

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

PREDIÇÃO DE ÍNDICES DE RETENÇÃO CROMATOGRAFICOS
DE PESTICIDAS CLORADOS E COMPOSTOS RELACIONADOS

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA
A OBTENÇÃO DO GRAU DE "MESTRE EM CIÊNCIAS".

DILSON ROQUE ZANETTE

Florianópolis

1983

PREDIÇÃO DE ÍNDICES DE RETENÇÃO CROMATOGRÁFICOS DE PESTICIDAS
CLORADOS E COMPOSTOS RELACIONADOS

DILSON ROQUE ZANETTE

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



Prof. Faruk José Nome Aguilera, Ph. D.
Orientador

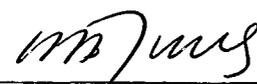


Prof. Luis Taylor Silveira Siedler, Ph. D.
Coordenador

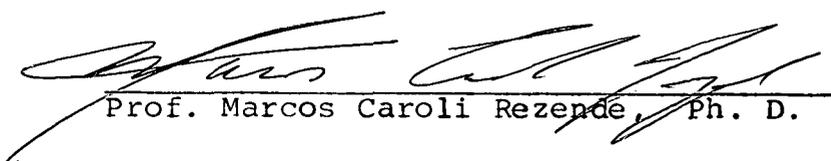
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Faruk José Nome Aguilera, Ph. D.



Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph. D.



Prof. Marcos Caroli Rezende, Ph. D.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- especialmente, ao prof. Faruk José Nome pelo acompanhamento deste trabalho e pela contribuição prestada à minha formação.

- ao prof. Rosendo Yunes e Marcos Caroli, pela colaboração prestada nas diversas ocasiões a que foram solictados.

- a minha esposa e ao meu filho por toda dedicação e estímulo.

- aos meus familiares: Pai, Mãe e Irmãos, que de muitas maneiras contribuíram para a minha formação.

- aos colegas do Q₁₁, outrora Q₁₃, pelo companerismo prestado durante todo este tempo.

- a turma do futebol de salão e do buteco, a quele abraço.

- a Universidade Federal de Santa Catarina, CAPES, CNPq pelo suporte financeiro.

- os meus sinceros agradecimentos a todos colegas do Departamento de Química, professores e funcionários e outras pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

DEDICAÇÃO

À minha esposa Sônia e
ao meu filho Juliano,
com muito carinho .

RESUMO

Foram avaliados os índices de retenção de Kováts para quarenta e quatro compostos, dentre os quais pesticidas clorados, derivados substituídos do benzeno e derivados clorados do metano e etano.

Empregaram-se fases estacionárias OV-17, 3%, sobre chromosorb W-AW-DMCS em colunas 1/8" X 6 pés e 1/8" X 18 pés e sistema de detecção de ionização de chama. Os índices dos pesticidas foram determinados nas temperaturas de 191, 206, 219 e 235°C, enquanto os derivados metano, etano e benzeno foram analisados em temperaturas compreendidas entre 60,5°C e 160,0°C.

Com o objetivo de prever índices de retenção de pesticidas clorados em fase estacionária OV-17 (I_p) foram feitas três tentativas:

- i) Estudou-se a relação linear de I_p com a refratividade molecular (RM) a 160°C; a equação de regressão obtida foi:

$$I_p = 218(\pm 222,8) + 32,7(\pm 2,884) \cdot RM$$

- ii) I_p foi predito por uma combinação linear de RM e I_{np} (índice de retenção em coluna Apiezon-L), sendo a equação de regressão dada por:

$$I_p = -130,65(\pm 92,04) + 0,950(-0,0808)I_{np} + 6,65(\pm 2,171)RM$$

- iii) Por último foi utilizado um método de predição baseado

nas contribuições das diferentes zonas de aderência das moléculas estudadas. Neste último método foi analisado estatisticamente a validade dos resultados obtidos, sendo que a equação obtida foi:

$$I_p(\text{teór.}) = 10,28(\pm 18,99) + 0,9965(\pm 0,0082)I_p(\text{exp.})$$

Das diferentes tentativas utilizadas na predição, o terceiro método foi o que apresentou melhores resultados, sendo os erros inferiores a 1%. Propõe-se a utilização deste último método na identificação de compostos da família do DDT.

ABSTRACT

The Kovats retention index for forty four compounds , among them organochlorine pesticide, benzene substituted derivatives and methane and ethane chlorinated derivatives, were evaluated.

The columns in the chromatograf, equipped with a flame ionization detector, were a 1/8 in by 6 ft and 1/8 in by 18 ft coiled stainless steel tubes packed with 3% OV-17 liquid phase on Chromosorb W-AW-DMCS solid phase. The retention index for organochlorine pesticides were determined at 191 , 206, 219 and 235°C, and for methane, ethane and benzene derivatives in the range temperature 60.5 - 160°C.

Three different attempts were made for predicting the retention index of organochlorine pesticides by using 3% OV-17 stationary phase (I_p):

i) By the linear relations between I_p and RM was obtained the equation for linear regression:

$$I_p = 218(\pm 222,8) + 32,7 (\pm 2,884) \cdot RM$$

ii) I_p was also predicted by a linear combination of RM and I_{np} (retention index in Apiezon-L column) and the linear regression method gave the equation:

$$I_p = -130,65 (\pm 92,04) + 0,950 (-0,0808) I_{np} + 6,65 (\pm 2,171) RM$$

iii) At last it was used a method based on the different zones of studied molecules and validity of these results was statistically analysed. The representative equation was:

$$I_p (\text{teor.}) = 10,28 (\pm 18,99) + 0,9965 (\pm 0,0082) I_p (\text{exp.})$$

ÍNDICE GERAL

	<u>PAG.</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Objetivos.....	1
1.2 - Cromatografia.....	2
1.3 - Ajuste dos Dados de Retenção.....	4
1.3.1 - Estimativa do tempo morto.	5
1.3.2 - Cálculo direto do tempo de retenção ajustado.....	10
1.4 - Sistemas de Índices de Retenção....	12
 CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	 32
1 - Materiais.....	32
1.1 - Amostras e Padrões.....	32
1.1.1 - Obtenção do n-octano.....	33
1.1.2 - Obtenção do n-decano.....	34
1.1.3 - Obtenção do n-nonano.....	35
1.2 - Instrumentação.....	35
2 - Métodos.....	36
2.1 - Análise Cromatográfica.....	36
 CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 39
 CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO.....	 82
 BIBLIOGRAFIA.....	 83

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PAG.</u>
FIGURA 1 - Relação existente entre vários parâmetros operacionais em cromatografia em fase gasosa.....	4
FIGURA 2 - Esquema cromatográfico. t = tempo de retenção medido, t^* = tempo de retenção relativo ao referencial x_0 , t' = tempo de retenção ajustado..	7
FIGURA 3 - Esquema cromatográfico. t' = tempo de retenção ajustado, Δ_n = diferença de tempo entre n-alcanos consecutivos, Δ_i = diferença de tempo entre picos quaisquer.....	10
FIGURA 4 - Logarítmo do tempo de retenção ajustado versus número de carbonos. a) n-alcanos, b) i-alcanos, c) metilcetonas.....	14
FIGURA 5 - Predição para a contribuição do substituinte ($\delta_x^{st.ph.}$) em fases estacionárias de polaridade (P). ● fluorbenzeno, ■ clorobenzeno, △ bromobenzeno, □ iodobenzeno.....	26
FIGURA 6 - Predição do índice de retenção dos derivados do benzeno em relação ao índice do benzeno. ○ fluorbenzeno, ■ clorobenzeno, △ bromobenzeno, ● iodobenzeno.....	30
FIGURA 7 - Resina OV-17.....	
FIGURA 8 - Logarítmo do tempo ajustado versus n-parafinas.....	

- FIGURA 9 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura. ● DDD_{Br} , □ DDD_{OCH_3} , ▲ DDD ,
○ $DDD_{C_2H_5}$, $DDD_{O,p'}$, DDD_{CH_3} , DDD_H . 48
- FIGURA 10 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura. ● DDT_{OH} , □ DDT , ▲ $DDT_{O,p'}$, ○
 DDT_{CH_3} , ■ DDT_H 49
- FIGURA 11 - Índice de Retenção ajustado, I'_R , versus temperatura. ● DDT_H , □ DDD_H , △ DDO_H 50
- FIGURA 12 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura. ● DDT , □ DDD , △ DDM , ○ DDO ... 51
- FIGURA 13 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura. ● $DDOH$, □ DDA , △ $DDMF$, ● DCS ,
■ DIC_H , ◆ DBP_{Cl} , ▲ DCS_{CH_3} , ● DCS_H 52
- FIGURA 14 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura. ● DDE_{OCH_3} , □ DDE , ▲ $DDE_{O,p'}$,
○ DDE_{CH_3} , ■ DDE_H 53
- FIGURA 15 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura. ● DDE , □ $DDMU$, △ $DDNU$, ○ DDE_H ,
■ $DDMU_H$, △ $DDNU_H$ 54
- FIGURA 16 - Logarítmo do tempo ajustado versus n-para_{finas}..... 60
- FIGURA 17 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura. ● bromobenzeno, □ metoxiben_{zeno}, ▲ estireno, ○ clorobenzeno, ■
etilbenzeno, △ tolueno, ◆ benzeno..... 61

PAG.

- FIGURA 18 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura. ● $(CH_2)_2Cl_2$, □ CCl_4 , ▲ $CHCl_3$, ○ CH_2Cl_2 , ■ CH_3CH_2Cl 67
- FIGURA 19 - Dispersão dos resíduos versus índices de retenção para a correlação de I_p teóricos e I_p experimentais..... 80

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>PAG.</u>
TABELA 1 - Contribuições das ligações ao índice de retenção das n-parafinas.....	19
TABELA 2 - Número de combinações possíveis para as ligações carbono-carbono em compostos parafínicos.....	20
TABELA 3 - Comparação do índice de retenção experimental com os índice predito pela equação 41, em coluna OV-17 (P = 592) a 100°C.	28
TABELA 4 - Comparação do índice de retenção experimental com os índices preditos pela equação 43 e pelo método de Cook e Raushel, equação 42, em coluna OV-225 (P = 1875) a 100°C...	29
TABELA 5 - Comparação do índice de retenção experimental com os índice predito pela equação 45 em coluna OV-101 (P = 222) a 100°C.....	31
TABELA 6 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados DDD e n-alcanos em coluna OV-17.	41
TABELA 7 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados DDT e n-alcanos em coluna OV-17.	42
TABELA 8 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados pesticidas e n-alcanos em coluna OV-17.....	43
TABELA 9 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados pesticidas e n-alcanos em coluna Ov-17.	44

	<u>PAG.</u>
TABELA 10 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados DDE e n-alcanos em coluna OV-17.	45
TABELA 11 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados pesticidas e n-alcanos em coluna OV-17.....	46
TABELA 12 - Parâmetros cromatográficos para compostos do benzeno substituído e n-alcanos em colu na OV-17 a 82,0°C.....	55
TABELA 13 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados do benzeno substituído e n-alca nos em coluna OV-17 a 98,0°C.....	56
TABELA 14 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados do benzeno substiuído e n-alca nos em coluna OV-17 a 120,0°C.....	57
TABELA 15 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados do benzeno substituído e n-alca nos em coluna OV-17 a 140,0°C.....	58
TABELA 16 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados do benzeno substituído e n-alca nos em coluna OV-17 a 160,0°C.....	59
TABELA 17 - Parâmetros cromatográficos para compostos clorados e n-alcanos em coluna OV-17 a 60,5°C.....	62
TABELA 18 - Parâmetros cromatográficos para compostos clorados e n-alcanos em coluna OV-17 a 71,5°C.....	63

	<u>PAG.</u>
TABELA 19 - Parâmetros cromatográficos para compostos clorados e n-alcenos em coluna OV-17 a 82,0°C.....	64
TABELA 20 - Parâmetros cromatográficos para compostos clorados e n-alcenos em coluna OV-17 a 90,0°C.....	65
TABELA 21 - Parâmetros cromatográficos para compostos clorados e n-alcenos em coluna OV-17 a 100,0°C.....	66
TABELA 22 - Resultados da correlação I_p versus refratidade molecular a 160°C.....	71
TABELA 23 - Resultados da correlação de I_p versus I_{np} e RM a 215°C.....	72
TABELA 24 - Índices de retenção obtidos a 160°C através de extrapolações.....	73
TABELA 25 - Contribuições dos fragmentos ao índice de retenção de compostos pesticidas a 160°C.....	78
TABELA 26 - Resultados obtidos da correlação de I_p teórico e I_p experimental a 160°C.....	79

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

t_R	= tempo de retenção experimental
F	= velocidade do fluxo do gás de arraste, ml/min
V	= volume de retenção experimental
t_m	= tempo morto da coluna
t'_R	= tempo de retenção ajustado
V'_R	= volume de retenção ajustado
I	= índice de retenção de Kováts
$n-C$	= parafina normal
Z, n	= número de carbono de n-parafinas
a, m	= coeficiente angular da reta
b, K	= coeficiente linear da reta
t_n	= tempo de retenção de n-parafinas
$t_{n,n+1}$	= diferença de tempo de retenção de duas parafinas subse _q uentes
t'_n	= tempo de retenção ajustado de n-parafinas
A	= quociente entre duas diferenças de tempos subse _q uentes de três n-parafinas consecutivas
Δ_n	= diferença de tempo de eluição de duas n-parafinas subse _q uentes
$I_{\text{subs.}}^{\text{st.ph}}(T)$	= índice de retenção de uma substância, em deter _{mi} minada fase estacionária
I_a	= contribuição atômicas ao índice de retenção
I_b	= contribuição das ligações ao índice de retenção
I_i	= contribuição das interações da substância elufi _{do} e fase estacionária ao índice de retenção
I_m	= contribuição molecular ao índice de retenção
u.i.	= unidade de índice
$i_{a,H}$	= índice atômico do hidrogênio, 0,10 u.i

$i_{a,C}$	= índice atômico do carbono, 1,21 u.i
$I_{i,subs.}^{st.ph.}$	= índice de contribuições de interações de uma substância em determinada fase estacionária e temperatura
I^P	= índice de retenção em fase estacionária polar
I^S	= índice de retenção em fase esqualane
f_{ia}	= fator de interação médio
f_{ii}	= fator de interação individual
f_i^*	= fator de interação
$I_x^{st.ph.}$	= contribuição do substituinte ao índice de retenção
$I_b^{st.ph.}$	= contribuição do anel aromático ao índice de retenção
$I_x^{st.ph.}$	= índice de retenção de derivados substituídos do benzeno
P	= polaridade média da fase estacionária
I_o	= contribuição teórica do substituinte numa fase apolar
s	= coeficiente angular que descreve a sensibilidade do substituinte em relação a polaridade da fase estacionária
F_i	= fator de interação posicional
F_{io}	= fator de interação posicional em coluna apolar
DDD_H	= 1,1-difenil-2,2-dicloroetano
DDD_{CH_3}	= 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metilfenil)etano
$DDD_{C_2H_5}$	= 1,1-dicloro-2,2-bis(p-etilfenil)etano
$DDD_{o,p'-Cl}$	= 1,1-dicloro-2-o-clorofenil-2-p'-clorofeniletano
DDD	= 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano
DDD_{OCH_3}	= 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metoxifenil)etano
DDD_{Br}	= 1,1-dicloro-2,2-bis(p-bromofenil)etano

DDT _H	= 1,1,1-tricloro-2,2-difeniletano
DDT _{CH₃}	= 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metilfenil)etano
DDT _{o,p'-Cl}	= 1,1,1-tricloro-2-o-clorofenil-2-p'-clorofenil-etano
DDT	= 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano
DDT _{OH}	= 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-hidroxifenil)etano
DDM	= 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano
DDO _H	= 1,1-difeniletano
DDO	= 1,1-bis(p-clorofenil)etano
DDMF	= 1-cloro-1,2-bis(p-clorofenil)etano
DBP	= p,p'-diclorobenzofenona
DDA	= ácido 1,1-bis(p-clorofenil)acético
DDOH	= 2,2-bis(p-clorofenil)etano
DCS _H	= transestilbeno
DCS _{CH₃}	= p,p'-dimetiltransestilbeno
DCS	= p,p'-diclorotransestilbeno
DDNU _H	= 1,1-difeniletileno
DDNU	= 1,1-bis(p-clorofenil)etileno
DDMU _H	= 1,1-difenil-2-monocloroetileno
DDMU	= 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno
DDE _H	= 1,1-dicloro-2,2-difeniletileno
DDE _{CH₃}	= 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metilfenil)etileno
DDE _{o,p'-Cl}	= 1,1-dicloro-2-o-clorofenil-2-p'-clorofeniletileno
DDE	= 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno
n-C ₅	= n-pentano
n-C ₆	= n-hexano
n-C ₇	= n-heptano

n-C ₈	= n-octano
n-C ₉	= n-nonano
n-C ₁₀	= n-decano
n-C ₁₁	= n-undecano
n-C ₁₇	= n-heptadecano
n-C ₁₈	= n-octadeno
n-C ₁₉	= nonadecano
n-C ₂₀	= n-eicosano
n-C ₂₁	= n-eneicosano
n-C ₂₂	= n-docosano
n-C ₂₃	= n-tricosano
n-C ₂₅	= n-pentacosano
n-C ₂₆	= n-hexacosano
n-C ₂₈	= n-octacosano
n-C ₃₀	= n-triacontano

CAPÍTULO I

I - INTRODUÇÃO

1.1. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver um método analítico que permite prever índices de retenção de Kovats, I, de pesticidas clorados em coluna de OV-17. Para isto determinaram-se experimentalmente em diferentes temperaturas, índices de pesticidas e de outros compostos, e através de correlação procurou-se estimar valores para as contribuições de diversos substituintes, em relação a diferentes zonas de aderência. A coluna de OV-17 foi selecionada para o presente trabalho devido à grande eficiência que mostra na separação de pesticidas clorados¹.

A escolha dos pesticidas clorados como objeto de estudo provém da importância benéfica no combate de doenças e pragas, e dos malefícios decorrentes de sua toxicidade.

Por muitos anos os pesticidas vem sendo utilizados e se constituem num importante fator no controle de pestes que aflige o homem, seus animais e colheitas. Com a intensificação mundial da crise de alimentos, pesticidas químicos para controle de pestes continuam sendo vitais na produção de alimentos, até que outras alternativas sejam viabilizadas. Contudo, apesar do uso benéfico de pesticidas químicos, estes apresentam uma série de inconvenientes.

As propriedades físico-químicas da substância juntamente com os processos de transporte ambiental, resultam

numa quantidade de pesticidas químicos que se movem para para qualquer parte do meio ambiente². Este fato elucidado o porquê muitos pesquisadores tem encontrado traços de DDT e outros organoclorados na chuva, em pássaros, em peixes e em outros animais e também na neve. Esta contaminação global ocorre com a volatilização da substância para a atmosfera, arrastada por massas gasosas e precipitação pela chuva e neve³. O problema é agravado devido ao poder residual no solo. O DDT, por exemplo, tem um poder residual no solo de 4 a 30 anos, dependendo da acidez e do regime pluviométrico. Já na planta, é de 25 dias⁴.

O aumento no nível de contaminação do meio ambiente tem mostrado poder de afetar organismos vivos, e de reduzir a eficiência do fitoplâncton em carregar a atmosfera com oxigênio. O conhecimento da dinâmica dos pesticidas pode ser um ponto fundamental para o aperfeiçoamento de nossa tecnologia e uso destes compostos², pois este progresso contínuo é de vital importância para a saúde do homem e produção de alimentos.

Com a finalidade de um melhor entendimento do nosso trabalho far-se-á uma breve introdução dos seguintes tópicos:

- Cromatografia
- Ajuste dos dados de retenção
- Sistemas de índices de retenção

1.2. CROMATOGRAFIA

Dentre os modernos métodos de análise, a cro

matografia ocupa um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas^{5,6}.

A cromatografia se constitui num método físico de separação na qual os componentes a serem separados são distribuídos em duas fases: um fluído, ou fase móvel, que percorre através de uma fase fixa ou estacionária. Na cromatografia gás-líquido (G.L.C.) a fase estacionária é uma película líquida que recobre um suporte sólido e inerte. A fase móvel é um gás de arraste que depende do sistema de detecção que é equipado o instrumento. Conceitos básicos são descritos por Ciola⁷, Grob⁸ e Flach⁹.

Passaremos a definir alguns termos relevantes ao nosso trabalho, relacionados na figura 1.

Tempo de Retenção (t_R): é o tempo transcorrido desde a injeção da amostra até a eluição do ponto máximo do pico.

Velocidade de Fluxo: (F): é a medida da vazão de gás de arraste na saída da coluna (ml/min).

Volume de Retenção (V_R): é o volume de gás de arraste necessário para eluir um componente, $V_R = t_R \cdot F$.

Tempo Morto (t_m): é o tempo necessário para eluir um pico não retido, como o ar. É uma medida do tempo de permanência da amostra na fase gasosa.

Tempo de Retenção Ajustado (t'_R): é o tempo de retenção subtraído do tempo morto, ou seja, $t'_R = t_R - t_m$. Também mede o tempo transcorrido pelo composto eluído na fase líquida.

Volume de Retenção Ajustado (V'_R): é o volume

de retenção subtraído do volume morto, ou seja, $V'_R = V_R - V_m$.

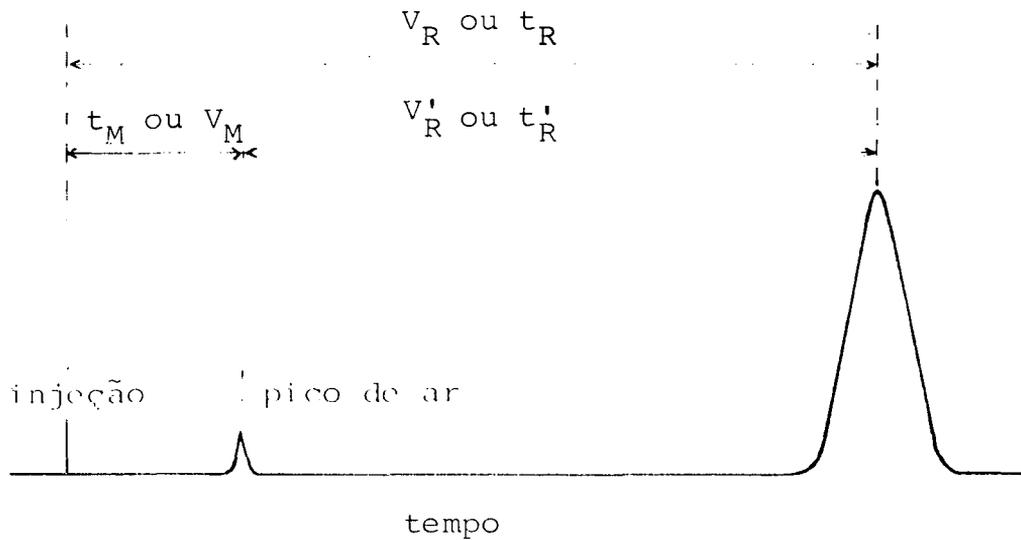


FIGURA 1 - Relação existente entre vários parâmetros operacionais em Cromatografia em Fase Gasosa.

1.3. AJUSTE DOS DADOS DE RETENÇÃO

O conhecimento do tempo morto, t_m , que é função da vazão do gás de arraste, do volume desocupado na coluna e da construção do aparelho, é de suma importância para o ajuste dos dados cromatográficos experimentais, tais como, o tempo de retenção, t_R , e volume de retenção, V_R . O tempo de retenção ajustado, t'_R (que ainda depende de vários fatores, tais como, vazão de gás de arraste e queda da pressão, da fase líquida e da temperatura da coluna) são então utilizados de várias maneiras na obtenção de métodos representativos que dependem da coluna e da fase estacionária utilizada.

O desenvolvimento de um grande número de métodos matemáticos para avaliar o tempo morto¹⁰⁻¹⁸, se origina

na impossibilidade de detecção do pico de ar pelo detector de ionização de chama, e da não credibilidade em considerar o tempo de retenção do metano como estimativa de tempo morto^{12,18,19}. Um recente artigo de Sharples e Vernon²⁰ reiniciou a controvérsia em torno dos méritos comparativos entre a injeção do metano e estimativa de tempo morto^{12,18,19}.

Inicialmente o tempo morto era determinado pela injeção de ar, metano ou qualquer outra substância que possua um retardamento muito pequeno na coluna¹³. O uso do metano em detector de ionização de chama produz erro sensível devido a sua maior afinidade pela fase estacionária. Hilmi²¹ constatou que, quando o gás de arraste é supersaturado com solventes orgânicos de baixa volatilidade, picos negativos de ar podiam ser registrados rapidamente com detector de ionização. Pela medida do tempo de retenção do pico de ar e corrigido pela pressão de vapor do solvente, o tempo morto da coluna podia ser determinado. Este método, porém, apresenta consideráveis dificuldades experimentais, desde que requer injeção de grande quantidade de ar (na ordem de 1 cm^3), devido a isto não encontrou ampla aceitação.

1.3.1. Estimativa do tempo morto

A seguir descreveremos alguns métodos clássicos de avaliação do tempo morto.

Evans e Smith¹⁰ propuseram um método gráfico de determinação de tempo morto, através da relação linear entre o logaritmo do tempo de retenção supostamente corrigidos de homólogos n-alcenos versus o número de carbonos, n, da ca

deia parafínica. A linearidade da relação depende da precisão do t_m , e por aproximações sucessivas chega-se a um melhor valor t_m . Este método consome muito tempo, sendo superado por tratamento matemático da série de n-alcanos.

Peterson e Hirsch¹¹ introduziram uma relação linear, que requer três alcanos homólogos sucessivos (Figura 2). Um ponto de referência (x_0), arbitrário é medido a partir da origem. Se x_0 corresponde ao tempo morto então $\delta = 0$, caso contrário a seguinte relação é estabelecida:

$$t_n = t_n^* + \delta \quad (1)$$

Considerando a relação linear entre o tempo de retenção de três homólogos adjacentes, obtemos:

$$\log (t_n^* + \delta) \propto n \quad (2)$$

sendo que,

$$\frac{t_{n+1}^* + \delta}{t_n^* + \delta} = \frac{t_{n+2}^* + \delta}{t_{n+1}^* + \delta} \quad (3)$$

ou

$$\delta = \frac{t_{n+1}^* - t_n^* \cdot t_{n+2}^*}{t_{n+2}^* + t_n^* - 2t_{n+1}^*} \quad (4)$$

Se δ é positivo, t_m precede x_0 ; se δ é negativo, t_m sucede ao x_0 . O tempo é determinado por aproximações sucessivas de modo que δ se torne zero.

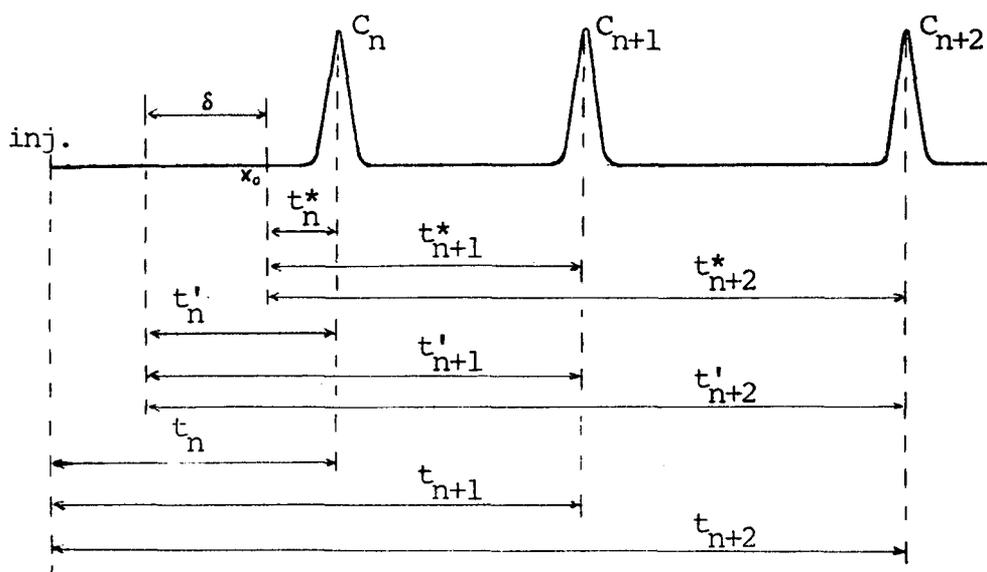


FIGURA 2 - Esquema cromatográfico. t = tempo de retenção medido; t^* = tempo de retenção relativo ao referencial x_0 ; t' = tempo de retenção ajustado.

Peterson e Hirsch¹¹ modificaram este método sugerindo que o segundo pico fosse utilizado como ponto de referência, $t_{n+1}^* = 0$. Assim, a distância entre o primeiro pico e o segundo pico (que é negativo) multiplicado pela distância do segundo ao terceiro pico, dividido pelas respectivas somas, fornecem a distância do segundo pico ao tempo morto.

O método de Peterson e Hirsch foi modificado por Gold¹³ que se baseou na proporcionalidade do $\log(t_R - t_m)$ com o número de carbonos, n , então

$$n = m \log (t_n - t_m) + k \quad (5)$$

Fazendo a diferença entre dois homólogos consecutivos obtemos:

$$\bar{n}_2 - \bar{n}_1 = \Delta n_{1,2} = m [\log (t_2 - t_m) - \log (t_1 - t_m)] \quad (6)$$

que pode ser rearranjada para

$$t_m = \frac{t_2 - e^{(\Delta n_{1,2}/m)} \cdot t_1}{1 - e^{(\Delta n_{1,2}/m)}} \quad (7)$$

sendo

$$m = \frac{\Delta n_{1,2}}{\log(t_2 - t_m) / (t_1 - t_m)} \quad (8)$$

As equações 7 e 8 podem ser resolvidas pelo método de aproximações sucessivas.

Hafferkamp²² e Hansen e Andresen¹² aperfeiçoaram o método proposto por Peterson e Hirsch¹¹. Calcularam o tempo morto, pela aplicação direta dos tempos de retenção experimentais de três homólogos sucessivos, como é mostrado na equação 9.

$$t_m = \frac{t_{n+2} \cdot t_n - t_{n+1}^2}{t_{n+2} + t_n - 2t_{n+1}} \quad (9)$$

Recentemente foi apresentado um método²³ similar ao descrito por Gold¹³. Fazendo aproximação a partir da equação 10.

$$\log(t_n - t_m) = an + b \quad (10)$$

que pode ser expressa em forma exponencial

$$t_n = t_m + e^{(an + b)} \quad (11)$$

É possível aplicar a equação 11 para homólogos $n = n$ e $n = n + 1$ e posteriormente fazendo $n = n + 1$ e $n = n + 2$ obter as seguintes expressões para a avaliação dos parâmetros "a" e "b"

$$a = \log \left(\frac{t_{n+1, n+2}}{t_n, n+1} \right) \quad (12)$$

$$b = \log \left(\frac{t_n, n+1}{e^a - 1} \right) - an \quad (13)$$

Então o tempo morto é calculado por

$$t_m = t_n - e^{(an+b)} \quad (14)$$

Para todos os pares empregados os resultados confirmam a validade do método, sendo que sua precisão é comparável com o de Hansen e Andresen¹², sendo que o cálculo é mais exaustivo.

Além dos métodos clássicos já descritos existem métodos iterativos e estatísticos que apresentam maior sofisticação. Por exemplo o método de Grobler e Balizs¹⁵ que processa duas regressões sucessivas partindo da equação 15, e aquele de

$$\log (t_R - t_m) = aZ_i + b \quad (15)$$

Guardine e colaboradores¹⁶ que requer uma iteração t_R e I pa

ra calcular os melhores valores de tempo morto na equação 16.

$$I = 100 (\log t'_R - b) / a \quad (16)$$

1.3.2. Cálculo direto do tempo de retenção ajustado

Em recentes artigos Sevcik e colaboradores^{17,24} descreveram um método preciso para ajustar o tempo de retenção, usando o quociente, A , das diferenças de tempo de retenção entre n -alcanos homólogos sucessivos. O método é ilustrado com referência a figura 3.

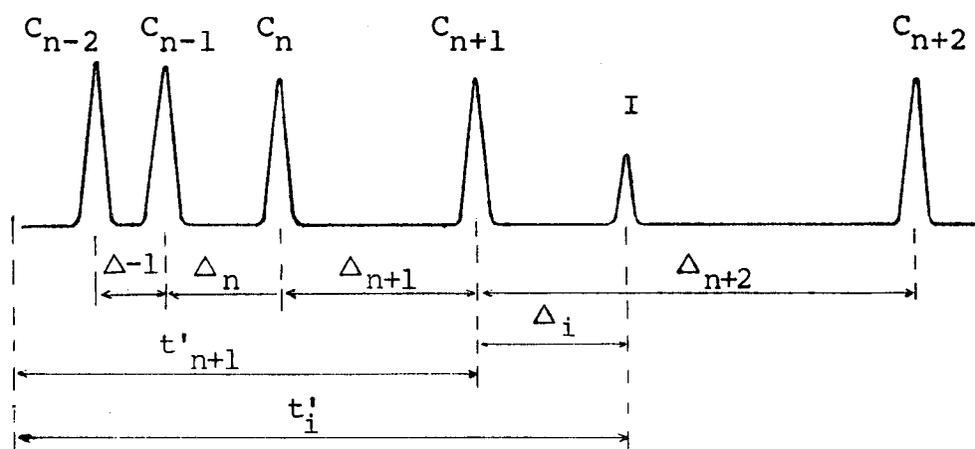


FIGURA 3 - Esquema cromatográfico. t' = tempo de retenção ajustado; Δ_n = diferença de tempo entre n -alcanos consecutivos; Δ_i = diferença de tempo entre dois picos quaisquer.

Considera-se o tempo corrigido t'_{n+1} como sendo o somatório das diferenças de tempo entre os n -alcanos em sequência, onde Δ_1 é a diferença no tempo de eluição entre uma substância com índice de retenção, $I = 100$ e outra com

$$t'_{n+1} = \Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n + \Delta_{n+1} \quad (17)$$

I = 0, etc. O quociente, A, entre duas diferenças sucessivas mostrou-se constante. Logo,

$$A = \frac{\Delta_{n+x}}{\Delta_{n+x-1}} \quad (18)$$

Desenvolvendo as diferenças entre os homólogos, chegou-se à seguinte expressão para o tempo corrigido, t'_n

$$t'_n = \Delta_n \left| \frac{1 - (1/A)^n}{1 - (1/A)} \right| \quad (19)$$

Como exemplo, aplica-se o cálculo do tempo corrigido, t'_n , para o composto C_n da série C_{n-1} , C_n , C_{n+1} e os respectivos tempos de retenção t_{n-1} , t_n , t_{n+1} . Logo,

$$\Delta_n = t_n - t_{n-1} \quad (20)$$

e

$$A = \frac{t_{n+1} - t_n}{t_n - t_{n-1}} \quad (21)$$

Este método mostrou-se válido dentro de uma série de n=alcenos $C_7 - C_{12}$, e vantagem de se poder predizer o tempo de retenção do metano. Além do mais pode-se estimar

o tempo morto, fazendo a diferença do tempo experimental e o tempo corrigido.

Os métodos de Sevcik¹⁷ e Peterson e Hirsch¹¹ para n-alcenos C₅ - C₇ apresentam excelente aproximação ao tempo morto.

A escolha de um método para a estimativa do tempo morto depende da metodologia aplicada à medida de dados de retenção experimentais e da precisão requerida para o cálculo dos índices de retenção. Muitos laboratórios usam mini computadores e microprocessadores para registrar os dados de retenção e calcular o t_m com maior precisão. Isto se faz aplicando métodos estatísticos e iterativos tal como o de Grobler e Balizs¹⁵ usando no mínimo quatro n-alcenos. Na ausência de sistemas de processamento o método de Peterson e Hirsch¹¹ aperfeiçoado por Hafferkamp²² e Hansen e Andresen¹², assim como o método de Sevcik e colaboradores^{17,24} apresentam resultados satisfatórios quando aplicados a três homólogos dentro de uma série de n-alcenos C₅ - C₁₀.

1.4. SISTEMAS DE ÍNDICES DE RETENÇÃO

James and Martin²⁵ descreveram o tempo de retenção (ou o volume de retenção) de uma substância pura em determinada coluna gás.cromatográfica, como sendo um valor característico que poderia ser utilizado para identificação da mesma. Também descreveram a relação básica entre o tempo de retenção, volume de retenção e as condições analíticas tais como temperatura.

Desde o princípio da cromatografia gasosa,

muitos autores tem se preocupado em coletar e expressar os dados de retenção cromatográfica, em ordem, de modo a tornar possível o uso dos resultados publicados. Duas maneiras básicas são enumeradas:

- a) Cálculo do volume de retenção específico
- b) Expressão da retenção em relação a padrões

Littlewood e colaboradores²⁶ introduziram o volume de retenção específico, que supunha independência da temperatura, da quantidade de fase estacionária presente, da vazão do gás de arraste e da queda de pressão através da coluna.

Embora, teoricamente o volume de retenção específico seja um valor exato, na prática não é utilizado por algumas razões marcantes. Normalmente a quantidade de fase estacionária não é conhecida, e mesmo que fosse, pode alterar com o tempo de uso. Por outro lado o volume de retenção específico não é um valor descritivo.

O método amplamente utilizado na atualidade é o de Dados de Retenção Relativos. Neste método as substâncias e padrões são analisados nas mesmas condições de temperatura e vazão de gás de arraste.

Evans e Smith²⁷ introduziram "Valores Teóricos do Nonano", para analisar n-parafinas tendo o n-nonano como padrão. Embora tenha sido útil, este método apresenta problemas no que se refere à análise de grandes cadeias carbônicas e expressão da relação dos dados de retenção com a temperatura.

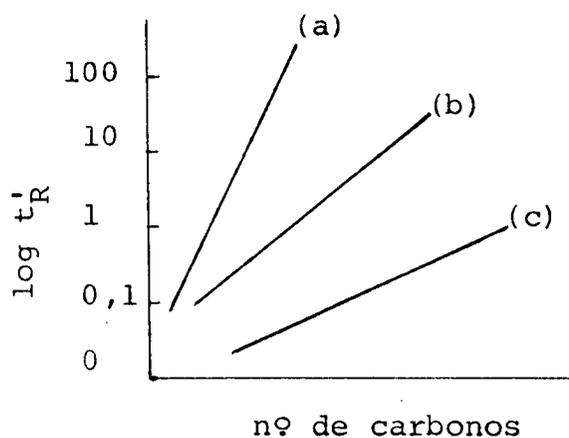
Existe uma relação linear entre o logaritmo do volume ou tempo de retenção de ácidos graxos com o número

de carbono da molécula. Esta relação é mostrada na figura 4, para uma série de compostos da mesma classe, tais como n-alcanos, i-alcanos, metilcetonas⁶.

E. Kováts²⁸ em 1958 propôs o "Sistema de Índice de Retenção", que expressa o comportamento de retenção de uma substância em relação a uma escala uniforme, composta por dados de retenção de padrões n-alcanos. Originalmente Kováts definiu o Índice de Retenção de uma substância de acordo com a seguinte equação

$$I = 200 \left(\frac{\log V_{N(\text{subs})} - \log V_{N(n-C_z)}}{\log V_{N(n-C_{z+2})} - \log V_{N(n-C_z)}} \right) \quad (22)$$

onde V_N = volume de retenção, $n-C_z$ = n-parafina com "z" número de carbonos, $n-C_{z+2}$ = n-parafina com $z + 2$ átomos de carbono.



- a) n-alcanos
- b) i-alcanos
- c) metilcetonas

FIGURA 4 - Logaritmo do tempo de retenção ajustado versus número de carbonos.

Mais tarde Kováts redefiniu o conceito de Índice de Retenção usando como padrões n-parafinas com números de carbonos subsequentes.

$$I = 100 \left(\frac{\log V_{N(\text{subs})} - \log V_{N(n-C_z)}}{\log V_{N(n-C_{z+1})} - \log V_{N(n-C_z)}} \right) \quad (23)$$

sendo,

$$V_{N(n-C_z)} \leq V_{N(\text{subs})} \leq V_{N(n-C_{z+1})}$$

Na prática utilizamos a equação:

$$I = 100 \left[n \left(\frac{\log R_x - \log R_{(n-C_z)}}{\log R_{(n-C_{z+n})} - \log R_{(n-C_z)}} \right) + z \right] \quad (24)$$

onde,

R_x = volume ou tempo de retenção da substância em análise

$R_{(n-C_z)}$ = volume ou tempo de retenção do padrão n-alceno com "z" átomos de carbono

$R_{(n-C_{z+n})}$ = volume ou tempo de retenção do n-alceno com z + n átomo de carbono

n = diferença no número de átomos de carbono dos padrões n-alcenos, que podem assumir os valores n = 1, 2, 2 ..., obtendo-se maior precisão para menor valor de "n".

No sistema desenvolvido por Kováts o Índice de Retenção de uma substância é diretamente proporcional à temperatura da coluna e numa primeira aproximação, esta cor

relação é linear.

Chovin e Leble²⁹, Hoigné e colaboradores 30
mostraram que em grandes faixas de temperatura o Índice de Retenção se comporta como uma função hiperbólica.

E. Kováts elaborou algumas regras que permitem prever índices de retenção de compostos químicos. Estas regras baseiam-se no fato de que o mesmo substituinte em compostos de estrutura similar acresce o índice de retenção do mesmo valor³¹ e que índices de substâncias não polares (parafinas) permanecem quase constantes em qualquer fase estacionária^{28,32,33}. A diferença de índice de retenção (ΔI) de uma determinada substância em uma fase estacionária polar, I_p , e em outra não polar, I_n , é uma característica da estrutura da substância. O valor ΔI de uma determinada substância pode ser predito pela adição de incrementos individuais pertencentes a várias zonas de aderência da molécula. Com ajuda de tal cálculo, uma substância desconhecida pode ser identificada comparando valores ΔI experimentais com os valores calculados para a possível estrutura. O valor ΔI representa o retardamento na eluição de uma substância numa fase estacionária polar em relação a uma não polar. Ao fim de prever valores de ΔI , Vehrlí e Kováts³⁴ sugeriram um método baseado em compostos R-X, de cadeia n-parafínica R, com seis ou mais átomos de carbono e grupamento funcional, X.

Para $X = H$, teremos uma n-parafina cujo $\Delta I \approx 0$. Para diferentes grupamentos funcionais X, construiu-se uma escala denominada dispersão de retenção que é característica da fase estacionária em particular, e ao mesmo tempo presta informações sobre a retenção relativa de substâncias

de mesmo grupamento não polar, mas com diferentes grupamentos funcionais. A fase estacionária polar utilizada foi Emulphor-0.

J. Takács, C. Szita e G. Tarján³⁵, inicialmente calcularam índice de Kováts para retenção de parafinas com base na estrutura molecular, tendo esqualano como fase estacionária. Consideraram o índice de retenção de uma parafina como sendo o somatório das contribuições individuais. Dada a equação,

$$I_{\text{subs.}}^{\text{st.ph.}}(T) = I_a + I_b + I_i^{\text{st.ph.}}(T) \quad (25)$$

onde,

I_a = índice de contribuições atômicas

I_b = índice de contribuições das ligações

I_i = índice de contribuições de interações entre substâncias e fase estacionária em estudo.

Sendo o índice de interação molecular, I_m , dado por:

$$I_m = I_a + I_b \quad (26)$$

A contribuição de cada átomo ou ligação é constante para qualquer fase estacionária e para qualquer temperatura. $I_i^{\text{st.ph.}}$ depende da substância analisada, do tipo da fase estacionária e da temperatura de trabalho.

A contribuição atômica pode ser calculada pela equação.

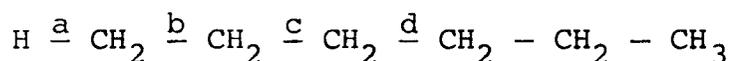
$$I_a = n.i_{a,H} + m.i_{a,C} \quad (27)$$

onde n e m são, respectivamente, o número de átomos de hidrogênio e de carbono da molécula e i_a peso atômico/10, expresso em unidade de índice (ui). Desta forma o índice atômico do hidrogênio é $i_{a,H} = 0,10$ e do carbono $i_{a,C} = 1,21$, e assim por diante.

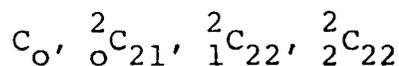
Embora as parafinas apresentem somente átomos de carbono e hidrogênio os tipos de ligações são dos mais diversos. Tomando como exemplos os primeiros seis n-alcenos constatamos a presença de combinações de ligações e respectivas contribuições (Tabela 1).

O símbolo ${}^r_s C_{xy}$: "C" indica ligação envolvendo carbono; "x", "y" a natureza dos dois carbonos envolvidos na ligação e obedecem a ordem: quaternário (4), terciário (3), secundário (2), primário (1) e hidrogênio (0); "r" e "s" representam, respectivamente os elementos adjacentes aos carbonos "x", "y".

Seja o exemplo:



pela ordem temos as seguintes ligações:



CÓDIGO DA LIGAÇÃO	CONTRIBUIÇÃO NO ÍNDICE I_a (u.i)
C_o	5,96
$^oC_{11}$	12,12
$^1C_{21}$	12,12
$^2C_{21}$	11,00
$^1C_{22}$	14,36
$^2C_{22}$	13,24
$^2C_{22}$	12,12

TABELA 1 - Contribuições das ligações ao índice de retenção das n-parafinas

Usando os valores calculados de I_a , I_b , e os valores experimentais dos Índices de Retenção das n-parafinas chega-se a seguinte expressão para o índice de interação.

$$I_i(nP_z) = Z \cdot 74,55 \quad (28)$$

Um outro desenvolvimento leva a uma expressão genérica para o cálculo do índice de interação para qualquer composto, sendo a constante de Kováts 4,97.

$$I_{i,subs}^{st.ph.}(T) = 0,15 \cdot 4,97 \cdot I_{subs}^{st.ph.}(T) \quad (29)$$

A expressão 29 possibilitou a extensão do estudo para hidrocarbonetos de cadeia ramificada, conduzindo à determinação de um número bastante grande de possíveis combinações de ligações carbono-carbono saturados (Tabela 2).

SÍMBOLO DA LIGAÇÃO	NÚMERO DE VARIAÇÕES
C ₁₁	1
C ₂₁	4
C ₂₂	10
C ₃₁	10
C ₃₂	40
C ₃₃	55
C ₄₁	20
C ₄₂	80
C ₄₃	200
C ₄₄	210

TABELA 2 - Número de combinações possíveis para as ligações carbono-carbono em compostos parafínicos.

O número de variações depende da natureza dos carbonos secundários, terciários e quaternários em relação aos carbonos adjacentes.

Segundo a definição do Índice de Retenção de Kováts o Índice de Interação das n-parafinas permanece constante mesmo variando a temperatura em qualquer fase estacionária.

Considerando a equação 25 e fazendo $I_{\text{subs.}}^{\text{st.ph.}}(T) = I_{\text{np}_z}$, e sabendo-se que I_a , I_b são constante, e I_{np_z} é constante para cada n-parafina em relação a diferentes temperaturas e fases estacionárias, logo I_i também é constante.

A dependência do índice de interação de uma substância em uma fase estacionária polar pode ser avaliada

com base no trabalho de Rohrscheneider, para temperatura cons
tante,

$$I = I^P - I^S = I_i^P - I_i^S \quad (30)$$

onde "p" indica o tipo de fase polar e "s" indica a fase apo
lar esqualano.

A expressão 30 é possível porque I_a e I_b não dependem da fase estacionária em estudo.

J. Takács e colaboradores³⁸ estenderam a apli
cação do método descrito anteriormente, para olefinas, hidro
carbonetos cíclicos e homólogos do benzeno, e desenvolveram
alguns aspectos teóricos em torno da relação entre índice de
retenção e estrutura molecular. Eles estabeleceram que para
qualquer composto e fase estacionário a seguinte equação é
válida:

$$I_{\text{subs.}}^{\text{st.ph.}}(T) = \frac{I_m}{f_{ia}^{\text{st.ph.}}(T) + f_{ii}^{\text{st.ph.}}(T)} \quad (31)$$

onde f_{ia} = fator de interação médio e f_{ii} = fator de intera
ção individual.

Ambos fatores dependem da quantidade de fase estacionária e da temperatura da coluna. Foi constatado que f_{ii} é aproximadamente zero para fase estacionária esqualano, portanto

$$I_{\text{subs.}}^{\text{sq.}}(T) = \frac{I_m}{f_{ia}^{\text{sq.}}(T)} \quad (32)$$

e os valores f_{ia} para qualquer fase estacionária são facil

mente calculados.

Os valores de f_{ii} podem ser calculados somente com ajuda do método de Rohrscheneider³⁹, porém com ajuda da expressão (32) foi possível calcular contribuições de ligações insaturadas, estruturas cíclicas e aromáticas.

Mc-Reynolds introduziu trabalhos muito significativos na pesquisa do índice de retenção de caracterização de fases estacionárias^{40,41}, tornado possível a aplicação dos conceitos de Rohrschneirder.

Mc-Reynolds⁴⁰ sugeriu a necessidade de 10 substâncias para caracterizar e ordenar as polaridades das fases estacionárias. Estudos mais recentes mostram que 5 substâncias padrões são suficientes.

Considerando as contribuições no índice de retenção:

$$I = I_a + I_b + I_i = I_m + I_i \quad (25)$$

$$I_m = I \cdot f_i^* \quad (33)$$

sendo f_i^* fator de interação.

Usando estas relações e através da interação entre substâncias em investigação e fase estacionária utilizada, o f_i^* pode ser calculada a partir da equação (33), a uma temperatura constante, sendo o valor obtido utilizado na caracterização da fase estacionária. Cálculos de f_i^* foram aplicados para o sistema McReynolds em várias fases estacionárias utilizando cinco substâncias padrões.

Com excessão do esqualano, as substâncias mostraram sensíveis interações individuais³⁸ em todas as outras fases estacionárias estudadas.

Além dos cálculos de f_i^* para diferentes padrões e fases estacionárias, foram obtidos os quocientes (f_n) dos fatores de interação do esqualano em relação as fases estacionárias polares tendo em vista cada padrão,

$$f_n = \frac{I_m/I^{sq}}{I_m/I^p} \quad (34)$$

onde f é o fator de polaridade; n representa cada substância padrão utilizada; sq representa a fase estacionária esqualane e p representa a fase estacionária polar.

Os resultados são apresentados na tabela II⁴² e os índices de retenção são preditos com auxílio da tabela e da seguinte equação:

$$I_x^p(T) = I_x^{sq}(T) \sum_{n=1}^5 f_n s_n \quad (35)$$

onde T é a temperatura da coluna; x é a substância investigada; s é o fator específico da substância em análise.

O método proposto por Takács para predição de índices de retenção de parafinas, olefinas, compostos alicíclicos e aromáticos, foi ampliado para diferentes compostos, tais como derivados halogenados, adamantanos, silanos, esteróides e outros compostos em diferentes fases estacionárias.

Em trabalho posterior Takács⁴³ considerou o fator $f_{ii}^{st.}(T)$ da equação 31 como sendo igual a zero para fase estacionária esqualano. Constataram que para compostos homólogos de mesmo grupamento funcional, f_{ii} permanece constante numa determinada fase estacionária, à temperatura constan

te. Por exemplo:

$$f_{ii, \text{etanol}}^{\text{PEG-1500}}(90,0^{\circ}\text{C}) = f_{ii, \text{1-propanol}}^{\text{PEG-1500}}(90,0^{\circ}\text{C}) \quad (36)$$

e assim por diante.

Embora os trabalhos desenvolvidos por Takács proporcionem excelente precisão na predição dos índices de retenção, representam um método muito trabalhoso e necessita de um bom sistema de computação para manusear as diferentes combinações de contribuições atômicas, de contribuições ligações e de interações com diferentes fases estacionárias.

Um outro método que é satisfatório para predição de índices de retenção de compostos alifáticos, e que tem sido aplicado no estudo dos efeitos de substituintes sobre o índice de retenção de derivados do benzeno é o de Cook, Raushel⁴⁴. Estes autores determinaram os índices de retenção de mais de 30 derivados do benzeno em três fases estacionárias não polares, a três temperaturas. O índice de retenção foi dividido em contribuição do anel benzênico ($I_b^{\text{st.ph.}}$) e contribuição do substituinte ($\delta I_x^{\text{st.ph.}}$). Valores dos substituintes foram obtidos subtraindo do índice de retenção de derivados mono-substituídos o valor do índice de retenção do benzeno.

$$I_x^{\text{st.ph.}} = I_x^{\text{st.ph.}} - I_b^{\text{st.ph.}} \quad (37)$$

Contribuições dos substituintes foram descritas como sendo uma função linear com a temperatura numa fase estacionária. As contribuições podem então ser preditas em

qualquer temperatura e adicionadas para predizer índices de derivados polisubstituídos, como mostra a seguinte equação:

$$I_x^{\text{st.ph.}}(T) = I_b^{\text{st.ph.}}(T) + \sum I_x^{\text{st.ph.}} \quad (38)$$

Embora este método seja bom para o estudo das contribuições de substituintes para o índice de retenção de derivados do benzeno, possui o inconveniente de predizer somente um índice de retenção para todas as posições isômeras, além de se limitar às fases estacionárias estudadas. Com objetivo de aprimorar este método Sheldon D. West e Randall C. Hall⁴⁵ determinaram contribuições de substituintes ($\delta I_x^{\text{st.ph.}}$) em mais de 70 derivados do benzeno em 10 fases estacionárias. Tinham como propósito predizer contribuições de substituintes sobre fases estacionárias além das estudadas e introduzir fatores para avaliar as diferenças na retenção de isômeros de posição.

Existe uma relação linear em aproximadamente todos os casos, entre contribuição de substituintes ($\delta I_x^{\text{st.ph.}}$) e a polaridade média da coluna (P) que é definida como a soma dos valores das constantes de McReynolds x, y, z, u, s⁴⁰ da equação:

$$I = ax + by + cz + du + es \quad (39)$$

A figura 5 mostra a relação linear das contribuições dos substituintes halogêneos do benzeno em fases estacionárias polar. Logo, é possível encontrar uma equação que descrevã a relação linear entre as contribuições dos substi

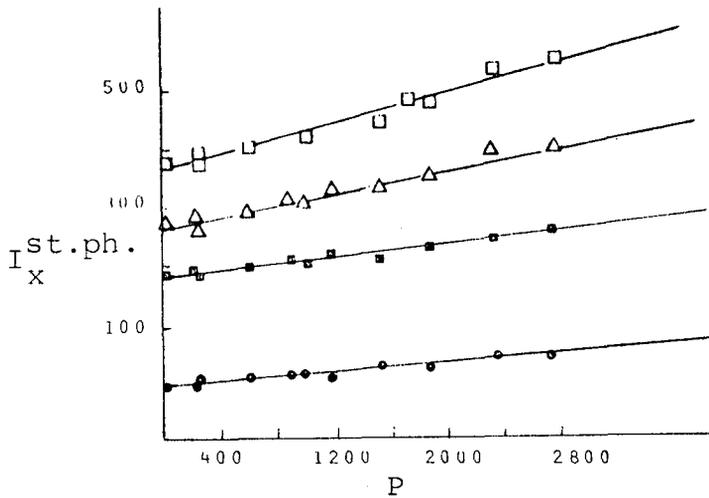


Figura 5 - Predição para a contribuição dos substituintes ($\delta I_x^{st.ph.}$) em fases de polaridade (P). ● = fluorbenzeno; ■ = clorobenzeno; Δ = bromobenzeno; □ = iodobenzeno.

tuintes e a polaridade da coluna para cada derivado do benzeno,

$$\delta I_{x(pred)}^{st.ph.} = I_0 + s(P) \quad (40)$$

onde $\delta I_{x(pred)}^{st.ph.}$ é a contribuição predita do substituinte para um determinado derivado benzênico em qualquer fase estacionária de polaridade conhecida (P); I_0 é a contribuição teórica do substituinte em fase estacionária apolar (P = 0), tomando o esqualano como fase padrão^{37,40}. O coeficiente angular da reta descreve a sensibilidade de cada substituinte a um aumento da polaridade da fase estacionária.

O tratamento dos dados para mais de 70 derivados do benzeno pelo método de mínimos quadrados resultou nos valores de "I_o" e "s" a 100°C⁴⁵.

A precisão do método é demonstrada na tabela 3, que compara índices de retenção experimentais para poli-substituídos do benzeno com aqueles preditos pela seguinte equação:

$$I_{x(\text{pred})}^{\text{st.ph.}} = I_b^{\text{st.ph.}} + \delta_{x(\text{pred})}^{\text{st.ph.}} \quad (41)$$

Alternativamente podemos calcular os índices de poli-substituídos do benzeno da maneira proposta por Cook e Raushel:

$$I_{x(\text{pred})}^{\text{st.ph.}}(T) = I_b^{\text{st.ph.}}(T) + \sum I_x^{\text{st.ph.}} \quad (42)$$

Para o cálculo de todos os isômeros de posição são introduzidos na equação 42 os fatores de interação posicional (F_i)

$$I_{x(\text{pred})}^{\text{st.ph.}}(T) = I_b^{\text{st.ph.}}(T) + \sum \delta I_x^{\text{st.ph.}} + F_i \quad (43)$$

COMPOSTO	I _{pred.}	I _{exp.}
o-Nitrotolueno	1243	1239
m-Nitrotolueno	1273	1277
p-Nitrotolueno	1289	1293
o-Metilanisol	1067	1064
m-Metilanisol	1078	1076
p-Metilanisol	1079	1077
o-Clorotolueno	1005	1003
m-Clorotolueno	1008	1007
p-Clorotolueno	1010	1010
o-Clorobenzonitrila	1255	1263
m-Clorobenzonitrila	1209	1218
p-Clorobenzonitrila	1227	1235
o-Cloroanilina	1205	1203
m-Cloroanilina	1282	1281
p-Cloroanilina	1285	1282
1,2,3-Triclorobenzeno	1271	1270
1,2,4-Triclorobenzeno	1234	1237
1,3,5-Triclorobenzeno	1180	1182
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	1373	1378
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	1377	1378

TABELA 3 - Comparação do índice de retenção experimental com os índice predito pela equação 41, em coluna OV-7 (P = 592) a 100°C.⁴⁵

Os fatores de interação são característicos para cada substituintes e suas posições no anel benzênico. Valores de F_i são listados e podem ser utilizados em qualquer face estacionária⁴⁵.

A relação entre os fatores de interação (F_i) e polaridade (P) é linear com pequena declividade.

Fatores de interação podem ser preditos em qualquer fase estacionária.

$$F_i(\text{pred}) = F_{i0} + S(P) \quad (44)$$

onde o valor F_{i0} é determinado por análise de regressão.

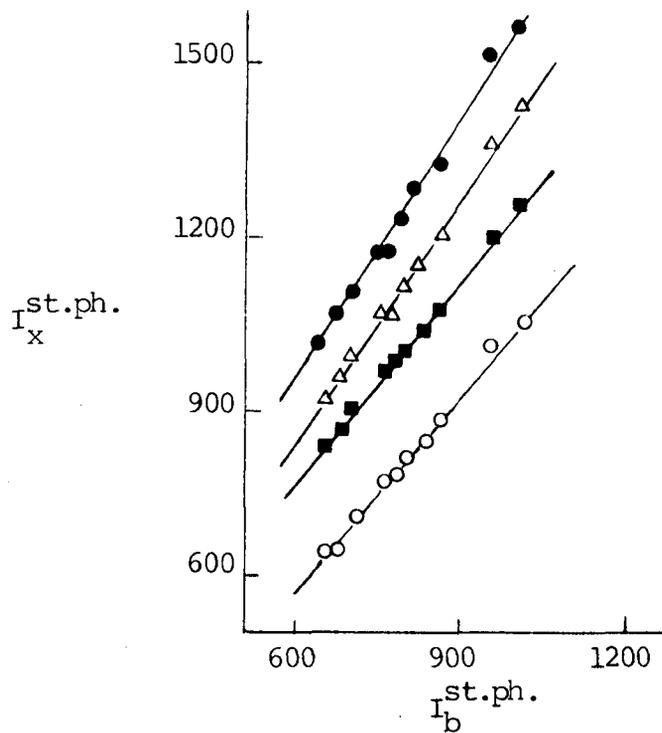
O uso de fatores de interação aumenta grandemente a versatilidade do método proposto por Cook e Raushel, ver tabela 4.

COMPOSTO	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{pred.}}$ (Eq. 43)	$I_{\text{pred.}}$ (Eq. 42)
o-Diclorobenzeno	1309	1309	1308
m-Diclorobenzeno	1245	1242	1308
p-Diclorobenzeno	1264	1261	1308
1,2,3-Triclorobenzeno	1501	1500	1533
1,2,4-Triclorobenzeno	1441	1436	1533
1,3,5-Triclorobenzeno	1344	1337	1533
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	1565	1561	1758
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	1583	1577	1758

TABELA 4 - Comparação do índice de retenção experimental, com os índices preditos pela equação 43 e pelo método de Cook e Raushel, equação 42, em coluna OV-225 (P = 1875) a 100°C.⁴⁵

As equações 41 e 43 podem ser aplicadas para qualquer fase estacionária, desde que sejam conhecidas as constantes de McReynolds.

A figura 6 mostra a relação linear entre índices de retenção do benzeno e diversos derivados em fases estacionárias estudadas.



6 - Predição do índice de retenção dos derivados do benzeno em relação ao índice do benzeno. O = Fluorbenzeno; ■ = clorobenzeno; Δ = bromobenzeno; ● = iodobenzeno.⁴⁵

De maneira similar à aproximação de Rohrschneider no índice de retenção⁴⁶, uma relação linear permite a predição do índice de retenção em qualquer fase estacionária simplesmente pela substituição do índice de retenção do benzeno na equação da reta.

$$I_{x(\text{pred})}^{\text{st.ph.}} = a (I_a^{\text{st.ph.}}) + y_0 \quad (45)$$

Em geral o método dos mínimos quadrados é utilizado para a estimativa do coeficiente angular (a) e coeficiente linear (y_0)⁴⁵. A comparação dos índices de retenção preditos experimentais da tabela 5 demonstram que este método possui alta precisão para os derivados do benzeno.

COMPOSTO	$I_{\text{pred.}}$	$I_{\text{exp.}}$
Benzoato de metila	1068	1072
o-Clorotolueno	946	944
m-Xileno	862	863
p-Metilbenzotrila	1075	1072
o-Diclorobenzeno	1017	1021
1,2,3-Triclorobenzeno	1182	1189
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	1293	1303

TABELA 5 - Comparação do índice de retenção experimental com os índice predito pela equação 45 em coluna OV-101 (P = 222) a 100°C.⁴⁵

CAPÍTULO II

II - PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIAIS1.1. Amostras e Padrões

Muitos dos compostos utilizados no presente trabalho, foram sintetizados no laboratório, sendo outros obtidos comercialmente.

Os compostos 1-bromobutano, 1-bromopentano, benzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, bromobenzeno, clorofórmio e padrão n-pentano ($n-C_5$) são provenientes da RIEDEL DE HAEN AG. Foram utilizados da E. MERCK AG, 1,2-dicloroetano, metoxibenzeno, trans-estilbeno (DCS_H), e os padrões n-hexano ($n-C_6$) e n-heptano ($n-C_7$).

As amostras 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano (DDD), 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno (DDE), 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano (DDT) e 2,2-bis(p-clorofenil)acético (DDA), foram adquiridos da ALDRICH CHEMICAL COMPANY.

Os compostos 1,1-dicloro-2-p-clorofenil-2-o-clorofeniletano ($DDD_{o,p'-Cl}$), 1,1-dicloro-2,2-bis(p-etilfenil)etano ($DDD_{C_2H_5}$), 1,1-tricloro-2-p-clorofenil-2-o-clorofeniletano ($DDT_{o,p'-Cl}$), 1,1-dicloro-2-p-clorofenil-2-o-p-clorofeniletano ($DDE_{o,p'-Cl}$), foram obtidos da CHEMICAL SERVICE.

Os padrões analíticos n-alcanos: n-undecano ($n-C_{11}$), n-dodecano ($n-C_{12}$), n-tridecano ($n-C_{13}$), n-tetradecano

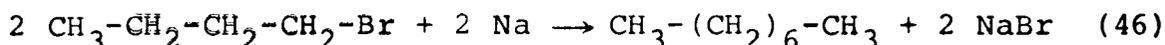
cano ($n-C_{14}$), n-pentadecano ($n-C_{15}$), hexatriacontano ($n-C_{36}$), foram doados pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás.

As amostras 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano (DDM), trans-p,p'-dicloroestilbeno (DCS), 1,2-bis(p-clorofenil)etano (DDMF), 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno (DDMU), 1,1-bis(p-clorofenil)etileno (DDNU) e 1,1-bis(p-clorofenil)etano (DDO), 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-hidroxifenil)etano (DDT_{OH}), 1,1-dicloro-2,2-difeniletileno (DDE_H), trans-p,p'-dimetilestilbeno (DCS_{CH_3}), 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metilfenil)etanol (DDT_{OH}), 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metilfenil)etileno (DDE_{CH_3}), 1,1-difeniletano (DDO_H), 1,1-difenil-2-cloroetileno ($DDMU_H$), 1,1-difeniletileno ($DDNU_H$), 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metilfenil)etano (DDD_{CH_3}), 1,1-dicloro-2,2-bis(p-bromofenil)etano (DDD_{Br}), 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metoxifenil)etano (DDD_{OCH_3}) e 1,1-dicloro-2,2-difeniletano (DDD_H), foram preparados em nosso laboratórios^{47,48,49}.

As sínteses dos padrões n-octano ($n-C_8$), n-nonano ($n-C_9$) e n-decano ($n-C_{10}$) são descritos a seguir.

1.1.1. Obtenção do n-octano

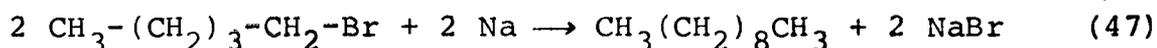
O composto n-octano foi obtido através da reação de 1-bromobutano com sódio metálico, segundo a reação de Wurtz⁵⁰, equação 46.



Colocou-se em um funil de separação 8,70 ml de 1-bromobutano previamente seco com sulfato de sódio. O funil foi conectado a um balão três bocas de 250 ml. A uma das junções deste último foi colocado um condensador de refluxo isolado de umidade com CaCl_2 anidro. No balão foi colocado 3,70 g de sódio metálico. O 1-bromobutano foi adicionado lentamente ao sódio metálico durante o espaço 1,5 horas e então deixado descansar 1 hora aproximadamente. Adicionou-se lentamente a mistura 10 ml de álcool retificado durante 30 minutos, seguido de 10 ml de álcool 50% e finalmente 10 ml de água. Ao final de 3 horas de refluxo adicionou-se 50 ml de água destilada separando a camada superior de n-octano. Ao n-octano foram adicionadas algumas gotas de H_2SO_4 concentrado com a finalidade de retirar os hidrocarbonetos insaturados. O produto obtido, 3,0 ml era quase transparente e apresentava por cromatografia em fase gasosa, pureza satisfatória. Do produto foram medidas $d = 0,71$ e $n_D = 1,4050$ enquanto os valores da literatura são $d = 0,7025$ ⁵¹ e $n_D = 1,3974$.

1.1.2. Obtenção do n-decano

Procedeu-se de maneira semelhante a obtenção do n-octano, pelo método de Wurtz,⁵⁰ equação 47.

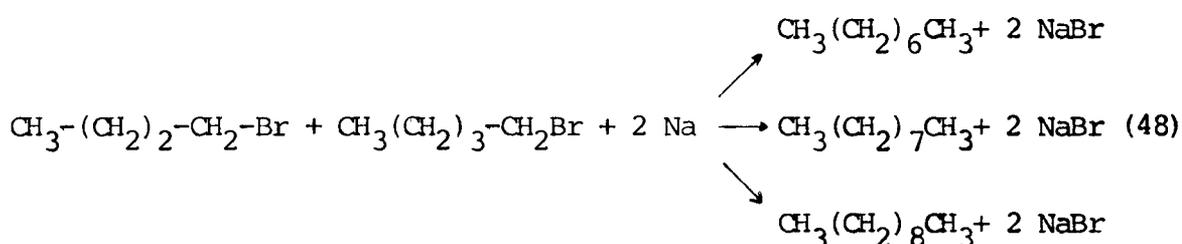


Reagiram-se 10,0 ml de 1-bromopentano com 4,00 g de sódio metálico. Obteve-se 3,60 ml de produto que foi testado no cromatógrafo a gás e apresentou bom grau de

pureza. O índice de retenção (n_D) medido foi de 1,4200 e a densidade (d) 0,703. Os valores da literatura são $n_D = 1,4102^{51}$ e $d = 0,7300$.

1.1.3. Obtenção do n-nonano

Reagiu-se uma mistura de 1-bromobutano e 1-bromopentano (5:5 ml) com 4,0 g de sódio metálico. O produto testado no cromatógrafo a gás apresentou três picos de áreas não muito diferentes, que comparados aos cromatogramas do n-octano e do n-decano, o pico intermediário indicava ser o n-nonano. Equação 48.



1.2. Instrumentação

Os tempos de retenção dos compostos foram obtidos no cromatógrafo a gás, fabricado por instrumentos Científicos C.G. Ltda, modelo 370, equipado com detector de ionização de chama. Ao cromatógrafo foi acoplado registrador potenciométrico, modelo RE-541-Servogar 5, da Metrawatt GmbH Nürnberg.

Os compostos foram injetados no cromatógrafo com seringa de precisão, capacidade de 10,0 ml (+ 0,1 μ l) fabricada por Hamilton Bonaduz Ag.

2. MÉTODOS

2.1. Análise Cromatográfica

Na análise de pesticidas clorados, seus derivados e respectivos padrões n-alcanos, foi utilizado coluna de níquel medindo 6 pés de comprimento e 1/8" de diâmetro. A mesma foi empacotada com fase líquida polar OV-17 3%, sobre suporte Chromosorb W-AW-DMCS (80-100 mesh). Na análise de pequenas estruturas tais como derivados substituídos do benzeno e derivados clorados do metano, utilizou-se coluna OV-17 3% com 18 pés de comprimento, 1/8" de diâmetro sobre Chromosorb W-AW-DMCS (80-100 mesh). A resina OV-17 é um óleo de silicóna semelhante a estrutura relacionada abaixo, que caracteriza as resinas do tipo OV⁵².

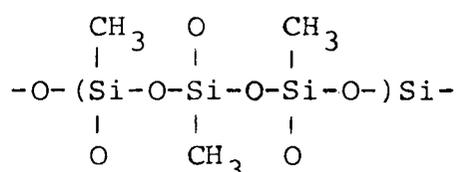


FIGURA 7 - Resina OV-17

Em todas as análises foi utilizado gás de arraste nitrogênio-SS, num fluxo de 30,0 ml/min. O detector de ionização de chama foi alimentado com H₂ e ar comprimido seco numa vazão de 30,0 ml/min e 300,0 ml/min, respectivamente. As amostras foram dissolvidas em CCl₄ Uvasol e injetadas em quantidades que variaram de 0,2 a 1,0 microlitro dependendo da concentração e do tempo de retenção das mesmas. Após esta

bilização do aparelho que durava de 2 a 4 horas para uma dada temperatura ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$), as amostras e padrões foram injetadas em ordem crescente do tempo de retenção.

O tempo morto da coluna de 6 pés foi desprezado levando-se em consideração o comprimento, elevado fluxo do gás de arraste e do elevado tempo de retenção dos pesticidas.

Nas medidas do tempo de retenção dos derivados clorados do metano e etano, assim como dos benzenos substituídos, o fluxo do gás de arraste foi de 20,0 ml/min em coluna OV-17 de 1/8" X 18 pés. Dadas estas condições foi considerado o tempo morto da coluna, que possui grande influência no tempo de retenção corrigido. Aplicou-se para a avaliação do tempo morto o método de Hafferkamp²² e Hansen e Andresen.¹² A quantidade de amostras injetadas oscilaram de 0,1 a 0,4 microlitros.

A coluna OV-17, 6 pés, vaporizador e detector na análise de pesticidas e derivados foram termostatizados nas seguintes temperaturas para as respectivas séries:

	Coluna	Vaporizador	Detector
Série 1 -	191,0°C	230,0°C	230,0°C
2 -	206,0°C	230,0°C	230,0°C
3 -	219,0°C	260,0°C	260,0°C
4 -	235,0°C	260,0°C	260,0°C

Os derivados substituídos do benzeno e padrões foram analisados nas temperaturas:

	Coluna	Vaporizador	Detector
Série 1 -	82,0°C	100,0°C	100,0°C
2 -	98,0°C	130,0°C	130,0°C
3 -	120,0°C	130,0°C	130,0°C
4 -	140,0°C	170,0°C	170,0°C
5 -	160,0°C	170,0°C	170,0°C

Para os derivados halogenados do metano e do etano e correspondentes padrões, trabalhou-se nas seguintes temperaturas:

	Coluna	Vaporizador	Detector
Série 1 -	60,5°C	70,0°C	70,0°C
2 -	71,5°C	90,0°C	90,0°C
3 -	82,5°C	90,0°C	90,0°C
4 -	90,0°C	115,0°C	115,0°C
5 -	100,0°C	115,0°C	115,0°C

CAPÍTULO III

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros cromatográficos, tempos de retenção e índices de retenção ajustados, de pesticidas clorados, compostos relacionados e padrões n-parafinas são apresentados nas tabelas números 6 a 11. O tempo para a coluna foi calculado por regressão linear¹⁰. A figura 8 mostra a relação linear do logaritmo dos tempos corrigidos em função do número de carbonos dos padrões n-parafínicos nas quatro temperaturas estudadas. A linearidade justifica a validade do ajuste do tempo de retenção pelo método aplicado. As figuras números 9 a 15 mostram a relação dos índices de retenção corrigido nas temperaturas estudadas, para pesticidas e compostos relacionados. Valores de índices de retenção foram obtidos na temperatura de 160°C, através de extrapolação segundo o procedimento descrito por Cook e Raushell⁴⁴.

As tabelas números 12 a 16 apresentam tempos de retenção experimentais, tempos e índices de retenção ajustados para benzeno e seus derivados e para os padrões n-parafínicos. As tabelas 17 a 21 referem-se a dados cromatográficos para compostos clorados e respectivos padrões n-parafínicos. As figuras 17 e 18 mostram a relação entre os índices de retenção ajustados e temperaturas. Os dados a 160°C foram obtidos através de extrapolação conforme descrito anteriormente⁴⁴.

A relação linear entre o tempo de retenção ajustado e o número de carbonos dos padrões n-parafínicos ,

justifica a aplicação do método Hafferkamp²², Hansen e Andresen¹² na avaliação do tempo morto para compostos de baixo índice de retenção.

TABELA 6 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados DDD e n-alcenos em coluna OV-17 a.

COMPOSTOS	T E M P E R A T U R A °C											
	191,0		206,0		219,0		219,0		235,0			
	t _R ^b , s	I _R ^c , ui	t _R ^b , s	I _R ^c , ui	t _R ^b , s	I _R ^c , ui	t _R ^b , s	I _R ^c , ui	t _R ^b , s	I _R ^c , ui	t _R ^b , s	I _R ^c , ui
C ₂₁	396	2101	224	2100	136	2100	83	2100	235,0			
DDD _H	437	2126	265	2148	166	2148	108	2161				
C ₂₂	583	2201	319	2198	189	2198	103	2199				
C ₂₃	852	2299	460	2300	265	2300	155	2298				
DDD _{CH₃}	955	2329	540	2344	324	2344	194	2358				
DDD _{O,p'Cl}	1658	2478	908	2487	543	2487	320	2507				
C ₂₅	1850	2498	953	2499	430	2499	290	2502				
DDD _{C₂H₅}	1840	2498	1020	2518	577	2518	327	2525				
DDD	2210	2544	1122	2568	686	2568	390	2577				
C ₂₆	2760	2605	1377	2602	740	2602	399	2599				
DDD _{OCH₃}	4750	2746	2445	2762	1400	2762	750	2789				
C ₂₈	5800	2796	2797	2801	1455	2801	745	2802				
DDD _{Br}	2745	2797	2805	2801	1560	2801	870	2821				
C ₃₀	12590		5630		2800		1440					

a - Coluna de 1/8" X 6 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSO

b - t_R^b = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 20 seg

c - I_R^c = índice de retenção corrigido

TABELA 7 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados DDT e n-alcenos em coluna OV-17 **a**.

COMPOSTOS	T E M P E R A T U R A °C											
	191,0			206,0			219,0			235,0		
	t' _R , s	I' _R , c	u _i	t' _R , s	I' _R , c	u _i	t' _R , s	I' _R , c	u _i	t' _R , s	I' _R , c	u _i
C ₂₂	583	2201		309	2198		189	2199		103	2200	
DDT _H	629	2220		355	2229		221	2246		139	2266	
C ₂₃	852	2299		460	2300		265	2298		155	2301	
DDT _{CH₃}	1308	2411		724	2424		438	2445		254	2456	
C ₂₅	1850	2498		953	2499		530	2502		290	2499	
DDT _{O,p'Cl}	1658	2478		908	2487		543	2507		320	2531	
C ₂₆	2760	2605		1377	3602		740	2599		399	2601	
DDT	2725	2597		1482	2621		844	2639		483	2662	
DDT _{OH}	5110	2766		2520	2771		2280	2937		750	2803	
C ₂₈	5800	2796		2797	2801		1455	2802		745	2795	

a - Coluna de 1/8" X 6 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSC

b - t'_R = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 20 seg

c - I'_R = índice de retenção corrigido

TABELA 8 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados pesticidas e n-alcenos em coluna OV-17 ^a.

COMPOSTOS	T E M P E R A T U R A °C											
	191,0			206,0			219,0			235,0		
	t _R ⁱ , s	I _R ⁱ , ui	t _R ^b , s	t _R ⁱ , s	I _R ⁱ , ui	t _R ^b , s	t _R ⁱ , s	I _R ⁱ , ui	t _R ^b , s	t _R ⁱ , s	I _R ⁱ , ui	t _R ^b , s
C ₁₇	82		54			36						23
DDO _H	90	1724	63	1743		41	1740					29
C ₁₈	121	1798	77	1800		50	1799					32
C ₂₁	296	2101	224	2099		136	2100					83
DDD _H	437	2126	265	2148		166	2161					108
DDO	496	2158	294	2177		182	2188					117
C ₂₂	583	2201	319	2198		189	2199					113
DDT _H	629	2220	355	2229		221	2246					139
C ₂₃	852	2299	460	2300		265	2298					155
DDM	1427	2433	783	2446		466	2463					273
C ₂₅	1850	2498	953	2499		530	2502					290
DDD	2210	2544	1222	2568		686	2577					390
DDT	2725	2597	1482	2621		844	2639					483
C ₂₆	2760	2605	1377	2602		740	2599					399

a - Coluna de 1/8" X 6 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSC

b - t_Rⁱ = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 20 seg

c - I_Rⁱ = índice de retenção corrido

TABELA 9 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados pesticidas n-alcenos em coluna OV-17 ^a.

COMPOSTOS	T E M P E R A T U R A °C							
	191,0		206,0		219,0			
	t _R ⁱ , s	I _R ⁱ , c/ ui	t _R ^b , s	I _R ⁱ , c/ ui	t _R ^b , s	I _R ⁱ , c/ ui		
C ₁₉	181	1902	100	1899	70	1900	44	1899
DCS _H	234	1966	157	1998	100	2006	70	2045
C ₂₀	267	1999	158	2002	98	2001	61	2003
C ₂₁	396	2101	224	2099	136	2100	83	2100
DCS _{CH₃}	561	2190	352	2227	211	2233	137	2261
C ₂₂	583	2201	319	2198	189	2199	113	2200
DBP	800	2283	489	2317	296	2332		
C ₂₃	852	2299	460	2300	265	2298	155	2301
DIC _H	1132	2373	630	2386	420	2433	245	2446
DCS	1295	2408	775	2443	470	2465	277	2485
DDM	1295	2408	737	2429	441	2447	280	2498
DDA	1550	2454	850	2469	496	2481	288	2498
DDOH	1795	2492	1005	2514	575	2424	378	2583
C ₂₅	1850	2498	953	2499	530	2502	290	2499

a - Coluna de 1/8" X 6 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSC

b - t_Rⁱ = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 20 seg

c - I_Rⁱ = índice de retenção corrigido

TABELA 10 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados DDE n-alcenos em coluna OV-17 ^a.

COMPOSTOS	T E M P E R A T U R A ° C											
	191,0			206,0			219,0			235,0		
	t' _R , s	I' _R , C	ui	t' _R , s	I' _R , C	ui	t' _R , s	I' _R , C	ui	t' _R , s	I' _R , C	ui
C ₂₀	267	1999		158	2002		98	2001		61	2003	
DDE _H	305	2034		193	2057		120	2062		79	2084	
C ₂₁	396	2101		224	2100		136	2100		83	2100	
C ₂₂	583	2201		319	2198		189	2199		103	2200	
DDE _{CH₃}	695	2246		408	2267		248	2280		154	2298	
C ₂₃	852	2299		460	2300		265	2298		155	2301	
DDE _{o,p'} Cl	1108	2368		630	2386		391	2412		230	2426	
DDE	1396	2427		755	2436		456	2457		270	2477	
C ₂₅	1850	2498		953	2499		530	2502		290	2499	
DDMU	1085	2362		610	2368		370	2396		233	2430	

a - Coluna de 1/8" X 6 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSC

b - t'_R = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 20 seg

c - I'_R = índice de retenção corrigido

TABELA 11⁹ - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados pesticidas e n-alcanos em coluna OV-17 **a**.

COMPOSTOS	T E M P E R A T U R A °C									
	190,0		205,0		220,0		235,0			
	t _R ^b , s	I _R ^c , ui	t _R ^b , s	I _R ^c , ui	t _R ^b , s	I _R ^c , ui	t _R ^b , s	I _R ^c , ui	t _R ^b , s	I _R ^c , ui
C ₁₇	84		49		33				22	
DDNU _H	-		58	1751	38		1765		25	1777
C ₁₈	-		68		41				26	
C ₁₉	175		101		58				36	
DDMU _H	204	1939	122	1952	74		1960		48	1982
C ₂₀	260		145		87				51	
C ₂₁	389		213		120				77	
DDMU	474	2143	273	2160	158		2168		104	2198
C ₂₂	614		322		180				106	

a - Coluna de 1/8" X 6 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW-DMSC

b - t_R^b = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 20 seg

c - I_R^c = índice de retenção corrigido

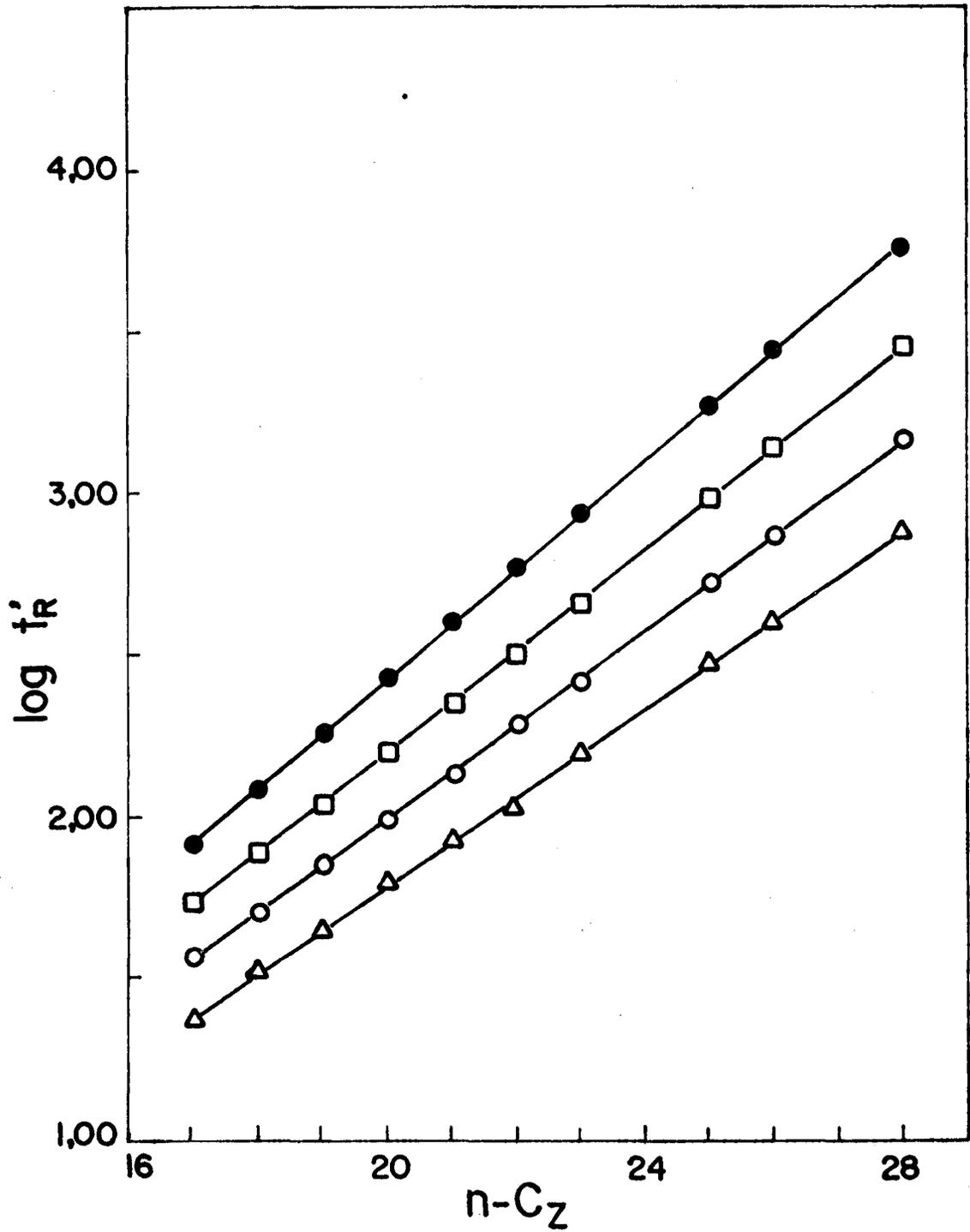


FIGURA 8 - Logarítmo do tempo ajustado versus n-parafinas.

Isotermas: ● 191°C, □ 206°C, ○ 219°C, △ 235°C.

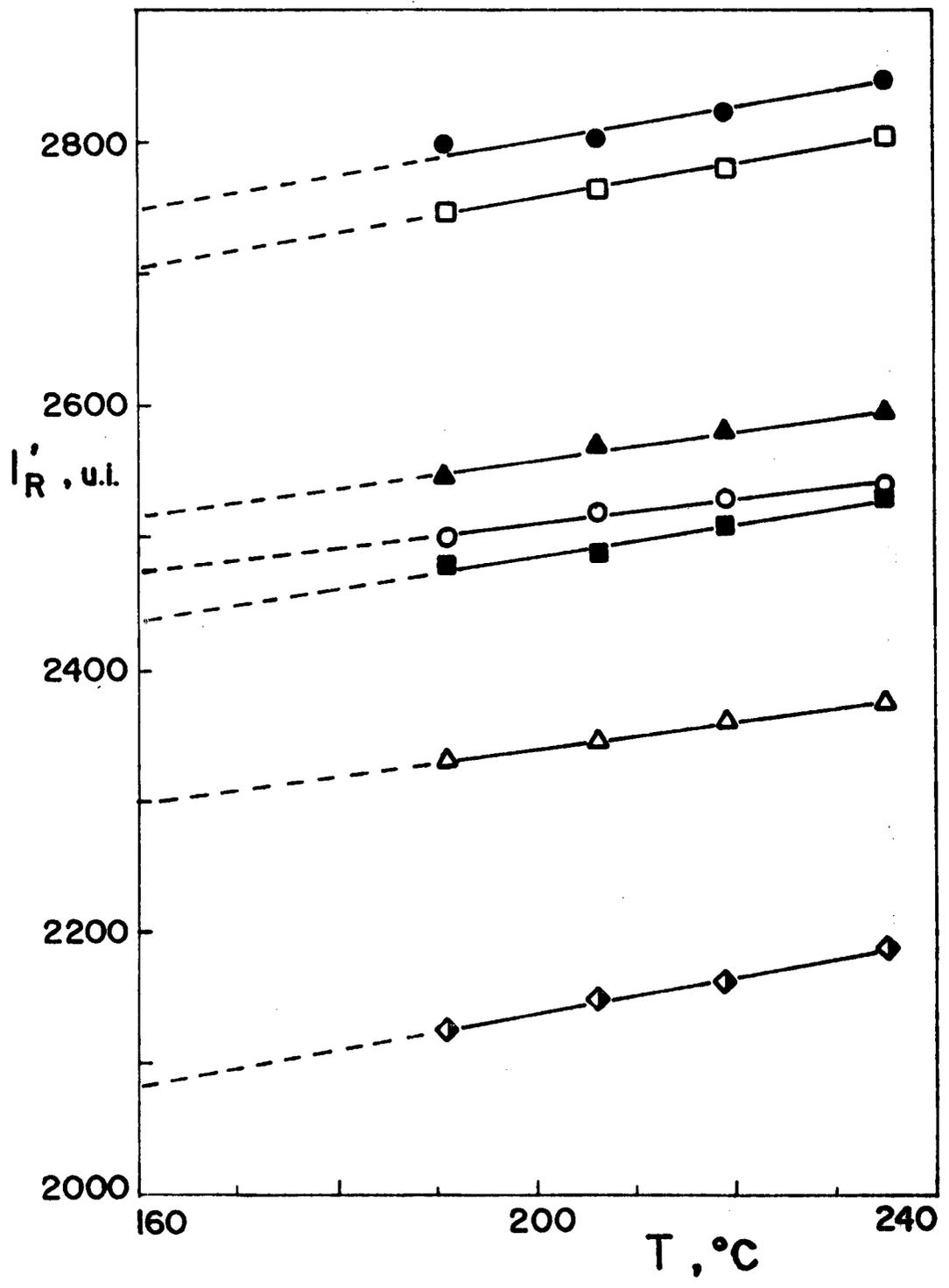


FIGURA 9 - Índice de retenção ajustado, I'_R versus temperatura.

- DDD_{Br},
- DDD_{OCH₃},
- ▲ DDD,
- DDD_{C₂H₅},
- △ DDD_{O,P'},
- △ DDD_{CH₃},
- ◇ DDD_H

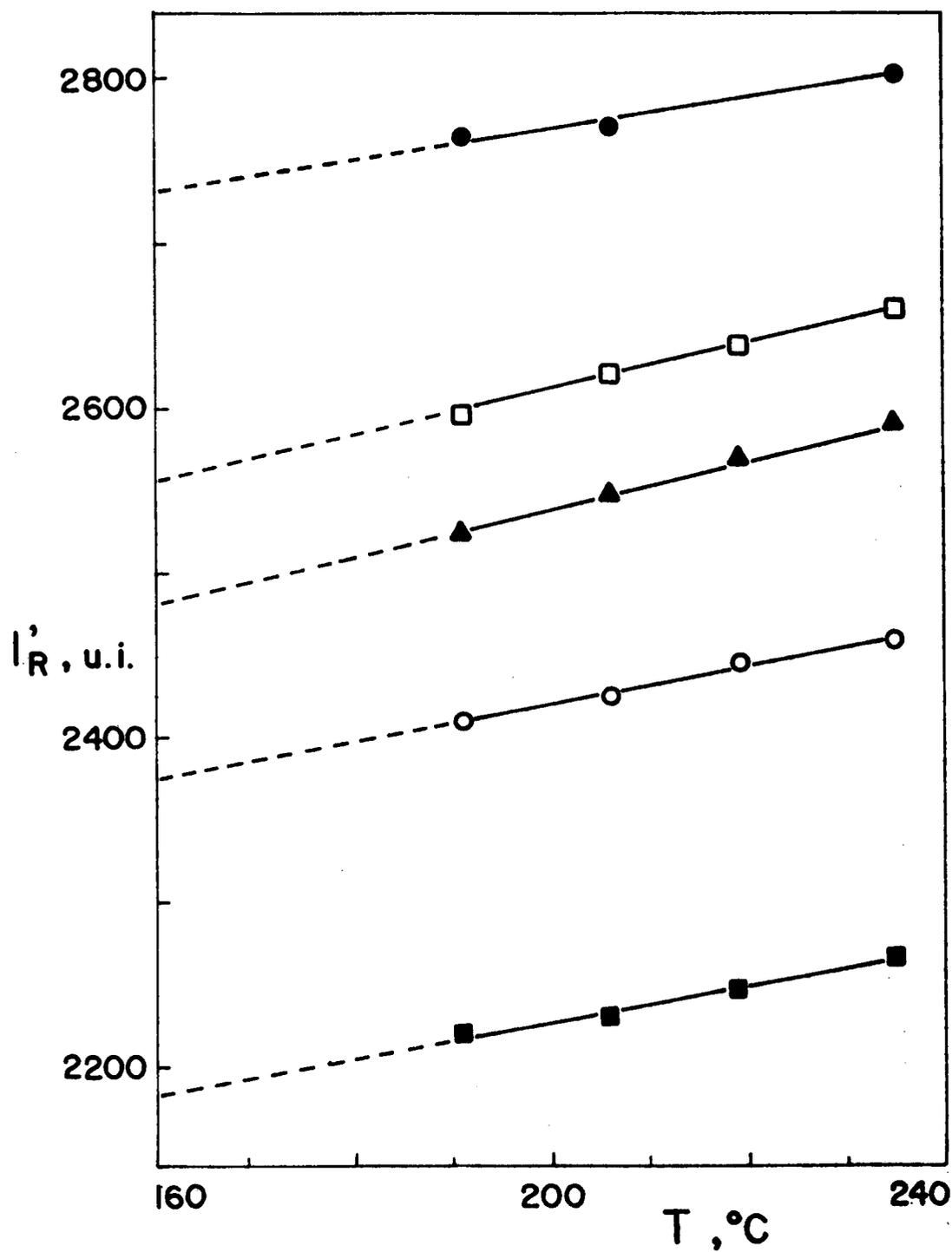


FIGURA 10 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura.

● DDT_{OH}, □ DDT, ▲ DDT_{o,p'}, ○ DDT_{CH₃}, ■ DDT_H

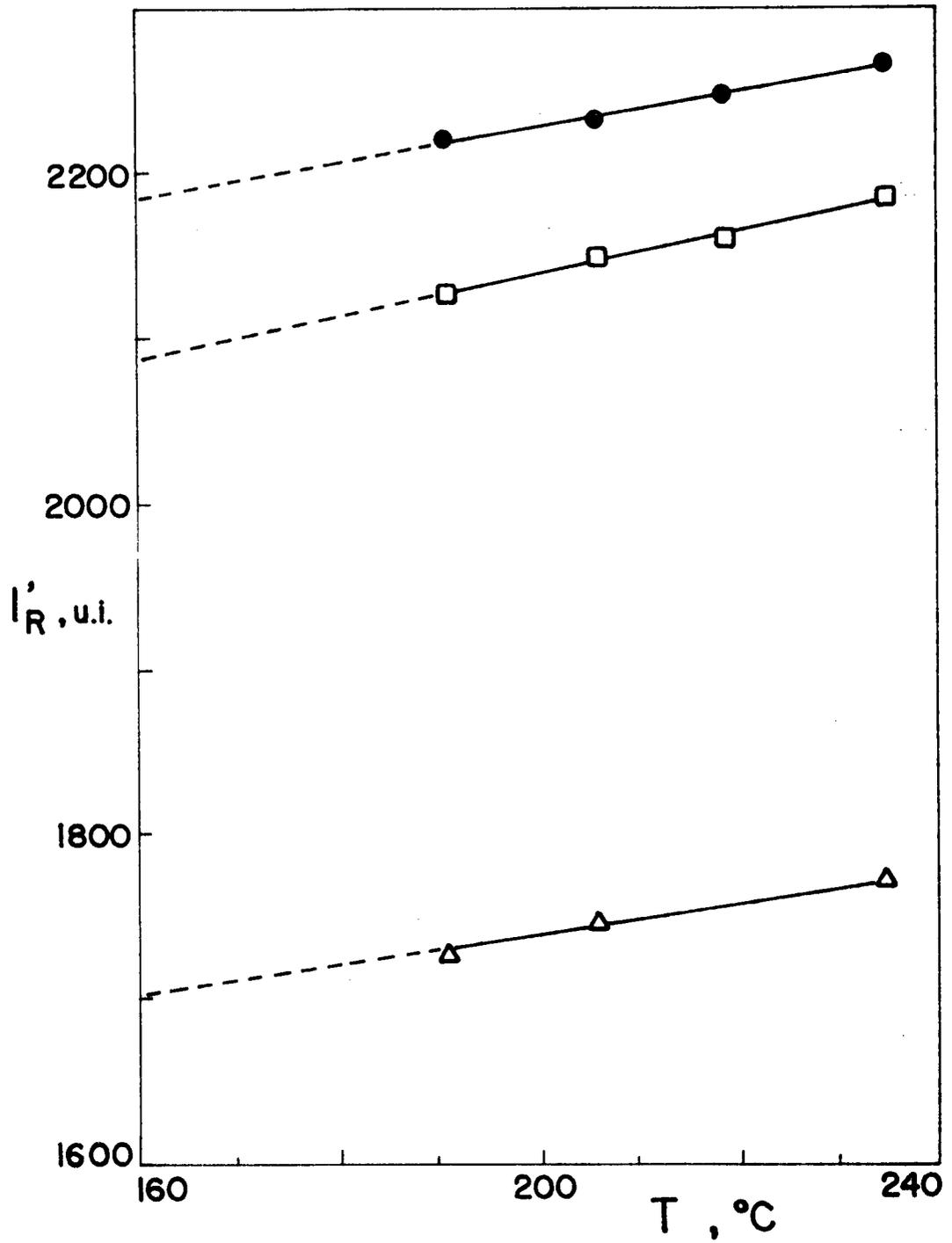


FIGURA 11 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura.

● DDT_H , □ DDD_H , △ DDO_H

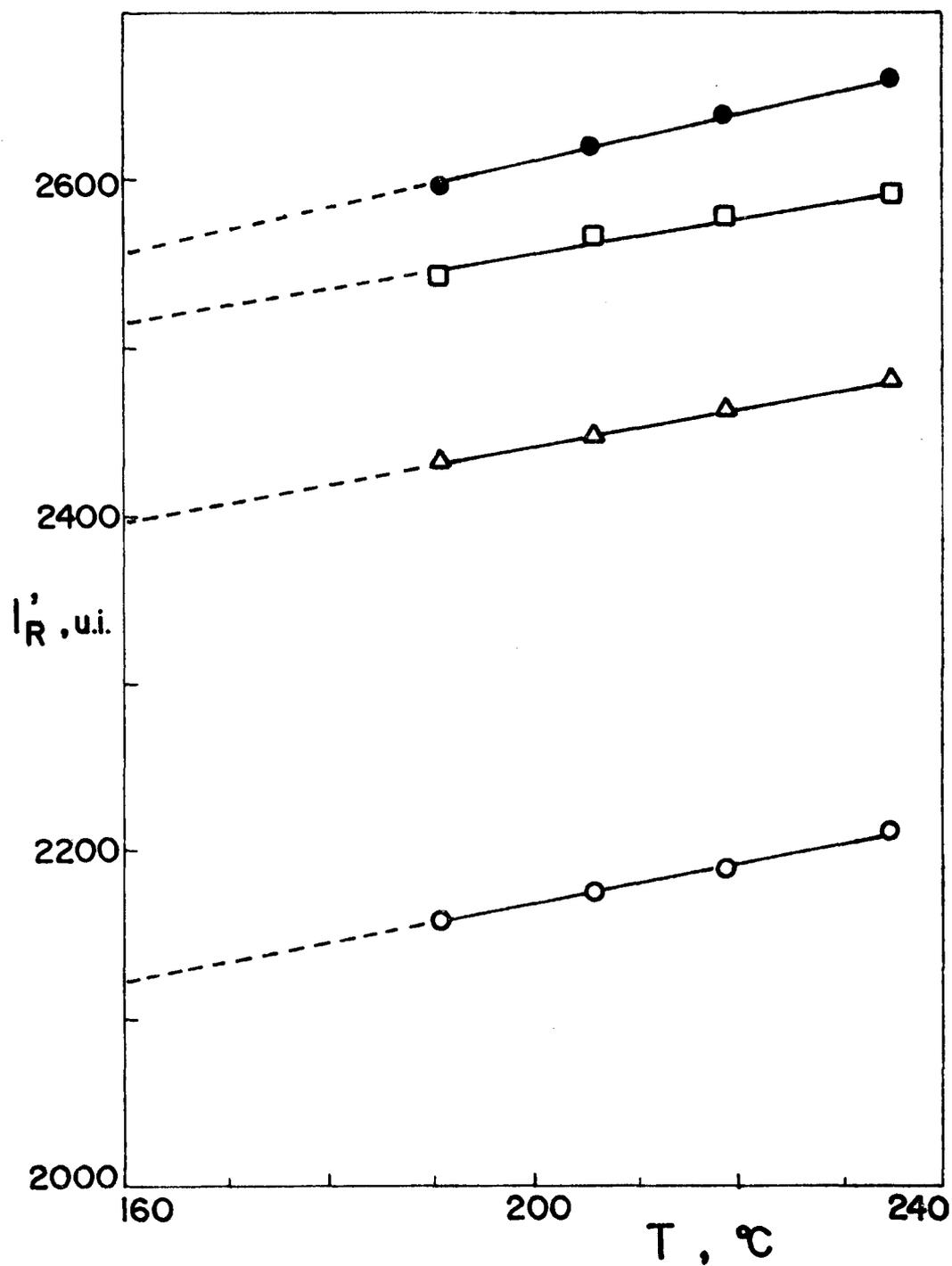


FIGURA 12 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura.

● DDT, □ DDD, △ DDM, ○ DDO

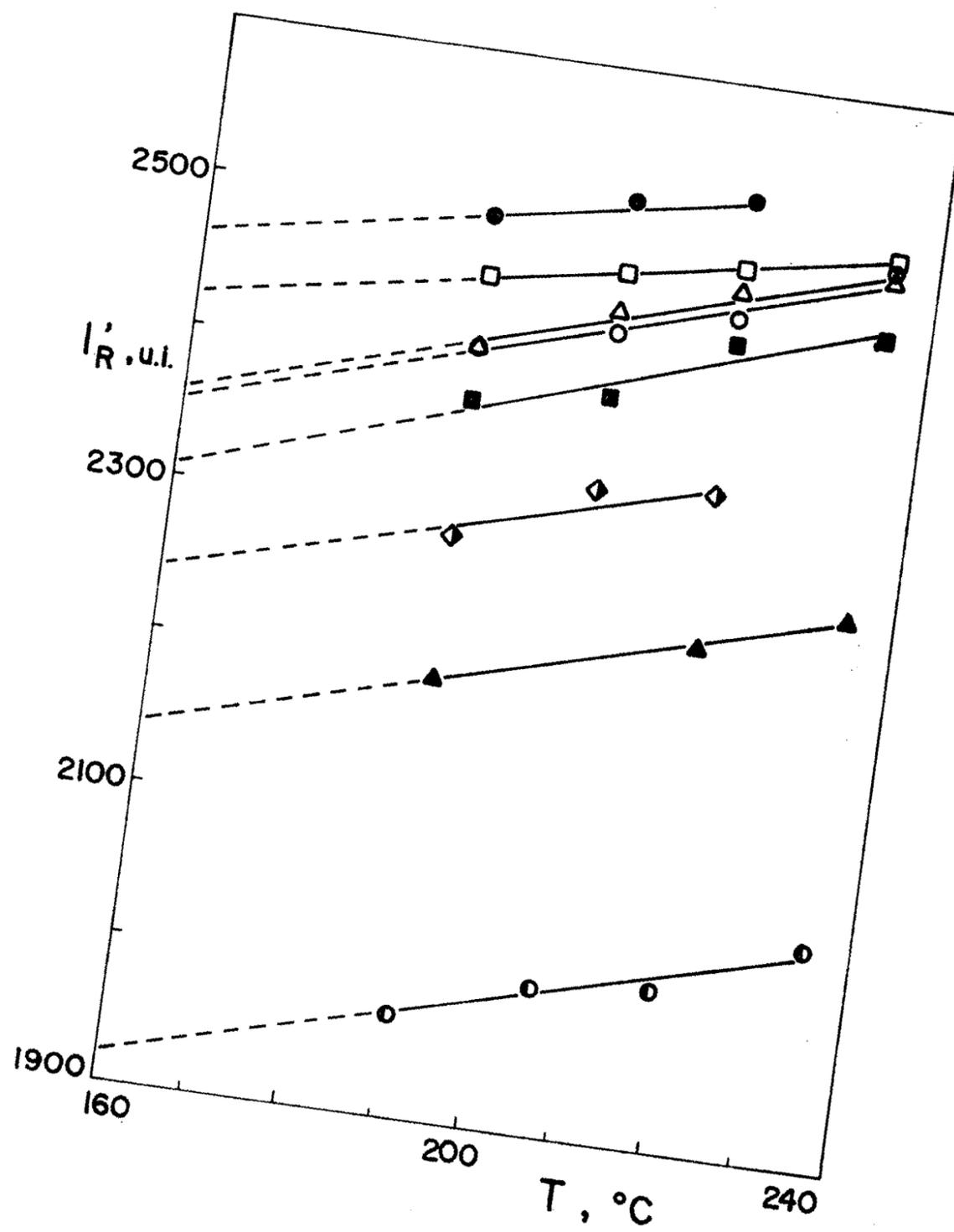


FIGURA 13 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura.

● DDOH, □ DDA, △ DDMF, ○ DCS, ■ DIC_H, ◇ DBP_{Cl}
 ▲ DCS_{CH₃}, ● DCS_H

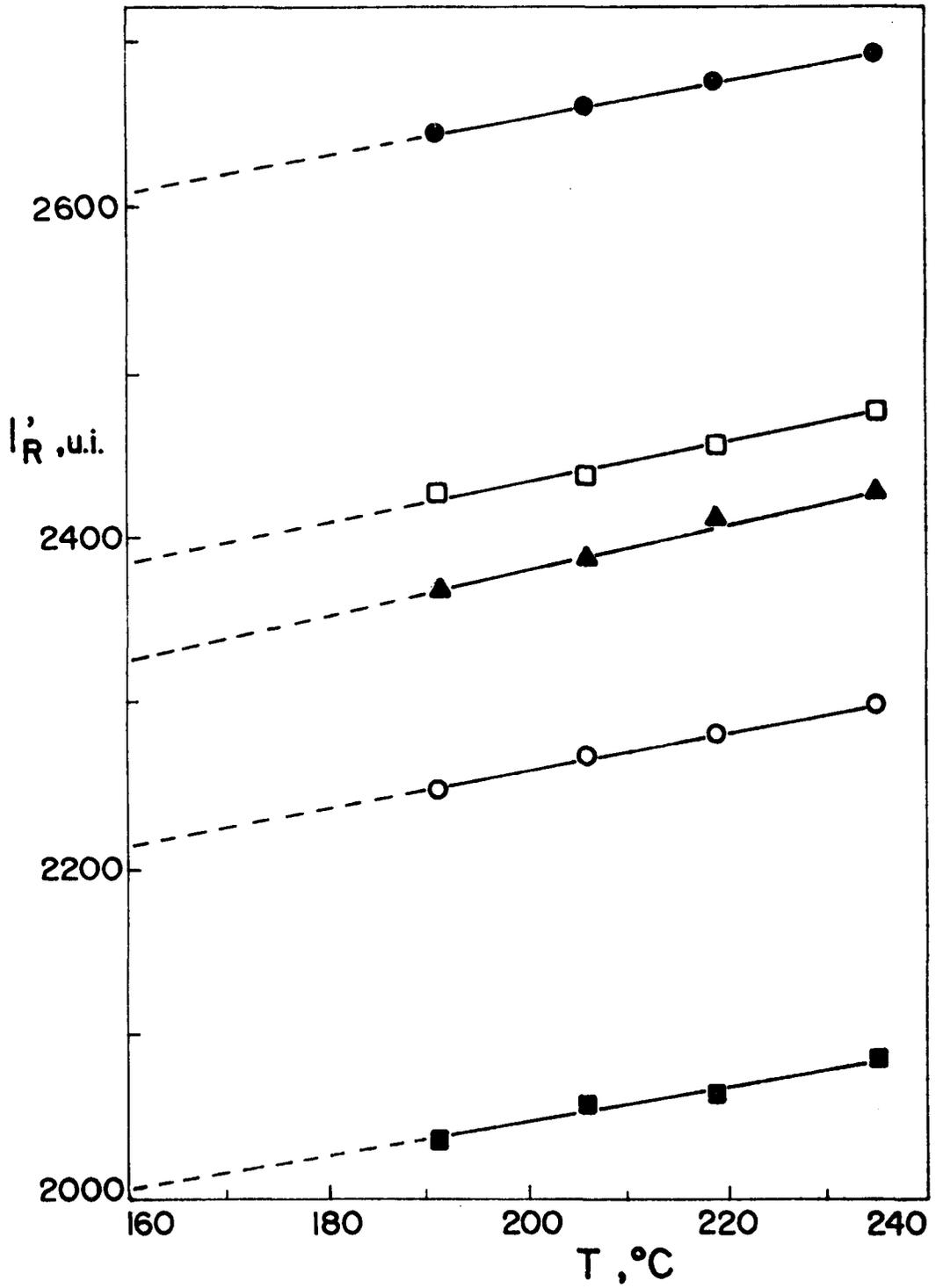


FIGURA 14 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura.

● DDE_{OCH₃}, □ DDE, ▲ DDE_{O,p}, ○ DDE_{CH₃}, ■ DDE_H

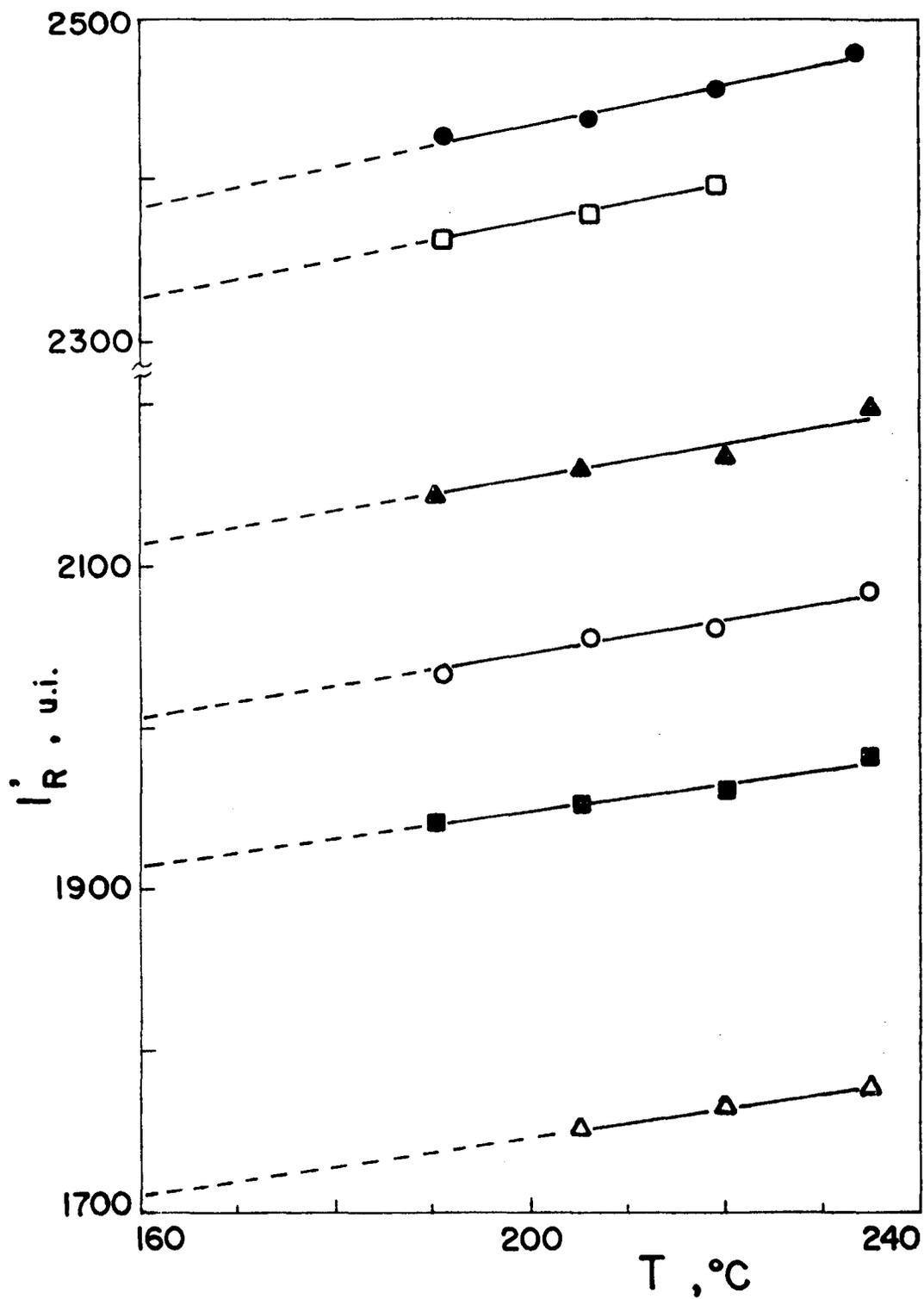


FIGURA 15 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura.

● DDE, □ DDMU, ▲ DDNU, ○ DDE_H, ■ DDMU_H, △ DDNU_H

TABELA 12 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados do benzeno substituído e n-alcenos em coluna OV-17 ^a a 82,0°C.

COMPOSTOS	t_R^b , s	t_R^c , s	I_R^d , s
C ₅	135,6	71,1	
C ₆	152,0	33,5	596,9
C ₇	187,0	68,5	702,1
benzeno	218,0	96,5	754,4
C ₈	254,5	136,0	796,9
tolueno	329,0	210,5	859,9
C ₉	400,5	282,0	901,2
etilbenzeno	537,5	419,0	955,6
p-xileno	546,0	427,5	958,4
m-xileno	566,0	447,5	964,8
clorobenzeno	566,5	448,0	965,0
C ₁₀	693,3	574,8	1000,0
estireno	720,0	601,5	1006,4
metoxibenzeno	965,5	847,0	1054,4
bromobenzeno	1002,0	883,5	1060,4
C ₁₁	1290,0	1171,5	

a - Coluna de 1/8" X 18 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSC

b - t_R = tempo de retenção experimental

c - t_R^c = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 118,5 seg

d - I_R^d = índice de retenção corrigido

TABELA 13 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados do benzeno substituídos e n-alcanos em coluna OV-17 ^a a 98,0°C.

COMPOSTOS	t_R^b , s	t_R^c , s	I_R^d , s
C ₅	132,0	12,0	
C ₆	142,0	22,0	596,8
C ₇	162,0	42,0	697,8
benzeno	182,0	62,0	757,7
C ₈	202,5	82,5	802,6
tolueno	249,0	129,0	868,5
C ₉	278,5	158,5	899,9
etilbenzeno	356,5	236,5	961,1
p-xileno	396,0	249,0	969,0
m-xileno	372,0	252,0	970,8
clorobenzeno	396,5	249,5	969,3
C ₁₀	425,0	305,0	1000,1
estireno	525,0	405,0	1043,4
metoxinbenzeno	580,0	490,0	1062,9
bromobenzeno	639,0	519,0	1081,4
C ₁₁	706,0	586,0	

a - Coluna de 1/8" X 18 pés, 3% OV-17 em chromosorb W-AW DMSC

b - t_R = tempo de retenção experimental

c - t_R^c = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 120,0 seg

d - I_R^d índice de retenção corrigido

TABELA 14 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados do benzeno substituído e n-alcenos em coluna OV-17 ^a a 120,0°C.

COMPOSTOS	t_R^b , s	t_R^c , s	I_R^d , s
C ₅	129,0	9,2	
C ₆	135,0	15,2	596,0
C ₇	146,0	26,2	695,0
benzeno	157,5	37,7	761,8
C ₈	167,0	47,2	799,8
tolueno	192,0	72,2	872,0
C ₉	205,5	85,2	899,8
etilbenzeno	248,0	128,2	969,0
p-xileno	250,0	130,2	971,5
m-xileno	254,0	134,2	976,6
clorobenzeno	253,0	133,2	975,3
C ₁₀	274,0	154,2	1001,2
o-xileno	280,0	160,2	1006,6
estireno	289,0	169,2	1016,0
metoxibenzeno	343,0	223,2	1063,8
bromobenzeno	372,0	252,2	1084,9
C ₁₁	395,0	275,2	

a - Coluna de 1/8" X 18 pés, 3% OV-17 em chomosorb W-AW DMSC

b - t_R = tempo de retenção experimental

c - t_R' = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 119,8 seg

d - I_R' = índice de retenção corrigido

TABELA 15 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados do benzeno substituído e n-alcenos em coluna OV-17 ^a a 140,0°C.

COMPOSTOS	t_R^b , s	t_R^c , s	I_R^d , s
C ₅	127,0	5,8	
C ₆	130,0	8,8	583,2
C ₇	137,0	15,8	701,8
benzeno	144,0	22,8	764,8
C ₈	149,0	27,8	801,1
tolueno	164,0	42,8	878,1
C ₉	169,5	48,3	899,6
etilbenzeno	194,0	72,8	973,7
p-xileno	196,5	75,3	979,7
m-xileno	196,0	74,8	978,5
clorobenzeno	198,0	77,3	984,4
C ₁₀	205,5	84,3	1003,8
o-xileno	212,5	91,3	1015,5
estireno	216,5	95,3	1023,6
metoxibenzeno	244,0	122,8	1072,3
bromobenzeno	261,5	140,3	1098,0
C ₁₁	263,0	141,8	

a - Coluna de 1/8" X 18 pés, 3% OV-17 em chromosorb W-AW DMSC

b - t_R = tempo de retenção experimental

c - t_R' = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 121,2 seg

d - I_R' = índice de retenção corrigido

TABELA 16 - Parâmetros cromatográficos para compostos derivados do benzeno substituído e n-alcenos em coluna OV-17 ^a a 160,0°C.

COMPOSTOS	t_R^b , s	t_R^c , s	I_R^d , s
C ₅	124,0	4,0	
C ₆	127,0	7,0	601,9
C ₇	132,0	12,0	705,2
benzeno	136,0	16,0	759,3
C ₈	139,5	19,5	802,3
tolueno	148,0	28,0	878,0
C ₉	151,0	31,0	898,5
etilbenzeno	166,0	46,0	982,6
p-xileno	167,0	47,0	987,1
m-xileno	167,0	47,5	989,3
clorobenzeno	169,5	49,5	997,9
C ₁₀	170,0	50,0	998,3
o-xileno	177,0	57,0	1026,5
estireno	180,0	60,0	1036,9
metoxibenzeno	195,0	75,0	1082,0
bromobenzeno	204,5	84,5	1104,1
C ₁₁	202,0	82,0	

a - Coluna de 1/8" X 18 pés, 3% OV-17 em chromosorb W-AW DMSC

b - t_R = tempo de retenção experimental

c - t_R^c = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 118,5 seg

d - I_R^d = índice de retenção corrigido

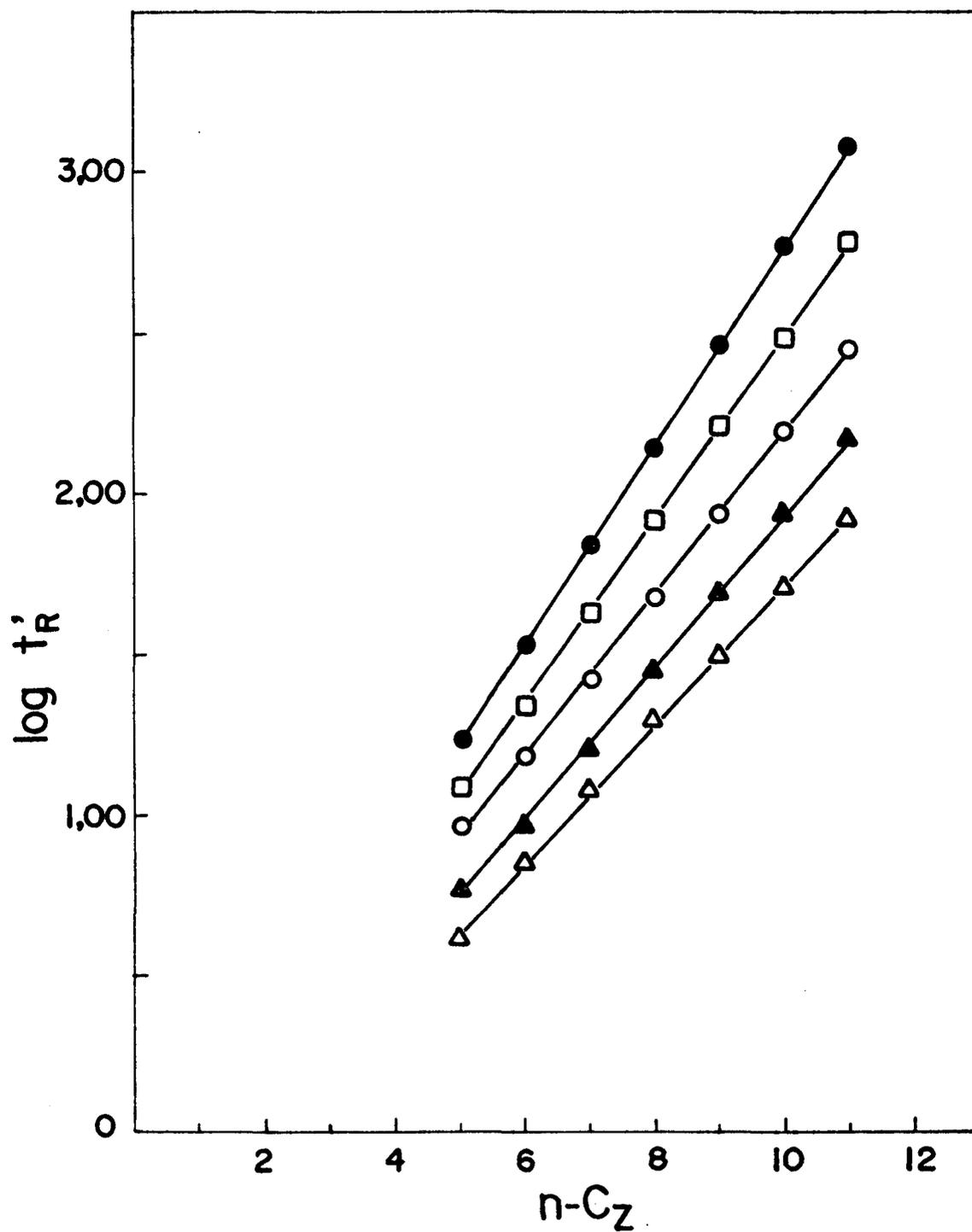


FIGURA 16 - Logarítmo do tempo ajustado versus n-parafinas.

Isotermas: ● 82°C, □ 98°C, ○ 120°C, ▲ 140°C,
 △ 160°C

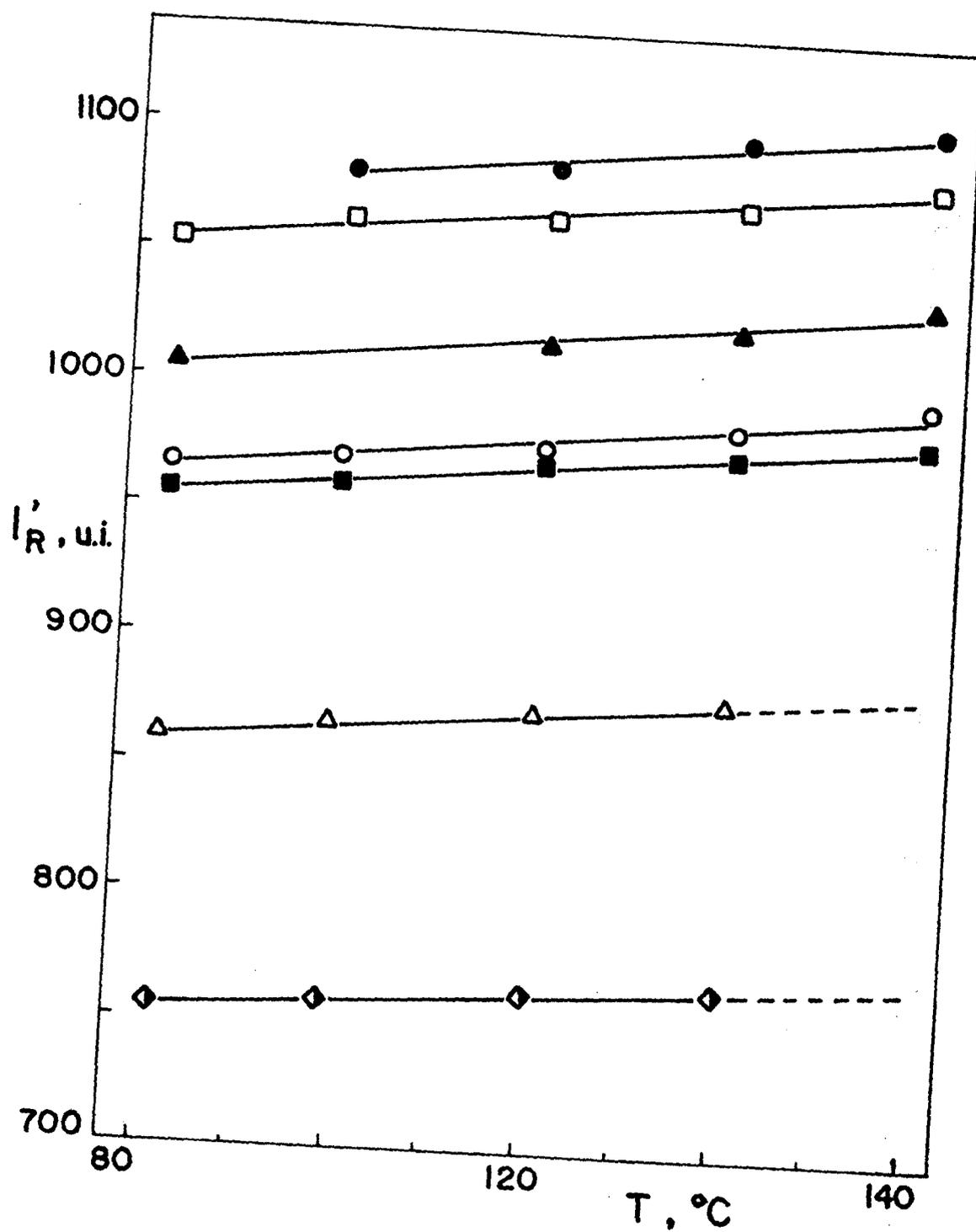


FIGURA 17 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura.
 ● bromobenzeno, □ metoxibenzeno, ▲ estireno,
 ○ clorobenzeno, ■ etilbenzeno, △ tolueno,
 ◊ benzeno.

TABELA 17 - Parâmetros cromatográficos para compostos clorados e n-alcenos em coluna OV-17 ^a a 60,5°C.

COMPOSTOS	t_R^b , s	t_R^c , s	I_R^d , ui
C ₅	147,0	26,5	
CH ₃ CH ₂ Cl	150,0	29,5	514,2
C ₆	177,0	56,5	599,2
CH ₂ Cl ₂	186,0	65,5	618,8
C ₇	242,5	122,0	697,9
CHCl ₃	250,0	129,5	707,4
CCl ₄	273,0	152,5	727,8
(CH ₂) ₂ Cl ₂	326,0	205,5	764,9
C ₈	393,0	272,5	798,4
C ₉	745,0	624,5	899,6
C ₁₀	1562,0	1441,5	

a - Coluna de 1/8" X 18 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSC

b - t_R = tempo de retenção experimental

c - t_R^c = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 120,5 seg

d - I_R^d = índice de retenção corrigido

TABELA 18 - Parâmetros cromatográficos para compostos clorados e n-alcanos em coluna OV-17 ^a a 71,5°C.

COMPOSTOS	t_R^b , s	t_R^c , s	I_R^d , ui
C ₅	140,5	20,7	
CH ₃ CH ₂ Cl	141,7	21,9	508,1
C ₆	161,0	41,4	596,4
CH ₂ Cl ₂	166,7	46,9	616,7
C ₇	207,0	87,2	700,4
CHCl ₃	210,5	90,7	705,3
CCl ₄	229,0	109,2	730,4
(CH ₂) ₂ Cl ₂	261,7	141,9	765,8
C ₈	302,5	182,7	796,6
C ₉	523,0	403,2	901,7
C ₁₀	987,0	867,2	

a - Coluna de 1/8" X 18 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSC

b - t_R = tempo de retenção experimental

c - t_R^c = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 119,8 seg

d - I_R^d = índice de retenção corrigido

TABELA 19 - Parâmetros cromatográficos para compostos clorados e n-alcenos em coluna OV-17 ^a a 82,0°C

COMPOSTOS	t_R^b , s	t_R^c , s	I_R^d , ui
C ₅	136,6	15,9	
CH ₃ CH ₂ Cl	139,0	18,3	521,8
C ₆	151,0	30,3	594,0
CH ₂ Cl ₂	155,4	34,7	618,6
C ₇	183,4	62,7	701,6
CHCl ₃	187,0	66,3	707,9
CCl ₄	200,0	79,3	733,4
(CH ₂) ₂ Cl ₂	222,0	101,3	768,1
C ₈	247,5	126,8	797,1
C ₉	388,0	267,3	902,0
C ₁₀	672,5	661,8	

a - Coluna de 1/8" X 18 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSC

b - t_R = tempo de retenção experimental

c - t_R^c = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 120,7 seg

d - I_R^d = índice de retenção corrigido

TABELA 20 - Parâmetros cromatográficos para compostos clorados e n-alcenos em coluna OV-17 ^a a 90,0°C.

COMPOSTOS	t_R^b , s	t_R^c , s	I_R^d , ui
C ₅	134,0	13,3	
CH ₃ CH ₂ Cl	135,0	14,3	512,0
C ₆	145,0	24,3	591,4
CH ₂ Cl ₂	148,0	27,3	616,3
C ₇	170,4	49,7	702,4
CHCl ₃	173,0	52,3	707,5
CCl ₄	184,4	64,1	737,3
(CH ₂) ₂ Cl ₂	200,0	79,3	769,7
C ₈	219,0	98,3	798,2
C ₉	320,0	199,3	901,0
C ₁₀	519,0	398,3	

a - Coluna de 1/8" X 18 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSC

b - t_R = tempo de retenção experimental

c - t_R^c = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 120,7 seg

d - I_R^d = índice de retenção corrigido

TABELA 21 - Parâmetros cromatográficos para compostos clorados e n-alcanos em coluna OV-17 ^a a 100°C.

COMPOSTOS	t_R^b , s	t_R^c , s	I_R^d , ui
C ₅	130,6	11,6	
CH ₃ CH ₂ Cl	131,8	12,8	518,9
C ₆	138,5	19,5	585,7
CH ₂ Cl ₂	143,0	24,0	630,0
C ₇	158,0	39,0	703,9
CHCl ₃	160,0	41,0	707,8
CCl ₄	169,0	50,0	738,8
(CH ₂) ₂ Cl ₂	179,0	60,0	767,3
C ₈	193,0	74,0	798,6
C ₉	262,0	143,0	900,9
C ₁₀	392,0	273,0	900,9

a - Coluna de 1/8" X 18 pés, 3% OV-17 em Chromosorb W-AW DMSC

b - t_R = tempo de retenção experimental

c - t_R^c = tempo de retenção corrigido, tempo morto = 120,5 seg

d - I_R^d = índice de retenção corrigido

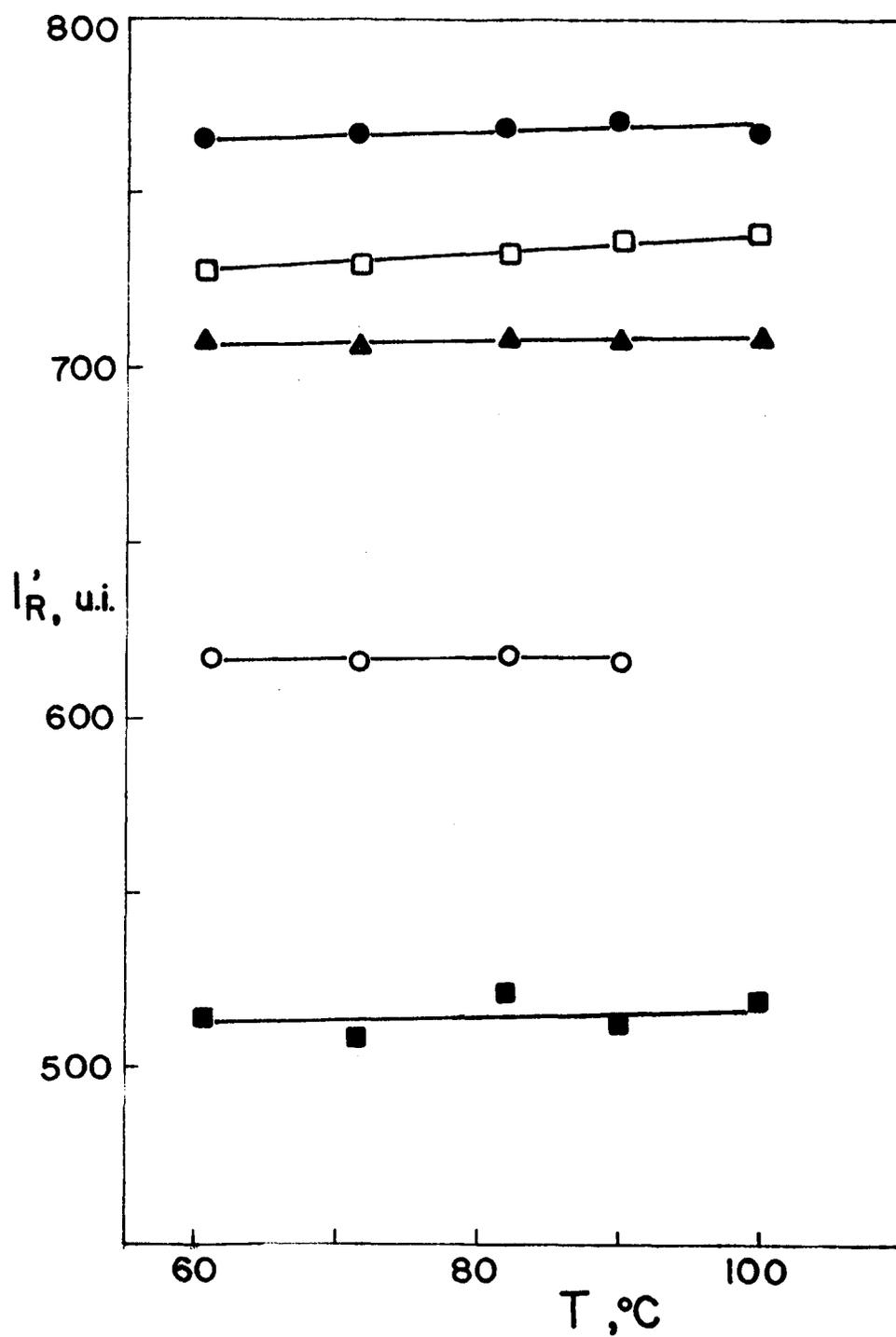


FIGURA 18 - Índice de retenção ajustado, I'_R , versus temperatura.

● $(CH_2)_2Cl_2$, □ CCl_4 , ▲ $CHCl_3$, ○ CH_2Cl_2 , ■ CH_3CH_2Cl

Tem sido proposto que o valor do índice de retenção dos compostos em coluna não polar, é explicado pela contribuição da volatilidade e solubilidade do composto na fase estacionária⁸.

A contribuição devida à solubilidade é expressa pelo coeficiente de partição do composto na fase estacionária em relação à fase móvel. Em coluna polar, são acrescentadas ao índice de retenção, as contribuições das forças devido a interações do tipo dipolo-dipolo e a formação de pontes de hidrogênio do composto eluído com a fase estacionária polar⁵³. Estas interações poderiam ser avaliadas pela refratividade molecular (RM), que é uma medida da polarizabilidade da molécula^{53,54}.

Baseados nestas considerações, uma primeira tentativa para estimar os índices de retenção em coluna polar OV-17, foi correlacionar o índice de retenção com a refratividade molecular a 160⁰C. Os valores do índice de retenção, refratividade molecular e parâmetros obtidos da correlação, estão na tabela 22, sendo que a equação da regressão obtida é:

$$I_p = 218(\pm 222,8) + 32,7(\pm 2,884) \cdot RM \quad (49)$$

Os valores de F e R² mostram que estatisticamente existe correlação entre I_p e RM. Por outro lado os desvios padrões dos coeficientes e da reta de regressão são elevados. Os valores da razão (T) entre coeficientes e respectivos desvios (ver tabela 22) são muito baixos, aquém da expectativa, indicando pouca confiabilidade dos mesmos. Os resí

duos (entre I_p experimentais e I_p teóricos) crescem com o aumento da refratividade molecular, indicando que a utilização de RM através de uma correlação simples como a descrita na equação 49, não pode ser utilizada para predição dos índices de pesticidas clorados da família do DDT com precisão aceitável para fins analíticos. Analisando os cálculos de RM aparecem alguns problemas. Isômeros de posição embora apresentando mesmo valor de refratividade molecular possuem valores experimentais de I_p consideravelmente diferentes. Por exemplo, a refratividade molecular de DDD e $DDD_{o,p}$, respectivamente 2516 e 2436, uma diferença de 80 unidades de índice. Outro problema apresentado na estimativa da contribuição da polarizabilidade, é considerar para um determinado fragmento o mesmo valor de RM, sem levar em conta os efeitos decorrentes do tamanho e da configuração da estrutura. Assim a medida que aumenta o peso molecular dos pesticidas, aumenta o erro em representar a polarizabilidade em termos de RM, o qual resulta numa maior diferença nos resíduos.

Constatada uma baixa correlação entre o I_p obtido a 160°C através de extrapolação e RM, foi feita uma outra correlação a 215°C, acrescentando-se o índice de retenção (I_{np}) obtido⁹ em coluna não polar Apiezon-L. O motivo de se trabalhar a 215°C é ser esta uma temperatura média daquelas em que foram obtidos os índices de retenção experimentais. Deste modo procurou-se evitar possíveis erros devido as extrapolações. A inclusão do parâmetro I_{np} foi uma tentativa de considerar a contribuição da volatilidade do composto no cálculo do valor de I_p ⁵³. Os resultados obtidos desta correlação múltipla, são apresentados na tabela 23, sendo que a equa

ção da regressão é dada por:

$$I_p = -130,65 (\pm 92,04) + 0,950 (-0,0808) I_{np} + 6,65 (\pm 2,171) RM \quad (50)$$

A inclusão do parâmetro I_{np} , resultou numa clara melhoria na predição de valores de I_p para os compostos estudados. Evidências são mostradas pelo acréscimo sensível do valor de F e R^2 e pela diminuição do desvio padrão(s). Esta é decorrente da contribuição da volatilidade dos compostos estudados expressa no parâmetro I_{np} . Basta analisar DDD e $DDD_{o,p}$, que embora possuam a mesma refratividade molecular, pela nova correlação diferem nos valores de I_{np} teóricos (ver tabela 23).

Assim mesmo, os resíduos de I_{np} teórico em relação ao I_{np} experimental são ainda elevados para fins analíticos, ou seja, o índice de retenção estimado para uma substância pode vir a coincidir com o índice de retenção experimental de uma ou mais substâncias diferentes. Assim parece evidente que este tipo de correlação não pode ser utilizado para calcular os índices de retenção com precisão suficiente para identificação de pesticidas.

Com base no que foi evidenciado procurou-se fazer um estudo comparativo entre índices de derivados substituídos do benzeno com índices de retenção de pesticidas e compostos relacionados. Através de extrapolação foram obtidos valores para os índices de retenção a 160°C , por ser esta temperatura intermediária aos compostos de baixo índice de retenção e aos compostos de índices de retenção mais elevados (ver tabela 24).

TABELA 22 - Resultados da correlação de I_p versus refratividade molecular a 160°C .

COMPOSTOS	I_p experimental	RM	I_p teórico	Resíduos
DDD _{C₂H₅}	2476	88,3	2665,9	-189,9
DDO _H	1702	60,0	1740,5	- 38,5
DDO	2124	70,0	2067,0	57,0
DDM	2396	74,9	2227,0	169,0
DDD _H	2086	69,8	2060,5	25,5
DDD _{CH₃}	2296	78,7	2353,1	- 57,1
DDD	2516	79,8	2387,0	129,0
DDO _{o,p'}	2436	79,8	2387,0	49,0
DDD _{OCH₃}	2706	83,3	2501,3	204,7
DDD _{Br}	2756	85,3	2568,2	187,8
DDT _H	2184	74,7	2220,5	- 36,5
DDT _{CH₃}	2376	83,9	2522,2	-146,2
DDT _{o,p'}	2484	84,7	2547,0	- 63,0
DDT	2560	84,7	2547,0	13,0
DDNU _H	1710	60,7	1763,0	- 53,0
DDNU	2117	70,7	2089,6	27,4
DDMU _H	1914	65,6	1923,0	- 9,0
DDE _H	2008	70,5	2083,0	- 75,0
DDE _{CH₃}	2214	79,7	2384,7	-170,7
DDE _{o,p'}	2326	80,5	2409,6	- 83,6
DDE	2384	80,5	2409,6	- 25,6
DDE _{OCH₃}	2608	86,1	2592,1	15,9
DDMU	2326	75,8	2256,1	69,9

	coeficiente	desvio padrão(s*)	T = coef./s*
linear	-218,3	222,8	-0,98
angular	32,652	2,884	11,32

$R^2 = 0,859$	$F = 128,2$	$s = 108,6$
---------------	-------------	-------------

TABELA 23 - Resultados da correlação de I_p versus I_{np} e RM a 215°C .

COMPOSTOS	I_p experimental	I_{np} experimental	RM	I_p teórico	Resíduos
DDO _H	1750	1620	60,0	1807,3	-57,3
DDO	2184	1950	70,0	2187,3	- 3,4
DDM	2460	2168	74,9	2427,0	32,9
DDD _{C₂H₅}	2524	2232	88,3	2577,2	-53,2
DDD _H	2156	1854	69,8	2094,8	61,2
DDD	2572	2272	79,8	2558,4	13,6
DDD _{O,P'}	2502	2184	79,8	2479,8	27,2
DDT _H	2224	1926	74,7	2195,8	28,2
DDT _{CH₃}	2436	2124	83,9	2445,3	- 9,4
DDT	2632	2284	84,7	2602,4	29,6
DDNU _H	1760	1634	60,7	1825,2	-65,2
DDNU	2166	1972	70,7	2212,8	-46,8
DDMU _H	1960	1704	65,6	1924,3	35,7
DDE _H	2062	1754	70,5	2004,4	57,6
DDE _{CH₃}	2274	1974	79,7	2278,6	- 4,6
DDE	2452	2180	80,5	2475,6	-23,6
DDMU	2384	2132	75,8	2398,8	-14,8
DCS _H	2008	1780	60,7	1963,9	44,1
DCS _{CH₃}	2208	2002	69,9	2236,3	-28,3
DDMF	2400	2196	74,9	2453,6	-53,9
	coeficiente	desvio padrão (s)	T = coef./s		
linear	-130,65	92,04	-1,42		
angular	0,9501	0,0808	11,76		
angular	6,648	2,171	3,06		
$R^2 = 0,975$		$F = 690,44$	$s = 42,17$		

TABELA 24 - Índices de retenção obtidos a 160°C através de extrapolações.

COMPOSTOS	I'_{R_i} u.i	COMPOSTOS	I'_{R_i} u.i
Cloroetano	520	DDT _H	2184
Diclorometano	618	DDT _{CH₃}	2376
Triclorometano	708	DDT _{o,p'}	2484
Tetraclorometano	755	DDT	2560
1,2-Dicloroetano	778	DDT _{OH}	2732
Benzeno	770	DDMF	2366
Tolueno	886	DDA	2424
Etilbenzeno	980	DDO _H	2460
Clorobenzeno	988	DDMU _H	1914
Estireno	1028	DDMU	2326
Metoxibenzeno	1078	DDNU _H	1710
Bromobenzeno	1104	DDNU	2117
DDO _H	1700	DDE _H	2008
DDO	2124	DDE _{CH₃}	2214
DDM	2396	DDE _{o,p'}	2326
DDD _H	2086	DDE	2384
DDD _{CH₃}	2296	DDE _{OCH₃}	2608
DDD _{C₂H₅}	2476	DCS _H	1920
DDD _{o,p'}	2436	DCS _{CH₃}	2140
DDD	2516	DCS	2360
DDD _{OCH₃}	2706		
DDD _{Br}	2756		

Com o objetivo de formular um método para predição de índice de retenção dos pesticidas clorados e compos tos relacionados considerou-se o índice de retenção do benze no ($I_{\text{benzeno}}^{160^\circ} = 770$) como um valor base. Assim, o valor do ín dice de retenção do etil base e do vinil base é calculado da seguinte maneira:

$$I_{\text{etil}}^{160^\circ} = I_{\text{etilbenzeno}}^{160^\circ} - I_{\text{benzeno}}^{160^\circ} = 980 - 770 = 210 \text{ ui}$$

$$I_{\text{vinil}}^{160^\circ} = I_{\text{vinilbenzeno}}^{160^\circ} - I_{\text{benzeno}}^{160^\circ} = 1028 - 770 = 258 \text{ ui}$$

As contribuições dos fragmentos ligados ao anel na posição orto e para foram calculados, subtraindo do índice dos compostos substituídos, os valores de índices dos compostos não substituídos, como é mostrado.

$$I_{\text{DDD-DDD}_H}^{160^\circ} = 2516 - 2086 = 430 \quad I_{\text{p-Cl}}^{160^\circ} = 430 : 2 = 215$$

$$I_{\text{DDD}_{o,p},-\text{DDD}_H}^{160^\circ} = 2436 - 2086 = 350 \quad I_{\text{o-Cl}}^{160^\circ} = 350 - 215 = 135$$

Baseados nos dados da tabela 24 foram estima das as contribuições dos resíduos ligados ao anel aromático dos diferentes substituintes em compostos do tipo DDD.

X	p-C ₂ H ₅	p-OCH ₃	p-Cl	o-Cl	p-CH ₃
$I_X^{160^\circ}$	195	335	310	215	105

O mesmo tipo de cálculo pode ser aplicado aos

compostos do tipo DDT, sendo que os valores obtidos são:

X	p-OH	p-Cl	o-Cl	p-CH ₃
I _X	274	188	112	96

O valor do cloro para o DDO é dado por:

$$I_{p-Cl}^{160^\circ} = I_{DDO-DDO_H} : 2 = (2124-1700) : 2 = 212$$

O cálculo das contribuições do 1º, 2º e 3º cloro no mesmo carbono é apresentado no esquema seguinte:

COMPOSTOS - ÍNDICES - DIFERENÇAS			COMPOSTOS - ÍNDICES - DIFERENÇAS		
DDT	2560		DDT _H	2184	
		44			98
DDD	2516		DDD _H	2086	
		120			
DDM	2396				
		272			
DDO	2124		DDO _H	1700	

Os valores médios para os cloros no mesmo carbono etila são:

$$I_{1^\circ Cl}^{160^\circ} = 272, I_{2^\circ Cl}^{160^\circ} = 120, I_{3^\circ Cl}^{160^\circ} = 71$$

Nota-se que os cloros não são simplesmente aditivos devido a problemas de saturação e impedimento estérico na zona de aderência.

O valor da hidroxila ligada ao carbono da etila pode ser estimado fazendo a seguinte operação:

$$I_{OH}^{160^{\circ}} = I_{DDOH-DDO}^{160^{\circ}} = 2460 - 2124 = 336$$

Para os compostos que apresentam grupo vinila, o procedimento é semelhante e os valores estimados a partir dos compostos DDE são:

X	p-OCH ₃	o-Cl	p-Cl	p-CH ₃
$X_x^{160^{\circ}}$	300	130	188	103

As contribuições do cloro na posição para do anel no DDMU e DDNU são respectivamente,

$$I_x^{160^{\circ}} = I_{DDMU-DDMU_H}^{160^{\circ}} : 2 = (2326-1914) : 2 = 206$$

e

$$I_x^{160^{\circ}} = I_{DDNU-DDNU_H}^{160^{\circ}} : 2 = (2117-1710) : 2 = 204$$

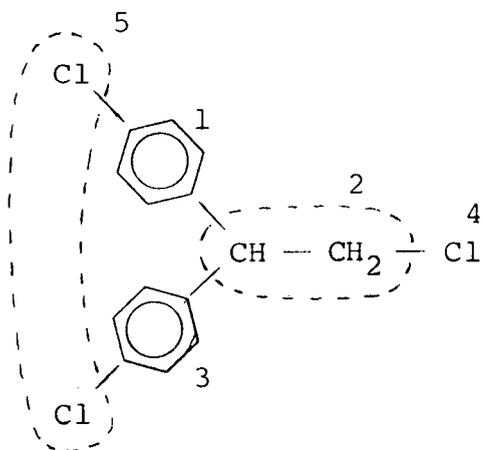
As contribuições do 1º e 2º cloro no mesmo carbono do grupo vinil base são apresentadas no seguinte quadro.

COMPOSTOS - ÍNDICES - DIFERENÇAS			COMPOSTOS - ÍNDICES - DIFERENÇAS		
DDE	2384		DDE _H	2008	
		58			94
DDMU	2326		DDMU _H	1914	
		209			204
DDNU	2117		DDNU _H	1710	

As contribuições medidas do 1º e 2º no mesmo carbono do grupo vinil são respectivamente,

$$I_{1^\circ\text{Cl}}^{160^\circ} = 207 \text{ e } I_{2^\circ\text{Cl}}^{160^\circ} = 76$$

A tabela 25 contém as contribuições médias dos fragmentos até agora descritos. Com auxílio dos valores dos fragmentos listados na tabela 25 pode-se prever os índices de compostos clorados a partir dos valores base. Tomando como exemplo a estimativa do índice de retenção para o DDM, de estrutura molecular,



onde,

- 1 = anel base
- 2 = etil base
- 3 = 2º anel geminado
- 4 = 1º cloro vicinal ao anel
- 5 = cloros em posição para

Índices de retenção teóricos calculados por

TABELA 25 - Contribuições dos fragmentos ao índice de retenção de compostos pesticidas a 160°C.

CARACTERÍSTICAS DOS FRAGMENTOS	ÍNDICES (u.i)
1º anel base	770
grupo etil base ligado ao anel base	210
2º anel geminado ao anel base do etil	725
grupo vinil base ligado ao anel base	258
2º anel geminado ao anel base do vinil	683
2º anel ligado ao grupo vinil em posição trans ao anel base	908
-CH ₃ ligado ao anel em posição para	101
-C ₂ H ₅ ligado ao anel em posição para	195
-Cl ligado ao anel em posição para	205
-Cl ligado ao anel em posição orto	127
-Br ligado ao anel em posição para	335
-OH ligado ao anel em posição para	274
-OCH ₃ ligado ao anel em posição para	305
1º Cl ligado ao carbono etila vicinal ao anel	272
2º Cl geminado ao primeiro cloro	120
3º Cl geminado ao primeiro e segundo cloro	71
1º Cl ligado ao carbono do grupo vicinal ao anel	207
2º Cl geminado ao primeiro cloro	76
grupo OH ligado a carbono etil vicinal ao carbono do anel	336

TABELA 26 - Resultados obtidos da correlação de I_p teórico e I_p experimental a 160°C.

COMPOSTOS	I_p , teórico	I_p , experimental	Resíduos
DDO _H	1705	1700	+ 5
DDO	2115	2124	+ 9
DDM	2387	2396	+ 9
DDD _H	2097	2086	+11
DDD _{CH₃}	2299	2296	+ 3
DDD _{C₂H₅}	2487	2476	+11
DDD	2507	2516	- 9
DDD _{o,p'}	2429	2436	- 7
DDD _{OCH₃}	2707	2706	+ 1
DDD _{Br}	2767	2756	+11
DDT _H	2168	2184	-16
DDT _{CH₃}	2370	2373	- 3
DDT	2578	2560	+18
DDT _{o,p'}	2500	2484	+16
DDT _{OH}	2716	2732	-16
DDMU _H	1918	1914	+ 4
DDMU	2328	2326	+ 2
DDNU _H	1711	1710	+ 1
DDNU	2121	2117	+ 4
DDE _H	1994	2008	+14
DDE _{CH₃}	2196	2214	-18
DDE _{o,p'}	2326	2326	0
DDE	2404	2395	+ 9
DDE _{OCH₃}	2604	2608	- 4

	coeficiente	desvio padrão(s*)	T = coef./s*
linear	10,28	18,99	0,54
angular	0,9965	0,0092	122,01

$R^2 = 0,999$ $F = 14931,7$ $s = 11,42$

este método, e os parâmetros provenientes da correlação de I_p teóricos e experimentais estão na tabela 26.

A regressão linear dos índices de retenção I_p teóricos e I_p experimentais resultou na seguinte equação de regressão:

$$I_p(\text{ teór.}) = 10,28(\pm 18,99) + 0,9965(\pm 0,0082)I_p(\text{exp.}) \quad (51)$$

A figura 19 mostra a dispersão ao acaso dos resíduos em relação ao crescimento do índice de retenção.

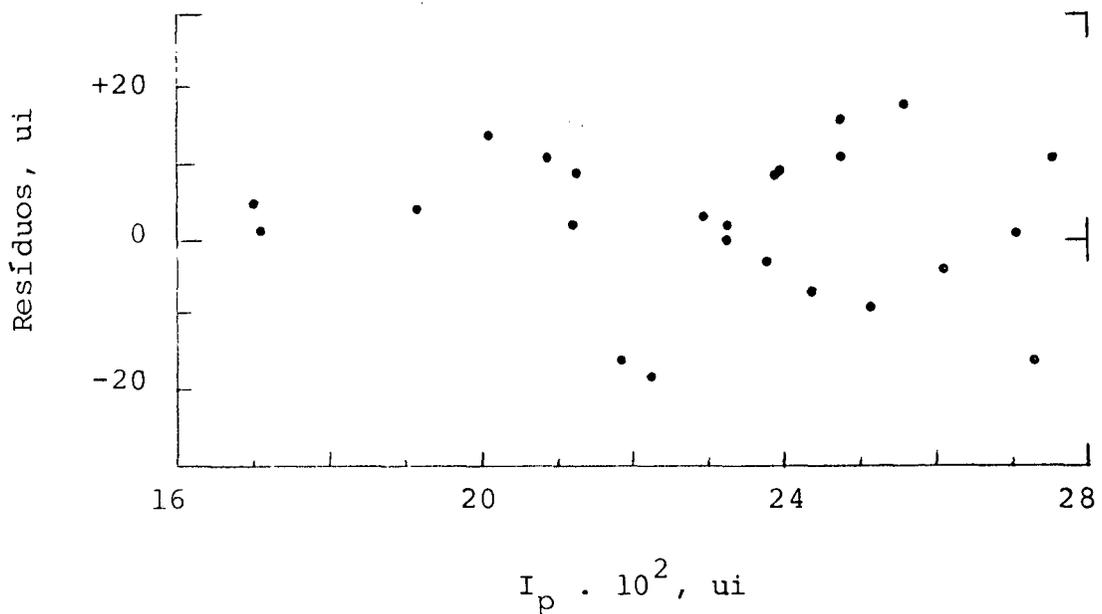


FIGURA - 19 - Dispersão dos resíduos versus índices de retenção para a correlação de I_p teóricos e I_p experimentais.

O baixo valor do desvio padrão(s) desta regressão em relação as outras duas regressões descritas mostrou uma maior precisão. Os altos valores de R^2 , F e de T relativo ao coeficiente angular, indica alta confiabilidade deste método quando aplicado aos compostos semelhantes aos pesticidas no que se refere a estrutura molecular e configuração espacial.

Dentre os métodos estudados, este último é o que apresenta maior precisão e pode ser aplicado para identificação preliminar de pesticidas clorados e compostos relacionados. Para uma identificação mais concisa recorre-se a outros métodos analíticos tais como NMR e Espectro de Massa.

CONCLUSÃO

- 1) A coluna cromatográfica OV-17 é efetiva na separação de compostos da família do DDT, devido as diferentes interações das diversas zonas de aderência.
- 2) O índice de retenção em coluna polar OV-17 (I_p) e refratividade molecular (RM) se correlacionam linearmente. No entanto para fins analíticos, esta correlação não apresenta resultados satisfatórios.
- 3) Os valores de I_p podem ser preditos usando uma relação linear entre I_p e RM mais a contribuição de I_{np} (índice de retenção em coluna Apiezon-L) que representa a contribuição da volatilidade dos pesticidas. Embora teoricamente interessante, esta correlação é insuficiente para prever índices de pesticidas clorados.
- 4) A predição do índice de retenção utilizando as contribuições dos fragmentos das moléculas avaliadas por tratamento comparativo, mostrou boa precisão, resultando erros inferiores a 1%. Sugere-se a utilização deste método na identificação preliminar de pesticidas e compostos relacionados.

BIBLIOGRAFIA

1. LARANJEIRA, M. C. M. Estudo das reações das vitaminas B_{12s} e B_{12r} com pesticidas clorados. Florianópolis, 1979. Dissertação - Mestrado . Universidade Federal de Santa Catarina.
2. FREED, V. H. & HAQUE, R. (ed). Environment dynamics of pesticides: an overview. In: Environmental dynamics of pesticides. New York, Plenum Press, 1975.
3. MELLANBY, K. Pesticides, the environment and the balance of nature. In: GUNN, D. L. & STEVENS, J. G. R. (ed). Pesticides and human welfare. Oxford, University Press, 1976.
4. COVERO, E. S.; et. alii, Manual de inseticidas e acaricidas, aspectos toxicológicos. Pelotas, simiti, 1976.
5. PECSOK, R. L. & SHIELDS, L. D. Modern methods of chemical analysis. New York, Wiley & Sons, 1968.
6. DEAN, J. A. Chemical separation methods. New Jersey, Van Nostrand, 1969.
7. CIOLA, R. Introdução à cromatografia em fase gasosa. São Paulo, E. Blücher, 1973.

8. CROB, R. L. Modern practice of gas chromatography. New York, Wiley & Sons, 1977.
9. FLACH, S. E. Determinação de índices de retenção e ΔI de Kováts de pesticidas clorados da família do DDT e compostos relacionados. 97f. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 1982, Tese - Mestrado .
10. EVANS, M. B. & SMITH, J. F. J. Chromatogr., 9:147, 1962.
Apud. WAINWRIGHT, M. S. & MAKEN, J. K. Evaluation of procedures for the estimation of dead time. J. Chromatogr. 184 (1), 1-20, 1980.
11. PETERSON, M. L. & HIRSCH, J. A calculation for locating the carrier gas front of a gas liquid chromatogram. J. Lipid. Res., 1:132, 1959.
12. HANSEN, H. L. & ANDRESEN, K. Calculation of the retention time of the air peak in gas chromatograms. J. Chromatogr. 34(2):246, 1968.
13. GOLD, H. J. Estimation of column hold-up time in gas chromatography when using ionization detectors. Anal.Chim., 34:174, 1962.
14. EBEL, S. & KAISER, R. E. Iterative calculation of gas hold-up time from uncorrected retention data. Chromatographia, 7(12):696, 1974.

15. GROBLER, A. & BALIZS, G. Computer program for a statistical calculation of retention indices. J. Chromatogr. Sci., 12(2):57, 1974.
16. GUARDINO, X. et al: Accuracy in the determination of the Kovát's retention index. Mathematical dead time. J. Chromatogr., 118:13, 1976.
17. SEVCIK, J. Accurate calculation of adjusted retention time. I. J. Chromatogr., 135(1):183, 1977.
18. GARCIA DOMINGUEZ, J. A. et alii. Retention of methane in gas liquid chromatography-new avaluation methods of the mathematical dead time. J. Chromatogr. Sci., 15(11):520, 1977.
19. GUBERSKA, J. Chem. Anal. 19:161, 1974. Aput. WAINWRIGHT, M. S. & HAKEN, J. K. Evaluation of procedures for the estimation of dead time. J. Chromatogr. 184(1):1-20, 1980.
20. SHARPLES, W. E. & VERNON, F. Study of gas chromatographic dead-time measurement. J. Chromatogr., 161:83, 1978.
21. HILMI, A. K. Direct measurement of column hold-up in gas-liquid chromatography when using ionization detectors. J. Chromatogr., 17(2):407, 1965.

22. HAFFERKAMP, M. In chromatographia in der gasphase.
Mannheim, R. Kaiser ed, Teil II. p. 93, 1960.
23. AL-THAMIR, W. R. et alii. J. Chromatogr. 388, 1979.
Apud. WAINWRIGHT, M. S. & HAKEN, J. K. Evaluation of
procedures for the estimation of dead time. J. Chromatogr., 184(1), 1-20, 1980.
24. SEVCIK, J. & LOWENTP, M. S. H. Accurate calculation of
adjusted retention time II. Evidence and conclusions.
J. Chromatogr. 147: 75, 1978.
25. JAMES, A. T. & MARTIN, A. J. P. Gas-liquid partition
chromatography: the separation and microestimation of
volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic
acid. Biochem, J., 50: 679, 1952.
26. LITTLEWOOD, A. B.; et alii. The chromatography of gas
and vapors. V. Partition analyses with columns of sili
cone 702 and of tritolyl phosfate. J. Chemical Soc.,
1480-9, 1955.
27. EVANS, M. B. & SMITH, J. F. Gas liquid chromatography in
 R_{X9} units. qualitative analysis. II. Reproducibility
of retention date. J. Chromatogr., 6:293, 1961.

28. KOVÁTS, E. Gas chromatographic characterization of organic compounds. I. Retention indexes of aliphatic halides, alcohols, aldehydes, and ketones. Helv. Chim. Acta, V 41: 1915, 1958.
29. CHOVIN, P. & LEBRE, J. Journées International d'Étude des Méthodes de Séparation Immédiate et de Chromatographie. Trant, ed, Paris, 1961. p. 99 - 103.
30. HOIGNÉ, J.; et alii. Gas cromatographic identification of phenylakanes and bicyclic hydrocarbons. J. Chromatogr., 11: 459, 1963.
31. SWOBODA, P. A. T. Gas Chromatography. Washington, Butterworths, 1962. p. 273-91.
32. HUGUFT, M. Jounées Internationales d'Édude des Méthodes de Séparation Immediate et de Chromatographie. Paris, ed. 1961. p. 69.84.
33. KOVÁTS, E. Relation between structure and gas-chromatographic data for organic compounds. J. Anal. Chem., 181:351, 1961.
34. WEHRLI, A. & KOVÁTS, E. Gas-chromatographic characteza-tion of organic compounds. III. Calculation of the retention indexes of aliphatic, alicyclic, and aromatic compounds. Helv. Chem. Acta, 42: 2709, 1959.

35. TAKÁCS, J. et alii. Contribution to the theory of the retention index system. III. Retention index and molecular structure. Calculation of retention indices of paraffin hydrocarbons on the basis of their molecular structures. J. Chromatogr., 56: 1-12, 1971.
36. TAKÁCS, J. & ERDEY, L. V International Symposium of Column Chromatography. Lausanne, Saverlander, Aarau, 1969, p. 177.
37. ROHRSCHEIDER, L. Method of characterization of gas chromatographic separation of liquids. J. Chromatogr., 22 (1): 6, 1966.
38. TAKÁCS, J. et alii. Contribution to the theory of the retention index system. IV. Retention index and molecular structure. Calculation of retention indices of olefins, cyclic hydrocarbons and homologues of benzene hydrocarbons on the basis of their molecular structures. J. Chromatogr., 67: 203-12, 1972.
39. TAKÁCS, J. et alii. J. Chromatogr., 65: 121, 1972. Apud. TAKÁCS, J. et alii. Contribution to the theory of the retention index system. J. Chromatogr., 67: 203-12, 1972.
40. McREYNOLDS, W. O. Characterization of some liquid phases. J. Chromatogr. Sci., 8(12): 685, 1970.

41. McREYNOLDS, W. O. Gas chromatographic retention data.
Evanston, Preston Technical Abstracts, 1966.
42. SZENTIRMAY, Z. et. alli. Contribution to the theory of
the retention index system. V. Characterization of po
larity of stationary phases. McReynolds system.
J. Chromatogr., 73:11-18, 1972.
43. TAKÁCS, J. M. et. alii. Contribution to the theory of
the retention index system. VI. Calculation of the re
tention indeces of compounds containing halogen atoms
ou hydroxyl groups, amines, ketones, esters, heterocy
clic compounds, adamantanos, silanes and steroids on
apolar and polar stationary phases in gas-liquid chro
matography. J. Chromatogr., 81: 1-8, 1973.
44. COOK, L. E. & RAUSHEL, F. M. Calculation of retention in
dexes for benzene and benzene derivatives on the basis
of molecular structure. J. Chromatogr., 65(3): 556,
1972.
45. WEST, S. D. & HALL, R. C. Substituent contributions to
the Kováts retention indices of benzene derivatives.
J. Chromatogr. Sci, 13: 5-11, 1975.
46. ROHRSCHNEIDER, L. Chromatographic characterization of
liquid phases and solutes for column selection and
identification. J. Chromatogr. Sc., 11(3): 160, 1973.

47. ZANETTE, D. Estudo da reação da vitamina B_{12s} com DDD.
Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina,
1979, Tese - Mestrado . 106 p.
48. CORREIA, V. R. Reações de eliminação em pesticidas polia
logenados da família do DDT. 101 p. Florianópolis, Uni
versidade Federal de Santa Catarina, 1981, Tese - Mes
trado .
49. SOUZA, N. S. Trabalho experimental da dissertação de mes
trado. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Ca
tarina, 1983 (Comunicação verbal).
50. VOGEL, A. I. A textbook of practical organic chemistry in
cluding quantitative organic analysis. London,
Longmans Green, 1966.
51. HANDBOOK of chemistry and physics. 53 ed. Cleveland,
Chemical Rubber, 1972.
52. LEONI, V. & PUCETTI, G. Gas-liquid chromatography of pes
ticides on OV-17 stationary phase. J. Chromatogr.,
43: 388-391, 1969.
53. GRZYBOWSKI, J. et. alii. Relationship between the reten
tion indexes of phenols on polar and non polar statio
nary phases. J. Chromatogr., 196: 217-223, 1980

54. CORWIN, H. & LEO, A. J. Cluster analysis and the design of congener sets. VI. in: Substituents for correlation analysis in chemistry and biology. New York, Wiley & Sons, 1979.