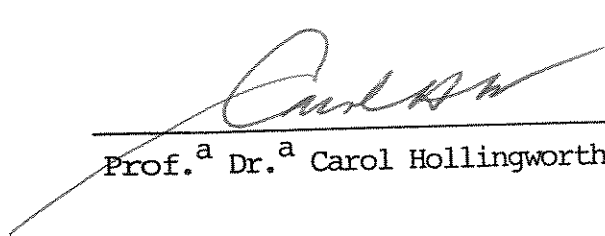


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Esse exemplar corresponde a redação final da tese
defendida por MARIA JOSÉ TEIXEIRA FONSECA DOS
SANTOS e aprovado pela Comissão Julgadora

12/09/1990


Prof.ª Dr.ª Carol Hollingworth Collins

Estudo da Imobilização de SE-30 sobre
Chromosorb W-HP através de
Radiação Gama

Maria José Teixeira Fonseca dos Santos
Tese de Mestrado

Prof.ª Dr.ª Carol Hollingworth Collins
Orientadora

Ao meu marido Eduardo e
ao meu filhinho, com
muito amor.

"Por que faço isto realmente?

Estou sendo sincero?

E afinal de contas, quem se importa?".

J. Cousteau - O Planeta Aquático

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

- Aos meus pais, Lia e José, obrigada pelo esforço e por eu estar aqui hoje.
- Aos meus irmãos pela ajuda durante estes oito anos em Campinas e aos meus sobrinhos por toda a alegria concedida.
- À Prof.^a Dr.^a Carol H. Collins pela orientação e amizade e ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins pela colaboração no laboratório.
- À amiga Martha pela "co-orientação" e pelos bons momentos vividos.
- À amiga Solange pelo seu apoio e valiosa amizade.
- À Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina S.F. Jardim pelas discussões e amizade.
- Aos colegas de laboratório Lúcia, Fátima, Tânia, Chico, Pancho, Paulo, Rosana, Hormezino, Maurício e Duva pela boa e alegre convivência.
- Ao Joãozinho pela amizade e auxílio no laboratório.
- À Cida e Elza pela rica convivência em "república", como também às amigas Kátia e Rosana.

- Aos funcionários do laboratório de alunos, Joyce, Beth, Divino, D.^a "Bia" e Claudete pela ajuda durante o desenvolvimento da parte experimental.
- Ao Rochel, Paulo e Pancho pela ajuda na utilização do microcomputador.
- Ao Nazmy pela ajuda com o DSC.
- Aos funcionários da Biblioteca sempre tão gentis e amáveis.
- À Sílvia pelo serviço de datilografia, ao Iveraldo pela execução dos desenhos e ao Laurindo pela encadernação da tese.
- Enfim, a todos os professores, funcionários e amigos que de uma forma ou de outra contribuíram com esta tese.
- Ao Instituto de Química pela oportunidade concedida.
- Ao CNPq e UNICAMP pelo apoio financeiro.
- À IBRAS-CBO pela irradiação dos materiais de recheio utilizados neste trabalho.

Meus Sinceros Agradecimentos!

ÍNDICE

Página

ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	01
Introdução.....	02
Objetivo do Trabalho.....	03
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
1. Conceitos Gerais Sobre Cromatografia Gasosa.....	05
1.1. Fase Estacionária.....	05
1.2. Suporte Cromatográfico.....	08
1.3. Parâmetros Cromatográficos.....	09
2. Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas para Cromatografia Gasosa.....	13
2.1. Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas Via Agentes Químicos.....	15
2.1.1. Imobilização Via Peróxidos.....	15
2.1.2. Imobilização Via Azocompostos.....	18
2.1.3. Imobilização Via Ozônio.....	20
2.2. Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas Via Plasma de Baixa Temperatura.....	21

2.3. Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas	
Via Radiação.....	22
2.3.1. Imobilização Via Radiação de Baixa Ener	
gia.....	22
2.3.2. Imobilização Via Radiação de Alta Ener	
gia.....	23
III - PARTE EXPERIMENTAL.....	27
1. Materiais.....	28
1.1. Solventes e Reagentes.....	28
1.2. Fase Estacionária e Suporte.....	29
1.3. Gases Empregados para Cromatografia.....	29
2. Equipamentos.....	29
3. Preparação dos Materiais de Recheio.....	30
3.1. Recobrimento do Suporte.....	30
3.1.1. Série A - 17% de SE-30 Sobre Suporte	
Chromosorb W-HP 80/100.....	30
3.1.2. Série B - 27% de SE-30 Sobre Suporte	
Chromosorb W-HP 80/100.....	31
3.1.3. Série C - 27% de SE-30 Sobre Chromo-	
sorb W-HP 80/100 (Irradiada e Extraí-	
da).....	32
3.2. Irradiação dos Materiais de Recheio.....	32
4. Teste Químico com os Materiais de Recheio.....	33
4.1. Extração por Solventes.....	33

5. Testes Físicos com os Materiais de Recheio.....	35
5.1. Espectroscopia no Infravermelho.....	35
5.2. Termogravimetria.....	35
5.3. Calorimetria Diferencial por Varredura.....	36
6. Testes em Coluna Cromatográfica.....	36
6.1. Preparação das Colunas Cromatográficas.....	36
6.2. Avaliação do Comportamento das Colunas.....	38
6.2.1. Injeção das Amostras.....	38
6.2.2. Cálculo dos Parâmetros Cromatográficos.....	42
6.2.3. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica.....	42
6.2.4. Lavagem com Solventes em Coluna Cromatográfica.....	44
IV - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	46
1. Teste Químico com os Materiais de Recheio.....	47
1.1. Extração por Solventes.....	47
2. Testes Físicos com os Materiais de Recheio.....	52
2.1. Espectroscopia no Infravermelho.....	52
2.2. Análise Termogravimétrica.....	53
2.3. Calorimetria Diferencial por Varredura.....	58
3. Testes em Colunas Cromatográficas.....	60
3.1. Cálculo dos Parâmetros Cromatográficos.....	60
3.1.1. Série A - 17% de SE-30 Sobre Chromosorb W-HP 80/100.....	60

3.1.2. Série B - 27% de SE-30 Sobre Chromo- sorb W-HP 80/100.....	67
3.1.3. Série C - 27% de SE-30 Sobre Chromo- sorb W-HP 80/100.....	73
3.1.4. Material de Recheio Irradiado em Colu- na.....	80
3.2. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica	82
3.3. Lavagem com Solventes em Coluna Cromatográfi- ca.....	86
V - CONCLUSÕES.....	89
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
VII - APÊNDICES.....	105

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura II.1 - Cromatograma com as medidas relacionadas a determinação de parâmetros cromatográficos	09
Figura II.2 - Esquema representativo de um polimetilsilicócone imobilizado.....	14
Figura III.1 - Esquema da aparelhagem utilizada para a extração.....	34
Figura III.2 - Esquema da seringa com amostra em seu corpo.....	41
Figura III.3 - Cromatograma da mistura 3 (Tabela III.2)...	43
Figura IV.1 - Espectros no infravermelho do suporte, fase estacionária e material de recheio da Série B.....	54
Figura IV.2 - Espectros no infravermelho de materiais de recheio das Séries B e C.....	55
Figura IV.3 - Termograma obtido para 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100.....	56

Figura IV. 4 - Termogramas obtidos para suporte e materiais de recheio da Série B.....	59
Figura IV. 5 - Cromatogramas da mistura 4 (Tabela III.2).	62
Figura IV. 6 - Número de pratos teóricos para os compostos da mistura 1 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série A.....	63
Figura IV. 7 - Número de pratos teóricos para os compostos da mistura 3 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série A.....	64
Figura IV. 8 - Razão de distribuição das massas para os compostos da mistura 1 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série A.....	66
Figura IV. 9 - Cromatogramas da mistura 1 (Tabela III.2).	69
Figura IV.10 - Número de pratos teóricos para os compostos da mistura 1 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série B.....	70

Figura IV.11 - Razão de distribuição das massas para os compostos da mistura 4 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série B.....	71
Figura IV.12 - Resolução para os compostos da mistura 3 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série B.....	72
Figura IV.13 - Cromatogramas da mistura 4 (Tabela III.2).	74
Figura IV.14 - Número de pratos teóricos para os compostos da mistura 3 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série C.....	77
Figura IV.15 - Número de pratos teóricos para os compostos da mistura 4 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série C.....	78
Figura IV.16 - Razão de distribuição das massas para os compostos da mistura 1 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série C.....	79

Figura IV.17 - Cromatogramas da mistura 1 (Tabela III.2). 82

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela III.1 - Quantidade de material de recheio nas colunas preparadas.....	37
Tabela III.2 - Propriedades dos componentes das misturas usadas na avaliação por cromatografia gasosa.....	39
Tabela III.3 - Condições cromatográficas para análise das misturas.....	40
Tabela IV.1 - Porcentagens extraídas de SE-30 da Série A	48
Tabela IV.2 - Porcentagens extraídas de SE-30 da Série B	49
Tabela IV.3 - Porcentagens imobilizadas de SE-30 da Série A.....	50
Tabela IV.4 - Porcentagens imobilizadas de SE-30 da Série B.....	51
Tabela IV.5 - Atribuição das bandas do espectro no infravermelho da SE-30.....	53

Tabela IV.6 - Temperatura inicial de perda de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100.....	57
Tabela IV.7 - Valores de número de pratos teóricos calculados para as colunas da Série A.....	61
Tabela IV.8 - Valores de número de pratos teóricos calculados para as colunas da Série B.....	68
Tabela IV.9 - Valores de número de pratos teóricos calculados para as colunas da Série C.....	76
Tabela IV.10 - Valores de número de pratos teóricos calculados para a coluna irradiada "in situ"...	81
Tabela IV.11 - Valores de eficiência da coluna com o aumento da temperatura em etapas, medido com a 2-butanona a 60°C.....	84
Tabela IV.12 - Valores de eficiência da coluna com o aumento da temperatura em etapas, medido com a 2-butanona a 60°C.....	85
Tabela IV.13 - Porcentagens extraídas de SE-30 após lavagem com solventes em coluna cromatográfica	88

RESUMO

Título: Estudo da Imobilização de SE-30 sobre Chromosorb W-HP através de Radiação Gama.

Autora: Maria José Teixeira Fonseca dos Santos

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Carol Hollingworth Collins

As fases estacionárias líquidas usadas em cromatografia gasosa possuem uma temperatura máxima limite relativamente baixa, o que impede o seu uso acima deste limite devido à sua volatilização e/ou perda de sua estabilidade térmica.

Neste trabalho, um polimetilsilicone (SE-30) foi imobilizado sobre um suporte inerte (Chromosorb W-HP) através de radiação de alta energia (radiação gama), com diferentes doses.

A radiação gama mostrou ser um eficiente agente iniciador de imobilização para a fase estacionária líquida estudada, sendo que a mais baixa dose de radiação utilizada (40 kGy) foi suficiente para causar uma imobilização em grande extensão.

Os materiais de recheio irradiados tornaram-se mais resistentes à extração com solventes e mais estáveis quando aquecidos a temperaturas altas, como também apresentaram um comportamento cromatográfico melhorado frente à eficiência, quando comparados com os mesmos materiais de recheio que não foram submetidos a radiação gama.

ABSTRACT

Title: Study of Immobilization of SE-30 on Chromosorb W-HP using Gamma Radiation

Author: Maria José Teixeira Fonseca dos Santos

Supervisor: Prof.^a Dr.^a Carol Hollingworth Collins

Stationary liquid phases used in gas chromatography have relatively low upper temperature limits which impede their use above this value due to volatilization and/or loss of thermal stability.

In this work, a polymethylsilicone (SE-30) was immobilized onto an inert support (Chromosorb W-HP) using high energy radiation (gamma radiation) at various doses.

Gamma radiation was shown to produce efficient immobilizations for this stationary phase. Even the lowest radiation dose used (40 kGy) was enough to produce significant immobilization.

The irradiated packings are more resistant to solvent extraction more stable when heated to high temperatures and have a better chromatographic behaviour with respect to efficiency when compared to similar packings not submitted to irradiation.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

INTRODUÇÃO

A cromatografia é uma das técnicas analíticas mais utilizadas devido à facilidade com que se consegue a separação, identificação e quantificação de compostos, por si só ou acoplada a outras técnicas.

A capacidade de separação cromatográfica depende diretamente da coluna utilizada e, portanto, da fase estacionária escolhida¹. As fases estacionárias líquidas, utilizadas em Cromatografia Gás-Líquido, apresentam sérias limitações com respeito à sua volatilidade acima de certas temperaturas e à sua solubilidade nos solventes utilizados nas análises. Desta forma, essas limitações fizeram com que alguns pesquisadores desenvolvessem, na década de 70, fases estacionárias mais estáveis²: as fases imobilizadas, entrecruzadas ou não-extraíveis.

As fases imobilizadas apresentam ligações das cadeias do polímero de fase estacionária entre si e/ou com o suporte. A imobilização da fase estacionária é promovida por meio de radicais livres³. Estes radicais podem ser gerados por meio de radiação de baixa energia como o calor⁴, por adição de reagentes químicos como peróxidos⁵, azocompostos⁶ e ozônio⁷, por meio de radiação de alta energia como elétrons acelerados⁸ e radiação gama⁹ e por exposição à plasmas de baixa temperatura¹⁰.

Os processos acima citados já foram amplamente investigados para as colunas capilares, entretanto, poucas informações são disponíveis para o processo de imobilização em colunas rechea

das que, por sua vez, é ainda muito utilizada devido à sua ampla aplicação, fácil preparação e reprodutibilidade, tempo de vida útil, capacidade de processamento e custo^{11, 12}.

OBJETIVO DO TRABALHO

Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da radiação gama de ^{60}Co em uma fase estacionária líquida apolar sobre suporte, comumente usada em colunas recheadas, de forma a dar continuidade a outro trabalho do Grupo de Cromatografia e Radioquímica do Instituto de Química da Unicamp¹³.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. CONCEITOS GERAIS SOBRE CROMATOGRAFIA GASOSA

A Cromatografia Gasosa é um método físico-químico de separação dos componentes de uma amostra, através da distribuição destes componentes entre duas fases, uma móvel e uma estacionária ¹⁴. O processo de separação se dá através das diferentes interações dos componentes da amostra pela fase estacionária; desta forma, cada um dos componentes é seletivamente retido, resultando em migrações diferenciais dos mesmos.

1.1. FASE ESTACIONÁRIA

Na Cromatografia Gasosa a fase móvel é um gás e a fase estacionária pode ser um sólido (Cromatografia Gás-Sólido), ou um líquido sobre um suporte (Cromatografia Gás-Líquido).

A Cromatografia Gás-Sólido tem utilização restrita, normalmente a análise de gases e de compostos apolares de baixa massa molecular, devido à possibilidade de adsorção irreversível ou de reações catalíticas com a amostra, por não apresentar isoterma de adsorção linear, dando origem a picos com caudas, entre outras limitações ¹⁴.

A Cromatografia Gás-Líquido encontra grande aplicação devido a fase estacionária líquida apresentar inúmeras vantagens, entre as quais podem-se citar ¹⁵:

- A isoterma de adsorção é linear nas condições usuais de análise e, portanto, picos simétricos podem ser obtidos.

- Fases estacionárias líquidas são disponíveis comercialmente em grande variedade, desta forma, fase estacionária adequada para uma separação particular pode ser encontrada, como também em alto grau de pureza.

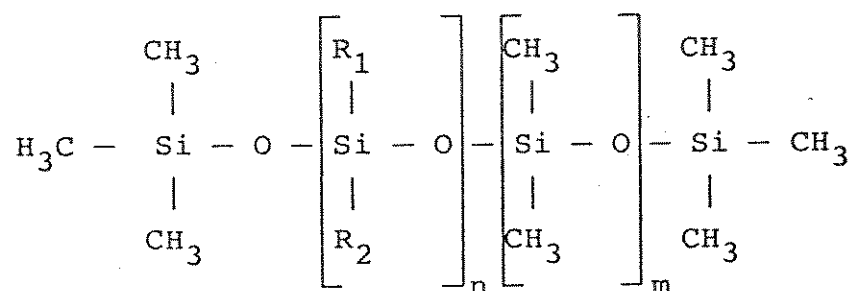
- A quantidade de fase estacionária líquida na coluna pode ser variável e, sendo assim, colunas preparativas e de alta eficiência podem ser feitas com a mesma fase.

Para que possa ser utilizada em cromatografia, a fase estacionária líquida deve apresentar algumas características básicas, tais como: ter baixa viscosidade na temperatura de análise, dissolver e ser seletiva aos componentes da amostra, não interagir de forma irreversível com estes e, principalmente, ter baixa pressão de vapor na temperatura de utilização.

A fase estacionária líquida dentro da coluna possui uma pressão de vapor que depende tanto da natureza da fase quanto da temperatura de trabalho. A sua exposição contínua à alta temperatura e à corrente de gás de arraste pode remover uma certa quantidade de fase líquida. Este processo é denominado de "sangria da fase estacionária líquida".

A perda de fase estacionária líquida por sangria é indesejada por causar distúrbios de funcionamento do detector, derivação da linha base, contaminação dos produtos recolhidos após a separação, mudanças graduais das características das colunas e, portanto, redução da vida útil da mesma. Assim, a limitação do uso de fase estacionária líquida é dada pela sua volatilidade e/ou estabilidade térmica.

Os polisilicones ou polisiloxanos são as fases estacionárias mais utilizadas em Cromatografia Gás-Líquido e apresentam a seguinte fórmula geral ¹⁵ :



Variando-se os grupos R_1 e R_2 , teremos uma fase estacionária diferente. Se R_1 e R_2 são grupos metilas, teremos em polimetilsilicone, disponível com diferentes nomes comerciais como SE-30, DC-200, OV-1, OV-101, etc.. Fases estacionárias como OV-73 e SP-2250 possuem diferentes quantidades de grupos fenil e outras, como SE-54, além de grupos fenil, possuem uma certa quantidade de vinil; portanto, podemos ter uma extensa faixa de seletividade, de acordo com os grupos substituintes ¹⁶.

Os silicones de alta massa molecular são estáveis a 150°C, em presença de oxigênio, por longos períodos de tempo ¹⁷; no entanto, esta estabilidade depende diretamente dos grupos substituintes, isto é, fenilsilicones são mais estáveis à oxidação que alquilsilicones, devido a sua estabilização por ressonância.

1.2. SUPORTE CROMATOGRÁFICO

De forma análoga à fase estacionária líquida, o suporte sólido deve apresentar algumas características básicas como: ser quimicamente inerte aos componentes da amostra, de forma a não interferir no processo de separação; ser mecanicamente resistente, para não quebrar durante a preparação ou utilização da coluna; possuir partículas com diâmetros uniformes e de elevada área superficial, para que a fase estacionária possa ser distribuída de forma uniforme.

Os suportes mais utilizados atualmente são baseados em terras diatomáceas, que são esqueletos de algas aquáticas¹⁴.

Estes suportes podem ser divididos basicamente em 2 grupos, o rosa e o branco. Embora possuam a mesma composição química, eles apresentam propriedades físicas bastante diferentes, como área superficial, densidade, tamanho de poros, etc.¹⁸.

O suporte rosa, conhecido comercialmente como Chromosorb P, é ligeiramente ácido ($\text{pH} = 6-7$); por outro lado, o branco, Chromosorb W, é ligeiramente básico ($\text{pH} = 8-9$). A estrutura destes suportes é muito parecida com a da sílica, a qual possui, entre outros, grupos silanóis livres ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$) na sua superfície, que podem interferir na análise; assim, é desejável que o suporte seja submetido a um tratamento de desativação por reação com agentes silanizantes (diclorodimetilsilano, hexametildisilazano), de forma a tornar a sua superfície o mais apolar possível¹. Suportes submetidos a este tratamento são chamados de suportes silanizados e possuem nomes comerciais tais como Chromosorb W-HP e Supelcoport, entre outros.

1.3. PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

Após o preparo ou a compra de uma coluna, é conveniente que esta seja submetida a uma avaliação prévia, através de injeções de amostras conhecidas, de forma que seja possível verificar a sua qualidade, como também alterações de suas características iniciais com o passar do tempo. Esta verificação pode ser feita através de alguns parâmetros cromatográficos, os quais fazem uso de medidas retiradas de cromatogramas, como mostra a Figura II.1.

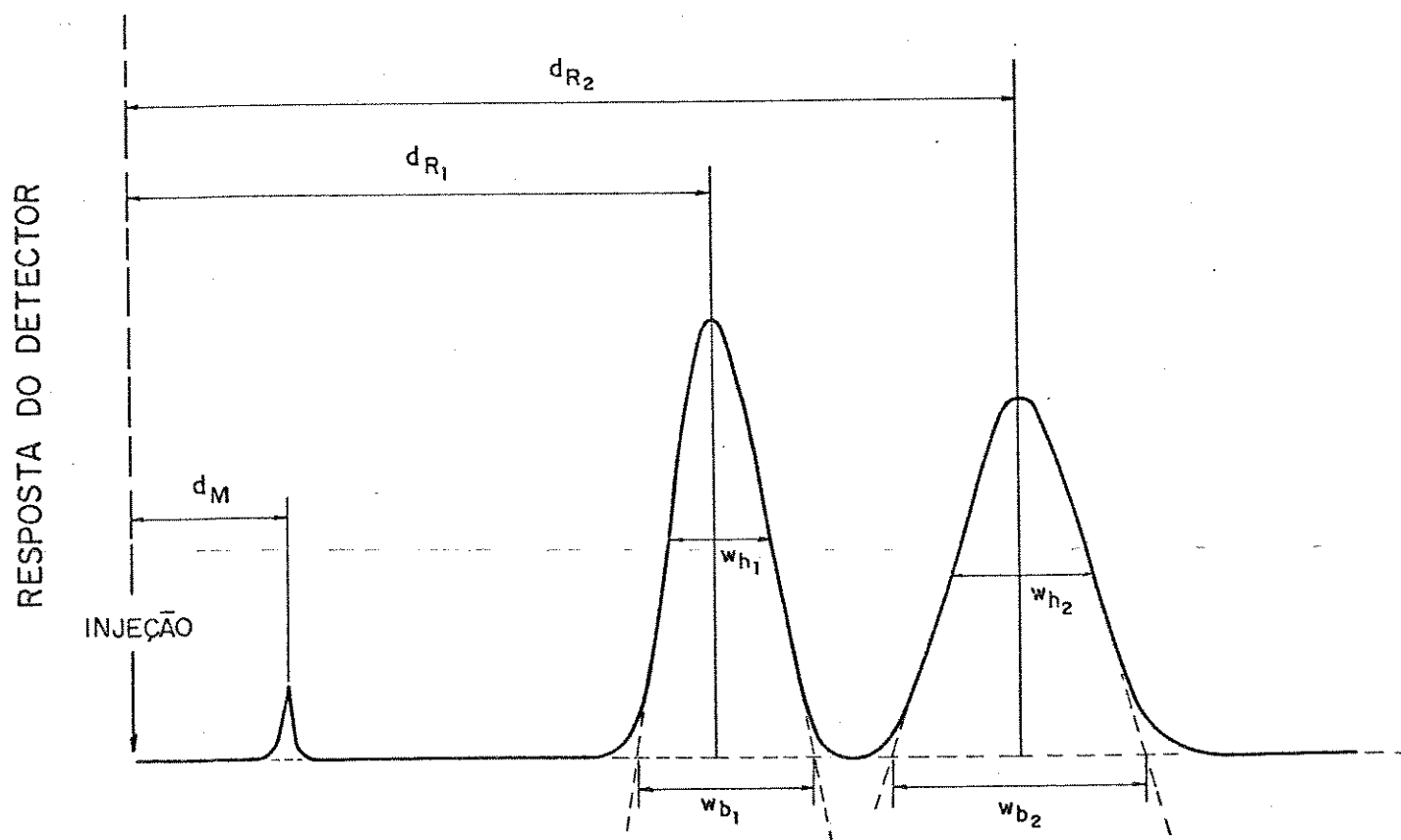


Figura II.1 - Cromatograma com as medidas relacionadas a determinação de parâmetros cromatográficos.

O tempo de retenção de um soluto, t_R , é o tempo que este leva para percorrer todo o sistema cromatográfico, desde o momento da injeção até a sua detecção. Portanto, no tempo de retenção está incorporado o tempo que o soluto fica retido na fase estacionária, t_R' , como também o tempo que o soluto fica na fase móvel.

O tempo de retenção de um soluto e o tempo de retenção de um soluto não retido (tempo de retenção da fase móvel), t_M , podem ser obtidos diretamente do cromatograma, se o sistema possuir um integrador eletrônico, ou a partir da expressão (1), se o sistema utilizar um registrador potenciométrico:

$$\boxed{t_R = \frac{d_R}{f}} \quad \text{e} \quad \boxed{t_M = \frac{d_M}{f}} \quad (1)$$

onde f = velocidade do papel registrador

d_R = distância de retenção de um soluto

d_M = distância de retenção de um soluto não retido.

Sendo assim, o tempo de retenção ajustado pode ser obtido através da expressão (2):

$$\boxed{t_R' = t_R - t_M} \quad (2)$$

Outro parâmetro de retenção muito utilizado é a razão de distribuição das massas, D_m . Esta razão é calculada a partir

dos tempos de retenção de um soluto e de um soluto não-retido, de acordo com a expressão (3):

$$D_m = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t_{R'}}{t_M} \quad (3)$$

O parâmetro D_m é considerado ótimo se ele variar entre 2 e 6, pois valores de D_m menores que 2 implicam em uma baixa interação do soluto com a fase estacionária e valores superiores a 6, em um longo tempo de análise.

A separação entre dois picos adjacentes pode ser obtida através da resolução, R_s , conforme mostra a expressão (4).

$$R_s = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wb_1 + wb_2} = 1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \quad (4)$$

ou através do fator de seletividade, α , conforme mostra a expressão (5):

$$\alpha = \frac{t_{R2}'}{t_{R1}'} = \frac{D_{m2}}{D_{m1}} \quad (5)$$

onde: wb_1 e wb_2 = largura dos picos na base

wh_1 e wh_2 = largura dos picos a meia altura.

Valores de resolução e fator de seletividade superiores a 1,5 e 1,2, respectivamente, são considerados ideais, pois desta forma teremos 100% de separação entre os dois picos.

A medida de eficiência de uma coluna é dada pelo número de pratos teóricos, n , que ela apresenta. Esta medida pode ser obtida da expressão (6):

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{w_b} \right)^2 = 5,545 \left(\frac{t_R}{w_h} \right)^2$$

(6)

Um prato teórico pode ser considerado equivalente a uma etapa de equilíbrio do soluto entre a fase estacionária e a fase móvel, assim quanto maior o número de pratos teóricos, maior o número de equilíbrios e, portanto, maior a separação.

Com a união destas três classes de parâmetros cromatográficos (retenção, separação e eficiência), podemos caracterizar o comportamento de uma coluna e, desta forma, monitorar mudanças que porventura possam ocorrer com a mesma durante a sua utilização. É conveniente lembrar que esse monitoramento deve ser conduzido em condições cromatográficas idênticas e que sejam especificados os compostos utilizados em tais análises.

2. IMOBILIZAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS LÍQUIDAS PARA CROMATOGRÁFIA GASOSA

Uma análise por cromatografia gás-líquido tem por objetivo obter a máxima separação entre os picos, no mais curto espaço de tempo. Para que isto seja possível, é necessário otimizar as condições cromatográficas e escolher criteriosamente a coluna a ser utilizada, o que significa principalmente escolher a melhor fase estacionária líquida.

As fases estacionárias para uso em cromatografia gás-líquido são líquidos adsorvidos fisicamente a suportes sólidos (coluna recheada, $d_i = 1,0 - 4,0$ mm) ou nas paredes de tubos capilares (coluna capilar, $d_i = 0,2 - 1,0$ mm). Desta forma, pode haver a possibilidade de sangria da fase estacionária líquida pelo aumento da temperatura ou pela solubilização desta nos solventes utilizados nas amostras, o que irá acarretar mudanças das características iniciais da coluna.

Por isso, técnicas de preparo de fases estacionárias líquidas mais estáveis vem sendo desenvolvidas, de forma a mantê-las realmente estacionárias. Estas fases têm sido chamadas de fases polimerizadas, quimicamente ligadas, entrecruzadas, não extraíveis ou imobilizadas.

Neste texto, será utilizado o termo "fase imobilizada", baseado na definição de Grob et al.⁵. Segundo estes pesquisadores, a imobilização é o processo que promove ligações das cadeias de fase estacionária entre si e com o suporte. Este processo, para um polimetilsilicone, se dá segundo o esquema da Figura II.2.

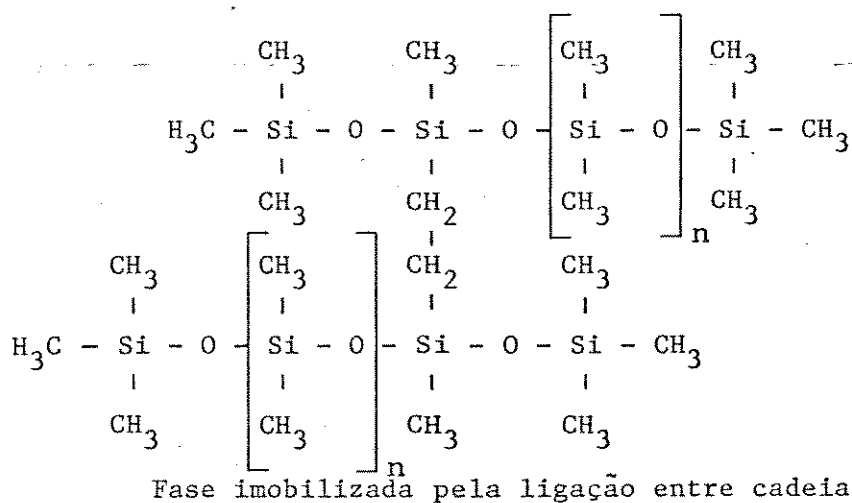
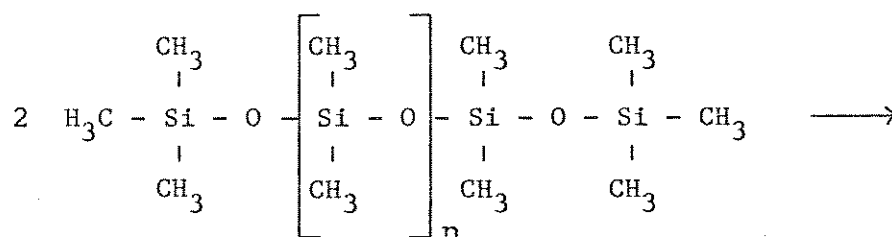
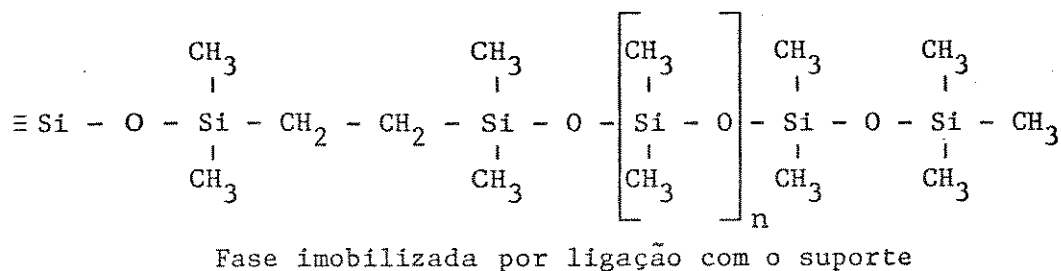
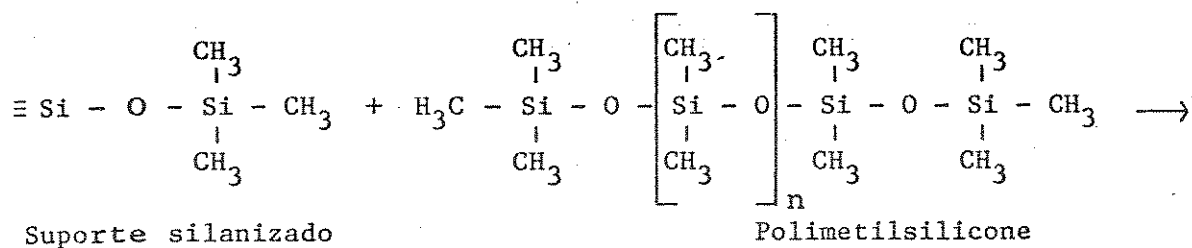


Figura II.2 - Esquema representativo de um polimetilsilicone imobilizado.

O processo de imobilização é iniciado por radicais livres ³, os quais podem ser produzidos por agentes químicos como peróxidos ⁵, azocompostos ⁶ e ozônio ⁷, por radiação de baixa energia como calor ⁴, por radiação de alta energia como elétrons acelerados ⁸ e radiação gama ⁹, ou ainda, por plasma de baixa temperatura ¹⁰.

2.1. IMOBILIZAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS LÍQUIDAS VIA AGENTES QUÍMICOS

Alguns compostos químicos liberam radicais livres quando são submetidos à ação do calor ou da luz ultravioleta ³, desta forma, estes compostos têm sido utilizados na preparação de fases estacionárias imobilizadas.

2.1.1. IMOBILIZAÇÃO VIA PERÓXIDOS

Peróxidos são os agentes químicos mais utilizados para a iniciação do processo de imobilização e a formação de radicais se dá segundo a reação abaixo:



Em 1981, Grob et al. ⁵ imobilizaram silicones de polaridades baixa a média com peróxido de dibenzoíla, em colunas capilares silanizadas. Após a lavagem com solventes, verificaram que a perda de fase estacionária foi de 5% ou menos, o que comprovou o

processo de imobilização. Outra observação feita neste trabalho foi que as colunas apresentaram maior atividade após o processo de imobilização.

Em outra publicação, Grob e Grob¹⁹ discutiram as vantagens do uso de fases imobilizadas, como também os melhores peróxidos que podem ser utilizados para este fim, baseados na atividade, eficiência de imobilização, influência de produtos de decomposição, volatilidade, estabilidade e segurança de manuseio. Os peróxidos de dialquila são preferidos aos de diacila, já que os primeiros dão como subprodutos, álcoois e cetonas e os segundos, ácidos benzóicos. Assim sendo, o peróxido de dicumila foi escolhido como o melhor, por ser muito eficiente, na imobilização, dar produtos de decomposição relativamente inativos, ter baixa volatilidade e por ser relativamente estável e seguro ao manuseio.

Outros pesquisadores utilizaram o peróxido de dicumila para a imobilização de fases estacionárias. Na literatura podem ser encontrados trabalhos com colunas apolares e de média polaridade²⁰⁻²², colunas polares como Carbowax 20M^{23, 24}, colunas recheadas²⁵ e capilares^{26,27}, como também descrição de seu uso para a imobilização de fases quirais²⁸ e de crown-etéres²⁹. Na maioria dos casos, foram obtidas colunas com baixa sangria, boa estabilidade térmica e eficiência nas faixas esperadas.

Duas outras tentativas de imobilização, utilizando peróxido de dicumila, foram feitas em 1988. Haase-Aschoff e Haase-Aschoff³⁰ tentaram imobilizar Superox-4, um polietileno glicol, mas não conseguiram uma porcentagem de imobilização razoável, além de

obterem picos com caudas e colunas com baixa estabilidade térmica. Lai et al.³¹ também não obtiveram sucesso na imobilização de uma fase quiral, Chirasil-L-Val, pois, além de não terem conseguido uma alta porcentagem de imobilização, houve também um efeito de racemização da fase estacionária, causada pelo uso do peróxido.

O efeito de grupos substituintes no esqueleto do polissiloxano foi também estudado. Segundo Grob e Grob³², o grupo vinil contribui positivamente no processo de imobilização, resultados também obtidos por Arrendale e Martin³³.

Buijten et al.³⁴ e Peaden et al.³⁵, verificaram que quanto maior a quantidade de grupos fenil, mais peróxido é necessário para que ocorra a imobilização.

Em 1988, David et al.³⁶, conseguiram imobilizar fases estacionárias polares de cianopropil com a substituição de alguns destes grupos por outros como vinil ou toluil, utilizando peróxido de dicumila. Os pesquisadores obtiveram alta taxa de imobilização quando os grupos cianopropil eram de 60% do total do esqueleto de silicone; no entanto, foi observado que um excesso de grupos toluil diminui fortemente a seletividade da fase.

Santa Maria et al.³⁷ imobilizaram, em 1985, SE-54 em colunas SCOT e WCOT, utilizando peróxido de benzoíla, obtendo ótimos resultados.

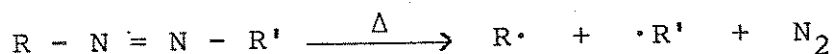
Mais recentemente, em 1989, Liu et al.³⁸ conseguiram imobilizar uma fase estacionária polar, PEG 20M, com uma mistura de peróxido de dicumila e de tetra (metilvinil) ciclotetrasiloxano. As colunas mostraram boa estabilidade térmica e o método foi

considerado excelente.

As desvantagens do uso de peróxidos como agente de imobilização foram discutidas por Grob e Grob¹⁹ já em 1981, onde os pesquisadores salientaram que pequenas quantidades de iniciador podem não ser suficientes para que haja uma imobilização da fase estacionária em grande extensão e que grandes quantidades alteram significativamente a atividade química da coluna, devido à incorporação dos produtos de decomposição à estrutura da fase, alterando, portanto, a polaridade da mesma. Entretanto, apesar deste iniciador alterar a polaridade das colunas, o volume de trabalhos publicados nos mostra que ele é um eficiente agente de imobilização.

2.1.2. IMOBILIZAÇÃO VIA AZOCOMPOSTOS

Azocompostos podem gerar radicais livres por ação do calor e, portanto, podem ser utilizados para a imobilização de fases estacionárias:



Em 1982, Wright et al.²⁰, estudaram a aplicabilidade de uso de vários peróxidos e de um azocomposto para a imobilização de diversos tipos de fases estacionárias e concluíram que o azocomposto mostrou um efeito mínimo na polaridade da fase estacionária e na atividade da coluna.

Richter et al.⁶ empregaram diversos azocompostos na imobilização de algumas fases estacionárias apolares e de média pola

ridade e concluíram que, além das vantagens de não alteração de polaridade e de atividade, as colunas podiam ser pré-testadas já que o azo-terc-butano (ATB), por se tratar de um composto de alta volatilidade, pode se difundir no filme de fase estacionária na forma de vapor, depois das colunas estarem prontas. Os autores observaram também que azocompostos não causam oxidação de polímeros contendo grupos funcionais susceptíveis, como toluil ou cianopropil.

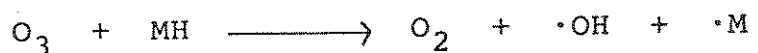
Blomberg et al.^{39, 40} também estudaram o uso de ATB na imobilização de cianossilicones e confirmaram as observações feitas por Richter et al.⁶, além de observarem que a imobilização aumentou o tempo de vida das colunas utilizadas na separação de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Em 1989, Janák et al.⁴¹, estudaram o efeito da repetição do processo de imobilização sobre as propriedades cromatográficas de uma fase estacionária (SE-54, silicone contendo 5% de grupos fenil e 1% de vinil) com ATB. Os autores observaram que a pequena diminuição de polaridade de fases polares de silicone entrecruzados com ATB, observada por Wright et al.²⁰, é devida à fixação de produtos não polares, provenientes da decomposição do ATB (N_2 , isobutano e isobuteno) ao filme de fase estacionária. Os autores também concluíram que as propriedades ótimas de separação diminuem após a repetição do processo de imobilização.

Azo-terc-butano foi também utilizado por Ghijten et al.⁴² como agente da imobilização para colunas recheadas com OV-101, um polidimetilsiloxano. Os autores não conseguiram resultados satisfatórios quando comparados com os resultados de colunas de mesmo material submetidas ao tratamento com peróxido.

2.1.3. IMOBILIZAÇÃO VIA OZÔNIO

Ozônio pode atuar como agente de imobilização segundo a reação:



Desta forma, o ozônio (3% em oxigênio) foi utilizado para a imobilização de fases estacionárias apolares e de média polaridade, em colunas capilares, por Buijten et al.^{7, 43}. Os resultados obtidos foram satisfatórios e o grau de imobilização mostrou-se dependente dos grupos funcionais contidos na fase estacionária. Grupos toluil e vinil facilitam a imobilização enquanto fenil e ciano tornam a reação mais difícil, exigindo condições de temperatura alta, 150°C.

Em 1987, Chuang et al.⁴⁴, utilizaram ozônio para imobilizar silicones contendo grupos vinílicos sobre suporte (Chromosorb W-AW). As fases estacionárias imobilizadas por este método apresentaram baixo nível de sangria, portanto boa estabilidade térmica, e um alto grau de imobilização (88 a 95%).

A imobilização através de ozônio tem importância limitada já que somente as camadas superficiais de fase estacionária podem ser atingidas, devido à baixa taxa de difusão do ozônio em silicones, como também à possibilidade de oxidação de algumas fases estacionárias, durante o processo de imobilização. Mesmo assim, o método é muito conveniente para a cura de filmes finos de fase estacionária. As colunas podem ser pré-testadas e o equipamento necessário é geralmente disponível em laboratório.

2.2. IMOBILIZAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS LÍQUIDAS VIA PLASMA DE BAIXA TEMPERATURA

Plasmas de baixa temperatura são produzidos quando um gás a baixa pressão é excitado por um forte campo elétrico; desta forma, elétrons energéticos no plasma podem transferir energia para as moléculas do gás, formando radicais livres, entre outras espécies, que então estimulam reações químicas nas espécies ao seu redor.

Assim, plasmas de baixa temperatura foram utilizados por alguns pesquisadores^{10, 45} na imobilização de fases estacionárias líquidas. Recentemente, em 1989, Springton e Dezaro¹⁰ imobilizaram fases apolares e de média polaridade, tanto em colunas recheadas como em colunas capilares; estes pesquisadores obtiveram como resultado materiais imobilizados e sem alteração das propriedades cromatográficas. No entanto, apesar de ser um método simples ele não é um método muito eficiente pois, da mesma forma que o ozônio, o plasma só atua na superfície e, portanto, somente filmes delgados de fase estacionária podem ser imobilizados.

2.3. IMOBILIZAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS LÍQUIDAS VIA RADIAÇÃO

2.3.1. IMOBILIZAÇÃO VIA RADIAÇÃO DE BAIXA ENERGIA

O calor foi utilizado para promover imobilização de fases estacionárias líquidas partindo-se do princípio que ele pode causar colisões bimoleculares, as quais podem decompor as moléculas em radicais livres ³:



Em 1971, Sinclair et al. ⁴⁶ obtiveram colunas de SE-54 sobre Gas Chrom Q muito estáveis e com boa durabilidade, através de aquecimento das colunas a 350°C, em presença de ar.

Aue et al. ² prepararam colunas de 6% de Carbowax 20M sobre Chromosorb W e efetuaram o aquecimento destas a várias temperaturas (140, 210, 280 e 310°C) em sistema aberto, sob atmosfera de nitrogênio. A coluna aquecida a 280°C e exaustivamente extraída por solventes produziu picos simétricos para compostos polares e pôde ser utilizada com alto fluxo de gás de arraste, sem perda da sua eficiência cromatográfica.

Dando continuidade ao trabalho anterior, Hastings et al. ⁴ utilizaram a mesma técnica para avaliar o comportamento de outras fases polares e apolares sobre suportes e obtiveram resultados similares. Os pesquisadores recomendaram que o tratamento térmico seja efetuado a uma temperatura de aproximadamente 100°C acima da temperatura máxima limite da fase estacionária.

Petsev et al.⁴⁷, preocupados com os inconvenientes do tratamento térmico em sistema aberto, efetuaram a imobilização de algumas fases polares e apolares sobre suporte em colunas seladas, sob atmosfera de argônio. Desta forma, foi possível impedir eventuais perdas de fase estacionária por volatilização, como também de oxidação durante o processo de aquecimento. Os resultados obtidos foram satisfatórios.

Outros pesquisadores^{48 - 52} utilizaram o tratamento térmico para efetuar a imobilização em colunas capilares obtendo, na maioria dos casos, colunas com baixa sangria e de boa durabilidade, como também apresentando picos sem caudas para solutos polares.

2.3.2. IMOBILIZAÇÃO VIA RADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA

As radiações de alta energia apresentam algumas vantagens quando utilizadas no processo de imobilização de fases estacionárias, sendo a mais importante delas, a ausência de produtos de decomposição do agente iniciador.

Em 1983, Markides et al.⁸ imobilizaram uma fase de silicone contendo grupos ciano e toluil em coluna capilar, utilizando elétrons acelerados produzidos por um gerador de Van der Graaf através de uma dose de 250 kGy*. Os pesquisadores concluíram que o uso da radiação é preferível ao uso de peróxidos.

* Gray (Gy): é a dose de radiação ionizante absorvida uniformemente por uma matéria, à razão de 1 Joule por quilograma de sua massa.

Apesar das vantagens apresentadas pelos elétrons acelerados, estes possuem uma grande limitação, no que diz respeito ao seu poder de penetração, sendo o processo restringido às camadas superficiais da fase estacionária. Por outro lado, a radiação gama pode interagir com todas as moléculas presentes, independentemente da espessura do material, tornando a sua utilização mais ampla.

Em 1982, Schomburg et al.⁵³ fizeram uma análise comparativa entre a imobilização de fases estacionárias líquidas por peróxido de dicumila e por radiação gama (doses de 10, 30 e 100 kGy). Os pesquisadores observaram que as colunas de alquilsiloxano tratadas com radiação gama mostraram-se mais resistentes ao ar raste com solventes e que não apresentaram alterações de polaridade, sendo, portanto, preferidas àquelas tratadas com peróxidos.

No mesmo ano, Bertsch et al.⁹ estudaram o efeito de diferentes doses de radiação, de 1 a 500 kGy, em um polimetilsilicone. Os pesquisadores observaram que altas doses provocam uma imobilização excessiva, levando a propriedades cromatográficas indesejáveis, e que baixas doses resultam em uma insuficiente imobilização, não promovendo a fixação do filme de fase estacionária.

Em 1983, Hubball et al.⁵⁴ estudaram os efeitos da radiação gama em colunas capilares contendo um polidimetilsiloxano e verificaram que as colunas apresentavam excelente estabilidade térmica, além das observações já feitas pela equipe de Schomburg⁵³. As colunas submetidas à radiação gama perderam a sua flexibilidade devido a deformação do filme de poliimida que protege a coluna. No entanto, este fato não impede o seu uso⁵⁵. No ano seguin-

te, em outro trabalho desta equipe⁵⁶, foi avaliada a viscosidade de algumas fases estacionárias irradiadas com diferentes doses; desta forma, foi possível avaliar a dose necessária para que haja a imobilização de cada uma das fases estacionárias estudadas.

Vigh e Etler^{57, 58} utilizaram radiação gama para imobilizar fases apolares e de média polaridade com doses de radiação de 16 a 100 kGy. Os pesquisadores observaram que a radiação gama foi um método muito prático, eficiente e que produzia colunas de alta qualidade, sem mostrar quaisquer efeitos negativos. No entanto, em um trabalho posterior⁵⁹, os pesquisadores não conseguiram imobilizar uma fase polar do tipo polietilenoglicol utilizando somente a radiação gama, e a imobilização só foi obtida quando se utilizou a seqüência peróxido/radiação.

Em 1985, Tatar et al.⁶⁰ estudaram os efeitos da radiação gama em SE-30 e SE-54. Os pesquisadores observaram que a presença de grupos vinílicos na SE-54 não afetou positivamente a imobilização desta fase, fato oposto ao observado quando peróxido é utilizado, e que grupos vinílicos não são um pré-requisito na imobilização via radiação gama de fases estacionárias de polisiloxanos.

Mais recentemente, em 1989, Farkas et al.⁶¹ estudaram a influência da imobilização por radiação gama nos índices de retenção de compostos apolares e polares, concluindo que não há alterações quando comparadas com colunas não imobilizadas, sendo este tipo de imobilização muito vantajosa.

O estudo da imobilização de fases estacionárias líquidas sobre suportes, via radiação gama, é ainda pouco estudada. Em

uma tese defendida na Universidade de Lowell, EUA, por George⁶², são descritos os resultados da imobilização de fases estacionárias, apolar e polar, sobre suportes através da radiação gama. Entretanto, este trabalho foi mais dirigido para fases em colunas capilares, além de conter testes para cromatografia líquida de alta eficiência. Em outra tese desenvolvida na mesma Universidade, Lyons⁶³ deu continuidade ao trabalho anterior. Em ambas as teses, os autores observaram que a imobilização de alquilsilicones produz colunas recheadas com boa estabilidade térmica, no entanto, sem apresentarem melhoria nas medidas de eficiência.

Mais recentemente, em 1989, nesta Universidade, na tese de Basso¹³, foi relatada a imobilização de polimetilsilicones e de polietilenoglicóis sobre suporte, via radiação gama. A autora observou um aumento na estabilidade térmica e uma maior resistência à extração com solventes após a irradiação, sem ter observado diferenças significativas nos parâmetros cromatográficos medidos.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIAIS

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram, em sua maioria, de grau P.A.. Alguns deles foram purificados e outros sintetizados, de acordo com a literatura⁶⁴, em nosso laboratório.

A seguir são apresentados os reagentes utilizados de acordo com a sua procedência e grau de pureza.

1.1. SOLVENTES E REAGENTES

- anilina	purificada ⁶⁴	Merck
- álcool benzílico	P.A.	Fisher
- benzeno	purificado	Merck
- Br-pentano	P.A.	Aldrich
- 2-butanona	P.A.	Quimis
- ciclo hexano	P.A.	Merck
- ciclo hexanol	P.A.	Vetec
- clorofórmio	P.A.	Merck
- diclorometano	purificado	Merck
- etanol	P.A.	Carlo Erba
- hexanoato de metila	sintetizado ⁶⁴	-
- m-cresol	P.A.	Merck
- metanol	P.A.	Merck
- n-heptano	grau espectroscópico	Aldrich
- n-hexano	P.A., grau pesticida	Merck, Merck
- n-nonano	grau cromatográfico	Carlo Erba

- n-octano	P.A.	Riedel
- n-undecano	grau cromatográfico	Carlo Erba
- 2-pentanona	P.A.	Aldrich
- piridina	P.A.	Carlo Erba
- tolueno	P.A.	Carlo Erba

1.2. FASE ESTACIONÁRIA E SUPORTE

- SE-30 (polimetilsilicone, goma, fabricado pela GE)	Perkin-Elmer
- Chromosorb W-HP 80/100 (terra diatomácea lavada e dilanizada, fabricada pela Johns Mansville)	Carlo Erba

1.3. GASES EMPREGADOS PARA CROMATOGRAFIA

- nitrogênio	White Martins
- hidrogênio	White Martins
- ar sintético	White Martins

2. EQUIPAMENTOS

- Cromatógrafos a gás da C.G. Instrumentos Científicos Ltda, modelos CG-500 e CG-Master ambos equipados com detector por ionização em chama.
- Registradores potenciométricos: ECB - Equipamentos Científicos do Brasil - Modelo RB-201. Instrumentos Científicos CG Ltda.
- Fonte de Cobalto-60 JS 6.300, tipo industrial, fabricada pela Atomic Energy of Canada Limited e instalada na IBRAS-CBO Indús-

tria Cirúrgica e Óptica S.A. (Campinas-SP).

- Espectrômetro de Infra-vermelho Perkin Elmer, modelo 399B.
- Analisador Termogravimétrico Du Pont, modelo 951.
- Calorímetro Diferencial por Varredura Du Pont, modelo 910.
- Analisador térmico Du Pont, modelo 1090 B.
- Balança analítica Sartorius.
- Vibrador elétrico Vibro-Graver, Electric Engraver, modelo 74.
- Microcomputador PC XT, padrão IBM.

3. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE RECHEIO

3.1. RECOBRIMENTO DO SUPORTE

Os materiais de recheio foram preparados utilizando-se o método de evaporação¹², sendo utilizada a relação massa/massa. Foram obtidos três séries de materiais, a saber:

3.1.1. SÉRIE A - 17% DE SE-30 SOBRE CHROMOSORB W-HP 80/100

6,0 g da fase estacionária (SE-30) foram dissolvidas em 400 ml de clorofórmio, solvente em que a fase estacionária é solúvel e que é suficientemente volátil para uma rápida evaporação,

sendo utilizado ultra-som por alguns minutos, para ajudar na sua dissolução. Após a dissolução completa da fase estacionária líquida, 30,0 g de suporte sólido (Chromosorb W-HP 80/100 mesh) foram adicionados, em pequenas porções, à solução.

A mistura (solvente, fase estacionária e suporte) ficou sob agitação magnética lenta por duas horas, de modo a promover o contato contínuo do suporte com a fase estacionária dissolvida, como também para evitar que as partículas se quebrassem. Decorrido o prazo mencionado, a mistura foi cuidadosamente transferida para um recipiente plano de vidro de grande superfície e levada à capela, onde foi possível uma rápida evaporação do solvente.

A porcentagem de fase estacionária sobre o suporte foi calculada a partir dos resultados obtidos na extração por solventes (item III.4) e, neste caso, foi de 16,8% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100.

3.1.2. SÉRIE B - 27% DE SE-30 SOBRE CHROMOSORB W-HP 80/100

De forma análoga como foi descrito no item anterior, foi preparada uma segunda quantidade de material de recheio, a partir de 19,0 g de SE-30 e 52,0 g de Chromosorb W-HP obtendo-se 26,9% de SE-30 sobre suporte.

3.1.3. SÉRIE C - 27% DE SE-30 SOBRE CHROMOSORB W-HP 80/100 (IR-RADIADA/EXTRAÍDA)

Após o material da série B ter sido irradiado, o material contido em cada ampola (item III.3.2) foi dividido em duas partes iguais, sendo uma dessas partes submetida a uma extração exaustiva com solventes. Estas extrações foram realizadas em aparelhagem Soxhlet, sendo que os dedais de papel prensado (de média porosidade) foram previamente extraídos por duas horas, com três solventes diferentes, para eliminar alguma contaminação que eles pudessem conter⁶². Os materiais de recheio foram colocados no interior dos dedais e extraídos, utilizando-se três solventes de diferentes polaridades (metanol, hexano e clorofórmio, respectivamente), por 24 horas, com cada solvente.

3.2. IRRADIAÇÃO DOS MATERIAIS DE RECHEIO

Os materiais de recheio preparados (séries A e B) foram distribuídos em ampolas de vidro pirex e estas foram seladas em condições ambiente.

As ampolas contendo os materiais de recheio foram submetidas a doses de radiação gama de uma fonte de Cobalto-60.

As doses de radiação recebidas pelo material de recheio foram: 40, 100, 180, 280, 360 e 440 kGy (kilo Grays).

Em outro teste, uma coluna de 1,68 m x 2,3 mm d.i. foi recheada com material de recheio contendo 18% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100, conforme o item III.6.1 e avaliada conforme o item

III.6.2. Após o término da avaliação cromatográfica da coluna, suas extremidades foram seladas e, então, a coluna foi submetida a uma dose de radiação de 180 kGy.

4. TESTE QUÍMICO COM OS MATERIAIS DE RECHEIO

4.1. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

O método utilizado neste trabalho para a extração da fase estacionária sobre o suporte foi uma modificação do método desenvolvido por Sanchez *et al.*⁶⁵.

A aparelhagem utilizada para as extrações é mostrada na Figura III.1.

Pesou-se aproximadamente 0,3 g do material de recheio em um pesa-filtro. Este foi colocado dentro de um béquer e levado à estufa, a 140°C, por 1 hora. Em seguida, o pesa-filtro foi resfriado em dessecador e novamente pesado, sendo este processo repetido até que a massa permanecesse constante.

O pesa-filtro contendo o material de recheio foi então colocado sobre um suporte de vidro dentro de um extrator Soxhlet. Afixado ao pesa-filtro, havia um suporte de fio metálico e neste foi colocado um pequeno funil, de forma que a ponta de sua haste ficasse a aproximadamente 3 mm de distância do material de recheio, com a função de coletar as gotas do solvente, dirigindo-as para o material a ser extraído, como também de evitar o turbilhonamento deste.

Foram feitas extrações com três solventes de diferentes

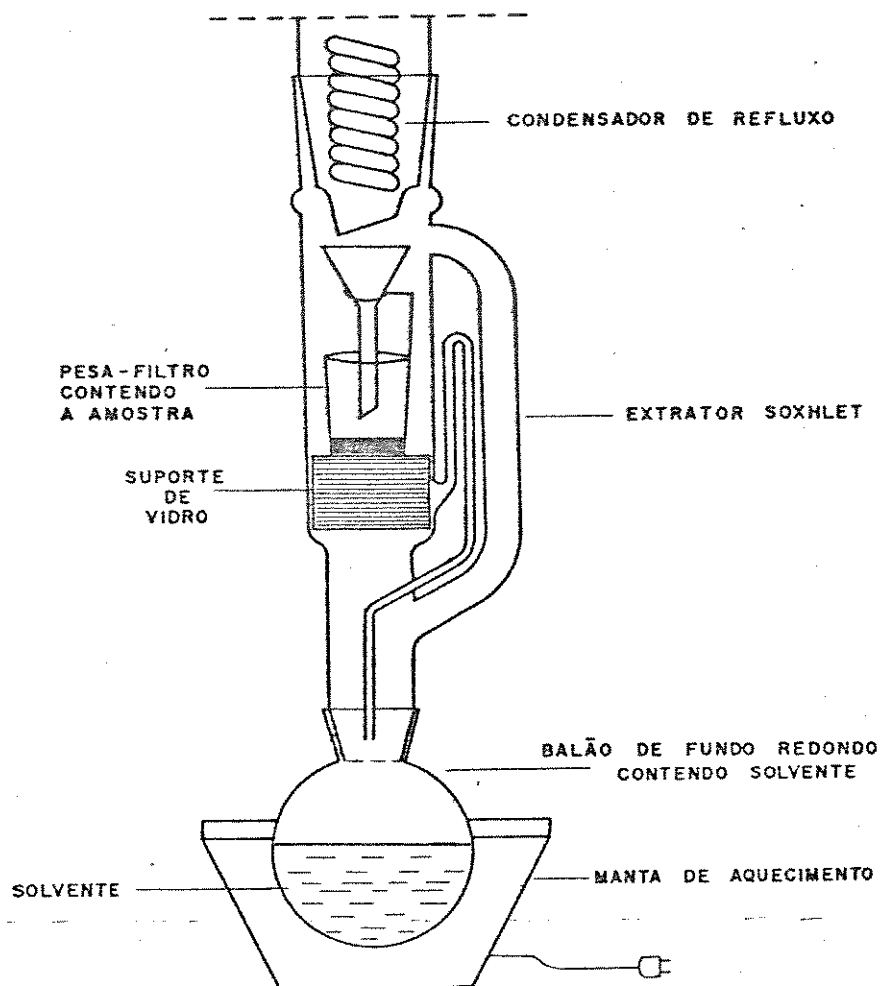


Figura III.1 - Esquema da aparelhagem utilizada para a extração.

polaridades (metanol, hexano e clorofórmio) durante seis horas, para cada solvente.

Depois de cada extração o pesa-filtro foi colocado dentro de um bēquer coberto com uma placa de Petri e deixado dentro da capela até que todo o solvente evaporasse. Em seguida, o conjunto (bēquer - pesa-filtro) foi colocado na estufa, a 140°C, por uma hora, com a finalidade de secar o material. Depois de seco, o pesa-filtro foi transferido para um dessecador e, quando frio, pesado, sendo as etapas de secagem repetidas até peso constante.

As extrações foram feitas após a preparação e após a irradiação dos materiais de recheio, como também, em alguns casos, após o seu uso em coluna cromatográfica.

5. TESTES FÍSICOS COM OS MATERIAIS DE RECHEIO

5.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO

Os espectros de infra-vermelho de todos os materiais de recheio preparados foram obtidos em pastilhas de brometo de potásio, em concentração de 0,5% (m/m).

O espectro de infra-vermelho da fase estacionária líquida pura (SE-30) foi obtido em cela de cloreto de sódio.

5.2. TERMOGRAVIMETRIA

A análise termogravimétrica foi feita para todos os materiais de recheio preparados, utilizando-se um analisador térmi-

co onde, através de uma microbalança, obtém-se a porcentagem de perda de massa da amostra com o aumento da temperatura. A análise foi feita sob atmosfera de nitrogênio, com velocidade de aquecimento constante de 10°C/min.

5.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL POR VARREDURA

A calorimetria diferencial por varredura foi feita para apenas alguns dos materiais de recheio preparados, medindo-se o fluxo de calor que passa pela amostra e pela referência. A determinação foi feita em panela de alumínio tampada, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

6. TESTES EM COLUNA CROMATOGRÁFICA

6.1. PREPARAÇÃO DAS COLUNAS CROMATOGRÁFICAS

Utilizou-se um tubo de aço inoxidável de 1,68 m de comprimento, 2,3 mm de diâmetro interno e 3,2 mm de diâmetro externo, para a maioria dos testes, e outro de 1,00 m de comprimento, 2,3 mm de diâmetro interno e 3,2 mm de diâmetro externo para alguns testes de estabilidade térmica.

Em ambos os tubos foram colocadas conexões para adaptar a coluna ao detector e ao injetor do cromatógrafo.

Antes de cada enchimento, o tubo foi lavado com acetona e seco em estufa.

Para facilitar o enchimento, o tubo foi afixado em um

suporte universal em forma de "U" e em suas extremidades foram colocados funis. Pequenas porções de material de recheio foram adicionados a ambos os lados e, em seguida, a coluna foi submetida a vibrações, com um vibrador, para tornar a densidade do enchimento uniforme. Depois de completamente recheado, pequenas porções de lã de vidro foram colocadas nas extremidades do tubo e a coluna foi espiralada.

A Tabela III.1 resume as quantidades de cada material de recheio que foram colocadas nas respectivas colunas.

Tabela III.1 - Quantidade de material de recheio nas colunas preparadas

Dose (kGy)	Massa (g) de Material de Recheio Dentro da Coluna:		
	Série A	Série B	Série C
0	2,8	3,0	3,0
40	2,7	2,8	2,7
100	2,6	-	-
180	2,6	3,0	2,7
280	2,7	3,0	2,8
360	2,5	-	2,8
440	2,6	2,9	2,8

Antes das colunas serem avaliadas, cada uma delas foi condicionada no forno do cromatógrafo, a 200°C, com vazão de nitrogênio de 30 mL/min, por 14-16 horas. Durante o condicionamento as colunas permaneciam desconectadas do detector, para evitar que qualquer tipo de resíduo pudesse sujá-lo.

6.2. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS COLUNAS

As colunas foram avaliadas pelo seu comportamento frente à sua eficiência e poder de separação de alguns compostos.

Para que isto pudesse ser verificado, algumas misturas de compostos orgânicos foram preparadas. A Tabela III.2 mostra essas misturas com seus componentes e a Tabela III.3 as condições cromatográficas estabelecidas para as misturas usadas nestes testes.

6.2.1. INJEÇÃO DAS AMOSTRAS

As misturas preparadas foram injetadas na cabeça da coluna através de uma seringa de 10 μ L (Hamilton, modelo 701RN) usando o método da agulha fria, isto é, a amostra foi introduzida no corpo da seringa, conforme mostra a Figura III.2, sendo que a agulha permaneceu vazia. A injeção foi feita imediatamente após a introdução da agulha através do septo de silicone.

Para a determinação do tempo de retenção de um soluto não retido (t_M), foi injetado em cada uma das colunas preparadas, gás de cozinha, utilizando-se para isto, uma seringa comum de 1

Tabela III.2 - Propriedades dos componentes das misturas usadas na avaliação por cromatografia gasosa.

Mistura/ Componentes	Composto	PE (°C)	Concentração (V/V) %	Solvente
1.1	hexanoato de metila	151,5	5	etanol
1.2	n-undecano	196,0	6	
1.3	anilina	184,0	6	
1.4	m-cresol	202,0	7	
1.5	álcool benzílico	205,0	5	
2.1	etanol	78,5	2	diclorometano
2.2	2-butanona	79,6	3	
2.3	benzeno	80,1	2	
2.4	ciclo hexano	81,4	3	
3.1	n-hexano	69	4	acetona
3.2	n-heptano	98	5	
3.3	n-octano	126	6	
3.4	n-nonano	151	7	
4.1	2-pentanona	102,0	3	diclorometano
4.2	tolueno	110,6	2	
4.3	piridina	115,0	6	
4.4	Br-pentano	129,6	8	
4.5	ciclo hexanol	161,1	6	

Tabela III.3 - Condições cromatográficas para análise das misturas.

Mistura	Vazão N ₂ (mL/min)	T _{coluna} (°C)	T _{injetor} (°C)	T _{detector} (°C)
1	30	110	160	160
2	30	60	120	120
3	30	80	140	140
4	30	90	140	140

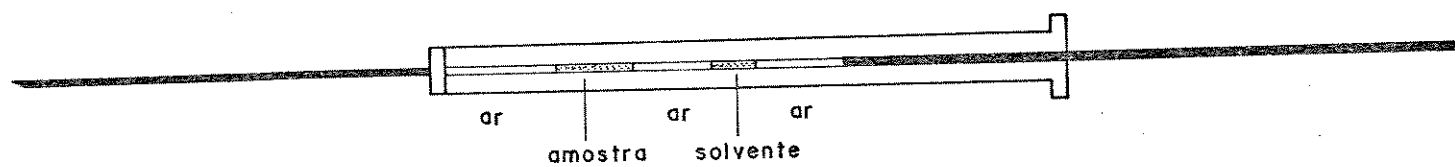


Figura III.2 - Esquema da seringa com amostra em seu corpo.

mL. Estas injeções foram feitas em duplicata e em três temperaturas diferentes (60, 110 e 160°C). A média desses seis valores foi utilizada nos cálculos de parâmetros cromatográficos.

6.2.2. CÁLCULOS DOS PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

As misturas preparadas foram analisadas em suas respectivas condições cromatográficas. A Figura III.3 mostra um exemplo de cromatograma obtido.

Os cromatogramas foram obtidos em duas velocidades de papel registrador (f), a saber, $f = 1,0$ ou $1,2$ cm/min e outra em $2,0$ cm/min $< f < 10$ cm/min. Para os cromatogramas corridos com velocidade de papel registrador alta foram retirados os valores de tempo de retenção (t_R) e largura do pico a meia altura (w_h), sendo estes valores empregados nos cálculos de n , D_m , R_s , T_z , t'_R , α e h , dos quais n , D_m e R_s foram selecionados por serem os mais representativos do conjunto e por melhor expressarem os efeitos estudados.

Os cálculos destes parâmetros foram feitos por um microcomputador, utilizando um programa na linguagem "Basic", que se encontra no Apêndice A e, então, imprimidos em forma de tabelas.

6.2.3. ESTABILIDADE TÉRMICA EM COLUNA CROMATOGRÁFICA

Para a realização desta etapa do trabalho experimental, foram selecionadas algumas colunas do conjunto. Após a realização da análise das misturas por cromatografia gasosa, as colunas esco

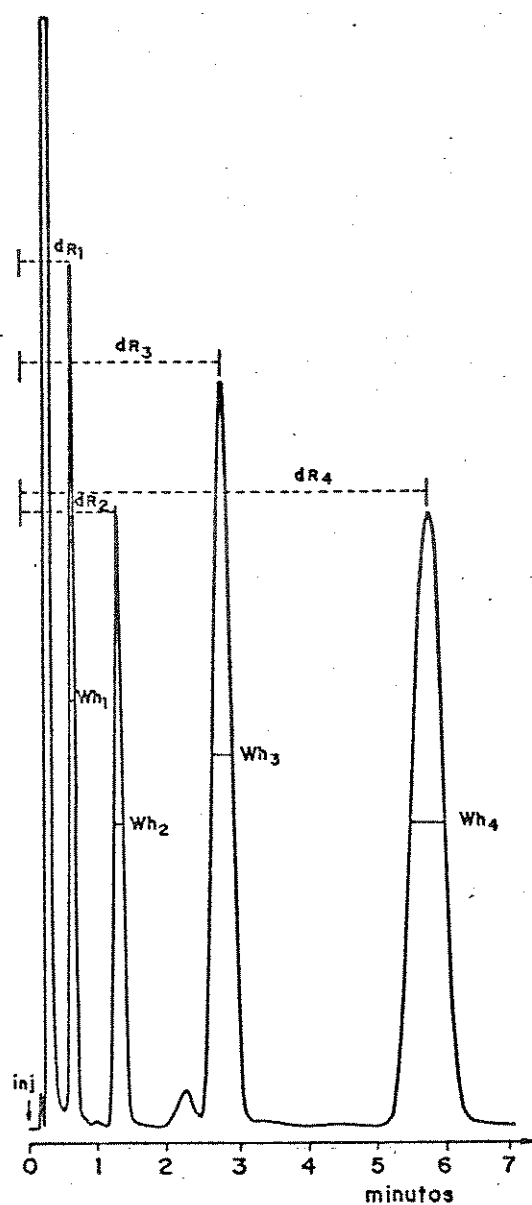


Figura III.3 - Cromatograma da mistura 3 (Tabela III.2).

Coluna: 1,0 m x 2,3 mm d.i.

Material de recheio: 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100 irradiada a 40 kGy.

Fase móvel: N₂ a 30 mL/min.

T_c = 80°C; T_i = T_d = 140°C.

Velocidade do papel registrador: 1,2 cm/min.

lhidas foram aquecidas por uma hora em cada temperatura, no forno do cromatógrafo, com vazão de nitrogênio de 30 mL/min. As temperaturas utilizadas foram: 200, 250, 300, 350 e 400°C, estando a coluna conectada apenas no injetor, para evitar possíveis acúmulos de resíduos no detector.

Após cada aquecimento, o cromatógrafo foi colocado em condições de análise da mistura 2 (ver Tabela III.3) e a mesma foi analisada.

Com este teste foi possível a monitoração das mudanças de eficiência da coluna após cada aumento de temperatura.

6.2.4. LAVAGEM COM SOLVENTES EM COLUNA CROMATOGRÁFICA

O método utilizado neste trabalho para a lavagem do material de recheio em coluna cromatográfica foi uma modificação do método descrito por Vigh e Etler⁵⁷.

Foram escolhidas duas colunas de cada uma das séries preparadas para a realização deste experimento, sendo que a lavagem das colunas foi realizada após a conclusão da avaliação da mesma por cromatografia gasosa.

Foram injetados 3,8 mL (volume este correspondente a um volume do tubo da coluna) de cada um dos seguintes solventes: acetona, acetona/diclorometano 1:1, diclorometano/pentano 4:1, diclorometano/pentano 1:1 e 7,6 mL (dois volumes) de pentano.

As injeções, de 200 µL cada, foram feitas com uma seringa de 250 µL (Hamilton, HP1725). Durante a lavagem, a coluna foi desconectada do detector e ligada a um tubo metálico, que condu-

zia o solvente usado para a lavagem para fora do forno do cromatógrafo, o qual foi mantido a 200°C. A vazão de nitrogênio durante a lavagem foi de 30 mL/min.

Após o término da lavagem, a coluna foi condicionada por aproximadamente 8 horas, a 200°C, com vazão de nitrogênio de 30 mL/min. Em seguida, a coluna foi reconectada ao detector e a mistura 1 (Tabela III.3) analisada em sua temperatura de análise.

Após a remoção do material de recheio da coluna, o mesmo foi submetido ao teste de extração por solventes, para avaliar se havia ocorrido perda de fase estacionária durante a lavagem, sendo os resultados confirmados por infra-vermelho.

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

1. TESTE QUÍMICO COM OS MATERIAIS DE RECHEIO

1.1. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Os valores das pesagens da massa (em gramas) de material de recheio utilizados na extração por solventes, bem como a porcentagem de fase estacionária líquida extraída, podem ser encontradas nas Tabelas IV.1 e IV.2.

Como 17% e 27% são os totais de fase estacionária líquida presentes nos materiais de recheio das séries A e B, respectivamente, a porcentagem de fase estacionária líquida extraída com cada um dos solventes utilizados para a extração e a porcentagem de fase estacionária imobilizada, podem ser representadas conforme mostram as Tabelas IV.3 e IV.4.

A série C foi submetida a uma extração exaustiva, portanto, nenhuma destas fases perdeu massa neste teste.

Podemos observar nas Tabelas IV.1 e IV.2 que existe uma pequena porção polar no material de recheio, que é extraível com metanol. Em ambas as séries, essa parte polar extraída é praticamente constante, independentemente da dose de radiação recebida, sendo ligeiramente maior para a série B, que possui maior quantidade de fase estacionária líquida.

Os valores de porcentagem de fase estacionária líquida extraída com solvente apolar, por outro lado, decrescem com o aumento da dose de radiação recebida pelo material de recheio, isto é, aumentando-se a dose de radiação, menos material apolar é extraído. Finalmente, quando se usa o clorofômio, observa-se essa

Tabela IV.1 - Porcentagens Extraídas da Série A (17% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100).

Dose (kGy)	Massa Inicial(g)	Massa (g) após extração com:			% extraída com:			% total extraída
		Metanol	Hexano	Clorofórmio	Metanol	Hexano	Clorofórmio	
0	0,29676	0,29583	0,25429	0,24687	0,3	14,0	2,5	16,8
40	0,32924	0,32792	0,31311	0,30883	0,4	4,5	1,3	6,2
100	0,31011	0,30914	0,30448	0,30261	0,6	1,5	0,6	2,7
180	0,30979	0,30824	0,30297	0,30174	0,5	1,7	0,4	2,6
280	0,30389	0,30267	0,29751	0,29629	0,4	1,7	0,4	2,5
360	0,32444	0,32282	0,31925	0,31860	0,5	1,1	0,2	1,8
440	0,30055	0,29935	0,29664	0,29604	0,4	0,9	0,2	1,5

Tabela IV.2 - Porcentagens Extraídas da Série B (27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100).

Dose (kGy)	Massa Inicial(g)	Massa (g) após extração com:			% extraída com:			% total extraída
		Metanol	Hexano	Clorofórmio	Metanol	Hexano	Clorofórmio	
0	0,30947	0,30576	0,23644	0,22622	1,2	22,5	3,2	26,9
40	0,31855	0,31632	0,30581	0,30422	0,7	3,3	0,5	4,5
100	0,33832	0,33595	0,33088	0,32851	0,7	1,5	0,7	2,9
180	0,30340	0,30128	0,29885	0,29824	0,7	0,8	0,2	1,7
280	0,33510	0,33309	0,33074	0,32974	0,6	0,7	0,3	1,6
360	0,31001	0,30846	0,30629	0,30567	0,5	0,7	0,2	1,4
440	0,30856	0,30640	0,30578	0,30547	0,7	0,2	0,1	1,0

Tabela IV.3 - Porcentagens Imobilizadas da Série A (17% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100).

Dose (kGy)	% Extraída com:			% Total Extraída	% Total Imobilizada
	Metanol	Hexano	Clorofórmio		
0	1,8	83,3	14,9	100,0	0
40	2,4	26,8	7,7	36,9	63,1
100	3,6	8,9	3,6	16,1	83,9
180	3,0	10,1	2,4	15,5	84,5
280	2,4	10,1	2,4	14,9	85,1
360	3,0	6,5	1,2	10,7	89,3
440	2,4	5,4	1,2	9,0	91,0

Tabela IV.4 - Porcentagens Imobilizadas da Série B (27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100).

Dose (kGy)	% Extraída com:			% Total Extraída	% Total Imobilizada
	Metanol	Hexano	Clorofórmio		
0	4,5	83,6	11,9	100,0	0
40	2,6	12,3	1,9	16,8	83,2
100	2,6	5,6	2,6	10,8	89,2
180	2,6	3,0	0,7	6,3	93,7
280	2,2	2,6	1,1	5,9	94,1
360	1,9	2,6	0,7	5,2	94,8
440	2,6	0,7	0,4	3,7	96,3

mesma tendência, uma diminuição na porcentagem de fase estacionária líquida extraída, de tal forma a cair dentro da estimativa do desvio padrão do método de 0,2% (ver Apêndice B).

As Tabelas IV.3 e IV.4 mostram que a mais baixa dose de radiação utilizada (40 kGy) é suficiente para causar um alto grau de imobilização e, portanto, doses maiores resultam em uma imobilização da fase líquida em maior extensão.

As avaliações com respeito à imobilização indicadas pela extração por solventes foram confirmadas por espectroscopia no infra-vermelho, como é mostrado a seguir.

2. TESTES FÍSICOS COM OS MATERIAIS DE RECHEIO

2.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO

O espectro de infra-vermelho do suporte, Chromosorb W-HP, apresenta como bandas principais o estiramento (Si - O) a 1100 cm^{-1} e o estiramento assimétrico ($-\text{CH}_3$) a 2965 cm^{-1} e pode ser visto na Figura IV.1.a.

A atribuição das bandas principais da fase estacionária, SE-30 (um polimetilsilicone), conforme mostra a Figura IV.1.b, se encontram na Tabela IV.5.

O espectro de infra-vermelho da Figura IV.1.c, mostra a fase estacionária sobre o suporte. Assim podem ser observadas as bandas a 2965 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} relativas ao estiramento assimétrico e a deformação simétrica do grupamento metila ligado ao silício, respectivamente. Após a extração com solventes, Figura IV.1.d,

estas bandas desaparecem e o espectro é idêntico ao do Chromosorb W-HP, indicando portanto a extração total da fase estacionária. Por outro lado, estas bandas permanecem após a extração exaustiva com solventes quando o material de recheio foi irradiado com baixa dose de radiação, Figura IV.2.a e b, ou com alta dose de radiação, Figura IV.2.c e d, comprovando assim a imobilização.

Tabela IV.5 - Atribuição das bandas do espectro de infra-vermelho da SE-30⁶⁶.

(cm ⁻¹)	Intensidade e Tipo	Atribuição	
2965	Forte e Fina	Estiramento assimétrico	- CH ₃
1415	Fraca e Alargada	Deformação assimétrica	≡Si - CH ₃
1260	Forte e Fina	Deformação simétrica	≡Si - CH ₃
1100	Forte e Alargada	Estiramento	Si - O - Si
1020			
805	Forte e Alargada	Estiramento	C - Si

2.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os termogramas são representados sob a forma de um gráfico de porcentagem de massa em função da temperatura, como mostra a Figura IV.3. A partir destes foram retirados os valores da

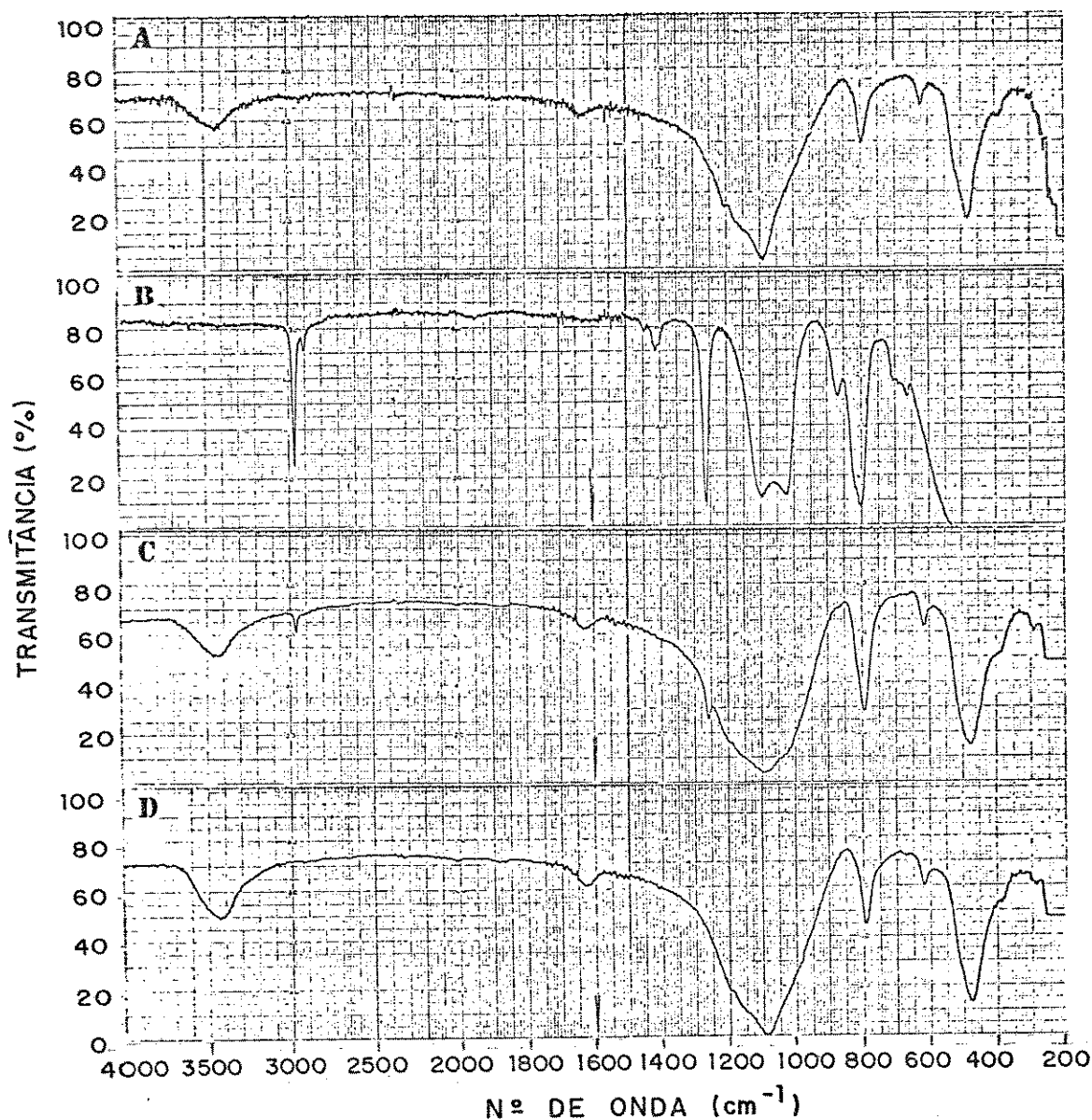


Figura IV.1 - Espectros no infra-vermelho do suporte, fase estacionária e material de recheio com 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100.

A: Chromosorb W-HP 80/100

B: SE-30

C: 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP, não irradiado

D: 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP, não irradiado e extraído.

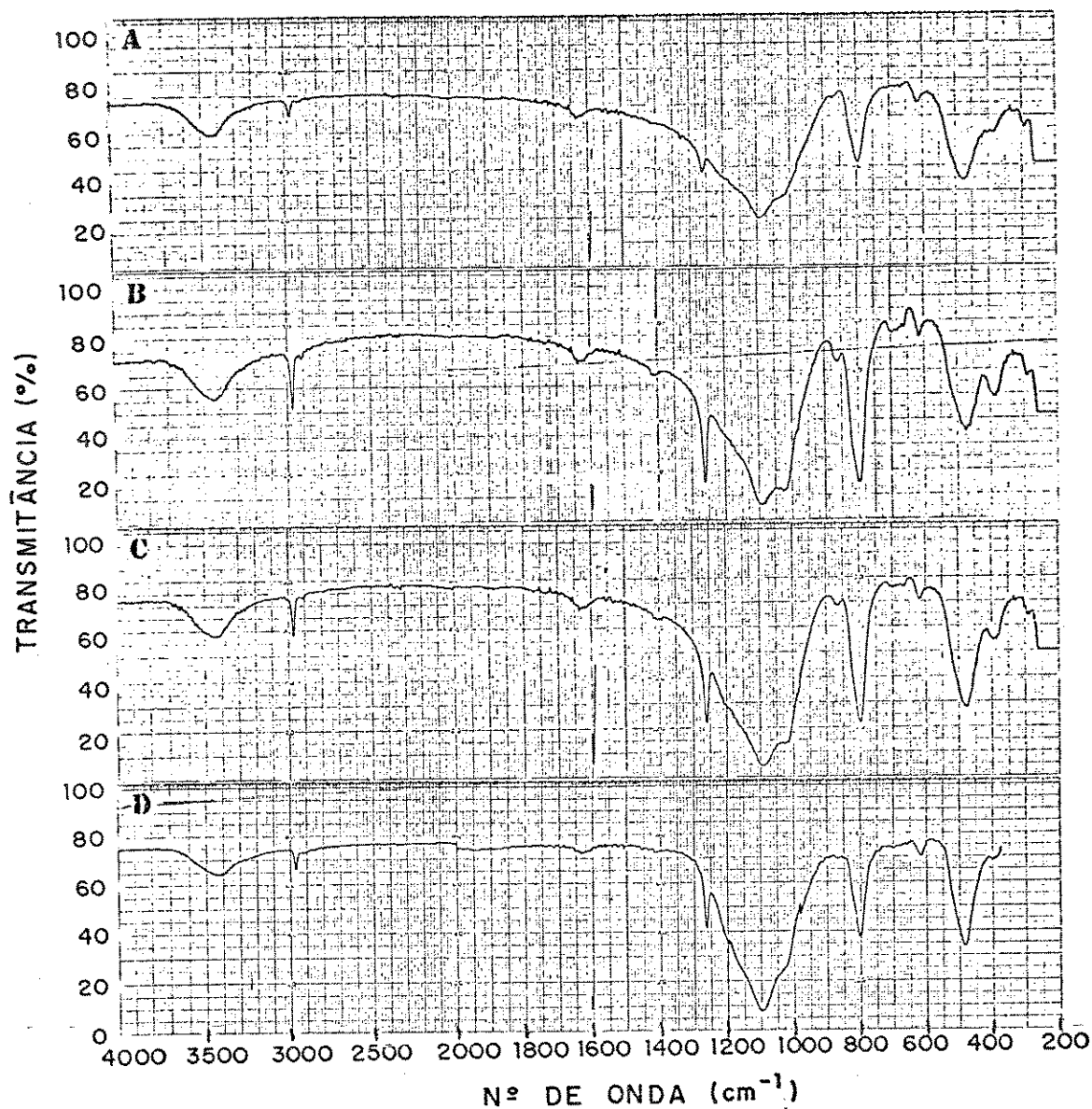


Figura IV.2 - Espectros no infra-vermelho dos materiais de recheio com 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100.

A: irradiado a 40 kGy

B: irradiado a 40 kGy e extraído exaustivamente

C: irradiado a 360 kGy

D: irradiado a 360 kGy e extraído exaustivamente

temperatura inicial de perda de fase estacionária líquida, que podem ser encontrados na Tabela IV.6.

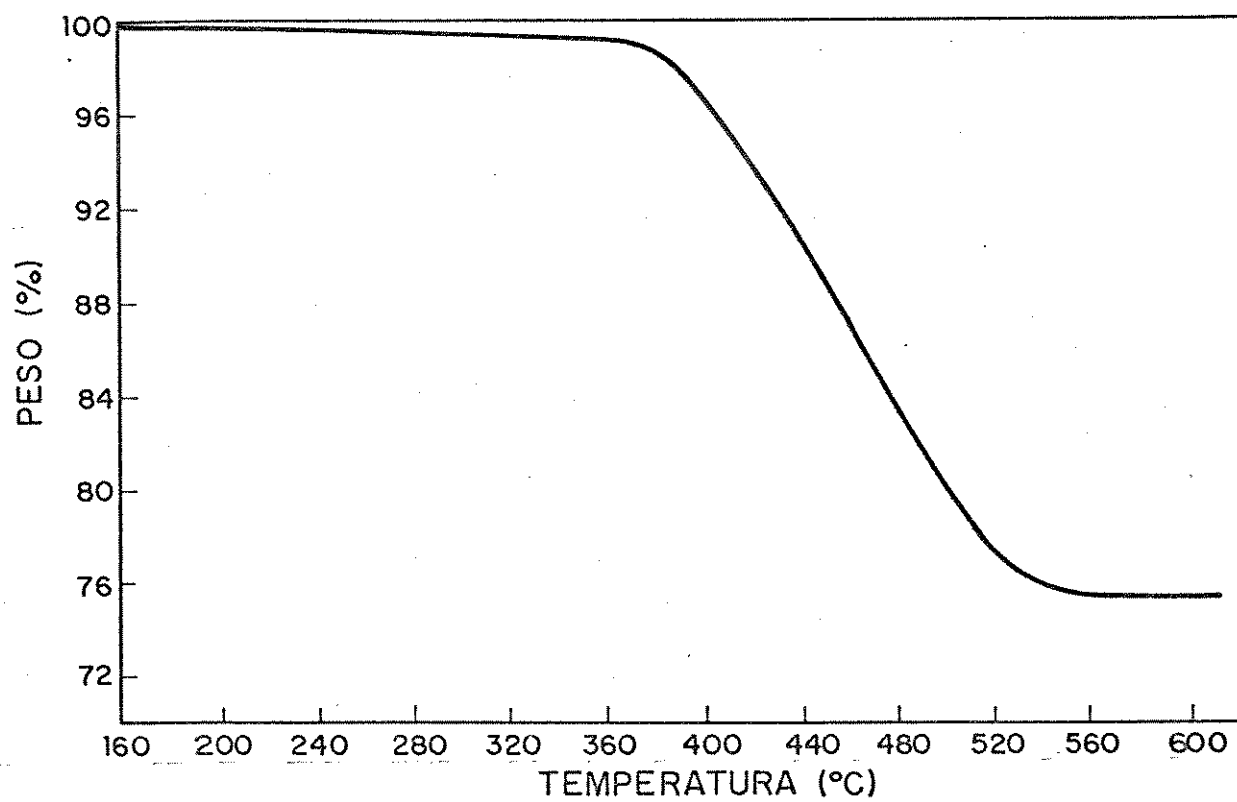


Figura IV.3 - Termograma obtido para SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100.

Tabela IV.6 - Temperatura inicial de perda da SE-30 sobre Chromo-sorb W-HP 80/100.

Dose (kGy)	Série A	Série B	Série C
0	350	380	-
40	380	400	420
100	370	410	430
180	400	410	440
280	400	400	450
360	410	430	400
440	420	450	450

É interessante notar que, para uma mesma dose de radiação, os valores de temperatura inicial de perda de fase estacionária da Série C são maiores do que os da Série B, o que indica maior estabilidade térmica para a Série C, já que esta só possui fase estacionária imobilizada.

2.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL POR VARREDURA

A Figura IV.4 mostra alguns termogramas obtidos para materiais de recheio e para o suporte.

No termograma do suporte, Chromosorb W-HP, pode-se observar uma mudança na linha de base a -91°C , que pode ser atribuída ao movimento dos grupos metilas da sua superfície (Figura IV.4.a). Por outro lado, o material de recheio não irradiado, apresenta além de um pico exotérmico a -91°C , relativo ao arranjo estérico dos grupos metilas, um pico endotérmico a -37°C , devido a fusão do material (Figura IV.4.b).

Pelos termogramas das amostras irradiadas a 40 e 100 kGy (Figuras IV.4.c e d, respectivamente), pode-se observar que o pico exotérmico a aproximadamente -90°C desapareceu, o que indica que o material perdeu o seu movimento de cadeia e/ou grupos metilas, portanto o material foi ramificado. No entanto, em dose mais alta, a 360 kGy (Figura IV.4.e), pode-se observar que o pico exotérmico volta a aparecer, em -86°C , isto porque a medida que aumenta a dose de radiação, processo de reticulação e de cisão de cadeia acontecem, numa forma heterogênea.

Como a amostra foi irradiada em presença de oxigênio, pode haver uma certa quantidade deste gás dissolvido no polímero. Quanto maior a dose de radiação, mais cisão da cadeia acontece; assim, o pico endotérmico, devido a fusão do material cai para valores mais negativos (-37°C , -40°C , -42°C e -51°C para as doses de 0, 40, 100 e 360 kGy, respectivamente), por diminuição na massa molecular.

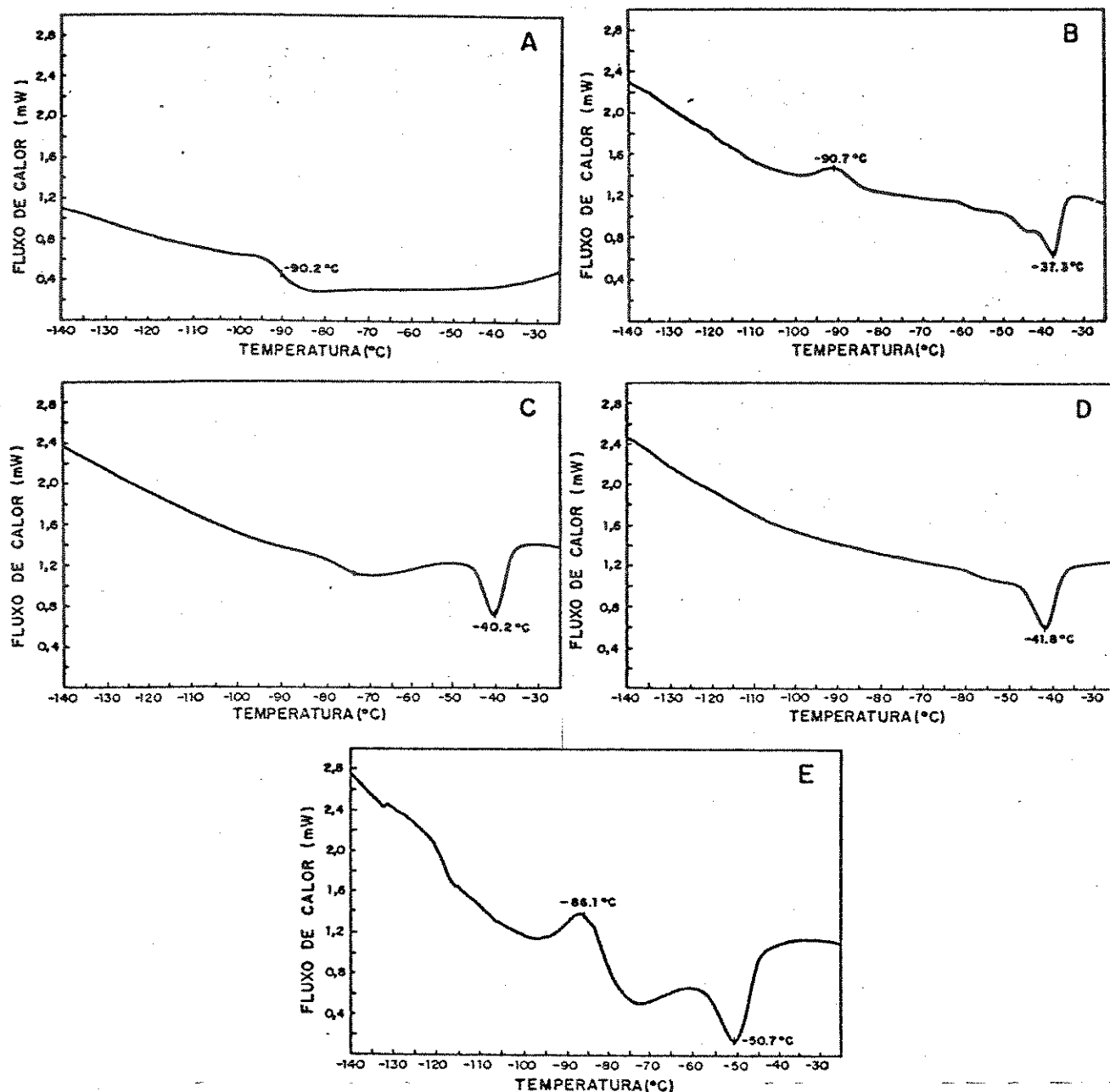


Figura IV.4 - Termogramas para os seguintes materiais:

- A: Chromosorb W-HP 80/100
- B: 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP, não irradiado
- C: 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP, irradiado a 40 kGy
- D: 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP, irradiado a 100 kGy
- E: 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP, irradiado a 360 kGy

3. TESTES EM COLUNAS CROMATOGRÁFICAS

3.1. CÁLCULO DOS PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

Os valores dos parâmetros cromatográficos calculados (n , D_m e R_s) estão tabelados e encontram-se no Apêndice C. Nestas tabelas também podem ser encontrados os valores das estimativas dos desvios padrões de n , D_m e R_s , S_n , S_{D_m} e S_{R_s} , respectivamente. A dedução destes desvios podem ser encontradas no Apêndice D.

3.1.1. SÉRIE A - 17% DE SE-30 SOBRE CHROMOSORB W-HP 80/100

A avaliação cromatográfica foi feita através da análise das misturas orgânicas da Tabela III.2. Os valores dos parâmetros cromatográficos calculados para estas misturas encontram-se no Apêndice C (Tabelas C.1 a C.4).

Os valores de número de pratos teóricos são apresentados na Tabela IV.7. Pode-se observar que, de um modo geral, as eficiências das colunas irradiadas são superiores às aquelas não submetidas à irradiação. Por outro lado, esse aumento de eficiência não é diretamente proporcional à dose de radiação recebida pelo material de recheio.

Exemplos de cromatogramas obtidos para a Série A são mostrados na Figura IV.5, onde percebe-se visualmente a melhora de eficiência do material de recheio irradiado.

Para facilitar a visualização dos resultados obtidos, foram construídas as Figuras IV.6 e IV.7 que mostram os valores

Tabela IV.7 - Valores de número de pratos teóricos calculados para as colunas da série A (17% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100).

Mistura/Composto	n (número de pratos teóricos)						
	0 kGy	40 kGy	100 kGy	180 kGy	280 kGy	360 kGy	440 kGy
1 • hexanoato de metila	890 ± 90	2100 ± 900	1800 ± 280	1800 ± 240	2000 ± 370	1600 ± 210	1500 ± 200
• anilina	1400 ± 130	1400 ± 370	900 ± 70	1100 ± 80	780 ± 60	2100 ± 240	2700 ± 340
• n-undecano	830 ± 50	1700 ± 390	1800 ± 180	1800 ± 140	1500 ± 140	1900 ± 180	1800 ± 170
• álcool benzílico	920 ± 50	1100 ± 170	580 ± 30	2200 ± 160	1300 ± 90	1700 ± 120	1600 ± 110
• m-cresol	590 ± 20	1300 ± 180	244 ± 5	500 ± 20	410 ± 10	550 ± 20	2100 ± 140
2 • etanol	850 ± 350	500 ± 140	520 ± 90	700 ± 150	700 ± 150	800 ± 170	700 ± 110
• 2-butanona	800 ± 130	1500 ± 370	1400 ± 180	1400 ± 180	1150 ± 150	1300 ± 140	1300 ± 150
• benzeno	360 ± 20	540 ± 50	640 ± 30	640 ± 30	500 ± 30	710 ± 40	690 ± 40
• ciclo hexano	360 ± 20	540 ± 50	640 ± 30	640 ± 30	500 ± 30	710 ± 40	690 ± 40
3 • n-hexano	550 ± 110	1300 ± 450	1200 ± 210	1300 ± 220	600 ± 150	1300 ± 230	770 ± 100
• n-heptano	800 ± 110	1800 ± 420	1400 ± 150	1800 ± 200	1000 ± 180	1600 ± 160	1550 ± 160
• n-octano	1070 ± 90	1800 ± 220	1800 ± 110	1200 ± 130	1800 ± 250	2000 ± 120	2100 ± 140
• n-nonano	1290 ± 60	2250 ± 150	2330 ± 80	2400 ± 80	2500 ± 200	2600 ± 90	2500 ± 90
4 • 2-pentanona	700 ± 120	1700 ± 570	1300 ± 180	1300 ± 160	1500 ± 500	1500 ± 220	1500 ± 220
• piridina	900 ± 140	2100 ± 540	1200 ± 110	1030 ± 80	1500 ± 350	1400 ± 130	1700 ± 170
• tolueno	900 ± 120	1700 ± 350	1450 ± 130	1400 ± 110	1500 ± 310	1700 ± 160	1400 ± 120
• bromopentano	1100 ± 110	1600 ± 210	1600 ± 110	1900 ± 120	1600 ± 230	2200 ± 160	2100 ± 150
• ciclo hexanol	1070 ± 70	1700 ± 170	1610 ± 70	900 ± 30	2000 ± 240	2100 ± 110	1920 ± 90

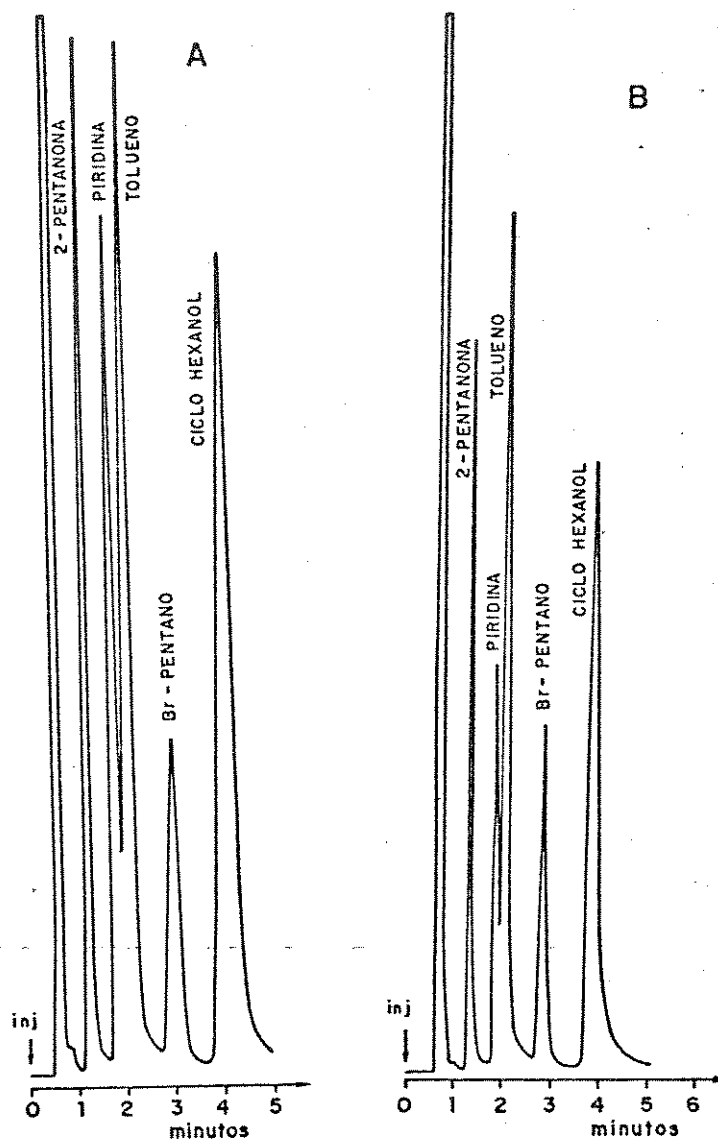


Figura IV.5 - Cromatograma da mistura 4 - coluna 1,68 m x 2,3 mm d.i.; material de recheio: 17% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100; A = 0 kGy; B = 40 kGy; Fase móvel: N_2 a 30 mL(min; $T_C = 90^\circ C$; $T_D = T_i = 110^\circ C$, velocidade do papel registrador: 1 cm/min.

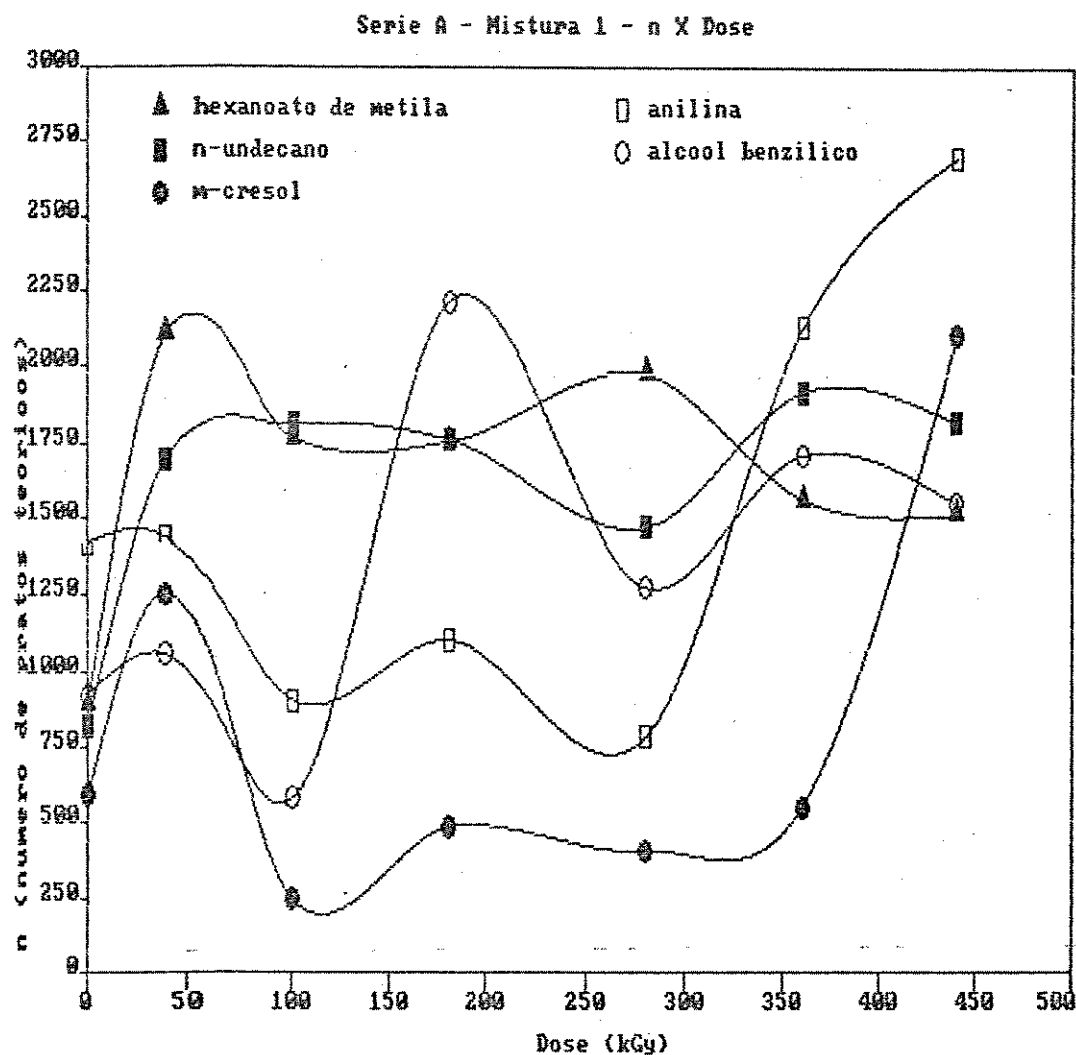


Figura IV.6 - Número de pratos teóricos dos compostos da mistura 1 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série A.

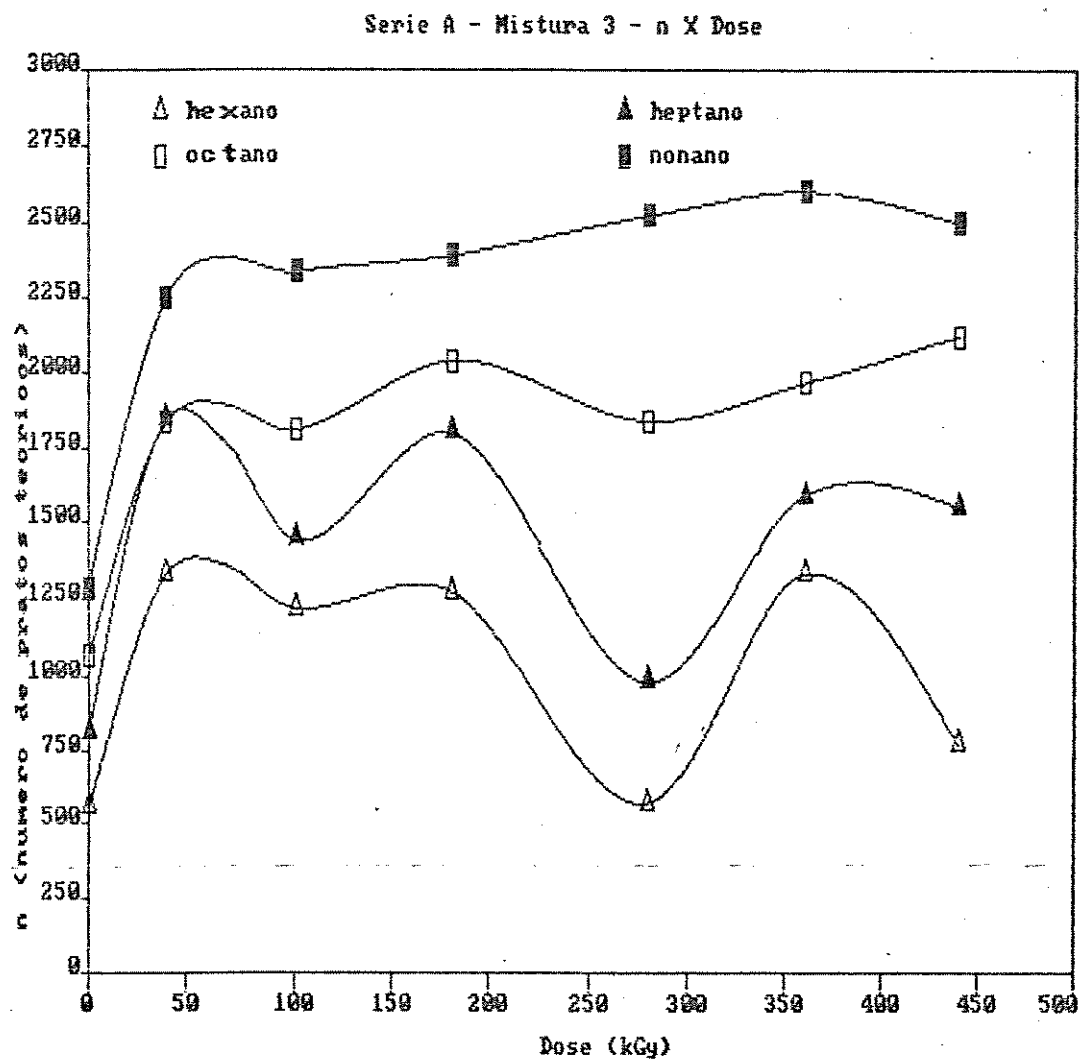


Figura IV.7 - Número de pratos teóricos dos compostos da mistura 3 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série A.

de n em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio, para os compostos das misturas 1 e 3 respectivamente, em forma de curvas.

Através da Figura IV.6 pode-se perceber que, para uma mesma dose de radiação, por exemplo 280 kGy, a eficiência da coluna medida com alguns compostos é superior, com relação à dose anterior e, para outros, a eficiência é inferior.

Comparando-se as Figuras IV.6 e IV.7 pode-se observar que compostos com D_m muito próximos (octano e anilina, $D_m \approx 10$) não apresentam comportamento parecido; o mesmo ocorre para outros compostos com D_m quase iguais. Por outro lado, o n -undecano, da mistura 1 (Figura IV.6) apresenta uma curva de eficiência muito parecida com as dos compostos da mistura 3 (Figura IV.7), mesmo com diferentes condições de análise (ver Tabela III.3). Assim, foi concluído que a forma das curvas de eficiência depende exclusivamente da função química dos compostos utilizados para medir as eficiências das colunas.

Os valores de razão de distribuição das massas, D_m , possuem um comportamento bastante característico, como pode ser visto pela Figura IV.8. Há uma diminuição nos valores de D_m nas doses de 40 e 280 kGy e nas doses restantes os valores de D_m ficam constantes ou aumentam em comparação com o material de recheio que não foi submetido à radiação. As outras misturas apresentam um comportamento similar.

As resoluções entre picos adjacentes não apresentam comportamento padrão de resolução em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio, como foi apresentada por D_m . Entre

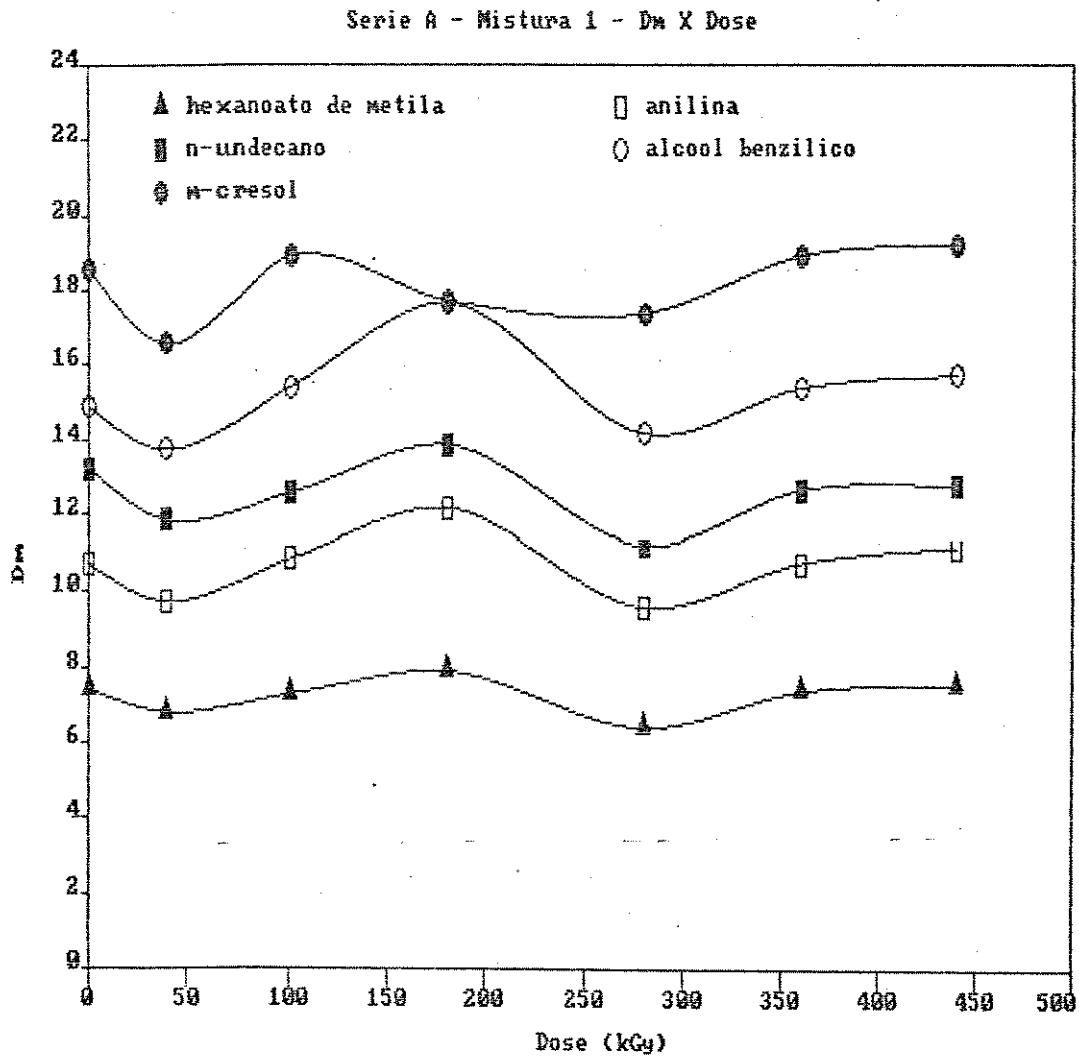


Figura IV.8 - Razão de distribuição das massas para os compostos da mistura 1 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série A.

tanto, as resoluções são na maioria das vezes, melhores para as colunas irradiadas do que para a não irradiada.

3.1.2. SÉRIE B - 27% DE SE-30 SOBRE CHROMOSORB W-HP 80/100

Como no item anterior, foi feita a avaliação cromatográfica do material de recheio da Série B por meio da análise das misturas orgânicas da Tabela III.2. Os valores dos parâmetros cromatográficos calculados para estas misturas encontram-se no Apêndice C (Tabelas C.5 a C.8).

Os valores de número de pratos teóricos são apresentados na Tabela IV.8, enquanto a Figura IV.9 mostra cromatogramas da mistura 1, obtidos de recheios que receberam doses diferentes de radiação. Pode-se observar que as eficiências das colunas irradiadas são superiores à da coluna não irradiada.

Foram construídos os gráficos de número de pratos teóricos em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio para que fosse possível verificar se todas as misturas empregadas se comportavam da mesma forma, isto é, se havia um comportamento padrão para todas elas.

Respeitando-se as diferenças químicas de cada um dos 18 compostos utilizados nas diferentes misturas, pode-se dizer que a dose de 180 kGy foi a que mais favoreceu a melhora de eficiência do material de recheio estudado, pois para a maioria dos compostos, a curva de eficiência teve um máximo nesta dose de radiação, como pode ser verificado também, pela Tabela IV.8.

Da mesma forma que na Série A, os gráficos de Dm em fun

Tabela IV.8 - Valores de número de pratos teóricos calculados para as colunas da série B (27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100).

Mistura/Compostos	n (número de pratos teóricos)						
	0 kGy	40 kGy	100 kGy	180 kGy	280 kGy	360 kGy	440 kGy
1 • hexanoato de metila	330 ± 20	900 ± 120	1900 ± 390	1900 ± 450	1500 ± 300	1400 ± 290	1400 ± 330
• anilina	450 ± 30	1200 ± 130	3000 ± 560	2800 ± 580	2300 ± 440	2300 ± 440	1900 ± 350
• n-undecano	150 ± 5	740 ± 50	2100 ± 270	2200 ± 320	1600 ± 200	1500 ± 200	1900 ± 300
• álcool benzílico	150 ± 5	750 ± 50	2000 ± 230	2500 ± 340	1500 ± 160	1600 ± 180	1500 ± 180
• m-cresol	800 ± 40	1290 ± 80	2100 ± 190	2900 ± 350	2000 ± 200	840 ± 60	450 ± 20
2 • etanol	600 ± 280	600 ± 300	1300 ± 450	1300 ± 430	1100 ± 360	600 ± 150	900 ± 310
• 2-butanona	500 ± 100	1000 ± 240	1600 ± 230	1900 ± 330	1500 ± 230	1300 ± 180	1400 ± 240
• benzeno	240 ± 20	400 ± 40	970 ± 60	1020 ± 70	1500 ± 140	1400 ± 130	1500 ± 160
• ciclo hexano	240 ± 20	440 ± 40	760 ± 40	1100 ± 80	1600 ± 150	1600 ± 150	1700 ± 170
3 • n-hexano	350 ± 70	600 ± 190	1000 ± 420	1300 ± 650	800 ± 330	800 ± 340	1200 ± 270
• n-heptano	440 ± 50	800 ± 130	1300 ± 330	1600 ± 470	1400 ± 430	1400 ± 420	1300 ± 170
• n-octano	460 ± 30	860 ± 80	1600 ± 240	2700 ± 450	1300 ± 190	1700 ± 290	1800 ± 130
• n-nonano	510 ± 20	890 ± 40	1900 ± 150	2500 ± 250	1700 ± 150	1700 ± 140	2000 ± 80
4 • 2-pentanona	380 ± 70	800 ± 240	900 ± 320	900 ± 370	1200 ± 510	1200 ± 500	1300 ± 270
• piridina	440 ± 60	900 ± 180	1800 ± 520	2100 ± 700	1900 ± 640	1800 ± 600	1500 ± 220
• tolueno	420 ± 50	900 ± 150	1700 ± 430	1500 ± 380	1400 ± 340	1300 ± 330	1600 ± 200
• bromopentano	490 ± 40	900 ± 100	2000 ± 380	2000 ± 410	1600 ± 300	1500 ± 290	1800 ± 160
• ciclo hexanol	590 ± 40	1010 ± 90	1800 ± 220	2400 ± 380	1400 ± 180	1600 ± 220	1800 ± 130

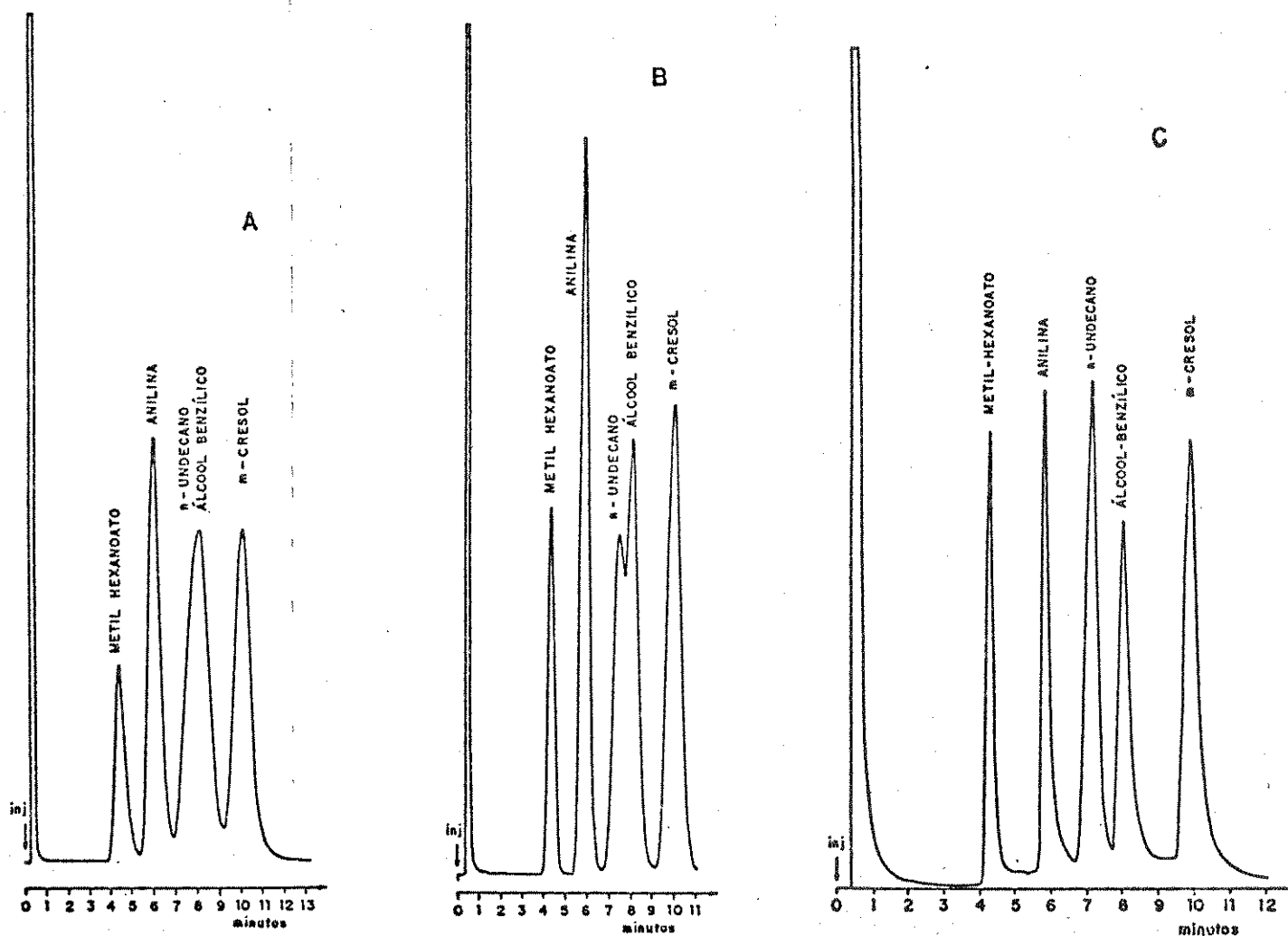


Figura IV.9 - Cromatogramas da mistura 1 - Coluna 1,68 m x 2,3 mm d.i.; material de recheio: 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100; A = 0 kGy; B = 40 kGy; C = 180 kGy; Fase móvel: N_2 a 30 mL/min; $T_C = 110^\circ C$; $T_D = T_i = 160^\circ C$; velocidade do papel registrador: A e B = 0,63 cm/min e C = 1,0 cm/min.

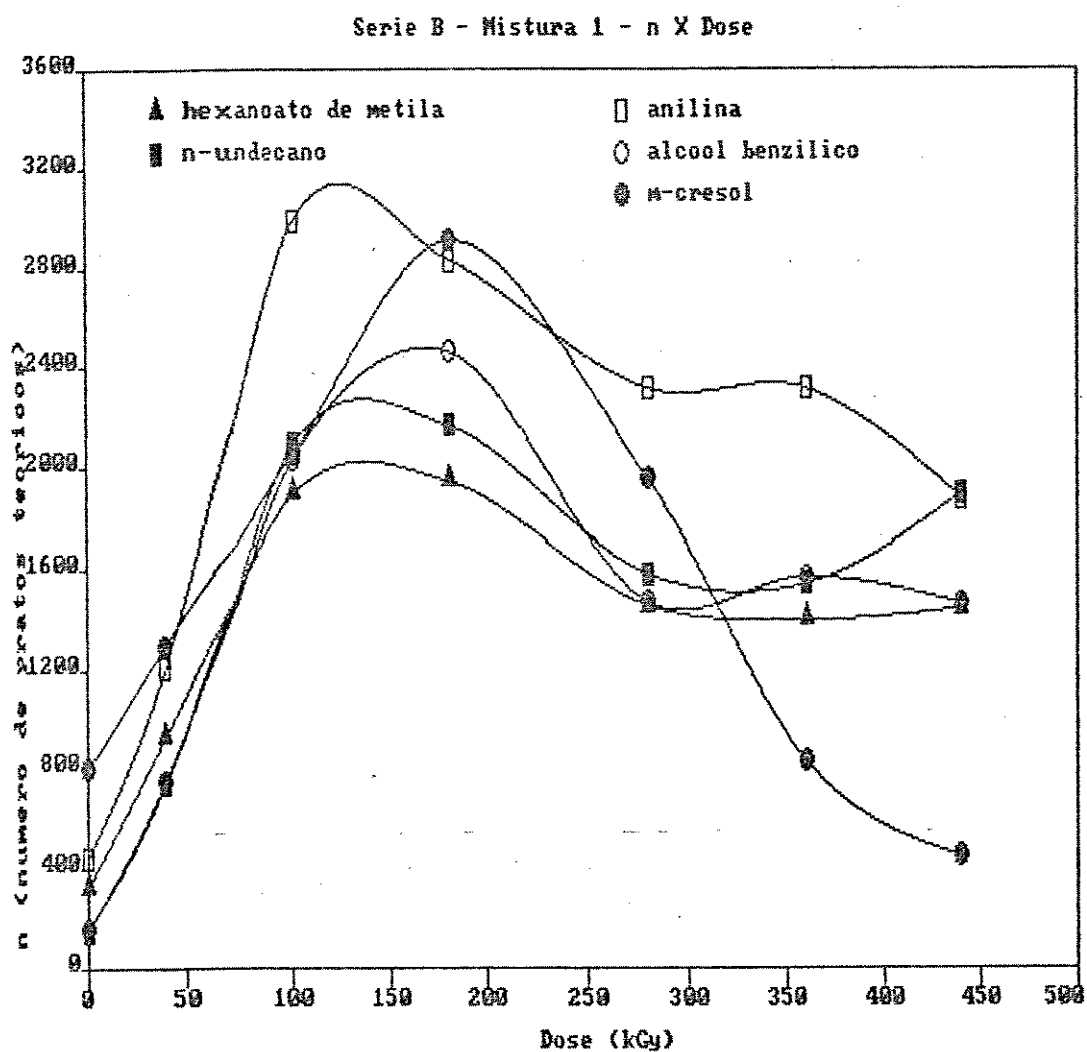


Figura IV.10 - Número de pratos teóricos dos compostos da mistura 1 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série B.

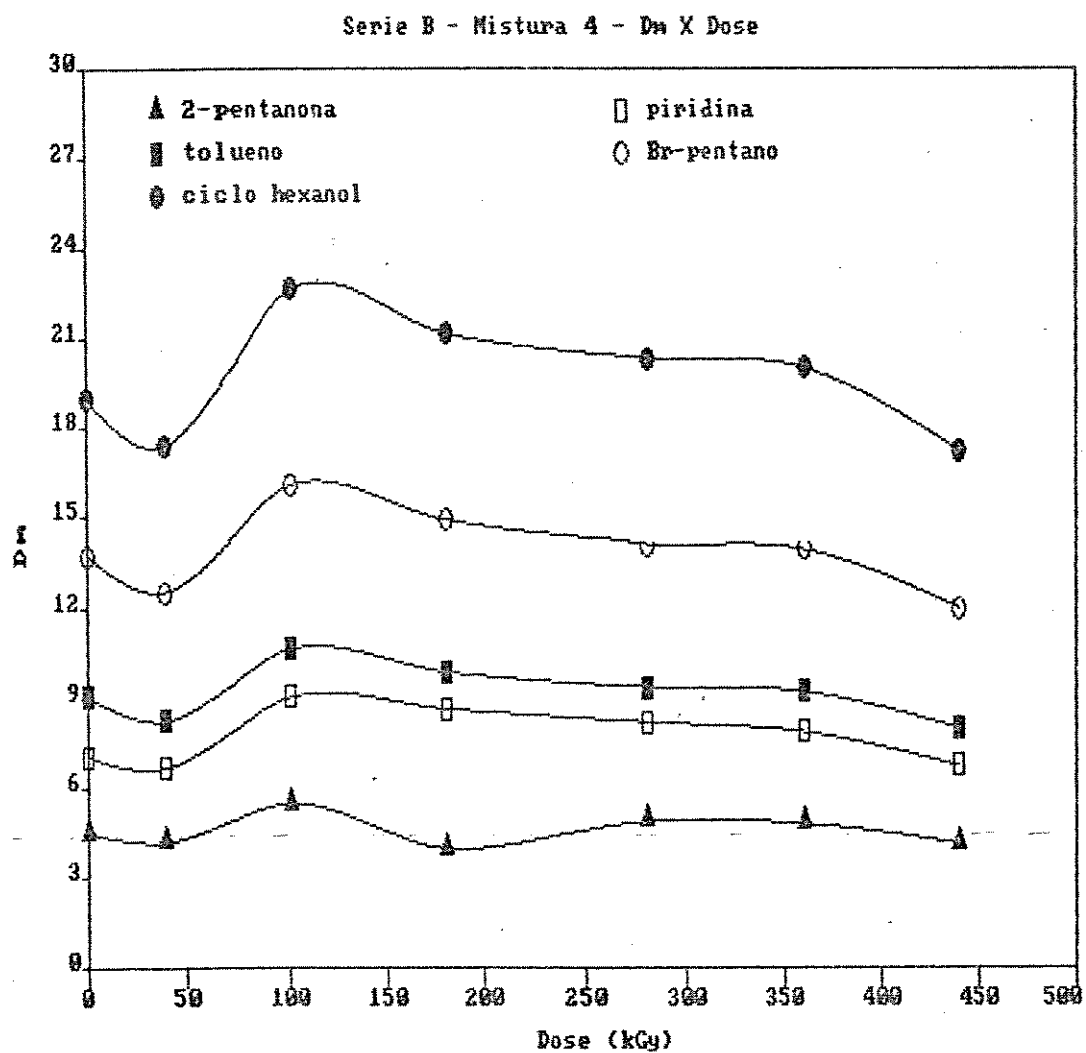


Figura IV.11 - Razão de distribuição das massas para os compostos da mistura 4 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série B.

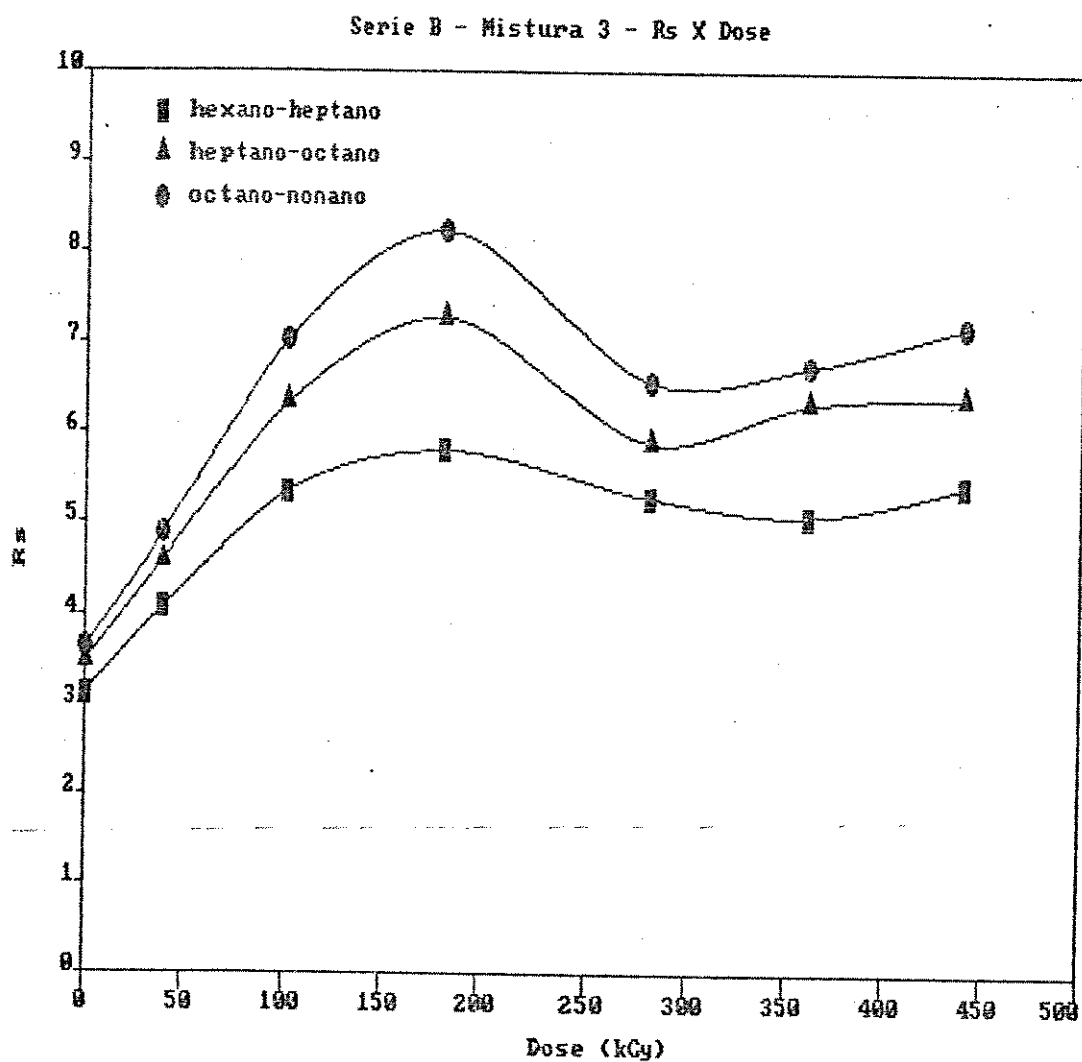


Figura IV.12 - Valores de resolução para os compostos da mistura 3 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série B.

ção da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série B apresentaram comportamentos padrões. Um exemplo pode ser visto na Figura IV.11.

Todos os compostos apresentaram o mesmo tipo de comportamento mostrado na Figura IV.11. Os valores de D_m para os materiais irradiados diminuem nas doses de 40 e 440 kGy em comparação com o material de recheio não irradiado.

Os valores de R_s para as colunas irradiadas são todas maiores do que o da coluna não irradiada. A Figura IV.12 mostra o gráfico de resolução em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio, para a mistura 3. Como no caso de número de pratos teóricos, houve também um máximo no valor da resolução das substâncias na dose de 180 kGy.

3.1.3. SÉRIE C - 27% DE SE-30 SOBRE CHROMOSORB W-HP 80/100 (IRRA-DIADA/EXTRAÍDA)

Como nos itens anteriores, foi feita a avaliação cromatográfica do material de recheio da Série C por meio da análise das misturas orgânicas da Tabela III.2. Os valores dos parâmetros cromatográficos calculados para estas misturas encontram-se no Apêndice C (Tabelas C.9 a C.12).

A Figura IV.13 mostra três cromatogramas para esta série de material de recheio. Através da figura é possível observar que a coluna com recheio irradiado a 40 kGy é muito mais eficiente que as colunas com recheio irradiado a 360 e 440 kGy.

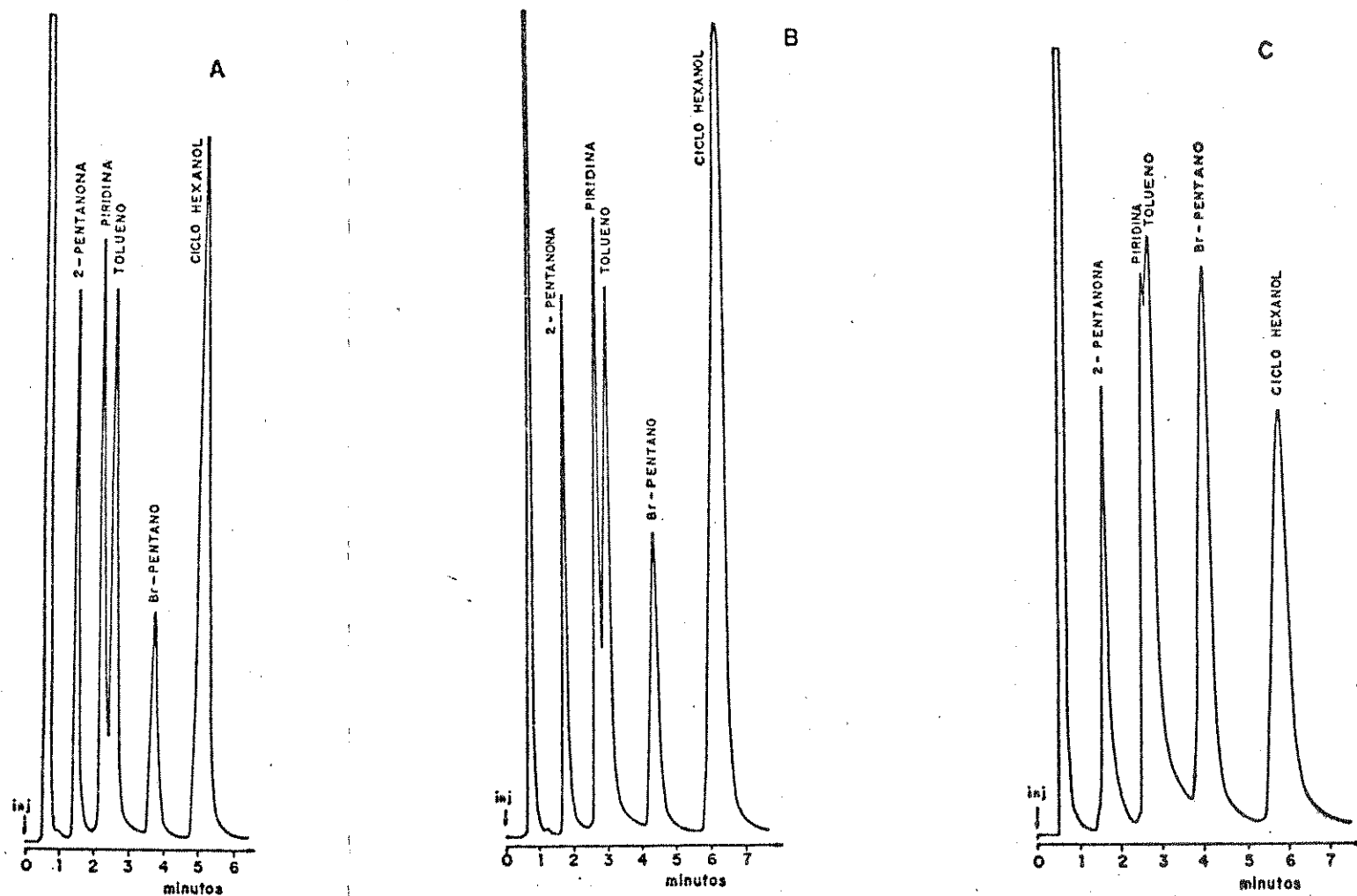


Figura VI.13 - Cromatogramas da mistura 4 - Coluna: 1,68 m x 2,3 mm d.i.; material de recheio: 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100; A = 40 kGy; B = 360 kGy; C = 440 kGy (irradiado/extraído); Fase móvel: N_2 a 30 mL/min, $T_C = 90^\circ C$; $T_D = T_i = 110^\circ C$; velocidade do papel registrador: A e B = 1 cm/min, C = 1,2 cm/min.

A Tabela IV.9 mostra os valores de número de pratos teóricos das colunas da Série C. Pode-se observar por esta tabela que a coluna com recheio irradiado que apresentou o pior comportamento cromatográfico, a de 440 kGy, é ainda melhor, isto é, mais eficiente, que a coluna com recheio não irradiado.

Como nos casos anteriores, foram feitos gráficos de n , D_m e R_s em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio.

As Figuras IV.14 e IV.15 mostram as curvas de eficiência para os compostos das misturas 3 e 4, respectivamente.

Pode-se observar pelas Figuras IV.14 e IV.15 que, independentemente da função química dos compostos, eles apresentam o mesmo comportamento, isto é, as curvas de eficiência apresentam dois máximos (40 kGy e 280 kGy). Pode-se observar também um menor número de pratos teóricos com a dose de 180 kGy, exatamente a dose que apresentou melhor comportamento para Série B. As outras misturas exibem o mesmo comportamento.

A Figura IV.16 mostra as curvas de D_m para a mistura 1.

Pode-se observar que o gráfico de D_m em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio apresentou, como nos casos anteriores, um comportamento padrão para todos os compostos, fato também verificado para as outras misturas analisadas.

As curvas de resolução também apresentaram comportamento padrão, parecida com a apresentada por n , isto é, dois máximos no valor de R_s em 40 e 280 kGy.

O comportamento cromatográfico das Séries B e C mostraram-se muito diferentes com relação a dose de radiação recebida

Tabela IV.9 - Valores de número de pratos teóricos calculados para as colunas da série C (27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100 irradiada/extraída).

Mistura/Composto	n (número de pratos teóricos)					
	0 kGy	40 kGy	80 kGy	280 kGy	360 kGy	440 kGy
1 • hexanoato de metila	330 ± 20	1300 ± 290	1000 ± 200	2000 ± 230	1300 ± 240	960 ± 70
• anilina	450 ± 30	1900 ± 380	1600 ± 300	2200 ± 180	1100 ± 130	1400 ± 90
• n-undecano	150 ± 4	1500 ± 200	1100 ± 140	2100 ± 140	1500 ± 180	990 ± 40
• álcool benzílico	150 ± 4	1300 ± 150	1200 ± 130	1660 ± 90	950 ± 80	910 ± 30
• m-cresol	800 ± 40	760 ± 60	910 ± 70	820 ± 20	760 ± 50	790 ± 20
2 • etanol	600 ± 280	1200 ± 230	1200 ± 230	1200 ± 250	1000 ± 170	220 ± 30
• 2-butanona	510 ± 90	1400 ± 120	1200 ± 100	1600 ± 150	1400 ± 110	600 ± 60
• benzeno	240 ± 20	420 ± 10	440 ± 10	640 ± 20	480 ± 10	330 ± 10
• ciclo hexano	240 ± 20	450 ± 10	440 ± 10	640 ± 20	510 ± 10	330 ± 10
3 • n-hexano	350 ± 70	800 ± 160	900 ± 170	1000 ± 220	800 ± 150	390 ± 60
• n-heptano	440 ± 50	1400 ± 200	1000 ± 120	1300 ± 170	1300 ± 150	620 ± 60
• n-octano	460 ± 30	1400 ± 110	1190 ± 80	1800 ± 150	1240 ± 80	840 ± 40
• n-nonano	510 ± 20	1700 ± 70	1360 ± 50	2300 ± 110	1640 ± 60	1160 ± 40
4 • 2-pentanona	380 ± 70	1200 ± 250	1100 ± 200	1600 ± 350	1000 ± 160	690 ± 80
• piridina	440 ± 60	1600 ± 250	1300 ± 180	1600 ± 230	1400 ± 160	700 ± 50
• tolueno	420 ± 50	1400 ± 180	1100 ± 110	1400 ± 180	1000 ± 100	740 ± 50
• bromopentano	490 ± 40	1600 ± 150	1300 ± 100	1800 ± 170	1300 ± 100	850 ± 40
• ciclo hexanol	590 ± 40	1700 ± 120	1350 ± 80	1900 ± 140	1300 ± 60	1140 ± 50

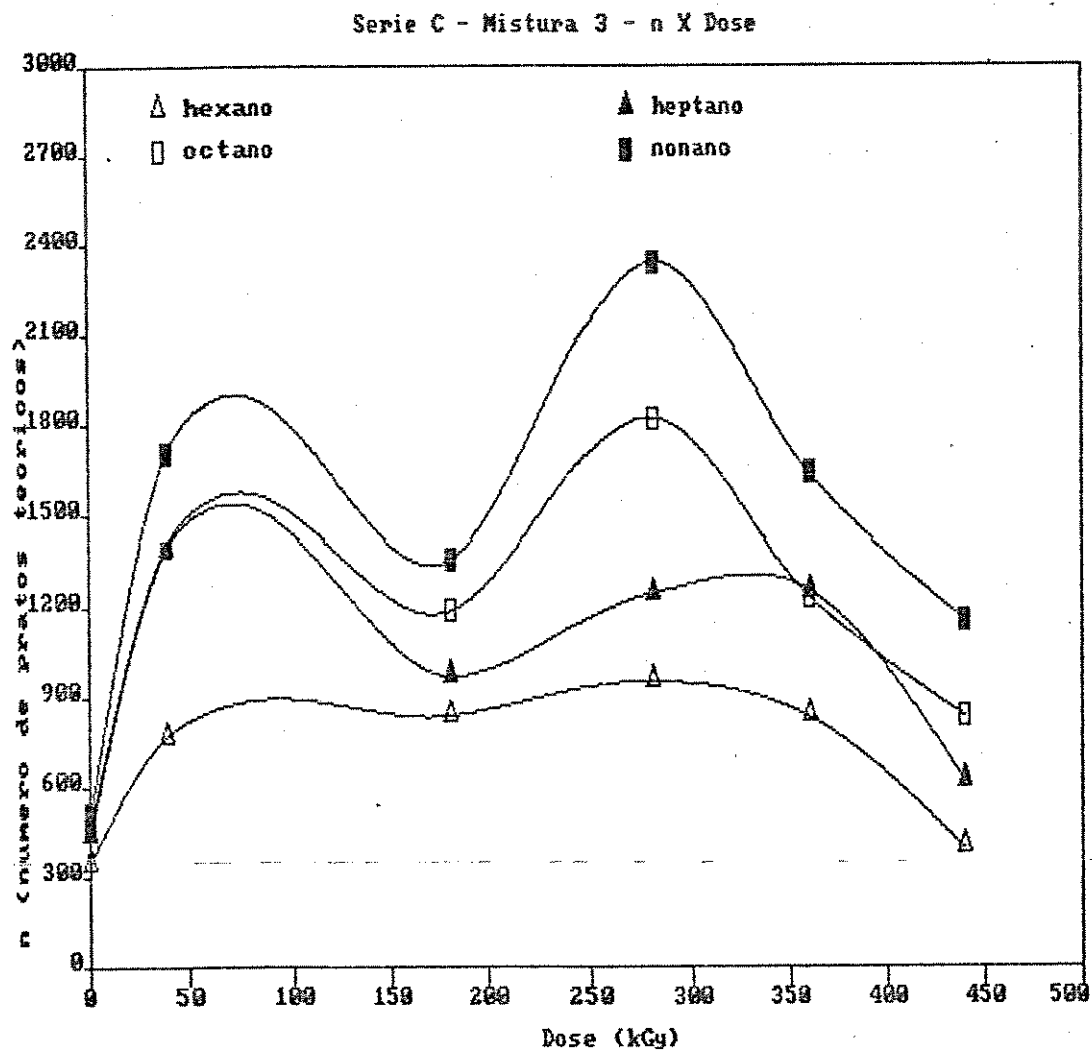


Figura IV.14 - Número de pratos teóricos dos compostos das misturas 3 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série C.

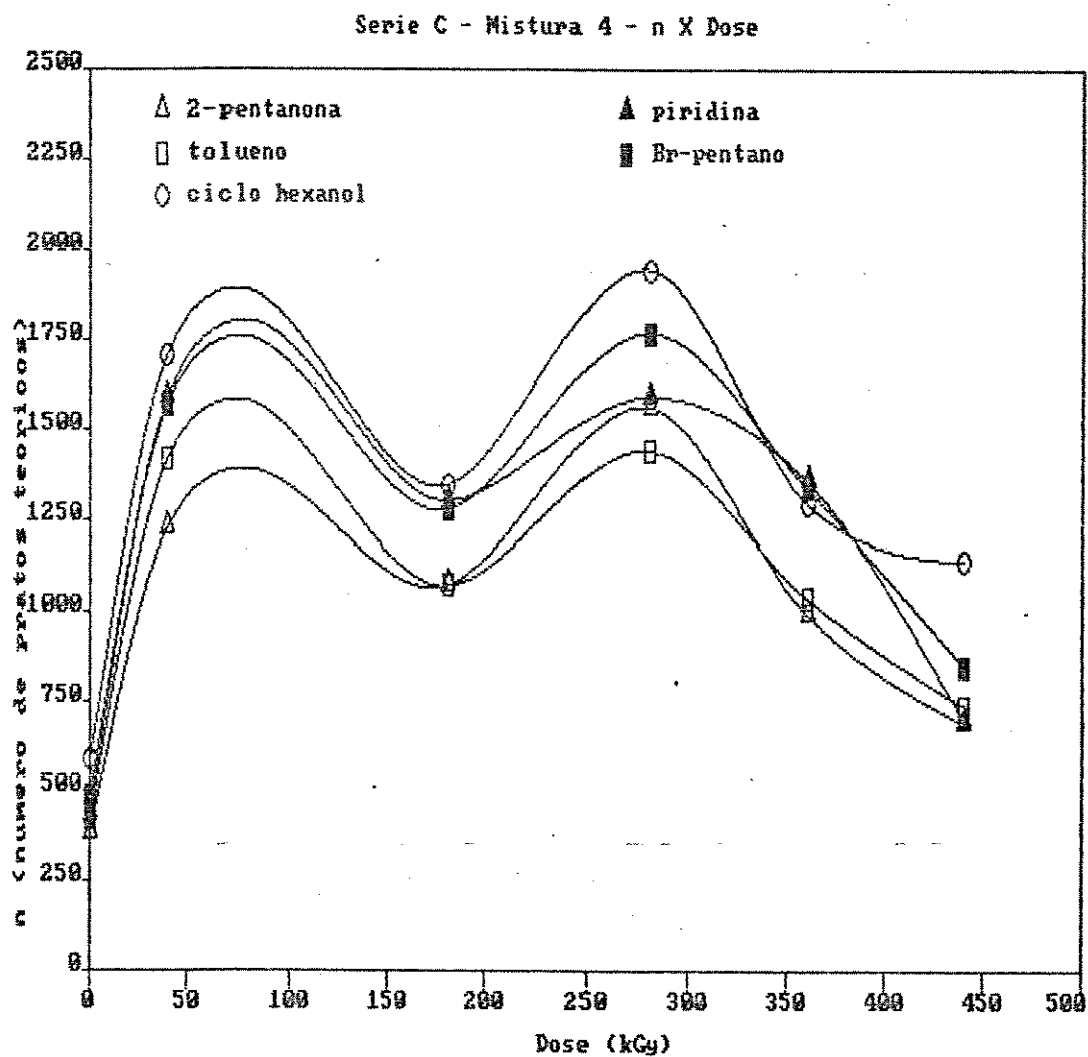


Figura IV.15 - Número de pratos teóricos dos compostos da mistura 4 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série C.

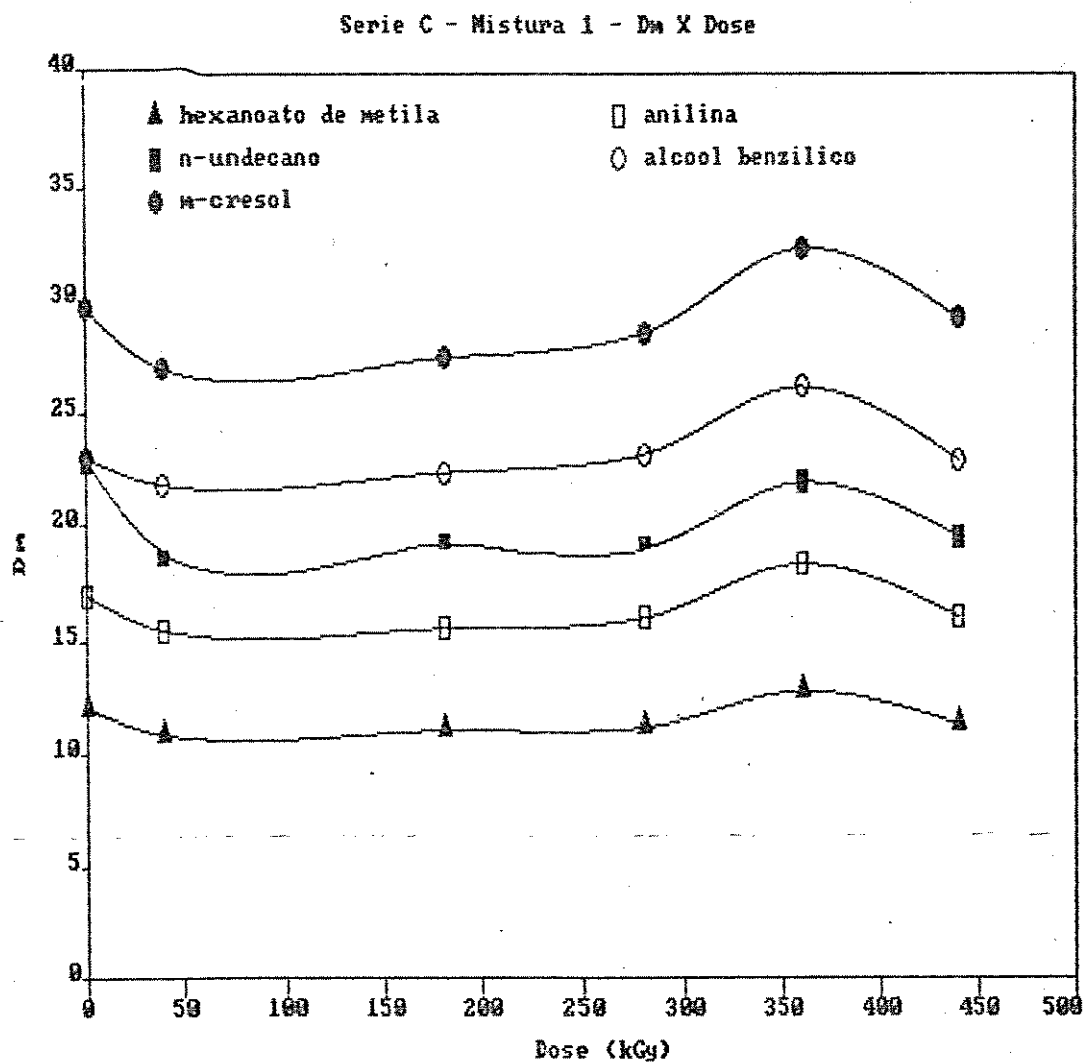


Figura IV.16 - Razão da distribuição das massas para os compostos da mistura 1 em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio da Série C.

pelos materiais de recheio, como pode ser visto pelas Figuras IV.10 e IV.14, desta forma, fica difícil uma comparação entre eles. No entanto, a coluna da Série C, irradiada com alta dose de radiação (280 kGy), apresentou ótimo comportamento cromatográfico, quase superando os resultados obtidos pelos materiais de recheio da Série B.

3.1.4. MATERIAL DE RECHEIO IRRADIADO EM COLUNA

O material de recheio irradiado "in situ" foi avaliado, antes e após a irradiação, através da análise das misturas orgânicas da Tabela III.2. Os valores dos parâmetros cromatográficos calculados para estas misturas encontram-se no Apêndice C (Tabelas C.13 a C.16).

Os valores de número de pratos teóricos são apresentados na Tabela IV.10. Pode-se observar pela tabela que, após a irradiação, a coluna tornou-se mais eficiente. A Figura IV.17 mostra dois cromatogramas da mistura 1, antes e após a irradiação, onde é possível ver a melhora na eficiência da coluna e na resolução entre os compostos.

Comparando-se os resultados obtidos da coluna irradiada "in situ" com a coluna da Série A, preparada com material de recheio irradiado com a mesma dose de radiação, 180 kGy, pode-se perceber que não há uma diferença significativa entre os dois métodos. A irradiação "in situ" apenas facilita a escolha da melhor coluna preparada, já que esta pode ser avaliada antes de ser submetida a irradiação.

Tabela IV.10 - Valores de número de pratos teóricos calculados para a coluna irradiada "in situ".

Mistura/Composto	n(número de pratos teóricos)	
	0 kGy	180 kGy
1- • hexanoato de metila	440 ± 30	700 ± 70
• anilina	470 ± 20	670 ± 40
• n-undecano	400 ± 10	660 ± 40
• álcool benzílico	330 ± 10	770 ± 40
• m-cresol	210 ± 5	520 ± 20
2- • etanol	300 ± 60	500 ± 80
• 2-butanona	370 ± 30	560 ± 40
• benzeno	260 ± 10	360 ± 10
• ciclo hexano	260 ± 10	360 ± 10
3- • n-hexano	270 ± 40	440 ± 40
• n-heptano	410 ± 40	660 ± 40
• n-octano	490 ± 30	710 ± 20
• n-nonano	580 ± 20	970 ± 20
4- • 2-pentanona	310 ± 30	570 ± 50
• piridina	410 ± 30	330 ± 10
• tolueno	260 ± 10	330 ± 10
• Br-pentano	460 ± 20	750 ± 30
• ciclo hexanol	460 ± 20	720 ± 20

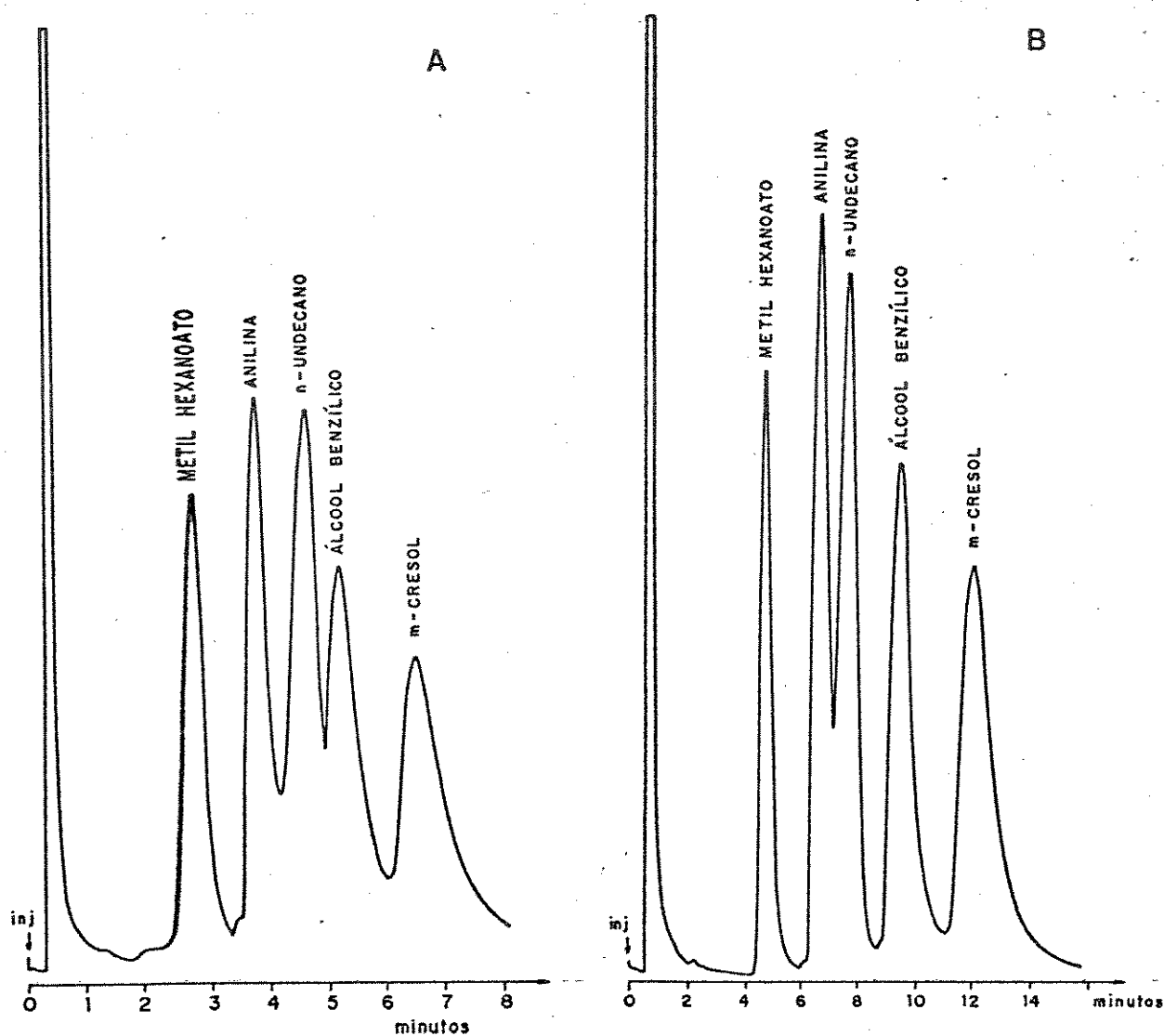


Figura IV.17 - Cromatograma da mistura 1.

Coluna: 1,68 m x 2,3 mm d.i.

Material de Recheio: 18% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100; A = 0 kGy; B = 180 kGy

Fase Móvel: 110°C, $T_D = T_i = 160^\circ\text{C}$

Velocidade do papel registrador: A = 1,2 cm/min; B = 0,6 cm/min.

3.2. ESTABILIDADE TÉRMICA EM COLUNA CROMATOGRÁFICA

Os materiais de recheio escolhidos foram aquecidos em coluna como descreve o item III.6.2.3. Após cada etapa de aquecimento, a eficiência da coluna foi medida com a 2-butanona, presente na mistura 2 (Tabela III.2). Os valores dos parâmetros cromatográficos calculados para este teste encontram-se no Apêndice C (Tabelas C.17 a C.28).

A Tabela IV.11 mostra os resultados do teste de estabilidade térmica feitas no cromatógrafo CG-500 e a Tabela IV.12 mostra os resultados obtidos no cromatógrafo CG-Master.

A princípio o teste de estabilidade térmica foi realizado para as colunas 0 e 280 kGy de cada uma das séries preparadas, no cromatógrafo CG-500, mas devido as diferenças de resultados apresentados entre elas, o teste foi extendido para outras doses, como também feito em duplicata.

As colunas testadas no cromatógrafo CG-500 não apresentaram resultados concordantes entre si. Este tipo de comportamento deve ter ocorrido pois o equipamento em questão não possui válvula reguladora de fluxo, isto é, quando a temperatura da coluna aumenta, o fluxo de gás de arraste que passa pela coluna diminui. Desta forma, como os testes foram realizados à altas temperaturas, o fluxo de gás de arraste na coluna era mínimo. Portanto, a coluna 0 kGy da Série A teve sua eficiência aumentada devido a ocorrência de imobilização, via aquecimento, da mesma forma como foi descrito no trabalho de Hastings et al.⁴.

Por outro lado, as colunas testadas no cromatógrafo CG-

Tabela IV.11 - Valores de eficiência da coluna com o aumento da temperatura em etapas, medido com a 2-butanona a 60°C.

T(°C)	Série A		Série B		Série C	
	0 kGy	280 kGy	0 kGy	280 kGy	0 kGy	440 kGy*
200	900 ± 170	1200 ± 300	700 ± 100	1500 ± 230	1300 ± 110	550 ± 50
250	900 ± 170	1100 ± 270	600 ± 100	1400 ± 220	1700 ± 180	440 ± 30
300	800 ± 160	1000 ± 220	450 ± 90	1200 ± 170	1600 ± 170	280 ± 20
350	1200 ± 200	1000 ± 220	340 ± 80	900 ± 140	2100 ± 240	100 ± 5
400	1500 ± 340	1000 ± 190	350 ± 90	800 ± 100	2100 ± 270	degradação total

* Coluna de 1 m de comprimento, todas as outras com 1,68 m de comprimento.

Tabela IV.12 - Valores de eficiência da coluna com o aumento da temperatura em etapas, medido com a 2-butanona a 60°C.

T(°C)	Série A		Série B			Série C
	40 kGy *	280 kGy	0 kGy	40 kGy*	280 kGy	280 kGy*
200	700 ± 100	1200 ± 300	600 ± 160	420 ± 50	1200 ± 160	710 ± 80
250	600 ± 90	900 ± 200	600 ± 150	520 ± 80	1100 ± 150	660 ± 70
300	570 ± 80	1100 ± 140	500 ± 100	380 ± 50	1200 ± 160	770 ± 80
350	550 ± 80	600 ± 130	400 ± 80	350 ± 40	800 ± 100	630 ± 60
400	490 ± 70	720 ± 90	340 ± 60	-	700 ± 80	550 ± 50

* Coluna de 1 m de comprimento, todas as outras com 1,68 m de comprimento.

-Master, que possui válvula reguladora de fluxo e, portanto, mantinha o gás de arraste em 30 mL/min, apresentou resultados mais concordantes entre si.

As colunas irradiadas com doses de 40 kGy foram as que exibiram melhor estabilidade frente a temperatura, conseguindo manter suas eficiências em aproximadamente 75% do valor inicial. Já as colunas irradiadas a 280 kGy, tiveram uma diminuição mais acentuada em suas eficiências, sendo possível observar que a coluna da Série C, que só possui fase líquida imobilizada, manteve sua eficiência em valores mais altos com relação ao inicial.

O teste com a coluna irradiada a 440 kGy, onde houve de gradação total do material de recheio, comprova que doses altas são extremamente prejudiciais ao comportamento cromatográfico da fase estacionária, o que é concordante com os resultados obtidos na análise por calorimetria diferencial por varredura, onde a cisão das cadeias acontece em maior grau que a reticulação.

No entanto, o mais importante é observar que no final dos testes, quando as colunas irradiadas já tinham sido aquecidas até 400°C, elas continuavam sendo mais eficientes que aquelas não submetidas à radiação.

3.3. LAVAGEM COM SOLVENTES EM COLUNA CROMATOGRÁFICA

O teste de lavagem com solventes em coluna cromatográfica não pode ser avaliado pela alteração de eficiência da coluna, como o teste de estabilidade térmica, já que esta mudança não foi significativa em termos de número de pratos teóricos, resolução

entre dois picos adjacentes ou razão de distribuição das massas. Assim, não houve resultado prático na análise da mistura 1, como foi descrito no item III.6.2.4.

A avaliação do teste foi, então, feita através do teste de extração com solventes. A Tabela IV.13 apresenta os resultados destas extrações.

Observando-se a Tabela IV.13 pode-se concluir que o material de recheio irradiado mostra-se mais resistente à ação dos diversos solventes utilizados durante a lavagem, fato que não ocorreu com os materiais não irradiados.

Tabela IV.13 - Porcentagens extraídas de SE-30 após lavagem com solventes em coluna cromatográfica.

	Dose (kGy)	% Extraída com:			% Total Extraída	% Total Extraída Antes da Lavagem
		Metanol	Hexano	Clorofórmio		
Série A	0	1,7	65,8	11,8	79,3	100
	100	3,0	9,5	3,6	16,1	16,1
Série B	0	4,1	75,8	8,6	88,5	100
	100	2,6	5,9	2,3	10,8	10,8
Série C	180	-	-	-	0	0
	360	-	-	-	0	0

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A mais baixa dose de radiação utilizada neste trabalho, 40 kGy, foi suficiente para causar um alto grau de imobilização no polimetilsilicone estudado⁶⁷, fato observado através dos resultados de extração por solventes e confirmado por espectroscopia no infravermelho, onde a banda característica dos grupos metilas do polímero, persistiu nos espectros do material de recheio submetido a uma extração exaustiva. Doses maiores de radiação resultaram numa imobilização da fase estacionária líquida em maior extensão.

As colunas preparadas com material de recheio irradiado apresentaram valores de resolução e de eficiência superiores aos das colunas preparadas com material de recheio não irradiado, sendo que essa melhora de comportamento não foi diretamente proporcional à dose de radiação recebida. Outro fator importante é que, nas três séries de materiais de recheio preparadas, a coluna irradiada que apresentou o pior comportamento cromatográfico foi ainda mais eficiente que a coluna não irradiada da sua respectiva série.

A imobilização "in situ" não apresentou diferença significativa da imobilização com material de recheio fora da coluna. A única vantagem apresentada pelo método "in situ" é a possibilidade de se escolher entre as melhores colunas preparadas, de forma a economizar material de recheio.

Através dos testes físicos e do teste de estabilidade térmica com os materiais de recheio, foi possível concluir que os materiais de recheio irradiados apresentam maior estabilidade térmica que os materiais de recheio não irradiados, o que torna es-

tas fases muito úteis em análises onde temperaturas altas são exigidas, sem que haja o problema de sangria da fase estacionária. No entanto, doses altas de radiação podem ser prejudiciais à fase, pois podem iniciar um processo de degradação da fase estacionária, fato também observado por Basso¹³.

Outra vantagem apresentada pelos materiais de recheio irradiados foi a sua resistência durante a lavagem com solventes, pois desta forma é possível lavar as colunas quando contaminadas, sem remover fase estacionária líquida.

Assim, a radiação gama mostrou ser um eficiente agente iniciador de imobilização da fase estacionária estudada.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Grob, R.L., "Modern Practice of Gas Chromatography", 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- 2 - Aue, W.A.; Hastings, C.R. e Kapila, S., "On the Unexpected Behavior of a Common Gas Chromatographic Phase", J. Chromatogr. 77(1973), 299-307.
- 3 - Mano, E.B., "Introdução a Polímeros", Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1985.
- 4 - Hastings, C.R.; Augl, J.M.; Kapila, S. e Aue, W.A., "Non-Extractable Polymer Coatings (Modified Supports) for Chromatography", J. Chromatogr. 87(1973), 49-55.
- 5 - Grob, K.; Grob, G. e Grob Jr., K., "Capillary Columns with Immobilized Stationary Phases. I. A New Simple Preparation Procedure", J. Chromatogr. 211(1981), 243-246.
- 6 - Richter, B.E.; Kuei, J.C.; Park, N.J.; Growley, S.J.; Bradshaw, J.S. e Lee, M.L., "Azocompounds for Free Radical Crosslinking of Polysiloxane Stationary Phases", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 6(1983), 371-374.
- 7 - Buijten, J.; Blomberg, L.; Hoffmann, S.; Markides, K. e Wännman, T., "Ozone as an *in situ* Cross-Linking Agent for Silicone Gum Stationary Phases in Capillary Gas Chromatography", J. Chromatogr. 283(1984), 341-346.

- 8 - Markides, K.; Blomberg, L.; Buijten, J. e Wännman, T., "Cyanosilicones as Stationary Phases in Gas Chromatography", J. Chromatogr. 267(1983), 29-38.

- 9 - Bertsch, W.; Pretorius, V.; Pearce, M.; Thompson, J. C. e Schnautz, N.G., "An Improved Method for the Preparation of Immobilized Stationary Phases Using Radiation Induced Polymerization", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 5(1982), 432-434.

- 10 - Springston, S.R. e Dezaro, D.A., "Non-Extractable Stationary Phases for Gas Chromatography Cross-Linked by Exposure to Low-Temperature Plasmas", J. Chromatogr. 473(1989), 79-92.

- 11 - Ghijsen, R.T. e Poppe, H., "Comparison of Thick Film Capillaries with Packed Columns from the Point of View of Loadability in Combination with High Resolving Power", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 11(1988), 271-277.

- 12 - Supina, W.R., "The Packed Column in Gas Chromatography", Su
pelco Inc., Bellefonte, Pennsylvania, 1974.

- 13 - Basso, M.A., "Avaliação da Radiação Gama como Agente de Imobilização de Algumas Fases Estacionárias sobre Suportes para Uso em Cromatografia Gasosa". Tese de Doutorado, In
stituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP, 1989.

- 14 - Collins, C.H. e Braga, G.L. coordenadores, "Introdução a Métodos Cromatográficos", 2ª edição, Editora da Unicamp, Campinas, 1988.
- 15 - Baiulescu, G.E. e Ilie, V.A., "Stationary Phases in Gas Chromatography", Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 16 - Haken, J.K., "Developments in Polysiloxane Stationary Phases in Gas Chromatography", J. Chromatogr., 300(1984), 1-77.
- 17 - Trash, C.H., "Methylsilicones - Their Chemistry and Use as Gas Chromatographic Liquid Phases", J. Chromatogr. Sci., 11(1973), 196-198.
- 18 - Ottenstein, D.M., "The Chromatographic Support in Gas Chromatography", J. Chromatogr. Sci., 11(1973), 136-144.
- 19 - Grob, K. e Grob, G., "Capillary Columns with Immobilized Stationary Phases. II. Practical Advantages and Details of Procedure", J. Chromatogr. 213(1981), 211-221.
- 20 - Wright, B.W.; Peaden, P.A.; Lee, M.L. e Stark, T.J., "Free Radical Cross-Linking in the Preparation of Non-Extractable Stationary Phases for Capillary Gas Chromatography", J. Chromatogr., 248 (1982), 17 - 34.

- 21 - Moseley, M.A. e Pellizzari, E.D., "Polysiloxane Deactivated Fused Silica Capillaries Containing Immobilized Stationary Phases", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 5 (1982), 472-475.
- 22 - Lipsky, S.R. e McMurray, W.J., "Performance of Different Types of Cross-Linked Methyl Polysiloxane Stationary Phases on Fused-silica Glass Capillary Columns", J. Chromatogr. 239 (1982), 61-69.
- 23 - Bystricky, L., "One-Step Procedure for the Preparation of Glass Capillary Columns with Immobilized Carbowax 20M", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 9 (1986), 240-241.
- 24 - Gándara, V.M.; Sanz, J. e Castro, I.M., "A Two-Step Method for the Immobilization of Stationary Phases in GC Capillary Columns", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 7 (1984), 44-45.
- 25 - Ghaoui, L.; Shanfield, H. e Zlatkis, A., "The Preparation of Analytically Stable, Immobilized Stationary Phase Coatings on Column Packing Materials", Chromatographia 18 (1984), 11-14.

- 26 - Blomberg, L.; Buijten, J.; Markides, K. e Wännman, T., "Peroxide-Initiated *in situ* Curing of Some Silicone Gums for Capillary Columns", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 4(1981), 578-579.
- 27 - Blomberg, L.; Buijten, J.; Markides, K. e Wännman, T., "Peroxide-Initiated *in situ* Curing of Some Silicone Gums for Capillary Column Gas Chromatography", J. Chromatogr. 239 (1982), 51-60.
- 28 - Benecke, I. e Schomburg, G., "Cross-Linked Chiral Phases in GC Capillary Columns", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 8(1985), 191-192.
- 29 - Wu, C-Y; Li, H-Y; Chen, Y-Y e Lu, X-R, "Preparation and Gas Chromatographic Characterization of Some Immobilized Crown Ether-Polysiloxane Stationary Phases", J. Chromatogr. 504 (1990), 279-286.
- 30 - Haase-Aschoff, I. e Haase-Aschoff, K., "Preparation of Persilanized Glass Capillary Columns Coated with the Immobilized Polyethylene Glycol Phase Superox-4", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 11(1988), 491-495.
- 31 - Lai, G.; Nicholson, G. e Bayer, E., "Immobilization of Chiral-Val on Glass Capillaries", Chromatographia 26(1988), 229-233.

- 32- Grob, K. e Grob, G., "Capillary Columns with Immobilized Stationary Phases. Part 3: The Basic Influence of Vinyl Groups", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 4 (1981), 491-494.
- 33 - Arrendale, R.F. e Martin, R.M., "The Preparation of Immobilized Stationary Phase Fused Silica Capillary Columns with OV-1701 - Vinyl Deactivation", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 11(1988), 157-161.
- 34 - Buijten, J.; Blomberg, L.; Markides, K. e Wännman, T., "Cross linked Methylphenylsilicones as Stationary Phases for Capillary Gas CHromatography", Chromatographia 16(1982), 183-187.
- 35 - Peaden, P.A.; Wright, B.W. e Lee, M.L., "The Preparation of Non-Extractable Methylphenylpolysiloxane Stationary Phases for Capillary Column Gas Chromatography", Chromatographia 15(1982), 335-339.
- 36 - David, F.; Sandra, P. e Diricks, G., "OH-Terminated Cyano-propyl Silicones", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 11(1988), 256-263.
- 37 - Santa María, I.; Carmi, J.D.; Haddad, G.R. e Cifuentes, M., "Open-Tubular Columns Support-Coated *in situ* with Cross-Linked SE-54 Stationary Phases", J. Chromatogr. 329(1985), 123-127.

- 38 - Liu, H.; Zhang, A.; Jin, Y. e Fu, R., "A New Method for *in situ* Crosslinking of Stationary Phases on Fused Silica Capillary Columns", J. High Resol. Chromatogr. 12(1989), 537-539.
- 39 - Aerts, A.; Rijks, J.; Bemg^oård, A. e Blomberg, L., "The Preparation, Evaluation and Comparison of Wide Bore (320 μ m) and Narrow Bore (50 μ m) Cyanosilicone - Coated Capillary Columns for Gas Chromatography", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 9(1986), 49-56.
- 40 - Bemg^oård, A. e Blomberg, L.G., "Evaluation of an Immobilized Cyanosilicone, 60-CN, as a Stationary Phase for Capillary Gas Chromatography", J. Chromatogr. 395(1987), 125-144.
- 41 - Janák, K.; Horká, M. e Tesařík, K., "Effect of Repeated Cross-Linking of SE-54 Stationary Phase Film on the Chromatographic Properties of Capillary Columns, J. Chromatogr. 471(1989), 237-244.
- 42 - Ghijsen, R.T.; Nooitgedacht, F. e Poppe, H., "The Preparation of Immobilized Polysiloxane Coated on Packings Materials for High-Pressure Gas Chromatography", Chromatographia 22(1986), 201-208.

- 43 - Buijten, J.; Blomberg, L.; Hoffmann, S.; Markides, K. e Wännman, T., "Ozone-Initiated *in situ* Cross-Linking of Non-Polar and Medium Polar Silicone Stationary Phases for Capillary Gas Chromatography", J. Chromatogr. 289 (1984), 143-156.
- 44 - Chuang, C.H.; Shanfield, H. e Zlatkis, A., "Immobilization of Silicone Stationary Phases on Supports Using Ozone", Chromatographia 23(1987), 169-170.
- 45- Volkov, S.A.; Sakodynskii, K.I.; Gil'Man, A.B.; Kolotyrkin, V.M.; Zelenkova, N.F.; Zakharova, T.K. e Potapov, V.K., "Modification of Sorbents and Solid Supports by a Glow Discharge Plasma", J. Chromatogr. 242(1982), 166-169.
- 46 - Sinclair, R.G.; Hinnenkamp, E.R.; Boni, K.A. e Berry, D.A., "A Durable High-Temperature CG Column", J. Chromatogr. Sci. 9(1971), 126-128.
- 47 - Petsev, N.D.; Pekov, G.I.; Alexandrova, M.D. e Dimitrov, Chr., "Modification of Supports with Liquid Phases by Thermal Treatment in a Closed System", Chromatographia 20 (1985), 228-230.
- 48 - Blomberg, L.; Buijten, J.; Gawdzik, J. e Wännman, T., "Preparation of Thermostable, Phenyl Silicone Coated, Glass Capillary Columns for Separation of Polyaromatic Hydrocarbons", Chromatographia 11(1978), 432-434.

- 49 - Schomburg, G.; Husmann, H. e Borwitzky, H., "Alkylpolysiloxane Glass Capillary Columns Combining High Temperature Stability of the Stationary Liquid and Deactivation of the Surface", Chromatographia 12(1979), 651-660.
- 50 - Blomberg, L. e Wännman, T., "In situ Synthesis of Highly Thermostable, Non-Extractable, Methylsilicone Gum Phases for Glass Capillary Gas Chromatography", J. Chromatogr. 168(1979), 81-88.
- 51 - Blomberg, L. e Wännman, T., "Glass Capillary Columns Coated with Non-Soluble Methylsilicone Gums", J. Chromatogr. 186(1979), 159-166.
- 52 - Verzele, M.; David, F.; Roelenbosch, M.V.; Diricks, G. e Sandra, P., "In situ Gummification of Methylphenylsilicones in Fused Silica Capillary Columns", J. Chromatogr. 279(1983), 99-102.
- 53 - Schomburg, G.; Husmann, H.; Ruthe, S. e Herraiz, M., "Cross linking of Alkylpolysiloxane Films on Various Types of Glass Surfaces Including Fused Silica Using γ - Radiation of a ^{60}Co Cobalt - Source. Comparison to Crosslinking by Thermal Peroxide Treatment", Chromatographia 15(1982), 599-610.

- 54 - Hubball, J.A.; DiMauro, P.; Barry, E.F. e Chabot, G.E.,
"Behavior of Fused Silica Capillaries Subjected to Gamma
Radiation. Part 1: Chromatographic Performance", J. High
Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 6(1983), 241-246.
- 55 - Barry, E.F.; Chabot, G.E.; Ferioli, P.; Hubball, J.A. e Rand,
E.M., "Behavior of Fused Silica Capillaries Subjected to
Gamma Radiation. Part 2: Physical Aspects", J. High Resol.
Chromatogr. Chromatogr. Commun. 6(1983), 300-305.
- 56 - Hubball, J.A.; DiMauro, P.; Barry, E.F.; Lyons, E.A. e Geor-
ge, W.A., "Developments in Crosslinking of Stationary
Phases for Capillary Gas Chromatography by Cobalt-60 Gam-
ma Radiation", J. Chromatogr. Sci. 22(1984), 185-191.
- 57 - Vigh, Gy. e Etler, O., "Immobilization of Stationary Phase
Films by Gamma Radiation. Part 1: Non-polar Phases, Re-
gular and Thick-Film Capillaries", J. High Resol. Chroma-
togr. Chromatogr. Commun. 7(1984), 620-624.
- 58 - Etler, O. e Vigh, Gy., "Immobilization of Stationary Phase
Films by Gamma Radiation. Part 2: Medium-Polarity OV-1701
-Vi Phase", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.
7(1984), 700-701.

- 59 - Etler, O. e Vigh, Gy., "Immobilization of Stationary Phase Films by Gamma Radiation. Part 3: Polyethylene Glycol-Type Phases", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 8 (1985), 42-44.
- 60 - Tatar, V.; Popl, M.; Matucha, M. e Pešek, M., "Immobilization of Polysiloxane Films in Capillary Columns by Radiation-Induced Cross-Linking", J. Chromatogr. 328(1985), 337-341.
- 61 - Farkaš, P.; Soják, L.; Kováč, M. e Janák, J., "Interface Adsorption and Reproducibility of Retention Indices in Glass Capillary Columns with Dimethylpolysiloxane Stationary Phases Cross-Linked by γ -Irradiation", J. Chromatogr. 471 (1989), 251-261.
- 62 - George, W.A., "Immobilization of Stationary Phases for Gas Chromatography by Gamma Radiation", Doctoral Thesis, University of Lowell, E.U.A.; Diss. Abst. Int. B 46(1988), 4211.
- 63 - Lyons, E.A., "Immobilization of Stationary Phases onto Chromatographic Supports by Gamma Radiation", Doctoral Thesis, University of Lowell, E.U.A., Diss. Abst. Int. B 48(1988), 1961.

- 64 - Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. e Perrin, D.R., "Purification of Laboratory Chemicals", 2ª edição, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- 65 - Sanchez, E.F.; Dominguez, J.A.G.; Muñoz, J.G. e Molera, M.J., "Determination of the Liquid Loading in Gas Chromatographic Packing by an Extraction Method", J. Chromatogr. 299 (1984), 151-158.
- 66 - Silverstein, R.M.; Bassler, G.C. e Morrill, T.C., "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3ª edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1979.
- 67 - Basso, M.A.; Santos, M.J.T.F.; Collins, K.E. e Collins, C.H., " γ -Immobilized SE-30 on Chromosorb Supports for Use in Packed-Column Gas Chromatography", J. High Resol. Chromatogr. 12(1989), 500-502.
-

VII - APÊNDICES

APÊNDICE A

PROGRAMA PARA OS CÁLCULOS CROMATOGRÁFICOS

Expressões utilizadas nos cálculos dos parâmetros cromatográficos:

$$1 - n = 5,545 \left(\frac{t_R}{w_h} \right)^2$$

$$2 - S_n = \pm 2n \left[\left(\frac{St_R}{t_R} \right)^2 + \left(\frac{S_{wh}}{w_h} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$3 - D_m = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

$$4 - S_{Dm} = \frac{\pm D_m}{t_R - t_M} [St_R^2 + \left(\frac{t_R}{t_M} \right)^2 St_M^2]^{1/2}$$

$$5 - R_s = 1,177 \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{(w_{h1} + w_{h2})}$$

$$6 - S_{R_s} = \pm R_s \left[2 \left(\frac{St_R}{(t_{R2} - t_{R1})} \right)^2 + 2 \left(\frac{S_{wh}}{w_{h1} + w_{h2}} \right)^2 \right]^{1/2}$$

onde: $S_{wh} = 0,051 \text{ cm}$ e $St_R = St_M = 0,029 \text{ cm}$

Nas tabelas do Apêndice C, o valor do erro na resolução SRs, foi calculado através da expressão dada na linha 900 do programa que se encontra a seguir. Nesta expressão, a diferença entre $t_{Ri,j}$ e $t_{Ri,j+1}$ aparece no denominador, o que implica que quando não houver separação entre dois picos tem-se zero no denominador.

Para que o programa pudesse ser processado usou-se valores de $t_{Ri,j}$ e $t_{Ri,j+1}$ um pouco diferentes, de modo a obter a diferença entre estes valores diferente de zero, desta forma para $R_s < 0,1$, leia-se $R_s = 0$.

```

5 COLOR 6,1,1
10 CLS
20 REM DIMENSIONAMENTO
30 DIM N$(20), TM(20), MI$(20,20), TR(20,20), WH(20,20), RS(20,20), N(20,20), CM(20,20),
  V(20), SD(20,20), SR(20,20), SN(20,20)
40 INPUT "QUANTOS TRATAMENTOS VAI UTILIZAR";M
50 INPUT "QUANTOS COMPONENTES NA MISTURA VAI UTILIZAR";N
60 REM RECEBIMENTO DE DADOS
70 FOR I=1 TO M
80 PRINT "NOME DO TRATAMENTO";I;" ";
90 INPUT N$(I)
100 NEXT
110 FOR I=1 TO M
120 PRINT "ENTRE COM TM";I;" ";
130 INPUT TM(I)
140 NEXT
150 CLS
160 PRINT "ENTRADA DE DADOS DA MISTURA/COMPOSTO"
170 FOR I=1 TO M
180 FOR J=1 TO N
200 PRINT "ENTRE COM OS DADOS DA MISTURA";J;"DO TRATAMENTO";I;" ";
220 INPUT MI$(I,J)
230 NEXT: NEXT
240 CLS
250 PRINT "ENTRADA DE DADOS TR EM CM"
260 FOR I=1 TO M
280 INPUT "QUAL A VELOCIDADE DO PAPEL";V(I)
290 FOR J=1 TO N
300 PRINT "ENTRE COM OS DADOS DE TR";J;"DO TRATAMENTO";I;" ";
310 INPUT CM(I,J)
320 Z=0
330 TR(I,J)=CM(I,J)/V(I)
340 Z=TR(I,J):GOSUB 3000
350 TR(I,J)=Z
360 NEXT: NEXT
370 CLS
380 PRINT "ENTRADA DE DADOS WH EM cm"
390 FOR I=1 TO M
410 FOR J=1 TO N
420 PRINT "ENTRE COM OS DADOS DE WH";J;"DO TRATAMENTO";I;" ";
430 INPUT WH(I,J)
440 Z=0
450 WH(I,J)=WH(I,J)/V(I)
460 Z=WH(I,J):GOSUB 3000
470 WH(I,J)=Z
480 NEXT: NEXT
490 PRINT "AGUARDE OS CALCULOS"
500 REM ROTINA DE CALCULO
510 REM PARA N=(TR/WH)^2
520 FOR I=1 TO M
530 FOR J=1 TO N
540 N1=0: Z=0
550 IF WH(I,J)=0 THEN 350
560 N1=TR(I,J)/WH(I,J)
570 Z=N1*N1*5.545:GOSUB 3000
580 Z=INT(Z)
590 N(I,J)=Z
600 NEXT: NEXT

```

```

610 REM ROTINA DE CALCULO PARA RS
620 FOR I=1 TO M
630 FOR J= 1 TO N-1
640 RS1=0:WH1=0:Z=0
650 IF TR(I,J+1)=0 OR WH(I,J+1)=0 THEN 420
660 RS1=TR(I,J+1)-TR(I,J)
670 WH1=WH(I,J)+WH(I,J+1)
680 Z=(RS1/WH1)*1.177:GOSUB 3000
690 RS(I,J)=Z
700 NEXT: NEXT
710 REM RESOLUCAO DE DM
720 FOR I=1 TO M
730 Z=0
740 TM(I)=TM(I)/V(I)
750 Z=TM(I):GOSUB 3000
760 TM(I)=Z
770 FOR J=1 TO N
780 Z=0
790 IF TR(I,J)=0 THEN 540
800 Z=(TR(I,J)-TM(I))/TM(I):GOSUB 3000
810 DM(I,J)=Z
820 NEXT: NEXT
830 REM CALCULO DOS ERROS
840 FOR I=1 TO M: FOR J=1 TO N
850 Z=0
860 SD(I,J)=(DM(I,J)*.029/((TR(I,J)-TM(I))*V(I)))*(1+(TR(I,J)/TM(I))^2)^.5
870 Z=SD(I,J):GOSUB 3000
880 SD(I,J)=Z
890 Z=0
900 SR(I,J)=RS(I,J)*((.001682/(V(I)^2*(TR(I,J+1)-TR(I,J))^2))+(.0052/(V(I)^2*(WH(I,J+1)+WH(I,J))^2)))^1.5
910 Z=SR(I,J):GOSUB 3000
920 SR(I,J)=Z
930 Z=0
940 SN(I,J)=N(I,J)*2*((.000841/(V(I)*TR(I,J))^2)+(.0026/(V(I)*WH(I,J))^2))^1.5
950 Z=SN(I,J):GOSUB 3100
960 SN(I,J)=Z
970 NEXT: NEXT
980 LPRINT SPC(1); "Tratamento"; SPC(1); "Mis/Comp"; SPC(2); "tm"; SPC(4); "tr"; SPC(6);
"wh"; SPC(8); "n"; SPC(4); "sn"; SPC(5); "dm"; SPC(4); "sdm"; SPC(6); "rs"; SPC(3); "sr"
990 LPRINT: LPRINT
1000 FOR I=1 TO M
1010 FOR J= 1 TO N
1020 LPRINT TAB(4); N(I); TAB(15); MI(I,J); TAB(22); TM(I); TAB(28); TR(I,J); TAB(36); WH(I,J); TAB(44); N(I,J); TAB(49); SN(I,J); TAB(55); DM(I,J); TAB(62); SD(I,J); TAB(69); RS(I,J); TAB(75); SR(I,J)
1030 NEXT: LPRINT : NEXT
1040 LPRINT
1050 END
1060 RETURN
3000 Z=Z*100: Z=INT(Z): Z=Z/100: RETURN
3100 Z=Z*1: Z=INT(Z): Z=Z/1: RETURN

```

APÊNDICE B

DESVIO MÉDIO ABSOLUTO E ESTIMATIVA DO DESVIO PADRÃO
DO MÉTODO USADO PARA AS EXTRAÇÕES

Para o material de recheio com 27% de SE-30 sobre Chromosorb W-HP 80/100:

Amostra	% de SE-30 Extraída com:			% Total Extraída
	Metanol	Hexano	Clorofórmio	
1	1,2	22,5	3,2	26,9
2	1,2	22,7	3,3	27,2
3	1,1	22,4	3,1	26,6

Considerando x_i o valor obtido e $\bar{x}$ a média (26,9) entre os valores obtidos, temos:

x_i	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
26,9	0	0
27,2	0,3	0,09
26,6	0,3	0,09

$$\Sigma |x_i - \bar{x}| = 0,6$$

$$\Sigma (x_i - \bar{x})^2 = 0,18$$

Então, o desvio médio é:

$$\bar{d} = \frac{\Sigma |x_i - \bar{x}|}{N} = \frac{0,6}{3} = 0,2\%$$

e a estimativa do desvio padrão é:

$$s = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \right]^{1/2} = \left[\frac{0,18}{2} \right]^{1/2} = 0,3\%$$

APÊNDICE C

TABELAS COM OS PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS CALCULADOS

SÉRIE A - 17% de SE-30 SOBRE CHROMOSORB W-HP 80/100

C.1 - Série A - Mistura 1

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ±	Sn	Dm ±	SDm	Rs ±	SRs
0 kGy	1.1	.3	2.53	.2	887	90	7.43	.16	2.77	.2
0 kGy	1.3	.3	3.52	.22	1419	131	10.73	.22	1.54	.1
0 kGy	1.2	.3	4.27	.35	825	48	13.23	.27	.81	.03
0 kGy	1.5	.3	4.77	.37	921	50	14.89	.3	1.38	.05
0 kGy	1.4	.3	5.88	.57	590	21	18.59	.37	0	0
40 kGy	1.1	.3	2.34	.12	2108	896	6.8	.38	3.23	.97
40 kGy	1.3	.3	3.22	.2	1437	366	9.73	.52	1.76	.32
40 kGy	1.2	.3	3.85	.22	1698	393	11.83	.62	1.24	.2
40 kGy	1.5	.3	4.42	.32	1057	168	13.73	.71	1.49	.17
40 kGy	1.4	.3	5.27	.35	1257	183	16.56	.85	0	0
100 kGy	1.1	.28	2.32	.13	1766	277	7.28	.17	3.01	.33
100 kGy	1.3	.28	3.32	.26	904	70	10.85	.24	1.2	.06
100 kGy	1.2	.28	3.8	.21	1815	176	12.57	.28	1.42	.09
100 kGy	1.5	.28	4.6	.45	579	26	15.42	.34	.89	.02
100 kGy	1.4	.28	5.58	.84	244	5	18.92	.41	0	0
180 kGy	1.1	.3	2.67	.15	1756	238	7.9	.17	3.5	.33
180 kGy	1.3	.3	3.95	.28	1103	80	12.16	.25	1.13	.06
180 kGy	1.2	.3	4.46	.25	1764	143	13.86	.28	1.91	.11
180 kGy	1.5	.3	5.6	.45	858	38	17.66	.36	.02	0
180 kGy	1.4	.3	5.63	.84	249	6	17.76	.36	0	0
280 kGy	1.1	.28	2.08	.11	1982	367	6.42	.15	2.9	.38
280 kGy	1.3	.28	2.97	.25	782	63	9.6	.22	1.15	.06
280 kGy	1.2	.28	3.42	.21	1470	142	11.21	.25	1.48	.1
280 kGy	1.5	.28	4.25	.45	494	22	14.17	.31	.82	.02
280 kGy	1.4	.28	5.15	.84	208	5	17.39	.38	0	0
360 kGy	1.1	.3	2.52	.15	1565	212	7.39	.16	3.6	.34
360 kGy	1.3	.3	3.53	.18	2132	241	10.76	.22	1.67	.13
360 kGy	1.2	.3	4.1	.22	1925	178	12.66	.26	1.93	.12
360 kGy	1.5	.3	4.92	.28	1712	124	15.39	.31	1.41	.07
360 kGy	1.4	.3	5.98	.6	550	18	18.93	.38	0	0
440 kGy	1.1	.29	2.48	.15	1515	206	7.55	.17	3.53	.34
440 kGy	1.3	.29	3.41	.16	2518	321	10.75	.23	1.79	.16
440 kGy	1.2	.29	3.99	.22	1823	169	12.75	.27	1.98	.13
440 kGy	1.5	.29	4.85	.29	1550	109	15.72	.33	1.99	.1
440 kGy	1.4	.29	5.85	.3	2108	143	19.17	.4	0	0

C.2 - Série A - Mistura 2

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ±	Sn	Dm ±	SDm	Rs ±	SRs
0 kGy	2.1	.3	.62	.05	852	347	1.06	.04	5.53	1.59
0 kGy	2.2	.3	1.42	.12	776	132	3.73	.09	2.8	.33
0 kGy	2.3	.3	2.42	.3	360	24	7.06	.15	0	0
0 kGy	2.4	.3	2.42	.3	360	24	7.06	.15	0	0
40 kGy	2.1	.3	.65	.07	478	139	1.16	.04	5.1	1.05
40 kGy	2.2	.3	1.3	.08	1464	373	3.33	.08	3.41	.61
40 kGy	2.3	.3	2.17	.22	539	50	6.23	.14	.21	.02
40 kGy	2.4	.3	2.25	.22	579	53	6.5	.14	0	0
100 kGy	2.1	.28	.58	.06	518	88	1.07	.02	5.96	.71
100 kGy	2.2	.28	1.29	.08	1441	183	3.6	.04	3.61	.32
100 kGy	2.3	.28	2.15	.2	640	32	6.67	.08	.02	0
100 kGy	2.4	.28	2.16	.2	646	32	6.71	.08	0	0
180 kGy	2.1	.3	.57	.05	720	147	.89	.02	6.24	.9
180 kGy	2.2	.3	1.26	.08	1375	175	3.19	.04	3.74	.33
180 kGy	2.3	.3	2.15	.2	640	32	6.16	.06	.02	0
180 kGy	2.4	.3	2.16	.2	646	32	6.2	.07	0	0
280 kGy	2.1	.28	.57	.05	720	147	1.03	.02	5.25	.75
280 kGy	2.2	.28	1.15	.08	1145	146	3.1	.04	3.15	.28
280 kGy	2.3	.28	1.9	.2	500	25	5.78	.07	.02	0
280 kGy	2.4	.28	1.91	.2	505	25	5.82	.07	0	0
360 kGy	2.1	.3	.61	.05	825	168	1.03	.02	6.3	.9
360 kGy	2.2	.3	1.36	.09	1266	143	3.53	.04	3.69	.29
360 kGy	2.3	.3	2.27	.2	714	36	6.56	.07	.02	0
360 kGy	2.4	.3	2.28	.2	720	36	6.6	.07	0	0
440 kGy	2.1	.29	.65	.06	650	110	1.24	.02	5.64	.62
440 kGy	2.2	.29	1.37	.09	1284	145	3.72	.04	3.49	.28
440 kGy	2.3	.29	2.23	.2	689	35	6.68	.07	.02	0
440 kGy	2.4	.29	2.24	.2	695	35	6.72	.07	0	0

C.3 - Série A - Mistura 3

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ± Sn	Dm ± SDm	Rs ± SRs
0 kGy	3.1	.3	1	.1	554 113	2.33 .06	3.86 .55
0 kGy	3.2	.3	1.82	.15	816 111	5.06 .11	4.85 .46
0 kGy	3.3	.3	3.47	.25	1068 87	10.56 .22	5.71 .32
0 kGy	3.4	.3	6.87	.45	1292 58	21.89 .44	0 0
40 kGy	3.1	.3	.93	.06	1332 453	2.09 .06	5.57 1.34
40 kGy	3.2	.3	1.64	.09	1841 417	4.46 .1	6.56 1.05
40 kGy	3.3	.3	3.09	.17	1831 219	9.29 .19	7.38 .62
40 kGy	3.4	.3	6.04	.3	2247 152	19.13 .38	0 0
100 kGy	3.1	.28	.89	.06	1220 207	2.17 .03	5.29 .63
100 kGy	3.2	.28	1.61	.1	1437 146	4.75 .06	6.36 .45
100 kGy	3.3	.28	3.07	.17	1808 108	9.96 .11	7.36 .31
100 kGy	3.4	.28	5.95	.29	2334 82	20.24 .22	0 0
180 kGy	3.1	.3	.91	.06	1275 216	2.03 .03	5.57 .67
180 kGy	3.2	.3	1.62	.09	1796 203	4.4 .05	6.82 .54
180 kGy	3.3	.3	3.07	.16	2041 130	9.23 .09	7.71 .34
180 kGy	3.4	.3	6.02	.29	2389 84	19.06 .19	0 0
280 kGy	3.1	.28	.81	.08	568 145	1.89 .06	4.02 .72
280 kGy	3.2	.28	1.46	.11	976 181	4.21 .1	5.74 .75
280 kGy	3.3	.28	2.73	.15	1836 249	8.75 .2	7.65 .73
280 kGy	3.4	.28	5.33	.25	2520 205	18.03 .39	0 0
360 kGy	3.1	.3	.93	.06	1332 226	2.09 .03	5.59 .67
360 kGy	3.2	.3	1.69	.1	1583 161	4.63 .05	6.58 .47
360 kGy	3.3	.3	3.2	.17	1964 117	9.66 .1	7.88 .33
360 kGy	3.4	.3	6.28	.29	2600 91	19.93 .2	0 0
440 kGy	3.1	.29	.94	.08	765 97	2.24 .03	4.77 .43
440 kGy	3.2	.29	1.67	.1	1546 157	4.75 .05	6.6 .47
440 kGy	3.3	.29	3.13	.16	2122 135	9.79 .1	7.89 .35
440 kGy	3.4	.29	6.15	.29	2493 87	20.2 .21	0 0

C.4 - Série A - Mistura 4

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ± Sn	Dm ± SDm	Rs ± SRs
0 kGy	4.1	.3	1.21	.11	670 124	3.03 .08	2.01 .26
0 kGy	4.3	.3	1.62	.13	861 135	4.4 .1	1.78 .2
0 kGy	4.2	.3	2.06	.16	919 117	5.86 .13	2.83 .25
0 kGy	4.4	.3	2.95	.21	1094 106	8.83 .19	2.82 .19
0 kGy	4.5	.3	4.15	.29	1135 79	12.83 .26	0 0
40 kGy	4.1	.3	1.04	.06	1665 566	2.46 .06	4.45 1.07
40 kGy	4.3	.3	1.57	.08	2135 544	4.23 .1	1.3 .24
40 kGy	4.2	.3	1.77	.1	1737 354	4.9 .11	3.48 .5
40 kGy	4.4	.3	2.51	.15	1552 211	7.36 .16	3.29 .31
40 kGy	4.5	.3	3.49	.2	1688 172	10.63 .22	0 0
100 kGy	4.1	.28	1.06	.07	1271 185	2.78 .04	3.53 .36
100 kGy	4.3	.28	1.6	.11	1173 108	4.71 .06	.96 .06
100 kGy	4.2	.28	1.78	.11	1451 134	5.35 .06	3.57 .23
100 kGy	4.4	.28	2.57	.15	1627 110	8.17 .09	3.75 .18
100 kGy	4.5	.28	3.75	.22	1611 74	12.39 .13	0 0
180 kGy	4.1	.3	1.22	.08	1289 164	3.06 .04	3.08 .27
180 kGy	4.3	.3	1.77	.13	1027 80	4.9 .05	1.4 .07
180 kGy	4.2	.3	2.08	.13	1419 111	5.93 .06	3.65 .2
180 kGy	4.4	.3	2.98	.16	1923 122	8.93 .09	1.88 .08
180 kGy	4.5	.3	3.7	.29	902 31	11.33 .11	0 0
280 kGy	4.1	.28	.98	.06	1479 503	2.5 .07	4.08 .98
280 kGy	4.3	.28	1.5	.09	1540 349	4.35 .11	.92 .15
280 kGy	4.2	.28	1.65	.1	1509 307	4.89 .12	3.53 .51
280 kGy	4.4	.28	2.37	.14	1589 231	7.46 .17	3.3 .34
280 kGy	4.5	.28	3.24	.17	2014 241	10.57 .24	0 0
360 kGy	4.1	.3	1.16	.07	1522 221	2.86 .03	3.66 .37
360 kGy	4.3	.3	1.72	.11	1355 125	4.73 .05	1.23 .08
360 kGy	4.2	.3	1.95	.11	1742 161	5.5 .06	3.9 .25
360 kGy	4.4	.3	2.78	.14	2186 159	8.26 .09	3.87 .19
360 kGy	4.5	.3	3.9	.2	2108 107	12 .12	0 0
440 kGy	4.1	.29	1.16	.07	1522 221	3 .04	4.01 .41
440 kGy	4.3	.29	1.74	.1	1678 171	5 .06	.96 .07
440 kGy	4.2	.29	1.92	.12	1419 120	5.62 .06	3.66 .22
440 kGy	4.4	.29	2.73	.14	2108 153	8.41 .09	3.96 .2
440 kGy	4.5	.29	3.91	.21	1922 93	12.48 .13	0 0

SÉRIE B - 27% de SE-30 SOBRE CHROMOSORB W-HP 80/100

C.5 - Série B - Mistura 1

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ±	Sn	Dm ±	SDm	Rs ±	SRs
0 kGy	1.1	.33	4.3	.56	326	23	12.03	.45	1.56	.08
0 kGy	1.3	.33	5.92	.66	446	27	16.93	.63	1.06	.04
0 kGy	1.2	.33	7.88	1.5	153	4	22.87	.83	.01	0
0 kGy	1.5	.33	7.91	1.5	154	4	22.96	.84	1.1	.02
0 kGy	1.4	.33	10.1	.84	801	38	29.6	1.07	0	0
40 kGy	1.1	.33	4.14	.32	928	118	11.54	.44	2.45	.22
40 kGy	1.3	.33	5.6	.38	1204	129	15.96	.59	1.6	.12
40 kGy	1.2	.33	6.94	.6	741	50	20.03	.74	.7	.03
40 kGy	1.5	.33	7.7	.66	754	46	22.33	.82	1.61	.07
40 kGy	1.4	.33	9.46	.62	1290	84	27.66	1	0	0
100 kGy	1.1	.3	4.62	.25	1893	386	14.39	.74	3.73	.53
100 kGy	1.3	.3	6.27	.27	2990	564	19.89	1.01	2.63	.35
100 kGy	1.2	.3	7.77	.4	2092	266	24.89	1.25	1.17	.1
100 kGy	1.5	.3	8.62	.45	2034	230	27.73	1.38	2.33	.18
100 kGy	1.4	.3	10.6	.55	2059	190	34.33	1.7	0	0
180kGy	1.1	.3	4.12	.22	1944	450	12.73	.66	3.83	.62
180kGy	1.3	.3	5.65	.25	2832	577	17.83	.91	2.49	.36
180kGy	1.2	.3	6.92	.35	2167	315	22.06	1.11	1.43	.15
180kGy	1.5	.3	7.8	.37	2464	339	24.99	1.25	2.71	.26
180kGy	1.4	.3	9.62	.42	2909	353	31.06	1.55	0	0
280 kGy	1.1	.3	4.05	.25	1455	296	12.5	.65	3.32	.48
280 kGy	1.3	.3	5.52	.27	2317	437	17.39	.89	2.16	.29
280 kGy	1.2	.3	6.75	.4	1579	201	21.49	1.08	1.21	.11
280 kGy	1.5	.3	7.65	.47	1469	159	24.49	1.23	2.11	.16
280 kGy	1.4	.3	9.39	.5	1955	199	30.3	1.51	0	0
360 kGy	1.1	.3	3.97	.25	1398	285	12.23	.64	3.5	.5
360 kGy	1.3	.3	5.52	.27	2317	437	17.39	.89	2.02	.27
360 kGy	1.2	.3	6.67	.4	1541	196	21.23	1.07	1.24	.11
360 kGy	1.5	.3	7.57	.45	1569	177	24.23	1.22	1.81	.14
360 kGy	1.4	.3	9.45	.77	835	55	30.49	1.52	0	0
440 kGy	1.1	.3	3.55	.22	1443	334	10.83	.57	3.41	.56
440 kGy	1.3	.3	4.97	.27	1878	354	15.56	.8	1.89	.25
440 kGy	1.2	.3	5.92	.32	1897	302	18.73	.95	1.43	.16
440 kGy	1.5	.3	6.82	.42	1462	177	21.73	1.09	1.52	.13
440 kGy	1.4	.3	8.6	.95	454	24	27.66	1.38	0	0

C.6 - Série B - Mistura 2

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	± Sn	Dm	± SDm	Rs	± SRs
0 kGy	2.1	.33	.8	.08	554	282	1.42	.09	5.17	1.86
0 kGy	2.2	.33	2.12	.22	514	95	5.42	.22	2.62	.34
0 kGy	2.3	.33	3.95	.6	240	16	10.96	.42	.04	.01
0 kGy	2.4	.33	4	.6	246	16	11.12	.42	0	0
40 kGy	2.1	.33	.82	.08	582	297	1.48	.09	6.22	2.24
40 kGy	2.2	.33	2.09	.16	946	241	5.33	.22	3.19	.57
40 kGy	2.3	.33	3.72	.44	396	36	10.27	.39	.25	.02
40 kGy	2.4	.33	3.9	.4	527	53	10.81	.41	0	0
100 kGy	2.1	.3	.93	.06	1332	453	2.09	.06	8.47	2.03
100 kGy	2.2	.3	2.37	.14	1589	231	6.89	.15	4.52	.46
100 kGy	2.3	.3	4.1	.31	969	63	12.66	.26	.43	.02
100 kGy	2.4	.3	4.35	.37	766	42	13.49	.28	0	0
180 kGy	2.1	.3	.91	.06	1275	433	2.03	.06	8.69	2.08
180 kGy	2.2	.3	2.24	.12	1932	328	6.46	.14	4.61	.55
180 kGy	2.3	.3	3.81	.28	1026	74	11.7	.24	.45	.02
180 kGy	2.4	.3	4.04	.32	893	56	12.46	.26	0	0
280 kGy	2.1	.3	.83	.06	1061	360	1.76	.05	7.92	1.9
280 kGy	2.2	.3	2.11	.13	1460	229	6.03	.13	5.04	.55
280 kGy	2.3	.3	3.61	.22	1493	138	11.03	.23	.5	.03
280 kGy	2.4	.3	3.8	.22	1654	153	11.66	.24	0	0
360 kGy	2.1	.3	.83	.08	596	152	1.76	.05	6.84	1.23
360 kGy	2.2	.3	2.11	.14	1259	183	6.03	.13	4.7	.48
360 kGy	2.3	.3	3.55	.22	1443	133	10.83	.22	.48	.03
360 kGy	2.4	.3	3.73	.22	1593	147	11.43	.24	0	0
440 kGy	2.1	.3	.77	.06	913	310	1.56	.05	7.58	1.82
440 kGy	2.2	.3	1.93	.12	1434	243	5.43	.12	5.11	.61
440 kGy	2.3	.3	3.32	.2	1527	155	10.06	.21	.5	.04
440 kGy	2.4	.3	3.49	.2	1688	172	10.63	.22	0	0

C.7 - Série B - Mistura 3

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n †	Sn	Dm †	SDm	Re †	SRe
0 kGy	3.1	.33	1.58	.2	346	70	3.78	.17	3.13	.45
0 kGy	3.2	.33	3.02	.34	437	52	8.15	.32	3.48	.29
0 kGy	3.3	.33	5.98	.66	455	28	17.12	.63	3.65	.15
0 kGy	3.4	.33	11.88	1.24	508	16	35	1.26	0	0
40 kGy	3.1	.33	1.5	.14	636	185	3.54	.16	4.08	.84
40 kGy	3.2	.33	2.82	.24	765	130	7.54	.3	4.6	.55
40 kGy	3.3	.33	5.48	.44	860	79	15.6	.58	4.88	.32
40 kGy	3.4	.33	10.88	.86	887	42	31.96	1.15	0	0
100 kGy	3.1	.3	1.6	.12	985	418	4.33	.26	5.33	1.6
100 kGy	3.2	.3	3.05	.2	1289	320	9.16	.49	6.31	1.13
100 kGy	3.3	.3	6	.35	1629	237	18.99	.96	7.02	.72
100 kGy	3.4	.3	11.97	.65	1880	147	38.89	1.92	0	0
180 kGy	3.1	.3	1.52	.1	1281	653	4.06	.24	5.79	2.08
180 kGy	3.2	.3	2.85	.17	1558	467	8.49	.46	7.27	1.54
180 kGy	3.3	.3	5.57	.27	2359	445	17.56	.89	8.23	1.09
180 kGy	3.4	.3	11.1	.52	2526	247	36	1.78	0	0
280 kGy	3.1	.3	1.42	.12	776	330	3.73	.23	5.27	1.58
280 kGy	3.2	.3	2.72	.17	1419	425	8.06	.44	5.88	1.24
280 kGy	3.3	.3	5.32	.35	1281	186	16.73	.85	6.56	.67
280 kGy	3.4	.3	10.62	.6	1737	147	34.39	1.71	0	0
360 kGy	3.1	.3	1.45	.12	809	344	3.83	.23	5.07	1.52
360 kGy	3.2	.3	2.7	.17	1398	419	8	.43	6.31	1.33
360 kGy	3.3	.3	5.22	.3	1678	285	16.39	.84	6.73	.8
360 kGy	3.4	.3	10.37	.6	1656	140	33.56	1.67	0	0
440 kGy	3.1	.3	1.31	.09	1174	266	3.36	.08	5.41	.86
440 kGy	3.2	.3	2.46	.16	1310	167	7.2	.15	6.37	.57
440 kGy	3.3	.3	4.79	.27	1745	131	14.96	.3	7.19	.38
440 kGy	3.4	.3	9.5	.5	2001	81	30.66	.61	0	0

C.8 - Série B - Mistura 4

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	± Sn	Dm	± SDm	Rs	± SRs
0 kGy	4.1	.33	1.82	.22	379	70	4.51	.19	1.9	.25
0 kGy	4.3	.33	2.66	.3	435	59	7.06	.28	1.14	.11
0 kGy	4.2	.33	3.32	.38	423	45	9.06	.35	2.04	.15
0 kGy	4.4	.33	4.88	.52	489	38	13.78	.52	1.72	.09
0 kGy	4.5	.33	6.58	.64	586	37	18.93	.7	0	0
40 kGy	4.1	.33	1.72	.14	836	243	4.21	.18	2.83	.58
40 kGy	4.3	.33	2.54	.2	894	182	6.69	.27	1.39	.2
40 kGy	4.2	.33	3.06	.24	901	153	8.27	.32	2.78	.33
40 kGy	4.4	.33	4.48	.36	858	97	12.57	.47	2.29	.18
40 kGy	4.5	.33	6.06	.45	1005	91	17.36	.64	0	0
100 kGy	4.1	.3	1.95	.15	937	318	5.5	.31	3.93	.94
100 kGy	4.3	.3	3.02	.17	1749	524	9.06	.48	1.52	.32
100 kGy	4.2	.3	3.5	.2	1698	433	10.66	.56	4.05	.73
100 kGy	4.4	.3	5.12	.27	1993	376	16.06	.82	3.47	.46
100 kGy	4.5	.3	7.1	.4	1747	222	22.66	1.14	0	0
180 kGy	4.1	.3	1.9	.12	1390	591	5.33	.3	4.35	1.31
180 kGy	4.3	.3	2.9	.15	2072	704	8.66	.46	1.24	.3
180 kGy	4.2	.3	3.27	.2	1482	378	9.89	.52	3.92	.7
180 kGy	4.4	.3	4.77	.25	2018	411	14.89	.76	3.88	.56
180 kGy	4.5	.3	6.65	.32	2394	381	21.16	1.07	0	0
280 kGy	4.1	.3	1.77	.12	1206	512	4.9	.28	4.35	1.31
280 kGy	4.3	.3	2.77	.15	1890	642	8.23	.44	1.17	.28
280 kGy	4.2	.3	3.12	.2	1349	344	9.39	.5	3.58	.64
280 kGy	4.4	.3	4.55	.27	1574	297	14.16	.73	3.24	.43
280 kGy	4.5	.3	6.4	.4	1419	181	20.33	1.03	0	0
360 kGy	4.1	.3	1.75	.12	1179	501	4.83	.28	4.01	1.2
360 kGy	4.3	.3	2.67	.15	1756	597	7.9	.43	1.34	.32
360 kGy	4.2	.3	3.07	.2	1306	333	9.23	.49	3.58	.64
360 kGy	4.4	.3	4.5	.27	1540	291	13.99	.72	3.31	.44
360 kGy	4.5	.3	6.3	.37	1607	221	20	1.01	0	0
440 kGy	4.1	.3	1.55	.1	1332	271	4.16	.1	3.82	.55
440 kGy	4.3	.3	2.33	.14	1535	223	6.76	.15	1.49	.15
440 kGy	4.2	.3	2.71	.16	1590	202	8.03	.17	3.71	.33
440 kGy	4.4	.3	3.91	.22	1751	162	12.03	.25	3.53	.23
440 kGy	4.5	.3	5.47	.3	1843	125	17.23	.35	0	0

SÉRIE C - 27% de SE-30 SOBRE CHROMOSORB W-HP 80/100
(IRRADIADA/EXTRAÍDA)

C.9 - Série C - Mistura 1

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n †	Sn	Dm †	SDm	Rs †	SRs
0 kGy	1.1	.33	4.3	.56	326	23	12.03	.45	1.56	.08
0 kGy	1.3	.33	5.92	.66	446	27	16.93	.63	1.06	.04
0 kGy	1.2	.33	7.88	1.5	153	4	22.87	.83	.01	0
0 kGy	1.5	.33	7.91	1.5	154	4	22.96	.84	1.1	.02
0 kGy	1.4	.33	10.1	.84	801	38	29.6	1.07	0	0
40 kGy	1.1	.28	3.32	.22	1262	292	10.85	.61	3.2	.52
40 kGy	1.3	.28	4.6	.25	1877	383	15.42	.85	1.86	.27
40 kGy	1.2	.28	5.55	.35	1394	203	18.82	1.02	1.25	.13
40 kGy	1.5	.28	6.37	.42	1275	154	21.74	1.17	1.56	.13
40 kGy	1.4	.28	7.82	.67	755	57	26.92	1.44	0	0
180 kGy	1.1	.28	3.37	.25	1007	205	11.03	.62	2.82	.4
180 kGy	1.3	.28	4.62	.27	1623	306	15.49	.85	1.75	.23
180 kGy	1.2	.28	5.62	.4	1094	139	19.07	1.04	1.24	.11
180 kGy	1.5	.28	6.52	.45	1164	131	22.28	1.2	1.57	.12
180 kGy	1.4	.28	7.95	.62	911	74	27.39	1.47	0	0
280 kGy	1.1	.28	3.41	.18	1990	225	11.17	.25	3.75	.3
280 kGy	1.3	.28	4.75	.24	2172	184	15.96	.35	1.86	.11
280 kGy	1.2	.28	5.59	.29	2060	144	18.96	.41	2	.1
280 kGy	1.5	.28	6.75	.39	1661	86	23.1	.49	1.66	.06
280 kGy	1.4	.28	8.26	.68	818	24	28.5	.61	0	0
360 kGy	1.1	.3	4.12	.27	1291	243	12.73	.66	2.86	.38
360 kGy	1.3	.3	5.8	.42	1057	128	18.33	.93	1.47	.12
360 kGy	1.2	.3	6.85	.42	1474	179	21.83	1.1	1.43	.12
360 kGy	1.5	.3	8.12	.62	951	78	26.06	1.3	1.40	.08
360 kGy	1.4	.3	9.97	.85	762	45	32.23	1.6	0	0
440 kGy	1.1	.3	3.69	.28	963	70	11.3	.23	2.76	.14
440 kGy	1.3	.3	5.1	.32	1408	89	15.99	.32	1.56	.07
440 kGy	1.2	.3	6.14	.46	987	43	19.46	.39	1.17	.03
440 kGy	1.5	.3	7.16	.56	906	33	22.86	.46	1.68	.04
440 kGy	1.4	.3	9.05	.76	786	21	29.16	.58	0	0

C.10 - Série C - Mistura 2

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	± Sn	Dm ±	SDm	Rs ±	SRs
0 kGy	2.1	.33	.8	.08	554	282	1.42	.09	5.17	1.86
0 kGy	2.2	.33	2.12	.22	514	95	5.42	.22	2.62	.34
0 kGy	2.3	.33	3.95	.6	240	16	10.96	.42	.04	.01
0 kGy	2.4	.33	4	.6	246	16	11.12	.42	0	0
40 kGy	2.1	.28	.72	.05	1149	234	1.57	.02	7.35	1.06
40 kGy	2.2	.28	1.72	.11	1355	125	5.14	.06	3.24	.21
40 kGy	2.3	.28	2.96	.34	420	12	9.57	.1	.19	0
40 kGy	2.4	.28	3.07	.34	452	13	9.96	.11	0	0
180 kGy	2.1	.28	.72	.05	1149	234	1.57	.02	7.2	1.03
180 kGy	2.2	.28	1.76	.12	1192	101	5.28	.06	3.27	.19
180 kGy	2.3	.28	3.04	.34	443	13	9.85	.11	.01	0
180 kGy	2.4	.28	3.05	.34	446	13	9.89	.11	0	0
280 kGy	2.1	.28	.75	.05	1247	254	1.67	.02	8.16	1.17
280 kGy	2.2	.28	1.86	.11	1585	147	5.64	.06	3.67	.24
280 kGy	2.3	.28	3.11	.29	637	22	10.1	.11	.02	0
280 kGy	2.4	.28	3.12	.29	641	22	10.14	.11	0	0
360 kGy	2.1	.3	.81	.06	1010	171	1.7	.02	7.8	.93
360 kGy	2.2	.3	2.07	.13	1405	110	5.89	.06	3.41	.18
360 kGy	2.3	.3	3.55	.38	483	12	10.83	.11	.17	0
360 kGy	2.4	.3	3.66	.38	514	13	11.2	.11	0	0
440 kGy	2.1	.3	.89	.14	224	32	1.96	.06	4.54	.46
440 kGy	2.2	.3	2.28	.22	595	55	6.6	.14	2.61	.17
440 kGy	2.3	.3	3.88	.5	333	13	11.93	.25	.02	0
440 kGy	2.4	.3	3.9	.5	337	13	12	.25	0	0

C.11 - Série C - Mistura 3

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ±	Sn	Dm ±	SDm	Rs ±	SRs
0 kGy	3.1	.33	1.58	.2	346	70	3.78	.17	3.13	.45
0 kGy	3.2	.33	3.02	.34	437	52	8.15	.32	3.48	.29
0 kGy	3.3	.33	5.98	.66	455	28	17.12	.63	3.65	.15
0 kGy	3.4	.33	11.88	1.24	508	16	35	1.26	0	0
40 kGy	3.1	.28	1.18	.1	772	157	3.21	.08	5.1	.73
40 kGy	3.2	.28	2.22	.14	1394	203	6.92	.16	5.97	.61
40 kGy	3.3	.28	4.3	.27	1406	106	14.35	.31	6.64	.35
40 kGy	3.4	.28	8.59	.49	1704	70	29.67	.63	0	0
180 kGy	3.1	.28	1.23	.1	838	171	3.39	.09	4.44	.64
180 kGy	3.2	.28	2.25	.17	971	116	7.03	.16	5.35	.45
180 kGy	3.3	.28	4.39	.3	1187	80	14.67	.32	5.98	.28
180 kGy	3.4	.28	8.76	.56	1356	49	30.28	.64	0	0
280 kGy	3.1	.28	1.18	.09	953	216	3.21	.08	5.24	.84
280 kGy	3.2	.28	2.25	.15	1247	169	7.03	.16	6.33	.6
280 kGy	3.3	.28	4.35	.24	1821	154	14.53	.32	7.63	.45
280 kGy	3.4	.28	8.63	.42	2341	113	29.82	.63	0	0
360 kGy	3.1	.3	1.35	.11	835	154	3.5	.08	5.08	.66
360 kGy	3.2	.3	2.56	.17	1257	150	7.53	.16	5.07	.43
360 kGy	3.3	.3	4.63	.31	1236	81	14.43	.29	7.2	.33
360 kGy	3.4	.3	10.14	.59	1637	56	32.8	.65	0	0
440 kGy	3.1	.3	1.18	.14	393	57	2.93	.07	3.75	.38
440 kGy	3.2	.3	2.33	.22	621	57	6.76	.15	4.59	.3
440 kGy	3.3	.3	4.67	.38	837	44	14.56	.3	5.51	.2
440 kGy	3.4	.3	9.54	.66	1158	35	30.79	.61	0	0

C.12 - Série C - Mistura 4

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ±	Sn	Dm ±	SDm	Rs ±	SRs
0 kGy	4.1	.33	1.82	.22	379	70	4.51	.19	1.9	.25
0 kGy	4.3	.33	2.66	.3	435	59	7.06	.28	1.14	.11
0 kGy	4.2	.33	3.32	.38	423	45	9.06	.35	2.04	.15
0 kGy	4.4	.33	4.88	.52	488	38	13.78	.52	1.72	.09
0 kGy	4.5	.33	6.58	.64	586	37	18.93	.7	0	0
40 kGy	4.1	.28	1.49	.1	1231	251	4.32	.11	3.63	.52
40 kGy	4.3	.28	2.2	.13	1588	249	6.85	.16	1.46	.16
40 kGy	4.2	.28	2.56	.16	1419	181	8.14	.19	3.53	.31
40 kGy	4.4	.28	3.7	.22	1568	145	12.21	.27	3.2	.21
40 kGy	4.5	.28	5.09	.29	1708	120	17.17	.37	0	0
180 kGy	4.1	.28	1.53	.11	1072	198	4.46	.11	3.48	.45
180 kGy	4.3	.28	2.3	.15	1303	177	7.21	.17	1.17	.11
180 kGy	4.2	.28	2.64	.19	1070	114	8.42	.19	3.1	.23
180 kGy	4.4	.28	3.8	.25	1281	104	12.57	.28	2.99	.17
180 kGy	4.5	.28	5.3	.34	1347	80	17.92	.39	0	0
280 kGy	4.1	.28	1.51	.09	1560	353	4.39	.11	4.4	.7
280 kGy	4.3	.28	2.37	.14	1589	231	7.46	.17	.82	.09
280 kGy	4.2	.28	2.58	.16	1441	183	8.21	.19	3.72	.33
280 kGy	4.4	.28	3.75	.21	1768	171	12.39	.27	3.95	.27
280 kGy	4.5	.28	5.43	.29	1944	136	18.39	.4	0	0
360 kGy	4.1	.3	1.74	.13	993	155	4.8	.11	3.6	.4
360 kGy	4.3	.3	2.66	.17	1357	162	7.86	.17	1.05	.09
360 kGy	4.2	.3	3.01	.22	1037	96	9.03	.19	3.15	.2
360 kGy	4.4	.3	4.35	.28	1338	97	13.49	.28	3.27	.16
360 kGy	4.5	.3	6.27	.41	1296	64	19.89	.4	0	0
440 kGy	4.1	.29	1.56	.14	688	79	4.37	.08	2.97	.24
440 kGy	4.3	.29	2.47	.22	698	51	7.51	.13	.47	.02
440 kGy	4.2	.29	2.65	.23	736	51	8.13	.14	2.8	.14
440 kGy	4.4	.29	3.96	.32	849	42	12.65	.21	2.89	.1
440 kGy	4.5	.29	5.73	.4	1137	46	18.75	.31	0	0

MATERIAL DE RECHEIO IRRADIADO "IN SITU"

C.13 - Mistura 1 - "in situ"

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	± Sn	Dm	± SDm	Rs	± SRs
0 kGy	1.1	.35	2.86	.32	442	28	7.17	.13	1.71	.07
0 kGy	1.3	.35	3.95	.43	467	22	10.28	.18	1.03	.03
0 kGy	1.2	.35	4.83	.57	398	14	12.8	.22	.59	.01
0 kGy	1.5	.35	5.48	.71	330	9	14.65	.25	.86	.01
0 kGy	1.4	.35	6.82	1.11	209	3	18.48	.32	0	0
180 kGy	1.1	.35	4.84	.43	702	65	12.82	.45	2.2	.14
180 kGy	1.3	.35	6.81	.62	668	43	18.45	.63	.91	.04
180 kGy	1.2	.35	7.85	.72	659	36	21.42	.73	1.38	.05
180 kGy	1.5	.35	9.66	.82	769	37	26.59	.9	1.47	.05
180 kGy	1.4	.35	12.28	1.27	518	16	34.08	1.14	0	0

C.14 - Mistura 2 - "in situ"

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	± Sn	Dm	± SDm	Rs	± SRs
0 kGy	2.1	.35	.81	.11	300	55	1.31	.04	3.53	.46
0 kGy	2.2	.35	1.8	.22	371	34	4.14	.08	2.23	.14
0 kGy	2.3	.35	3.07	.45	258	11	7.77	.14	.02	0
0 kGy	2.4	.35	3.09	.45	261	11	7.82	.14	0	0
180 kGy	2.1	.35	1.23	.13	496	77	2.51	.06	4.35	.48
180 kGy	2.2	.35	2.71	.27	558	42	6.74	.12	2.35	.12
180 kGy	2.3	.35	4.31	.53	366	14	11.31	.2	.02	0
180 kGy	2.4	.35	4.33	.53	370	14	11.37	.2	0	0

C.15 - Mistura 13 - "in situ"

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ± Sn	Dm ± SDm	Rs ± SRs
0 kGy	3.1	.35	1.04	.15	266 36	1.97 .05	2.7 .26
0 kGy	3.2	.35	1.89	.22	409 38	4.4 .09	3.39 .22
0 kGy	3.3	.35	3.65	.39	485 25	9.42 .17	3.86 .14
0 kGy	3.4	.35	7.26	.71	579 16	19.74 .34	0 0
180 kGy	3.1	.35	1.97	.22	444 41	4.62 .09	3.48 .22
180 kGy	3.2	.35	3.6	.33	659 40	9.28 .17	4.14 .18
180 kGy	3.3	.35	6.91	.61	711 23	18.74 .32	4.89 .11
180 kGy	3.4	.35	13.77	1.04	972 19	38.34 .65	0 0

C.16 - Mistura 4 - "in situ"

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ± Sn	Dm ± SDm	Rs ± SRs
0 kGy	4.1	.34	1.27	.17	309 29	2.73 .05	1.64 .11
0 kGy	4.3	.34	1.8	.21	407 31	4.29 .07	.76 .04
0 kGy	4.2	.34	2.14	.31	264 13	5.29 .08	1.72 .06
0 kGy	4.4	.34	3.09	.34	457 21	8.08 .12	1.61 .05
0 kGy	4.5	.34	4.19	.46	460 16	11.32 .16	0 0
180 kGy	4.1	.35	2.24	.22	574 53	5.4 .1	2.25 .14
180 kGy	4.3	.35	3.54	.46	328 14	9.11 .16	.02 0
180 kGy	4.2	.35	3.56	.46	332 14	9.17 .16	2.18 .06
180 kGy	4.4	.35	5.25	.45	754 34	14 .24	2.68 .08
180 kGy	4.5	.35	7.85	.69	717 21	21.42 .37	0 0

ESTABILIDADE TÉRMICA - CG-500

C.17 - Série A - Coluna 0 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ± Sn	Dm ± SDm
200 °C	2.2	.3	1.42	.11	924 171	3.73 .09
250 °C	2.2	.3	1.42	.11	924 171	3.73 .09
300 °C	2.2	.3	1.37	.11	860 159	3.56 .09
350 °C	2.2	.3	1.77	.12	1206 205	4.9 .11
400 °C	2.2	.3	1.49	.09	1519 344	3.96 .09

C.18 - Série A - Coluna 280 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ± Sn	Dm ± SDm
200 °C	2.2	.3	1.15	.08	1145 292	2.83 .07
250 °C	2.2	.3	1.1	.08	1048 267	2.66 .07
300 °C	2.2	.3	1.18	.09	953 216	2.93 .07
350 °C	2.2	.3	1.18	.09	953 216	2.93 .07
400 °C	2.2	.3	1.31	.1	951 194	3.36 .08

C.19 - Série B - Coluna 0 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	±	Sn	Dm	±	SDm
200 °C	2.2	.3	3.9	.35	688		100	12		.63
250 °C	2.2	.3	3.32	.32	596		95	10.06		.53
300 °C	2.2	.3	2.25	.25	449		91	6.5		.36
350 °C	2.2	.3	1.72	.22	338		78	4.73		.28
400 °C	2.2	.3	1.6	.2	354		90	4.33		.26

C.20 - Série B - Coluna 280 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	±	Sn	Dm	±	SDm
200 °C	2.2	.3	2.11	.13	1460		229	6.03		.13
250 °C	2.2	.3	2.09	.13	1433		224	5.96		.13
300 °C	2.2	.3	2.06	.14	1200		174	5.86		.13
350 °C	2.2	.3	1.82	.14	937		136	5.06		.11
400 °C	2.2	.3	2.07	.17	822		98	5.89		.13

C.21 - Série C - Coluna 280 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ± Sn	Dm ± SDm
200 °C	2.2	.3	1.86	.12	1332 113	5.2 .06
250 °C	2.2	.3	1.77	.1	1737 177	4.9 .05
300 °C	2.2	.3	1.72	.1	1640 167	4.73 .05
350 °C	2.2	.3	1.75	.09	2096 237	4.83 .05
400 °C	2.2	.3	1.55	.08	2081 265	4.16 .05

C.22 - Série C - Coluna 440 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n ± Sn	Dm ± SDm
200 °C	2.2	.32	1.8	.18	554 49	4.62 .08
250 °C	2.2	.32	1.87	.21	439 33	4.84 .08
300 °C	2.2	.32	1.85	.26	280 17	4.78 .08
350 °C	2.2	.32	1.98	.47	98 3	5.18 .09
400 °C	2.2	.32	-	-	- -	- -

ESTABILIDADE TÉRMICA - CG-MASTER

C.23 - Série A - Coluna 40 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	±	Sn	Dm	±	SDm
200 °C	2.2	.11	1.08	.1	646		104	8.81		.41
250 °C	2.2	.11	1.15	.11	606		89	9.45		.43
300 °C	2.2	.11	1.12	.11	574		84	9.18		.42
350 °C	2.2	.11	1.1	.11	554		81	9		.42
400 °C	2.2	.11	1.03	.11	486		71	8.36		.39

C.24 - Série A - Coluna 280 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	±	Sn	Dm	±	SDm
200 °C	2.2	.3	1.15	.08	1145		292	2.83		.07
250 °C	2.2	.3	1.13	.09	874		198	2.76		.07
300 °C	2.2	.3	1.11	.08	1067		136	2.69		.03
350 °C	2.2	.3	.91	.09	566		128	2.03		.06
400 °C	2.2	.3	.91	.08	717		91	2.03		.03

C.25 - Série B - Coluna 0 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	± Sn	Dm	± SDm
200 °C	2.2	.3	2.12	.2	623	159	6.06	.34
250 °C	2.2	.3	2.05	.2	582	148	5.83	.33
300 °C	2.2	.3	2.05	.22	481	111	5.83	.33
350 °C	2.2	.3	2.3	.27	402	76	6.66	.37
400 °C	2.2	.3	2.34	.3	337	57	6.8	.38

C. 26 - Série B - Coluna 40 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	± Sn	Dm	± SDm
200 °C	2.2	.11	1.13	.13	418	52	9.27	.43
250 °C	2.2	.11	1.07	.11	524	77	8.72	.4
300 °C	2.2	.11	1.07	.13	375	46	8.72	.4
350 °C	2.2	.11	1.04	.13	354	44	8.45	.39

C.27 - Série B - Coluna 280 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	± Sn	Dm	± SDm
200 °C	2.2	.3	2.17	.15	1160	157	6.23	.14
250 °C	2.2	.3	2.08	.15	1066	145	5.93	.13
300 °C	2.2	.3	2.21	.15	1203	163	6.36	.14
350 °C	2.2	.3	1.82	.15	816	111	5.06	.11
400 °C	2.2	.3	2.07	.18	733	83	5.89	.13

C.28 - Série C - Coluna 280 kGy

Tratamento	Mis/Comp	tM	tR	wh	n	± Sn	Dm	± SDm
200 °C	2.2	.29	1.7	.15	712	76	4.86	.09
250 °C	2.2	.29	1.74	.16	655	66	5	.09
300 °C	2.2	.29	1.89	.16	773	78	5.51	.1
350 °C	2.2	.29	1.92	.18	630	56	5.62	.1
400 °C	2.2	.29	1.89	.19	548	46	5.51	.1

APÊNDICE D

ESTIMATIVA DO DESVIO PADRÃO DE ALGUNS PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

ERROR PROPAGATION IN MANUALLY MEASURED
CHROMATOGRAPHIC PARAMETERS

Lúcia C. Mascioli, Maria José T.F. dos Santos, Martha Adaime,
Kenneth E. Collins and Carol H. Collins*

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154
13081 Campinas, SP - Brasil

*author to whom correspondence should be addressed

KEYWORDS: chromatographic parameters
error propagation
chromatogram chart speed

Presented at the III Latin American Chromatography Congress

SUMMARY

Chromatographic parameters such as theoretical plate number, mass distribution ratio and resolution between two adjacent peaks are commonly used for column evaluation. Since these parameters are not measured directly, but are calculated from measurable primary quantities such as retention time and peak width at half height, the estimate of standard error of these calculated quantities reflect the measurement errors in the primary quantities. The error propagation formula for the uncertainties associated with n , R_s and D_m has been deduced and applied to actual chromatograms. It is found that the errors in measurement of the peak width at half height have much more influence on the resulting values than do errors in measurement of retention time. Errors are acceptably small if the chart speed used to record the chromatograms is sufficiently fast that the retention distance is at least 12 cm and the width at half height at least 2 cm.

INTRODUCTION

Column characterization in either gas or liquid chromatography is commonly carried out using one or more of such chromatographic parameters as theoretical plate number (n), mass distribution ratio (D_m) or resolution between two adjacent peaks (R_s). These parameters are calculated as functions of the retention time of a solute (t_R) and the band width at the base line (w_b) or at half height (w_h). In these expressions, t_R , t_M (the retention time of an unretained solute), w_b and w_h are primary quantities obtained by direct measurement from the relevant chromatograms. Associated with these measured values are experimental errors that will propagate to the calculated values of n , D_m and R_s . The magnitude of these errors, when the measurements are taken manually, has been determined by Ball *et al.* [1,2] and their effect on quantitation described [3,4]. The present work considers the effects that these errors inherent in manual measurement have on the chromatographic parameters used to characterize column performance.

EXPERIMENTAL

A synthetic hydrocarbon mixture (C_6-C_9) was used to obtain real chromatograms on an Instrumentos Científicos CG 500 gas chromatograph equipped with a flame ionization detector and used with a 1.7 m x 1/8" stainless steel column packed with 17% SE-30 on Chromosorb W-HP (80/100 mesh) placed to permit on-column injection. Nitrogen was used as the mobile phase at 30 mL/min. Column temperature was 80°C and the injector and detector were maintained at 140°C. The output from the detector was fed to a 10 mV potentiometric recorder (RB 101 ECB - Equipamentos Científicos do Brasil). The chart speed was varied from 1 to 10 cm per minute.

Typical chromatograms are shown in Figures 1 and 2. Chromatograms at several chart speeds were used to obtain values of t_M , t_R and w_h (all in cm) by manual measurement with a good quality flexible ruler, after drawing the appropriate tangents and perpendiculars [1]. The errors in these

measurements were taken to be 0.29, 0.29 and 0.51 mm, respectively [2].

The equations for error calculation are derived in the Appendix.

RESULTS

The relative estimate of standard error in the theoretical plate number (S_n/n), resolution (S_{Rs}/R_s) and the mass distribution ratio (S_{Dm}/D_m) from chromatograms obtained using different chart speeds are shown in Figures 3-5, plotted, respectively, against w_h , $w_{h1}+w_{h2}$ and t_R . S_n/n and S_{Rs}/R_s , as expressed in equations A10 and A11, are also functions of t_R . However, when the retention time is greater than 5 cm, the more accentuated relative estimates of the error occur using w_h . Even greater errors are inherent from the use of w_b . As seen in Figures 3 and 4, to have a relative estimate of standard error less than 5% in either the plate number or resolution, the manually measured peak width at half height must be at least 2 cm.

Since the mass distribution ratio is a function of retention times, t_R is the only relevant parameter. As shown in Figure 5, error is minimized only when the retention distance is at least 12 cm.

Table 1 compares the values of these parameters calculated from the chromatograms shown in Figures 1 and 2. Although the absolute values for the theoretical plate number are similar for the four peaks from both chromatograms, the relative estimates of standard error for the peaks in Figure 1 are all above 25%, with the early peaks having errors which could be of similar magnitude to the observed value. The relative estimate of standard error for the same peaks, as determined from the chromatogram shown in Figure 2, are quite reasonable except for peak 1, which has a retention time of but two minutes and a relative error of 20%. The effect of chart speed is less pronounced on the mass distribution ratio and on the resolution between two adjacent peaks.

Thus, to minimize the uncertainties associated with the calculation of chromatographic parameters measured manually, for use in column evaluation, the chart speed should be fast enough to obtain retention times (distances) of at least 12 cm and widths at half height of at least 2 cm.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Maria Zoraide M.C. Soares for checking the derived formulas and CNPq for financial support.

REFERENCES.

1. D.L. Ball, W.E. Harris and H.W. Habgood; J. Gas Chromatogr. 5 (1967) 613.
2. D.L. Ball, W.E. Harris and H.W. Habgood; Anal. Chem. 40 (1968) 129.
3. D.L. Ball, W.E. Harris and H.W. Habgood, Anal. Chem. 40 (1968) 1113.
4. M.F. Delaney; Analyst 107 (1982) 606.
5. F. Daniels et al.; "Experimental Physical Chemistry" 7th ed., McGraw Hill Book Co., Inc., New York, 1970, pp. 431 - 438.

APENDIX

In a general way, if a final quantity $\underline{U}$ is given by a known function of the measureable independent quantities $\underline{x}$, $\underline{y}$ and $\underline{z}$, one can write:

$$\underline{U} = \underline{U}(\underline{x}, \underline{y}, \underline{z}) \quad [A1]$$

From this function, several expressions to give the propagated error associated with $\underline{U}$ can be deduced from the experimental errors in $\underline{x}$, $\underline{y}$ and $\underline{z}$.

Following the error classification given by Daniels et al. [5], if the errors $\Delta\underline{x}$, $\Delta\underline{y}$ and $\Delta\underline{z}$ considered in $\underline{x}$, $\underline{y}$ and $\underline{z}$ are systematic errors (magnitude and sign known), the expression that gives the propagation of the error can be obtained from:

$$d\underline{U} = \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{x}} \right)_{\underline{y}, \underline{z}} d\underline{x} + \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{y}} \right)_{\underline{x}, \underline{z}} d\underline{y} + \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{z}} \right)_{\underline{x}, \underline{y}} d\underline{z} \quad [A2]$$

where the partial derivatives are deduced from the relation by means of which $\underline{U}$ itself is calculated. When the considered errors, $d\underline{x}$, $d\underline{y}$ and $d\underline{z}$, assume finite values, equation A2 can be rewritten in terms of finite changes:

$$\Delta\underline{U} = \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{x}} \right)_{\underline{y}, \underline{z}} \Delta\underline{x} + \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{y}} \right)_{\underline{x}, \underline{z}} \Delta\underline{y} + \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{z}} \right)_{\underline{x}, \underline{y}} \Delta\underline{z} \quad [A3]$$

where $\Delta\underline{U}$ approximates the finite change in the calculated value of $\underline{U}$ which results from the changes $\Delta\underline{x}$, $\Delta\underline{y}$ and $\Delta\underline{z}$ in the independent variables $\underline{x}$, $\underline{y}$ and $\underline{z}$, on which $\underline{U}$ is evaluated:

$$\Delta\underline{U} = \underline{U}(\underline{x} + \Delta\underline{x}, \underline{y} + \Delta\underline{y}, \underline{z} + \Delta\underline{z}) - \underline{U}(\underline{x}, \underline{y}, \underline{z}) \quad [A4]$$

If the errors $\Delta\underline{x}$, $\Delta\underline{y}$ and $\Delta\underline{z}$ associated with $\underline{x}$, $\underline{y}$ and $\underline{z}$ are random but obtained as the uncertainty in a single measurement, then $\underline{x} = \underline{x}_m \pm \Delta\underline{x}$, $\underline{y} = \underline{y}_m \pm \Delta\underline{y}$ and $\underline{z} = \underline{z}_m \pm \Delta\underline{z}$ and the expression which gives the extreme value for the absolute magnitude of the uncertainty $\Delta\underline{U}$ associated with $\underline{U}$ as a function of the uncertainties $\Delta\underline{x}$, $\Delta\underline{y}$ and $\Delta\underline{z}$ is:

$$|\Delta U| = \left| \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{y,z} \right| |\Delta x| + \left| \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_{x,z} \right| |\Delta y| + \left| \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)_{x,y} \right| |\Delta z| \quad [A5]$$

where $\underline{x} = \underline{x}_m$, $\underline{y} = \underline{y}_m$ and $\underline{z} = \underline{z}_m$.

Lastly, If the errors are governed by a Gaussian distribution and the $\underline{x}$, $\underline{y}$ and $\underline{z}$ variables are measured several times, the mean of the measured values ($\bar{x}$, $\bar{y}$ and $\bar{z}$) and an estimate of their respective standard errors (S_x , S_y and S_z) can be calculated and the square of equation A2 is used as the expression for the propagation of this indeterminate error in the final result:

$$(S_U)^2 = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{y,z}^2 (S_x)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_{x,z}^2 (S_y)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)_{x,y}^2 (S_z)^2 \quad [A6]$$

The cross-product terms will tend to cancel out if $\underline{x}$, $\underline{y}$ and $\underline{z}$ are independent variables.

In the present work, error propagation was done using the square of the total differential equation (equation A6) for n , R_s and D_m , using the definitions:

$$n = 5.545 (t_R^2 / w_h^2) \quad [A7]$$

$$R_s = 1.177 (t_{R2} - t_{R1}) / (w_{h2} + w_{h1}) \quad [A8]$$

$$D_m = (t_R - t_M) / t_M \quad [A9]$$

to obtain the respective relative estimates of standard error associated with these variables:

$$\frac{S_n}{n} = \pm 2 \left[(S_{t_R} / t_R)^2 + (S_{w_h} / w_h)^2 \right]^{1/2} \quad [A10]$$

$$\frac{S_{Rs}}{R_s} = \pm \left[\left(\frac{s_{t_{R2}}}{t_{R2} - t_{R1}} \right)^2 + \left(\frac{s_{t_{R1}}}{t_{R2} - t_{R1}} \right)^2 + \left(\frac{s_{w_{h1}}}{w_{h1} + w_{h2}} \right)^2 + \left(\frac{s_{w_{h2}}}{w_{h1} + w_{h2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad [A11]$$

$$\frac{S_{Dm}}{Dm} = \pm \frac{1}{t_R - t_M} \left[(s_{t_R})^2 + \left(\frac{t_R}{t_M} s_{t_M} \right)^2 \right]^{1/2} \quad [A12]$$

TABLE 1: Chromatographic characterization parameters with their respective estimates of standard error calculated from chromatograms obtained at different chart speeds.

chart speed (cm/min)	parameter	peak	calculated value	estimate of standard error	relative estimate of standard error (%)
0.63 ^a	n ^b	1	449	>>157	>> 35
		2	474	>165	> 35
		3	484	146	30
		4	500	125	25
	Dm ^c	2	9.56	>>0.21	>>2.2
	Rs ^d	3-4	3.5	0.2	6
2.5 ^e	n	1	346	69	20
		2	437	44	10
		3	455	32	7
		4	510	25	5
	Dm	2	8.15	0.14	1.8
	Rs	3-4	3.6	0.1	3.6

a. from the chromatogram shown in Figure 1

b. calculated using equation A7

c. calculated using equation A9

d. calculated using equation A8

e. from the chromatogram shown in Figure 2

FIGURE TITLES

Figure 1: Gas chromatogram of a mixture of hydrocarbons at a chart speed of 0.63 cm/min (1/4 inch per minute). Peak identities: 1=n-hexane; 2=n-heptane; 3=n-octane; 4=n-nonane. Chromatographic conditions are given in the text.

Figure 2: Gas chromatogram of a mixture of hydrocarbons at a chart speed of 2.5 cm/min (1 inch per minute). All other conditions as in Figure 1.

Figure 3: Calculated values of the relative estimate of standard error in the theoretical plate number (S_n/n) as a function of the peak width at half height (w_h).

Figure 4: Calculated values of the relative estimate of standard error in the resolution between two adjacent peaks (S_{RS}/R_s) as a function of the sum of the peak widths at half height ($w_{h1} + w_{h2}$).

Figure 5: Calculated values of the relative estimate of standard error in the mass distribution ratio (S_{Dm}/Dm) as a function of the retention time (t_R).

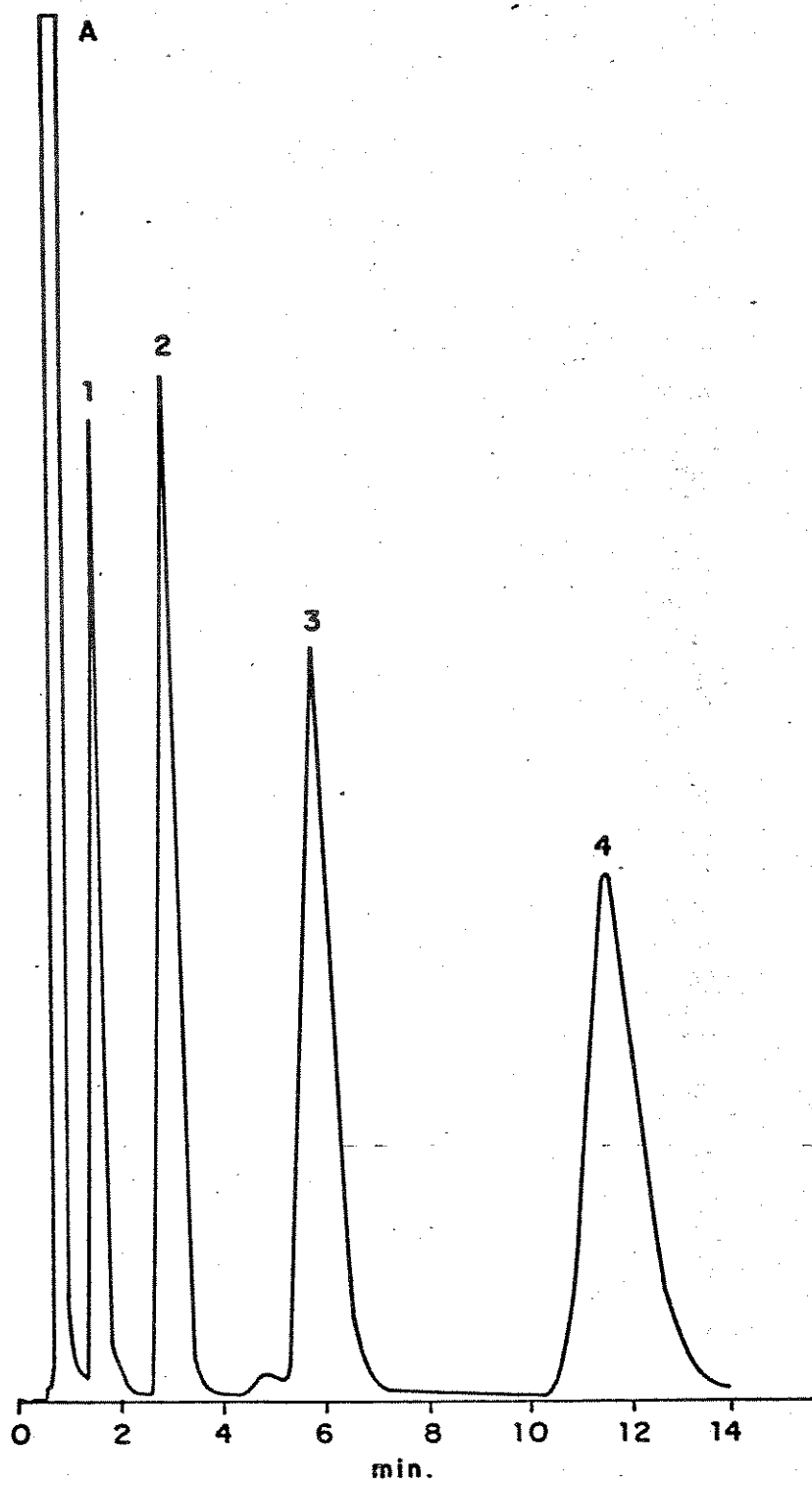


FIGURE 1

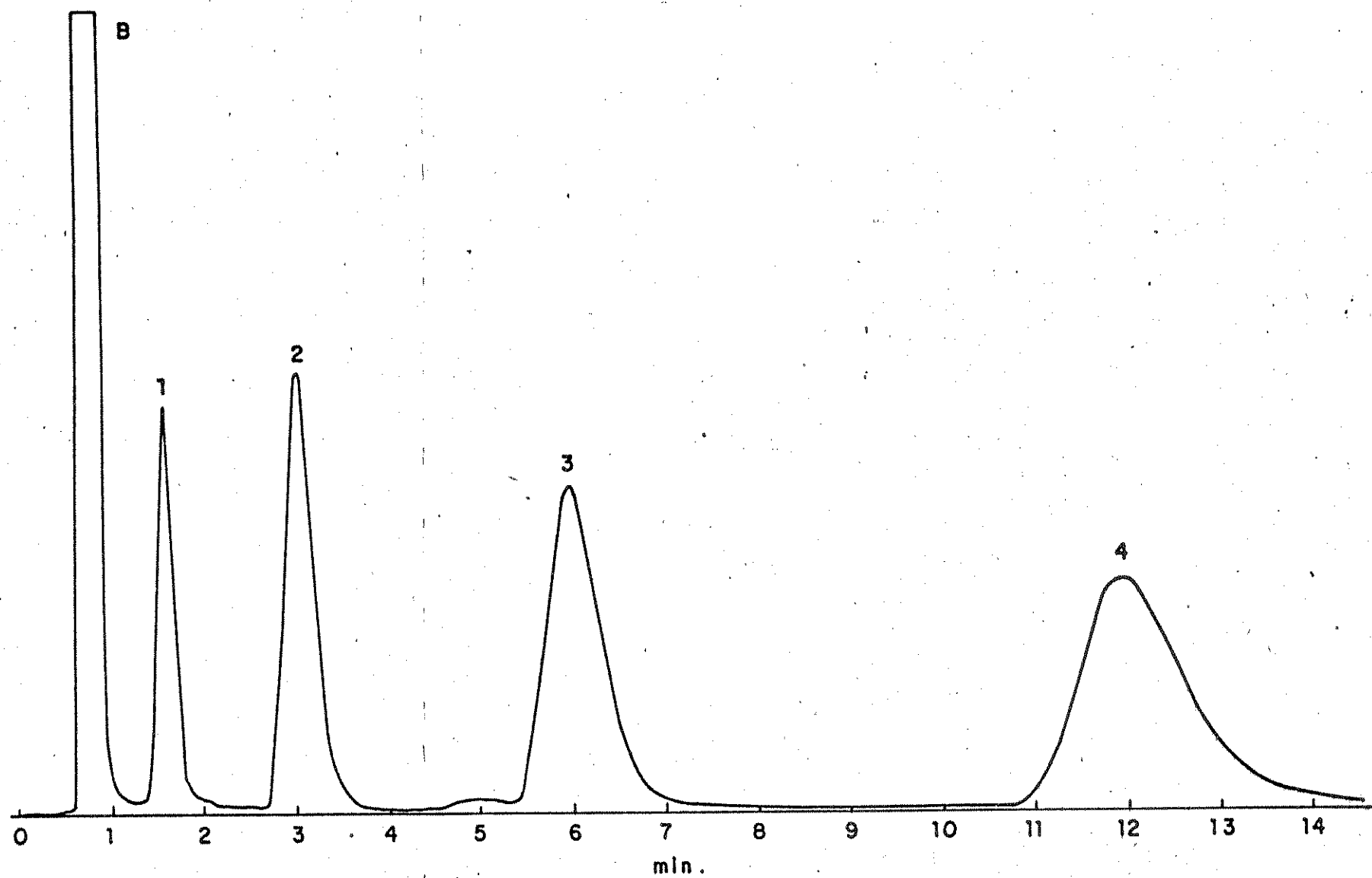


FIGURE 2

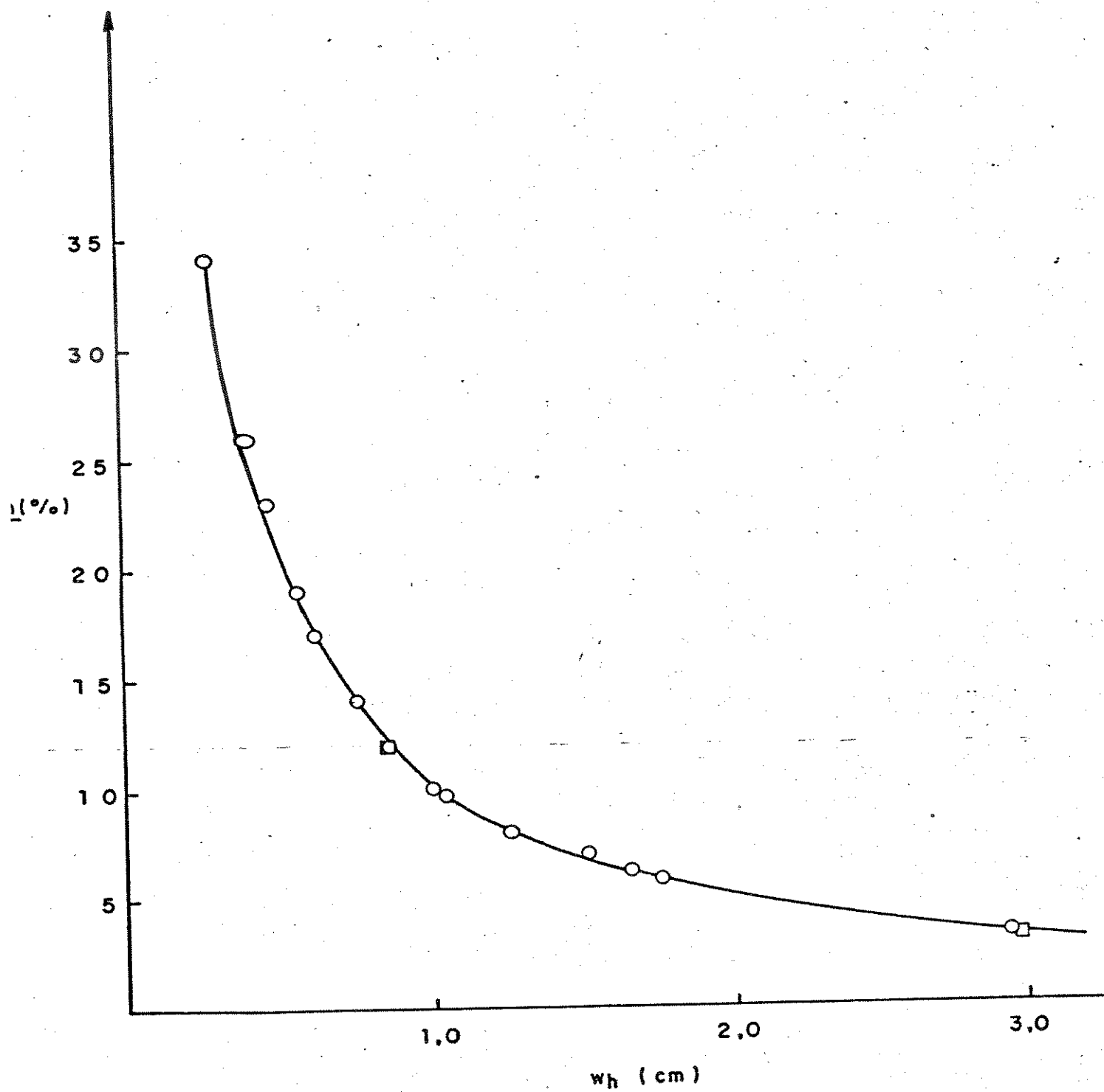


FIGURE 3

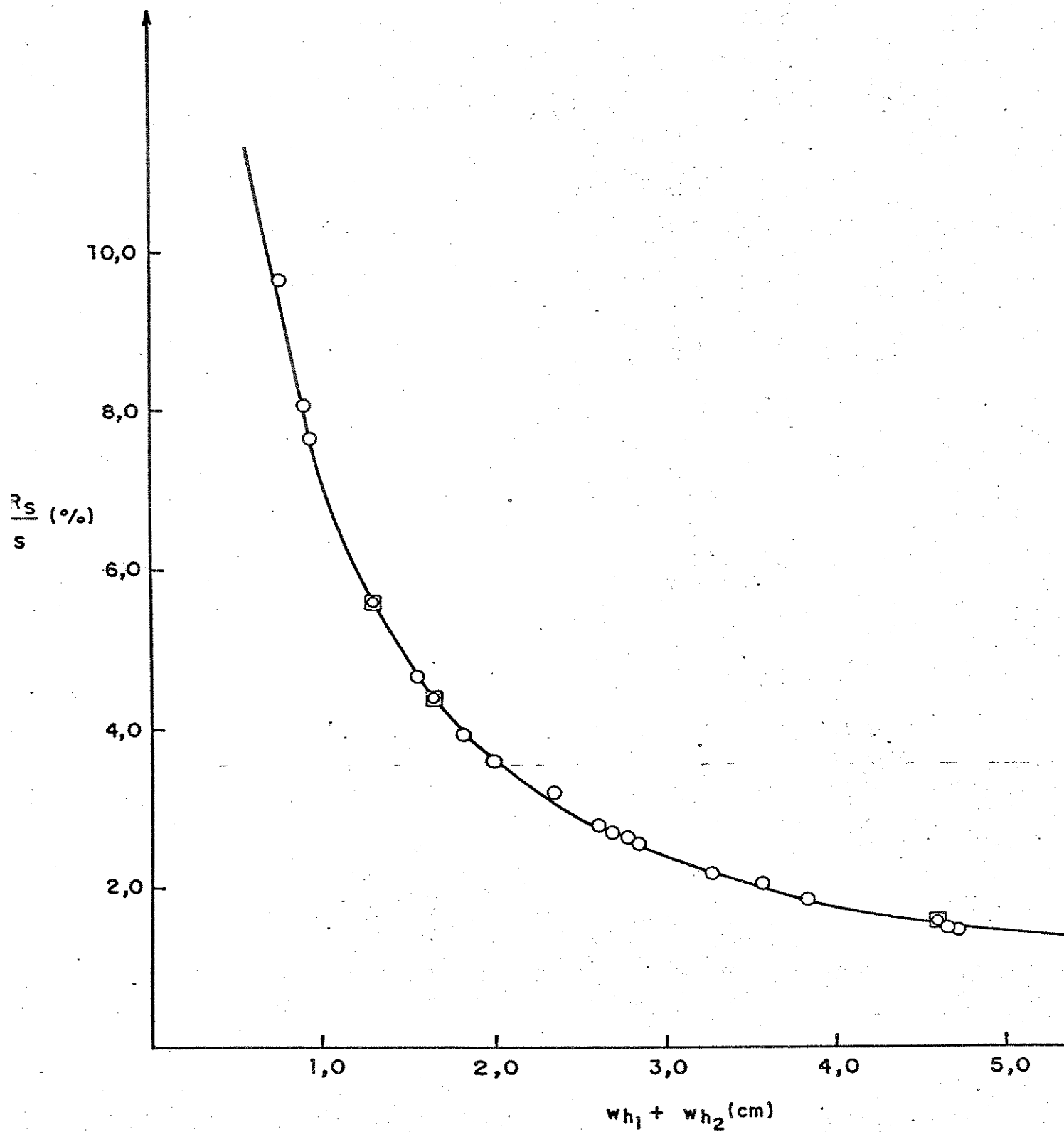


FIGURE 4

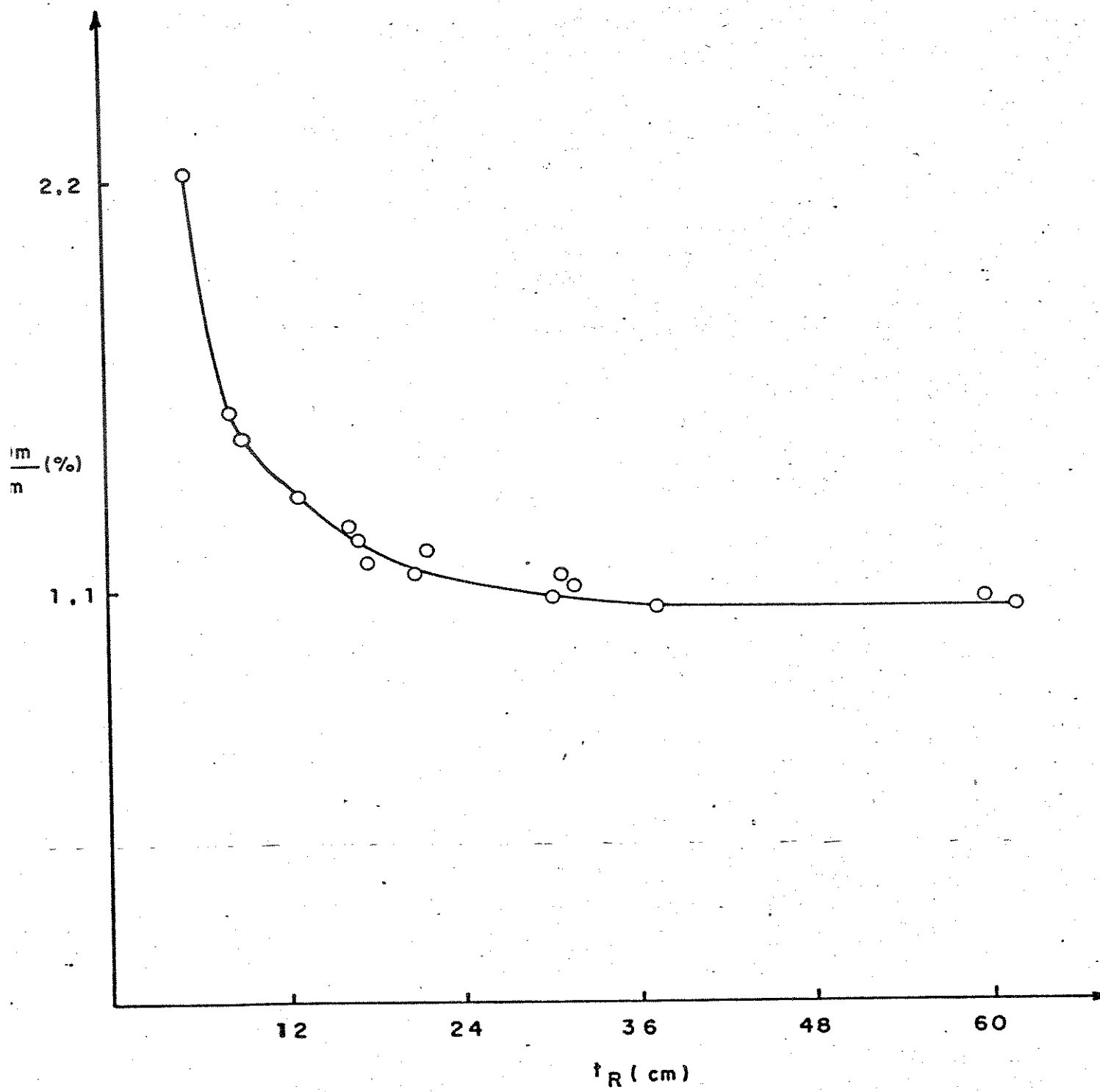


FIGURE 5