto, as ferramentas preferidas. Há poucos anos conseguimos fabricar colunas capilares com uma retenção absolutamente idêntica à das colunas de recheio com revestimentos usuais. Estas colunas capilares são fabricadas com filmes muito espessos de fases estacionárias (da ordem de 2 a 5 microns). Para as análises de gases, tais colunas apresentam a vantagem importante de proporcionarem retenções equivalentes às das colunas de recheio, com um poder de separação muito mais elevado e, ainda, a possibilidade de executar as análises em tempos muito menores. Naturalmente, esta comparação não inclui recheios tais como peneiras moleculares, limitando-se à cromatografia a gás de partição.

Dr. Radler:

Uma variação comum de coluna capilar, envolvendo a deposição de suporte na parede, são as colunas denominadas "SCOT", que constam como sendo mais resistentes de que as colunas capilares comuns, porque as partículas do suporte nas paredes da tubulação ajudam a estabilizar o filme da fase estacionária e, ao mesmo tempo, proporcionam uma capacidade adicional de carga à coluna. Isso significa que podemos analisar amostras mais voláteis devido à maior retenção proporcionada por estas colunas?

Prof. Grob:

As colunas SCOT foram lançadas em meados da década de 60, apresentando como principal justificativa uma maior capacidade de carga. O tratamento teórico do processo cromatográfico revela, contudo, que uma elevada separação é melhor obtida quando a fase estacionária se apresenta na forma de uma película muito fina. Assim, as colunas capilares, recém-introduzidas naquela época tiveram que ser fabricadas com revestimentos muito finos. Automaticamente, o inconveniente dessas colunas era a capacidade de carga, devido à presença de uma quantidade muito pequena de fase estacionária. Foi este o motivo porque se procurou um meio para aumentar a quantidade de fase estacionária. Como se julgava que filmes finos de fase deviam ser mantidos, recorreu-se a idéia de depositar uma camada fina de material particulado, como Chromosorb, nas paredes de colunas deste tipo antes de revesti-las com fase. Isso significa que uma camada fina com uma elevada área superficial estaria presente, permitindo a estabilização de uma grande quantidade de fase estacionária. A idéia básica funcionou. No entanto, estas chamadas colunas SCOT tinham uma reprodutibilidade muito delicada, estabilidade térmica baixa e eram relativamente ativas, razão porque não apareceram em escala maior. Agora, já que há alguns anos nos é possível fabricar e estabilizar filmes mais espessos, depositados diretamente na parede dos tubos capilares, podemos decla-

rar com segurança que as colunas SCOT podem e devem ser substituídas, sem sacrifício de uma maior capacidade de carga, aliada a uma eficiência muito maior de separação, maior estabilidade térmica e uma reprodutibilidade substancialmente superior.

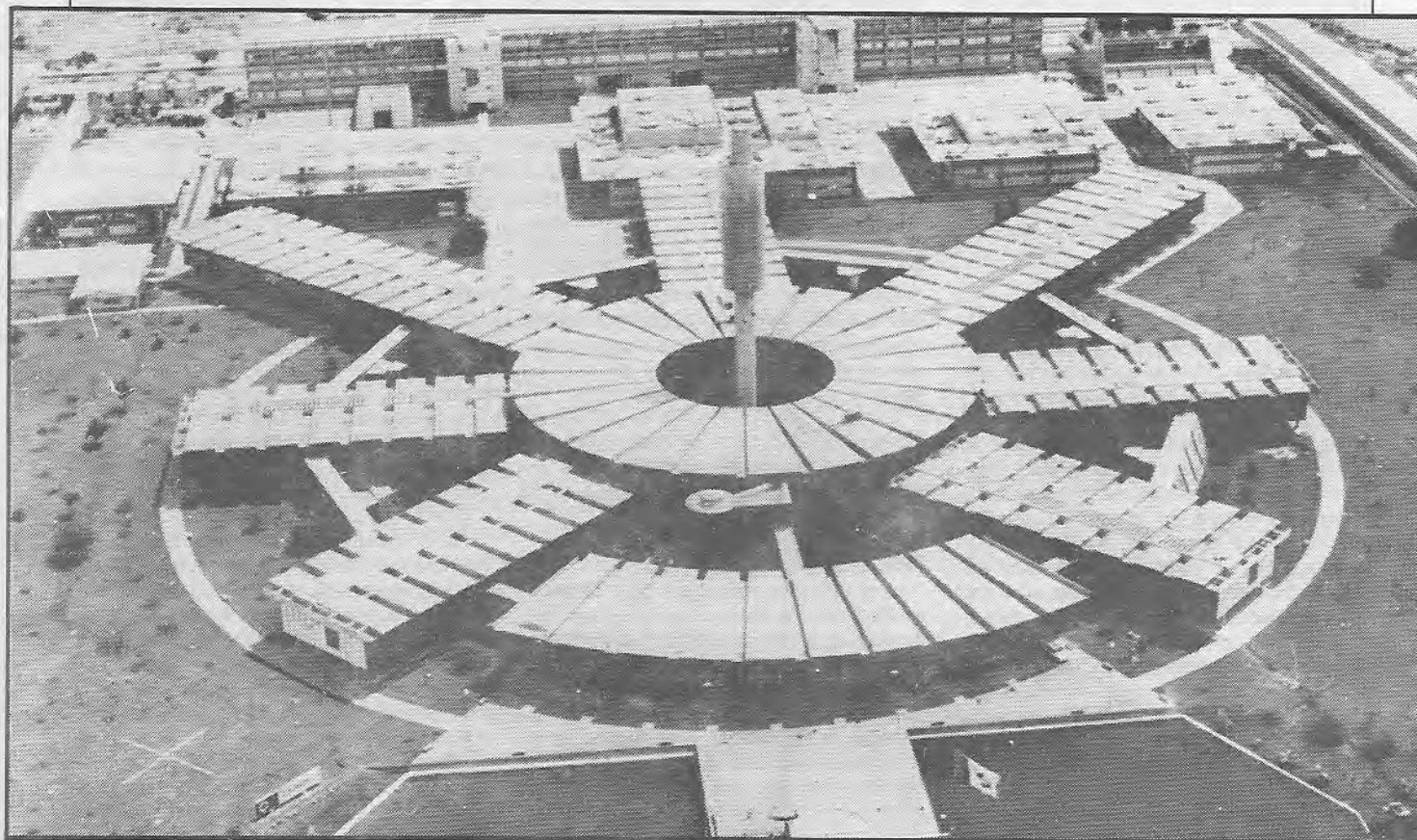
Dr. Radler:

Um dos problemas enfrentados por pesquisadores, especialmente em países em desenvolvimento como o Brasil, e particularmente nas Universidades, é o fator custo — tanto dos acessórios como dos materiais consumidos nos trabalhos com capilares. Isso ocorre especificamente no caso do uso do hélio como gás carreador para trabalhos com colunas capilares (e especialmente para acoplamentos com espectrômetros de massas) conforme praticado pela maioria dos usuários. Eu também gostaria de ouvir seus comentários a respeito dos acessórios a serem usados com colunas capilares: é realmente indispensável, para evitar vassamentos, que as anilhas tenham que ser de polímeros especiais como o Vespel, ou é possível a fabricação própria de tais acessórios a partir de materiais mais disponíveis e baratos, como a grafite, sem perda de eficiência?

Prof. Grob:

Terei prazer em responder às suas perguntas sobre este assunto, que é relativamente simples. Simples, no sentido de uma resposta direta. No caso da primeira consulta, não há dúvida nenhuma de que o hélio, como um gás de arraste para colunas capilares, deverá ser rejeitado, não somente devido ao seu custo muito mais elevado mas, essencialmente, devido à sua adequabilidade muito menor. A utilização de hidrogênio como gás de arraste para colunas capilares proporciona a mesma eficiência de separação para uma dada coluna em aproximadamente metade do tempo de análise, o que significa simultaneamente uma sensibilidade duas vezes maior sob condições comparáveis. Além disso, há menor dano causado por traços de oxigênio, que são superados pelo hidrogênio. O único motivo para sua não utilização seriam razões de segurança, face ao perigo de incêndios. No entanto, atualmente existem monitores muito eficientes que praticamente excluem tais riscos na utilização de hidrogênio. Há mais de vinte anos, estamos usando hidrogênio nos nossos trabalhos e repetidamente, durante todo este período de tempo, enfrentamos a dúvida de que o hidrogênio — à temperatura elevada — pudesse possivelmente hidrogenar duplas ligações ou causar modificações simples em moléculas orgânicas. Nós estaríamos muito interessados em conseguir provas reais de tais modificações. Já foram apresentados muitos exemplos, mas ainda não conhecemos nenhum caso real, onde uma influência desse tipo em uma substância orgânica pudesse ser provada.

CENPES



PESQUISA, ENGENHARIA E DESENVOLVIMENTO.

O Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello — CENPES, atuando nas áreas de pesquisa, desenvolvimento e engenharia, tem uma boa folha de serviços prestados ao País.

São 627 técnicos de nível superior, entre engenheiros, químicos, geólogos e outros, que, apenas em 1984, concluíram 169 projetos. E já são 21 as unidades industriais construídas com projetos do CENPES.

Os pedidos de patentes depositados (142 no País e 178 no exterior), são outro indicador de sua intensa atividade, o que, para o Brasil, significa economia de divisas e domínio de tecnologia avançada.



PETROBRAS
PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.

Um outro fator que pode afetar consideravelmente o custo de trabalhos de rotina é, como o senhor disse, o dos materiais de vedação (anilhas). É óbvio que certos materiais orgânicos, tais como VESPEL — especialmente as misturas de VESPEL com grafite — são muito apropriadas; no entanto, como o senhor observou, são de custo muito elevado, principalmente porque os mesmos têm de ser importados. Não há dúvida nenhuma que estes podem ser substituídos por grafite, sem qualquer perda de adequabilidade funcional e ainda com a vantagem de que a grafite pode ser pensada para obter um formato ideal de anilha para um dado tipo de equipamento.

Dr. Jari:

Vindo de um laboratório de cromatografia a gás de alta resolução, na Suíça, qual a opinião do senhor quanto à escolha entre a fabricação industrial ou a elaboração artesanal de colunas, levando em consideração a situação dos países em desenvolvimento?

Prof. Grob:

Eu gostaria de abordar este assunto inicialmente de uma maneira mais generalizada. Posso começar com as minhas experiências durante muitos cursos introdutórios sobre colunas capilares e sobre a utilização destas. Durante as respectivas discussões, quase que diariamente chegamos a exemplos que mostravam que a utilização integral do potencial das colunas capilares, quase que inevitavelmente requeria que as mesmas fossem feitas individualmente. Isto porque, para executar uma análise da melhor maneira possível, é praticamente inevitável fazer algumas modificações no comprimento, no diâmetro interno da coluna, na espessura do filme, na seleção da fase estacionária, bem como nas extremidades do capilar, sendo virtualmente inconcebível que todas essas opções possam ser atendidas por colunas comerciais. Muitos fabricantes alegam que podem fabricar qualquer tipo de coluna desejado pelo usuário; porém, na prática, verificamos que se isso é verdadeiro, os prazos de entrega são virtualmente inaceitáveis. Também, o preço de uma coluna deste tipo é obviamente mais elevado. Os prazos de entrega principalmente, são um fator muito delicado, porque no desenvolvimento de trabalhos experimentais a cromatografia a gás deveria incluir testes com tipos diferentes de co-

lunas. Isso significa que, assim que determinado ensaio tenha sido feito, o próximo deverá segui-lo imediatamente. Este tipo de trabalho é impossível quando a coluna seguinte somente estará disponível dentro de alguns meses.

São estes os aspectos mais generalizados da comparação entre a fabricação industrial e a elaboração artesanal. Agora, vamos examinar a sua pergunta referente à situação especial dos países em desenvolvimento. As colunas industriais têm que ser importadas a custos muito elevados. Concomitantemente, o custo da mão-de-obra local é menor de que nas nações desenvolvidas. Isso, naturalmente, é mais um motivo importante para a elaboração artesanal de colunas. Atualmente, existem indícios que revelam que a confecção artesanal está se tornando muito mais fácil que há poucos anos. Isto, porque existe uma melhor compreensão dos procedimentos básicos, permitindo uma simplificação e maior confiabilidade dos processos de fabricação. Eu acredito que um dos fatores mais importantes no desenvolvimento da tecnologia de colunas nos anos vindouros será a fabricação ainda mais fácil de colunas capilares; assim, a elaboração artesanal de colunas ganhará em facilidade e importância.

Dr. Radler:

Quais os comentários finais que o senhor poderia fazer para os usuários de colunas?

Prof. Grob:

Uma situação típica, no caso do comprador de uma coluna capilar, é deparar-se com uma lista de itens a ser comprados e procurar determinar que tipo de coluna irá encomendar. Em muitos casos, ele não dispõe de suficiente experiência para fazer uma seleção exata. Assim, poderá simplesmente encomendar um tipo de coluna comum; comum, quanto ao comprimento — digamos, 30 metros; comum, em termos de polaridade — digamos OV-17 (na esperança de não estar exagerando em um, ou em outro sentido). Quando esta coluna for recebida, o usuário poderá instalá-la e executar um cromatograma na mesma e — em muitos casos — obterá resultados aceitáveis. Consequentemente, ficará satisfeito, continuará usando esta coluna e, provavelmente, jamais a trocará. Entretanto, ele não tem nenhuma noção se, por exemplo, uma coluna de 15

metros, necessitando de apenas metade do tempo de análise, poderia proporcionar resultados melhores, porque certamente ele jamais cortará sua coluna de 30 metros ao meio. Da mesma forma, ele ignorará se uma coluna mais polar ou menos polar também poderia proporcionar uma melhor separação ou melhor quantificação. Ele também não irá saber o que uma espessura modificada de filme lhe poderá oferecer. Tudo isto significa que a seleção de uma coluna industrial, sem dispor-se de um alto nível de experiência, praticamente exclui o melhor como possível. Também significa que a coluna escolhida pelo usuário é uma espécie de "caixa preta". Ele não dispõe de conhecimentos extensos desse objeto e conseqüentemente está impossibilitado de adaptar as utilizações dessa coluna às possibilidades projetadas para a mesma. Tudo isso é completamente diferente no caso de uma pessoa que faz as próprias colunas, porque — num caso semelhante — ela começa com uma das colunas que possui. Muito provavelmente, já no mesmo dia, chegará a separação com uma coluna de revestimento diferente e, possivelmente, até com uma terceira coluna. Estas comparações lhe revelarão imediatamente onde se situa o ponto ótimo, ou então de que maneira este ótimo poderá ser conseguido. Após ter determinado a fase ideal, a pessoa verificará a influência do comprimento da coluna, talvez também do diâmetro interno e, finalmente, da espessura do filme. Conseqüentemente, dentro de pouco tempo, ela realmente saberá como analisar a amostra da melhor forma possível.

Uma outra tendência, típica dos usuários de colunas industriais, é de tomarem precauções extremadas na utilização da coluna. Eles procuram, a todo custo, evitar danos em uma ferramenta muito cara. Assim, são extremamente cuidadosos em observar os limites recomendados de temperatura, de volume das amostras, de tipos de solventes, e assim por diante. Isso limita a utilização prática de uma coluna. Contrariamente, um artífice de colunas se sente livre para experimentar condições de utilização diversas, inclusive arriscando-se a causar um possível dano à coluna, porque isso não será um problema grave no caso dele. Isto significa, novamente, que o fabricante artesanal utilizará as colunas capilares de vidro de uma maneira muito mais extensa que um comprador de colunas industriais.



CERÂMICA E COMPÓSITOS

Processos para cerâmica de engenharia e compósitos.

Dow Chemical assinou um convênio com Kelsey-Hayes, dos EUA, que possibilita à primeira firma empregar o processo tecnológico desenvolvido por Roc Tec, subsidiária de Kelsey-Hayes, na fabricação e no comércio de novos produtos que se relacionem com cerâmica de engenharia e compósitos.

De seu lado, a firma Kelsey-Hayes é subsidiária de Fruehauf Corp. *

SISTEMA DE PERM. DE CALOR

SPC com o emprego de Liga Armazenadora de Hidrogênio

Foi posto em uso prático no Japão pela firma Japan Steel Works um sistema de troca de calor que emprega liga armazenadora de hidrogênio.

Como temos publicado nesta revista, várias ligas metálicas têm a função de armazenar o gás hidrogênio, absorvendo-o em determinado estágio, e desorvendo-o quando for julgado necessário.

Japan Steel Works assinará contrato para o fornecimento da primeira unidade a funcionar em larga escala para água quente em hotéis de *hot springs* (águas termais) em Hokkaido.

Será a primeira companhia no país a por em execução este sistema de permuta de calor que emprega hidrogênio como combustível, procedente de ligas de metais armazenadoras.

Posteriormente, a companhia pretende aplicar o sistema a outras finalidades que empreguem troca de calor.

Conforme infora JSW, a Association of Hot Spring Hotels, em Hokkaido, deseja aquecer água, de 35°C a 50°C, pela utilização do sistema de permuta de calor.

A razão da mudança do sistema é de natureza econômica. Os hotéis vêm usando caldeiras a óleo mineral combustível, mas o produto está encarecendo, tornando-se antieconômico. Com o hidrogênio, o serviço é relativamente econômico.

JSW construiu uma fábrica experimental e procura ainda reduzir o custo do seu sistema. *

CENTRÍFUGAS SEPARADORAS

TREU ESCHER WYSS

A Treu lança uma nova linha de Centrífugas para separação de líquidos e sólidos, com tecnologia avançada, alta eficiência e economia de operação.

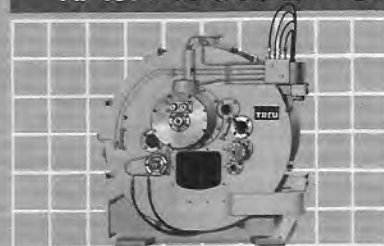
RASPADORAS VERTICAIS

Para produção variada de produtos químicos finos e farmacêuticos.



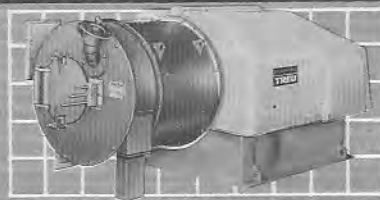
RASPADORAS HORIZONTAIS

Para produção contínua em larga escala e maiores acelerações.



PUSHER

De simples e múltiplo estágio, para grandes produções de materiais cristalinos e fibrosos, até 100 toneladas/hora.



DECANTADORAS

Para espessamento de lamas e slurries.



Qualquer que seja o seu problema consulte a Treu.

TREU

TREU S.A. - MÁQUINAS E EQUIPAMENTOS
Av. Brasil, 21.000 - CEP 21510 - Rio de Janeiro - RJ
Tel.: (021) 372-6633 - Telex: (021) 21089
Rua Conselheiro Brotero, 589 - Conj. 92 - CEP 01154
São Paulo - SP - Tel.: (011) 826-3500 e 826-3052

A nova Biotecnologia vem chegando ao Brasil

A nova Biotecnologia vem realizando notáveis trabalhos nos campos da pesquisa científica e das aplicações industriais, com modificações profundas nos processos de produção.

Tomaram a frente das iniciativas os Estados Unidos da América, que desfrutam de uma economia de abundância, onde se concentram pesquisadores de toda a parte do mundo, e o Japão, que segue uma economia criadora por excelência, com a disposição de obter pela ciência novos produtos e novos processos constitutivos de riquezas para o bem-estar do seu povo e o natural desenvolvimento nacional.

Na sua forma de economia se encaixa a prática da cooperação, o regime de comprar e vender, servida por extraordinária capacidade de persuasão.

A bem dizer é este povo trabalhador, praticamente sem as matérias primas habituais, que aproveita com êxito o menor recurso natural, prestidigitador que tira do quase nada aquilo que vale muito.

E natural que este povo dê importância de produtor ao ser infinitamente pequeno — a bactéria ou a levedura — que pode ser útil, originando uma série de produtos e materiais a preço baixo. Nos últimos tempos atualizou-se tanto a Biotecnologia — o tratado das técnicas por meio de seres vivos — que a esta disciplina podemos chamar a nova Biotecnologia, de uma amplitude inesperada.

Em maio de 1983 realizou-se em Londres a Primeira Conferência Mundial de Biotecnologia, a Biotec 83. Inscreveram-se 873 delegados que representaram 33 nações. Países pequenos mandaram número significativo de representantes. Finlândia enviou 21 delegados, Dinamarca 19, Covaite 5. Também o Brasil se fez representar: enviou 1 delegado (*Rev. Quim. Ind.*, jun. 83 p. 170-174; jul. 83, p. 201).

Biotec 84 efetuou-se em Washington, de 10 a 12 de setembro de 1984, com atração de mais de 9 000 visitantes de mais de 30 nações. Nela figurou a Provesteen, a proteína SCP (Single Cell Protein), com cerca de 60% de proteína e contendo vitaminas e minerais.

Biotec 85, a conferência internacional para Bio- e Gene-tecnologia, ocorreu em Dusseldorf, RFA, de 15 a 17 de outubro. Divulgou-se o estado corrente da tecnologia de enzimas e da engenharia genética microbiana.

Mostrou a Biotec 85 os rápidos desenvolvimentos e o tremendo potencial obtidos da Biotecnologia. Os assuntos giraram da produção de proteína pela engenharia genética aos novos caminhos para chegar aos ácidos aminados.

Dados o forte impacto constituído pela engenharia genética na indústria e o vasto horizonte de realizações de outras aplicações da nova Biotecnologia, começamos a publicar nesta revista, vai para seis anos, algumas valiosas informações a respeito destas revolucionárias técnicas.

Desenvolveu-se tanto e tão depressa a Biotecnologia; nela se encontram tão interessadas as nações mais adiantadas em ciência, grandes e pequenas; estão-se ligando tão estreitamente os laços de estudos e produção entre países, que os negócios com produtos biotecnológicos não beneficiarão apenas algumas nações privilegiadas, mas a comunidade delas, o que representa enorme progresso comercial e também social.

Os avanços de aplicação da Biotecnologia estendem-se pelos campos industriais, interessam à tecnologia física, em áreas como microeletrônica e materiais de alta função.

Eles abarcam as ciências da saúde, particularmente a medicina e a farmácia, o extenso terreno da agricultura, a pecuária e os alimentos.

Pelos dados a seguir, podem ser vistas as tendências da Biotecnologia por uma nação especializada e ativa, como o Japão.

Número de contribuições sobre pesquisa apresentadas a 17 reuniões científicas, em 1981-1982:

DNA recombinante	243
Fusão de células	144
Desenvolvimento e cultura de novas espécies de organismos	37
Cultura de células em massa	106
Biorreator	62
Biossensor, biomembrana	51
Biomimética	25

668

Número de casos de aplicações práticas, no Japão

Produtos químicos	229
Fármacos	257
Agroquímicos	33
Forragens, alimentos	137
Energia (fontes)	61
Mineração	5
Ambiente	68
Produtos agrícolas	17
Outros (tratamento, diagnóstico, etc.)	96

903

Demorou a chegar ao Brasil, com empresas industriais de produção, a nova Biotecnologia.

Bioplanta Tecnologia de Plantas Ltda. acaba de aportar. Para constituir-la Souza Cruz associou-se com a NPI (Native Plant Inc.), grande e conceituada empresa de Biotecnologia, com inversão de quantia equivalente a 3,5 milhões de dólares.

Presentemente trabalha a Bioplanta em seis áreas: 1) Produção de plantas isentas de patógenos; 2) Aperfeiçoamento de técnicas de propagação de espécies de interesse comercial; 3) Seleção genética de plantas com qualidades superiores; 4) Produção de sementes qualificadas; 5) Identificação, isolamento e produção de microrganismos para produtividade de espécies; 6) Desenvolvimento de novas técnicas imunológicas.

Compõe-se o Corpo Científico de cinco cientistas, sendo quatro brasileiros, todos Ph-D. pelas Universidades americanas de Ohio, Purdue e Califórnia.

O programa em vista compreende os assuntos: Microbiologia (fungos); Melhoramento genético (técnicas de Biologia celular e molecular); Pesquisa em Cultura de Tecidos (técnicas de Biologia celular); Produção em Cultura de Tecidos (produção em massa, aos milhões, de plantas com características desejáveis, em curto espaço de tempo).

Seja bem-vinda a Bioplanta!

Jayme Sta. Rosa

A CROMATOGRAFIA NO CENPES

GODFREY H. W. DEANE

COORDENADOR DO GRUPO INFORMAL DE CROMATOGRAFIA
DIVISÃO DE QUÍMICA (DIQUIM)
CENTRO DE PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO
LEOPOLDO A. MIGUEZ DE MELLO
CENPES/PETROBRAS

As primeiras experiências em cromatografia aplicada ao petróleo, devem ser atribuídas ao D. T. Day. Seu trabalho (cerca de 1895) mostrou que o petróleo mudava de cor e de composição quando percolava através de pedra pome. Mas foi só quando D. H. Desty e S. F. Birch, trabalhando na British Petroleum Company, tiveram contato com o A. J. P. Martin, co-inventor, junto a A. J. James, da cromatografia à gas (1952), que a cromatografia passou a ter forte ligação com a análise de petróleo. O interesse que a cromatografia à gas (CG) gera na indústria de petróleo foi evidenciado pelos trabalhos apresentados sobre a aplicação da técnica no primeiro simpósio sobre a cromatografia "em fase vapor" em 1956 — quase todos tinham uma ligação com o petróleo.

A PETROBRAS adquiriu um dos primeiros cromatógrafos no Brasil: um Perkin-Elmer 154 (fig. 1). Agora o Centro de Pesquisas da empresa, o CENPES, conta com 60 cromatógrafos à gas (fig. 2) e 5 para cromatografia líquida de alta eficiência (fig. 3). Em

1982, foi criado o Grupo Informal de Cromatografia no CENPES, que reúne mensalmente técnicos das Divisões, usuários de cromatografia, para discutir aspectos da técnica, promover cooperação mútua. Serve, inclusive, como uma fonte de referência.

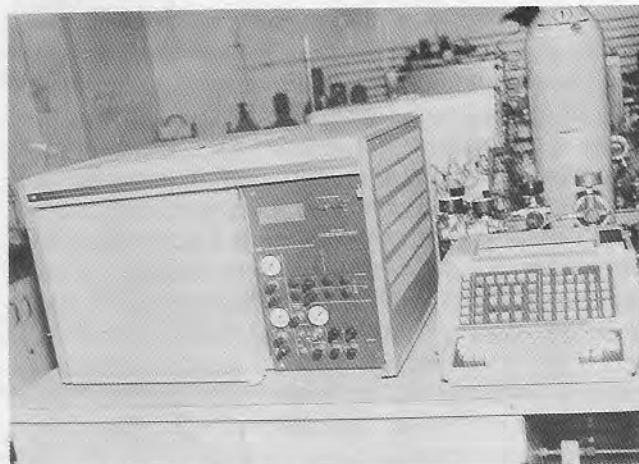


Fig. 2 — Cromatógrafo à gas — Hewlett — Packard 5880



Fig. 1 — Cromatógrafo à gas — Perkin — Elmer 154

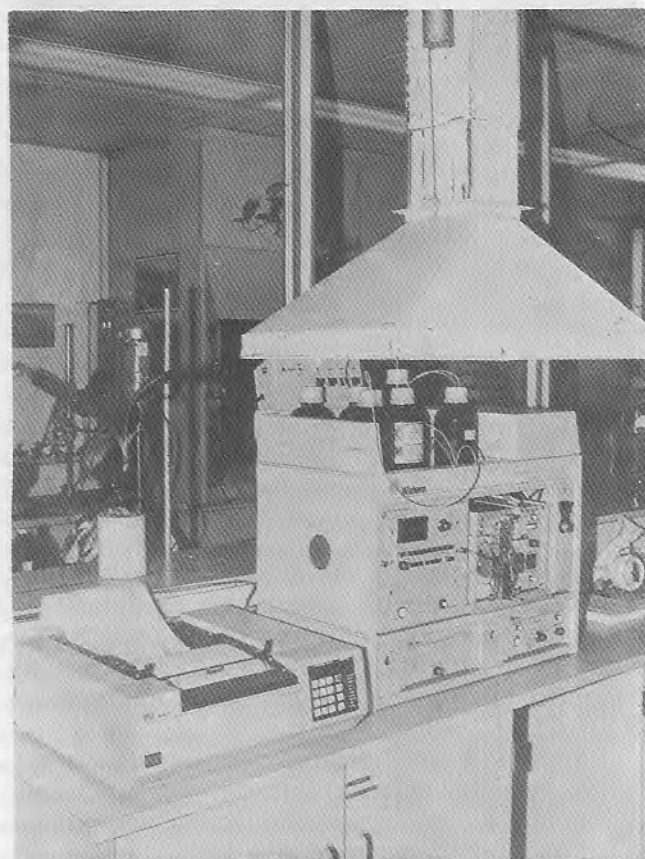


Fig. 3 — Cromatógrafo líquido — Waters

A seguir são apresentadas algumas aplicações desta técnica no Centro.

CROMATOGRAFIA À GAS

A cromatografia à gas é empregada no CENPES em diversos campos de estudo, como na geoquímica orgânica, produção e refino de petróleo.

A geoquímica conquistou uma posição importante na indústria de petróleo. Informações oriundas desta ciência tem um papel fundamental no êxito exploratório, na seleção de áreas e profundidades mais adequadas a acumulações comerciais de óleo e gás nas bacias sedimentares. Entre as metodologias empregadas, destacam-se as análises cromatográficas. Os óleos e extratos orgânicos obtidos das rochas são fracionados por cromatografia líquida (veja 3) e detalhados por CG utilizando uma coluna capilar de sílica fundida com SE 54, obtendo-se informações sobre a constituição de óleos e extratos. Os resultados obtidos por cromatografia fornecem subsídios importantes para a compreensão e interpretação de problemas referentes à origem, maturação, migração e alteração de óleos. Neste aspecto, dois grupos de compostos (esteranos e terpanos) presentes na fração dos saturados são de grande importância. As análises destes biomarcadores são realizadas utilizando o acoplamento de CG com espectrometria de massas.



Fig. 4 — Análise sendo realizada por CG

Com o objetivo de aprimorar a qualidade dos resultados e aumentar a velocidade de tratamento dos dados gerados, foi desenvolvido no CENPES todo um sistema de manipulação de informações baseado em um minicomputador nacional, o COBRA 530.

O petróleo é uma mistura complexa de componentes de ampla faixa de ponto de ebulição. Os que se mantêm em fase gasosa em condições ambientais constituem o gás natural, e a parte líquida é o petróleo propriamente dito.

Através da composição de um gás natural calcula-se o seu poder calorífico e a sua densidade. O poder calorífico determina o preço do gás quando ele é comercializado como combustível e a densidade relativa é utilizada nos cálculos correspondentes a fluxos através de gasodutos. Realiza-se no CENPES a análise de gás natural, principalmente o que é proveniente das regiões de produção, em um cromatógrafo automático dotado de um sistema de duas válvulas e quatro colunas (uma précoluna de OV-101 e colunas de peneira molecular, Porapak Q e capilar de OV-101) e um microprocessador que correlaciona os dados e emite um relatório da composição do gás (figs. 5 e 6).

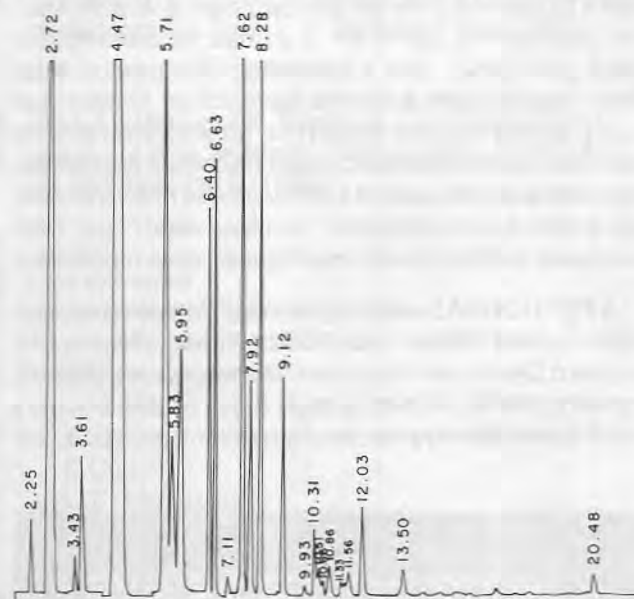


Fig. 5 — Cromatograma típico de um gás natural

LIST REPORT
(hp) 5880A MANUAL INJECTION @ 07 45 OCT 10, 1985
ANÁLISE DE GÁS NATURAL
NORM. %

RT	ÁREA	TYPE	CAL	AMOUNT	NAME
2.25	1469.30	A	BV 1	2.240E-03	CO2
2.72	40495.60		BV 2	1.190	ETANO
3.43	74663.60		BV 3	0.795	OXIGÊNIO
3.61	270355.00		VB 4	2.879	NITROGÊNIO
4.47	389466.00	+	BB 5	90.454	METANO
5.71	7115.74	+	BV 6	2.274	PROPANO
5.83	1702.73		VV 7	6.248E-02	ISO-BUTANO
5.95	2501.90		VB 8	0.151	N-BUTANO
6.40	556.11		BV 9	5.218E-03	ISO-PENTANO
6.63	581.55		VB 10	6.806E-03	N-PENTANO
7.11	2.57		BB 11	4.378E-05	*
7.62	153.97		BB 12	4.041E-04	23DMB+2MP+CP
7.92	39.95		BB 13	3.227E-05	3MP
8.28	98.09		BB 14	2.179	N-HEXANO
9.12	39.25		BB 15	3.339E-05	22DMP
10.31	12.89		BV 17	2.193E-04	2MH
10.51	4.82		VV 18	8.203E-05	*
10.66	2.55		VB 19	4.333E-05	*
10.86	5.65		BB 20	9.614E-05	TC13DMCP
11.33	1.34		BB 21	2.272E-05	*
11.86	2.79		BB 23	4.740E-05	T12DMCP
12.03	15.81		BB 24	2.690E-04	N-HEPTANO
13.50	4.78		BB 25	0.131E-05	MCH
20.48	49.13		BB 26	7.318E-04	N-OCTANO

MULTIPLIER = 1 * NÃO IDENTIFICADO

Fig. 6 — Relatório da composição de um gás natural

Com o intuito de prever o comportamento de um reservatório durante a sua vida produtiva, são realizados estudos do P.V.T., onde uma amostra de petróleo, nas condições de temperatura e pressão em que ele está no reservatório, é colocada numa célula de P.V.T., na qual sofre despressurização o que acarreta a liberação dos seus componentes leves. Um estudo completo envolve várias análises deste tipo que dão origem a amostra de gás, cuja composição é determinada de forma semelhante à análise de um gás natural. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo em equilíbrio nas condições ambientais (óleo morto) são analisados de acordo com o núme-

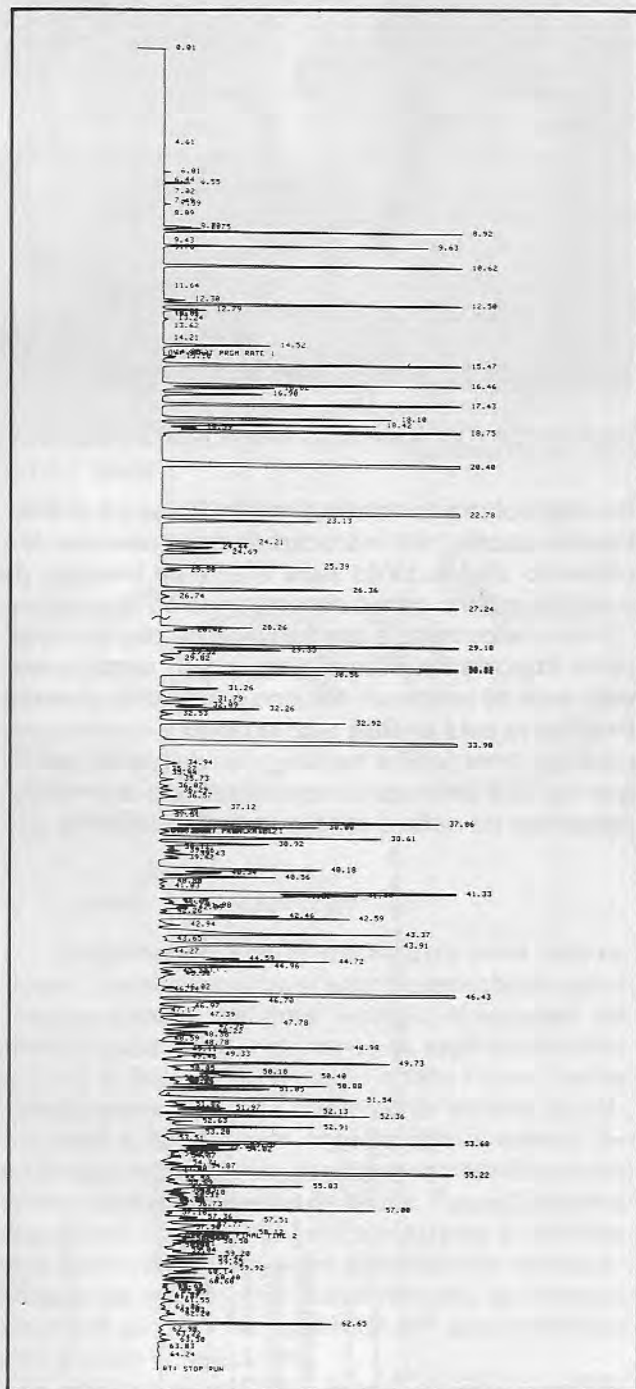


Fig. 7 — Cromatograma típico da análise de uma nafta

ro de átomos de carbono, utilizando-se uma coluna de silicone. Utiliza-se na determinação quantitativa, o método de adição de padrão.

Nos estudos relativos às transformações de correntes hidrocarbônicas comumente utilizados nos processos de refino, como na hidrogenação e na reforma catalítica, é importante conhecer a composição das cargas empregadas e os efluentes obtidos. Normalmente as frações hidrocarbônicas são caracterizadas através da análise tipo PNA, ou seja, da sua composição em hidrocarbonetos parafínicos (alícíclicos), naftênicos (cíclicos) e aromáticos. As naftas, isentas de compostos olefínicos, são analisadas utilizando-se uma coluna capilar de alta eficiência que separa os seus constituintes individualmente (fig. 7). Esta análise é realizada em um equipamento que identifica automaticamente cada componente, quantificando-os e agrupando-os, conforme a sua classe. O relatório emitido fornece a composição por classes de hidrocarbonetos e por número de átomos de carbono (fig. 8).

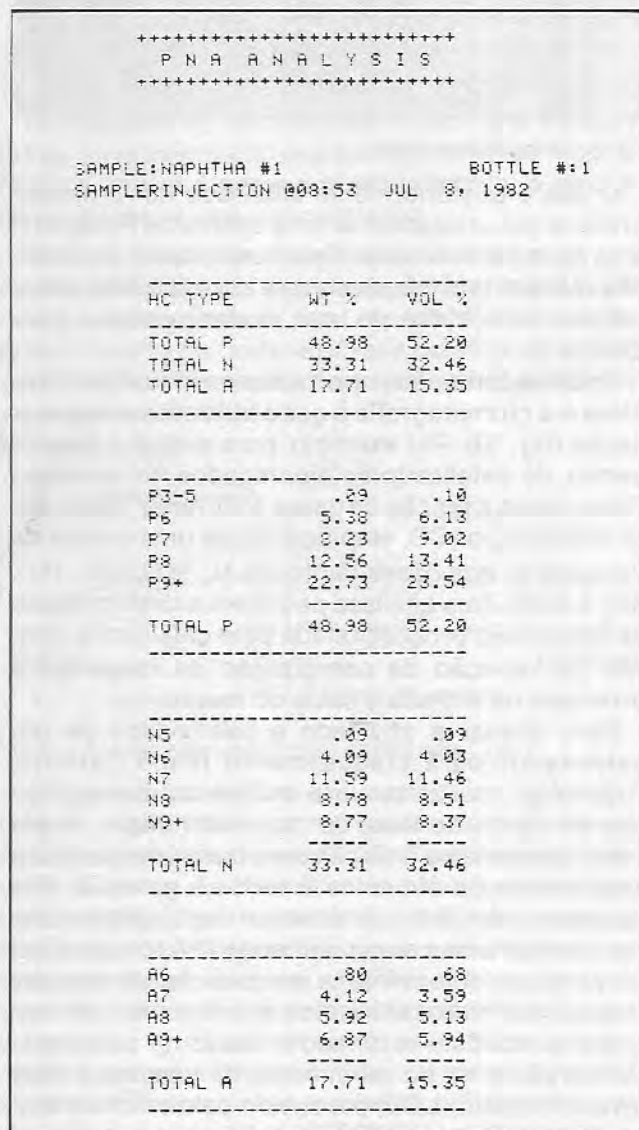


Fig. 8 — Relatório da análise tipo PNA de uma nafta

O craqueamento e hidrogenação de petróleo e a gaseificação de sólidos carbonosos para estudos de fontes alternativas de energia são processos de interesse da PETROBRÁS. Os parâmetros operacionais destes processos podem ser controlados através de análises dos gases gerados. O gás gerado em unidade piloto ou de bancada é recolhido em amostradores ou então é coletado em linha através do uso de válvulas de amostragem instaladas junto à unidade (fig. 9).



Fig. 9 — Uma unidade piloto

O gás é posteriormente analisado por cromatografia à gas utilizando-se uma coluna de Porapak P e de peneira molecular. Os estudos desta composição rendem informações sobre as condições operacionais ou o efeito de uma mudança nestas condições.

Catalisadores são importantes na indústria petrolífera e a cromatografia à gas é utilizada na sua avaliação (fig. 10). Por exemplo, para avaliar o desempenho de catalisadores empregados no processo Clauss para a reação de gases sulfurados, realizam-se análises por CG, empregando-se uma coluna de Porapak Q, dos gases contendo N_2 , H_2O , CO_2 , H_2S , SO_2 e COS . Tais análises permitem a determinação da conversão proporcionada pelo catalisador através da variação da composição de reagentes e produtos na entrada e saída do reator.

Para avaliar a atividade e seletividade de um catalisador para craqueamento (Fluid Catalytic Cracking), realiza-se uma análise cromatográfica dos produtos do teste de "microatividade". Neste caso, craqueia-se uma pequena massa de gasóleo e analisam-se os efluentes líquidos e gasosos. Nos líquidos é efetuada a análise por destilação simulada, usando uma coluna contendo OV-101, com objetivo de se determinar a composição de diversas frações de hidrocarbonetos provenientes de craqueamento. Este resultado é usado no cálculo da conversão e no do rendimento de gasolina e óleo leve do reciclo (LCO) produzido pelo craqueamento. Através da análise do efluente gasoso, geram-se informações sobre o teor do hidrogênio e, utilizan-

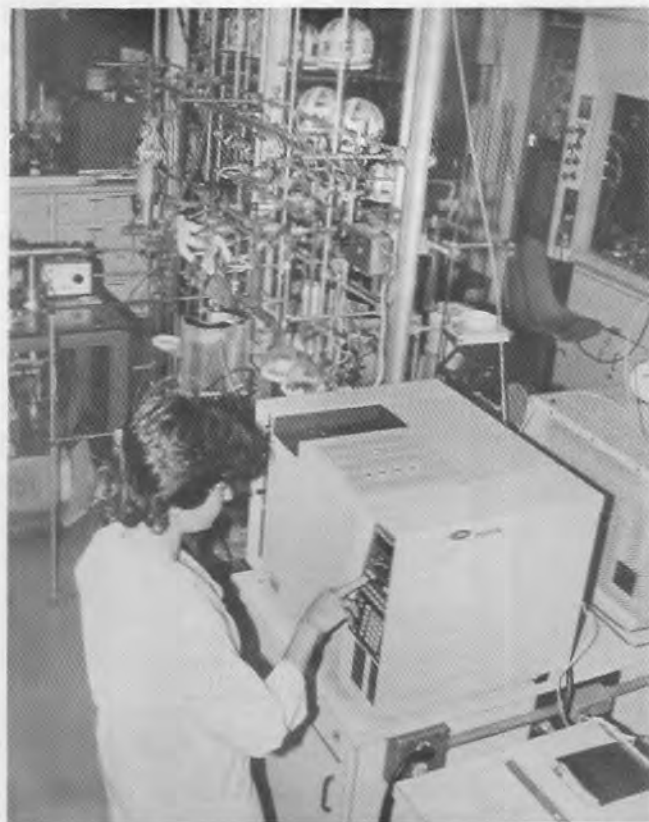


Fig. 10 — Cromatógrafo sendo empregado para estudar o desempenho de um catalisador

do uma coluna contendo dimetilsulfolano e di-2-ethylhexilsebacato, dos hidrocarbonetos presentes, fornecendo dados tanto para efeito de balanço de material quanto para o desempenho do catalisador.

Nafta reformada é um derivado de petróleo bastante importante, sendo o seu preço determinado pelo teor de benzeno, tolueno e xilenos presentes. Realiza-se esta análise empregando a cromatografia à gas com coluna capilar polar de alta eficiência que agrupa todos os componentes não-aromáticos presentes na nafta e separa os aromáticos (fig. 11).



Fig. 11 — Cromatograma típico de uma nafta reformada

Nos casos em que as naftas, destinadas ao uso como gasolinas automotivas e de aviação para exportação, contém hidrocarbonetos insaturados na faixa de 10 a 12 átomos de carbono, estes interferem na determinação quantitativa de benzeno, necessitando assim um método diferente do acima mencionado. Este método consiste na injeção da amostra em uma coluna apolar que separa os componentes por ponto de ebulição, permitindo que os hidrocarbonetos leves sejam enviados a uma coluna polar através de uma válvula de seleção de colunas que permite, também, descartar os componentes pesados. Desta forma é possível determinar o teor de benzeno sem a influência dos interferentes pesados.

No desenvolvimento de pesquisas em processos de produção de produtos petroquímicos básicos intermediários, a cromatografia à gas é empregada para a identificação qualitativa de frações petroquímicas usadas como matéria-prima, acompanhamento de reações por determinação qualitativa e quantitativa dos principais produtos e sub-produtos obtidos a cada alteração efetuada no processo. Entre as aplicações, pode-se ainda citar o uso de cromatografia à gas na determinação da cinética de reações, estudos de catalisadores e determinação de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor para projetos de torres de destilação e extração destinadas a separação e purificação de produtos petroquímicos.

Estudos sobre os teores de impurezas a serem gerados em um processo petroquímico, também são muito importantes. Tais impurezas, se presentes em níveis acima dos especificados, podem ser prejudiciais ao processo, danificando catalisadores, diminuindo o rendimento de reações, alterando características de produto ou mesmo causando graves explosões.

Na pesquisa em processos de polimerização, a cromatografia à gas é também indispensável ao controle e caracterização da matéria-prima, na determinação do teor de monômero residual no solvente usado na reação, no controle da adição de monômeros e determinação da razão da reatividade em copolimerização e ainda pode ser utilizada em acoplamento com pirólise para identificação de polímeros.

Nos estudos visando a obtenção do etano a partir do álcool, a cromatografia à gas é empregada, utilizando-se a Porapak R, para determinar os produtos líquidos (acetaldeído, etanol, éter e dioxano) e gasosos (etano, propeno, butano, acetaldeído, etanol e éter), sendo a análise do gás realizada em linha para acompanhamento da estabilidade do teste.

CROMATOGRAFIA LIQUIDA

O uso principal de cromatografia líquida no CENPES, como na indústria de petróleo em geral,

está no fracionamento de cortes de petróleo em grupos de hidrocarbonetos. São empregados neste Centro de Pesquisas, os métodos tradicionais, tipo aromáticos. Outros métodos vem sendo desenvolvidos, incluindo, por exemplo, a remoção de asfaltenos por precipitação seguido pela separação do restante, numa coluna de sílica gel e/ou alumina ou γ -amino, dos saturados, aromáticos e resinas empregando, respectivamente, hexano, diclorometano e metanol (figs. 12 e 13) como eluentes. As resinas podem ser subfracionadas em ácidos, bases e nitrogenados neutros usando resinas trocadoras de ions e uma coluna contendo $FeCl_3$.

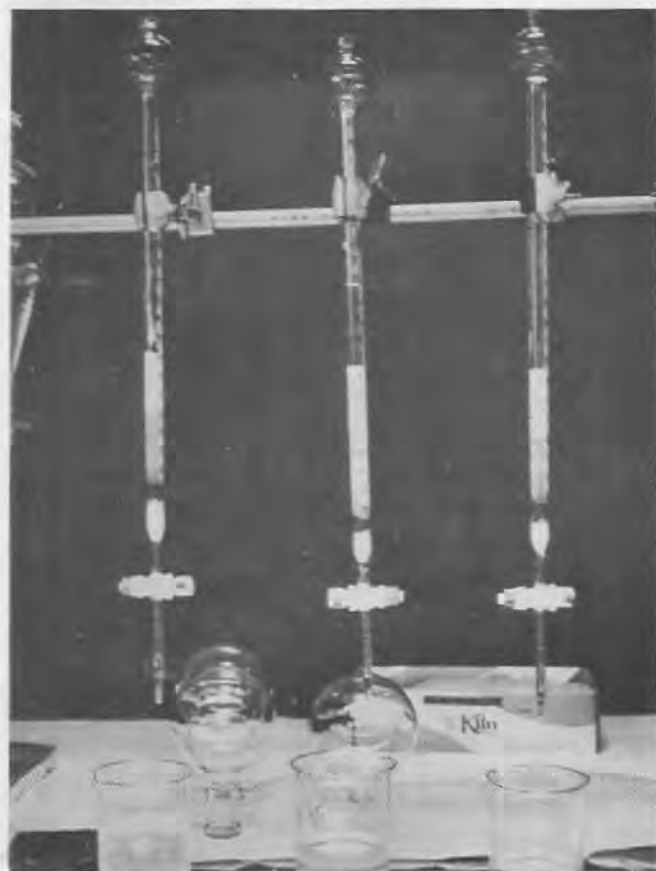


Fig. 12 — Fracionamento de um petróleo por cromatografia líquida convencional

O fracionamento de petróleo em hidrocarbonetos serve como uma etapa de caracterização e é de grande interesse para várias Divisões do CENPES, incluindo a área de geoquímica. Quando realizado em cargas pesadas, serve aos técnicos que necessitam dados visando o melhor aproveitamento de óleos de alto ponto de ebulição (projeto "fundo de barril"). Futuros trabalhos visam a utilização de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) nesta caracterização.

Uma aplicação interessante de CLAE está na determinação de ácidos carboxílicos, tradicionalmente difíceis de serem analisados por cromatografia à gás. Estes, presentes como traços em fenol são em parte responsáveis pela corrosão em unidades de refinarias voltadas à desaromatização de óleos lu-

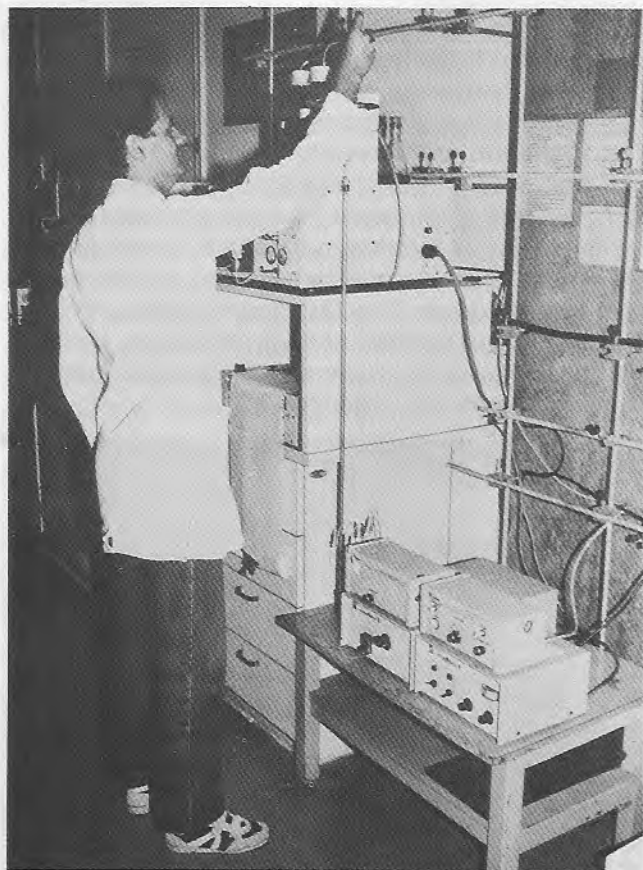


Fig. 13 — Sistema para o fracionamento de uma carga pesada por cromatografia líquida

brificantes. Torna-se importante a dosagem destes ácidos para o cálculo da quantidade de neutralizante a ser adicionado na unidade. No CENPES, esta análise é realizada por CLAE (fig. 14) no extrato obtido por extração com NaHCO_3 .

A cromatografia líquida se mostrou útil no CENPES na análise de polímeros e seus aditivos. Cita-se o acompanhamento de reações de polimerização por cromatografia por permeação em gel para a determinação da distribuição de peso molecular e tamanho de partículas de látices e a quantificação de antioxidantes e seus contaminantes.

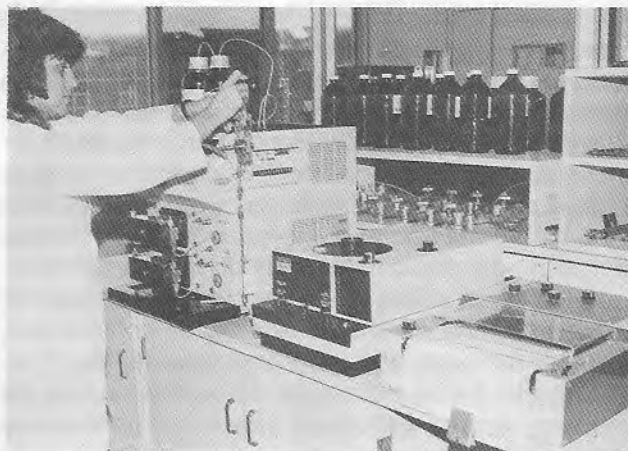


Fig. 14 — Análise de ácidos carboxílicos por CLAE

COMENTÁRIOS FINAIS

Como pode ser visto, a cromatografia tem um papel importante nos trabalhos do CENPES, sendo aplicada em várias áreas para fornecer informações úteis à indústria de petróleo no Brasil.

O CENPES não se considera isolado da "comunidade cromatográfica" deste país. É a opinião do Grupo Informal de Cromatografia que deve-se aproveitar os conhecimentos já existentes no Brasil. Assim foi celebrado este ano, um contato junto à Fundação José Bonifácio para a implantação no CENPES, de toda a tecnologia da confecção de colunas de sílica fundida. Contatos estão sendo mantidos ou iniciados com outras entidades, por exemplo, a PUC(RJ), a USP em São Carlos e o Instituto Militar de Engenharia (RJ) visando aproveitamento de conhecimentos e cooperação mútua.

O CENPES participa no Grupo de Discussão de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (RJ) e tem um representante no Comitê Executivo do 1º Congresso Latino-Americano de Cromatografia a ser realizado em março de 1986. *



AVANÇOS RECENTES EM CROMATOGRAFIA GASOSA

FERNANDO MAURO LANÇAS

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
13560 — SÃO CARLOS, SP

HAROLD M. McNAIR

VIRGINIA POLYTECHNIC INSTITUTE AND STATE UNIVERSITY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
BLACKSBURG, VA — USA.

A Cromatografia Gasosa foi introduzida por A.J.P. Martin em 1952 e, desde então, tem crescido de forma espetacular, estimando-se que o número de cromatógrafos em operação hoje, seja superior a 200 000 (1). Isto se deve às inúmeras aplicações nos campos da Química, Bioquímica, Biologia, Engenharia e outros; sua única limitação é que a amostra precisa ser volátil. Qualquer substância orgânica ou inorgânica pode ser eluída de uma coluna cromatográfica desde que exiba uma pressão de vapor de pelo menos 60 torr.

Nada de revolucionário está ocorrendo no presente na cromatografia gasosa; nem com relação à instrumentação nem com as aplicações. Entretanto, a evolução da técnica é constante.

I — COLUNAS CAPILARES

Sem dúvida o desenvolvimento recente mais marcante na Cromatografia Gasosa foi a introdução das colunas capilares em 1957 (já discutidas em 1956). Sua aceitação mais ampla ocorreu apenas após 1979 com a criação das colunas de sílica fundida. O fato de que as colunas de sílica fundida são mais convenientes que as de vidro, combinado com a alta resolução e tempo de análise rápida inerentes às colunas tubulares abertas, tem popularizado as colunas capilares em praticamente todas as áreas da Cromatografia Gasosa.

Um dos fatores mais importantes nas aplicações das colunas capilares é a escolha do filme estacionário apropriado. Dentre os vários fatores a serem considerados estão a espessura do filme e do diâmetro do tubo.

COLUNAS CAPILARES DE DIÂMETRO INTERNO PEQUENO E FILME FINO

O fator mais importante responsável pelo alargamento das bandas cromatográficas pode ser mostrado pela equação de Golay-Giddings para colunas capilares:

$$H = B/\bar{\mu} + (C_g + C_s)\bar{\mu}$$

onde:

H = velocidade de alargamento

B = Difusão longitudinal

C_g = Transferência de massa na fase gasosa

C_s = Transferência de massa na fase estacionária

$\bar{\mu}$ = Velocidade linear média do gás

No caso de filmes finos de fase líquida, C_s torna-se negligenciável e C_g domina. Neste caso C_g

pode ser representado por $1/f(k)r^2/IDf$ onde f(k) e uma forma mais complexa do fator de capacidade k, mas o fator dominante é o raio da coluna, r. Isto explica a melhor resolução obtida com colunas de diâmetro interno menor.

A Tabela 1 mostra o efeito do diâmetro das colunas em sua eficiência. Como indicado na tabela, colunas de d.i. = 100 μ m podem gerar 11 000 pratos por metro, sendo que uma coluna de 9 metros neste caso poderá gerar 100 000 pratos.

TABELA 1

Efeito do diâmetro interno de colunas capilares em sua eficiência.

Diâmetro interno (mm)	Pratos por metro (N/m)	Comprimento para 100 000 pratos(m)*
0,53	2.100	48
0,32	3.400	29
0,25	4.500	22
0,10	11.000	9

* Assumindo-se uma eficiência de recobrimento igual a 80%.

A figura 1 mostra os resultados de uma análise de gasolina realizada com uma coluna de 25 metros de comprimento por 0,10 mm de d.i.

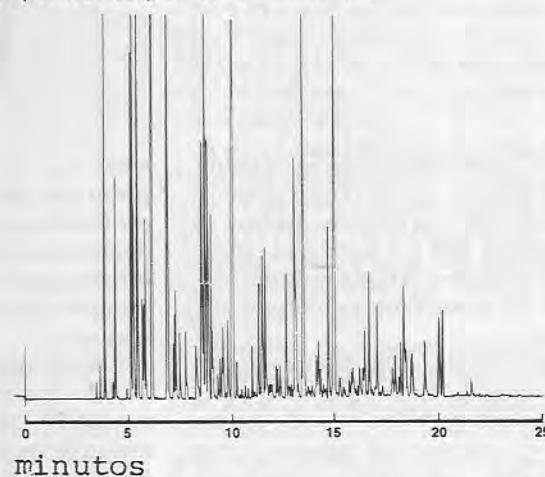


Figura 1 — Análise de gasolina em coluna capilar 25,0m; d.i. 0,10 mm; filme 0,25 μ m; 0,1 μ 1 (split 100:1)

Além do alto poder de resolução e das análises rápidas, as colunas de diâmetro interno pequeno e filmes finos oferecem menor "sangria" em temperaturas mais elevadas, tornando-se úteis para tra-

Cont. pág. 30

QUÍMICA ANALÍTICA APLICADA À INDÚSTRIA DO PETRÓLEO Plano Interlaboratorial de Gás Natural

Redator: Mario Romeu de N. Mendonça
Gerência de Garantia da Qualidade (GGQM) da
Divisão de Química (DIQUIM) do
Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo
A. Miguez de Mello — CENPES/PETROBRÁS

Com a crescente produção de petróleo brasileiro, estão sendo obtidos, também, volumes cada vez maiores de gás natural, que é a parte do petróleo que permanece em fase gasosa nas condições de temperatura e pressão ambientes.

O gás natural tem diversas aplicações, como, por exemplo, na própria produção do petróleo, injetado nos poços para manter sua pressão, como combustível industrial e residencial e como matéria-prima de indústrias petroquímicas. O gás natural pode, também, ser processado em fábricas de gasolina natural, onde são separados hidrocarbonetos leves, gás engarrafado de cozinha (GLP) e nafta leve.

A proporção relativa entre os diversos hidrocarbonetos e os gases inorgâ-

nicos (O_2 , N_2 , CO_2 , He, H_2), que compõem um gás natural, determina suas características, como poder calorífico, densidade relativa e peso molecular médio, e estabelece as condições ótimas de operação das fábricas de gasolina natural.

Esta composição é determinada por cromatografia nos diversos laboratórios da PETROBRÁS distribuídos por todo o território nacional, onde há produção de petróleo. Em geral, os componentes principais do gás natural são separados e quantificados por meio de colunas específicas, porém, devido aos instrumentais utilizados, os laboratórios não seguem a mesma metodologia.

Como diferenças nos procedimentos analíticos podem acarretar discrepâncias nos resultados quantitativos, é im-

portante compatibilizar os laboratórios por intermédio de um plano interlaboratorial.

A programação de um plano interlaboratorial requer muitos cuidados, desde a separação e o envio de amostras representativas, descrição dos procedimentos e recebimento, até a avaliação dos dados obtidos. Neste caso, em que a amostra é um gás, houve necessidade de uma atenção maior na manipulação da amostra.

Foram dez os laboratórios participantes do plano sendo dois do Rio de Janeiro (CENPES e REDUC), um de Macaé (RPSE), um do Espírito Santo (DIES), dois de Salvador (RLAM e RPBa), dois de Aracajú (RPNE e UPGN), um de Natal (RPNS) e um de Manaus (REMAN).

NUNCA ANDA SOZINHO.

2

Quando você compra um produto químico da Rhodia, você não leva apenas o produto. Junto com ele, você ganha anos e anos de muito trabalho, tecnologia e experiência, que fizeram da Rhodia a líder no setor e a mais tradicional fornecedora de produtos químicos do Brasil. A versatilidade e a competência de uma assistência técnica apoiada pelos mais modernos laboratórios de aplicação, sempre pronta a atender você na busca de processos e formulações mais eficientes (solventes em geral, fenol e seus derivados, intermediários têxteis e orgânicos, bem como uma completa linha de pigmentos de silício). Ganha também a garantia de especificações lote a lote, em todos os produtos, além de um perfeito atendimento através de vendas diretas ou dos Distribuidores Autorizados Rhodia.

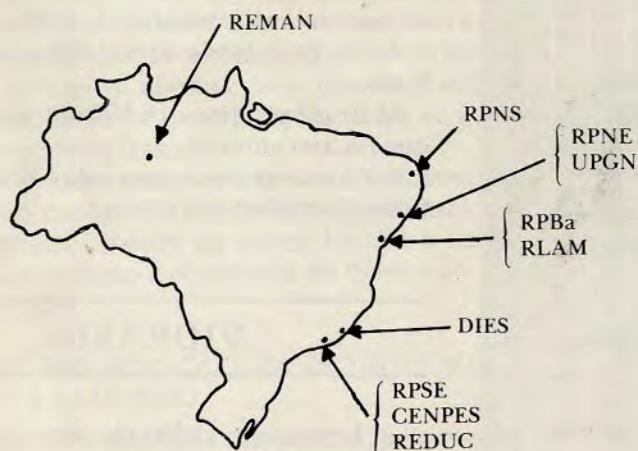
Quando você compra produtos Rhodia, ganha tudo isso e mais alguma coisa. A garantia de estar lidando com uma empresa sempre jovem, dinâmica e voltada para o mercado. Um suporte tecnológico e fabril capaz de identificar as suas necessidades, com maior rapidez e eficiência, desenvolvendo os produtos mais indicados para o seu caso.

E a certeza de estar colocando no seu produto a qualidade de um líder.



DIVISÃO QUÍMICA DE BASE

Av. Maria Coelho de Aguiar, 215 - Bloco B - 7.º andar - CEP 05804 - Caixa Postal 60561 - São Paulo - Fones 545-3622 e 545-3634 - Telex (011) 24391



Localização geográfica dos laboratórios participantes do plano interlaboratorial.

O gás utilizado proveio da Bacia de Campos e foi amostrado, em cinco cilindros de 20 litros, na RPSE. Foi montado um esquema segundo o qual cada laboratório receberia dois cilindros diferentes, e cada cilindro passaria por quatro laboratórios. Ao receber um cilindro, o laboratório deveria analisar seu conteúdo três vezes, se possível num mesmo dia e por um mesmo analista.

Após a realização de todas as determinações, os resultados foram enviados ao CENPES. A análise estatística dos dados permitiu detectar que um dos cilindros não apresentava a mesma composição dos demais, evidenciando, talvez, algum problema na amostragem.

Em relação aos laboratórios, apenas dois apresentaram resultados considerados suspeitos, após a aplicação do

teste DIXON nas médias de cada laboratório.

Os resultados das avaliações dos dados foram analisados, em reunião, por todos os responsáveis pelos laboratórios. Dessa reunião surgiram ações corretivas para sanar as não conformidades encontradas, que serão implantadas a curto prazo.

A partir dos dados de repetibilidade relativos aos laboratórios, conclui-se que os percentuais correspondentes aos componentes principais do gás (metano, etano e propano) devem ser expressos com uma casa decimal, e os demais com duas.

Os dados de reprodutibilidade encontrados mostraram que deve ser melhorado o nível de compatibilização entre os laboratórios, o que será realizado graças ao desenvolvimento e distribuição de um gás natural de referência certificado.

O material de referência certificado servirá para calibrar os laboratórios antes da realização de um novo plano interlaboratorial que reavaliará os laboratórios. *

Fátima Regina Dutra Faria
Clélio Cardoso de Oliveira

PRODUTO FINAL HOMOGENEO

HOMOGENEIZADORES TREU

A TREU, com longa tradição como fabricante de máquinas e equipamentos de alta qualidade para a indústria alimentícia e de processo, oferece uma linha completa de homogeneizadores e bombas sanitárias de alta pressão.



Pela compressão dos produtos a pressões elevadas, na ordem de 100 a 500 bar, seguida de brusca expansão através de uma válvula especial, as partículas são reduzidas para o tamanho de microns ou sub-microns, resultando em suspensões e emulsões de alta estabilidade e qualidade uniforme.

Alguns produtos que podem ser processados em homogeneizadores TREU:

Produtos Alimentícios

Laticínios, massas de sorvetes, produtos de frutas, cremes e recheios.

Produtos Farmacêuticos e Cosméticos

Loções, suspensões, cremes, pastas dentífricas e esmaltes de unhas.

Produtos Industriais

Derivados de petróleo, resinas, tintas e coberturas de papel.

Qualquer que seja o seu problema de homogeneização de produtos, consulte a TREU.

TREU

TREU S.A. - MÁQUINAS E EQUIPAMENTOS
Av. Brasil, 21.000 - CEP 21510 - Rio de Janeiro - RJ
Tel.: (021) 372-6633 - Telex: (021) 21089
Rua Conselheiro Brotero, 589 - Conj. 92 - CEP 01154
São Paulo - SP - Tel.: (011) 826-3500 e 826-3052

Artex Publicidade

DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA

Usina de dessalinização por osmose reversa em Bahrein

Bahrein é um arquipélago no Golfo Pérsico, e que fica perto da costa da Arábia Saudita. Não há água potável nas ilhas.

O recurso é dessalinizar a água do mar.

Encomendada uma instalação para este fim, a Sasakura Engineering Co. a entregou, aparelhamento que usa o processo de osmose reversa.

O equipamento possui uma das maiores capacidades de operação no mundo.

Sasakura comprometeu-se a dirigir e manter a usina no espaço de dois anos.

O valor do equipamento é de cerca de 90 milhões de dólares. *

SIDERURGIA

Produção de aço bruto em 1984 no mundo

A produção mundial de aço bruto atingiu 707 950 000 toneladas, mais 70% que no ano anterior.

A produção no Japão chegou a 105 590 000 t no mesmo ano. Aumento de 8,7%.

A dos EUA foi de 83 940 000 t. Aumento de 9,4%.

O Brasil produziu 18 390 000 t, mais 25,3% que no ano anterior. *

A China, com aumento sobre 1983 de 8,3%, fabricou 43 360 000 t. *

VIDRARIA

Lentes de vidro de alta função

Toray Industries, do Japão, desenvolveu a fabricação de lentes de vidro de alta função, denominadas "Luminous superhard multicoat".

Brevemente elas entrarão no mercado.

Serão produzidas tendo uma função preventiva da reflexão, que lhes foi conferida por um plástico superduro.

Um filme de superfície dura (uma substância de matéria orgânica e de matéria inorgânica) é ainda coberto ou revestido por um delgado filme inorgânico preventivo da reflexão.

CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

HAROLD M. McNAIR
VIRGINIA POLYTECHNIC INSTITUTE AND STATE UNIVERSITY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
U.S.A.

MARIO S. GALHIANE E FERNANDO M. LANÇAS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
13560 — SÃO CARLOS SP

I — INTRODUÇÃO

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) é, provavelmente, o membro de uma família inteira de instrumentos analíticos que mais tem crescido nos últimos cinco anos. Um sintoma disto é o número crescente de trabalhos sobre a técnica apresentados na "Pittsburg Conference for Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy", a maior conferência do mundo na área (mais de 20 000 participantes em 1985). Esta imensa aceitação da CLAE como técnica analítica sugere uma revisão das suas vantagens, limitações, instrumentação e fatores que devem ser considerados quando da compra de um instrumento para CLAE.

No presente artigo, serão examinados alguns aspectos básicos do uso da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Considera-se que a CLAE, como uma ferramenta analítica, foi desenvolvida no final da década de 60 por três grupos independentes: Huber (Áustria), Horvath (USA) e Kirkland (USA). No princípio a técnica foi denominada de Cromatografia Líquida de Alta Pressão (em inglês High Performance Liquid Chromatography, símbolo HPLC) para diferenciá-la da Cromatografia Líquida Clássica, a qual utiliza a força da gravidade para forçar a passagem do eluente (solvente) através da coluna, onde ocorre a separação. Para tal, era necessário o uso de uma bomba de "alta pressão", para poder-se obter fluxos razoáveis. No início da década de 70 verificou-se que a alta pressão não era um fator importante na separação cromatográfica, mas sim, uma exigência decorrente da diminuição sucessiva do tamanho das partículas dentro da coluna. Assim, o uso de colunas mais eficientes exigia emprego de partículas de diâmetro menor e para vencer a resistência oferecida pelo arranjo mais denso destas partículas, tornava-se necessário haver pressões superiores àquelas usadas durante o desenvolvimento da "HPLC". Estabeleceu-se então uma controvérsia sobre a nomenclatura da técnica, por dois aspectos: (1) Pressão não era um fator importante na eficiência das colunas, mas sim o tamanho das partículas; (2) As pressões consideradas altas quando dos primeiros trabalhos (e daí o nome HPLC) poderiam ser consideradas baixas depois de cinco anos.

Uma vez que a técnica já estava suficientemente difundida por todo o mundo decidiu-se manter o símbolo HPLC, internacionalmente reconhecido, e

encontrar-se um nome adequado para a sigla. A escolha recaiu sobre High Performance Liquid Chromatography (HPLC) que recebeu em português o nome de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, CLAE.

A CLAE apresenta vantagens e limitações. Algumas de suas principais vantagens são as seguintes:

II. VANTAGENS DA CLAE

1. As separações podem ser realizadas em uma escala de tempo diminuta quando comparadas com outras técnicas de separação. Em geral consegue-se efetuar uma separação típica em minutos e, em casos especiais com o uso de colunas ultra-rápidas, em segundos (1): Os requisitos básicos para tal são o uso de bombas de alta pressão (em geral 7000 psi) e colunas de alta resolução empacotadas com partículas de diâmetro pequeno (em geral igual ou inferior a $5 \mu\text{m}$).

2. Outra vantagem da CLAE é a alta resolução, ou seja a habilidade em separar um número elevado de componentes com alto grau de pureza. Um exemplo disto é a separação por Cromatografia de Troca Iônica, de mais de duzentos compostos presentes na urina. Isto é possível devido ao uso de colunas eficientes e o auxílio de gradiente de eluição (modificação da composição da fase móvel durante o processo de separação).

3. A grande versatilidade da CLAE consiste em uma vantagem única, o que permite o emprego desta técnica a uma larga variedade de amostras tanto orgânicas quanto inorgânicas. A CLAE permite a análise de moléculas de uma vasta faixa de pesos moleculares desde moléculas pequenas como a água ($PM=18$) até polímeros de pesos moleculares da ordem de vários milhões de daltons. Quanto à natureza da amostra a única grande limitação da CLAE é na análise de gases, uma vez que líquidos ou sólidos (tanto iônicos quanto covalentes) podem ser analisados.

4. A análise quantitativa é realizada de maneira fácil e exata pela CLAE, sendo que erros inferiores a 1% são comuns nesta técnica.

5. Do ponto de vista instrumental a CLAE apresenta uma vantagem muito grande devido a ampla variedade de detectores disponíveis, os quais permitem, em análises corriqueiras, detectar-se quantidades tão pequenas quanto nanogramas (10^{-9}g) de amostra. Com o uso de detectores especiais, tem-se

conseguido detectar quantidades ainda menores, tais como picogramas (10^{-12} g.), o que a torna importante na análise de poluentes, alimentos, produtos medicinais, etc. onde quantidades desta ordem podem ser fatais.

6. O advento dos microprocessadores trouxe uma outra grande vantagem à CLAE: a automação. Os equipamentos modernos permitem a programação automática da injeção, das condições de separação e a impressão do relatório final contendo o tempo de retenção dos picos, a área e/ou altura de cada um por integração e, por comparação com tempos de retenção armazenados na memória, a identificação e impressão do nome dos compostos. A integração da área permite, por calibração apropriada, o cálculo da concentração dos componentes separados.

A CLAE apresenta também limitações.

III — LIMITAÇÕES DA CLAE

1. O maior fator limitante ao uso da CLAE, em especial no Brasil e outros países em desenvolvimento ou sub-desenvolvidos, é o elevado custo da instrumentação e sua manutenção. O preço médio (existem mais caros e mais baratos) situa-se, no Brasil, ao redor de Cr\$ 300 milhões para um sistema simples para pesquisa (contra cerca de US\$ 10 000 nos Estados Unidos), enquanto que um mais completo, com detectores variados e automatizados, custa em geral mais de Cr\$ 700 milhões (cerca de US\$ 25 000). Os solventes, componentes, acessórios também custam um preço bastante alto no Brasil.

2. Apesar do elevado custo do equipamento não existe ainda um detector que seja ao mesmo tempo, universal e sensível para CLAE. O detector ultravioleta apresenta boa sensibilidade, mas é seletivo e apresenta resposta apenas para os compostos que absorvem nesta região do espectro. O detector de índice de refração por outro lado é universal (responde a todos os compostos), porém possui sensibilidade limitada.

3. Outra limitação da CLAE, comum aos outros métodos cromatográficos, é a sua incapacidade de fornecer informações que permitam a identificação dos picos, a despeito de apresentar resoluções superiores. Quando se deseja conhecer a identidade dos componentes eluídos da coluna torna-se necessário o acoplamento de outros instrumentos, tais como um espectrofotômetro UV/VISÍVEL. Apesar do espectrômetro de massa ser o instrumento ideal para este propósito, não existia, até o início deste ano, uma interface realmente apropriada para o acoplamento em linha de um espectrômetro de massa à CLAE, a qual permitisse a otimização das condições cromatográficas e ao mesmo tempo a da espectrometria de massa. Este problema parece ter sido resolvido por Vestel (2) usando o princípio do "thermo spray". Existe uma grande expectativa por

parte dos usuários de CLAE que em breve seja disponível no mercado um espectrômetro de massa de "baixo custo" (se assim podemos dizer) similar àqueles já existentes para cromatografia gasosa (3).

4. Quando comparada a outros métodos de separação a CLAE exige um treinamento mais extenso para que o operador possa ser proficiente na técnica.

IV — INSTRUMENTAÇÃO

Apesar da variação entre os detalhes dos equipamentos existentes, os componentes básicos de um instrumento para CLAE podem ser esquematizados como a Figura 1.

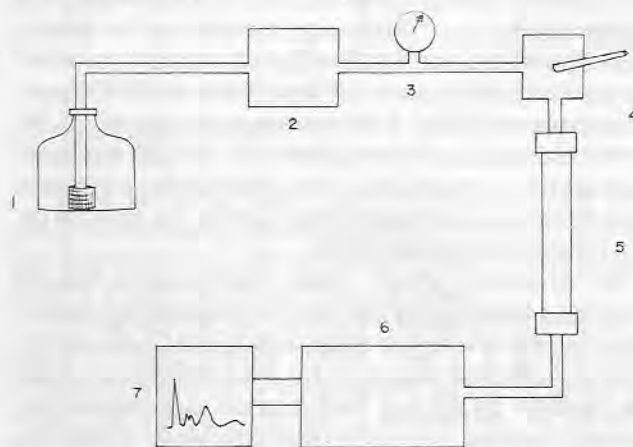


Fig. 1 — Esquema típico de instrumentação básica necessária para a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

As principais partes são:

1. Reservatório do solvente, o qual contém a fase móvel.
2. Bomba, usada para empurrar o solvente através da coluna.
3. Regulador de pressão para monitorar a pressão da bomba antes da coluna.
4. Válvula de injeção, usualmente contendo uma espiral (loop) de volume variável, cuja função é introduzir a amostra na fase móvel.
5. Coluna, usualmente um tubo de aço inoxidável com comprimento variando entre 15 e 25 cm e diâmetro interno entre 2 e 4 mm, densamente empacotado com partículas pequenas (em geral inferiores a $10 \mu\text{m}$ de diâmetro) usado para efetuar a separação.
6. Detector, em geral um fotômetro U.V. usado para determinar a concentração dos componentes da amostra à medida em que são eluídos da coluna.
7. Integrador ou registrador potenciométrico, que produz um registro da análise denominado cromatograma.

Aparece, a seguir, uma descrição resumida da função de cada um dos componentes do sistema cromatográfico.

O solvente (eluyente) é a fase móvel, cujo propósito é arrastar a amostra pela coluna após solubilizá-la

(item 1, Figura 1). Algumas das características desejáveis para um bom eluente são: elevado grau de pureza (em geral espectroscópico) baixa toxicidade, custo e viscosidade. Os mais utilizados são: hexano, diclorometano, acetonitrilo, metanol e água.

A bomba (Fig. 1, item 2), a qual deve ser quimicamente inerte para permitir o uso de grande variedade de solventes orgânicos e inorgânicos, irá pressionar o eluente dentro da coluna com o intuito de vencer a resistência oferecida pelo material que a preenche. Em geral esta pressão é bastante elevada (igual ou superior a 500 psi) de forma a permitir separações rápidas e eficientes. O fluxo típico de uma coluna analítica (25 cm de comprimento por 4 mm de diâmetro interno, preenchida por partículas de 5 ou 10 μm de diâmetro) varia entre 0,5 e 2,0 ml por minuto. Caso a bomba gere pulsos, os mesmos devem ser amortecidos de forma a evitar ruídos e instabilidade no detector. É também desejável que o sistema de bombeamento permita a realização de gradientes de eluição, o que implica numa troca na composição do solvente durante a análise — usualmente um aumento na força do solvente. Em geral isto permite um aumento na resolução e na velocidade da eluição.

A introdução da amostra no sistema cromatográfico (Fig. 1, item 3) é geralmente realizada através de válvulas de amostragem cujo esquema é apresentado na Figura 2.

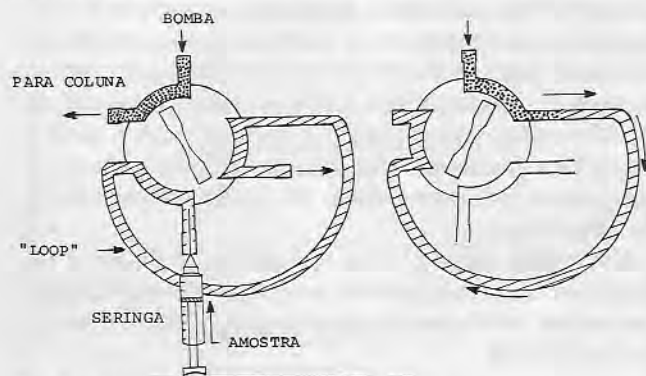


Fig. 2 — Válvula de amostragem para CLAE.

O desenho da esquerda mostra uma espira ("loop") de aço inoxidável sendo preenchida com a amostra através de uma seringa; o excesso de amostra após o preenchimento da espira é eliminado para o lixo. Nesta posição a fase móvel, numa pressão elevada, passa diretamente através da válvula para a coluna sem contato com a espira. Girando-se o rotor da válvula obtém-se a configuração representada no desenho da direita, Figura 2. Agora a fase móvel passa pela espira e arrasta a amostra para dentro da coluna. Além da excelente reprodutibilidade da injeção com estas válvulas, as mesmas oferecem ainda a vantagem de ser automatizadas com grande simplicidade.

As colunas para CLAE, item 4 da Fig. 2, variam largamente dependendo do tipo de separação a ser

efetuada e das características físicas no material a ser usado como fase estacionária. Para separações convencionais são utilizadas colunas de aço inoxidável de diâmetro interno bastante uniforme. Em geral são retas, apesar de que as experiências mostram que podem ser espiral sem prejuízo no desempenho.

As partículas que no início da década de 70 possuíam diâmetros superiores a 20 μm , podem hoje atingir até 3 μm com uma faixa de distribuição muito estreita, ou seja, praticamente todas as partículas do mesmo tamanho. Isto permite que se produzam colunas com uma eficiência fantástica (para colunas contendo partículas de 5 μm é comum obter-se mais que 20 000 pratos teóricos em 25 cm), usadas para obterem separações antes não conseguidas. Com este aumento da eficiência das colunas, obtido principalmente pela diminuição do tamanho das partículas, o comprimento das colunas qualitativas tem diminuído para 15 cm, 10 cm e até mesmo 3 cm.

Para separações preparativas e permeação em gel, as colunas são usualmente mais largas e compridas.

O propósito do detector, item 5 da Fig. 2, é determinar a concentração dos componentes da mostra na fase móvel e gerar um sinal elétrico, o qual é proporcional a esta concentração.

Dentre os vários detectores usados hoje em CLAE, três são mais populares: fotômetros U.V. de comprimento de onda fixo, espectrofotômetros de comprimento de onda variável e detector de índice de refração diferencial. Cada um deles apresenta vantagens e limitações.

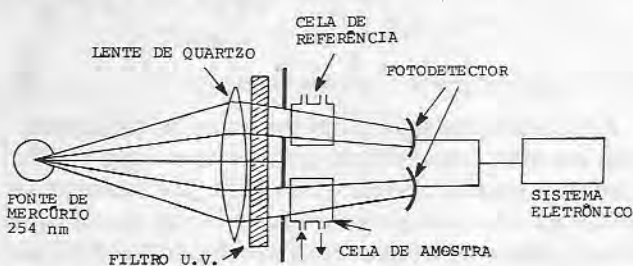


Fig. 3 — Esquema de um fotômetro de filtro para CLAE.

A figura 3 mostra um esquema de um fotômetro U.V. de duplo feixe e comprimento de onda fixo, o detector mais usado em CLAE. Ele é composto de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão que emite radiação principalmente em 254 nm, a qual é focalizada nas células de referência e da amostra. Um filtro apropriado remove a radiação indesejável enquanto que a radiação escolhida passa através das duas células (a de referência é, usualmente, preenchida com ar) e incide em dois fotodetectores. O sinal dos fotodetectores passa por pré-amplificadores e um comparador logarítmico, o qual envia o sinal elétrico para o registrador.

O registrador (item 7, Fig. 2) parte essencial do sistema cromatográfico, gera um registro da saída do detector como uma função do tempo. Em geral usa-se um registrador potenciométrico de 10 mv que permite variar-se a velocidade do papel. Com a popularização dos integradores mais modernos e compactos eles vêm substituindo os registradores uma vez que, além de registrarem o sinal proveniente do detector, são muito mais versáteis, principalmente em análise quantitativa. Os picos são detectados e integrados e os valores dos tempos de retenção e área dos picos são impressos, o que auxilia em análises qualitativa e quantitativa respectivamente. É possível combinar-se um printer-plotter no integrador, permitindo assim a geração de cromatogramas com um relatório completo sobre a análise. É interessante observar que os integradores mais modernos são menores (em tamanho) que os registradores potenciométricos.

V — APLICAÇÕES

As áreas de aplicações da CLAE são inúmeras abrangendo praticamente todos os campos nos quais as ciências da separação se fazem presentes. A seguir são apresentados alguns exemplos selecionados de aplicações da CLAE.

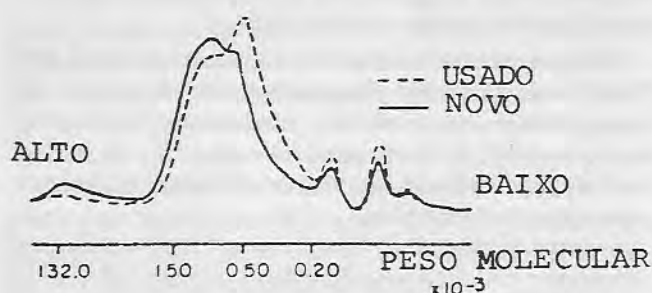


Fig. 4 — Cromatograma de um óleo lubrificante.

A Figura 4 mostra o cromatograma de duas amostras de óleo lubrificante; uma nova e outra usada. Com o uso prolongado, os óleos lubrificantes se decompõem e recombinaem para formar compostos de alto peso molecular, cujo desempenho não é tão bom quanto o do óleo novo. A troca do óleo lubrificante no momento correto aumenta a durabilidade do motor. Uma análise do óleo por CLAE pode mostrar o seu estado, pode ser usado para monitorar a sua condição lubrificante e indicar quando é necessária a troca.

Esta análise é efetuada por cromatografia de permeação em geral, na qual os compostos de elevado peso molecular eluem primeiro e os de menor peso molecular eluem depois. Este tipo de controle de qualidade não é restrito à análise de óleo, mas também aplicado às indústrias de tintas, adesivos e polímeros, dentre outros.

A CLAE pode ser utilizada na determinação rápida da presença de um composto suspeito em uma

amostra. Isto se torna particularmente importante em medicina e Química Forense.

A Figura 5 ilustra a análise de uma amostra de fluido biliar. No desenho da esquerda aparece uma amostra contendo morfina, enquanto que no da direita ela se encontra ausente. A seta no desenho

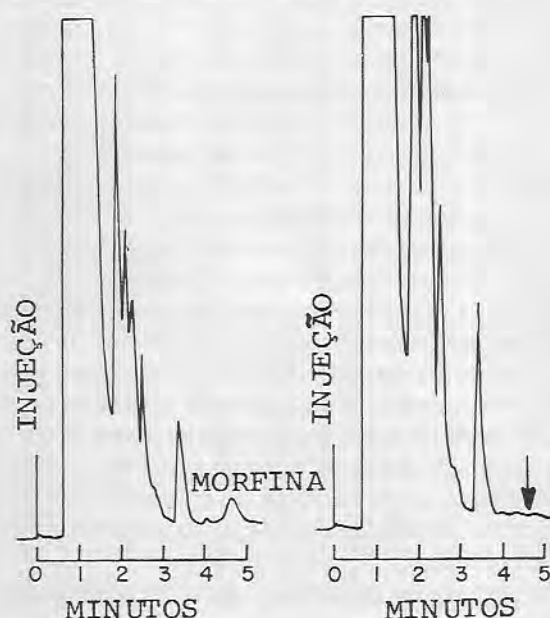


Fig. 5 — Cromatograma de uma amostra de fluido biliar.

da direita indica a posição onde a morfina iria aparecer se estivesse presente na amostra. Em estudos toxicológicos a CLAE é frequentemente utilizada para determinar-se a presença de certas drogas ou metabólitos. Uma grande vantagem da CLAE nestas aplicações é a rapidez com a qual a varredura pode ser efetuada (com uma coluna de vanguarda pode-se efetuar tal análise numa escala de segundos).

Um outro exemplo de aplicação da CLAE é no controle de qualidade de produção de compostos químicos, em especial aqueles dedicados à área da farmacologia.

COMPRIMIDO NOVO COMPRIMIDO VELHO

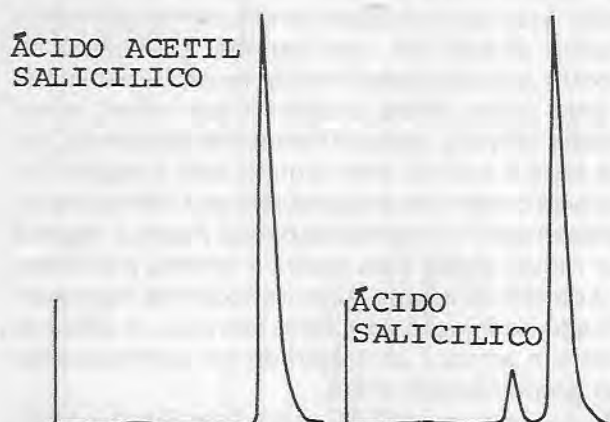


Fig. 6 — Cromatograma de um tablete de aspirina.

A Figura 6 ilustra a análise cromatográfica de duas amostras de aspirina. No cromatograma da esquerda evidencia-se a existência de apenas um pico, sem contaminações, pois trata-se de uma amostra recém-preparada. No cromatograma da direita, o qual corresponde a uma amostra estocada por vários meses na prateleira de uma farmácia, observa-se a presença de um pico correspondente ao ácido salicílico, um produto da degradação da aspirina responsável pelos efeitos tóxicos colaterais geralmente associados à aspirina.

Na área da química de alimentos, CLAE desempenha papel preponderante, especialmente na análise de contaminantes tóxicos. Um exemplo é seu uso na análise de aflatoxinas, substâncias extremamente tóxicas encontradas em amendoins, farinhas, milho e outros cereais. Elas são produzidas

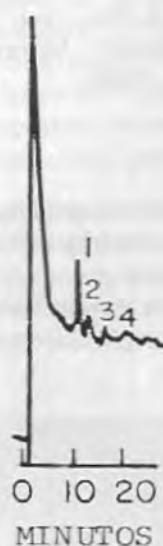


Fig. 7 — Cromatograma de aflatoxinas em creme de amendoim.

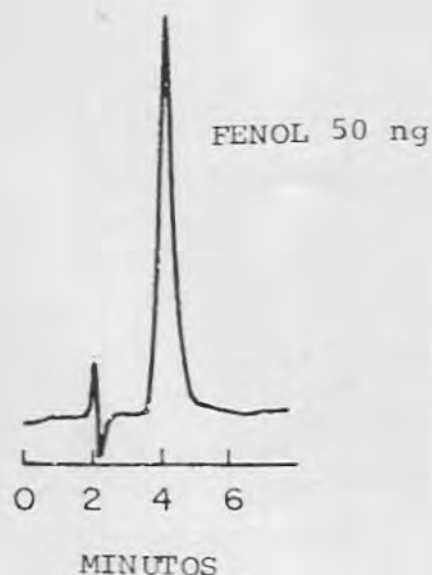


Fig. 8 — Cromatograma de fração de fenol em água.

por fungos no grão e são consideradas nocivas à saúde humana quando sua concentração excede 20 ppb (partes por bilhão) em qualquer produto alimentício, o que torna de extrema importância o controle de aflatoxinas em alimentos ao nível de traços.

A Figura 7 mostra a separação rápida de uma aflatoxina em manteiga de amendoim. O pico correspondente à aflatoxina B-1 (pico 1, Fig. 7) representa uma quantidade de 12 nanogramas (12×10^{-9} g) da referida aflatoxina.

Como último exemplo de aplicação da CLAE, a figura 8 ilustra seu uso na análise de traços de matéria orgânica na água.

Dez microlitros ($10 \mu\text{l}$) de uma amostra de água são injetados e o pico do fenol representa uma parte por milhão ou seja, 50 ng. O controle de qualidade da água requer a detecção de fenóis ao nível de nanogramas. A CLAE representa um meio rápido e sensível para tais medidas.

VI — FATORES A SEREM CONSIDERADOS QUANDO DA ESCOLHA DO EQUIPAMENTO

Quando da compra de um sistema para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência vários fatores devem ser considerados, alguns gerais e outros específicos de acordo com o laboratório onde o sistema será utilizado. Em primeiro lugar é essencial saber se o sistema CLAE irá resolver o problema analítico para o qual está sendo adquirido. Como fonte primária de informação deve-se solicitar do fabricante de equipamentos que demonstre que a técnica é adequada ao problema a ser resolvido. A seguir, é conveniente consultar um livro básico entre os mais recentes (4-6), assim como revistas da área de Cromatografia (7). Para os usuários da técnica existe uma revista dedicada somente à cromatografia líquida (8). Apesar de que muitas amostras podem ser separadas isocriticamente (sem modificação na composição da fase móvel durante a separação) outras, especialmente as mais complexas, requerem o uso de gradiente de eluição, notadamente em pesquisa e desenvolvimento de métodos. Quanto ao detector para uso geral é recomendado o fotômetro U.V. de comprimento de onda fixo em 254 nm, uma vez que a maioria das amostras absorve neste comprimento de onda. Além disso, ele é robusto, relativamente barato e bastante sensível. Um detector com comprimento de onda variável poderá ser necessário se as amostras a serem analisadas incluem hidrocarbonetos não aromáticos, ácidos graxos, açúcares, triglicerídeos e a maioria dos polímeros. O detector de comprimento de onda variável permite uma otimização para que se opere na sensibilidade máxima (escolha de um comprimento de onda de absorção máxima), ou ainda seletividade máxima (escolha um comprimento de onda de forma a

suprimir o ruído provocado por componentes indesejáveis ou da fase móvel).

Os sistemas modulares são mais flexíveis e usualmente mais baratos que os sistemas integrados. A vantagem é que eles permitem um investimento pequeno, e que posteriormente poderá ser aumentado. Por outro lado, os sistemas modulares exigem maior experiência do químico e, em geral, maior tempo para ser otimizado. Os sistemas integrados usam componentes de um mesmo fabricante montados juntos. O tempo requerido para a otimização é pequeno e a própria firma vendedora se encarrega da instalação.

O comprador deve então selecionar o fabricante do qual irá adquirir o instrumento. Em muitos casos as considerações descritas acima irão afunilar a escolha para dois ou três candidatos. Os fatores mais importantes agora são a reputação do fabricante em CLAE e o serviço oferecido após a compra. Um bom quadro da reputação pode ser obtido conversando com cerca de cinco ou seis usuários de CLAE que tenham adquirido um sistema nos últimos dois anos. Um outro fator a ser considerado é o custo relativo desde que a variação não seja superior a 20%. O critério real que deve ser considerado é a relação preço/valor; freqüentemente unidades mais caras oferecem maiores vantagens.

Uma série de artigos publicados no *J. Chromatogr. Sci.* (9) fornece um bom guia inicial para comprador, uma vez que compara produtos pelo modelo e fabricante.

Estes comentários refletem a experiência e opinião pessoal dos autores.

VII — REFERÊNCIAS

1. J.L. Di Cesare, M.W. Dong and L.S. Ettre, "Introducción a la Cromatografía Líquida de Alta Velocidad", Pertrín Elmer, España (1982).
2. D.A. Gartiez and M.L. Vestal, *L.C. Magazine, Liquid Chromatography and HPLC* 3 (1985) 334.
3. Por exemplo o "Mass Selective Detector" do Hewlett Packard e o "Ion Trap Detector" do Finnigan.
4. L.R. Snyder and J.J. Kirkland, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", 2nd ed., J. Wiley (1979).
5. C. Horvath (Ed.), "High Performance Liquid Chromatography", 3 vols., Academic Press (1983).
6. H.M. McNair and B. Esquivel, "Cromatografía Líquida de Alta Presión", Monografía nº 10, série de química, OEA (1980).
7. Por exemplo:
 - a) *Journal of Chromatography*
 - b) *Journal of Chromatographic Sciences*
 - c) *Chromatographie*
 - d) *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatographic Communications (HRC & CC)*
 - e) *L.C. Magazine*
8. *Journal of Liquid Chromatography* (Marcel Dekker Ed.)
9. H.M. McNair, *J. Chromatogr. Sci.* 2 (1973); 12 (1974); 14 (1976); 16 (1978); 20 (1982); 22 (1985).

CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

FERNANDO M. LANÇAS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
13.560 — SÃO CARLOS (SP)

A cromatografia em fase gasosa ou simplesmente cromatografia gasosa (C.G.) é, muito provavelmente a mais valiosa técnica hoje para análise orgânica. Ela tem sido aplicada à separação, identificação e quantificação de virtualmente todos os gases e misturas líquidas, ar, drogas, gasolina, amostras lunares, etc. O desenvolvimento rápido da C.G. desde sua descoberta no início dos anos 50 reflete sua relativa simplicidade e custo relativamente baixo.

I — INTRODUÇÃO

A cromatografia é um método de separação dos componentes de uma mistura, consistindo de duas fases em contacto. Uma fase permanece imóvel (denominada fase estacionária) enquanto que a outra movimenta-se através dela (denominada fase móvel). Quando a última é um gás, a técnica cromatográfica é denominada CROMATOGRAFIA GASOSA. Neste caso, a fase estacionária pode ser tanto um sólido (Cromatografia gás-sólido) quanto um líquido (Cromatografia, gás-líquido). Uma vez que em C.G. a fase móvel é um gás, o sistema necessita ser confinado em um volume fechado. Usualmente este volume consiste de um tubo metálico ou de vidro denominado COLUNA. A fase estacionária, por exemplo um sólido finamente dividido, é colocado na coluna e as extremidades são fechadas com um material poroso (por exemplo, lã de vidro silanizada). Mesmo considerando que estas partículas (fase estacionária) se comprimem densamente dentro da coluna, ainda haverá um considerável espaço vazio dentro dela, através do qual a fase móvel pode fluir. O sólido estacionário oferecerá certa resistência ao fluxo do gás, o que é solucionado pressurizando-se o gás em cilindros apropriados. A técnica cromatográfica mais popular é a zonal, cromatografia de eluição. O termo zonal denota que a amostra (por exemplo 1ml de gás) é introduzida na cabeça da coluna como uma pequena zona ou "plug". A eluição significa que o gás móvel arrasta a amostra para dentro e através da coluna. Uma vez que o gás de arraste flui continuamente através da coluna os componentes da amostra são arrastados por uma fração do tempo permanecendo na fase móvel, enquanto que o restante do tempo permanecem imóveis na fase estacionária. Quanto mais tempo um componente permanece interagindo com a fase estacionária mais difícil será para removê-lo da coluna. Se a fase estacionária for escolhida apropriadamente os componentes da mistura terão diferentes afinidades por ela, permanecerão em diferentes

pontos da coluna e serão eluídos em diferentes tempos. Desta forma os componentes da amostra serão separados um do outro e o objetivo da análise terá sido atingido. Um detector colocado na saída da coluna poderá fornecer-nos uma prova de que a separação ocorreu. O gráfico da resposta do detector em função do tempo fornece um cromatograma, ilustrado na Fig. 1 para uma separação de dois componentes.

Agora, uma definição simples de cromatografia de eluição pode ser introduzida: é uma técnica de separação dos componentes de uma mistura de forma que eles se distribuem entre duas fases uma das quais é estacionária e a outra um fluido que se movimenta. A amostra é aplicada na cabeça da fase estacionária (o recheio ou empacotamento) e lavada continuamente com a fase móvel. Os componentes da amostra migram através da fase estacionária, em diferentes velocidades, dependendo da interação com ela.

A principal diferença entre a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida (CL) é que a amostra deve ser um gás ou um vapor em C.G.. Apesar de que o cromatógrafo pode operar rotineiramente até cerca de 400°C e uma grande variedade de compostos pode ser examinada, existem ainda alguns sólidos e líquidos não voláteis que são mais adequados à C.L.. A principal vantagem da C.G. é ser uma técnica mais rápida que as principais modalidades de C.L.. Até o presente a instrumentação para C.G. é mais simples e barata.

II — INSTRUMENTAÇÃO

Coluna

A coluna é o coração do sistema cromatográfico (Fig. 2). Usualmente é um tubo de aproximadamente 1/4 de polegada de diâmetro interno com comprimento variando entre 1 e 6 metros, podendo ser de vidro, metal (cobre ou aço), alumínio ou plástico. O cobre é geralmente escolhido para fins educacionais pois a coluna é fácil de ser feita e relativamente barata. Por ser reativo, em várias análises o cobre é rejeitado.

A coluna é empacotada (ou recheada) com a fase estacionária. Quando a fase estacionária é um sólido finamente pulverizado e peneirado, ela pode ser introduzida diretamente na coluna para o empacotamento. Entretanto, se a fase estacionária for um líquido, ela deverá primeiramente ser colocada em contacto com um suporte inerte, o "suporte sólido".

do", o qual permite espaços livres para o gás de arraste, a fase móvel. Para este propósito existem sólidos praticamente inertes, tais como as terras de diatomácea, as quais podem absorver cerca de 1/5 de seu peso de uma fase estacionária líquida e ainda aparentar estarem secas. Desta forma, o suporte sólido contendo uma fase líquida comporta-se como um sólido seco. A Fig. 3 ilustra o interior de uma coluna hipotética de cromatografia gasosa, mostrando o suporte revestido pela fase líquida e os espaços vazios percorridos pela fase móvel.

Uma das extremidades da coluna é conectada ao injetor através do qual a amostra pode ser introduzida na coluna. O outro lado é conectado ao detector. Um diagrama esquemático da instrumentação básica para C.G. é ilustrado na Figura 2.

Injetor

As amostras são comumente introduzidas com uma seringa; o volume usualmente injetado é entre 1 e 5 microlitros de amostra líquida e 0,5 e 2 mililitros de gás. O limite inferior é governado pela sensibilidade do detector e o limite superior pela capacidade da coluna.

O sistema de injeção é um bloco metálico contendo um septo de borracha (Fig. 4). A agulha da seringa comprime o septo, a amostra é descarregada no corpo do injetor e a agulha é removida. É desejável que a amostra entre na coluna com o menor volume possível (um "plug"), evitando o alargamento das bandas. Umadas formas de conseguir isto é efetuar a injeção rapidamente.

O sistema de injeção é conectado a uma fonte de gás, que contém a fase móvel ou gás de arraste e fica acondicionado em um cilindro metálico em altas pressões. O gás deve ser inerte, puro e não muito caro. Os gases mais populares são o hélio e o nitrogênio, sendo que o hélio vem sendo progressivamente substituído por hidrogênio, especialmente na Europa e América Latina, devido ao custo elevado.

Detector

O Detector não é fundamental no processo cromatográfico mas é um componente obrigatório em praticamente todos os cromatógrafos. Ele começa a atuar depois que a separação cromatográfica ocorreu, e de forma a permitir o registro da separação ocorrida.

Existe hoje mais de 30 detectores descritos na literatura, dos quais 2 são mais populares: o detector de condutividade térmica (DCT) e o detector de ionização de chama (D.I.C.).

O D.C.T. pode possuir 2 ou 4 filamentos. A seguir será discutido, de forma resumida as principais características de um D.C.T. de dois filamentos. Neste caso, um filamento (transdutor) serve como referên-

cia e o outro para medir a amostra, gerando então um sinal diferencial. Os transdutores são montados dentro de cavidades num bloco metálico, podendo ser feitos de filamentos (fios de resistência metálicos) ou de termistores. Os filamentos são mais adequados, uma vez que operam em uma faixa maior de temperatura.

Os filamentos são colocados em cavidades, cuja área deve ser a menor possível para evitar a dispersão da banda cromatográfica, podendo ser colocados diretamente no fluxo do gás, para respostas rápidas, ou em uma cavidade acessível apenas por difusão, quando então haverá um distúrbio mínimo causado por mudanças de fluxo.

A Fig. 5 mostra o esquema de um detector de condutividade térmica de dois filamentos, construídos de rênio-tungstênio, cuja resistência à temperatura ambiente é cerca de 30 ohms. Os filamentos são aquecidos por uma fonte de corrente contínua — em hélio, tipicamente 250 mA — o que elevará sua temperatura a 150°C e a resistência para cerca de 50 ohms.

O gás na cavidade do DCT conduz o calor dos filamentos quentes para a ala resfriada, em uma velocidade que depende da condutividade térmica. Se a condutividade térmica da amostra eluída da coluna é diferente da condutividade térmica do gás de arraste, quantidades diferentes de calor serão conduzidas para longe dos filamentos. O resultado será que um filamento ficará mais quente que o outro e, portanto, terão resistências diferentes. Esta diferença é convertida para um sinal elétrico, incorporando-se os dois filamentos em um circuito de ponte de Wheatstone (Fig. 5).

Na prática, o detector é ligado e a corrente ajustada (c na Fig. 5) ao valor desejado de forma que os filamentos atinjam a temperatura requerida e estabilizem. A ponte é "balanceada" (Z, Fig. 5) o que significa que o resistor Z é variado até que um lado da ponte (contendo o filamento R) tenha a mesma resistência do outro lado, (contendo o filamento S).

Este procedimento é conhecido como "zeragem" da ponte, uma vez que determinamos o ponto de balanço (equilíbrio) notando a posição do instrumento de leitura (a pena do registrador por exemplo). Será lido zero se a ponte estiver balanceada. Se esta etapa é realizada com hélio ou hidrogênio como gás de arraste fluindo sobre ambos os filamentos, então ambos estarão perdendo grande (e igual) quantidades de calor, uma vez que a condutividade térmica desses gases é alta.

Quando uma amostra é eluída da coluna misturada com o gás de arraste, e passa sobre o filamento da amostra, menor quantidade de calor será conduzida, a temperatura e a resistência do filamento da amostra aumentarão e uma pequena voltagem desenvolverá entre os pontos X e Y (Fig. 5). Esta voltagem é enviada a um sistema de leitura o qual é, usualmente, um registrador potenciométrico. Um

gráfico do sinal versus tempo resultará em um cromatograma similar ao da Fig. 1 para dois componentes.

Aparece ainda na Fig. 5 um outro componente denominado atenuador. Trata-se de um divisor de voltagem usado para reduzir o sinal proveniente da ponte quando muito grande de forma que possa ser enviado diretamente para o registrador. Suas posições são numeradas em múltiplos do número 2 (1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, etc.). Na posição "1" toda a voltagem está sendo enviada para o registrador; na posição "2" somente a metade, na posição "4", somente 1/4, etc.

O circuito elétrico é simples, e os controles individuais existentes no cromatógrafo podem ser facilmente relacionados com as operações descritas. A fonte *dc* pode ser uma simples bateria ou uma fonte de potência retificada para *ac*. Esta última oferece maiores vantagens, flexibilidade e confiabilidade.

Com relação às zonas de aquecimento, pode-se identificar 3 partes que ficam em contacto com a amostra: o injetor, a coluna e o detector. Em cromatógrafos mais sofisticados existem 3 sistemas de aquecimento separados. Em um cromatógrafo isotérmico (mantém a temperatura da coluna constante durante a análise) existem poucas razões para te-se a coluna e o detector em temperaturas separadas. Um forno será suficiente para ambos.

É interessante que a temperatura do injetor esteja acima do ponto de ebulição da amostra para garantir sua vaporização. Por outro lado, ela não deve ser

tão alta a ponto de degradar a amostra durante a injeção. Desta forma, amostras gasosas não exigem que o injetor seja aquecido, uma vez que já se encontram de forma ideal para sua injeção.

O detector de condutividade térmico é amplamente utilizado devido ao seu caráter universal, ou seja, a habilidade de detectar virtualmente todos os compostos independente de sua natureza química. Sua maior limitação é a baixa sensibilidade, o que requer a injeção de volumes grandes de amostras.

Maiores detalhes sobre outros detectores para cromatografia gasosa podem ser encontrados na literatura (1-5).

III — REFERÊNCIAS

1. H.M. McNair and E.J. Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian, U.S.A. (1969)
2. R.L. Grob, "Modern Practice of Gas Chromatography", J. Wiley, U.S.A. (1977)
3. H.M. McNair, "Cromatografia de Gases", O.E.A. monografia nº 23, Série de Química (1981)
4. J.Q. Walter, M.T. Jackson and J.B. Maynard, "Chromatography Systems. Maintenance and Trouble Shooting", Academic Press (1977)
5. R. Ciola, "Fundamentos da Cromatografia a Gás", Edgard Bleicher Ltda. (1985)

CROMATÓGRAFOS LÍQUIDO



AS MELHORES OPÇÕES

A série 2000 é modular e possibilita montar qualquer sistema de cromatografia líquida, inclusive a atualização futura. Oferecemos toda a linha de detectores UV-254, UV-variável, fluorescência, ind. de refração, eletroquímico, condutividade, etc. Possuímos colunas cromatográficas para todos os tipos de aplicação. A série 5000 é o único sistema do mercado controlado por microprocessador, onde se programa o sistema de bombeamento e detectores. Atualize-se.



São Paulo:
Tel.: (011) 533-5444
Rio de Janeiro:
Tel.: (021) 224-4945

tecnologia



balhos a alta temperatura e na análise de traços. A sangria da coluna é diretamente proporcional à massa de fase líquida na coluna, e uma vez que as colunas possuem apenas uma quantidade limitada de fase líquida, a sangria também será muito baixa.

Uma coluna de 50 m com um filme de $1\mu\text{m}$ terá uma sangria 50 vezes maior que uma coluna de 10 m (cinco vezes menos fase líquida) com um filme de $0,1\mu\text{m}$ (dez vezes menos fase líquida). A pressão de vapor da fase líquida não é o único fator que contribui para a sangria: em alguns casos impurezas como oxigênio nos gases de arraste podem causar a degradação térmica da fase.

COLUNAS CAPILARES COM FILMES ESPESSOS

Durante vários anos somente filmes finos eram efetivamente estáveis. Nos últimos anos, com o desenvolvimento de métodos para produzir o entrecruzamento de filmes, fases com 1,3 e até mesmo $8\mu\text{m}$ de espessura tem sido preparadas (2,3). Esses filmes espessos oferecem maior capacidade e maior retenção, fatores importantes na análise de compostos voláteis.

A Figura 2 ilustra a análise de gás natural em uma coluna com um filme de 5 μm de espessura. Tal separação seria difícil com colunas capilares "clássicas" com filmes finos.

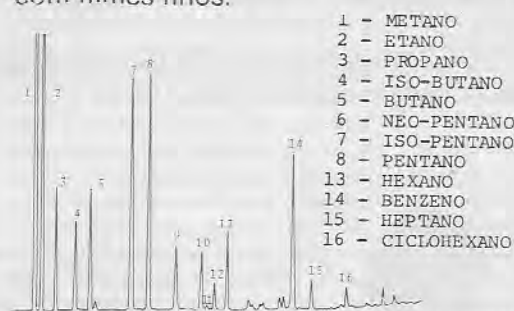


Figura 2 — Análise de gás natural em coluna capilar.

COLUNAS CAPILARES DE DIÂMETRO INTERNO LARGO E FILME ESPESSO

O problema da baixa capacidade (k) das colunas capilares foi solucionado em 1983 com a introdução das colunas "Megabore" pela Hewlett Packard. Estas colunas substituem, com vantagens, as colunas tradicionais de Cromatografia Gasosa (colunas empacotadas ou recheadas). Apesar de existirem em vários diâmetros internos, o mais comum é 0,53 mm (530 μm) uma vez que em diâmetros muito maiores a sílica perde suas características de flexibilidade de manuseio. Por outro lado, este valor (0,53mm) é o limite inferior para que se possa utilizar os injetores e seringas convencionais para injeção direta na coluna. Portanto, a combinação de d.i. largo e filmes espessos, permite a substituição de uma coluna empacotada por uma capilar, mais conveniente.

As colunas "Megabore" não exigem o uso de injetor capilar nem gás auxiliar ("make up"), po-

sendo-se utilizar seringas convencionais para a injeção. Os resultados com relação à resolução, simetria dos picos e tempo de análise são melhores que aqueles obtidos com colunas empacotadas, porém piores que aqueles obtidos com colunas capilares, o que pode desapontar o usuário de sistemas capilares que mude para as colunas "Megabore". Em outras palavras, elas são um bom compromisso entre as colunas "clássicas" (empacotadas) de um lado e as "modernas" (capilares) do outro.

FASES LÍQUIDAS ENTRECruzADAS

As fases líquidas entrecruzadas podem ser lavadas com solventes polares e não polares.

A Tabela 2 ilustra a estabilidade de uma coluna de carbomax 20 m entrecruzada. Os valores de k (indicativos da quantidade de fase líquida na coluna) mostram um aumento de 8% quando a nova coluna é inicialmente lavada com dicloro metano e metanol (k diminui de 14,4 para 13,3). Uma perda adicional de 7% de fase líquida é observada na primeira vez em que a coluna é aquecida a 200°C por 64 horas (13,3 para 12,4). Seguindo este condicionamento, entretanto, lavagens adicionais com água, metanol, cloreto de metileno, assim como o aquecimento a 200°C, não produzirão nenhuma diminuição em k. Observa-se na tabela que o número de pratos teóricos para 2,6 dimetil anilina não muda significativamente durante o curso dos tratamentos.

Dados recentes mostram que as fases líquidas a base de dimetil silicone podem ser exaustivamente extraídas com CO₂ no estado supercrítico sem perdas no desempenho da coluna (4).

TABELA 2

Estabilidade de uma coluna de carbomax 20 m entrecruzada ("cross-linked").

Tratamento	k(2,6-DMA)*	N(2,6-DMA)*
Depois da polimerização	14,4	105.000
5 ml CH ₂ Cl ₂	13,3	108.000
5 ml CH ₃ OH	13,3	—
64h a 200°C	12,4	113.000
5ml H ₂ O	12,4	—
5ml CH ₃ OH	12,4	—
5ml CH ₂ Cl ₂	12,4	110.000
16 h a 200°C	12,4	110.000

* 2,6-Dimethyl anilina

COLUNAS TUBULARES ABERTAS COM CAMADA POROSA (PLOT)

A Chrompack Inc. (5) comercializa desde 1981 uma coluna capilar recoberta com um filme fino de alumina para a análise de hidrocarbonetos leves. Recentemente, introduziu no mercado uma coluna tubular aberta com uma camada porosa contendo peneira molecular 5 Å. Esta coluna é muito útil para a separação de gases inertes, em particular argônio, oxigênio e nitrogênio.

A Figura 3 mostra um cromatograma típico obtido com esta coluna.

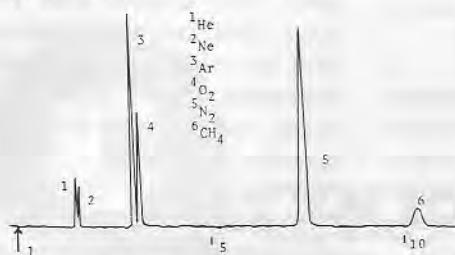


Figura 3 — Análise de gases permanentes em coluna capilar (PLOT) de peneira molecular.

II — DETECTORES SELETIVOS DE MASSA

Apesar da Cromatografia Gasosa ser um excelente método de separação e quantificação, seu emprego em análise qualitativa é bastante limitado, o que se deve ao fato de que o tempo de retenção de um composto é característico mas não único. Além disso, pouca ou nenhuma informação estrutural pode ser obtida a partir de um cromatograma, o que exige que o cromatógrafo seja acoplado a um outro instrumento de forma a obter-se maiores informações estruturais. Via de regra, o instrumento escolhido é um espectrômetro de massa (EM), o qual é muito útil de identificação dos componentes, individuais que eluem da coluna cromatográfica. Infelizmente os sistemas acoplados CG/EM são caros e, em geral, localizados em laboratórios de espectroscopia, onde o cromatógrafo serve apenas como sistema para "purificar" os compostos de interesse do espectroscopia. Por outro lado, os cromatografistas que trabalham com CG necessitam de um EM simples, que funcione como um detector para CG, auxiliando na identificação dos picos cromatográficos.

O Detector Seletivo de Massa ("Mass Selective Detector") da Hewlett Packard comercializado desde cerca de 3 anos e o Detector Aprisionador de Iona ("Ion Trap Detector") reintroduzido comercialmente este ano pela Finningan na Conferência de Pittsburgh são de grande auxílio para a cromatografista e, ao mesmo tempo, simples de serem operados e relativamente baratos. Estes "detectores", bastante populares no momento, tendem a se tornarem amplamente utilizados no futuro próximo.

III — ANÁLISE QUALITATIVA USANDO ÍNDICES DE RETENÇÃO

Os Índices de Retenção de Kovats tem sido extensamente utilizados na identificação de picos em CG. Isto é realizado normalizando-se o comportamento da retenção em relação a alcanos padrões; a reprodutibilidade na medida dos parâmetros de retenção aumenta consideravelmente. Recentemente, os laboratórios de pesquisa da Sadtler (U.S.A.) introduziram no mercado um sistema comercial para a identificação de compostos em CG utilizando uma correlação entre o Índice de Retenção obtido em duas colunas distintas (em várias

temperaturas), sendo uma polar e outra apolar. Para auxiliar na identificação, montaram uma biblioteca de Índices de Retenção na forma de livro e em disco para um computador pessoal (este sistema fez grande sucesso na Conferência de Pittsburgh deste ano). A questão crítica que aparece é sobre a exatidão na medida destes Índices usando colunas e equipamentos comerciais, ou seja, como pode-se estar seguro acerca da reprodutibilidade das medidas.

TABELA 3

Biblioteca de Índices de Retenção da Sadtler*

- I — OV-1
 A) Isotérmica 60, 140, 220, 260, 300°C
 B) Temperatura Programada
 35 — 300°C a 2°C/min
 35 — 300°C a 8°C/min
- II — CW — 20 M
 A) Isotérmica 60, 100, 140, 180°C
 B) 60 — 230°C a 2°C/min
 B) Temperatura Programada
 60 — 230°C a 2°C/min
 60 — 230°C a 8°C/min

* I — 25m, 0,31mm, 0,52 μm, entrecruzado.

II — 25m, 0,33mm, 0,22 μm, fase ligada.

TABELA 04

	Equipamento		Equipamento	
	HP 5880	DPR**	PE-2000	DPR**
Benzeno	641,97 ± 0,0084	641,99 ± 0,0155		
Nonamona-5	1053,61 ± 0,0011	1053,68 ± 0,0027		
Capriato de Metila	1306,43 ± 0,0090	1306,27 ± 0,0047		
Meristato de Metila	1707,27 ± 0,0090	1707,32 ± 0,0048		

* Coluna capilar OV-1, temperatura programada 35-275°C a 8° c/min.

** Desvio padrão relativo

A Tabela 03 lista as condições de temperatura e parâmetros das colunas, enquanto que a Tabela 04 ilustra um exemplo de dados experimentais obtidos com dois sistemas comerciais (6). Observa-se a excelente precisão obtida com ambos os sistemas, o que sugere que o sistema de bibliotecas deverá ser de grande utilidade para os laboratórios de Cromatografia Gasosa.

É sempre interessante lembrar que, nem sempre um detector de massa fornece informações estruturais desejadas, especialmente em se tratando de isômeros, o que pode requerer o uso de parâmetros de retenção para uma confirmação de identidades suspeitas.

Em resumo, apesar da cromatografia gasosa ser considerada uma técnica madura, ela continua em evolução constante para fornecer níveis de desempenho cada vez superiores. Os avanços recentes na tecnologia de colunas e detectores tem contribuindo consideravelmente para que esta evolução ocorra.

PROTEÍNA MONOCELULAR

China experimenta instalar fábrica de SCP

A China planeja entrar na produção de SCP (single cell protein), mas irá aos poucos estabelecendo a indústria.

China Huanqui Chemical Engineering Co. e a Provesta Corp., dos EUA, subsidiária da Phillips Petroleum, assinaram carta de intenção para cooperação técnica na montagem de uma fábrica.

De outra parte, o governo chinês

dispõe-se a instalar uma fábrica experimental, com capacidade de 10 t por ano, com a finalidade de assentar o melhor processo biotecnológico a seguirem as entidades que se forem organizando.

A matéria prima fundamental será ou melão de cana de açúcar, ou álcool metílico. O orientador técnico será inicialmente a firma Davy McKee, dos EUA.

Será importante passo dado praticamente a sociedade constituída pela firma chinesa com Provesta para produzir uma proteína de simples célula pela biotecnologia, destinada tanto à alimentação humana, como ração a animais de criação.

Os fabricantes americanos de "Provesteen" asseguram que o produto apresenta segurança e eficácia quando atende a 50-75% das necessidades de proteína.

Estudos de viabilidade recomendam a construção de fábricas de 30 000 toneladas. *

Kirin Brewery, do Japão, desenvolveu um processo contínuo para obter cerveja pelo uso de um biorreator imobilizador de fermento, possivelmente pela primeira vez no mundo.

Seguindo esta técnica, a cervejaria poderá realizar a fermentação num dia somente, e não em dias.

FERMENTAÇÃO DE CERVEJA

Cerveja obtida por fermentação contínua

A Biotecnologia, servida agora de novos recursos técnicos, entrou no ramo de cervejaria, ao qual dará

novos meios de fabricação mais apressada e, pelo que se espera, mais econômica. *

ARAMID

Aumenta a procura de fibras Aramid

A procura de fibras Aramid cresce. Passará de cerca de 10 milhões de libras em 1984 para quase 25 milhões em 1990. Esta é a conclusão a que chegou a conhecida firma

americana Eldib, de consultoria de mercado.

Um dos motivos é o aumento da criminalidade, que aumenta o número de policiais repressores, que

aumenta a quantidade de roupas feitas com tecidos de fibra protetora.

Uns 300 000 policiais nos EUA usam roupas tanto quanto possível à prova de bala, como de Aramid.

Os observadores do mercado notaram que a fibra Kevlar da Du Pont era preferida à de carbono ou à de vidro. *

A indústria de enzimas industriais nos EUA está crescendo no ritmo de 6,5% ao ano, de acordo com as verificações da firma de consultores Frost & Sullivan.

Está previsto que em 1988 a procura atinja o valor de 255 milhões de dólares.

Os alimentos são os maiores consumidores de enzimas. Constituem um consumo da ordem de 3/4 do total.

É admissível esperar que, neste terreno, em 1988 elas cheguem ao nível de 190 milhões de dólares.

O processamento de alimentos de milho consome mais da metade de enzimas da produção alimentar total. Laticínios consomem cerca de 1/5.

O segundo grupo importante é o de produtos farmacêuticos e aplicações médicas, e deverá chegar em 1988 a 40 milhões.

ENZIMAS

Indústria em crescimento nos EUA

São de relativa importância as enzimas para sínteses químicas.

A produção de óxido de etileno com uso de enzimas lá para 1990 é uma possibilidade.

Isomerase deve ter um crescimento da ordem de 9% ao ano.

Mas a produção de renina somente crescerá nos próximos anos uns 3%.

CARTA DA ABQ

Na atual transição política, o Governo, atendendo aos anseios da sociedade, evoluiu para um repensamento da Universidade em termos de reforma, de futuro e de adequação à problemática nacional.

Uma Comissão foi designada com o propósito de elaborar o texto básico para esta reforma. Contudo, algumas indagações podem ser colocadas com vistas a suscitar o debate: Como se fundamentaria uma reforma Universitária?

- Será que, apenas injetando recursos, melhorando o nível salarial de seus professores, dando retoques na legislação pertinente, a Universidade não cumpriria adequadamente o seu papel?
- Ou se pretende reformar a Universidade por reformar? Por que é moda?
- Será porque a Universidade não se está revelando boa indústria de formação de mão-de-obra?
- Ou a necessidade de reforma decorre do fato de a Universidade ainda não se ter vinculado à demanda do setor industrial, produzindo serviços para apoiar às grandes, médias e pequenas empresas deste País?
- Será porque ela se tem revelado incompetente como um instrumento do poder?
- Será que apenas uma nova legislação sobre o assunto, trazendo em seu bojo grandes modificações, significa que a Universidade brasileira está readaptada para atingir os anseios de seu povo?

Para refletir sobre essas indagações e outras que têm sido levantadas, deve-se presumir uma postura metodológica na qual seja pensada uma Utopia em termos de Universidade — esta seria então colocada como referencial contrastante ao que atualmente existe como modelo e como realidade.

Imaginamos a Universidade, como pensava Bernard Chartres, ao dizer: "... Nós somos anões empoleirados nos ombros de gigantes. Deste modo, vemos melhor e mais longe que eles, não porque a nossa vista seja mais aguda ou a nossa estatura maior, mas porque eles nos levantam no ar e nos elevam a toda a sua gigantesca altura...". Como gerar gigantes e mantê-los livres para que, de seus ombros, possamos ver melhor e mais longe?

A substância maior da ação cultural de um povo está na sua liberdade de pensar. A Universidade deve ser, portanto, o crisol

do pensamento de um povo. Para isto, como ensina Hegel, é necessária a consciência de liberdade.

Espera-se que a liberdade de organização, de auto-regulação, de colocação das idéias seja o fundamento básico de uma reforma Universitária. Isto pressupõe a dinâmica de atualização e reformulação da Universidade, a partir da nossa própria experiência histórica. Se temos diferentes Brasis deveríamos poder ter uma diversidade de Universidades, aderentes às problemáticas de cada região, num envolvimento recíproco com a sua comunidade — para isto, deve ser livre. A Universidade, com ditames centralizados pelo governo soa mais como um instrumento de aculturação, do que um gigante de onde se poderia ver mais e melhor.

É sabido que toda vez que uma atividade se processa num longo período de tempo, sem ser submetida à crítica ou à fiscalização intelectual, tende a tornar-se incontrolável — esta é a situação negativa daquilo que se torna incontrolavelmente livre. Por isso, é relevante a participação ativa de membros da sociedade no seio da Universidade, de modo que haja uma sinergia estimulante e dinâmica para a manutenção do espírito Universitário. A liberdade acadêmica e a autonomia universitária não devem ser vistas como objetivos em si, mas sim como os principais instrumentos que propiciem a Universidade ser, dialeticamente, de forma pluralista, a condutora cultural da sociedade a que serve.

O questionamento e a transmissão do conhecimento podem e devem ser socializados; entretanto, a geração do conhecimento, o fazer científico e mesmo tecnológico, na medida que este é um subproduto da ciência, dependem de especialistas que devem, além da vocação para pesquisas, apresentar alto grau de qualificação.

Deste modo, um pressuposto para reforma seria o de dar à Universidade os instrumentos necessários para superar todos os óbices burocráticos, institucionalizados, a fim de que as melhores competências e vocações encontrem o ambiente adequado para atuarem e colocarem suas inteligências a serviço da sociedade. Assim, deve ser incentivada uma competição saudável entre as Universidades, na medida em que aquelas bem estruturadas e administradas, venham absorver e manter, enquanto competentes, os melhores especialistas daquelas áreas do conhecimento, eleitas para as suas atividades.

Em outra vertente, a Universidade deve ser aberta à absorção de especialistas estrangeiros que fertilizem, no embate das idéias, o nível da nossa criação científica, pois, sendo a ciência universal, o intercâmbio, a participação e a vivência desses pesquisadores devem ser apoiados e estimulados.

Para ser Docente Universitário, as únicas exigências deveriam ser a qualificação e o respeito à Constituição e às Leis do nosso país.

As Universidades de alta qualificação internacional têm apoiado a soberania de seus países, estimulado a dinâmica de suas culturas, buscando, onde for possível, as competências apropriadas ao seu desenvolvimento.

Num Governo democrático, os recursos financeiros existirão na medida em que a Universidade seja percebida como a seiva essencial para, com outros instrumentos da sociedade, contribuir livremente com idéias, ações e atividades que levem a soluções inteligentes para a resolução da problemática política, social, econômica, científica e tecnológica deste país.

Ao nível da democracia que estamos aprendendo e apreendendo, tomamos a liberdade de fazer algumas colocações que imaginamos como os pressupostos básicos de uma reforma universitária, onde os objetivos e a estratégia de ação de nossas Universidades seriam aperfeiçoados no dia a dia e na própria evolução cultural e histórica da nossa Sociedade.

ROBERTO RODRIGUES COELHO
Presidente da ABQ

AGENDA

9ª REUNIÃO DA ISMAR

Rio de Janeiro, 29 de junho a 5 de julho, 1986.

A International Society of Magnetic Resonance (ISMAR) realizará a sua 9ª reunião trienal no Rio de Janeiro em 1986. Inclui aplicações e promoverá a interação entre cientistas dos diferentes campos de ressonância magnética, encorajando a exploração de tópicos interdisciplinares. A reunião será realizada no Hotel Glória e contará também com uma exposição em que os participantes poderão examinar os últimos desenvolvimentos em instrumen-

tal para ressonância magnética e assuntos afins.

Os trabalhos poderão ser apresentados sob a forma de exposição oral ou de cartaz ("poster"). A data limite para recebimento de resumos é 1º de fevereiro de 1986. Estes devem ser de qualidade adequada à reprodução fotográfica e incluir o original e três cópias.

Instruções para datilografia:

- O resumo deve ser batido em espaço simples e ocupar um retângulo de 15cm de largura por 11,5cm de comprimento, não excedendo estas margens (aproximadamente 300 palavras);

- Recomenda-se máquina IBM e esfera prestige elite;

- O título deve estar em maiúsculas seguido imediatamente pelos nomes e endereços dos autores (autor principal indicado por asterisco *);

- Não pular uma linha após o título. Iniciar texto na linha seguinte após cinco espaços.

Informações:

9th ISMAR MEETING

Ney V. Vugman C/O Congrex do Brasil
Rua do Ouvidor, 60/614
20040 Rio de Janeiro, RJ

SAC 86: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ANALYTICAL CHEMISTRY AND ATOMIC SPECTROSCOPY

Bristol, Reino Unido, 20 a 26 de julho, 1986.

V SEMPOL — SEMINÁRIO DE POLÍMEROS BRASIL-CHII.E

Rio de Janeiro, 28 de julho a 1 agosto, 1986.

6th INTERNATIONAL CONGRESS OF PESTICIDE CHEMISTRY

Ottawa, Canada, 10 a 15 de agosto, 1986.

EIGHTH IUPAC CONFERENCE ON PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

Tóquio, Japão, 24 a 29 de agosto de 1986.

Promoção:

Chemical Society of Japan

Patrocínio:

Pharmaceutical Society of Japan; Agricultural Chemical

Society of Japan; Society of Polymer Science, Japan;

Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan.

Temário:

"Molecular Interactions and Reaction Intermediates".

Informações:

Secretary of the Eighth IUPAC

Conference on Physical Organic Chemistry

C/O The Chemical Society of Japan

1-5 Kanda — Surugadai, Chiyoda — KU
Tóquio 101 — Japão

WORLD CHEMICAL CONGRESS — THE CHEMICAL INDUSTRY: WHERE IN THE WORLD IS IT GOING?

Newport Beach, EUA, 7 a 10 de setembro de 1986.

Programa Preliminar:

- The Role of the Chemical Industry in the 1990's.

- The Leading Edge of Chemical Technology.

- The Environment: Entering the 21st century in Better shape.

- The World of Chemical Specialties.

- Managing the Future — At Home and Abroad.

- Have Plastics Peaked?

- Inorganics — Dull but not Boring.

- World Petrochemicals: Will the Middle East Dominate?

Informações:

World Chemical Congress

139 Chestnut Avenue

State Island, NY 10305, EUA

31st IUPAC CONGRESS

Sofia, Bulgária, 13 a 18 julho, 1987.

MICROCOMPUTADORES

E QUÍMICA

Iniciamos no número anterior uma coluna que tem como objetivo o estímulo à criação, e divulgação entre os químicos, de programas aplicativos simples de utilidade no laboratório e na indústria. A proposta básica é a de utilização de microcomputadores fabricados no Brasil e das diversas linguagens BASIC. Neste sentido, publicaremos contribuições, que devem ser dirigidas a:

Ricardo Bicca de Alencastro

Instituto de Química — UFRJ

Bloco A — Centro de Tecnologia — 6º andar

Cidade Universitária — Ilha do Fundão

21910 — Rio de Janeiro, RJ

As contribuições devem ser datilografadas (ou formatadas por microcomputador) em espaço 3 em papel 210 x 297 mm, respeitando-se 3 cm como margens superior e esquerda e 2 cm, como margens inferior e direita. O texto escrito em duas vias não deve passar de uma folha e apresentar, de forma resumida, o programa aplicativo e

um exemplo de seu uso. Eventuais figuras, reduzidas ao mínimo, devem ser feitas a nanquim em papel vegetal e ter no máximo 11 cm de largura. As legendas das figuras devem ser datilografadas em folha à parte. A contribuição deve ser acompanhada de uma listagem, em duas vias, do programa. Excepcionalmente, aceita-se cópia em disquete 5 1/4" nos sistemas da linha APLE E TRS-80. Pede-se, ainda, uma declaração autorizando a divulgação do programa e seu uso por terceiros.

UTILIZAÇÃO DE MICROCOMPUTADOR NA DETERMINAÇÃO DE ÁREA DE BANDAS EM ESPECTROFOTOMETRIA.

EQUIPAMENTO: Microcomputador AP-PLE II plus com 64 K de memória RAM com pelo menos um "disc-drive" ou acesso a "cassete".

Na análise quantitativa de substâncias por espectrofotometria é, às vezes, conveniente substituir a dosagem em um só ponto e a lei de Lambert-Beer pela dosagem envolvendo a área sob a banda de absorção. Isto é particularmente verdade no caso se instrumentos de prisma quando se usam fendas muito largas. A determinação da área por métodos gráficos (com o auxílio de um planímetro, por exemplo) ou pela técnica da pesagem do papel são trabalhosos e envolvem erros relativamente elevados.

Desenvolvemos um programa em BASIC para a determinação de área de bandas de absorção em espectrofotometria de infravermelho ou ultravioleta-visível pelo método de Sympon. Tudo que o programa pede é uma listagem de intensidade de absorção (neste caso em absorvidade molar) e freqüências (no presente caso cm⁻¹). Com pequenas alterações o programa pode ser utilizado para qualquer unidade de intensidade ou em comprimento de onda, não se limitando, ainda, apenas à espectrofotometria.

Sob este aspecto pode facilmente ser adaptado a qualquer problema onde se necessite de área sob curvas. Como exemplo de aplicação determinamos a área da banda de deformação axial da vibração OH de alguns álcoois lineares.

A Tabela I mostra os resultados que obtivemos em comparação com dados da literatura obtidos por integração gráfica.

Autores: Paulo Romero Z. Pinto

Renan M. Baptista

Rogério M. Perez

TABELA I — Área integrada da banda de deformação axial do vibrador OH de alguns álcoois lineares — solução 0,04 M em tetracloreto de carbono.

álcool	área da banda (calc.) (cm ⁻² .1.mol ⁻¹)	área da banda (gráfica) ¹ (cm ⁻² .1.mol ⁻¹)
DODECANOL	876	859 ± 40
TRIDECANOL	806	835 ± 35
HEXADECANOL	956	937 ± 40

¹L. Wilson, R. Bicca de Alencastro e C. Sandorfy, Can.J.Chem. 63 (1), 40 -45(1985)

CENA QUÍMICA

CONSELHO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO PASSA PARA O MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Cinco meses após a criação do Ministério da Ciência e Tecnologia saiu o Decreto nº 91 582, de 29 de agosto de 1985, que consolida algumas mudanças decorrentes da criação do Ministério. Entre as modificações introduzidas está a instituição do Conselho Científico e Tecnológico — CCT como órgão autônomo, a nível de Ministério.

Como se sabe, o CCT é o órgão colegiado máximo do Sistema Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico — SNDCT. Era reservada ao Conselho, entretanto, uma função apenas consultiva, decorrente de sua vinculação à Presidência do CNPq, órgão ao qual cabia definir a política de ciência e tecnologia a nível nacional.

A criação do Ministério da Ciência e Tecnologia implica em uma nova iniciativa governamental no sentido de articular e coordenar as diversas atividades da área. O papel do CCT na reorganização institucional daí decorrente é fundamental, pois este é o foro onde representantes da comunidade científica e membros de agências e órgãos governamentais se reúnem para compatibilizar as propostas e atividades dos diversos integrantes do Sistema.

Atribuir ao CCT um papel de liderança na definição da política científica e tecnológica e na distribuição de recursos para a área implica também em reestruturá-lo e dar-lhe maior autonomia. A criação de uma Comissão para este fim no âmbito do Ministério da Ciência e Tecnologia e a transferência do CCT bem como de dotações orçamentárias referentes ao FNDCT, PADCT, PDCT, etc. também para o Ministério indica que estas ações devem acelerar-se de agora para diante.

DOCUMENTO PEDE REVISÃO DO PADCT

Um documento denominado *Termo de Referência*, elaborado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia com a colaboração de cientistas, especialistas e técnicos de agências governamentais, aborda os diferentes temas que serão tratados durante o "Debate Nacional" promovido pelo Ministério. Este debate pretende abordar, em âmbito nacional, o papel da ciência e tecnologia no Brasil e foi planejado em articulação com entidades representativas da comunidade científica.

Os temas são:

- Ciência e Tecnologia e o Futuro da Sociedade Brasileira.
- Ciência e Tecnologia, Necessidades Sociais e Desenvolvimento Econômico.
- Ciência e Tecnologia e o Desenvolvimento Regional.

— Requisitos Humanos e Materiais para o Desenvolvimento Científico.

— Pesquisa, Tecnologia, Setor Público e Empresa Nacional.

— Organização Institucional da Ciência e Tecnologia no Brasil e a Participação da Sociedade.

O tema referente a "Requisitos Humanos e Materiais..." aborda a questão dos recursos para o financiamento à pesquisa no nível federal. Entre estes está o PADCT, recentemente debatido na presença de seu novo Secretário Executivo no Congresso Brasileiro de Química (a cobertura do Congresso está prevista para um dos próximos números). O PADCT tem sido uma questão polêmica desde seu início, tendo a ABQ participado de vários debates em torno do Programa. Veja abaixo como o documento trata o assunto:

"Dentre os programas de financiamento à pesquisa existentes hoje, cabe especial referência ao Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico — PADCT. Este programa, que teve sua operação inicial em 1984, é produto de um convênio assinado entre o governo brasileiro e o Banco Mundial. Prevê inicialmente o empréstimo de US\$ 72 milhões para comprometimento no prazo de seis anos, pagáveis em 15 com carência de três de acordo com os padrões do Banco, bem como uma contrapartida do governo, em cruzeiros, no valor de US\$ 143 milhões.

Pretende financiar dez áreas de conhecimento e é dirigida pela Secretaria de Tecnologia Industrial, CAPES, CNPq e FINEP. No estabelecimento de um debate sobre a política científica, a referência a este programa é indispensável porque ele tem sido objeto de grande discussão na comunidade científica e, mais recentemente, entre setores do próprio governo. Esta discussão tem girado em torno dos seguintes pontos principais:

a) Tendo sido proposto como um programa suplementar aos demais, o PADCT — por força do contrato com o Banco Mundial — tem seus recursos relativamente assegurados, ao contrário dos outros programas, onde tem-se observado redução. Por outro lado, o PADCT objetiva apoiar um número restrito de áreas de conhecimento, sendo que mesmo estas continuam a ser apoiadas pelos demais programas.

b) Para ser implementado, o PADCT projetou uma pesada arquitetura burocrática, composta de vários níveis de colegiados que, no segundo ano de existência, ainda não demonstrou eficiência em sua operação. Além disso, esta mesma arquitetura, em seu vértice, traz o germe da constituição de uma superagência, acima e fora das existentes, iniciativa amplamente discutível.

c) O PADCT exerce um estilo de fomento, de tipo concorrencial, cuja eficácia na realidade brasileira é também motivo de discussão. A experiência de dois anos de funcionamento tem mostrado que a baixa densidade de recursos humanos engaja-

dos na pesquisa, aliada à escassez de recursos financeiros nos programas tradicionais, tem feito com que grupos de investigadores modifiquem suas linhas de pesquisa para poder enquadrar-se nos editais, levando a distorções.

d) Finalmente, tem-se discutido o grau de interferência do Banco Mundial nos assuntos de ciência e tecnologia brasileira, a partir da instalação do PADCT. Esta interferência dá-se através da participação de cientistas estrangeiros no mais alto colegiado do Programa (GEA) e, ainda, através do envio de informações básicas individualizadas de todos os projetos aprovados à sede do Banco, fora do país.

A discussão deste e de outros pontos relativos ao PADCT não deve se orientar num sentido xenófobo e ingênuo de rejeição pura e simples dos recursos em divisas postos à disposição da pesquisa. Os dólares do Banco Mundial são amplamente necessários e bem-vindos, desde que sua utilização não implique exigências e mudanças na estrutura de apoio à pesquisa científica, particularmente mudanças não debatidas pelos usuários. Aliás, já existe, na área tecnológica, grande tradição de empréstimos em dólares, principalmente com o Banco Interamericano de Desenvolvimento, que, em sua administração, nunca propôs exigências descabidas.

Recursos financeiros para os programas de fomento, institucionalização da pós-graduação e revisão do PADCT, são as três áreas onde é necessário ação imediata, concentrada e contínua, objetivando que, ao final de 1987, a pesquisa científica no Brasil esteja apta a uma nova decolagem, capaz de fornecer os insumos necessários ao desenvolvimento do país na virada do século."

MICRODOSAGEM

- A ABQ será uma das organizações patrocinadoras da 9ª Conferência Internacional de Educação Química da IUPAC, prevista para 26 a 31 de julho de 1987 no Campus da USP, em São Paulo.
- O Dr. Paulo Nogueira Neto foi nomeado para a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento. Trata-se de um organismo novo e autônomo, criado para examinar os problemas críticos sobre o meio ambiente e desenvolvimento e propor à comunidade internacional melhores meios e vias para resolvê-los.
- Algumas pessoas acham que é arriscado trabalhar em uma indústria química. Entretanto, estatísticas dos EUA revelam que este é o segundo ramo industrial mais seguro (três vezes mais seguro do que a média da indústria em geral e seis vezes mais segura do que o próprio governo americano).
- Estudos de superfície têm aplicações cada vez mais amplas. Um grupo de pesquisadores da University of Florida desenvolveu um instrumento para medir as for-

ças de adesão entre lentes de contato de acrílico intraoculares e a córnea do olho.

- Não há dúvida de que ainda há muito para os químicos aprenderem com a natureza. Agora o grupo de Nova Ciência da Imperial Chemical Industries verificou que sistemas biológicos podem levar à identificação de novas rotas para chegar a polímeros que não podem ser obtidos por via química.

- Estimulado pelo sucesso alcançado nos trabalhos relativos a vidraria de laboratório (Rev. Quím. Ind., julho de 1985, página 4), o CENPES-DIQUIM vai agora implantar a garantia de qualidade em reagentes químicos.

- R. Byron Bird, E.N. Lightfoot e W.E. Stewart, autores de "Transport Phenomena" (Fenômenos de Transporte) foram homenageados por ocasião dos vinte cinco anos da primeira publicação do livro. Os três autores, que ainda fazem pesquisas em suas respectivas áreas, deslocaram a ênfase de operações unitárias para: mecanismos de transporte, sua descrição mate-

mática, e os elementos em comum entre momento, energia e transferência de massa. Unificaram, assim, uma parte substantiva do currículo de engenharia química.

- A remoção de compostos orgânicos de baixo peso molecular dissolvidas em água por ultrafiltração ganhou novo impulso com o uso de micelas. Pesquisadores da University of Oklahoma usaram cloreto de n-hexadecilpiridínio para remover octanol de correntes aquosas.

- A ABQ está estudando a possibilidade de trazer para o Brasil o Congresso Internacional sobre Química e Plantas Medicinais que está sendo realizado em anos ímpares.

- Cálculos de propriedades físicas a partir de estrutura molecular ganham maior precisão usando modelos não-lineares de contribuições de grupos. Sua aplicação à previsão do ponto de ebulição de 1169 compostos orgânicos dá resultados com erro absoluto de 1,29%.

- A proposta para uma nomenclatura nodal, que resultou dos trabalhos da Comissão da ABQ e foi apresentada no XVI Congresso Latino-Americano de Química, vai ser publicada no *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*. Representa uma racionalização e simplificação de regras que iam tornando-se cada vez mais difíceis de empregar.

- A turbidez de bebidas com base de limão (batida, caipirinha, etc.) não é afetada pela quantidade de álcool. Pesquisadores de Pasadena, EUA, verificaram que a "nuvem" uma suspensão fina de material particulado que muito contribuiu para as qualidades de sucos cítricos, é constituída de proteínas complexas, insolúveis em meio aquoso.

- Os primeiros produtos químicos preparados no espaço estão sendo comercializados. São esferas de poliestireno que possuem um diâmetro uniforme de 10 μ m e servem para a calibração de instrumentos que fazem medidas na faixa de micrômetros. (Até agora na Terra só era possível chegar até 2 μ m).

PROGRESSOS RECENTES EM RMN ORGÂNICA

Uma "Workshop" sobre Progressos Recentes em RMN Orgânica será realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), no período de 7 a 11 de julho de 1986. Esta reunião contará com o apoio da FAPESP, NSF (USA), FNRS (Bélgica), CONICET (Argentina), CNPq, SBQ e UNICAMP.

OBJETIVOS

Visa avaliar o desenvolvimento da pesquisa em RMN no país e permitir o amplo intercâmbio de informações entre os participantes.

PROGRAMA

Serão apresentadas conferências, haverá mesas redondas e sessões de comunicações.

IDIOMA

O idioma oficial será o inglês no caso das conferências, das mesas redondas e dos resumos das comunicações, para permitir a interação entre todos os participantes. O texto completo das comunicações (painéis) poderá ser em português, espanhol ou inglês. Vários conferencistas estrangeiros falam fluentemente o espanhol.

CONFERENCISTAS

Barfield, M. — University of Arizona; Bothner-By, A.A. — Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh; Contreras, R.H. — Univ. de Buenos Aires; Eliel, E.L. — Univ. of N.Caroline-Chapel Hill; Fujiwara, F.Y. — UNICAMP, Campinas; Grutzner, J.B. — Purdue Univ., Indiana; Kowalewski, D.G. — Univ. de Buenos Aires; Kowalewski, V.J. — Univ. de Buenos Aires; Lambert, J.B. — Northwestern Univ., Illinois; Laszlo, P. — Université de Liège; Marsaioli, A.J. — UNICAMP, Campinas; Martins, M.A.P. — UFSM, Santa Maria; Mazzaola, E.P. — FDA, Washington; Rittner, R. — UNICAMP, Campinas; Seidl, P.R. — IME, Rio de Janeiro; Vanin, J.A. — USP, São Paulo;

Wemmer, D.E. — Univ. of Washington; Yannoni, C.S. — IBM, California.

COMISSÃO ORGANIZADORA

J.B. LAMBERT (Coordenador, USA); R. RITTNER (Coordenador, Brasil); V.J. KOWALEWSKI (Argentina); J.B. GRUTZNER (USA); J.A. VANIN (Brasil); N.F. HÖEHR (Fiocruz, Brasil).

ENDEREÇO POSTAL

Prof. Dr. R. Rittner (Workshop)
Instituto de Química
Caixa Postal 6154
13083 Campinas S.P.

COMUNICAÇÕES

O título e o resumo (cerca de 200 palavras), em forma livre, em português deverão ser enviados até 20/03/86. O resumo definitivo (em inglês) das comunicações aceitas para serem apresentadas na forma de painéis, deverá ser enviado na forma dtronizada (instruções na próxima CIRCULAR até 10/05/86. Encoraja-se a participação de pesquisadores de outras áreas, tais como Física, Geologia, Biologia, Medicina, que utilizam RMN.

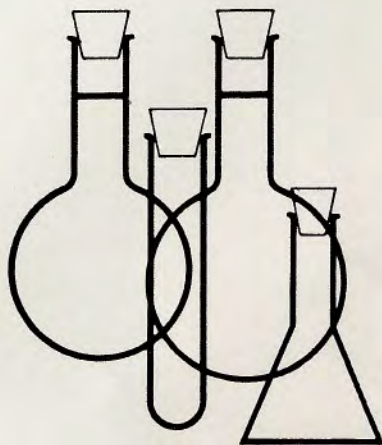
TAXA DE INSCRIÇÃO (em ORTNs)

	até 20/03/86	até 07/07/86
Pesquisador I*	2	3
Pesquisador II**	3	5
Participante***	4	6
Estudante	1	2
Acompanhante	1	2

* Prof. Universitário ou Pesquisador de Instituição Governamental, sócio da SBQ.

** Prof. Universitário ou Pesquisador de Instituição Governamental, não sócio da SBQ.

*** Participante ativo, que não se enquadra nas categorias anteriores.



PROLAB CURSOS

QUÍMICA-INSTRUMENTAL

STD — Sistema de Treinamento à Distância:

Conheça os cursos STD da PROLAB. Além de taxas especiais para que os profissionais tenham acesso com recursos próprios, o "Sistema" é dividido em 3 módulos proporcionando a comodidade de ser realizado em seu próprio lar ou empresa de forma personalizada, permitindo um excelente índice de aproveitamento.

Solicite sem compromisso Programas e informações detalhadas.

Relação de Cursos que ministramos pelo STD, em nossas salas em São Paulo e dentro das empresas:

- Gerenciamento de Laboratório Químico
- Espectrofotômetro Absorção Atômica
- Espectrofotometria infravermelho UV/Visível
- Espectrometria Emissão Óptica
- Espectrometria Fluorescência RX
- Cromatografia Gasosa e Líquida
- Instrumental Orgânico
- Técnica em Química analítica inorgânica
- Segurança em laboratório Químico
- Informática em Laboratório Químico
- Técnica Metalográfica
- Técnica em Medição de Camadas

É outros cursos dentro do interesse e conveniência da empresa.

RELATÓRIO DE PRODUTO QUÍMICO

A segurança na manipulação de produtos químicos, está na consciência dos procedimentos que o analista deverá tomar na eventual ocorrência de acidentes no Lab. Químico e em outras áreas da empresa.

Por este motivo a PROLAB submete ao mercado o Relatório Individual do Produto Químico, contendo:

- NOMENCLATURA (COMERCIAL, QUÍMICA, SINÔNIMA)
- DESCRIÇÃO
- USOS
- CONSTANTES FÍSICO QUÍMICO
- RISCOS DE INCÊNDIO E EXPLOÇÃO
- AGENTES EXTINTORES
- REATIVIDADE QUÍMICA
- PROCEDIMENTOS DE RESPIGOS E VAZAMENTO
- MEDIDAS DE PROTEÇÃO
- MANIPULAÇÃO E ARMAZENAGEM
- TOXICIDADE — ABSORÇÃO, DISTRIBUIÇÃO, METABOLISMO E EXCREÇÃO
 - efeitos tóxicos
 - testes de diagnósticos
 - níveis normais (sangue, urina, fezes)
- PROCEDIMENTO PRIMEIROS SOCORROS
 - inalação e ingestão
 - olhos e pele
- OBSERVAÇÕES ESPECÍFICAS PARA O MÉDICO

Literatura:

RESONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGENE

Autor: Pedro Joseph Nathan
Depto. Química - Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
Inst. Politécnico Nacional — MÉXICO
REF: PRO-09

CRÓMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA PRESIÓN

Autores: Harold M. McNair y Benjamin Esquivel
Depto. of Chemistry - Virginia Polytechnic Institute and State University - USA
REF: PRO-13

ESPECTROSCÓPIA INFRARROJA

Autor: Jesus Morcillo Rubio
Depto. de Química/Física Univ. Espanha
REF: PRO-12

POLAROGRAFIA

Autores: Alejandro Jorge Arvia y Jorge Alfredo Bolzan
División Electroquímica - Univ. Nacional de La Plata - ARGENTINA
REF: PRO-12

FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIES

Autor: Tibor Rabockai
Inst. Química da Univ. São Paulo - BRASIL
REF: PRO-20

INTRODUCCION A LA ESPETROMETRIA DE MASA DE SUBSTANCIAS ORGÁNICAS

Autores: Otto Richard Gottlieb e Equipe
REF: PRO-17

CORROSION

Autor: José R. Galvele
Comis. Nac. Energ. Atômica - ARGENTINA
REF: PRO-21

CRÓMATOGRAFIA DE GASES

Autor: Harold M. McNair
Depto. of Chemistry - Virginia Polytechnic Institute and State University - USA
REF: PRO-23

PRÁTICA METALGRÁFICA

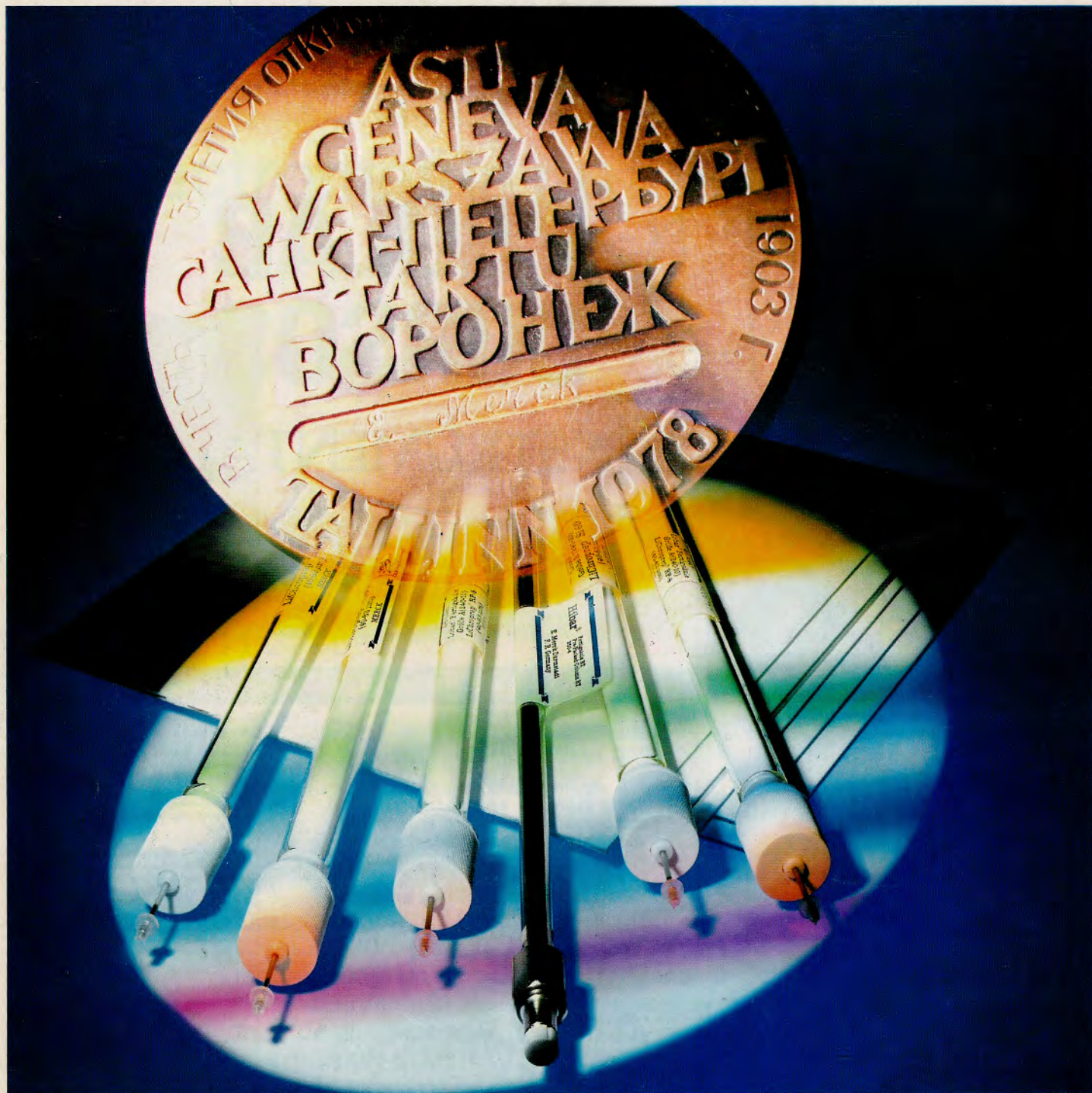
Autor: Carlos Alberto T.V. Fazzano
REF: PRO-24

PROLAB CURSOS

Rua Barão de Teffé, 168 - Água Branca - São Paulo/SP - CEP 05003
Telefone: (011) 263-0055 - Telex: (011) 22401 - FUEN BR

Em produtos para cromatografia confie a sua escolha
a nossa experiência como maior fabricante internacional

MERCK



Adsorventes para camada delgada

Cromatoplasmas / cromatofolhas

Cromatoplasmas HPTLC

Cromatoplasmas com zona de concentração

Cromatoplasmas com fase reversa

Adsorventes para cromatografia em coluna

Produtos para cromatografia de gases

Suportes para HPLC (Lichrosorb[®], Lichroprep[®] e Lichrospher[®])

Colunas Hibar para H.P.L.C.

Colunas Hibar Lichrogel[®] para G.P.C.

Colunas Lobar[®] para cromatografia

Solventes Lichrosolv[®] especiais para H.P.L.C.