

Prof. Jaroslav Janák e a primeira patente de um cromatógrafo

Carol H. Collins

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Cep 13083-970, Campinas, SP, Brasil
e-mail: chc@iqm.unicamp.br*

Resumo

Responsável pelas análises de gases inorgânicos e hidrocarbonetos leves, o engenheiro químico Jaroslav Janák desenvolveu um cromatógrafo a gás, utilizando dióxido de carbono como gás de arraste e colunas contendo carvão ativado ou sílica, para realizar a separação, e um detector volumétrico. Em 1952, ele solicitou patente da sua invenção e pôde vivenciar a aplicação do seu sistema em várias indústrias.

Palavras-chave

História da cromatografia; cromatógrafo a gás; cromatografia gás-sólido; primeira patente de um cromatógrafo.

Prof. Jaroslav Janák and the first patent of a chromatograph

Abstract

As the analyst responsible for determining inorganic gases and light hydrocarbons, new chemical engineer Jaroslav Janák developed a gas chromatograph using carbon dioxide as carrier gas, columns containing activated charcoal or silica gel for the separation, and a volumetric detector. In 1952 he solicited a patent on his invention and observed various industries applying his system.

Keywords

History of chromatography; gas chromatograph; gas-solid chromatography; first patent of a chromatograph.

O tchecoslovaco Jaroslav Janák (Figura 1), nascido em 27 de maio de 1924, graduou-se em Engenharia Química na Universidade de Praha em 1947. Foi contratado pela maior indústria química de Tchécoslováquia, localizada na cidade de Most, no norte do país, para ser o responsável pelas análises de gases (orgânicos e inorgânicos) e de outros produtos da firma, bem como de possíveis contaminantes presentes em águas residuais. A firma localizava-se próxima à maior mina de lignita do país, que foi a matéria-prima

para a fabricação de vários derivados alifáticos e aromáticos, bem como de diversos gases. Para as análises de gases inorgânicos e hidrocarbonetos leves, feita até então somente pela medida do seu volume total, sem distinguir a composição, Janák escolheu inicialmente um sistema de destilação à baixa temperatura, disponível em uma firma dos Estados Unidos (EUA). Entretanto, em razão da então recente ocupação da Tchécoslováquia pela União Soviética, a importação deste equipa-



Figura 1 Foto de Jaroslav Janák, em 2010.

mento para Most foi proibida e, desta forma, ele precisava encontrar outro método para realizar a determinação pretendida.

Durante seu curso de graduação, ele tomou conhecimento da cromatografia líquido-sólido e da cromatografia em papel. Na medida em que ambas as técnicas utilizavam desenvolvimento por eluição, Janák pensou que a cromatografia poderia ser aplicada também para análises de gases. Pesquisando na biblioteca da firma, encontrou o trabalho de Claessen^[1], em que aplica a cromatografia gás-sólido por análise frontal e por deslocamento.

Este trabalho logo confirmou seu pensamento de que a cromatografia com uma fase móvel gasosa poderia ser aplicada para efetuar as separações de que ele precisava. Por outro lado, ele pensou que o desenvolvimento por eluição deveria ser mais prático. Também concluiu que o sistema desenvolvido por Claessen seria complicado demais para ser aplicado em análises

de rotina (ver Figura 5, Capítulo 11, Pilares^[2]). Também não gostou da detecção por condutividade térmica utilizada por Claessen, uma vez que cada composto poderia ter uma condutividade diferente, o que tornaria necessário calibrar o detector com certa frequência.

Em outras análises sob sua responsabilidade em Most, Janák aplicava um processo volumétrico para medir gases – um nitrômetro de Dumas – e ele decidiu que este detector poderia ser modificado para fornecer resultados somente em volume, os quais poderiam ser convertidos em composição, em porcentagem. Assim, Janák resolveu construir um instrumento menos complicado, que poderia ser aplicado para a análise de gases e de outros compostos voláteis.

Janák iniciou esse projeto em Most; entretanto, em 1951, ele o transferiu para o novo Instituto para Pesquisa de Petróleo, em Brno, com responsabilidades similares. Nessa ocasião, ele encontrou os trabalhos publicados recentemente por Erica Cremer^[3,4], descrevendo os resultados obtidos por ela e seus colaboradores na separação de gases por cromatografia gás-sólido^[5]. Estas novas informações encorajaram Janák a completar seu sistema para facilitar as tarefas analíticas do seu novo laboratório.

Seu primeiro sistema (Figuras 2, 3) possuía um gás como fase móvel, o dióxido de carbono produzido pela reação de ácido clorídrico com mármore em pó, sendo este lavado pela passagem através de soluções de bicarbonato de sódio e ácido sulfúrico concentrado, um sistema de injeção modificado de uma microbureta, uma coluna mantida em temperatura ambiente e um detector volumétrico, desenvolvido por ele. A decisão de se utilizar dióxido de carbono como gás de arraste foi baseada no fato de que, após passar pela coluna com os componentes sendo separados, este gás poderia ser removido pela sua passagem através de uma solução de hidróxido

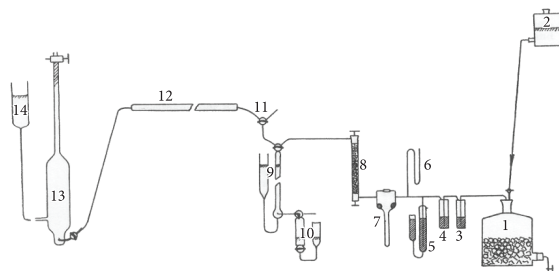


Figura 2 Sistema básico para cromatografia gás-sólido de Jaroslav Janák. 1 = jarra contendo mármore em pó, a fonte do dióxido de carbono (fase móvel); 2 = frasco com ácido clorídrico (que reage com o mármore); 3 = frasco com solução de bicarbonato de sódio para lavar a fase móvel; 4 = frasco com ácido sulfúrico concentrado, também para lavagem da fase móvel; 5 = regulador de pressão recheado com mercúrio; 6 = manômetro de mercúrio; 7 = medidor de vazão; 8 = tubo com cloreto de cálcio para secagem da fase móvel; 9 = microbureta que funciona como injetor; 10 = unidade para estocar amostra, controlada por mercúrio; 11 = válvula de três vias; 12 = coluna cromatográfica, podendo estar dentro de um frasco Dewar, para controle da temperatura; 13 = detector volumétrico (nitrômetro); 14 = fonte de solução de hidróxido de potássio concentrado. (Modificada de Janák)^[6].

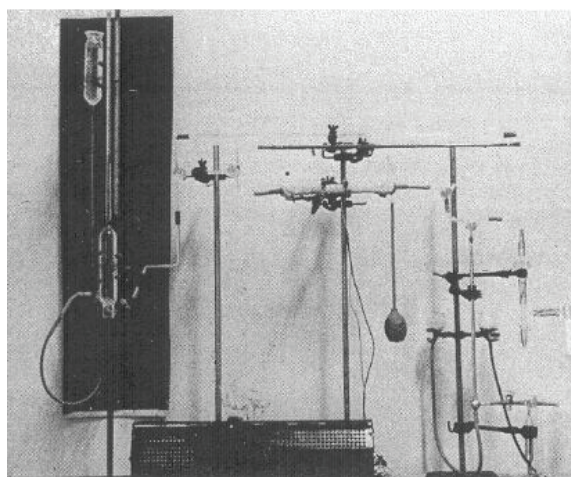


Figura 3 Foto da primeira versão do cromatógrafo de Janák. (Modificado de Janák)^[7].

de potássio concentrado, sendo que somente os compostos separados entrariam, um por um, no tubo calibrado do detector.

Inicialmente, as leituras de volume foram feitas somente a cada vez que as bolhas de gás deixavam de ser visíveis dentro do detector, indicando que um composto tinha saído e outro ainda não tinha chegado à solução de hidróxido de potássio. Logo depois, começou-se a ler os volumes em função do tempo (Figura 4), que poderia ser convertido em volume de fase móvel, utilizando-se a vazão da fase móvel (Figura 5).

A primeira versão operou somente à temperatura ambiente. Entretanto, as separações de alguns gases, bem como de hidrocarbonetos leves, comportaram-se melhor em temperaturas acima da ambiente. Para resolver este problema, a coluna foi inserida em um frasco tipo Dewar, permitindo que a temperatura da coluna fosse a mesma do líquido dentro do frasco. A Figura 6 mostra um cromatograma obtido em uma temperatura de 20 °C nos primeiros minutos e uma temperatura de 80 °C depois de 4 minutos. Durante toda a separação, a temperatura do detector foi a temperatura ambiente.

Em 1952, Janák descreveu seu novo sistema na I Conferência de Química Analítica da Sociedade Tchecoslovaca de Química e, em 20 de setembro de 1952, ele submeteu esse sistema a um pedido de patente (Figura 7), que foi concedido em 1955. Esta foi a primeira patente mundial que descreveu um sistema para a separação de compostos por cromatografia gasosa, um feito que colocou Janák entre o pequeno grupo de pessoas que fizeram contribuições significativas para esta área, no leste da Europa, naquela década.

Entre 1953 e 1959, Janák publicou 18 trabalhos descrevendo diversas aplicações de seu equipamento e ajudou diversas pessoas e indústrias – como, por exemplo, BASF, Hoechst, Lurgi, British Petroleum e Shell – a construir sistemas similares, agora então com controle de temperatura de subambiente até próxima de 100 °C. Após

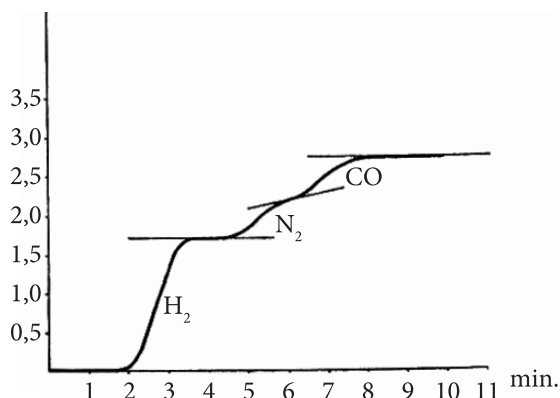


Figura 4 Cromatograma mostrando o volume lido no detector em função do tempo, de uma mistura de hidrogênio, nitrogênio e monóxido de carbono. Coluna: 57,5 cm × 7,5 mm; FM: dióxido de carbono a uma vazão de 45 mL/min; FE: carvão ativado; volume injetado: 92,7 mL; temperatura: 20 °C. Escala na ordenada refere-se às linhas no detector. (Modificada de Janák)^[6].

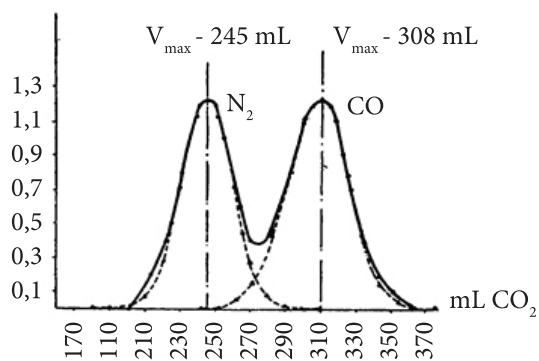


Figura 5 Cromatograma mostrando o volume lido no detector em função do volume da fase móvel (dióxido de carbono) de uma mistura de nitrogênio e monóxido de carbono. Coluna: 57,5 cm × 7,5 mm; vazão da FM: 45 mL/min; FE: carvão ativado; temperatura: 20 °C. Escala na ordenada refere-se às linhas no detector. (Modificada de Janák)^[6].

o registro da patente, uma firma dos EUA iniciou a venda de uma versão portátil para análise de gases (Figura 8). Entretanto, para uso em laboratório, a construção de um sistema próprio foi considerada adequada naquela época. Às vezes, a produção do dióxido de carbono para atuar como gás de arraste partia de gelo seco, também em um recipiente fechado.

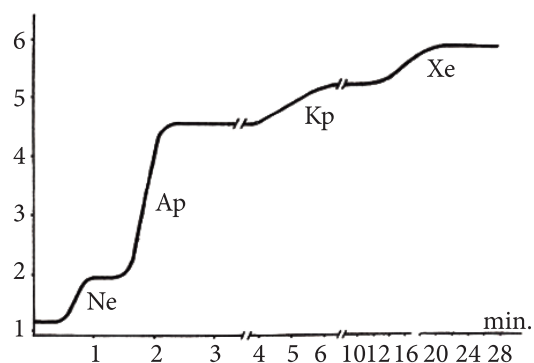


Figura 6 Cromatograma mostrando o volume lido no detector em função do tempo de uma mistura de gases nobres. Coluna: 57,5 cm × 7,5 mm; FM: dióxido de carbono a uma vazão de 42 mL/min; FE: carvão ativado; volume injetado: 25 mL; temperatura: 20 °C de 0 a 3,5 minutos e 80 °C de 3,5 a 20 minutos. Escala na ordenada refere-se às linhas no detector. As percentagens observadas foram: neônio = 22,0%; argônio = 54,6%; criptônio = 13,3% e xenônio = 9,8%. (Modificada de Janák)^[8].



Figura 7 Página do título da patente 83991, emitida pelo Escritório de Patentes da República da Tchecoslováquia em 1º de fevereiro de 1955. O título da patente é "Aparelho para análises quantitativas e qualitativas de hidrocarbonetos e outros gases (Cromatografia a gás)". As datas indicam a solicitação em 20 de setembro de 1952, sendo válido desde esta data. (Modificada de Janák)^[7].

Em 1954, Jaroslav Janák obteve seu Mestrado pela Universidade Técnica de Ostrava, defendendo um projeto no qual estudou as mudanças na composição de águas subterrâneas profundas; em 1964, ele obteve seu Doutorado em Ciências (D. Sc.) pela Universidade Técnica de Praha, com

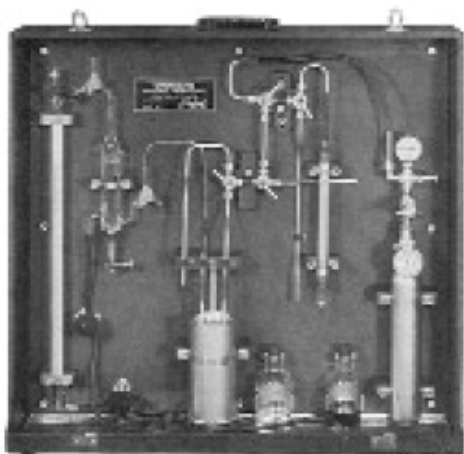


Figura 8 Foto do cromatógrafo a gás portátil Chromanette 9495 produzido pela Podbielniak Co. dos EUA, em 1956. (Modificada de Ettre)^[9].

uma tese sobre análises em escala semimicro de gases por cromatografia a gás. Em 1965, ele foi nomeado professor associado da Faculdade de Ciências Naturais da Universidade J.E. Purkyně (atualmente, Universidade Masaryk) em Brno, aposentando-se como professor titular em 1993.

Em 1956, Janák foi convidado a organizar o novo Laboratório de Análise de Gases da Sociedade Tchecoslovaca de Ciências, em Brno. Em 1964, este laboratório foi renomeado de Instituto de Química Analítica Instrumental e, em 1974, o nome deste mudou para Instituto de Química Analítica. Janák foi diretor destes institutos de 1964 a 1993, quando se aposentou. Prof. Janák recebeu a Medalha M.S. Tswett em 1975 e, entre outros prêmios, o título de *doctor honoris causa* da Universidade Técnica de Brno.

Referências

- 1 Claessen S. Studies on adsorption and adsorption analysis with special reference to homologous series. *Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi* 1946; 23:1.
- 2 Collins CH. Os precursores da cromatografia gás-sólido. *Scientia Chromatographica* 2011; 3:281. <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2011.016>
- 3 Cremer E, Prior F. Anwendung der chromatographischen Methode zur Trennung von Gasen und der Bestimmung von Adsorptions energien. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikische Chemie* 1951; 55:66-9.
- 4 Cremer E, Müller R. Trennung und Bestimmung von Substanzen durch Chromatographie in der Gasphase. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikische Chemie* 1951; 55:217-20.
- 5 Collins CH. As contribuições da Profa. Erika Cremer à cromatografia gás-sólido. *Scientia Chromatographica* 2012; 4:107. <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2012.008>
- 6 Janák J. Chromatographische Halbmikroanalyse von Gasen I-III. Theoretische und praktische Grundlagen der Analyse. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 1954; 19:684.
- 7 Janák J. In: Ettre LS, Zlatkis A, editors. 75 years of chromatography - a historical dialogue. Amsterdam: Elsevier; 1979. p. 173-185.
- 8 Janák J. Chromatographische Halbmikroanalyse von Gasen VI. Die Analyse der Edelgase. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 1954; 19:917.
- 9 Ettre LS. *The Janák-type gas chromatographs of the 1950s*. LC-GC Europe; 2002. Available from: <http://www.chromatographyonline.com/lcgc/data/articlestandard//lcgceurope/482002/39691/article.pdf>.

Recebido: 01/11/2012

Aceito: 21/11/2012