

HIGUINALDO J. CHAVES DAS NEVES

JOAQUIM S. MARQUES VITAL

Departamento de Química e Biotecnia

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

Quinta da Torre

2825 — MONTE DA CAPARICA



ISOMERIZAÇÃO DO ALFA-PINENO. I. CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO E CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO/ /ESPECTROMETRIA DE MASSA NA ANÁLISE DE MISTURAS COMPLEXAS DE MONOTERPENOS DO TIPO “ÓLEO DE PINHEIRO”

As dificuldades de análise de misturas complexas de monoterpenos, contendo hidrocarbonetos monoterpênicos e terpenos oxigenados são discutidas. Apesar das suas fortes potencialidades analíticas, a cromatografia gás-líquido de alta resolução, empregando colunas capilares de vidro de parede revestida, não permite a separação eficiente de todos os componentes monoterpênicos contidos em óleos essenciais do tipo “óleo de pinheiro”, dadas as diferenças de polaridade existentes entre os diversos componentes da mistura. Tal pode, porém, ser conseguido num único ensaio cromatográfico, pela transformação dos componentes alcoólicos em éteres alquil trimetilsilílicos por um processo de derivatização que não afecte os restantes componentes da mistura. O método apresentado é quantitativo, os derivados são estáveis e apresentam excelentes propriedades cromatográficas. A identificação de cada um dos componentes da mistura pode ser feita directamente por cromatografia gás-líquido associada à espectrometria de massa (CG/EM).

1 — INTRODUÇÃO

Nenhum outro grupo de substâncias de origem natural é constituído por um número tão elevado de compostos como é o grupo dos terpenos inferiores. Estes compostos ocorrem abundantemente como constituintes de óleos essenciais complexos e são numerosas as tentativas feitas no campo analítico para otimizar os métodos de separação e identificação. Neste particular, os métodos analíticos são colocados perante exigências das mais elevadas. A maior parte dos óleos essenciais, naturais ou sintéticos, são constituídos por um elevado número de componentes, presentes em concentrações variadas, incluindo grandes grupos de isómeros, quer geométricos, quer de posição e isómeros ópticos, de propriedades químicas e físicas idênticas, o que muito dificulta a sua análise qualitativa detalhada.

A cromatografia gás-líquido é um método particularmente atraente para a caracterização química qualitativa e quantitativa de misturas complexas, dadas as suas características específicas: elevada eficiência de separação, curta permanência das substâncias na coluna, em atmosfera inerte, ausência de azeotropos, para além de alcançar limites de detecção notavelmente baixos que a tornam particularmente indicada na análise de traços. O facto de a análise cromatográfica incidir sempre sobre soluções, diluídas ou mesmo muito diluídas, minimiza fortemente a tendência à fácil isomerização ou oxidação apresentada por alguns compostos terpênicos. Estas notáveis características, porém, não bastam para transformar a cromatografia gás-líquido num método isento de dificuldades. De facto, dentro de um sistema de valores de retenção, a resolução possível é limitada em comparação com o elevado número de substâncias cromatografáveis, implicando que o número de compostos capazes de apresentar valores de retenção idênticos para um dado sistema, é, teoricamente, muito elevado. Assim, como método qualitativo, a cromatografia gás-líquido transporta em si mesma um paradoxo. Para levar a cabo uma análise qualitativa, o analista necessita de conhecer à priori quais os compostos a identificar, para além de se assegurar de uma eficiência máxima de separação. Esta limitação pode ser ultrapassada pela associação com outros métodos analíticos. A associação cromatografia gás-líquido/espectro-

metria de massa (CG/EM) tem vindo a experimentar um desenvolvimento vertiginoso, encontrando aplicação como arma analítica poderosíssima nos campos mais diversos.

No campo da química dos terpenos, a cromatografia gás-líquido tem vindo a conhecer avanços importantes desde os trabalhos iniciais de BURCHFIELD e STORRS [1]. Com a introdução de colunas capilares de alta eficiência e de integradores electrónicos a análise de óleos essenciais experimentou progressos espectaculares. Apesar das reservas postas por alguns autores quanto ao uso daquele tipo de colunas [2], estas têm vindo a ser cada vez mais utilizadas pelos químicos de terpenos, com indubitável sucesso [3-9].

O interesse por problemas relacionados com o campo da química dos óleos essenciais tem vindo a conhecer em Portugal um crescente significado [10] cujo desenvolvimento não deixará de estar intimamente ligado com a possibilidade de avaliação correcta da qualidade e natureza dos óleos naturais ou sintéticos passíveis de produção à escala industrial. No decurso dos nossos trabalhos neste domínio, tornou-se importante o poder dispor de técnicas analíticas aperfeiçoadas, capazes de fornecer resultados qualitativos e quantitativos de qualidade elevada. No recente trabalho damos conta de estudos por nós desenvolvidos na aplicação da cromatografia gás-líquido em colunas capilares à análise de misturas complexas de monoterpenos do tipo "óleo de pinheiro".

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — MATERIAIS

Os monoterpenos usados como amostras autênticas foram obtidos junto da firma Aldrich e a sua pureza determinada por c.g.l. A bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) foi fornecida pela Sigma (St. Louis, USA). O trimetilclorossilano (TMCS) e a piridina anidra foram adquiridos à Pierce Chemical Co. (Rockford, IL, USA). Os restantes reagentes utilizados foram fornecidos por Merck (Darmstadt). A mistura de hidrocarbonetos monoterpénicos e monoterpenos oxigenados, vulgarmente designada por "óleo de pinheiro" foi obtida por isomerização do α -pineno com ácidos minerais, segundo processos conhecidos [11-13].

2.2 — INSTRUMENTOS

Os ensaios de c.g.l. foram efectuados com um aparelho Pye Unicam, modelo 204, adaptado a colunas capilares de parede revestida (wall coated open tubular columns — WCOT) equipado com injector com câmara de evaporação em vidro, um repartidor e um detector de ionização de chama (DIC). Como gás transportador foi utilizado o hidrogénio electro-lítico tipo U, com uma pressão à entrada da coluna de 0,5 kg/cm² e uma relação de partilha de 1:60. As fases líquidas ensaiadas foram as seguintes (dimensões da coluna): OV-101 (25 m × 0,25 mm d.i.), SE-30 (35 m × 0,5 mm d.i.), Carbowax 20 M (50 m × 0,5 mm d.i.) e FFAP (25 m × 0,25 mm d.i.). Os ensaios de CG/EM foram executados com um aparelho Finnigan 4021 equipado com uma base de dados INCOS. Os espectros de IE foram obtidos sob as condições seguintes: Energia de ionização, 35 eV; Temperatura da fonte iónica, 250°; Temperatura da interface, 250°; Multiplicador, 1500 V. Os ensaios quantitativos e as curvas de calibração foram efectuadas com um integrador Spectra Physics 4100.

2.3 — PREPARAÇÃO DE ÉTERES ALQUIL TRIMETILSILÍLICOS

Num frasco de derivatização de 1 ml de paredes espessas (Reacti-Vial, Pierce) foram colocados 25 μ l do óleo a analisar e adicionados 200 μ l de BSTFA, 20 μ l de TMCS e 40 μ l de piridina anidra. O frasco foi fechado com um septo revestido a Teflon e fixado por uma tampa de rosca, o conteúdo homogeneizado num vibrador-misturador durante 1 min. e aquecido a 80° durante 1 h. Após arrefecimento a solução foi directamente utilizada para c.g.l. Os padrões de calibração foram preparados a partir de uma solução em *n*-hexano com a concentração de 20 mg/ml em cada caso. Para frascos de derivatização foram transferidas aliquotas da solução mãe e o solvente evaporado sob ligeira corrente de azoto. O resíduo foi derivatizado por tratamento com uma mistura de BSTFA:TMCS:Pir, 20:2:4, como acima descrito.

Os factores de resposta relativos foram calculados a partir de aliquotas das soluções mães, medidas para frascos de derivatização, aos quais se adicionou um volume fixo apropriado de uma solução de padrão interno em *n*-hexano com a concentração

de 20 mg/ml. Após evaporação do solvente sob uma ligeira corrente de azoto, o residuo foi derivatizado como acima descrito. Factores de resposta relativos ao α -pineno e ao *n*-dodecanol (após derivatização) foram determinados.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

A hidratação do α -pineno catalizada por ácidos minerais decorre sob condições suaves, dando origem a um produto final de composição complexa. Esta reacção passa pela formação intermediária de iões carbénio, cuja reactividade determina a composição final do produto [11-16]. Obtem-se deste modo um óleo com as características de óleo essencial, vulgarmente conhecido por óleo de pinheiro, que encontra numerosas e importantes aplicações industriais.

Dada a complexidade da mistura, a separação dos seus componentes individuais para identificação por métodos químicos e espectroscópicos, torna-se uma tarefa de dimensões apreciáveis. Para a análise qualitativa, optou-se antes pela aplicação da cromatografia gás-líquido em coluna capilar associada à espectrometria de massa (CG/EM). O registo da corrente iónica total normalizada em função do número de varrimentos e do tempo de registo, dá origem a um gráfico que se assemelha a um cromatograma (ionograma). A identificação dos picos observados foi conseguida pelo exame dos espectros de massa e por comparação com amostras autênticas. A homogeneidade dos picos foi verificada por fragmentografia, com uma frequência de varrimento aproximadamente de 1/s. (fig. 1). As conclusões dos ensaios de CG/EM encontram-se resumidas na Tabela 1.

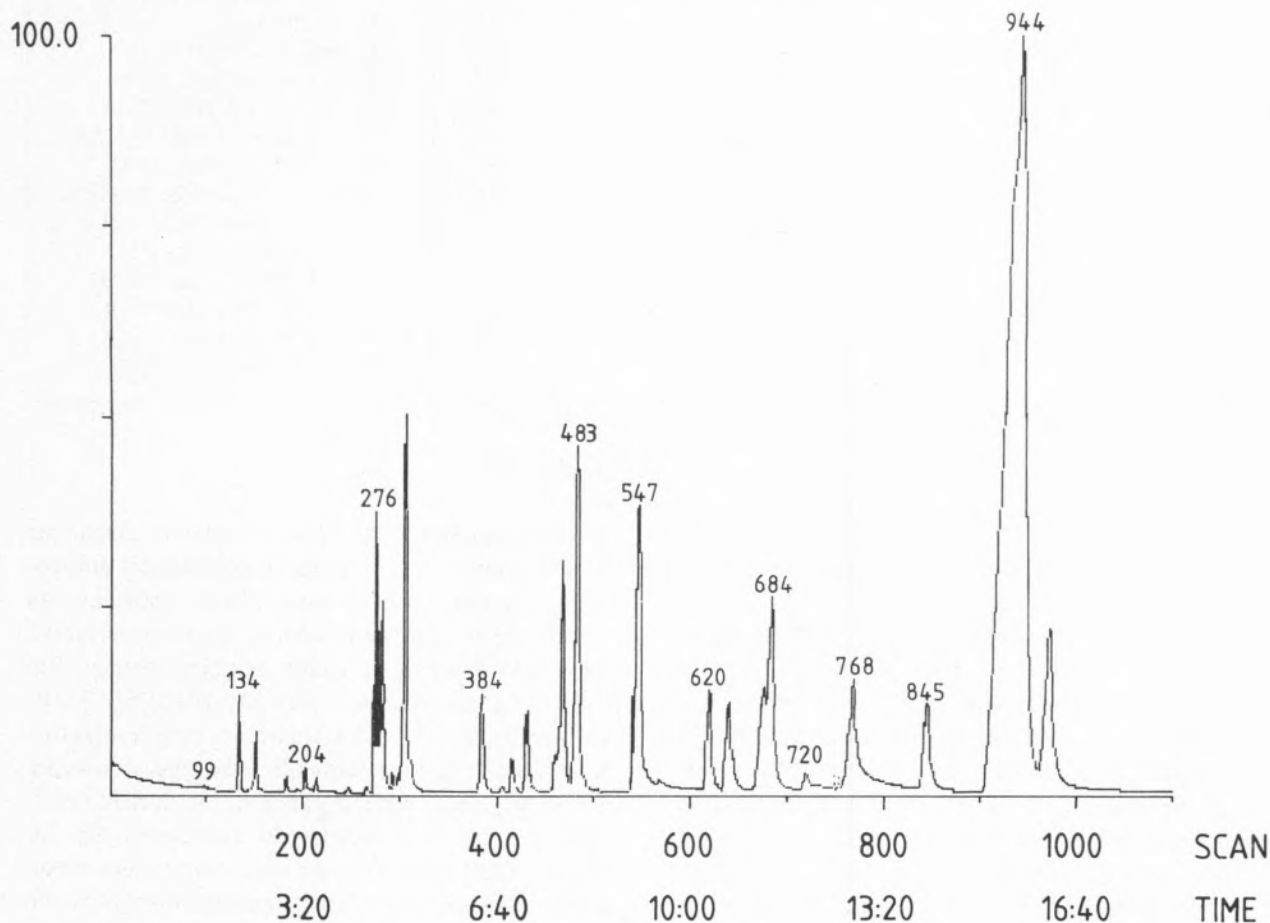


Fig. 1

Diagrama de corrente iónica total, obtido a partir do óleo de pinheiro sintético. Coluna WCOT, SP 2100 50 m \times 0,25 mm; Programa de temperatura: 70° isotérmica por 5,5 min.; aumento linear: 0,5°/min., temp. final 120°. Início do registo 3 minutos após injeção. Condições de registo V. Parte experimental. A presença de impurezas na fonte iónica é responsável pelo sinal n.º 684

Tabela 1
Identificação dos componentes de um óleo de pinheiro por CG/EM

N.º Varrimento	Tempo	Índice de Kovats (± 2)	Composto	M ⁺	Ião base	Intensidade dos iões principais por ordem decrescente(a)
134	2.23	929	α -Pineno	136	93	92,91,79,78,121,136
150	2.50	940	Canfeno	136	93	121,79,107,67,136,55
183	3.03	960	α -Fencheno	136	93	121,136,79,91,77,107
190	3.16	969	β -Pineno	136	93	69,79,77,121,136,107
204	3.24	973	<i>p</i> -Mentano	140	55	97,81,140,69
214	3.34	979	3- <i>p</i> -Menteno	138	95	81,67,55,138,123,109
248	4.08	998	α -Felandreno	136	93	91,92,77,136
255	4.25	1004	1,4-Cineol	154	111	71,55,70,125,154,83
276	4.60	1008	α -Terpineno	136	121	93,136,91,77,79
280	4.66	1010	<i>p</i> -Cimeno	134	119	134,91,117,105,65
295	4.92	1016	1,8-Cineol	154	84	81,71,108,111,154,89,139
300	5.00	1019	Dipenteno	136	68	93,67,79,94,136,121,107
384	6.40	1045	γ -Terpineno	136	93	136,94,121,77,92,79,105
405	6.45	1049	Isofenchona	152	79	93,94,137,152,91,69
416	6.56	1055	3,8(9)- <i>p</i> -Mentadieno	136	79	93,107,136,121,91
432	7.12	1069	Fenchona	152	81	69,80,109
461	7.41	1070	<i>p</i> -Isopropeniltolueno	132	132	117,115,131
468	7.48	1071	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno	136	121	93,136,79,91,77,105
483	8.05	1075	Terpinoleno	136	93	121,136,79,91,77,105
547	9.12	1098	β -Fenchol	154	81	80,69,84,71,55,93,111,121
620	10.20	1127	Cânfora	152	95	81,108,69,55,152,83
640	10.40	1129	α -Fenchol	154	81	136,121,93,69,58,55,107
676	11.16	1131	β -Terpineol		71	57,93,89,136,107,121
720	12.00	1139	Isoborneol		95	110,55,121,136,139
768	12.48	1147	Borneol		95	110,55,121,67,136,139
845	14.08	1159	Terpineno-4-ol ^(b)	154	71	111,93,86,55,154,136
944	15.73	1170	α -Terpineol	154	59	93,121,136,81,67,55
957	15.95	1180	γ -Terpineol	154	121	93,136,79,107,81,55

(a) — Apenas são considerados os iões superiores a m/e 50;

(b) — Possivelmente com terpineol-4; EM:M⁺ = 136, Base 71, m/e 136,93,107,89,121.

A par dos produtos de hidratação, representados principalmente por álcoois monoterpênicos com o α -terpineol como constituinte principal (44%), o óleo de pinheiro obtido por tratamento do α -pineno com ácidos minerais, é ainda constituído por um número de hidrocarbonetos monoterpênicos, resultantes do rearranjo da cadeia carbonada do produto de partida [11, 12], para além de produtos resultantes de reacções de disporporção representados pelo *p*-cimeno e *p*-mentenos entre outros. Sob o ponto de vista cromatográfico podemos dividir os componentes do óleo em dois grandes grupos principais: dentro do grupo das substâncias apolares reúnem-se os hidrocarbonetos e os cineóis, enquanto que os álcoois e, até certo ponto, as cetonas, constituem o grupo das substâncias polares. O facto

de os componentes do óleo se poderem classificar como pertencentes a grupos de polaridades antagónicas, permite prever dificuldades especiais na escolha de um sistema cromatográfico apropriado à separação efectiva de todos os componentes. Em fases líquidas polares, como OV-101 e SE-30, os hidrocarbonetos e cineóis aparecem bem resolvidos. A resolução é especialmente boa, nas condições utilizadas, para colunas capilares de parede revestida com resina de silicone do tipo SE-30 (fig. 2). Nesta coluna é possível detectar como picos resolvidos, componentes cuja concentração relativa no óleo é inferior a 0,1% do total. Na coluna de OV-101, porém, a resolução obtida é um tanto inferior, não sendo os cineóis, por exemplo, detectáveis em picos individualizados (fig. 3). Fenómeno

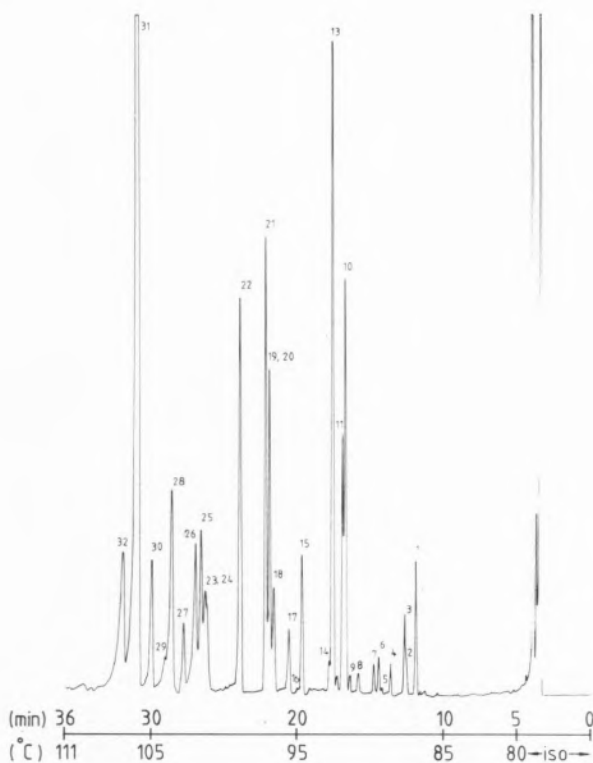


Fig. 2

Cromatograma obtido a partir de um óleo de pinheiro sintético em SE-30 (35 m×0,5 mm). Gás transportador: hidrogénio 0,5 kg/cm²; Temp. injetor: 200°; Temp. DIC: 250°. Picos: 1 - α -Pineno; 2 - β -Fencheno; 3 - Canfeno; 4 - α -Fencheno; 5 - β -Pineno; 6 - p-Menteno; 7 - 3-p-Menteno; 8 - α -Felandreno; 9 - 1,4-Cineol; 10 - α -Terpineno; 11 - p-Cimeno; 12 - 1,8-Cineol; 13 - Dipenteno; 14 - não identificado; 15 - γ -Terpineno; 16 - Iso-fenchona; 17 - 3,8(9)-p-Mentadieno; 18 - Fenchona; 19 - p-Iso-propeniltolueno; 20 - 2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno; 21 - Terpinoleno; 22 - β -Fenchol; 23 - Cânfora; 24 - não identificado; 25 - α -Fenchol; 26 - β -Terpineol; 27 - Isoborneol; 28 - Borneol; 29 - Di-hidro- α -terpineol; 30 - Terpineno-4-ol e 4-terpineol; 31 - α -Terpineol; 32 - γ -Terpineol

comum a ambas as colunas é o facto de os alcoois se apresentarem mal resolvidos, originando picos assimétricos fortemente retidos, com arrastamento pronunciado, denunciado claros desvios da lei de Raoult na partilha entre a fase móvel e a fase estacionária e eventualmente fortes interações com locais activos das colunas. A utilização de colunas preparadas com fases líquidas polares, como Carbowax 20 M ou FFAP permite conseguir uma boa resolução dos componentes polares. Os álcoois dão origem a picos bem formados, aparecendo as cetonas bem individualizadas no conjunto dos cromatogramas. Porém, é nítida a ausência de selectividade em relação ao grupo dos hidrocarbonetos.

Neste grupo, o número de 20 picos detectáveis em SE-30 baixa drasticamente para 15 em FFAP (fig. 4) até 13 picos em Carbowax 20 M (fig. 5).

Situações do tipo acima descrito são vulgares na análise de óleos essenciais de composição heterogênea em que a separação integral de todos os componentes não é facilmente conseguida numa única fase líquida. Esta dificuldade é, normalmente ultrapassada pelo recurso a um pré-fraccionamento do óleo em sistemas de cromatografia sólido-líquido mais ou menos elaborados, que permitem a

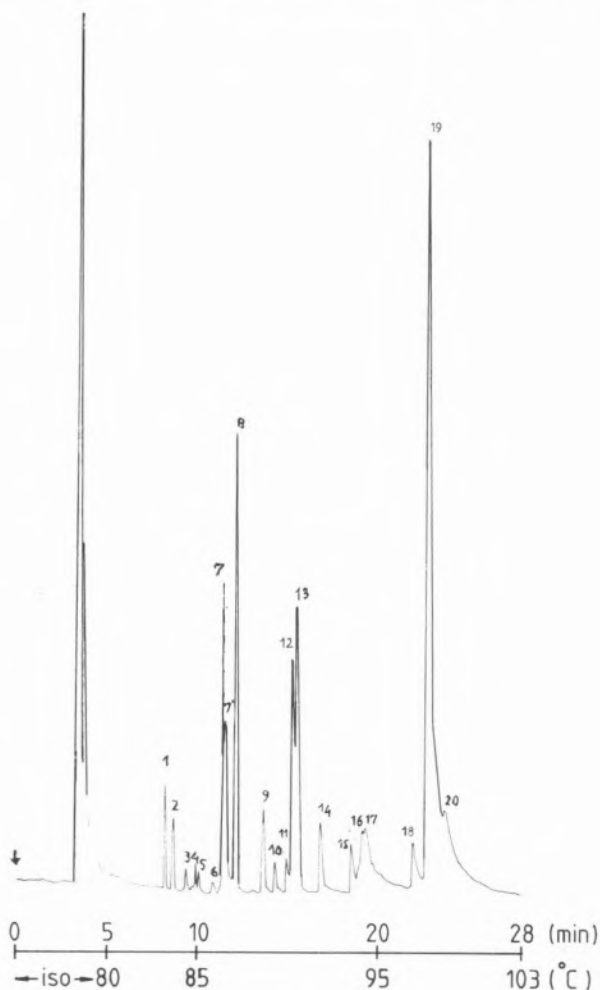


Fig. 3

Cromatograma obtido a partir de um óleo de pinheiro sintético em OV-101 (25 m×0,25 mm). Condições idênticas às descritas na fig. 2. Picos: 1 - α -Pineno; 2 - Canfeno e Fencheno; 3 - não identificado; 4 - p-Mentano; 5 - 3-p-Menteno; 6 - α -Felandreno; 7 - α -Terpineno e 1,4-Cineol; 8 - Dipenteno; 9 - γ -Terpineno; 10 - não identificado; 11 - Fenchona; 12 - p-Isopropeniltolueno e 2,6-dimetil-2,4,6-Octatrieno; 13 - Terpinoleno; 14 - β -Fenchol; 15 - Cânfora; 16, 17 - α -Fenchol, β -Terpineol, Isoborneol, Borneol; 18 - Terpineno-4-ol; 19 - α -Terpineol; 20 - γ -Terpineol

eluição dos componentes em grupos, posteriormente submetidos a cromatografia gás-líquido [17, 18]. Se bem que eficiente, este processo é moroso, conduzindo, em alguns casos, a alterações qualitativas, devidas a reacções de isomerização [19]. Por isso mesmo, no nosso caso, procurámos soluções alternativas, susceptíveis de aplicação a métodos de rotina.

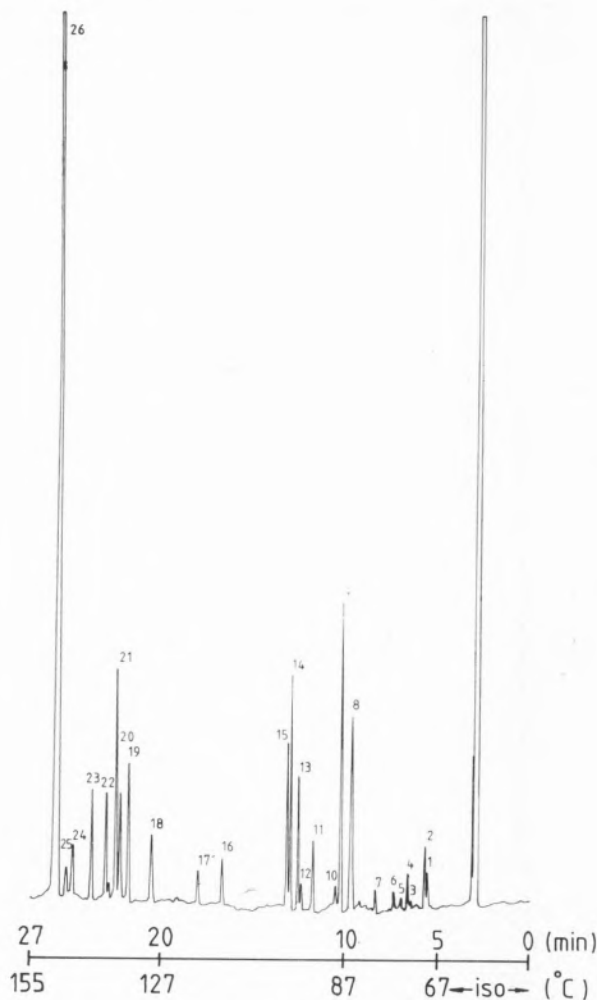


Fig. 4

Cromatograma obtido a partir de um óleo de pinheiro sintético em FFAP (25 m x 0,25 mm). Gás transportador: hidrogénio 0,3 kg/cm². Temp. injector: 200°; Temp. DIC: 250°. Picos: 1 - não identificado; 2 - α -Pineno; 3 - α -Fencheno; 4 - β -Fencheno e Canfeno; 5 - β -Pineno; 6 - p-Mentano; 7 - 3-p-Menteno; 8 - α -Terpineno, α -Felandreno e 1,4-Cineol; 9 - Dipenteno; 10 - 1,8-Cineol; 11 - γ -Terpineno; 12 - p-Isopropeniltolueno; 13 - p-Cimeno; 14 - Terpinoleno; 15 - 2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno; 16 - Fenchona; 17 - Isofenchona; 18 - Cânfora; 19 - Di-hidro- α -terpineol; 20 - γ -Terpineol; 21 - β -Fenchol; 22 - Terpineno-4-ol; 23 - β -Terpineol e α -Fenchol; 24 - Isoborneol; 25 - 4-Terpineol; 26 - α -Terpineol e Borneol

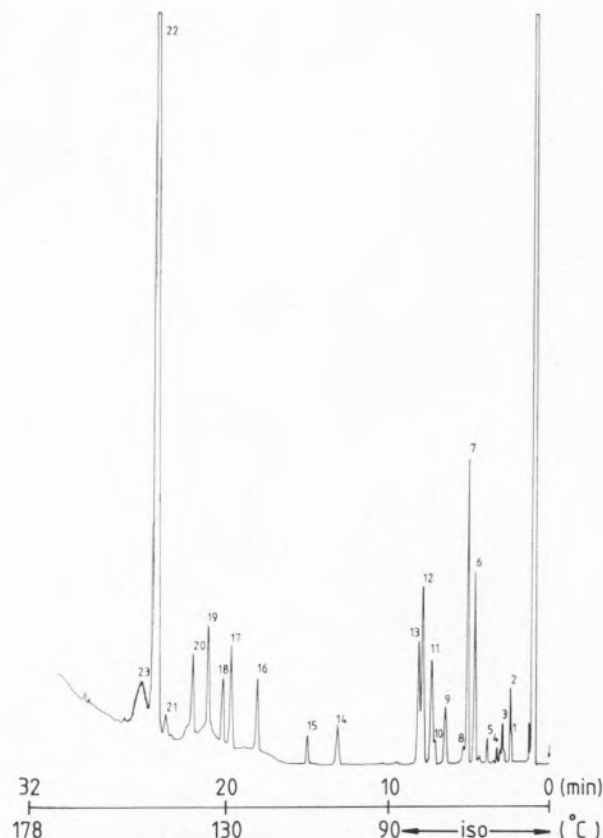


Fig. 5

Cromatograma obtido a partir de um óleo de pinheiro em Carbowax 20 M (50 m x 0,5 mm). Gás transportador: hidrogénio 0,7 kg/cm². Temp. injector: 200°; Temp. DIC: 250°. Picos: 1 - não identificado; 2 - α -Pineno; 3 - Canfeno e Fenchenos; 4 - β -Pineno; 5 - p-Mentano e 3-p-Menteno; 6 - α -Terpineno; α -Felandreno e 1,4-Cineol; 7 - Dipenteno; 8 - 1,8-Cineol; 9 - γ -Terpineno; 10 - não identificado; 11 - p-Cimeno; 12 - Terpinoleno; 13 - p-Isopropeniltolueno e 2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno; 14 - Fenchona; 15 - Isofenchona; 16 - Cânfora; 17 - Di-hidro- α -terpineol; 18 - γ -Terpineol; 19 - β -Fenchol; 20 - α -Fenchol, β -Terpineol e Terpineno-4-ol; 21 - Isoborneol; 22 - α -Terpineol; 23 - Borneol

A eficiência demonstrada pela coluna SE-30 na separação dos componentes apolares, pode ser aproveitada para levar a cabo a separação dos alcoois, após bloqueamento dos grupos hidroxilo com grupos trimetilsililo. Deste modo, são eliminadas as interacções desfavoráveis entre aqueles a fase líquida e locais activos da coluna. Os alcoois podem ser transformados em éteres alquil trimetilsilílicos por reacções com uma mistura de BSTFA: :TMCS:Pir, nas proporções de 20:2:4. Nem os hidrocarbonetos e cineóis, nem as cetonas, são afectados nas condições utilizadas, não tendo sido detectados fenómenos de isomerização ou outras

reações secundárias significativas. Os grupos álcool terciário, tradicionalmente difíceis de derivatizar [20], reagem completamente sob as condições utilizadas. Os derivados são estáveis, conservando-se a 4° durante pelo menos trinta dias sem alteração. Quando o óleo assim tratado é injectado numa coluna com SE-30 como fase líquida, dá origem a um cromatograma em que os picos correspondentes aos alcoois se apresentam bem formados e constituem um grupo bem individualizado no conjunto, permitindo a separação de todos os componentes do óleo num único ensaio cromatográfico (fig. 6).

Na análise quantitativa de óleos essenciais, o α -pineno ou o limoneno são frequentemente utilizados como padrão interno. Se bem que apropriados à quantificação de hidrocarbonetos e cineóis, estes compostos não são apropriados para a análise quantitativa total de óleos derivatizados. Os factores de resposta dos éteres alquil trimetilsilílicos em

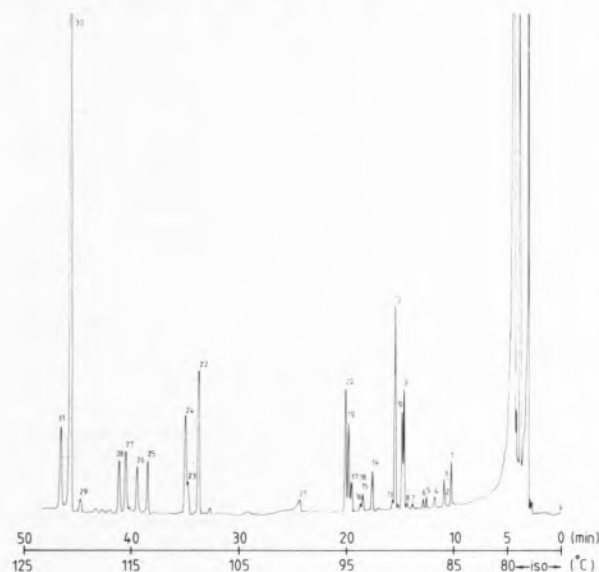


Fig. 6

Cromatograma obtido a partir de um óleo de pinheiro sintético em SE-30 (35 m x 0,5 mm). Alcoois sob a forma de éteres trimetilsilílicos. Condições como a fig. 2. Picos: 1 - α -Pineno; 2 - β -Fencheno; 3 - Canfeno; 4 - α -Fencheno; 5 - p-Mentano; 5' - β -Pineno; 6 - 3-p-Menteno; 7 - α -Felandreno; 8 - 1,4-Cineol; 9 - α -Terpineno; 10 - p-Cimeno; 11 - 1,8-Cineol; 12 - Dipenteno; 13 - não identificado; 14 - γ -Terpineno; 14' - Isofenchona; 15 - 3,8(9)-p-Mentadieno; 16 - Impureza; 17 - Fenchona; 18 - p-Iso-propeniltolueno; 19 - 2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno; 20 - Terpinoleno; 21 - Cânfora; 22 - β -Fenchol; 23 - Isoborneol; 24 - Borneol; 25 - α -Fenchol; 26 - β -Terpineol; 27 - Di-hidro- α -Terpineol; 28 - Terpineol-4-ol; 29 - 4-Terpineol; 30 - α -Terpineol; 31 - γ -Terpineol

relação ao α -pineno, por exemplo, não são independentes das relações entre as concentrações daqueles e do padrão interno, a relações baixas de concentração, variando no caso do β -Fenchol segundo uma equação quadrática (fig. 7).

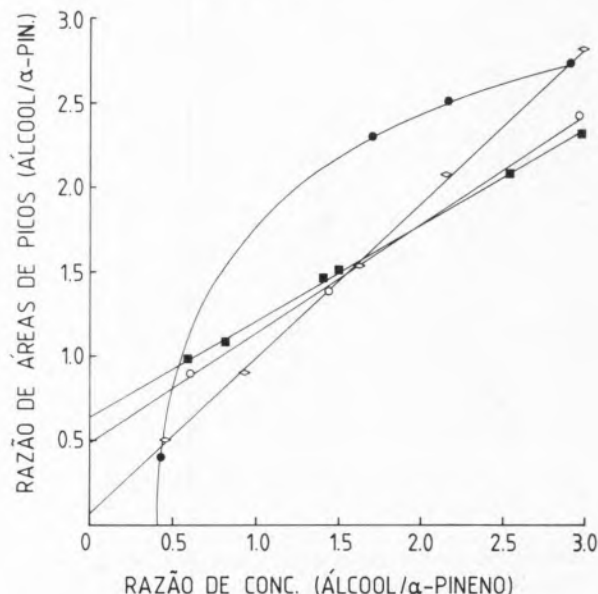


Fig. 7

Respostas relativas de éteres alquil trimetilsilílicos, relativas ao α -Pineno como padrão interno: ●, β -Fenchol; ■, Isoborneol; □, Borneol; ◇, Terpineol-4-ol; ○, α -Terpinol

Para a análise quantitativa deste tipo de compostos, o *n*-dodecanol, adicionado antes da derivatização, constitui um padrão interno excelente (fig. 8).

Estes resultados mostram bem as excelentes propriedades cromatográficas dos éteres alquil trimetilsilílicos. O método descrito é apropriado para a análise quantitativa de alcoois monoterpénicos em misturas complexas. A separação e quantificação dos componentes do óleo de pinheiro pode ser executada num único sistema cromatográfico, pela utilização de padrões internos apropriados, de acordo com a natureza dos componentes a analisar. O método é particularmente indicado para aplicação em análises de rotina, pela sua simplicidade, facilidade e rapidez de execução.

4 — CONCLUSÕES

Pelo tratamento de α -pineno com ácidos minerais obtém-se uma mistura complexa de hidrocarbonetos monoterpénicos e monoterpénos oxigenados designada habitualmente por "óleo de pinheiro".

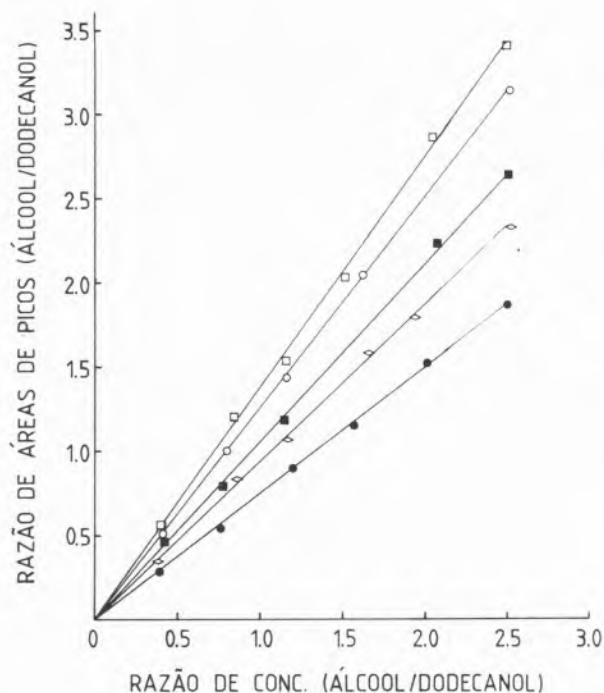


Fig. 8

Respostas relativas de éteres alquil trimetilsilílicos relativos ao TMS-n-Dodecanol como padrão interno: ●, β -Fenchol; ■, Iso-borneol; ◇, Terpineno-4-ol; ○, α -Terpineol

Dadas as características que lhe são intrínsecas, a cromatografia gás-líquido apresenta-se como um método particularmente atraente para a análise qualitativa e quantitativa de misturas deste tipo. Associada à espectrometria de massa, a sua capacidade de análise qualitativa é ampliada extraordinariamente, permitindo a identificação de componentes da mistura sem isolamento e sem conhecimento prévio da sua natureza. Em misturas contendo componentes de comportamento cromatográfico heterogêneo, mesmo a aplicação do elevadíssimo poder separador das colunas capilares, nem sempre permite a separação de todos os componentes da mistura num único ensaio cromatográfico. No caso do óleo de pinheiro, a transformação dos componentes contendo grupos hidroxilo livres em éteres alquil trimetilsilílicos, permite alcançar boas separações dos componentes da mistura num único ensaio cromatográfico em colunas capilares de alta resolução revestidas com SE-30 como fase líquida estacionária. O processo de derivatização é quantitativo, não afecta os restantes componentes da mistura e os derivados trimetilsilílicos apresentam excelentes propriedades cromatográficas.

A análise quantitativa pode ser levada a cabo com a utilização de padrões internos apropriados à natureza de cada tipo de compostos a analisar. No caso dos álcoois monoterpénicos o *n*-dodecanol sob a forma de éter *n*-dodecil trimetilsilílico é utilizado como padrão interno. Pela sua simplicidade, facilidade e rapidez de execução, o método descrito é particularmente indicado para análises de rotina.

Recebido 22.Março.1982

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Petroquímica e Gás de Portugal, E. P. a autorização concedida para a publicação dos presentes resultados. São igualmente devidos agradecimentos ao Dr. Schocknecht e ao Sr. Wodarz do Arbeitsmedizinisches Institut da Universidade de Tuebingen (R.F.A.) pelas facilidades concedidas na utilização de equipamento de CG/EM.

Este trabalho foi financiado pela Petroquímica e Gás de Portugal, ao abrigo de um Convénio existente entre esta e a Universidade Nova de Lisboa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. P. BURCHFIELD, E. E. STORRS, *Biochemical Applications of Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1962.
- [2] E. VON RUDLOFF, *Advances in Chromatogr.*, **10**, 173 (1974).
- [3] S. JUVONEN, K. HONIVEN, *Farm. Aikak*, **81**, 80 (1972).
- [4] B. J. TYSON, *J. Chromatogr.*, **111**, 419 (1975).
- [5] V. HERMANN, W. FRANCKE, *Planta Med.*, **32**, 342 (1977).
- [6] W. J. BAAS, *J. Chromatogr.*, **153**, 263 (1978).
- [7] H. PYSALO, E.-L. SEPPA, K.-G. WIDEN, *J. Chromatogr.*, **190**, 466 (1980).
- [8] P. TRESSL, L. FRIESE, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **166**, 350 (1978).
- [9] T. SAEED, G. REDANT, P. SANDRA, *J. High Resol. Chromatogr.*, **2**, 75 (1979).
- [10] J. V. FROES, Indústria de Produtos Químicos Resinosos e Derivados, Simpósio Indústria Química Anos 80, Lisboa, 1981.
- [11] W. A. MOSHER, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2139 (1947).
- [12] G. VALKANAS, N. ICONOMOU, *Helv. Chim. Acta*, **121**, 1089 (1963).
- [13] R. KERAENEN, *Pap. ja Puu*, **61**, 165 (1979).
- [14] G. W. GLADDEN, G. WATSON, *Perfumery & Essential Oils Rec.*, **55**, 793 (1964).
- [15] G. M. WILLIAMS, D. WHITTAKER, *J. Chem. Soc.*, (B) 668 (1976).
- [16] S. GEYER, W. ZIEGER, R. MAYER, *Z. Chem.*, **6**, 138 (1966).
- [17] J. J. C. SHEFFER, A. KOEDAM, A. BAERHEIM SVENDSEN, *Sci. Farm.*, **44**, 119 (1976).
- [18] J. J. C. SHEFFER, A. KOEDAM, M. TH. I. W. SCHUESLER, A. BAERHEIM SVENDSEN, *Chromatographia*, **10**, 669 (1977).
- [19] F. W. HEFENDEHL, *Arch. Pharm.*, **303**, 345 (1970).
- [20] P. BOURNOT, B. F. MAUME, C. BARON, *J. Chromatogr.*, **57**, 55 (1971).