

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final
da Tese defendida por Martha Adaime Basso
e Aprovada pela Comissão Julgadora no dia
11 de setembro de 1989.

15 de setembro de 1989
Carol

AVALIAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COMO AGENTE DE
IMOBILIZAÇÃO DE ALGUMAS FASES ESTACIO-
NÁRIAS SOBRE SUPORTES PARA USO
EM CROMATOGRAFIA GASOSA

Martha Adaime Basso
Tese de Doutorado

Prof.^a Dr.^a Carol Hollingworth Collins T
Orientadora *Collins, Carol Hollingworth*

Campinas - SP
1989



Aos meus pais, Jorge e Lecy e
aos meus sogros, Hertha e Alcides,
por todo apoio e compreensão.

Ao meu marido Ernani,
pelo amor e incentivo
nos momentos difíceis.

Dedico esta tese.

AGRADECIMENTOS

- À Prof.^a Dr.^a Carol Collins pela orientação, apoio e amizade.
- Aos Prof.^s Dr.^s Kenneth Collins e Antônio Luiz Pires Valente pela colaboração e interesse demonstrados.
- Ao Prof. Dr. Roberto Rittner Neto pela amizade e pelos vários reagentes cedidos para este trabalho.
- Aos Prof.^s Dr.^s João Carlos de Andrade e Oswaldo E. S. Godinho pelas discussões sempre proveitosas.
- À Prof.^a Dr.^a Isabel Jardim, grande amiga, sempre presente no desenvolvimento deste trabalho.
- À querida amiga Solange pelo constante apoio e demonstração de amizade em todos os difíceis momentos deste trabalho.
- À Dedê, amiga com quem compartilhei muitos momentos deste trabalho, pelas discussões e pela amizade.
- Às amigas Li, Fátima e Lúcia pela amizade e lições de vida e convivência.
- Ao Joãozinho, pela amizade e auxílio prestado no laboratório.
- Aos colegas de laboratório, Cida, Pierina, Guadalupe, Bertran, Valim, Priscila, Chico, Rosana e Ileana pelo bom relacionamento.

- Ao Paulo e ao Romeu pelo desenvolvimento do programa computacional para os cálculos cromatográficos.
- À minha irmã Vera, pelas palavras de incentivo na fase de redação desta tese.
- Ao "Charles" e ao seu companheiro, Fábio, por tornarem possível a realização da parte experimental.
- Aos amigos Dennis e Márcia pelo constante incentivo e bom relacionamento.
- Ao Hugo e à Mara pelo apoio na fase inicial deste trabalho.
- À Vera e ao Paulo, pelos bons momentos vividos nestes cinco anos.
- Ao Ernani, Carlos Kaiser e à Sônia pela dedicação na aquisição dos espectros de R.M.N. de Carbono-13 e à Cássia, pela aquisição dos termogramas.
- Ao Everaldo pela execução dos desenhos e à Sílvia pelo serviço de datilografia.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.
- Ao Instituto de Química pela oportunidade concedida.
- A autora e sua orientadora agradecem a IBRAS-CBO pela facilidade na irradiação dos materiais de recheio, utilizados na realização deste trabalho.

ÍNDICE

	Página
- Resumo.....	xx
- Abstract.....	xxi
 <u>PARTE I</u>	
- Introdução e Objetivos.....	02
- Apresentação do Trabalho.....	04
 <u>PARTE II</u>	
- Revisão Bibliográfica.....	06
- Secção 1: Considerações Gerais sobre Cromatografia Gasosa.....	07
- Secção 2: Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas para Uso em Cromatografia Gasosa.....	15
2.1. Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas em Colunas Capilares.....	18
2.1.1. Imobilização Via Agentes Químicos	18
2.1.2. Imobilização Via Radiação de Baixa Energia (Calor).....	21
2.1.3. Imobilização Via Radiações de Alta Energia.....	23
2.2. Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas sobre Suportes.....	26
2.2.1. Imobilização sobre Suporte Via Agentes Químicos.....	27
2.2.2. Imobilização sobre Suporte Via Radiação de Baixa Energia (Calor)	28
2.2.3. Imobilização sobre Suporte Via Radiação de Alta Energia.....	29

Página

- Secção 3: Radiação Gama e Seus Efeitos em Polímeros....	31
3.1. Fontes Emissoras de Raios Gama.....	31
3.2. Interação dos Raios Gama com a Matéria..	34
3.3. Efeitos da Radiação Gama em Polímeros...	37
3.3.1. Formação de Ligações Entrecruzadas	38
3.3.2. Degradação.....	39

PARTE III

- Parte Experimental.....	40
1. Materiais.....	41
1.1. Reagentes e Solventes.....	41
1.1.1. Reagentes e Solventes P.A.....	41
1.1.2. Reagentes e Solventes Purificados.....	42
1.1.3. Reagentes Sintetizados.....	42
1.2. Fases Estacionárias e Suportes.....	42
1.3. Gases Empregados para Cromatografia.....	44
2. Instrumentação.....	45
3. Preparação dos Materiais de Recheio.....	45
3.1. Recobrimento do Suporte.....	45
3.2. Preparo das Amostras para Irradiação.....	47
3.3. Imobilização das Fases Estacionárias Líquidas por Irradiação.....	47
3.4. Imobilização das Fases Estacionárias Líquidas por Tratamento Térmico.....	49
4. Testes Físicos com os Materiais de Recheio.....	50
4.1. Espectroscopia no Infra-Vermelho.....	50
4.2. Termogravimetria.....	50
4.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (R.M.N.).....	51

	Página
4.3.1. R.M.N. de Próton.....	51
4.3.2. R.M.N. de Carbono-13.....	52
5. Teste Químico com os Materiais de Recheio: Extração por Solventes.....	52
6. Testes Cromatográficos.....	55
6.1. Confecção das Colunas.....	55
6.2. Avaliação das Colunas.....	59
6.2.1. Estabelecimento das Condições Utilizadas nas Separações.....	61
6.2.2. Estabelecimento do Método de Injeção....	62
6.2.3. Determinação do Tempo de Retenção de um Solute Não-Retido (t_M).....	63
6.2.4. Cálculos dos Parâmetros Cromatográficos.	63
6.3. Lavagem com Solventes em Coluna Cromatográfica.	64
6.3.1. Método Simples.....	64
6.3.2. Método de Vigh e Etler.....	64
6.4. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica..	66
6.4.1. Método Isotérmico.....	66
6.4.2. Método da Temperatura Programada.....	67
 <u>PARTE IV</u>	
- Apresentação e Discussão dos Resultados.....	68
• Fases Apolares	
- Secção 1: Material de Recheio com 20% de SP-2100/0,1% Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100/120.....	70
1.1. Extração por Solventes.....	70
1.2. Avaliação Cromatográfica.....	71
1.3. Termogravimetria.....	81
1.4. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica.....	81

	Página
1.5. Espectroscopia no Infra-Vermelho.....	82
- Secção 2: Material de Recheio com 14% de SE-30 sobre Chromosorb W 80/100.....	85
2.1. Extração por Solventes.....	85
2.2. Avaliação Cromatográfica.....	86
2.3. Espectroscopia no Infra-Vermelho.....	90
2.4. Lavagem com Solventes em Coluna Cromatográfica.....	92
2.5. Termogravimetria.....	93
2.6. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica.....	95
• Fases Polares	
- Secção 3: Material de Recheio com 19% de Carbowax 1000 sobre Supelcoport 80/100.....	98
3.1. Extração por Solventes.....	98
3.2. Avaliação Cromatográfica.....	99
3.3. Termogravimetria.....	101
3.4. Espectroscopia no Infra-Vermelho.....	102
- Secção 4: Material de Recheio com 18% de Carbowax 20 M sobre Chromosorb P 30/60.....	103
4.1. Extração por Solventes.....	103
4.2. Avaliação Cromatográfica.....	104
4.3. Termogravimetria.....	106
4.4. Espectroscopia no Infra-Vermelho.....	107
- Secção 5: Material de Recheio com 15% de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W 80/100.....	110
5.1. Extração por Solventes.....	110
5.2. Avaliação Cromatográfica.....	111

Página

5.3. Estabilidade Térmica em Coluna Cromato- gráfica.....	116
5.4. Termogravimetria.....	118
5.5. Espectroscopia no Infra-Vermelho.....	119
- Secção 6: Material de Recheio com 12% de Carbowax 20 M/ 1% de Silicone DC-704 sobre Chromosorb W 80/100 ...	121
6.1. Extração por Solventes.....	121
6.2. Avaliação Cromatográfica.....	122
6.3. Estabilidade Térmica em Coluna Cromato- gráfica.....	126
6.4. Termogravimetria.....	129
6.5. Espectroscopia no Infra-Vermelho.....	129
- Secção 7: Material de Recheio com 16% de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W 80/100, Irradiado Sob Vácuo	132
7.1. Extração por Solventes.....	132
7.2. Avaliação Cromatográfica.....	133
7.3. Estabilidade Térmica em Coluna Cromato- gráfica.....	136
7.4. Termogravimetria.....	137
7.5. Espectroscopia no Infra-Vermelho.....	138

PARTE V

- Considerações Finais.....	140
- Secção 1: Conclusões.....	141
- Secção 2: Direções Futuras.....	146
- Referências Bibliográficas.....	147
- Apêndices.....	160

ÍNDICE DE APÊNDICES

Página

Apêndice A

- Desvio Médio Absoluto e Estimativa do Desvio Padrão do Método Usado para Extrações..... 161

Apêndice B

- Programa para os Cálculos Cromatográficos..... 163

Apêndice C

- Expressões para o Cálculo do Erro Embutido nos Cálculos dos Parâmetros Cromatográficos..... 164

Apêndice D

- Tabelas com os Parâmetros Cromatográficos Calculados. 168

Apêndice E

- Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros dos Materiais de Recheio Estudados..... 202

Apêndice F

- Espectros..... 207

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura II.1.1 - Cromatograma com as Medidas Relacionadas à Determinação dos Parâmetros Cromatográficos.....	11
Figura II.2.1 - Esquema Representativo das Vantagens Apresentadas pelas Fases Ligadas.....	16
Figura II.2.2 - Esquema Representativo de um Polimetilsilicone Imobilizado.....	17
Figura II.3.1 - Esquema de Decaimento do Cobalto-60 (A) e do Césio-137 (B).....	32
Figura II.3.2 - Esquema Representativo do Efeito Fotoelétrico.....	35
Figura II.3.3 - Esquema Representativo do Efeito Compton	36
Figura II.3.4 - Esquema Representativo da Produção de Pares.....	36
Figura II.3.5 - Esquema Representativo do Entrecruzamento.....	38
Figura II.3.6 - Tipos de Unidades Estruturais.....	39

	Página
Figura III.1 - Esquema Básico do Irradiador.....	48
Figura III.2 - Termograma obtido para 10% de SP-2100/ 0,1% Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100 /120.....	51
Figura III.3 - Aparelhagem Usada para Extrações.....	53
Figura III.4 - Esquema do Método de Injeção Utilizado..	63
Figura III.5 - Cromatograma da Mistura I (Tabela III.5)	65
Figura IV.1.1 - Cromatogramas da Mistura I (Tabela III.5)	72
Figura IV.1.2 - Cromatogramas da Mistura IV (Tabela III.5)	73
Figura IV.1.3 - Incertezas nos Cálculos de D_m em Função do t_R	76
Figura IV.1.4 - Incertezas nos Cálculos da R_s em Função da Soma das Larguras a Meia Altura dos Picos Utilizados no Cálculo da R_s	77
Figura IV.1.5 - Incertezas nos Cálculos de n em Função da Largura a Meia Altura do Pico Usado para a Medida.....	78

Figura IV.1.6 - Espectros no Infra-Vermelho dos Materiais de Recheio com SP-2100 sobre Supelcoport 100/120.....	84
Figura IV.2.1 - n para n-Decano (A), Álcool Benzílico (B) e m-Cresol (C) em Função da Dose de Radiação Recebida pelo Material de Recheio SE-30 sobre Chromosorb W 80/100.....	89
Figura IV.2.2 - Cromatogramas da Mistura III (Tabela III.5).....	91
Figura IV.2.3 - Espectros no Infra-Vermelho dos Materiais de Recheio com SE-30 sobre Chromosorb W 80/100.....	94
Figura IV.4.1 - Cromatogramas da Mistura II (Tabela III.5)	105
Figura IV.4.2 - Espectros no Infra-Vermelho dos Materiais de Recheio com Carbowax 20 M sobre Chromo sob P.....	108
Figura IV.5.1 - n para Butanol em Função da Dose de Radiação Recebida pelo Material de Recheio Carbowax 20 M/Chromosorb W 80/100.....	114
Figura IV.6.1 - Cromatogramas da Mistura II.2 (Tabela III.5).....	124

Página

Figura IV.6.2 - Espectros no Infra-Vermelho dos Materiais de Recheio com Carbowax 20 M e Silicone sobre Chromosorb W.....	131
Figura IV.7.1 - Cromatogramas da Mistura V (Tabela III. 5).....	134
Figura IV.7.2 - Espectros no Infra-Vermelho dos Materiais de Recheio com Carbowax 20 M sobre Chro- mosorb W.....	139

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela III.1 - Materiais de Recheio Preparados.....	46
Tabela III.2 - Percentagens Extraídas de SP-2100/Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100/120.....	54
Tabela III.3 - Percentagens Imobilizadas de SP-2100/Carbo <u>w</u> x 1500 sobre Supelcoport 100/120.....	55
Tabela III.4 - Algumas Características das Colunas Prepa- radas.....	57
Tabela III.5 - Misturas Orgânicas Sintéticas Utilizadas na Avaliação das Colunas.....	60
Tabela III.6 - Condições Cromatográficas Utilizadas na Ava- liação das Colunas.....	61
Tabela IV.1.1 - Percentagens Imobilizadas de SP-2100 sobre Supelcoport 100/120.....	70
Tabela IV.1.2 - Valores de n para as Colunas com SP-2100 sobre Supelcoport Sem Tratamento e Após uma Dose de 25 kGy, Considerando a Incerte <u>z</u> a Calculada.....	79
Tabela IV.1.3 - Termogravimetria da SP-2100 sobre Supelco- port 100/120.....	81

Página

Tabela IV.1.4 - Temperaturas de Sangria Observadas para as Colunas com SP-2100 sobre Supelcoport 100/120.....	82
Tabela IV.2.1 - Percentagens Imobilizadas de SE-30 sobre Chromosorb W 80/100.....	85
Tabela IV.2.2 - Valores de n (número de pratos teóricos) Calculados para as Colunas com SE-30 sobre Chromosorb W 80/100, Sem Tratamento e a Diferentes Doses de Radiação.....	87
Tabela IV.2.3 - Percentagens Extraídas de SE-30 Após a Lavagem com Solventes na Coluna.....	92
Tabela IV.2.4 - Termogravimetria da SE-30 sobre Chromosorb W 80/100.....	93
Tabela IV.2.5 - Estabilidade Térmica e a sua Influência na Eficiência da Coluna (SE-30 sobre Chromosorb W 80/100) Medida para a 2-Butanona a 60°C.....	96
Tabela IV.2.6 - Percentagens Extraídas de SE-30 Após o Aquecimento a 400°C em Coluna Cromatográfica..	97
Tabela IV.3.1 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 1000 sobre Supelcoport 80/100.....	98

Tabela IV.3.2 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 1000 sobre Supelcoport, Após Aquecimento em Coluna a 150°C.....	100
Tabela IV.3.3 - Termogravimetria da Carbowax 1000 sobre Supelcoport 80/100.....	101
Tabela IV.4.1 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20 M sobre Chromosorb P 30/60.....	103
Tabela IV.4.2 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20 M sobre Chromosorb P 30/60, Após Aquecimento em Coluna a 180°C.....	106
Tabela IV.4.3 - Termogravimetria da Carbowax 20 M sobre Chromosorb P 30/60.....	107
Tabela IV.5.1 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W 80/100.....	110
Tabela IV.5.2 - Valores de n (número de pratos teóricos) Calculados para as Colunas com Carbowax 20 M sobre Chromosorb W 80/100, Sem Tratamento e a Diferentes Doses de Radiação.....	112
Tabela IV.5.3 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W 80/100, Após Aquecimento em Coluna a 180°C.....	115

Tabela IV.5.4 - Estabilidade Térmica e a sua Influência na Eficiência da Coluna (Carbowax 20M/Chromosorb W), Medida para o Cicloexano a 60°C..	116
Tabela IV.5.5 - Percentagens Extraídas de Carbowax 20M Após o Aquecimento a 325°C em Coluna Cromatográfica.....	117
Tabela IV.5.6 - Termogravimetria da Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100.....	118
Tabela IV.6.1 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20 M com Silicone sobre Chromosorb W 80/100....	121
Tabela IV.6.2 - Valores de n (número de pratos teóricos) Calculados para as Colunas com Carbowax 20 M e Silicone sobre Chromosorb W 80/100, Sem Tratamento e a Diferentes Doses de Radiação.....	122
Tabela IV.6.3 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20 M com Silicone sobre Chromosorb W 80/100, Após o Aquecimento em Coluna a 180°C.....	125
Tabela IV.6.4 - Estabilidade Térmica e sua Influência na Eficiência da Coluna (Carbowax 20M com Silicone/Chromosorb W) medida para o cicloexano, a 60°C.....	127

Página

Tabela IV.6.5 - Percentagens Extraídas de Carbowax 20M com Silicone, Após o Aquecimento a 325°C em Coluna Cromatográfica.....	128
Tabela IV.6.6 - Termogravimetria da Carbowax 20M com Silicone sobre Chromosorb W 80/100.....	129
Tabela IV.7.1 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W 80/100.....	132
Tabela IV.7.2 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W 80/100, Após Aquecimento a 180°C em Coluna Cromatográfica.....	135
Tabela IV.7.3 - Temperaturas de Sangria Observadas para as Colunas com Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100.....	136
Tabela IV.7.4 - Termogravimetria da Carbowax 20 M sobre W 80/100.....	137

RESUMO.

Título: Avaliação da Radiação Gama como Agente de Imobilização de Algumas Fases Estacionárias sobre Suportes Para Uso em Cromatografia Gasosa.

Autora: Martha Adaime Basso

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

As fases estacionárias líquidas usadas em cromatografia gasosa apresentam uma séria limitação; a sua volatilidade e/ou estabilidade térmica que restringem o seu uso a uma determinada faixa de temperatura. Na tentativa de minimizar este tipo de problema, utilizamos a radiação gama, em diferentes doses, para efetuar a imobilização de algumas fases estacionárias líquidas, sobre suportes sólidos, comumente utilizadas em colunas recheadas. Além da estabilidade térmica foram avaliados outros parâmetros como a resistência à extração por solventes e o comportamento cromatográfico dos diferentes materiais de recheio estudados.

As fases apolares estudadas (polimetilsilicones) foram imobilizadas com uma dose baixa de radiação. Os materiais de recheio, após a irradiação, adquiriram maior estabilidade térmica, a qual é comprovada pela pequena alteração dos valores de eficiência cromatográfica após o aquecimento da coluna a 100°C acima da temperatura máxima limite da fase líquida. A irradiação produziu materiais de recheio mais resistentes à extração por solventes o que torna possível a lavagem da coluna com solventes, quando necessário, para remover contaminantes sem remover a fase estacionária.

As fases polares (polietilenoglicóis) apresentaram um comportamento diferenciado. A imobilização satisfatória destes polímeros só foi possível através da sequência irradiação/aquecimento. Este processo produziu colunas com maior estabilidade térmica que suportaram um aquecimento a 100°C acima da temperatura máxima limite da fase líquida.

A radiação gama, até uma dose de 250 kGy, mostrou-se um eficiente iniciador de imobilização de fase estacionária líquida, produzindo materiais de recheio resistentes a lavagem com solventes, com estabilidade térmica aumentada, sem apresentarem alterações no comportamento cromatográfico.

ABSTRACT

Title: Evaluation of Gamma Radiation as an Immobilization Agent of Some Stationary Phases on Supports, for Use in Gas Chromatography.

Author: Martha Adaime Basso

Supervisor: Prof. Dr. Carol Hollingworth Collins.

The liquid stationary phases used in gas chromatography present a serious limitation; their volatility and/or thermal stability which restrict their use to a specified temperature range. In an attempt to minimize this kind of problem, gamma radiation, in different doses, was used to effectuate immobilization of some liquid stationary phases on supports for use in packed column gas chromatography. In addition to thermal stability, other parameters, such as resistance to solvent extraction and chromatographic behavior of the different packing materials were evaluated.

Nonpolar (polymethylsilicone) phases were immobilized with a low radiation dose. The packing materials after irradiation attained greater thermal stability, shown by the small alteration in chromatographic efficiency after heating the column at 100°C above the nominal temperature limit of these liquid phases. The irradiation-produced packing materials were more resistant to solvent extraction, making possible the rinsing of the column with solvents, when necessary to remove contaminants, without removing the stationary phase.

Polar phases (polyethylene glycols) showed a different behavior. A satisfactory immobilization of these polymers was possible only by using an irradiation/heating sequence. This process produced columns with greater thermal stability, allowing heating at 100°C above the nominal temperature maximum of this liquid phase.

Gamma radiation up to a dose of 250 kGy was an efficient initiator of liquid stationary phase immobilization, producing packing materials resistant to solvent rinsing and with greater thermal stability, without showing alterations in chromatographic behavior.

PARTE I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A potencialidade da Cromatografia Gasosa como técnica de separação, quantificação e subsequente identificação já é bem estabelecida. O poder de separação desta técnica está diretamente relacionado à coluna cromatográfica e, portanto, à fase estacionária nela contida⁴⁶. Entretanto, as fases estacionárias líquidas, utilizadas na Cromatografia Gás-Líquido, apresentam limitações como volatilidade a determinadas temperaturas e solubilidade nos solventes comumente empregados em análises, bem como a impossibilidade de recuperar as colunas quando contaminadas. Este fato fez alguns pesquisadores, na década de 70, voltarem-se para pesquisas de desenvolvimento de fases estacionárias mais estáveis, ou seja, fases que se mantenham realmente estacionárias.

O desenvolvimento de fases imobilizadas, assim chamadas por apresentarem prováveis ligações entre as cadeias poliméricas da fase líquida além de possíveis ligações destas moléculas com o suporte⁴⁰, voltou-se para as fases utilizadas em colunas capilares (d.i. = 0,2 a 1,0 mm).

Como o processo de imobilização é iniciado por radicais livres⁵⁶, vários geradores de radicais, como radiação de baixa energia (o calor)¹⁵, agentes químicos como peróxidos⁴⁰, azocompostos⁶⁹, ozônio²² e radiação de alta energia como elétrons acelerados⁵⁷ ou radiação gama de Cobalto-60¹⁴, já foram utilizados com sucesso na imobilização de fases líquidas em colunas capilares. Por outro lado, a imobilização de fases utilizadas em colunas recheadas (d.i. = 1,0 a 4,0 mm) é bem menos explorada. Alguns iniciadores do processo, como calor⁷⁸, peróxidos³⁷ e azocompostos³⁸ já foram empregados. Entretanto, a utilização da radiação gama do Cobalto-60 para a realização da imobilização de fases líquidas sobre suportes sólidos foi uma lacuna

que encontramos na literatura. Este fato, juntamente com a preocupação em auxiliar muitas análises químicas realizadas no Brasil, onde a maioria dos equipamentos de Cromatografia Gasosa faz uso de colunas recheadas, nos levou a traçar os objetivos deste trabalho.

O nosso objetivo principal foi o de investigar os efeitos que a radiação gama causa em algumas fases apolares, polares e em uma mistura delas sobre suportes sólidos. Como não tínhamos conhecimento a respeito da dose ideal responsável pela imobilização destas fases, várias doses de radiação foram testadas. Desta forma, este trabalho tornou-se exploratório e, portanto, indica novas linhas de trabalho a serem seguidas diferindo, por isso, dos demais, encontrados na literatura, onde é feito um estudo rigoroso dos efeitos do iniciador de imobilização em um único tipo de fase líquida.

Sempre tendo em mente as vantagens de ordem prática que as fases imobilizadas podem apresentar, o nosso objetivo foi a avaliação das mesmas segundo:

- a) resistência à extração por solventes;
- b) estabilidade térmica;
- c) comportamento cromatográfico.

Para estes fins, utilizamos testes em coluna, quer em análises de misturas, quer em testes de sangria da fase e outros testes não cromatográficos destas fases estacionárias sobre suporte, tais como, extração e análise termogravimétrica, bem como espectroscopia no infra-vermelho e de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , para mostrar os diferentes comportamentos das fases irradiadas ou não.

APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Na redação deste trabalho tivemos a preocupação de tornar o texto fácil para o leitor. Desta forma, adotamos a escrita narrativa por ser mais fácil de expor os métodos experimentais utilizados, os resultados e as conclusões obtidas.

Os termos cromatográficos adotados neste texto seguem a terminologia sugerida por um comitê, retirado de uma mesa redonda realizada no III Encontro Nacional de Química Analítica, em 1985, em Campinas-SP, que se preocupou com a normalização dos termos cromatográficos utilizados em português²⁹.

O trabalho encontra-se dividido em partes que, por sua vez, dividem-se em secções.

As secções 1 e 3 da parte II, tratam de alguns conceitos fundamentais sobre Cromatografia Gasosa e Química da Radiação que são suficientes para a compreensão do texto. Já a secção 2 contém uma revisão completa sem, contudo, ser exaustiva, a respeito dos métodos de imobilização de fases estacionárias para Cromatografia Gasosa. A partir desta revisão, o leitor poderá situar facilmente este trabalho na área de desenvolvimento de fases imobilizadas.

Na parte III tentamos descrever com detalhes os experimentos realizados, já que este é o primeiro de uma série de trabalhos que serão desenvolvidos no Grupo de Cromatografia deste Instituto e que, portanto, servirá como base para estes trabalhos subsequentes.

A parte IV, que contém a apresentação e discussão dos resultados, encontra-se dividida em secções. Cada secção trata dos resultados obtidos com as diferentes técnicas utilizadas para a avaliação de um determinado tipo de material de recheio estudado.

As conclusões são apresentadas na parte V, juntamente com algumas sugestões para trabalhos que ainda poderão ser realizados e que surgiram de observações feitas no decorrer deste trabalho exploratório.

PARTE II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Secção 1: Considerações Gerais sobre Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é um método físico-químico de separação que envolve a distribuição da amostra entre a fase estacionária, que pode ser um sólido (Cromatografia Gás-Sólido) ou um líquido sobre suporte (Cromatografia Gás-Líquido) e a fase móvel gasosa⁴⁶.

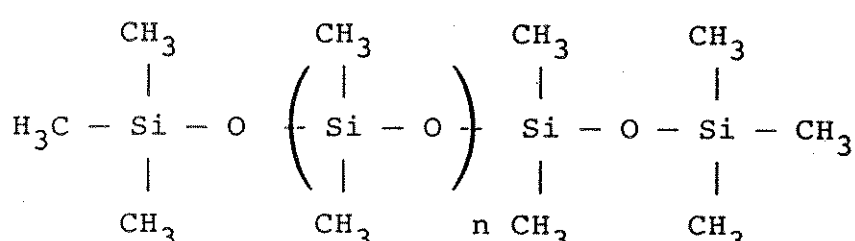
A Cromatografia Gás-Sólido (CGS) foi o primeiro tipo de cromatografia gasosa aplicada. A separação, neste caso, baseia-se nas volatilidades das substâncias a serem separadas e na adsorção das mesmas em um sólido com grande área de superfície. Contudo, a separação na CGS, por apresentar volumes de retenção grandes, capacidade reduzida, além de problemas de reprodutibilidade, adsorção irreversível e a possibilidade de reações catalíticas com a amostra, é pouco aplicada²⁸.

O uso de fases estacionárias líquidas apresenta certas vantagens que fazem com que este tipo de fase seja muito aplicado na resolução de problemas analíticos. Uma das vantagens é a grande variedade destas fases disponíveis em alto grau de pureza abrangendo, portanto, a maioria das aplicações. Além disso, a quantidade de fase líquida sobre o suporte pode ser variável e, na maioria dos casos, a isoterma de sorção é linear sob as condições normais de operação, tornando possível a obtenção de picos quase simétricos⁸.

Para ser utilizada em Cromatografia Gás-Líquido (CGL), a fase estacionária líquida deve obedecer a certas características como: apresentar baixa viscosidade na temperatura de análise, ser seletiva para os componentes a serem separados, dissolver os constituintes da amostra de forma a promover um certo equilíbrio entre a amostra e a fase estacionária e, principalmente, ter baixa pressão de vapor na temperatura de operação. A pressão de vapor determina a temperatura máxima que pode ser utilizada com a

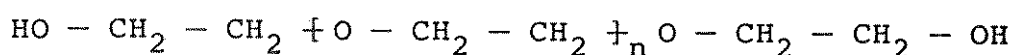
fase, de forma que, se esta for ultrapassada, pode ocorrer sangria, ou seja, perda de fase líquida por volatilização, que pode causar problemas na análise além de reduzir o tempo de vida útil da coluna.

Dentre as fases líquidas apolares mais utilizadas, estão os polimetilsilicones que são disponíveis com diferentes nomes comerciais (SE-30, DC-200, OV-1, OV-101, SP-2100 e outros) e apresentam a seguinte fórmula geral⁸:



Os silicones, em geral, apresentam alta estabilidade térmica, entretanto, esta estabilidade depende da natureza dos grupos substituintes. Por exemplo, fenilsilicones, devido à sua estabilização por ressonância, são relativamente estáveis à oxidação e alquilsilicones são mais facilmente oxidados.

As fases líquidas polares mais conhecidas são os polietilenoglicóis, também disponíveis comercialmente com nomes diferentes (Carbowax, PEG e outros) e fórmula geral:



Maiores detalhes a respeito de fases estacionárias líquidas, como características próprias das fases líquidas, são encontrados na literatura ^{8, 24, 87}.

Assim como a fase estacionária líquida, o suporte sólido também deve obedecer a certas características como: ser inerte com relação aos constituintes da amostra, possuir partículas com diâmetros uniformes, possuir uma grande área de superfície por unidade de volume e ser mecanicamente resistente de forma a não quebrar durante o preparo e o uso da coluna.

O suporte mais comumente utilizado em cromatografia gasosa é proveniente de diatomita, material obtido do esqueleto de algas diatomáceas. Estes suportes dividem-se basicamente em dois tipos: o róseo (nome comercial Chromosorb P), que é levemente ácido ($\text{pH} = 6 - 7$) e com características adsorptivas, e o branco (nome comercial Chromosorb W), que é levemente básico ($\text{pH} = 8 - 10$). Embora as composições químicas destes dois tipos não mostrem diferenças, as propriedades físicas como área de superfície, tamanho dos poros e densidade diferem muito⁶³. A estrutura destes suportes é semelhante à da sílica onde a superfície é coberta por grupos siloxanos ($\text{≡Si} - \text{O} - \text{Si}≡$) e silanóis ($\text{≡Si} - \text{OH}$). Tais grupos apresentam características adsorptivas, pois enquanto um funciona como doador de próton o outro funciona como aceptor. Estas propriedades adsorptivas são indesejáveis e, por isso, muitas vezes é necessário que o suporte sofra um processo de desativação de forma a tornar a sua superfície mais apolar⁴⁶. Os suportes que sofrem este tratamento recebem nomes comerciais (Chromosorb W-HP, Gas Chrom Q, Supelcoport e outros), de acordo com o fabricante. Revisões mais profundas sobre os suportes para cromatografia gasosa são encontradas na literatura^{62, 63}.

Em Cromatografia Gás-Líquido a separação pode se dar em colunas recheadas (d.i. = 1,0 a 4,0 mm) ou em colunas capilares (d.i. = 0,2 a 1,0 mm), que podem conter a fase estacionária líquida na parede interna da coluna ou sobre um suporte sólido.

Embora nos últimos vinte anos muitas pesquisas tenham

se voltado para o desenvolvimento de colunas capilares, cada vez mais eficientes e capazes de separar misturas complexas, as colunas recheadas ainda encontram muitas aplicações, principalmente em análises rotineiras, devido à resistência mecânica apresentada por elas e à facilidade de sua preparação. Estas colunas também são úteis em análise de traços, onde é necessário injetar um volume grande de amostra e a coluna deve ser capaz de processá-lo ³⁹. Além disso, quando comparadas com as capilares, estas colunas apresentam maior reprodutibilidade e tempo de vida útil. Esta última característica se deve ao fato das colunas recheadas suportarem uma quantidade de fase estacionária maior e, portanto, sua deterioração é mais lenta ⁴⁶. Entretanto, de uma maneira geral, podemos dizer que colunas capilares e recheadas complementam-se, tornando a Cromatografia Gasosa uma técnica de separação de grande potencialidade.

Qualquer que seja o tipo de coluna empregada em uma dada separação, ela deve ser previamente avaliada antes de ser utilizada, tanto em análise de rotina como em pesquisa. Para isto, é comum a utilização de alguns parâmetros que indicam a qualidade da coluna. Tais parâmetros fazem uso das medidas feitas nos cromatogramas obtidos (Figura II.1.1) ²⁸.

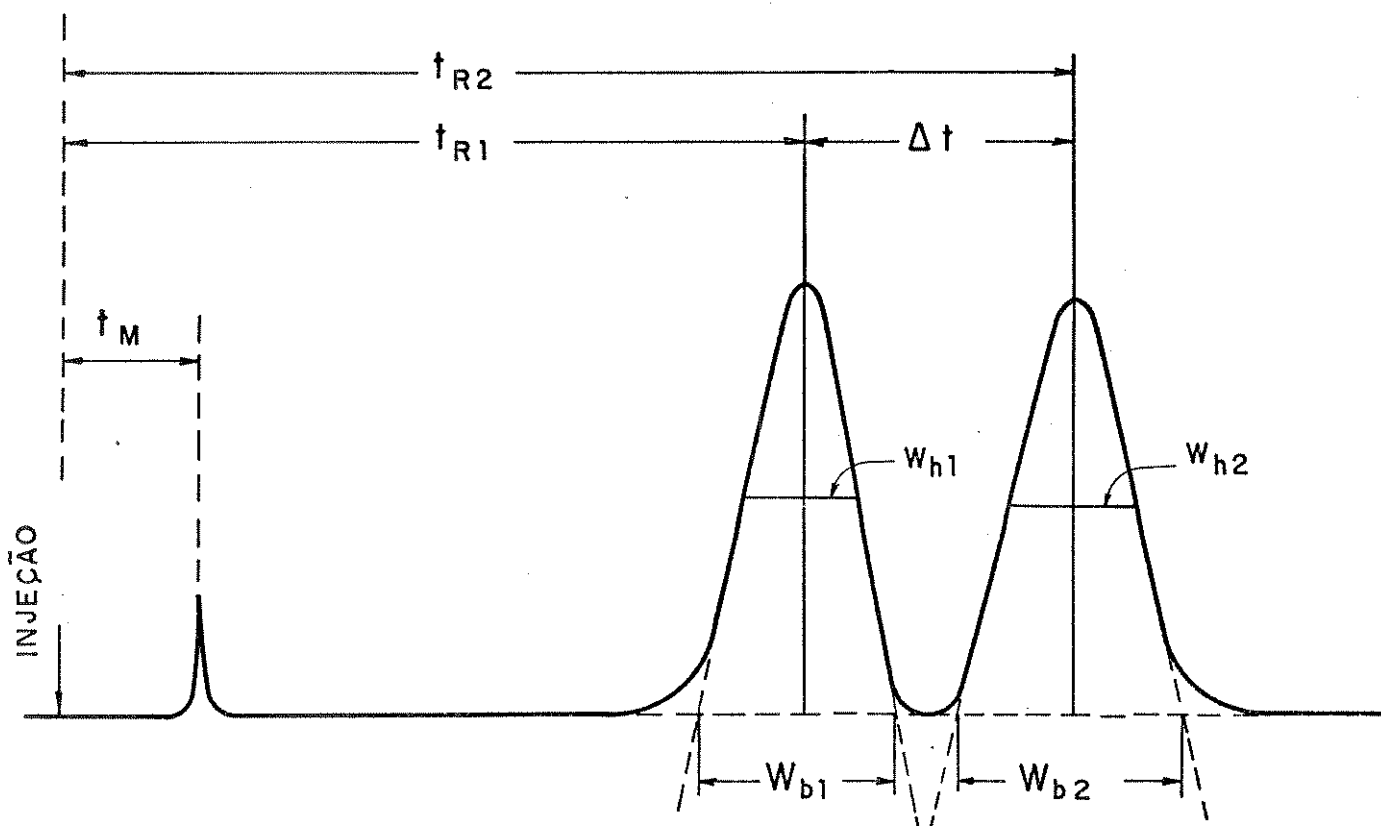


Figura II.1.1 - Cromatograma com as Medidas Relacionadas à Determinação dos Parâmetros Cromatográficos.

Um parâmetro que diz respeito à retenção de um soluto na coluna é a razão de distribuição das massas (D_m), que é determinada pela razão dos tempos que as moléculas do soluto ficam retidas na fase estacionária e percorrendo a coluna juntamente com a fase móvel. Este parâmetro é calculado fazendo-se uso do tempo de retenção do soluto (t_R) e do tempo de retenção de um soluto não retido (t_M), de acordo com a expressão (1).

$$D_m = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t_R'}{t_M} \quad (1)$$

O tempo que o soluto permanece na fase estacionária é chamado de tempo de retenção ajustado (t_R').

Valores ideais de D_m variam entre 2 e 6, sendo que valores maiores que 6 denotam uma grande retenção do soluto e, conseqüentemente, um longo tempo de análise. Por outro lado, pequenos valores (menores do que 2) indicam pouca interação do soluto com a fase estacionária, o que pode ser prejudicial à análise.

A separação entre dois picos adjacentes é dada pela resolução (R_s), que pode ser calculada de acordo com as expressões (2) ou (3).

$$R_s = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_{b1} + w_{b2}} \quad (2)$$

$$R_s = 1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h1} + w_{h2}} \quad (3)$$

onde t_{R1} e t_{R2} são os tempos de retenção dos dois picos envolvidos no cálculo, w_{b1} e w_{b2} as suas larguras de base e w_{h1} e w_{h2} as larguras a meia altura.

Nos casos onde os picos são assimétricos ou o cromatograma apresenta uma subida na linha de base, para se evitar erros, é conveniente o uso da expressão (3) que faz uso da largura do pico a meia altura.

Valores de R_s maiores que 1,5 denotam uma separação ideal. Entretanto, para fins qualitativos, 0,8 é um valor aceitável.

Uma outra forma de calcular a separação de picos adjacentes é através do fator de seletividade (α), dado por:

$$\alpha = \frac{t_{R2}'}{t_{R1}'} = \frac{Dm_2}{Dm_1} \quad (4)$$

onde t_{R1}' e t_{R2}' são os tempos de retenção ajustados para os dois picos adjacentes.

O valor numérico ideal de seletividade está em torno de 1,2. Picos com $\alpha > 1,2$ apresentam boa separação.

Existe ainda outro método para o cálculo da separação de uma coluna, o número de separação ou número de Trennzahl⁵¹.

$$Tz = \frac{t_{R(x+1)} - t_{R(x)}}{w_h(x+1) + w_h(x)} - 1 \quad (5)$$

O número de Trennzahl (Tz) representa o número de picos que poderiam ser colocados entre C_x e C_{x+1} . Esta equação encontra grande aplicação em séries homólogas.

Uma maneira de avaliar a eficiência de uma coluna cromatográfica é através do número de pratos teóricos, n , definido por:

$$n = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w_b}\right)^2 \quad (6) \quad \text{ou} \quad n = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{w_h}\right)^2 \quad (7)$$

Um prato teórico representa uma etapa de equilíbrio do soluto entre a fase estacionária e a fase móvel. Quanto maior o número de etapas de equilíbrio em uma coluna, melhor a separação por ela apresentada.

No caso da utilização do tempo de retenção ajustado (t_R') faz-se uso do número de pratos efetivos (N), que pode ser calculado através das seguintes equações:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R'}{w_b} \right)^2 \quad (8) \quad \text{ou} \quad N = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R'}{w_h} \right)^2 \quad (9)$$

O número de pratos teóricos, apresentado por um dado composto teste, está relacionado com as características da coluna cromatográfica. No entanto, ele pode variar com a temperatura, com o comprimento da coluna e com o diâmetro das partículas do suporte, dentre outros fatores, tornando difícil a comparação entre colunas de características diferentes. Nestes casos, utiliza-se a altura equivalente a um prato teórico, que é a razão entre o comprimento da coluna (L) e o número de pratos teóricos (n), calculada por:

$$h = \frac{L}{n} \quad (10)$$

Enfim, para se ter uma idéia do comportamento cromatográfico apresentado por uma determinada coluna, é conveniente que se tenha, pelo menos, valores relacionados à retenção, separação e eficiência da coluna, especificando-se os compostos responsáveis por tais valores.

Secção 2: Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas Para Uso em Cromatografia Gasosa

O sucesso de uma análise cromatográfica, bem como a sua faixa de aplicação, é determinado pela escolha da fase estacionária a ser utilizada e das condições experimentais envolvidas.

As fases estacionárias da Cromatografia Gás-Líquido são líquidos adsorvidos fisicamente ao suporte (colunas recheadas) ou nas paredes da coluna capilar. Desta forma, alguns cuidados devem ser tomados para prevenir problemas como volatilização do líquido pelo aumento de temperatura (sangria) e/ou solubilização do mesmo nos solventes comumente empregados, que podem alterar as características da coluna (Figura II.2.1.A).

Na tentativa de minimizar estes tipos de problemas, várias técnicas de preparação de fases líquidas vêm sendo desenvolvidas, com o intuito de mantê-las ligadas quimicamente ao suporte (ou parede da coluna capilar), prolongando, assim, o tempo de vida útil das colunas. As principais vantagens apresentadas por estas fases estão representadas na Figura II.2.1.B, onde a fase estacionária líquida mostra-se estável sobre o suporte, evitando o rearranjo da fase a elevadas temperaturas, além de se mostrar praticamente insolúvel nos solventes orgânicos comumente utilizados. Com o desenvolvimento das novas fases, surgiram diferentes termos para a sua denominação. Fase polimerizada³⁴, quimicamente ligada^{1, 18}, entrecruzada, do inglês "cross-linked"⁵³, não-extraível¹⁶ e imobilizada⁴² são termos facilmente encontrados na literatura.

O termo imobilização, adotado neste texto, é baseado na definição de Grob et al.⁴⁰, segundo os quais imobilização é o processo que promove ligações entre as cadeias poliméricas da fase estacionária líquida (entrecruzamento) e ligações destas molé

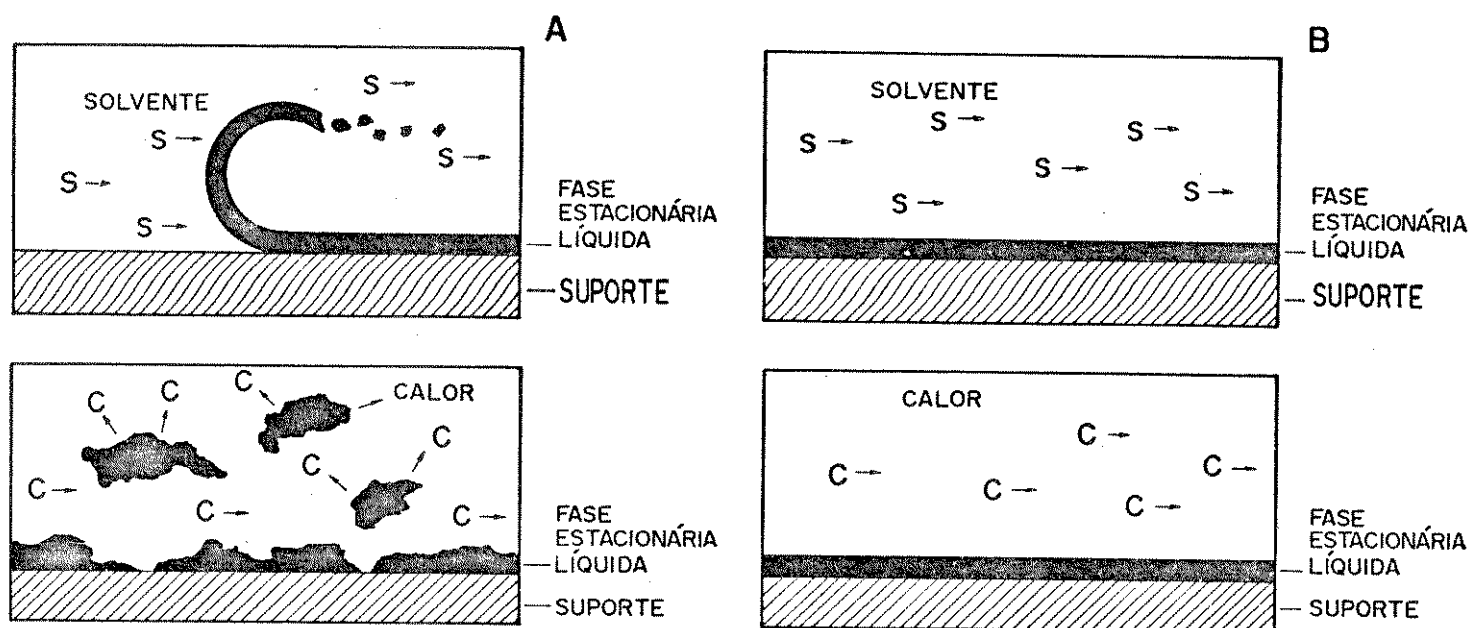


Figura II.2.1 - Esquema Representativo das Vantagens Apresentadas pelas Fases Ligadas

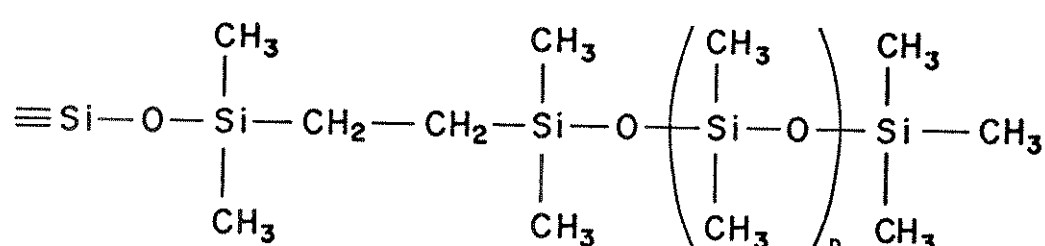
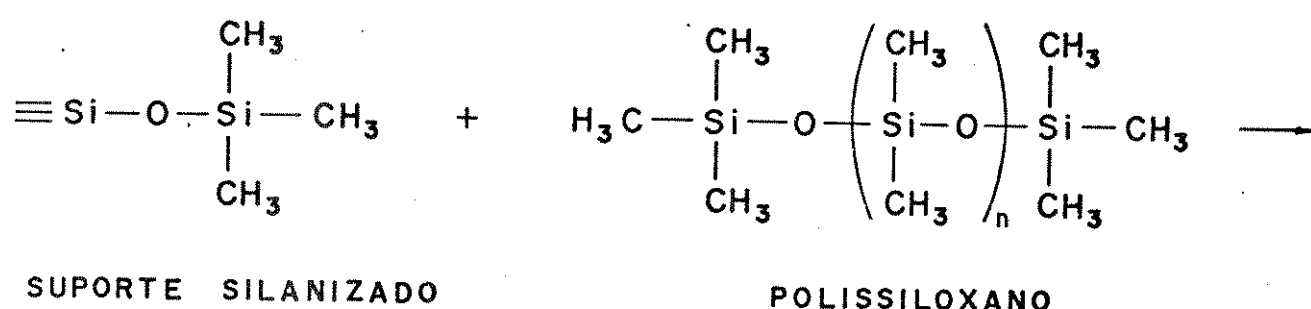
A = Fase Líquida Convencional

B = Fase Líquida Ligada ao Suporte

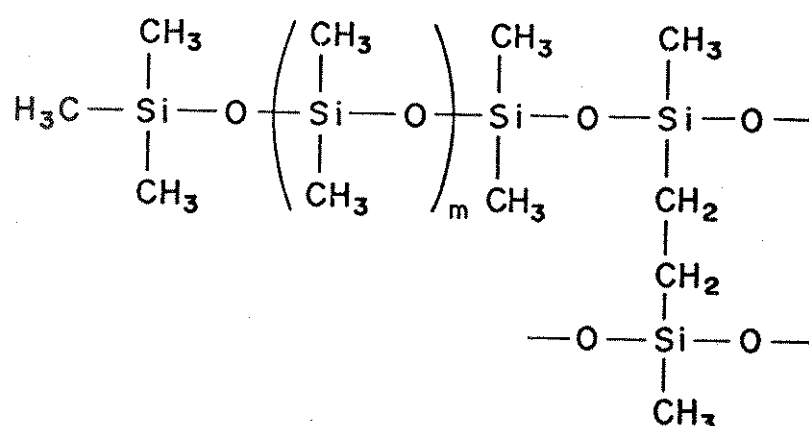
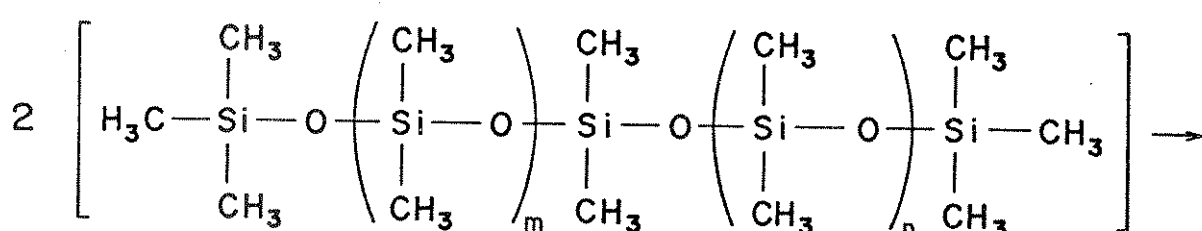
culas ao suporte (preparação de fase ligada). Sendo assim, as fases imobilizadas englobam as quimicamente ligadas e as que são simplesmente entrecruzadas.

Segundo estes autores⁴⁵, a imobilização de um polime-tilsilicone, por exemplo, segue o esquema mostrado na Figura II.2.2.

O processo de imobilização é iniciado por radicais livres⁵⁶, que podem ser produzidos por agentes químicos como peró-



FASE IMOBILIZADA
(POR SER QUIMICAMENTE LIGADA AO SUPORTE)



FASE IMOBILIZADA
(POR SER ENTRECruzADA)

Figura II.2.2 - Esquema Representativo de um Polimetilsilicone Imobilizado.

xidos, azocompostos e ozônio, por radiação de baixa energia como calor ou por radiação de alta energia como elétrons acelerados e radiação gama.

2.1. Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas em Colunas Capilares

A preparação de fases imobilizadas em colunas capilares tem ocupado um vasto espaço nas pesquisas nesta área. Desta forma, os diferentes métodos de iniciação do processo de imobilização, que englobam agentes químicos e radiações, já foram utilizados na obtenção das referidas fases.

2.1.1. Imobilização Via Agentes Químicos

Alguns tipos de compostos liberam radicais livres quando aquecidos a determinadas temperaturas, enquanto que outros se decompõem sob a ação da luz ultravioleta⁵⁶. Baseados neste princípio, alguns pesquisadores utilizaram a decomposição térmica de um agente químico iniciador, para promover a imobilização.

A utilização de peróxidos é, sem dúvida, o método de iniciação de imobilização mais encontrado na literatura.



Grob et al.⁴⁰, em 1981, publicaram um trabalho a respeito da imobilização de um metilsilicone, através da utilização de peróxido de benzoíla. A coluna preparada pôde ser lavada com solventes repetidamente, com uma perda de fase estacionária de 5% ou menos, comprovando, portanto, a imobilização do metilsilicone.

Grob e Grob, em outra publicação⁴¹, apontaram as vantagens da imobilização de fases estacionárias em colunas capilares, salientando que os picos obtidos são mais acentuados, as colunas mostram pouca sangria e podem ser regeneradas através da lavagem com solventes. Entretanto, apontam também as desvantagens do uso de peróxidos como iniciadores, já que pequenas quantidades do mesmo podem não ser suficientes para promover a imobilização total e quantidades excessivas produzem um aumento da atividade química da coluna devido à alteração na polaridade da mesma.

Tendo como objetivo a imobilização de polimetilsilicones utilizando peróxido de cumila como iniciador, outros pesquisadores^{19, 53, 58, 86} evidenciaram as vantagens e desvantagens da utilização de colunas com fases estacionárias imobilizadas por este método. Por exemplo, Blomberg et al.²⁰ mostraram que a imobilização *in situ* produz colunas com alta eficiência, baixa adsortividade e alta estabilidade, além de grande versatilidade para a análise de barbitúricos e antidepressivos tricíclicos.

A influência de diferentes grupamentos substituintes, presentes na cadeia polimérica da fase estacionária, na imobilização de alguns silicones, foi avaliada. Peaden et al.⁶⁴ estudaram a influência dos grupos fenil e vinil que apresentaram resultados opostos. Se, por um lado, grupos vinílicos foram imobilizados com pequenas quantidades de peróxidos porque possuem, por molécula, mais de um ponto susceptível à imobilização, por outro, grupos fenilas dificultaram o processo e exigiram maiores quantidades de peróxidos para atingir uma imobilização satisfatória.

A influência de grupos vinílicos na imobilização de fases apolares também foi explorada por Grob e Grob⁴², que chegaram à conclusões concordantes com as de Peaden et al.⁶⁴.

Outros autores ^{3, 30, 43, 44} exploraram a influência dos grupos vinílicos na imobilização de fases estacionárias moderadamente polares.

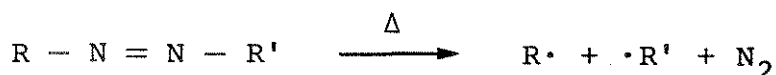
Silicones, contendo cianopropil como substituinte, também foram imobilizados através da utilização de peróxidos ^{2, 30}.

A imobilização de fases polares, do tipo polietilenoglicol, foi realizada por diferentes pesquisadores ^{25, 33, 35, 70}, apesar da maior dificuldade de imobilização mostrada por este tipo de fase. Contudo, os polietilenoglicóis produzidos mostraram-se resistentes à água e suportaram a temperatura de 300°C sem problema de sangria.

Buijten et al. ²¹, em 1983, imobilizaram Carbowax 40 M através da reação com metilvinilciclopentasiloxano e peróxido de dicumila.

O grande número de trabalhos que utilizam peróxidos como iniciador, encontrado na literatura, nos mostra que, apesar deste iniciador poder alterar a polaridade de uma coluna apolar, ele é um eficiente agente de imobilização.

Azocompostos também são geradores de radicais livres e podem, portanto, ser usados para imobilizar fases estacionárias.



Richter et al. ⁶⁹ empregaram vários azocompostos como iniciadores de imobilização. Os resultados por eles obtidos mostraram que os azocompostos não alteram significativamente a polaridade da coluna, o que constitui uma grande vantagem do método, confirmada por outros autores ^{2, 86}.

Entretanto, os azocompostos são relativamente instáveis na presença de luz e, portanto, exigem cuidados de ordem prática no seu manuseio.

Mais recentemente, Bemgård e Blomberg¹³ imobilizaram cianosilicones, fazendo uso de azo-*tert*-butano. Este reagente tem uma pressão de vapor relativamente alta e, portanto, pode ser adicionado à fase estacionária após o preparo da coluna, tornando possível a avaliação desta, antes da sua imobilização e também evitando problemas de instabilidade do iniciador durante a colocação da fase líquida na coluna capilar.

Ozônio foi usado como agente de imobilização de fases estacionárias apolares e de média polaridade, em colunas capilares, por Buijten et al.^{22, 23}.



As vantagens deste método são o custo relativamente baixo do equipamento e a ausência de produtos de decomposição indesejáveis. Entretanto, a possível oxidação de algumas fases estacionárias e a baixa difusão do ozônio em silicones constituem as desvantagens do método que, provavelmente, são responsáveis pela sua pouca aplicação.

2.1.2. Imobilização Via Radiação de Baixa Energia (Calor)

Partindo do princípio que o calor causa colisões bimoleculares que podem decompor uma molécula em radicais⁵⁶, o tratamento térmico foi utilizado para promover a imobilização de algumas fases em colunas capilares.



Em 1978, Blomberg et al.¹⁵ desenvolveram um método de imobilização *in situ* (a 320°C) de um fenilsilicone, preparado pela hidrólise de diclorofenilsilano e triclorometilsilano, que denominaram pré-polímero. As colunas obtidas, além de mostrarem excelente seletividade para a separação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, resistiram à alta temperatura (300°C) requerida para tal separação.

No ano seguinte, Blomberg e Wännman¹⁶, seguindo a mesma linha de trabalho, sintetizaram gomas de metilsilicones através da preparação do pré-polímero, obtido da hidrólise de diclorodimetilsilano e triclorometilsilano, com posterior polimerização *in situ* (a 320°C). A boa eficiência, durabilidade e baixa sangria das colunas preparadas tornaram-nas muito úteis na análise rotineira de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

Em outra publicação, Blomberg e Wännman¹⁷ descreveram a síntese de gomas de silicone *in situ* e promoveram a ligação química entre a parede do tubo capilar e o polímero, fazendo uso de tetraclorosilano e aquecimento. Estas colunas também foram utilizadas na separação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

Blomberg et al.¹⁸ compararam as vantagens e desvantagens da utilização de um polímero imobilizado por calor com uma goma de silicone não imobilizada. O polímero mostrou-se mais resistente à temperatura e à extração por solventes, além de poder sofrer lavagem com solventes para regenerar a coluna, quando contaminada.

Para promover a imobilização de algumas fases estacionárias que contêm grupos hidroxilas terminais, Grob e Grob⁴⁵ utilizaram o aquecimento a cerca de 310°C em coluna cromatográfica. A esta temperatura, houve a condensação dos grupos silanóis da superfície do capilar com as hidroxilas terminais, que produziu colunas mais inertes e mais estáveis termicamente.

Schomburg et al.⁷⁵ acreditam que a silanização *in situ* dos grupos silanóis da superfície do vidro ocorre paralelamente à formação de polissiloxanos e produz picos mais simétricos e com caudas reduzidas.

A imobilização de metilfenilsilicones foi descrita por Verzele et al.⁸⁴ que destacaram, como vantagem da imobilização por aquecimento, a ausência de produtos de decomposição que podem alterar a polaridade e a seletividade da fase.

Apesar da larga faixa de aplicação dos metilsilicones, as colunas contendo esta fase não são úteis na separação de compostos polares com pontos de ebulição próximos. Neste caso, a fase estacionária ideal é a Carbowax 20M (polietilenoglicol), que é suficientemente polar para promover tal separação. Entretanto, algumas desvantagens desta fase como baixa estabilidade térmica, tendência à oxidação e decomposição em presença de traços de oxigênio, chamaram a atenção de alguns pesquisadores da área, que se empenharam em desenvolver colunas capilares imobilizadas com polietilenoglicóis modificados com um ácido⁴⁸.

Atualmente, colunas contendo Carbowax 20M imobilizada são disponíveis comercialmente e, por não apresentarem as referidas desvantagens, podem ser empregadas na análise de ácidos graxos e de alguns produtos orgânicos comerciais tais como álcoois, detergentes e outros⁷⁷.

2.1.3. Imobilização Via Radiações de Alta Energia

Utilizando elétrons acelerados produzidos por um gerador de Van der Graaf³¹, Markides et al.⁵⁷ imobilizaram fases de silicone contendo cianopropil através de uma dose de 250 kGy*.

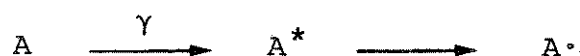
* Gray (Gy): é a dose de radiação ionizante absorvida uniformemente por uma porção de matéria, à razão de 1 Joule por quilograma de sua massa.



Assim como o tratamento térmico, este método não mostra produtos de decomposição do agente iniciador. Entretanto, o poder de penetração de partículas, como o elétron, não é grande, o que constitui em uma desvantagem deste iniciador, já que a imobilização pode ocorrer somente na superfície.

Por outro lado, quando a radiação gama incide na matéria, pode haver interação com todas as suas moléculas, independente da sua espessura.

Os principais processos que ocorrem são excitação eletrônica e ionização. As moléculas excitadas ou ionizadas podem sofrer cisão ou reagir com outras espécies, através de radicais livres ou íons⁸¹.



Em 1982, Bertsch *et al.*¹⁴ empenhados no desenvolvimento de colunas com fases estacionárias imobilizadas e, conhecendo as desvantagens do uso de peróxidos como agentes de imobilização, fizeram uso da radiação gama para induzir a imobilização de um polimetilsilicone. Diferentes doses de radiação foram avaliadas e foi observado que a excessiva imobilização, provocada por doses altas, conduz a propriedades cromatográficas indesejáveis enquanto que, insuficiente imobilização, devido a uma dose baixa, não promove a fixação do filme de fase estacionária e a coluna perde, então, a grande vantagem de resistir à solventes. As

observações feitas por estes pesquisadores indicam que existe uma dose ideal responsável pela imobilização da fase.

No ano seguinte, Hubball et al.⁴⁹ avaliaram os efeitos da radiação gama na fixação do filme de fase estacionária nas paredes da coluna capilar de sílica fundida. Neste trabalho, salientaram o grande potencial do procedimento desenvolvido, já que as colunas mostraram maior estabilidade térmica sem apresentar problemas de alteração de polaridade, pois o agente iniciador, raios gama, não forma produtos de decomposição. Entretanto, as colunas perderam a flexibilidade devido à destruição do filme de poliimida que serve de proteção para a coluna. A investigação da perda de flexibilidade em capilares irradiados foi feita pelos mesmos autores⁹ que mostraram que a degradação da poliimida não impede a utilização destas colunas em Cromatografia Gasosa.

A mesma equipe de pesquisadores publicou um trabalho, em 1983¹⁰, onde as vantagens da radiação gama como agente de imobilização são elucidadas e algumas aplicações das colunas preparadas são mostradas.

Em uma outra publicação, Hubball et al.⁵⁰ avaliaram a viscosidade de algumas fases estacionárias irradiadas a diferentes doses. As medidas de viscosidade permitem predizer a dose necessária para a imobilização *in situ*.

Vigh e Etler imobilizaram, por radiação gama, fases apolares⁸⁵, de média polaridade³² e polares do tipo polietilenoglicóis³³. A partir destes estudos as vantagens do uso da radiação gama na imobilização de fases apolares e de média polaridade foram estabelecidas. O método é fácil, eficiente e produz colunas de alta qualidade sem mostrar efeitos prejudiciais à inércia e eficiência da coluna^{32, 85}. Entretanto, a imobilização dos polietilenoglicóis via radiação gama não se mostrou tão simples e a imobilização satisfatória destas fases somente foi possível atra

vés do uso simultâneo de peróxido e radiação gama³³.

Em 1985, Tatar et al.⁸² utilizaram a radiação gama para imobilizar dois tipos de polimetilsilicones, SE-30 e SE-54, este último contendo 1% de grupamentos vinílicos e 5% de fenilas. O sucesso da imobilização, em ambos os casos, fez os autores concluïrem que os grupamentos vinílicos presentes no polímero não alteram significativamente os resultados da imobilização. Esta conclusão não é concordante com a de Grob e Grob⁴² que utilizaram peróxido para realizar a imobilização.

Uma comparação entre imobilização por peróxidos e por radiação gama foi feita por Schomburg et al.⁷⁴. A comparação revelou que, com a utilização de peróxidos, os produtos de decomposição altamente polares permanecem na coluna e podem alterar a polaridade da fase líquida, aumentando a adsorvidade da mesma por solutos básicos. Tais produtos de decomposição não podem ser removidos das colunas através de lavagem com solventes, pois eles podem estar quimicamente ligados ao polímero de siloxano como conseqüência das reações radicalares. O uso da radiação gama elimina o emprego de aditivos químicos, problemas de manuseio destes, além de não formar produtos indesejáveis. A grande desvantagem, porém, está relacionada à disponibilidade de fontes para produção da radiação gama.

2.2. Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas sobre Suportes

Abel et al.¹, em 1966, prepararam uma fase ligada não polar reagindo hexadeciltriclorosilano com Celite 545 e observaram, no teste em coluna de Cromatografia Gasosa, que os picos mostravam caudas menores que as dos picos obtidos em colunas convencionais (colunas com fases não ligadas). A partir da publicação deste trabalho, alguns pesquisadores começaram a utilizar as fases quimicamente ligadas^{52, 54, 68} em Cromatografia Gasosa.

Estudos com relação às ligações entre silicões e suportes sólidos, foram realizados por Aue e Hastings⁴ e uma revisão a respeito de fases quimicamente ligadas ao suporte para Cromatografia Gasosa foi apresentada, em 1980, por Nestrick et al.⁶⁰.

A imobilização, causada por reações radicalares, de fases líquidas sobre suportes, ao contrário da imobilização em colunas capilares, ocupa um pequeno espaço na literatura. Contudo, alguns métodos de imobilização em suportes já foram empregados com sucesso.

2.2.1. Imobilização sobre Suporte Via Agentes Químicos

Um peróxido foi utilizado por Ghaoui et al.³⁷ para promover a imobilização *in situ* de um silicone (SE-54) sobre suporte (Chromosorb W). O material produzido mostrou-se estável termicamente e com características de separação satisfatória.

A mesma fase estacionária (SE-54) foi utilizada na preparação de colunas capilares com suporte recoberto (SCOT)⁷². Neste trabalho, dois tipos de suportes foram utilizados e a imobilização foi realizada através da adição de peróxido de benzoíla. Além disso, uma coluna capilar com paredes recobertas (WCOT) foi imobilizada pelo mesmo método, com o intuito de comparar os dois diferentes tipos de coluna. Embora a eficiência das colunas testadas tenha se mostrado bastante similar, a maior capacidade das colunas em que a fase se encontra sobre o suporte (SCOT) torna este tipo muito útil na análise de traços.

Da mesma forma, Ghijsen et al.³⁸ prepararam colunas recheadas com dois tipos de silicões que foram imobilizados via peróxido. Inicialmente, o suporte foi submetido a um processo de desativação para facilitar a posterior imobilização. As colunas produzidas apresentaram vantagens com relação à eficiência, esta

bilidade térmica e eluição de picos quase simétricos. A imobilização, realizada com um azocomposto, também foi feita por Ghijsen et al.³⁸, com o intuito de comparar esta com a produzida com peróxido. Entretanto, os resultados não foram satisfatórios.

Chuang et al.²⁶ utilizaram ozônio como iniciador, para realizar a imobilização de fases estacionárias líquidas de silicões contendo grupos vinílicos. As fases produzidas apresentaram resistência à solubilidade em solventes, entretanto, a estabilidade térmica foi prejudicada.

Na tentativa de imobilizar um polietilenoglicol, Cigánek et al.²⁷ fizeram uso de um azocomposto como iniciador da reação química da fase com um pluriisocianato. A fase imobilizada apresentou melhor estabilidade térmica, pois resistiu a 400°C acima da sua temperatura máxima limite. A resistência à lavagem com solventes em coluna cromatográfica foi salientada como vantagem da fase produzida, entretanto, os autores não fornecem informações a respeito da percentagem de imobilização através de um teste como extração por solventes.

2.2.2. Imobilização sobre Suporte Via Radiação de Baixa Energia (Calor)

Sinclair et al.⁷⁸, em 1971, obtiveram colunas com SE-52/Gas Chrom Q com alta estabilidade térmica e maior tempo de vida útil. A polimerização, chamada pelos autores de "cura", foi obtida através do aquecimento da coluna a 350°C em presença de ar. As colunas assim preparadas foram utilizadas na separação de espécies diméricas e monoméricas de resinas ácidas de ésteres metílicos, já que apresentaram as vantagens de reprodutibilidade, durabilidade e facilidade de preparação.

Aue et al.^{5, 6} descreveram as vantagens das fases esta

cionárias preparadas através da extração exaustiva, após o aquecimento a 280°C, de Carbowax 20M sobre suporte. As colunas preparadas com este material foram utilizadas na análise de compostos polares, produzindo picos simétricos e com tempos de retenção curtos.

No mesmo ano, Hastings et al.⁴⁷ estenderam esta técnica à outras fases polares e também não polares.

Através de uma pequena modificação do método de Aue et al.⁶, Moseman⁵⁹ utilizou aquecimento, acima de 270°C, para a imobilização da Carbowax 20M. O método mostrou a grande vantagem da redução no tempo de preparação da coluna.

Mais recentemente, em 1985, alguns autores⁶⁶ preocuparam-se com o estudo da modificação de suportes contendo fase líquida, em atmosfera de gás inerte. O tratamento térmico foi feito em um sistema fechado, de forma a reduzir a possibilidade de evaporação da fase líquida e as colunas produzidas mostraram resultados satisfatórios.

2.2.3. Imobilização sobre Suporte Via Radiação de Alta Energia

A imobilização de fases líquidas sobre suporte, através do uso da radiação gama, tem sido pouco explorada. Entretanto, em uma tese defendida por George³⁶, em 1986, na Universidade de Lowell, EUA, são relatados os resultados de tentativas bem sucedidas da imobilização de algumas fases, tais como polissiloxanos e Carbowax 20M sobre Chromosorb W-HP, via radiação gama. Neste trabalho, estudos de superfície foram feitos com os suportes recobertos e irradiados. Além disso, algumas técnicas de caracterização, como microscopia com luz polarizada e calorimetria diferencial dentre outras, foram efetuadas. Entretanto, um maior enfoque foi dado às fases usadas em colunas capilares, além de alguns

testes feitos com fases estacionárias usadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

Uma outra tese, de Lyons⁵⁵, também desenvolvida na Universidade de Lowell, estendeu o trabalho anterior a outras fases estacionárias. Os resultados deste trabalho são concordantes com os obtidos em colunas capilares contendo silicones com grupos fenílicos, onde existe uma dificuldade ao entrecruzamento, causada por estes grupos.

Ambas as teses relataram que a imobilização de polimetilsilicones produz colunas recheadas com maior estabilidade térmica sem, contudo, mostrarem maiores eficiências.

Secção 3: Radiação Gama e seus Efeitos em Polímeros

3.1. Fontes Emissoras de Raios Gama

Um radionuclídeo, com o seu núcleo atômico instável, ao sofrer desintegração nuclear, muitas vezes produz o seu nuclídeo produto através de um excesso de energia. Este excesso é então emitido, durante a desexcitação, como raios gama.

Os raios gama são radiações eletromagnéticas de origem nuclear que apresentam pequenos comprimentos de onda (3×10^{-9} cm a 3×10^{-11} cm) e, conseqüentemente, uma alta energia (40 keV a 4 MeV). Além da grande energia associada à radiação gama, outras características, como grande poder de penetração e capacidade de interagir com espécies atômicas ou moleculares⁷⁹, fazem da radiação um excelente catalisador, em forma de energia, para realizar um processo químico.

As fontes emissoras de raios gama mais encontradas são as que contêm o Cobalto-60 ou o Césio-137, cujos esquemas simplificados de decaimento são mostrados na Figura II.3.1.

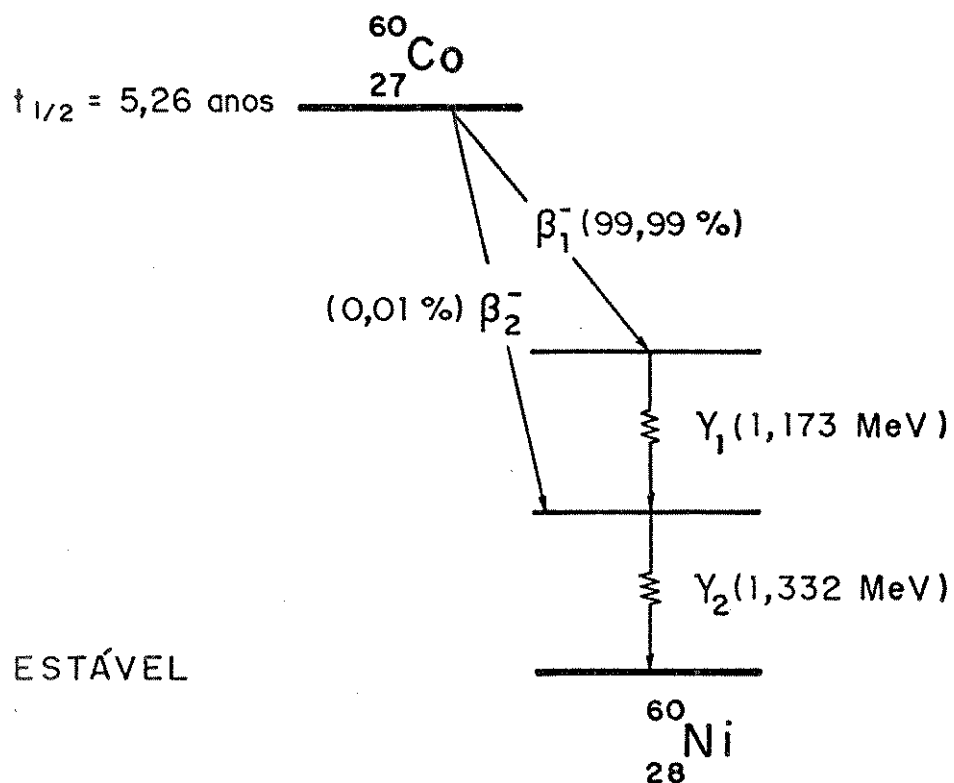
Apesar do Césio-137 possuir um tempo de meia-vida maior que o do Cobalto-60, este último é preferido por liberar raios gama mais energéticos⁷⁹.

O diagrama de decaimento do Cobalto-60 nos mostra que são possíveis dois diferentes esquemas de decaimento que ocorrem com probabilidades bem distintas:

Esquema 1: o decaimento β_1^- é seguido da emissão sucessiva de dois raios gama com energias distintas (1,173 MeV e 1,332 MeV).

Esquema 2: o decaimento β_2^- é seguido da emissão de um único raio gama (1,332 MeV).

A



B

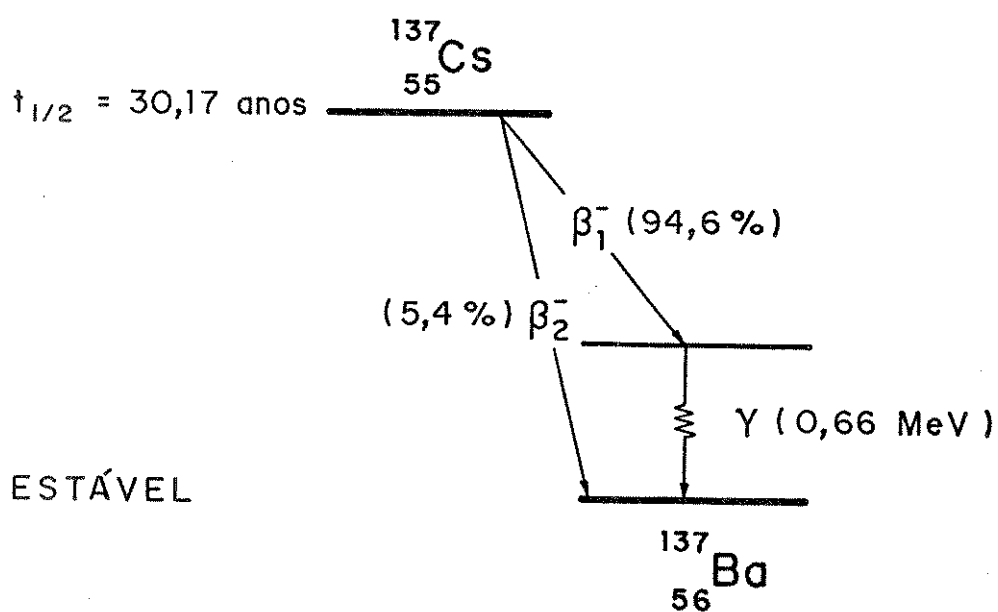


Figura II.3.1 - Esquema de Decaimento do Cobalto-60 (A) e do Césio-137 (B).

Tendo em vista a altíssima probabilidade de ocorrência do esquema 1 (99,99%) considera-se, para fins práticos, ser este o esquema de decaimento do Cobalto-60.

O Cobalto-60 é produzido através do bombardeamento do Cobalto-59 com nêutrons térmicos em reator nuclear, segundo a reação⁶¹:



O cobalto pode ser irradiado na forma de pastilhas ou placas que são colocadas no interior de um irradiador.

A radioatividade da fonte (emissora de γ) depende do número de pastilhas ou placas que ela possui, bem como do número de átomos de Cobalto-60 em cada pastilha ou placa. Esta radioatividade é medida em bequeréis sendo que 1 Bq é igual a uma desintegração radioativa por segundo.

Em alguns irradiadores a fonte se encontra fixada no interior de um poço de chumbo onde a amostra é inserida, sempre em posição fixa. Neste caso, a dose de radiação absorvida pela amostra está relacionada com a quantidade de material radioativo e, principalmente, com o tempo de exposição da amostra na fonte³¹.

Nos irradiadores, onde a amostra percorre um labirinto em torno da fonte, a dose de radiação absorvida pela amostra depende, além da quantidade de material radioativo, da distância entre a amostra e a fonte e do tempo de exposição³¹.

Apesar da dose de radiação absorvida por um material, dada em Gray (Gy) ou Rad, depender do tipo de irradiador utilizado, podemos dizer, de uma maneira geral, que ela é função da quantidade de material radioativo, da distância entre amostra e a fonte, do tempo de exposição e da blindagem, se existir.

A seguir são dadas algumas definições associadas à radioatividade.

Dose de Radiação Absorvida: é a energia média depositada pela radiação ionizante, à razão de 1 Joule, por unidade de massa, em quilograma. As unidades comumente utilizadas são o Rad e o Gray; esta última é recomendada pelo Sistema Internacional de Unidades

$$1 \text{ Rad} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

Taxa de Dose: é a dose de radiação emitida pela fonte, em função do tempo. É dada em $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$.

Atividade da Fonte: é o número de desintegrações, ou seja, emissões de partículas do núcleo radioativo, por unidade de tempo. A unidade de atividade comumente utilizada é o Curie (Ci), que é definido como a atividade de um grama de Rádio-226 e é igual a $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo. Embora o Curie seja muito utilizado como unidade de atividade, a unidade recomendada pelo Sistema Internacional de Unidades é o Bequerel (Bq), que é igual a uma desintegração por segundo. Portanto,

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps}$$

3.2. Interação dos Raios Gama com a Matéria

Quando partículas de alta energia ou fótons interagem com a matéria, há interação com os elétrons das moléculas. A energia é absorvida e os elétrons são ejetados para produzir íons. A interação dos raios gama com a matéria é fortemente dependente

da energia do gama envolvida⁶¹.

Quando um raio gama com energia menor do que 0,5 MeV incide na matéria, ocorre o Efeito Fotoelétrico. Neste caso, o raio gama interage com um elétron orbital, transferindo toda a sua energia para o elétron, que é ejetado. O Efeito Fotoelétrico está representado na Figura II.3.2 e tem como resultado a formação de um par de íons (átomo positivo e elétron ejetado).

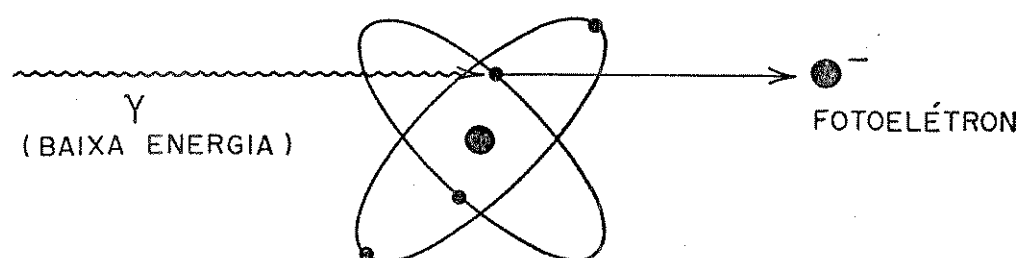


Figura II.3.2 - Esquema Representativo do Efeito Fotoelétrico

Quando os raios gama com energia entre 0,5 e 1,5 MeV incidem sobre o elétron orbital, uma parte da energia é transferida ao elétron, que é ejetado, enquanto o raio gama é defletido em outra direção com energia reduzida. Este efeito chama-se Efeito Compton e está representado na Figura II.3.3. Neste caso, tamãém há formação de pares de íons.

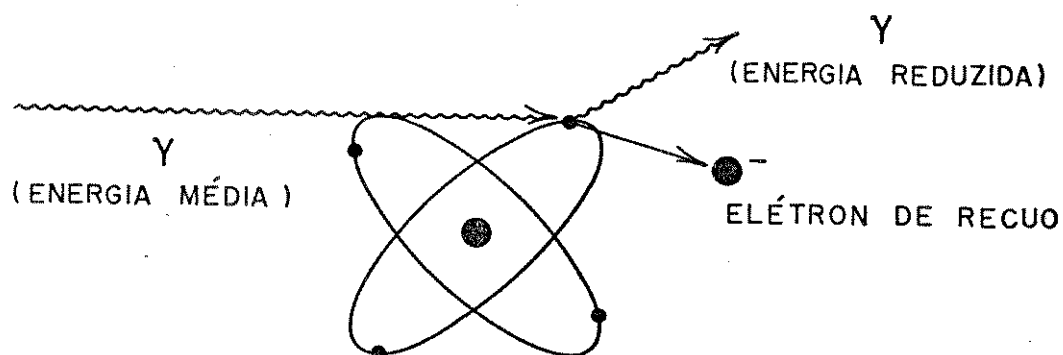


Figura II.3.3 - Esquema Representativo do Efeito Compton.

Se um raio gama incidente na matéria tem energia igual ou superior a 1,02 MeV, que é a energia equivalente à massa do elétron e do pósitron, pode ocorrer o fenômeno da Produção de Pares, que está representado na Figura II.3.4. O raio γ interage com o campo de força nuclear e sua energia é convertida em duas partículas, um pósitron e um elétron, ou seja, tem a conversão de energia em massa.

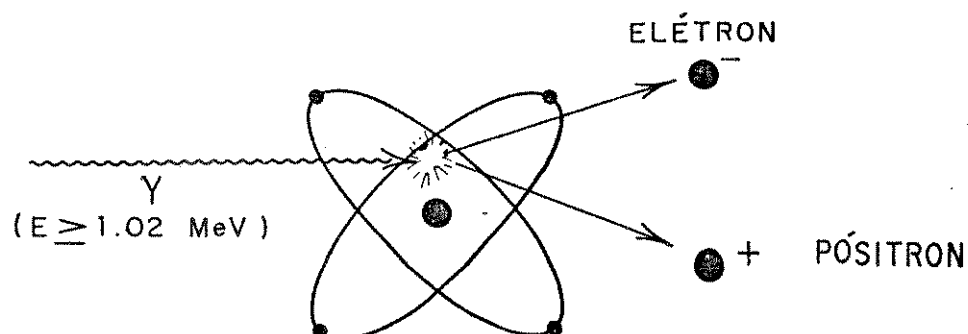
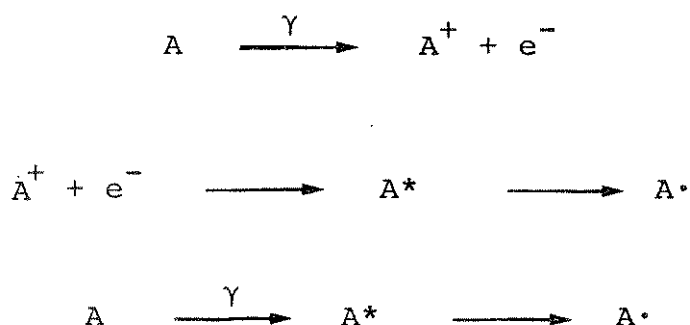


Figura II.3.4 - Esquema Representativo da Produção de Pares.

O pósitron, ao se chocar com um elétron no seu caminho, sofre aniquilação e emite dois raios gama, em sentidos opostos, com energias iguais a 0,51 MeV cada.

Em todos os casos os elétrons são ejetados com energia cinética suficiente para induzir ionizações adicionais ou excitações eletrônicas nas moléculas vizinhas. Os íons formados são instáveis e se decompõem e a energia é degradada com a formação de moléculas excitadas e radicais. Estes processos podem ser representados por ³¹:



A quantidade de energia absorvida pela matéria pode ser medida e é expressa em termos do valor G. O valor G indica o número de espécies ativas produzidas quando 100 eV de energia são absorvidos.

3.3. Efeitos da Radiação Gama em Polímeros

Sabendo-se que a interação da radiação gama com polímeros produz excitações e ionizações, ambos resultando em radicais livres, a maioria dos efeitos da radiação gama em polímeros pode ser sumariada na formação de produtos menores (degradação) ou maiores (entrecruzamento), entre outras possibilidades.

Alguns polímeros produzem gás quando irradiados, como é o caso das poliolefinas que produzem hidrogênio⁸¹.

Enquanto alguns polímeros insaturados mostram redução nas insaturações quando irradiados, outros tornam-se mais insatu

rados produzindo coloração ^{61, 81}.

Entretanto, os principais efeitos, ou seja, os que causam maiores alterações nas propriedades de um polímero, são a formação de ligações entrecruzadas e a degradação ⁶¹.

3.3.1. Formação de Ligações Entrecruzadas

Ligações entrecruzadas são ligações entre as diferentes moléculas do polímero. O polímero resultante tem uma estrutura tridimensional e apresenta propriedades físicas, como solubilidade e fusibilidade, alteradas. A intensidade destas alterações está relacionada com o grau de ligações entrecruzadas formadas que, por sua vez, é proporcional à dose de radiação ⁶¹.

O mecanismo do entrecruzamento está sujeito a controvérsias e, provavelmente, varia de polímero para polímero. Entretanto, alguns processos têm sido sugeridos para este mecanismo ⁶¹.

- 1) Clivagem de uma ligação C-H em uma cadeia do polímero seguida da abstração de um segundo átomo de hidrogênio da cadeia vizinha para produzir hidrogênio. As duas cadeias radicalares então, combinam-se para formar a ligação entrecruzada. Uma representação deste processo é mostrada na Figura II.3.5.

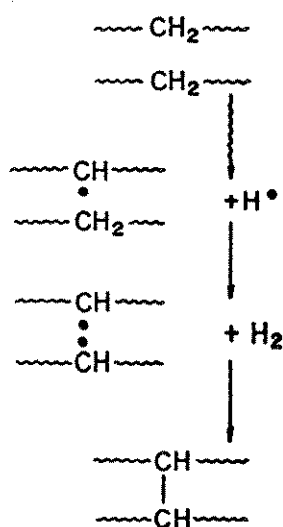


Figura II.3.5 - Esquema Representativo do Entrecruzamento.

- 2) Migração dos sítios de radicais, produzidos por clivagem da ligação C-H, ao longo das cadeias do polímero até os dois ficarem em posição adjacente quando, então, se combinam para formar a ligação entrecruzada.
- 3) Reação de grupos insaturados com átomos de hidrogênio para formar radicais poliméricos que podem, então, se combinar para formar a ligação entrecruzada.

Apesar de nenhum destes processos terem sido confirmados, a dimerização de radicais livres adjacentes encontra boa aceitação.

3.3.2. Degradação

A degradação de um polímero se refere a mudanças nas propriedades físicas causadas por reações químicas que envolvem cisões na cadeia polimérica. Normalmente, estas reações químicas produzem polímeros com massa molecular menor⁷³.

Para saber se, ao sofrer a ação da radiação gama, um polímero entrecruza ou degrada, é comum a utilização de uma regra prática. Segundo esta regra, polímeros que apresentam estruturas dos tipos A e B (mostradas na Figura II.3.6) tendem a formar ligações entrecruzadas, enquanto que os que apresentam estrutura do tipo C (Figura II.3.6) degradam, embora existam exceções.

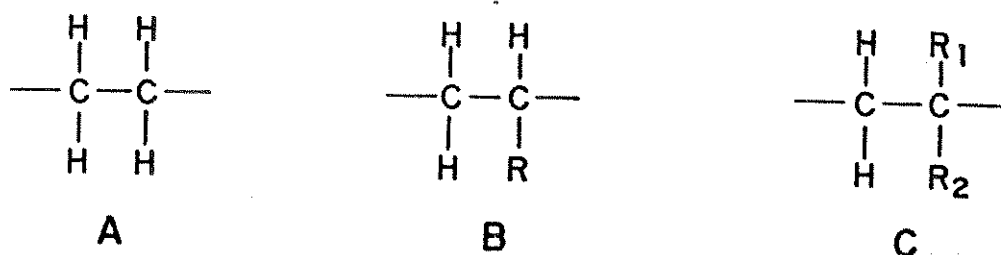


Figura II.3.6 - Tipos de Unidades Estruturais

PARTE III

PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIAIS

1.1. Reagentes e Solventes

A grande maioria dos reagentes e solventes utilizados foi obtida comercialmente em grau de pureza P.A.. Para alguns de les foi necessário purificação efetuada por destilação; outros reagentes, não disponíveis em nosso laboratório, foram obtidos via procedimento descrito na literatura⁶⁵. A procedência e pureza dos reagentes e solventes empregados são indicadas a seguir.

1.1.1. Reagentes e Solventes P.A.:

- ácido clorídrico	Merck
- ácido decanóico	Aldrich
- ácido hexanóico	Queel
- ácido sulfúrico	Merck
- álcool benzílico	Fisher
- benzeno	Merck
- bicarbonato de sódio	Fisher
- bromo pentano	Aldrich
- 1-butanol	Merck
- 2-butanona	Quimis
- cicloexano	Merck
- cicloexanol	Vetec
- cloreto de cálcio	Merck
- clorofórmio	Merck
- m-cresol	Merck
- n-decano	Carlo Erba
- etanol	Merck
- éter etílico	Aldrich
- fenil amina	Analar

- n-hexano	Merck
- 2-heptanona	Aldrich
- hidróxido de cálcio	Vetec
- iodeto de sec-butila	Aldrich
- isobutil malonato de dietila	Aldrich
- metanol	Merck
- peneira molecular do tipo 4 Å	Ventron
- 1-pentanol	Merck
- 2-pentanona	Aldrich
- piridina	Carlo Erba
- 1-propanol	Merck
- propanona	Merck
- sulfato de magnésio anidro	Merck
- sulfato de sódio	Mallinckrodt
- tolueno	Carlo Erba
- undecenoato de metila	Aldrich
- xileno	Carlo Erba

1.1.2. Reagentes e Solventes Purificados⁶⁵

- anilina	Merck
- cicloexanona	Vetec
- diclorometano	Queel

1.1.3. Reagentes Sintetizados⁶⁵

- decanoato de metila
- hexanoato de metila

1.2. Fases Estacionárias e Suportes

As fases estacionárias líquidas utilizadas foram:

	Procedência
- SE-30 (polissiloxano com 100% de metilas)	Perkin-Elmer
- Carbowax 20M (polietilenoglicol com massa molecular entre 15.000 e 20.000)	Analabs
- Carbowax 1000 (polietilenoglicol com massa molecular entre 950 e 1.050)	Dow
- DC-704 (polissiloxano com 50% de fenilas e 50% de metilas)	Dow
Os suportes sólidos utilizados foram:	
- Chromosorb P 30/60 (terra diatomea aquecida a 1000°C; tamanho das partículas - 30/60 mesh)	Johns-Manville
- Chromosorb W 80/100 (terra diatomea aquecida com carbonato de sódio a 900°C; tamanho das partículas - 80/100 mesh)	Johns-Manville
- Supelcoport 100/120 (terra diatomea aquecida com carbonato de sódio a 900°C, lavada com ácido e base e tratada com dimetildiclorosilano ; tamanho das partículas - 100/120 mesh)	Supelco

Foi usado ainda o seguinte material de recheio, adquirido comercialmente:

- 20% de SP-2100 (polissiloxano com 100% de metilas) mais 0,1% de Carbowax 1500 (polietileno glicol com massa molecular entre 1500 e 1600) sobre Supelco port 100/120 (especificações já citadas)

1.3. Gases Empregados para Cromatografia

A identidade, procedência e função dos gases empregados para a análise cromatográfica são indicadas a seguir:

Gás/Função	Procedência
- Nitrogênio (gás de arraste)	White Martins e Oxigênio do Brasil
- Hidrogênio (combustível para a chama)	White Martins e Oxigênio do Brasil
- Ar Sintético (comburente para a chama)	White Martins
- Ar Comprimido (comburente para a chama)	Oxigênio do Brasil

O ar comprimido, usado em substituição ao ar sintético para alimentar a chama do detector por ionização em chama, foi purificado em uma coluna contendo peneira molecular do tipo 4Å e cloreto de cálcio.

2. INSTRUMENTAÇÃO

Os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Cromatógrafo a gás Varian modelo 1740 equipado com detector por ionização em chama;
- Registrador potenciométrico Servogor S modelo R541 em escala de 1 mV;
- Fonte de Cobalto - 60 JS 6300 do tipo industrial, fabricada pela AECL (Atomic Energy of Canada Limited);
- Microcomputador marca Spectrum modelo Me-2;
- Impressora marca Mônica modelo EI 6010;
- Vibrador elétrico marca "Vibro-Graver" Electric Engraver modelo 74;
- Espectrômetro de infra-vermelho Perkin-Elmer modelo 399B;
- Analisador térmico Du Pont modelo 1090B e Analisador termogravimétrico Du Pont modelo 951;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de próton - Bruker AW-80;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de Carbono-13 - Varian XL-100 acoplado a um computador Varian 620 L, que opera com transformada de Fourier;
- Balança analítica Sartorius;
- Linha de vácuo equipada com uma bomba de vácuo ibav modelo BRD4.

3. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE RECHEIO

3.1. Recobrimento do Suporte

Inicialmente foi testado o método da filtração descri-

to por Supina ⁸⁰ porém, devido as dificuldades práticas encontradas no momento da filtração, o método foi abandonado.

Os recheios foram então preparados pelo método da evaporação⁸⁰, utilizando a relação massa/massa.

A quantidade adequada de cada fase estacionária líquida estudada foi dissolvida em clorofórmio, conforme sugerido pelo fabricante, pois este solvente apresenta volatilidade suficiente para ser removido por simples evaporação.

O suporte sólido, também em quantidade adequada, foi adicionado à solução de fase estacionária líquida. Esta adição foi feita lentamente, sob agitação, para permitir que todas as partículas do suporte ficassem em contato com a fase líquida dissolvida e, também, para evitar a quebra das partículas.

A mistura de fase estacionária líquida, solvente e suporte ficou sob lenta agitação magnética durante três horas. Logo após, foi transferida para um recipiente, com grande superfície plana, que foi levado à capela para que o solvente evaporasse.

As percentagens obtidas de fase estacionária líquida sobre o suporte foram calculadas a partir do método de extração por solventes (item III.5) e encontram-se na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Materiais de Recheio Preparados

Fase Estacionária Líquida	Suporte
14% SE-30	Chromosorb W 80/100
18% Carbowax 20M	Chromosorb P 30/60
19% Carbowax 1000	Supelcoport 100/120
15% Carbowax 20M	Chromosorb W 80/100
12% Carbowax 20M/	Chromosorb W 80/100
1% Silicone DC-704	

3.2. Preparo das Amostras para Irradiação

Quantidades de aproximadamente seis gramas dos materiais de recheio preparados (item III.3.1) foram colocadas em ampolas de vidro Pyrex que foram seladas, algumas em condições ambientes e outras sob vácuo. Para selar as ampolas sob vácuo, foi empregada uma torneira de teflon com três vias. A ampola contendo o material de recheio foi conectada à torneira, que permitia interligá-la a um reservatório (balão de borracha) de nitrogênio e a uma bomba de vácuo. Primeiramente, as ampolas foram submetidas a um vácuo de 133 Pa (1 mm Hg) e em seguida, pela manipulação da torneira, foram expostas ao nitrogênio. Este processo foi repetido por três vezes sendo que, no momento de selar, as amostras foram submetidas a um vácuo moderado de 4000 Pa (30 mm Hg).

3.3. Imobilização das Fases Estacionárias Líquidas por Irradiação

As amostras ampoladas (item III.3.2) foram irradiadas por uma fonte de Cobalto-60 localizada na IBRAS-CBO - Indústria Cirúrgica e Ótica S.A., Campinas, S.P., Brasil.

Um esquema básico do irradiador utilizado é mostrado na Figura III.1. Este irradiador se encontra em uma sala com espessas paredes de concreto que servem de blindagem contra a radiação gama emitida pelo Cobalto-60. Na parte central, estão as pastilhas de Cobalto-60 encapsuladas em aço inoxidável que podem ser movimentadas no sentido vertical, através de um sistema com controle remoto. Quando em operação, as cápsulas encontram-se suspensas e os raios gama atingem as amostras. Caso contrário, ou seja, quando o irradiador não está operando, as cápsulas ficam mergulhadas em uma piscina cujo lençol d'água, de cerca de quatro metros, oferece blindagem contra a radiação que está sendo emitida pelo Cobalto-60.

CORTE EM PERSPECTIVA

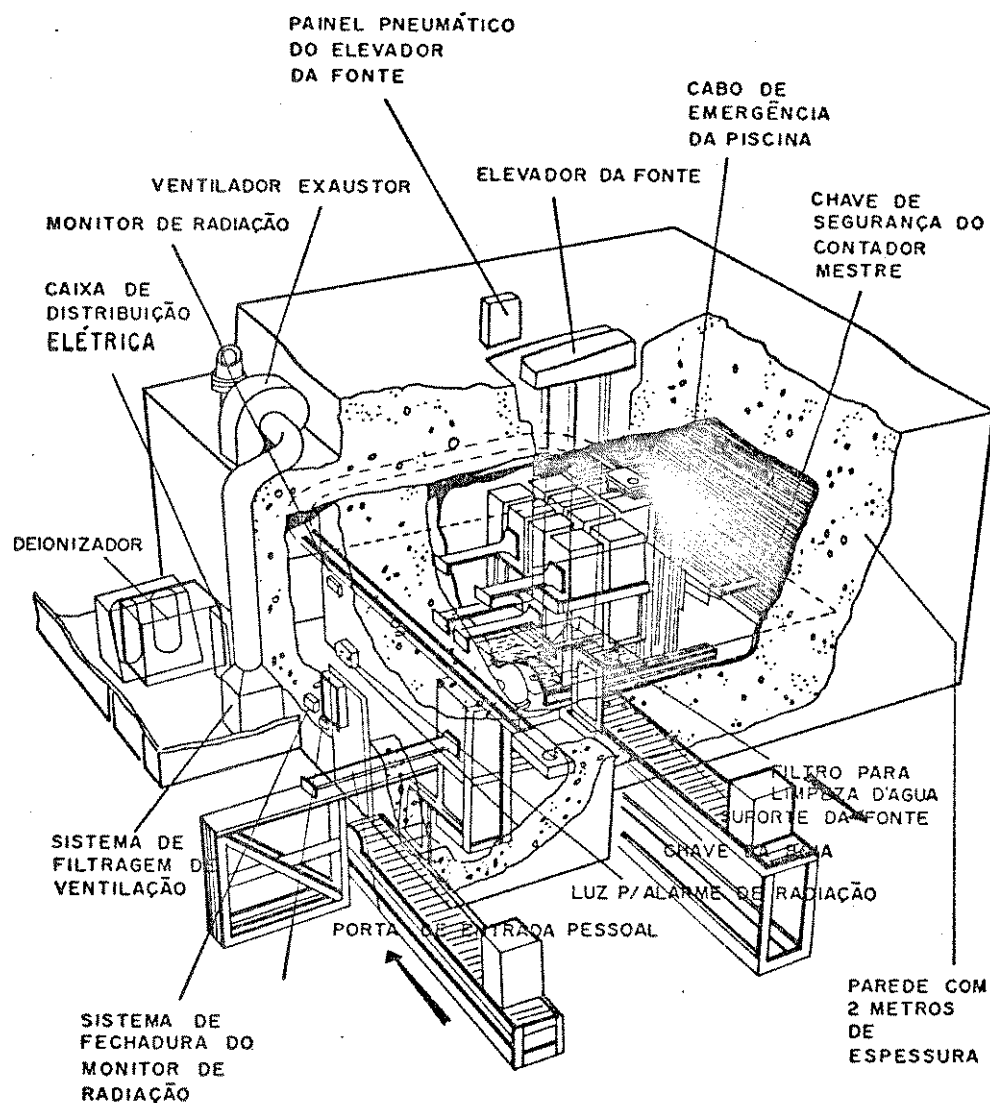


Figura III.1 - Esquema Básico do Irradiador.

As ampolas foram introduzidas no irradiador através de uma esteira de transporte automático, numa trajetória pré-determinada, em torno das pastilhas de Cobalto-60. Nesta trajetória, também chamada de ciclo, o movimento da caixa contendo as ampolas ocorreu por tempos determinados para que as mesmas pudessem receber uma dosagem de exposição uniforme de radiação em cada um dos seus lados.

Cada ciclo percorrido pelas amostras correspondia a uma dose de 20 kGy (2MRad). Desta forma, controlou-se a dose de radiação pelo número de ciclos percorridos dentro do irradiador. As doses de radiação recebidas pelas amostras variaram de 0 kGy (sem irradiação) a 440 kGy.

3.4. Imobilização das Fases Estacionárias Líquidas por Tratamento Térmico

Um tratamento térmico, visando a imobilização das fases estacionárias líquidas polares (Carbowax 1000, Carbowax 20M e Carbowax 20 M/Silicone), foi feito com o material de recheio dentro de uma coluna, no forno do cromatógrafo a gás.

Inicialmente, tentou-se o método de imobilização utilizado por Aue et al.⁶ onde, após submeter a coluna a uma vazão de nitrogênio de 20 mL/min por uma hora, aqueceu-se a coluna a 280°C por dezesseis horas sob fluxo de nitrogênio.

Um outro método de imobilização via tratamento térmico também testado neste trabalho, foi baseado no trabalho de Petsev et al.⁶⁶, onde a coluna foi aquecida hermeticamente fechada, ou seja, sem fluxo de nitrogênio. Para tal, foram utilizadas duas peças metálicas a fim de fechar as extremidades da coluna. A coluna foi então colocada sobre um suporte metálico, dentro do forno do cromatógrafo e aquecida a cerca de 30°C acima da temperatura máxima limite da fase líquida (250°C para a Carbowax 20M

e 180°C para a Carbowax 1000) por vinte e quatro horas. Logo após, a coluna foi condicionada (item III.6.1) por vinte e quatro horas a 180°C para Carbowax 20M e 150°C para Carbowax 1000, com vazão de nitrogênio de 20 mL/min.

4. TESTES FÍSICOS COM OS MATERIAIS DE RECHEIO

4.1. Espectroscopia no Infra-Vermelho

Os espectros das fases estacionárias líquidas puras foram feitos em cela de cloreto de sódio. Os suportes sólidos e os diversos materiais de recheio foram analisados em pastilhas de brometo de potássio a uma concentração de 0,5% (m/m).

4.2. Termogravimetria

Amostras de aproximadamente 5 mg de cada um dos diversos materiais de recheio foram submetidas à análise termogravimétrica onde a termobalança, sob atmosfera de nitrogênio ou argônio, foi programada para um aquecimento de 10°C por minuto. O argônio foi purificado por borbulhamento em um frasco lavador contendo uma solução a 10% (m/v) de pirogalol, de forma a ficar livre de oxigênio, seguido por passagem através de uma coluna contendo hidróxido de potássio, cloreto de cálcio e sílica gel com indicador (Co II).

Os resultados da operação programada da termobalança foram apresentados sob a forma de um gráfico onde a massa, em termos de percentagem, aparece no eixo das ordenadas e a temperatura, no eixo das abscissas. Um exemplo do gráfico obtido é mostrado na Figura III.2.

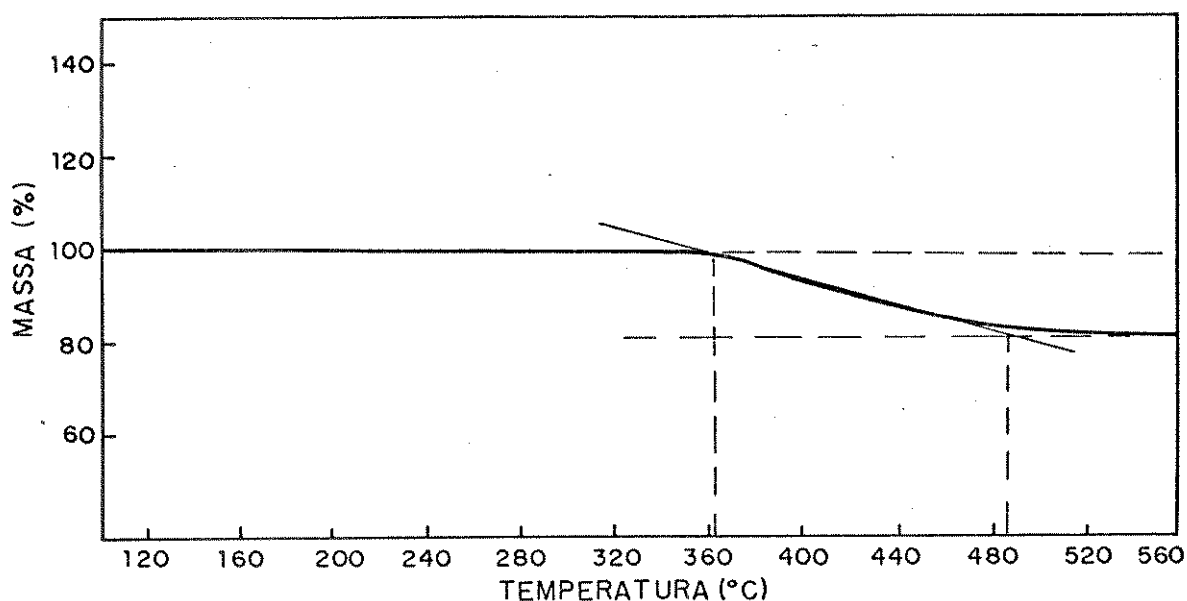


Figura III.2 - Termograma obtido para 20% de SP-2100/0,1%
Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100/120.

A percentagem de massa perdida de fase estacionária líquida, bem como a faixa de temperatura (ΔT) na qual houve a perda, foram retiradas a partir destes gráficos para serem mostradas em tabelas.

4.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (R.M.N.)

Esta técnica foi utilizada na análise das fases estacionárias líquidas polares puras (Carbowax 1000 e Carbowax 20M).

4.3.1. R.M.N. de Próton

As amostras foram preparadas a uma concentração aproximada de 10% (m/v) em clorofórmio deuterado contendo 2% de tetrametilsilano (TMS), usado como referência interna.

4.3.2. R.M.N. de Carbono-13

As amostras foram preparadas a uma concentração aproximada de 30% (m/v) em clorofórmio.

5. TESTE QUÍMICO COM OS MATERIAIS DE RECHEIO: EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Com a finalidade de determinar a quantidade de fase estacionária líquida que pode ser removida do suporte, foram feitas extrações com os materiais de recheio após a preparação, a imobilização e em alguns casos, após o uso em coluna cromatográfica.

Várias tentativas, como extrações em Soxhlet utilizando papel de filtro ou tubos de vidro com fundo sinterizado, foram feitas sem sucesso, pois havia perda do material de recheio no momento da extração.

O método estabelecido para as extrações foi uma modificação daquele desenvolvido por Sanchez *et al.*⁷¹, que apresentou uma estimativa do desvio padrão de 0,1% (Apêndice A).

Pesou-se cerca de 0,3 g do material de recheio em um pesa-filtro, que foi colocado no interior de um extrator Soxhlet de 500 mL, sobre um suporte de vidro (Figura III.3.). Um funil de vidro foi colocado acima de um suporte de metal fixado no pesa-filtro. Este funil teve por finalidade coletar as gotas de solvente provenientes do condensador e direcioná-las para a amostra a ser extraída, de forma a evitar o turbilhonamento do material no interior do pesa-filtro.

Foram feitas extrações com três solventes de diferentes polaridades, durante seis horas para cada solvente.

A ordem de solventes utilizada para as fases apolares foi metanol/benzeno/clorofórmio e para as polares, n-hexano/meta

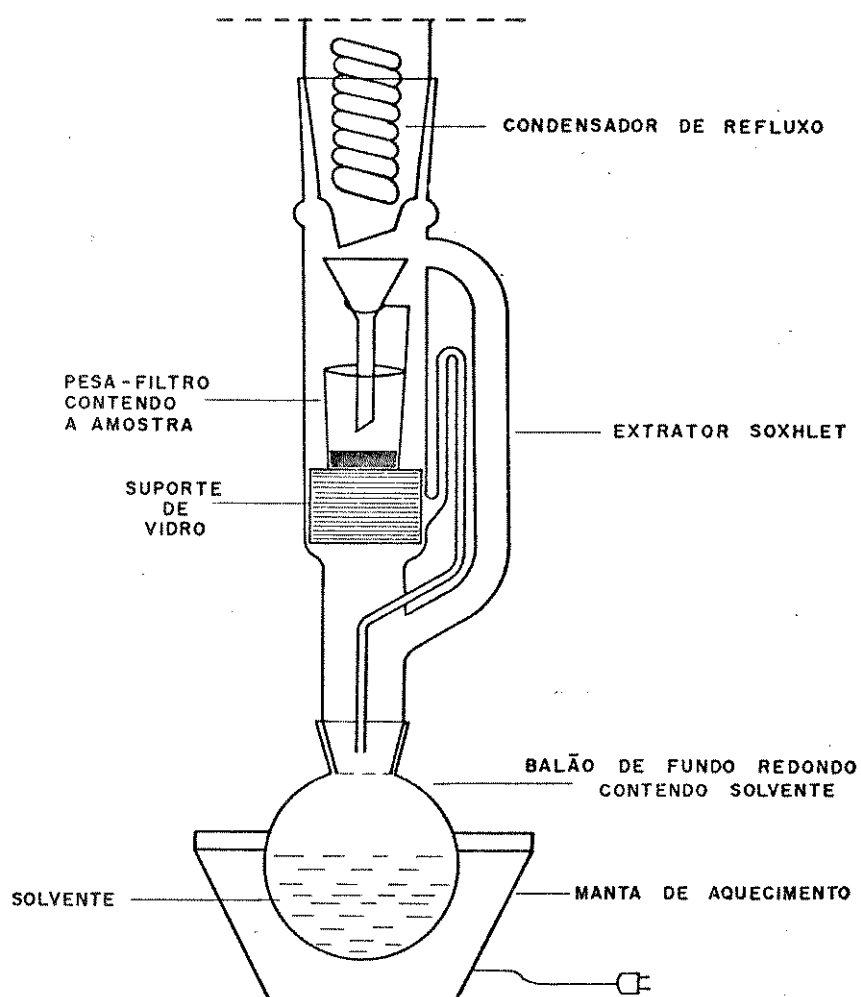


Figura III.3 - Aparelhagem usada para Extrações.

nol/clorofórmio.

Após cada extração, o pesa-filtro contendo o sólido foi colocado dentro de um bēquer coberto com uma placa de Petri, que foi levado ao forno do cromatógrafo a 60°C por quatorze horas para que o solvente evaporasse.

Depois da evaporação do solvente, o pesa-filtro foi resfriado em dessecador e pesado, sendo este processo repetido até que a massa permanecesse constante. Estes valores foram transformados em percentuais como mostra o exemplo da Tabela III.2.

Tabela III.2 - Percentagens Extraídas de SP-2100/Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100/120

Dose (kGy)	Massa Inicial (g)	massa (g) após ex- tração com:			% extraída com:			% Total Extraída *
		Metanol	Benzeno	Clorof.	Metanol	Benzeno	Clorof.	
0	0,299	0,295	0,252	0,237	1,3	14,4	5,0	20,7
25	0,294	0,290	0,279	0,274	1,4	3,7	1,7	6,8

* total de massa perdida na extração

Considerando que 20,7% representa o total da fase estacionária líquida (SP-2100) existente sobre o Supelcoport neste material de recheio, valor consistente com o previsto pelo fabricante (20%), a percentagem de fase estacionária líquida que foi imobilizada pode ser expressa conforme a Tabela III.3.

Tabela III.3 - Percentagens Imobilizadas de SP-2100/Carbowax
1500 sobre Supelcoport 100/120

Dose (kGy)	% extraída de fase estacionária líquida com relação a quantidade inicial com:			% Total Extraída	% Total Imobilizada
	Metanol	Benzeno	Clorofórmio		
0	6,3	69,6	24,1	100,0	0,0
25	6,8	17,9	8,2	32,9	67,1

6. TESTES CROMATOGRÁFICOS

6.1. Confeção das Colunas

As colunas foram preparadas usando tubos de aço inoxidável de 1,70 m de comprimento, 1,5 mm de diâmetro interno e 3,2 mm de diâmetro externo, para serem usadas com os materiais de recheio com partículas de diâmetros 80/100 e 100/120 mesh e tubos de 4,00 m x 1,5 d.i. x 3,2 d.e. para serem usadas com partículas de diâmetros 30/60 mesh. Conexões apropriadas foram colocadas nos tubos de modo a permitir o seu acoplamento ao injetor e detector do cromatógrafo. Antes do enchimento os tubos foram lavados com acetona e colocados em estufa a 100°C para secar.

Alguns métodos de enchimento de colunas foram testados usando tubo reto ou em espiral, utilizando vácuo na extremidade da coluna que acopla ao detector. Entretanto, as colunas produzidas por estes métodos apresentaram picos com muita cauda o que é um indicativo de volume morto (espaço vazio) na coluna. Portanto, foi adotado um terceiro método que produziu colunas reprodutíveis, apresentando picos com menos cauda. Neste método, pequenas porções de material de recheio foram colocadas alternativamente nas duas extremidades de cada tubo, sob a forma de "U", preso em um suporte. Juntamente com estas adições, a coluna foi submetida a vibrações com um vibrador elétrico. para uniformizar a

densidade do enchimento. Após ter sido completamente recheado, pequenas porções de lã de vidro foram colocadas nas extremidades do tubo que foi espiralado de forma a adaptar-se ao forno do cromatógrafo.

Antes de ser avaliada, cada coluna foi condicionada por 12 horas no forno do cromatógrafo, a uma temperatura de cerca de 70°C abaixo da suposta temperatura máxima limite da fase estacionária, com vazão de nitrogênio de 20 mL/min. O condicionamento foi feito com a coluna desconectada do detector para evitar acúmulo de resíduos no mesmo.

Algumas características das colunas preparadas são mostradas na Tabela III.4 , bem como algumas informações sobre as fases estacionárias estudadas.

Tabela III.4 - Algumas Características das Colunas Preparadas

Material de Recheio	T máx. da fase líq. (°C)	T do condicionamento (°C)	Dose de Radiação (kGy)	Ambiente da Irradiação	Massa (g) do recheio na coluna
20% SP-2100/0,1% Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100/120	350	280	0 25	ar	2,4 2,3
14% SE-30 sobre Chromosorb W 80/100	350	280	0 30 80 180 250	ar	2,1 2,2 2,2 2,1 2,0
19% Carbowax 1000 sobre Supelcoport 100/120	150	100	0 40 100 180 280 440	ar	2,1 2,1 2,1 2,2 2,2 2,1
18% Carbowax 20M sobre Chromosorb P 30/60	250	180	0 30 80 130	ar	7,5 7,6 7,6 7,7
15% Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100	250	180	0 40 100 180 280 440	ar	2,4 2,4 2,2 2,2 2,2 2,3
12% Carbowax 20M/1% DC-704 sobre Chromosorb W 80/100	250	180	0 40 100 180 280	ar	2,0 2,2 2,1 2,2 2,1

Tabela III.4 - Algumas Características das Colunas Preparadas
(Continuação)

Material de Recheio	T máx. da fase líq. (°C)	T do condi- cionamento (°C)	Dose de Radiação (kGy)	Ambiente da Irra- dição	Massa (g) do recheio na coluna
15% Carbowax	250	180	0	vácuo	2,4
20M sobre Chromo			40		2,2
sorb W 80/100			100		2,1
			180		2,2
			280		2,2
			440		2,2

6.2. Avaliação das Colunas

As colunas foram avaliadas levando-se em conta a eficiência e poder de separação das mesmas. Para isto, algumas misturas orgânicas sintéticas foram utilizadas. A Tabela III.5 mostra estas misturas bem como algumas especificações de seus componentes.

Para a avaliação das colunas apolares foram usadas as misturas I a IV e para as polares todas foram empregadas, com exceção da mistura III que apresentou problemas de decomposição e foi descartada.

Tabela III.5 - Misturas Orgânicas Sintéticas Utilizadas na
Avaliação das Colunas

Identificação da Mistura/Componente	Solvente	Composto	PE (°C)	Concentração (v/v)
I.A	etanol	hexanoato de metila	151,5	5%
.B		n-decano	174,1	6%
.C		anilina	184,0	6%
.D		m-cresol	202,0	7%
.E		álcool benzílico	205,0	5%
II.A	dicloro-	etanol	78,5	2%
.B	metano	2-butanona	79,6	3%
.C		benzeno	80,1	2%
.D		cicloexano	81,4	3%
III.A	dicloro-	etanol	78,5	2%
.B	metano	2-butanona	79,6	3%
.C		benzeno	80,1	2%
.D		piridina	115,0	6%
.E		iodeto de sec-butila	120,3	8%
IV.A	dicloro-	2-pentanona	102,0	3%
.B	metano	tolueno	110,6	2%
.C		piridina	115,0	6%
.D		bromo pentano	129,6	8%
.E		cicloexanol	161,1	6%
V.A	propanona	propanol	98,0	4%
.B		butanol	117,3	7%
.C		pentanol	137,0	8%
VI.A	propanona	xileno	140,0	5%
VII.A	propanona	2-pentanona	101,0	2%
.B		2-heptanona	151,0	4%
.C		cicloexanona	156,0	8%
VIII.A	propanona	decanoato de metila	224,0	6%
.B		undecenoato de metila	248,0	8%
.C		isobutilmalonato de diotila	255,0	8%

6.2.1. Estabelecimento das Condições Utilizadas nas Separações

A concentração de cada componente nas misturas, bem como as condições cromatográficas empregadas na separação das misturas I a IV foram estabelecidas para a coluna com SP-2100/Su pelcoport. Para as misturas V a VIII, as concentrações e as condições cromatográficas foram estabelecidas para a coluna com Carbowax 20M/Chromosorb W.

As condições cromatográficas utilizadas na avaliação das colunas estão sumarizadas na Tabela III.6.

Tabela III.6 - Condições Cromatográficas Utilizadas na Avaliação das Colunas

Mistura	Vol. inj. (μ L)	T col. ($^{\circ}$ C)	T inj. ($^{\circ}$ C)	T det. ($^{\circ}$ C)	Vazão de N ₂ (mL/min)	Ganho total do amplifi- cador eletro- métrico (A/mV)
I	0,6	110	160	160	30	128×10^{-10}
II	0,5	60	120	120	30	64×10^{-10}
III	0,6	60	120	120	30	64×10^{-10}
IV	0,6	90	140	140	30	64×10^{-10}
V	0,5	80	150	150	30	64×10^{-10}
VI	0,6	80	150	150	30	64×10^{-10}
VII	0,8	80 - 120 (8 $^{\circ}$ C/min)	150	150	30	64×10^{-10}
VIII	0,6	160	220	220	30	64×10^{-10}

Uma vez estabelecidas, as condições cromatográficas foram mantidas para as avaliações realizadas com todas as subseqüentes colunas.

6.2.2. Estabelecimento do Método de Injeção

Foram testados os seguintes métodos de injeção⁶⁷, todos com uma seringa de 10 μ L (Hamilton modelo 701 RN):

- Método 1: Agulha cheia

A amostra foi introduzida somente na agulha da seringa e não foi necessário movimentar o êmbolo porque a amostra foi evaporada no injetor.

- Método 2: Agulha fria

A amostra foi introduzida no corpo da seringa deixando a agulha vazia e fazendo-se a injeção imediatamente.

- Método 3: Agulha quente

A injeção foi feita da mesma forma que no método da agulha fria exceto que, antes da injeção, a agulha foi aquecida por cinco segundos no injetor.

- Método 4: "Plug" do solvente

Primeiramente, puxou-se um "plug" de solvente para dentro do corpo da seringa, logo após um pouco de ar, a quantidade desejada de amostra e ar novamente, de forma que a amostra ficou separada do solvente por uma barreira de ar (Figura III.4). A injeção foi feita de acordo com o método 2.

- Método 5: "Plug" de ar

Antes da amostra, um "plug" de ar foi introduzido na seringa e a injeção foi feita como no método 2.

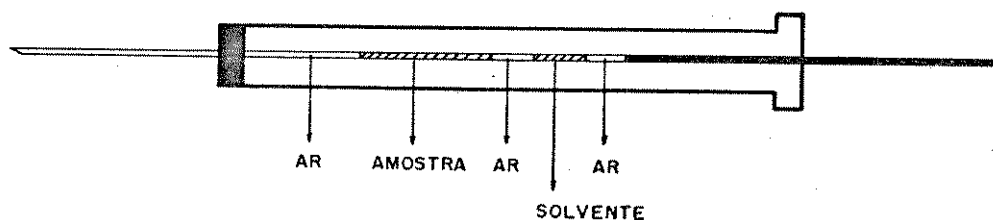


Figura III.4 - Esquema do Método de Injeção Utilizado.

Para a escolha do método de injeção, duas misturas (I e VII) foram injetadas utilizando os diferentes métodos. As eficiências e tempos de retenção para os compostos destas misturas foram acompanhados, mostrando-se independentes do método de injeção. Portanto, devido à facilidade de medir o volume exato desejado de amostra, o método 4 foi adotado neste trabalho.

6.2.3. Determinação do Tempo de Retenção de um Solute Não-Retido (t_M)

O tempo de retenção de um soluto não-retido (t_M) foi determinado para cada coluna através da injeção de gás de cozinha. As injeções foram feitas em duplicata a três diferentes temperaturas (60, 110 e 160°C) e como os resultados mostraram boa similaridade, a média dos seis valores foi adotada como t_M .

6.2.4. Cálculos dos Parâmetros Cromatográficos

Após o estabelecimento do método de injeção e das condições cromatográficas de cada análise, as misturas foram anali-

sadas.

Um exemplo de cromatograma obtido é mostrado na Figura III.5.

Dos cromatogramas, corridos em alta velocidade do papel registrador (igual ou maior que 2,6 cm/min), foram retirados os valores de tempo de retenção (t_R) e largura do pico a meia-altura (w_h), ambos em unidades de tempo (minutos). Estes valores foram utilizados nos cálculos dos seguintes parâmetros cromatográficos: n , h , t_R' , D_m , α , R_s e T_z dos quais, n , D_m e R_s foram selecionados por melhor indicarem os efeitos estudados.

Os cálculos destes parâmetros foram feitos com auxílio de microcomputador, fazendo uso do programa que se encontra no Apêndice B.

Como na medida do t_R e w_h nos cromatogramas existe uma incerteza na régua, nosso instrumento de medida, que se propaga nos cálculos cromatográficos, a expressão para a incerteza, embutida em cada uma das fórmulas utilizadas, foi deduzida. As deduções encontram-se no Apêndice C.

6.3. Lavagem com Solventes em Coluna Cromatográfica

6.3.1. Método Simples

Foram feitas dez injeções de dez μL de etanol com a coluna a 160°C e após cada injeção, a mistura I foi analisada. Porém, após a injeção de 600 μL de solvente a coluna não apresentou alterações e o método foi modificado.

6.3.2. Método de Vigh e Etler

Este método baseou-se no trabalho de Vigh e Etler⁸⁵, onde a lavagem foi feita através de várias injeções de diferen-

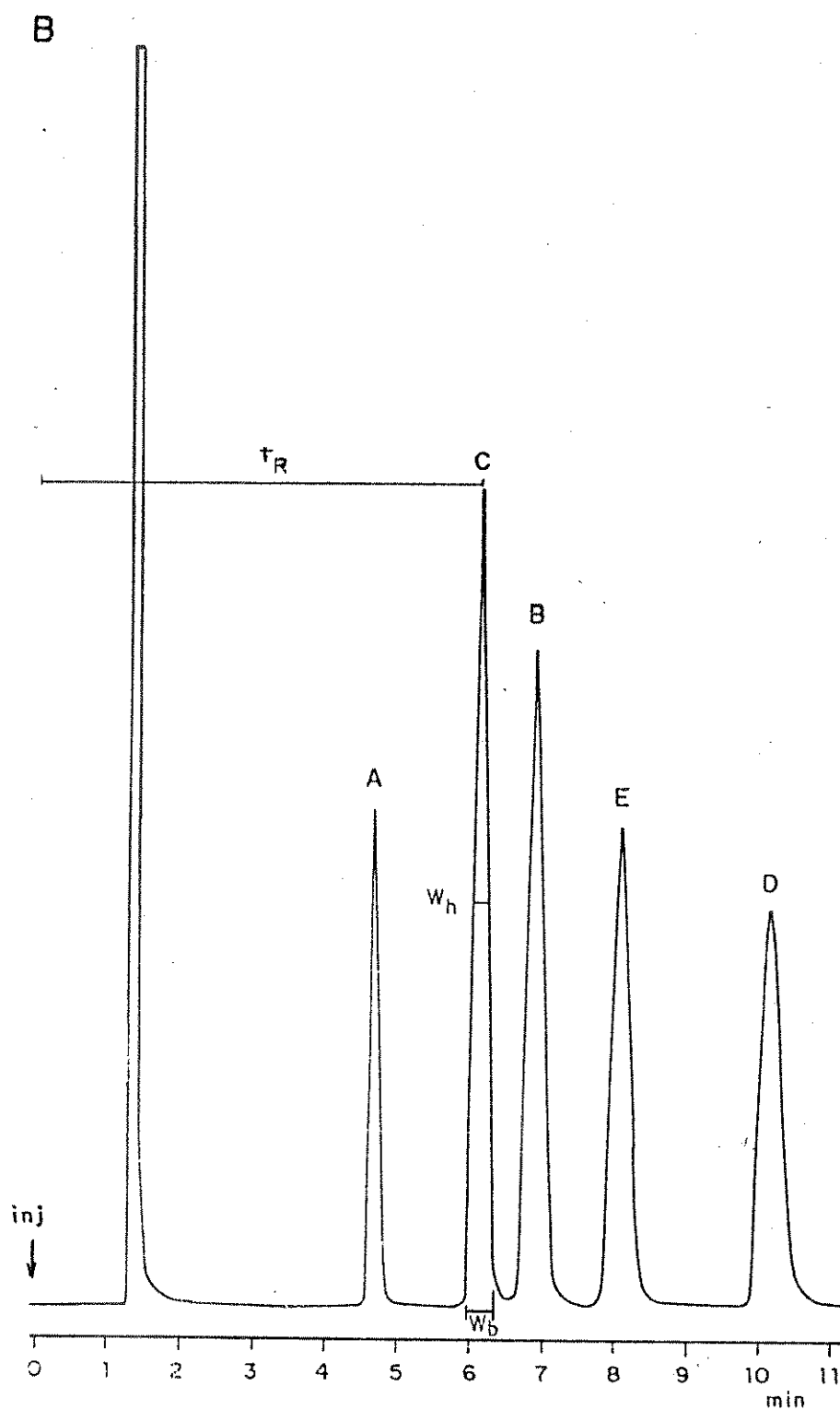


Figura III.5 - Cromatograma da mistura I (Tabela III.5).

Coluna: 1,70 m x 1,5 mm d.i.

Material de Recheio: 20% de SP-2100/0,1% de Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100/120 25kGy

Fase Móvel: Nitrogênio a 30 mL/min

$T_{col} = 110^{\circ}\text{C}$; $T_{inj} = 160^{\circ}\text{C}$; $T_{det} = 160^{\circ}\text{C}$

Velocidade do papel registrador = 1 cm/min

tes solventes em uma coluna de 1 m x 1,5 mm d.i., especialmente confeccionada para este experimento, que foi conectada a um tubo que levava o solvente, já condensado, para fora do forno do cromatógrafo.

Os solventes, na ordem indicada, foram injetados, em volumes equivalentes a um ou dois volume(s) da coluna mantendo a temperatura em 200°C: 1,8 mL (180 injeções de 10 µL) de acetona, 1,8 mL de acetona/diclorometano 1:1, 1,8 mL de diclorometano/pentano 4:1, 1,8 mL de diclorometano/pentano 1:1, 1,8 mL de diclorometano/pentano 1:4 e 3,6 mL de pentano.

Após a injeção de cada solvente, a mistura I foi analisada na sua própria temperatura de análise (110°C).

Pequenas porções dos materiais que sofreram lavagem com solventes foram posteriormente submetidas a extração (item III.5) para determinar a quantidade de fase estacionária líquida ainda existente no suporte.

6.4. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

6.4.1. Método Isotérmico

Algumas colunas, após os testes cromatográficos, foram aquecidas a diferentes temperaturas por uma hora a cada temperatura. O aquecimento foi feito com o final da coluna desconectado do detector, para evitar o acúmulo de resíduos no mesmo.

Após cada etapa de aquecimento, a mistura II foi analisada na sua própria temperatura de análise (60°C), para avaliar a possível degradação na eficiência da coluna.

6.4.2. Método da Temperatura Programada

Um método alternativo de medir a estabilidade térmica foi feito através de uma programação de temperatura (de 160°C a 400°C a 10°C/min), traçando a linha de base a um ganho total do eletrômetro de 4×10^{-11} A/mV. A sangria da coluna foi observada e quando a linha de base atingiu 10% da escala do papel registrador, a temperatura foi anotada e a corrida cromatográfica interrompida.

PARTE IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Devido às diferenças existentes entre os materiais de recheio estudados e com a finalidade de facilitar a discussão dos resultados obtidos, esta parte é apresentada em secções. Cada secção trata da avaliação de um dos materiais de recheio estudados e consta da apresentação e discussão dos resultados obtidos nas diferentes técnicas de avaliação.

• FASES APOLARES

Secção 1: Material de Recheio com 20% de SP-2100/0,1% Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100/120

1.1. Extração por Solventes

Os resultados obtidos nas extrações por diferentes solventes, efetuadas para este material de recheio, encontram-se na Tabela IV.1.1.

Tabela IV.1.1 - Percentagens Imobilizadas de SP-2100 sobre Supelcoport 100/120

DOSE (kGy)	% extraída de fase estacionária líquida com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobi- lizada
	Metanol	Benzeno	Clorofórmio		
0	6,3	69,6	24,1	100,0	0,0
25	6,8	17,9	8,2	32,9	67,1

Os resultados da percentagem extraída com relação à quantidade de fase líquida no material de recheio nos mostram que, enquanto a fase líquida contida no material de recheio não irradiado foi totalmente extraída pelos solventes empregados, a fase líquida contida no material de recheio irradiado mostrou-se mais resistente à extração, sendo extraída somente cerca de 33%. Este decréscimo da quantidade de fase líquida extraída indica imobilização deste polimetilsilicone provocada pela radiação gama.

Partindo desta consideração, podemos concluir que 67% da SP-2100 foi imobilizada sobre o suporte (Supelcoport) frente a uma dose de radiação de 25 kGy.

1.2. Avaliação Cromatográfica

Na avaliação cromatográfica as várias misturas orgânicas sintéticas (Tabela III.5) foram analisadas com a finalidade de verificar o comportamento cromatográfico do material de recheio em questão. Exemplos de cromatogramas obtidos nas colunas com o material de recheio não irradiado e irradiado a uma dose de 25 kGy são mostrados nas Figuras IV.1.1 e IV.1.2.

Como foi indicado no item III.6.2.4 os valores de tempo de retenção (t_R) e largura do pico a meia altura (w_h), transformados em minutos, foram utilizados nos cálculos de n , D_m e R_s feitos com o auxílio de um programa de microcomputador (Apêndice B). Estes valores absolutos (t_M , t_R e w_h em minutos e n em pratos teóricos) encontram-se nas Tabelas D.1 a D.4 do Apêndice D.

Como as medidas necessárias para o cálculo destes parâmetros cromatográficos foram efetuadas com uma régua, um instrumento cuja leitura apresenta uma incerteza, é de se esperar que esta propague-se nos cálculos (o termo incerteza adotado neste texto foi baseado na definição de Valente⁸³). Portanto, os valores encontrados nas referidas tabelas apresentam incertezas que foram calculadas através das expressões deduzidas no Apêndice C. Tais expressões fazem uso das incertezas na medida do t_R e do w_h .

Ball et al.⁷ determinaram os dois tipos de erro que contribuem para a incerteza na medida do tempo de retenção (t_R). São eles:

- a) erro na localização da linha, paralela à linha de

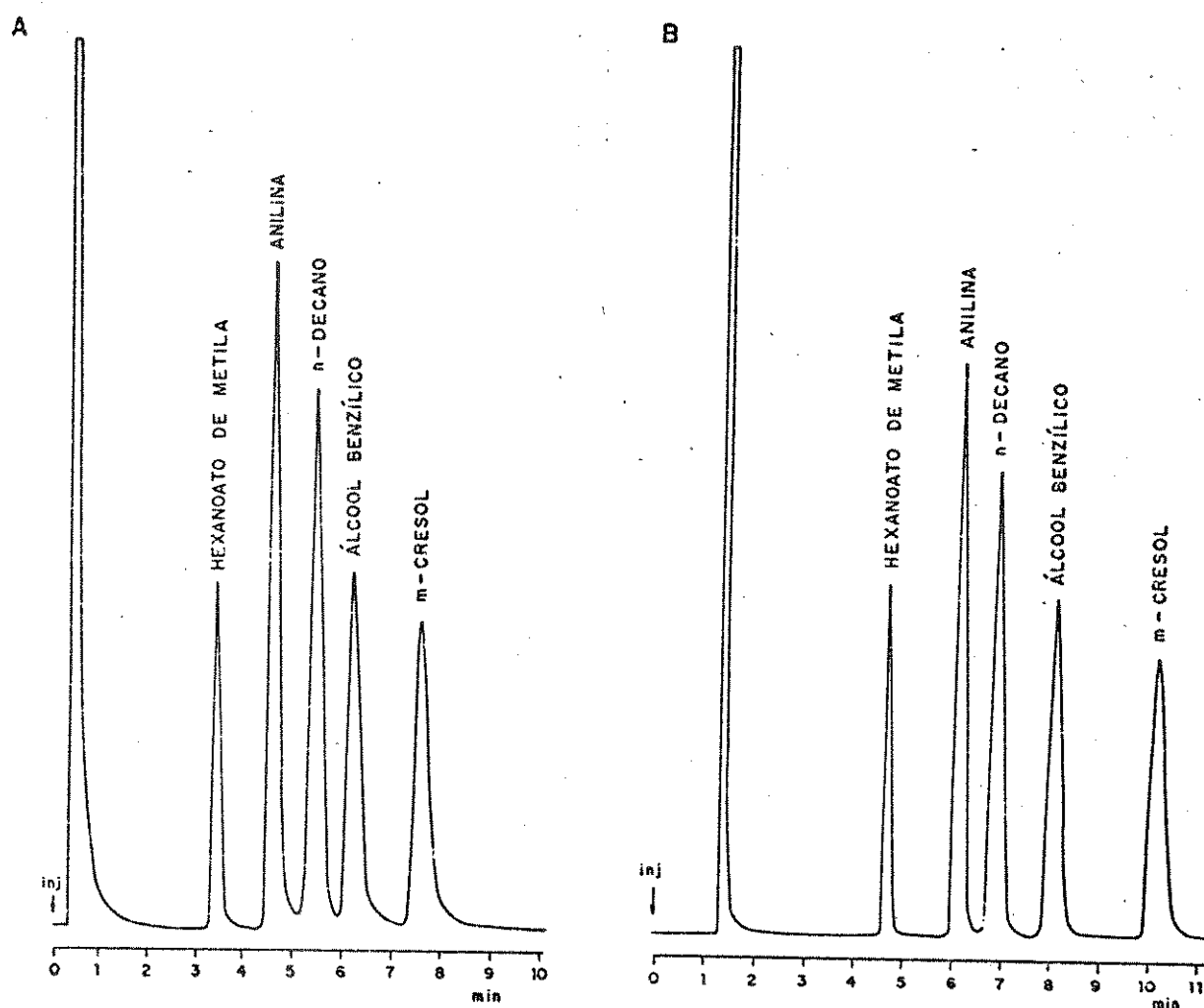


Figura IV.1.1 - Cromatogramas da mistura I (Tabela III.5)
Coluna: 1,70 m x 1,5 mm d.i.

Material de Recheio: 20% SP-2100/0,1%

Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100/120

A = Sem Tratamento; B = 25 kGy

Fase Móvel: Nitrogênio a 30 mL/min

$T_{col} = 110^{\circ}\text{C}$; $T_{inj} = 160^{\circ}\text{C}$; $T_{det} = 160^{\circ}\text{C}$

Velocidade do papel registrador: 1 cm/min

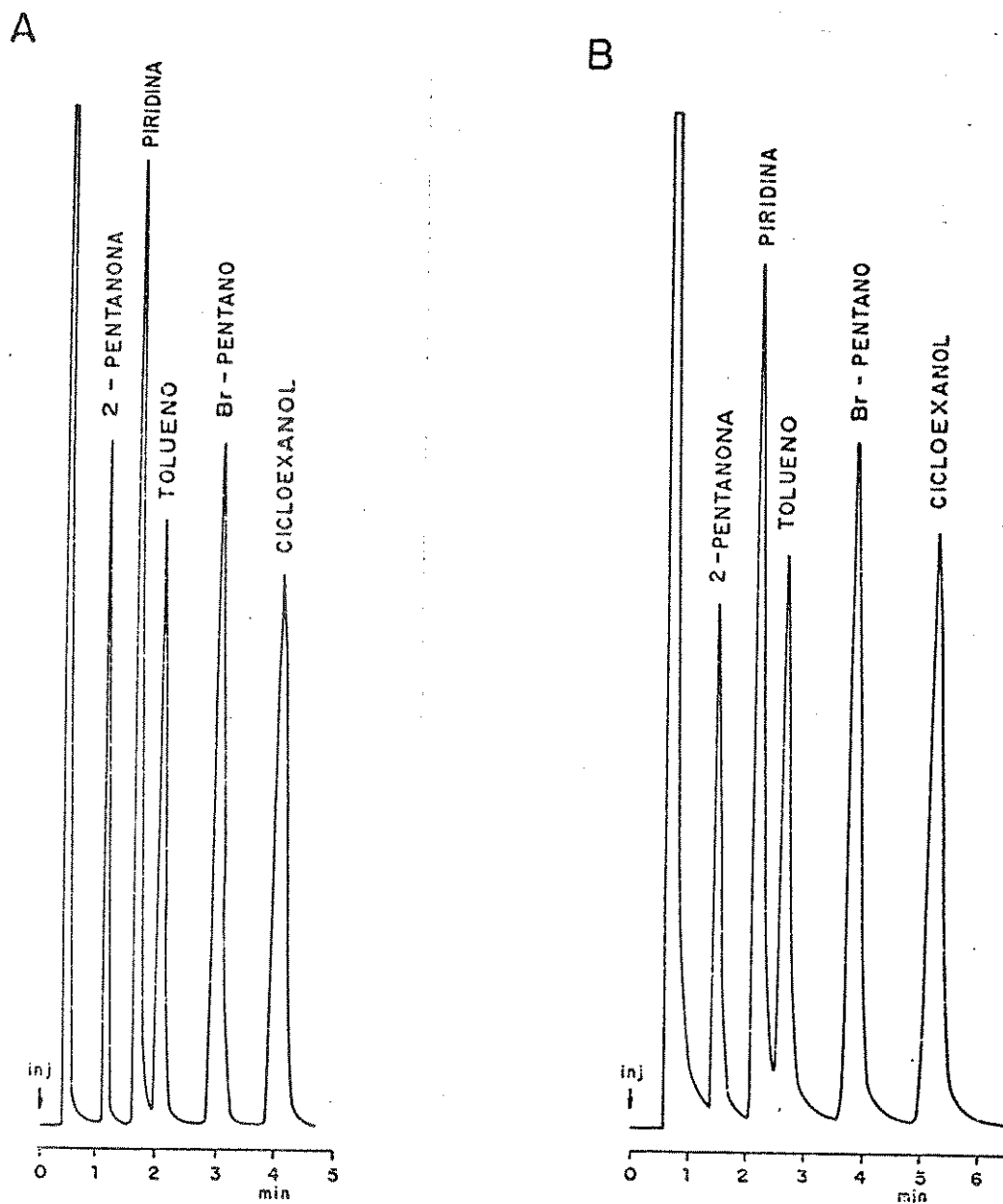


Figura IV.1.2 - Cromatogramas da mistura IV (Tabela III.5)
 Coluna: 1,70 m x 1,5 mm d.i.
 Material de Recheio: 20% SP-2100/0,1%
 Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100/120
 A = Sem Tratamento; B = 25 kGy
 Fase Móvel: Nitrogênio a 30 mL/min
 $T_{col} = 90^{\circ}\text{C}$; $T_{inj} = 140^{\circ}\text{C}$; $T_{det} = 140^{\circ}\text{C}$
 Velocidade do papel registrador: 1 cm/min

base, usada para medir o tempo de retenção com desvio padrão $\Delta y = 0,021$ cm.

b) erro na leitura com desvio padrão $\Delta t = 0,0080$ cm.

Desta forma, a incerteza na medida do t_R é uma contribuição destas variáveis e é dada por:

$$\Delta t_R = \Delta y + \Delta t$$

$$\Delta t_R = 0,029 \text{ cm}$$

No mesmo trabalho também foram determinados os quatro tipos de erros que contribuem para a incerteza na medida de w_h . São eles:

a) erro no traçado da linha de base que tem um desvio padrão $\Delta B = 0,010$ cm.

b) erro na medida da altura do pico que é traçada a partir da linha de base, com desvio padrão $\Delta h = 0,012$ cm.

c) erro na localização da linha, paralela à linha de base, que é usada para medir a largura a meia altura com desvio padrão $\Delta y = 0,021$ cm.

d) erro na leitura da largura a meia altura com desvio padrão $\Delta w = 0,0080$ cm.

Sendo assim, a incerteza na medida de w_h é dada pelo somatório destas variáveis, como mostrado abaixo:

$$\Delta w_h = \Delta B + \Delta h + \Delta y + \Delta w$$

$$\Delta w_h = 0,051 \text{ cm}$$

De posse dos valores das incertezas nas medidas e fazendo uso da expressão (1) (deduzida no Apêndice C), foram calculadas as incertezas relacionadas aos cálculos de D_m .

$$\Delta D_m = \frac{D_m}{t_R - t_M} (\Delta t_R - \frac{t_R}{t_M} \Delta t_M) \quad (1)$$

Os valores da incerteza no cálculo de D_m ($\Delta D_m/D_m$) foram

transformados em percentuais e colocados em um gráfico (Figura IV.1.3) como função do t_R .

Como pode ser observado as incertezas nos cálculos de D_m são independentes dos valores absolutos de t_R e são menores que 1,5%.

Através da expressão (2) (deduzida no Apêndice C), foram calculadas as incertezas relacionadas aos cálculos de R_s ($\Delta R_s/R_s$). Os valores foram transformados em percentuais e colocados em um gráfico (Figura IV.1.4) em função de $w_{h1} + w_{h2}$, a soma das larguras a meia altura dos picos envolvidos no cálculo da resolução.

$$\Delta R_s = R_s \cdot \left[\frac{\Delta t_{R2}}{t_{R2} - t_{R1}} - \frac{\Delta t_{R1}}{t_{R2} - t_{R1}} - \frac{\Delta w_{h1}}{w_{h1} + w_{h2}} - \frac{\Delta w_{h2}}{w_{h1} + w_{h2}} \right] \quad (2)$$

O gráfico mostra uma diminuição da incerteza, nos cálculos de R_s como função do aumento das larguras a meia altura, partindo de uma incerteza máxima de 10%.

Na determinação das incertezas nos cálculos de n , usando a expressão (3) (deduzida no Apêndice C), observamos uma incerteza percentual máxima de 30% (Figura IV.1.5) que diminui com o aumento de w_h .

$$\Delta n = 2n \left[\frac{\Delta t_R}{t_R} - \frac{\Delta w_h}{w_h} \right] \quad (3)$$

Entretanto, uma incerteza de 30% não pode ser desconsiderada e deve ser computada no valor de n , para cada composto. Desta forma, os valores de n mostrados no Apêndice D devem sofrer aproximações e, além disso, conter o valor da incerteza calculada (Tabela IV.1.2).

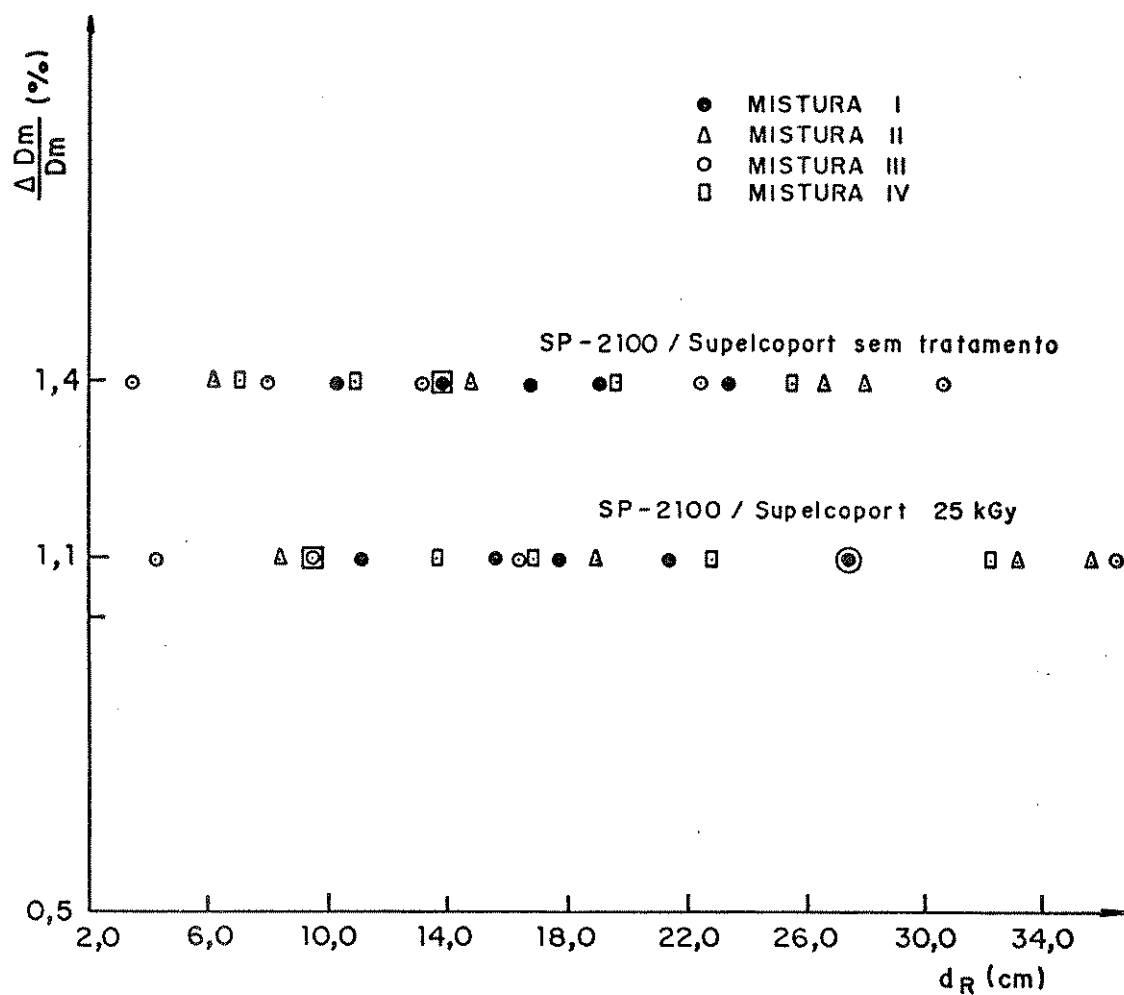


Figura IV.1.3 - Incertezas nos Cálculos de D_m em Função do d_R .

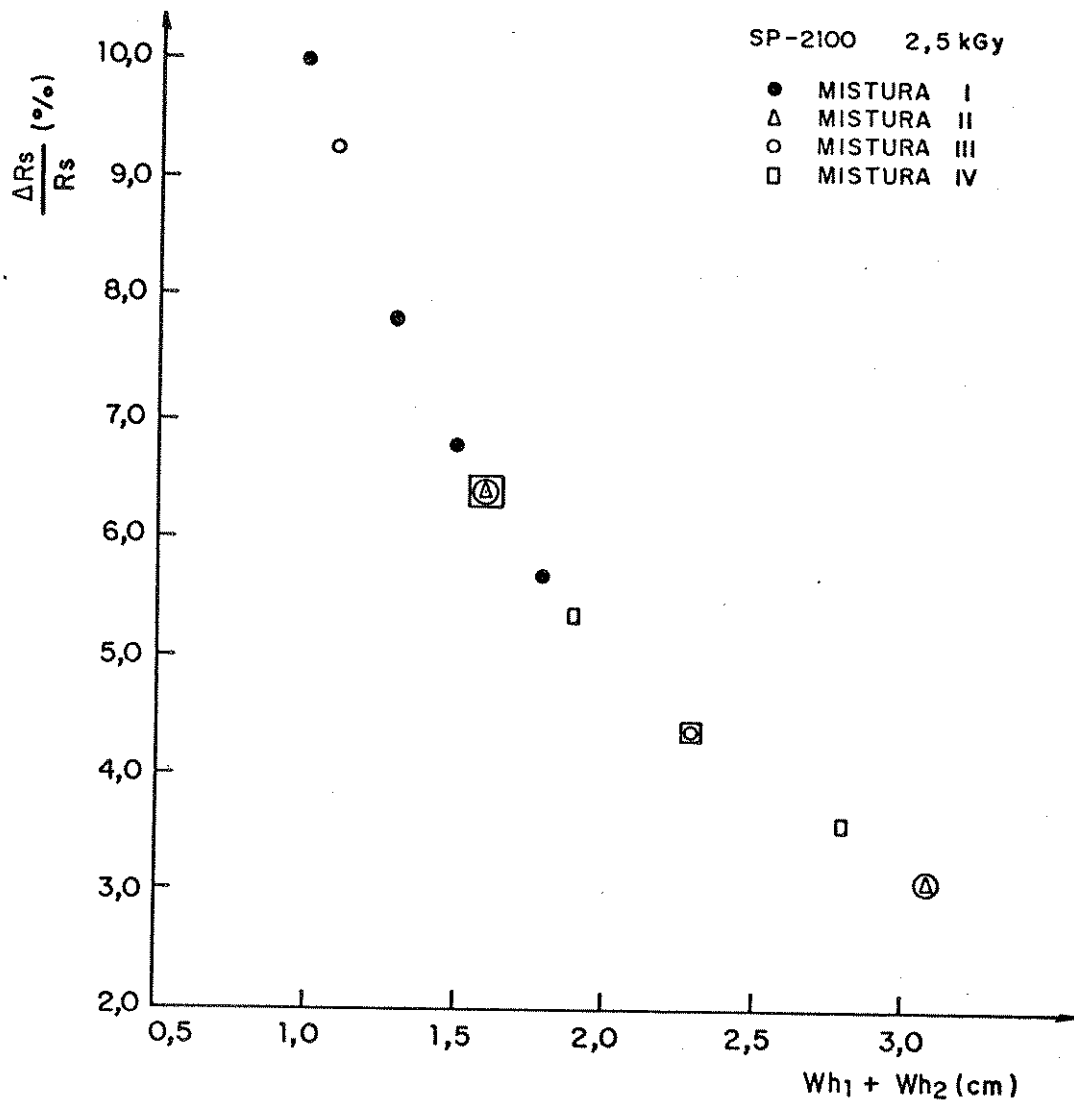


Figura IV.1.4 - Incertezas nos Cálculos da Rs em Função da Soma das Larguras a Meia Altura dos Picos Utilizados no Cálculo de Rs.

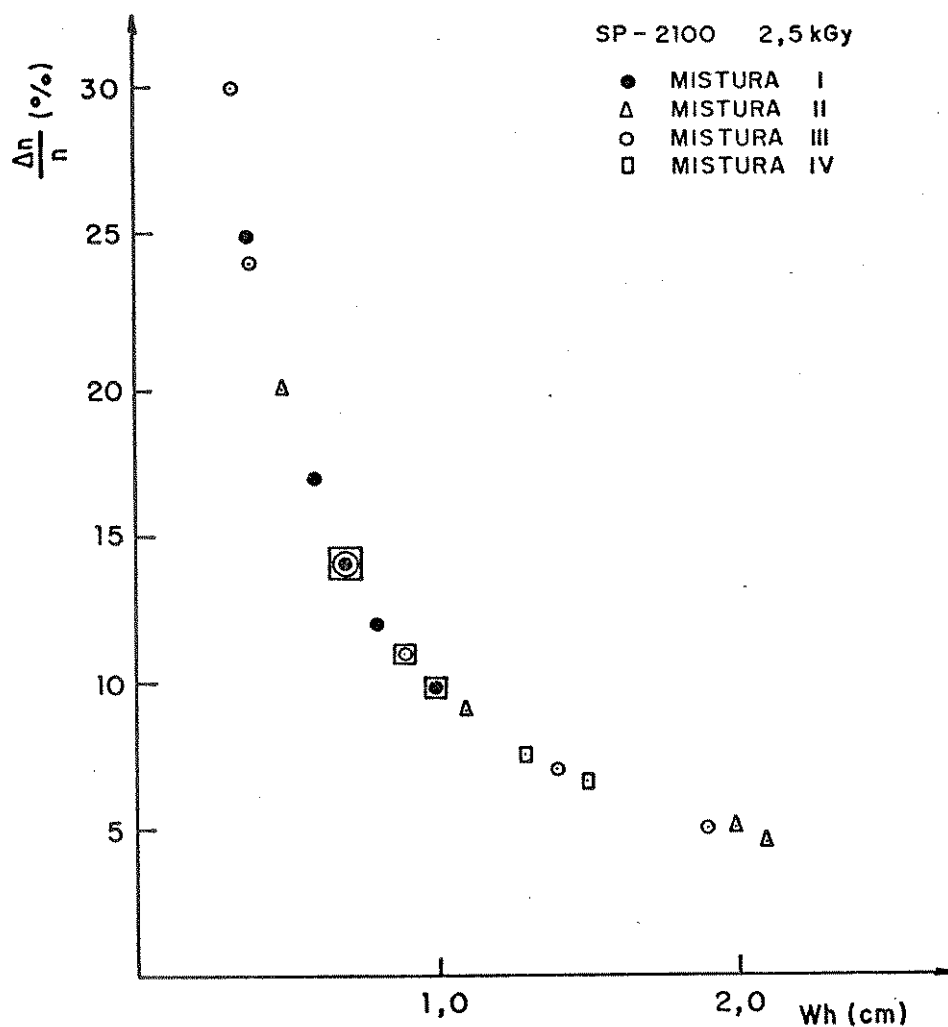


Figura IV.1.5 - Incertezas nos Cálculos de n em Função da Largura a Meia Altura do Pico usado para a medida.

Tabela IV.1.2 - Valores de n para as Colunas com SP-2100 sobre Supelcoport Sem Tratamento e Após uma Dose de 25 kGy, Considerando a Incerteza Calculada.

MISTURA/COMPOSTO	n (número de pratos teóricos)	
	col: Sem Tratamento	25 kGy
I •hexanoato de metila (A)	2200 ± 440	2600 ± 520
•anilina (C)	4000 ± 680	5000 ± 850
•n-decano (B)	2500 ± 350	2900 ± 410
•álc. benzílico (E)	3300 ± 360	4100 ± 450
•m-cresol (D)	2800 ± 280	3900 ± 390
II •etanol (A)	1500 ± 380	1700 ± 430
•2-butanona (B)	1200 ± 120	1700 ± 170
•benzeno (C)	2700 ± 140	1100 ± 60
•cicloexano (D)	730 ± 40	1200 ± 60
III •etanol (A)	1200 ± 360	500 ± 150
•2-butanona (B)	1300 ± 220	1600 ± 270
•benzeno (C)	3200 ± 380	1200 ± 150
•piridina (D)	2100 ± 150	1400 ± 100
•iodeto de sec-butila (E)	1800 ± 90	2600 ± 130
IV •2-pentanona (A)	1600 ± 270	1600 ± 270
•piridina (C)	2000 ± 240	800 ± 100
•tolueno (B)	3200 ± 350	1200 ± 130
•bromopentano (D)	1600 ± 130	2400 ± 190
•cicloexanol (E)	1200 ± 70	1900 ± 110

Em termos de comportamento cromatográfico, a coluna com material de recheio irradiado a uma dose de 25 kGy mostrou-se melhor no que se refere a eficiência (número de pratos teóricos) para as misturas I e II (Tabela IV.1.2). Estas mesmas misturas apresentaram melhor resolução ao mesmo tempo em que houve redução da razão de distribuição das massas (D_m), revelando uma menor interação dos componentes da amostra com a fase estacionária.

Por outro lado, as eficiências obtidas para a coluna com material de recheio irradiado, utilizando os compostos das misturas III e IV foram menores que as obtidas na coluna sem tratamento. Em alguns casos também houve diminuição da resolução e da razão de distribuição das massas.

Estas observações nos levaram a concluir que a eficiência, por mostrar valores aleatórios para uma mesma coluna, é um parâmetro que depende do composto usado para medi-la e das interações que os compostos de diferentes funcionalidades sofrem dentro da coluna. Desta forma, uma avaliação precisa deste parâmetro torna-se muito difícil.

No entanto, podemos observar que, embora a coluna contendo o material de recheio irradiado não tenha apresentado melhora significativa em termos de eficiência e resolução, não houve degradação do material de recheio frente à radiação. Esta observação pode ser confirmada através da análise dos valores contidos na Tabela IV.1.2 e da observação dos cromatogramas mostrados na Figura IV.1.1, onde a separação é melhorada na coluna com material de recheio irradiado e na Figura IV.1.2 onde a separação é mantida.

1.3. Termogravimetria

A partir dos termogramas (gráficos de percentagem de massa versus aumento de temperatura) obtidos, foram retirados os dados de percentagem de perda de massa e a faixa de temperatura na qual houve a perda. Estes valores são mostrados na Tabela IV.

1.3.

Tabela IV.1.3 - Termogravimetria da SP-2100 sobre Supelcoport 100/120

Dose (kGy)	% de Perda de Massa	T (°C) da Perda
0	18	362 - 478
25	16	368 - 474

1.4. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

A estabilidade térmica do material de recheio em estudo foi analisada através do método da temperatura programada (item III.6.4.2). Ambas as colunas (contendo material sem tratamento e com uma dose de 25 kGy) foram submetidas a uma programação de temperatura e a sangria destas foi observada através da linha de base. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela IV.

1.4.

Tabela IV.1.4 - Temperaturas de Sangria Observadas para as Colunas com SP-2100 sobre Supelcoport 100/120.

Dose (kGy)	T (°C) quando a linha de base aumentou em 10%
0	335
25	380

A coluna contendo o material de recheio irradiado suportou melhor o aumento da temperatura. Considerando que a temperatura máxima limite que a fase não irradiada suportou foi 335°C, podemos concluir que a dose de radiação de 25 kGy aumentou a estabilidade térmica deste material de recheio em 45°C, tornando-o mais resistente à sangria, mesmo sem ter havido imobilização total (ver Tabela IV.1.1).

1.5. Espectroscopia no Infra-Vermelho

Espectros no infra-vermelho dos materiais de recheio foram feitos para caracterizar os mesmos.

As bandas contidas nos espectros obtidos encontram-se tabeladas no Apêndice E.

Basicamente, o espectro do material de recheio não irradiado apresenta uma banda na região de 3500 cm^{-1} , característica dos grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) do suporte, uma banda forte em 1100 cm^{-1} dos grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), constituinte de ambos suporte e fase estacionária líquida, uma banda média na região de 2960 cm^{-1} , característica do grupo metila do polimetilsilicone (SP-2100) e uma banda média na região de 1300 cm^{-1} , típica

de éter, provavelmente do grupamento $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ ⁷⁶.

A banda característica dos grupos metilas (a 2960 cm^{-1}) aparece também no espectro do material irradiado que sofreu extração, fato não observado no espectro do material não irradiado extraído (Figura IV.1.6). Portanto, mesmo após a extração por diferentes solventes, o polimetilsilicone ainda está presente no material de recheio irradiado, como prova da imobilização. Sendo assim, as informações contidas nos espectros no infra-vermelho apoiam as conclusões sobre imobilização obtidas após extração por solventes (item IV.1.1).

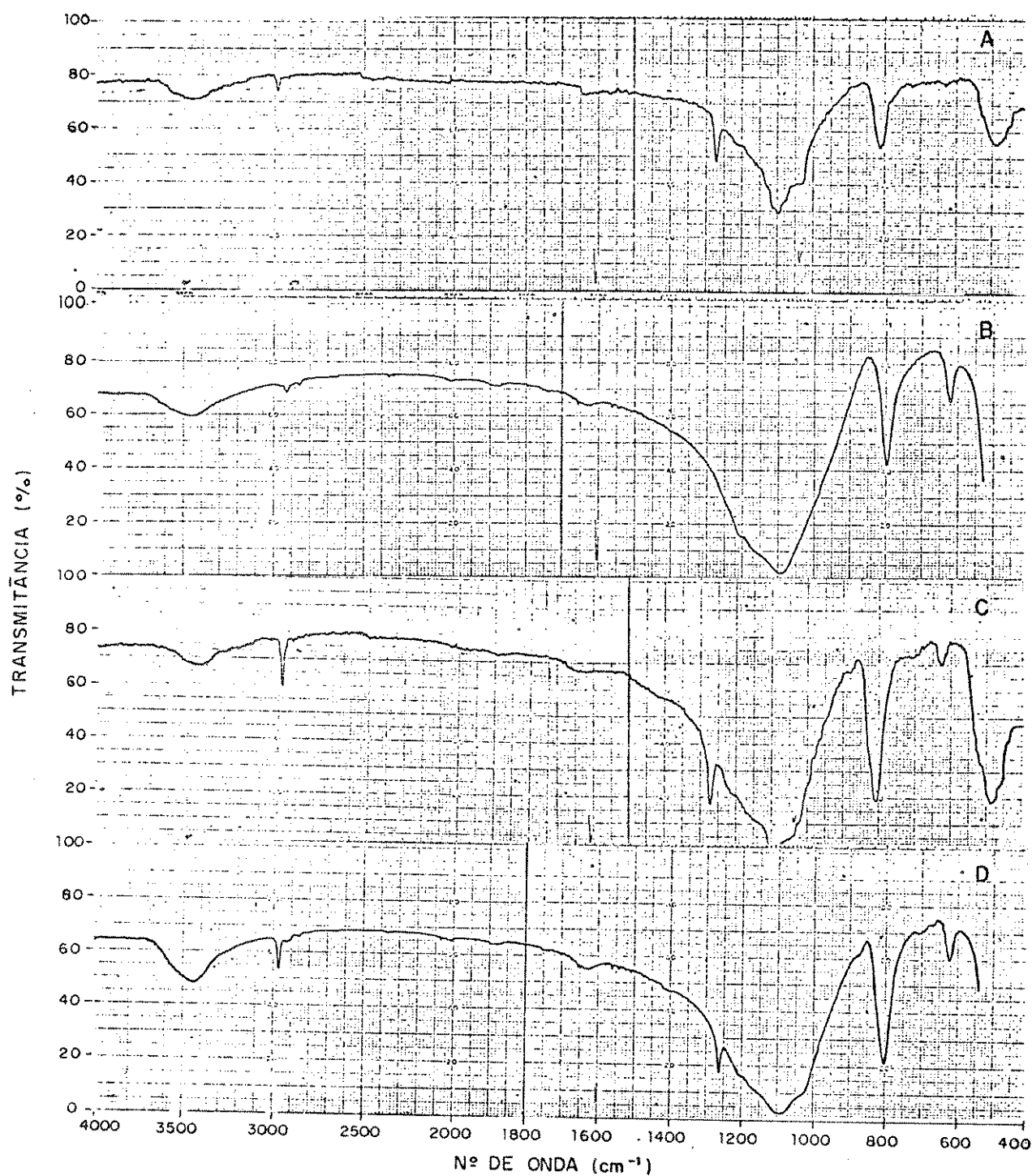


Figura IV.1.6 - Espectros no Infra-Vermelho dos Materiais de Recheio com SP-2100 sobre Supelcoport 100/120

A: não irradiado

B: não irradiado e extraído

C: irradiado a 25 kGy

D: irradiado a 25 kGy e extraído

Secção 2: Material de Recheio com 14% de SE-30 sobre Chromosorb W 80/100

2.1. Extração por Solventes

Os resultados obtidos nas extrações por diferentes solventes, efetuadas para este material de recheio, encontram-se na Tabela IV.2.1.

Tabela IV.2.1 - Percentagens Imobilizadas de SE-30 sobre Chromosorb W 80/100

DOSE (kGy)	% extraída de fase estacionária líquida com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobi- lizada
	Metanol	Benzeno	Clorofórmio		
0	3,6	68,8	27,6	100,0	0,0
30	6,5	19,6	2,2	28,3	71,7
80	8,0	6,5	0,7	15,2	84,8
130	6,5	0,0	5,8	12,3	87,7
250	5,1	2,9	4,3	12,3	87,7

Através da observação dos resultados mostrados nesta tabela, notamos uma redução da quantidade total de fase líquida (SE-30) extraída pelos solventes indicados, após as diferentes doses de radiação bem como uma diferença notável na solubilidade relativa da fase estacionária líquida nos diferentes solventes. Enquanto a fase líquida contida no material de recheio não irradiado foi totalmente extraída pelos solventes empregados, as fases irradiadas mostraram uma significativa resistência à extração. Até uma dose de 130 kGy a quantidade extraída reduziu com o aumento da dose de radiação e, então atingiu um valor constante.

Da mesma forma, a imobilização deste polimetilsilicone, indicada pelo decréscimo da quantidade de fase estacionária líquida extraída, aumentou com a dose de radiação até a dose de 130 kGy, onde cerca de 88% foi imobilizado.

2.2. Avaliação Cromatográfica

As misturas orgânicas sintéticas (Tabela III.5) foram analisadas em colunas contendo os materiais de recheio irradiados a diferentes doses (30, 80, 130 e 250 kGy), comparativamente à coluna com material de recheio não irradiado.

Os valores calculados de n , D_m e R_s para as colunas estudadas encontram-se nas Tabelas D.5 a D.8 do Apêndice D. Os valores do número de pratos teóricos estão sumarizados na Tabela IV.2.2, onde os valores calculados (Apêndice D) sofreram aproximações de forma a refletirem as incertezas cometidas nas medidas de t_R e w_h (Figura IV.1.5).

Tabela IV.2.2 - Valores de n (número de pratos teóricos) Calculados para as Colunas com SE-30 sobre Chromosorb W 80/100, Sem Tratamento e a Diferentes Doses de Radiação

MISTURA/COMPOSTO	n (número de pratos teóricos)				
	Col: Sem Trat.	30 kGy	80 kGy	130 kGy	250 kGy
I •hexanoato de metila	900 ± 100	1300 ± 140	800 ± 50	2000 ± 140	1300 ± 130
•anilina	1700 ± 150	1400 ± 130	1400 ± 70	1600 ± 100	1000 ± 60
•n-decano	2200 ± 150	1100 ± 90	1000 ± 40	1100 ± 40	1300 ± 70
•álc. benzílico	500 ± 20	1200 ± 70	1000 ± 30	800 ± 24	1200 ± 50
•m-cresol	1200 ± 50	1000 ± 40	1000 ± 30	1100 ± 30	1100 ± 30
II •etanol	50 ± 6	100 ± 9	500 ± 60	500 ± 60	500 ± 130
•2-butanona	400 ± 40	200 ± 10	1300 ± 90	300 ± 20	1200 ± 240
III •etanol	1100 ± 330	400 ± 80	400 ± 70	400 ± 70	400 ± 100
•2-butanona	1000 ± 200	1600 ± 190	400 ± 40	1400 ± 200	900 ± 150
•benzeno	2000 ± 280	1200 ± 100	1000 ± 70	900 ± 90	2000 ± 240
•piridina	1300 ± 120	1500 ± 80	800 ± 40	700 ± 40	900 ± 50
•iodeto de sec-butila	1000 ± 60	900 ± 40	800 ± 30	1000 ± 40	600 ± 20
IV •2-pentanona	1600 ± 270	1600 ± 190	400 ± 40	1400 ± 240	1200 ± 240
•piridina	1400 ± 240	800 ± 80	700 ± 60	700 ± 80	2500 ± 500
•tolueno	2000 ± 280	1100 ± 90	400 ± 20	900 ± 80	500 ± 60
•bromopentano	900 ± 100	1000 ± 60	800 ± 40	800 ± 60	1100 ± 100
•cicloexanol	1700 ± 150	1100 ± 60	800 ± 30	1500 ± 80	1000 ± 70

As eficiências (números de pratos teóricos) obtidas para os compostos de diferentes funcionalidades que fazem parte destas misturas, mostraram valores aleatórios para uma mesma coluna (Tabela IV.2.2) o que comprova a hipótese, feita na Secção 1, de que a eficiência é um parâmetro extremamente dependente do composto utilizado para medi-la.

Com o intuito de avaliar o comportamento cromatográfico dos materiais de recheio irradiados comparativamente ao não irradiado, foram construídos gráficos de n , para determinados compostos, em função da dose de radiação recebida pelo material de recheio. A escolha destes compostos baseou-se no D_m apresentado por eles pois, segundo Poole e Schuette⁶⁷, os valores de n sofrem menos flutuações quando o composto utilizado na medida apresenta um D_m maior do que dois.

A Figura IV.2.1 mostra os valores de n em função da dose de radiação para três diferentes compostos da mistura I (Tabela IV.2.2).

Através da análise da Figura IV.2.1 as seguintes observações podem ser feitas: a eficiência diminuiu com o aumento da dose de radiação quando usamos n -decano para medi-la, aumentou quando fizemos uso do pico do álcool benzílico para a medida e foi mantida quando usamos o pico do m -cresol.

Como estes três compostos fazem parte de uma mesma mistura e, portanto, foram injetados sob as mesmas condições, podemos notar que não existe um comportamento padrão para uma mesma coluna. A diferença de comportamento destes três compostos de diferentes polaridades, pode ser explicada pelas interações que os mesmos sofrem com a fase estacionária líquida (SE-30) e/ou com o suporte não tratado (Chromosorb W) que, eventualmente pode estar com seus sítios ativos expostos.

Desta forma, fica muito difícil uma avaliação precisa do parâmetro n e qualquer conclusão poderia ser direcionada.

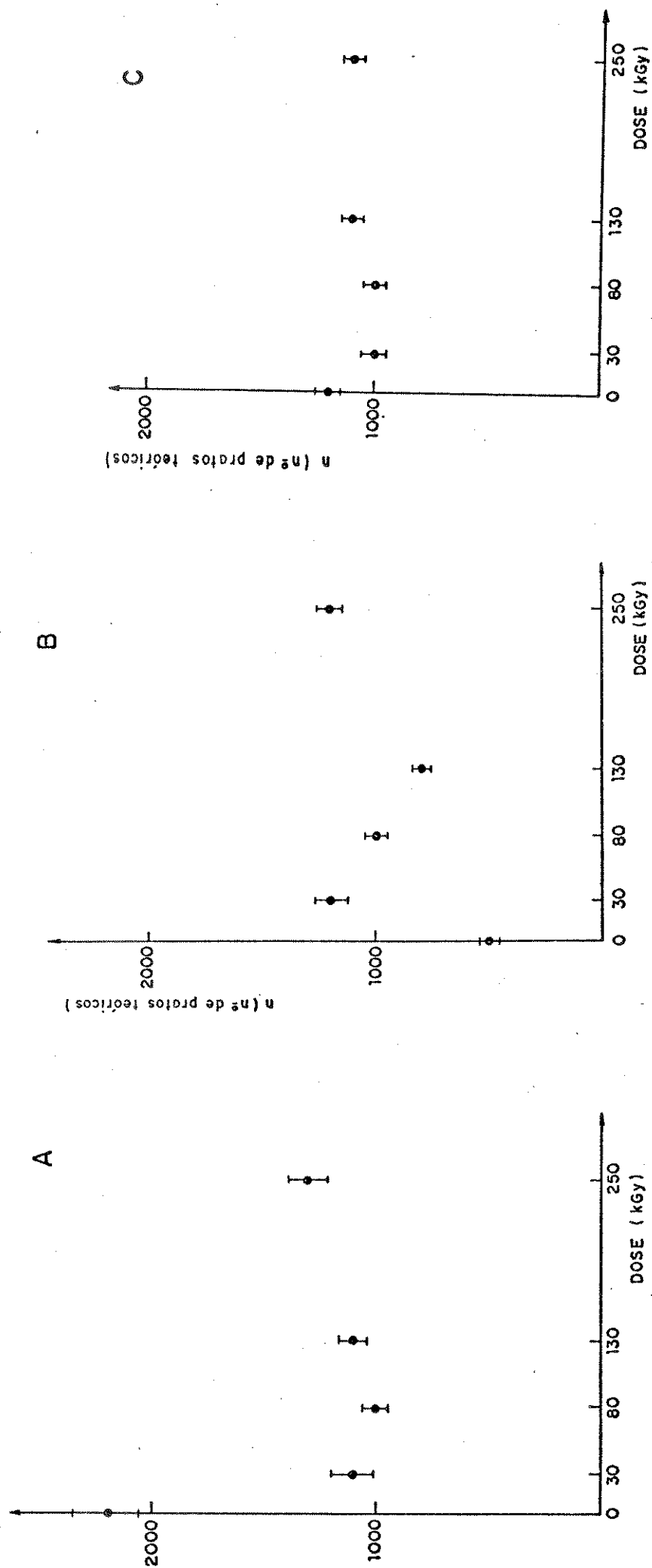


Figura IV.2.1 - n para n-Decano (A), Álcool Benzílico (B) e m-Cresol (C) em Função da Dose de Radiação

Recebida pelo Material de Recheio SE-30 sobre Chromosorb W 80/100.

Quanto à resolução (Tabelas D.5 a D.8 do Apêndice D) observamos melhores resultados para a maioria das colunas com materiais de recheio irradiados, embora não exista uma tendência definida.

Na análise de Dm, nas mesmas tabelas, é visível o aumento dos seus valores para todos os compostos estudados, nas colunas com materiais de recheio irradiados. Este aumento revela uma maior interação dos compostos analisados com a fase estacionária ou com o suporte não tratado.

Apesar das flutuações nos valores dos parâmetros cromatográficos estudados, é possível observar que, embora a radiação gama, até uma dose de 130 kGy, não tenha provocado melhora significativa no comportamento cromatográfico deste material de recheio, também não provocou degradação do mesmo. Entretanto, uma dose de 250 kGy foi prejudicial ao comportamento cromatográfico deste material de recheio, o que pode ser facilmente comprovado através da análise dos cromatogramas contidos na Figura IV.2.2.

2.3. Espectroscopia no Infra-Vermelho

Foram feitos espectros no infra-vermelho dos materiais de recheio a diferentes doses, bem como do suporte (Chromosorb W) e do polimetilsilicone (SE-30) puros.

Todas as bandas contidas nos espectros obtidos encontram-se tabeladas no Apêndice E.

O espectro do material usado como suporte apresentou uma banda na região de 3500 cm^{-1} , característica do grupo silanol (=Si-OH) e uma banda forte, a 1100 cm^{-1} , dos grupos siloxanos (=Si-O-Si=).

O polimetilsilicone apresenta grupos metilas caracterizados pela banda na região de 2960 cm^{-1} e grupos siloxanos caracterizados pela banda a 1100 cm^{-1} .

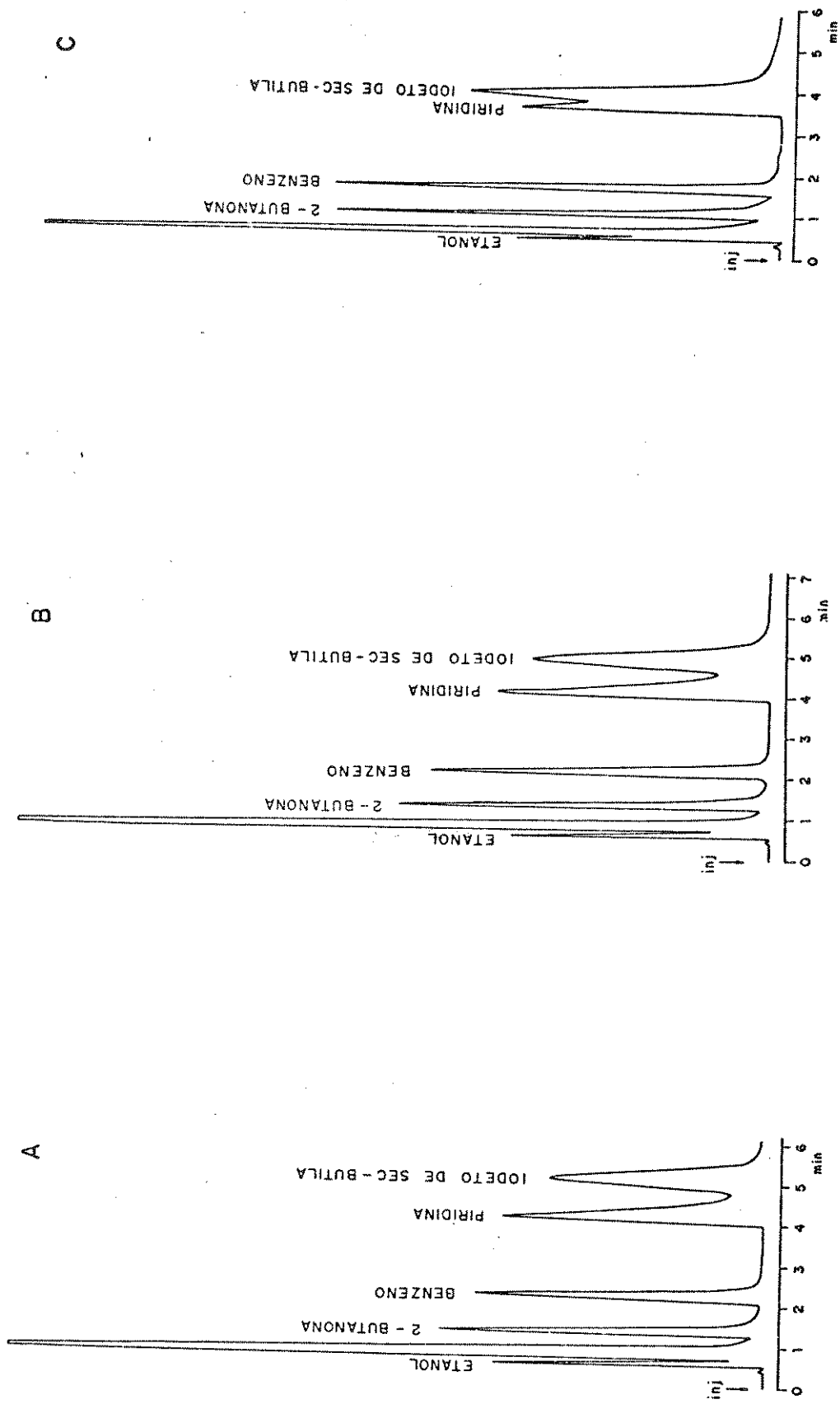


Figura IV.2.2 - Cromatogramas da mistura III (Tabela III.5) - Coluna: 1,70 m x 1,5 mm d.i.; Material de Recheio: 14% de SE-30 sobre Chromosorb W 80/100; A = 0 kGy; B = 130 kGy; C = 250 kGy; Fase MÔvel: nitrogênio a 30 mL/min; Tcol = 60°C; Tinj = 120°C; Tdet = 120°C; Velocidade do papel registrador = 1 cm/min.

Os espectros dos materiais de recheio mostraram, além das bandas do suporte, as bandas características da fase estacionária líquida as quais não mostraram alterações após as diferentes doses de radiação.

2.4. Lavagem com Solventes em Coluna Cromatográfica

O método de Vigh e Etler (item III.6.3.2) utilizado para a lavagem com solventes nas colunas contendo material de recheio não irradiado e irradiado a uma dose de 80 kGy, foi acompanhado através da análise da mistura I (Tabela III.5). Os resultados obtidos, porém, não puderam ser interpretados em termos de decréscimo da resolução entre dois picos porque esta não variou no decorrer do experimento. Assim, pequenas porções dos materiais de recheio, que sofreram lavagem com solventes, foram posteriormente submetidas a extração por solventes (item III.5) com a finalidade de determinar a quantidade de fase estacionária líquida ainda presente no suporte. Os resultados são apresentados na Tabela IV.2.3.

Tabela IV.2.3 - Percentagens Extraídas de SE-30 após a Lavagem com Solventes na Coluna

DOSE (kGy)	% extraída de fase estacionária líquida com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Extraída antes da Lavagem
	Metanol	Benzeno	Clorofórmio		
0	1,4	70,3	6,5	78,2	100,0
80	5,1	10,1	0,0	15,2	15,2

O material de recheio irradiado mostrou-se resistente à lavagem com diferentes solventes, pois a mesma percentagem é extraída tanto antes, quanto depois da lavagem, fato não observado com o material de recheio não irradiado, onde a lavagem com solventes, apesar de não modificar os parâmetros cromatográficos medidos, reduziu a quantidade de fase estacionária presente. Isto constitui uma grande vantagem para as colunas com material de recheio irradiado, pois elas podem ser lavadas quando contaminadas, sem remover quantidades significativas de fase estacionária líquida.

Espectros no infra-vermelho dos materiais de recheio que sofreram lavagem com solventes comprovam esta afirmação, pois a banda característica do grupo metila (2960 cm^{-1}) ainda persiste no espectro do material de recheio irradiado que sofreu lavagem (Figura IV.2.3).

2.5. Termogravimetria

Os valores da perda de massa com suas respectivas faixas de temperatura foram retirados a partir dos termogramas e são apresentados na Tabela IV.2.4.

Tabela IV.2.4 - Termogravimetria da SE-30 sobre Chromosorb W 80/100

Dose (kGy)	% de Perda de Massa	ΔT (°C) da Perda
0	15	368 - 494
30	15	374 - 476
80	15	376 - 476
130	14	400 - 494
250	14	400 - 476

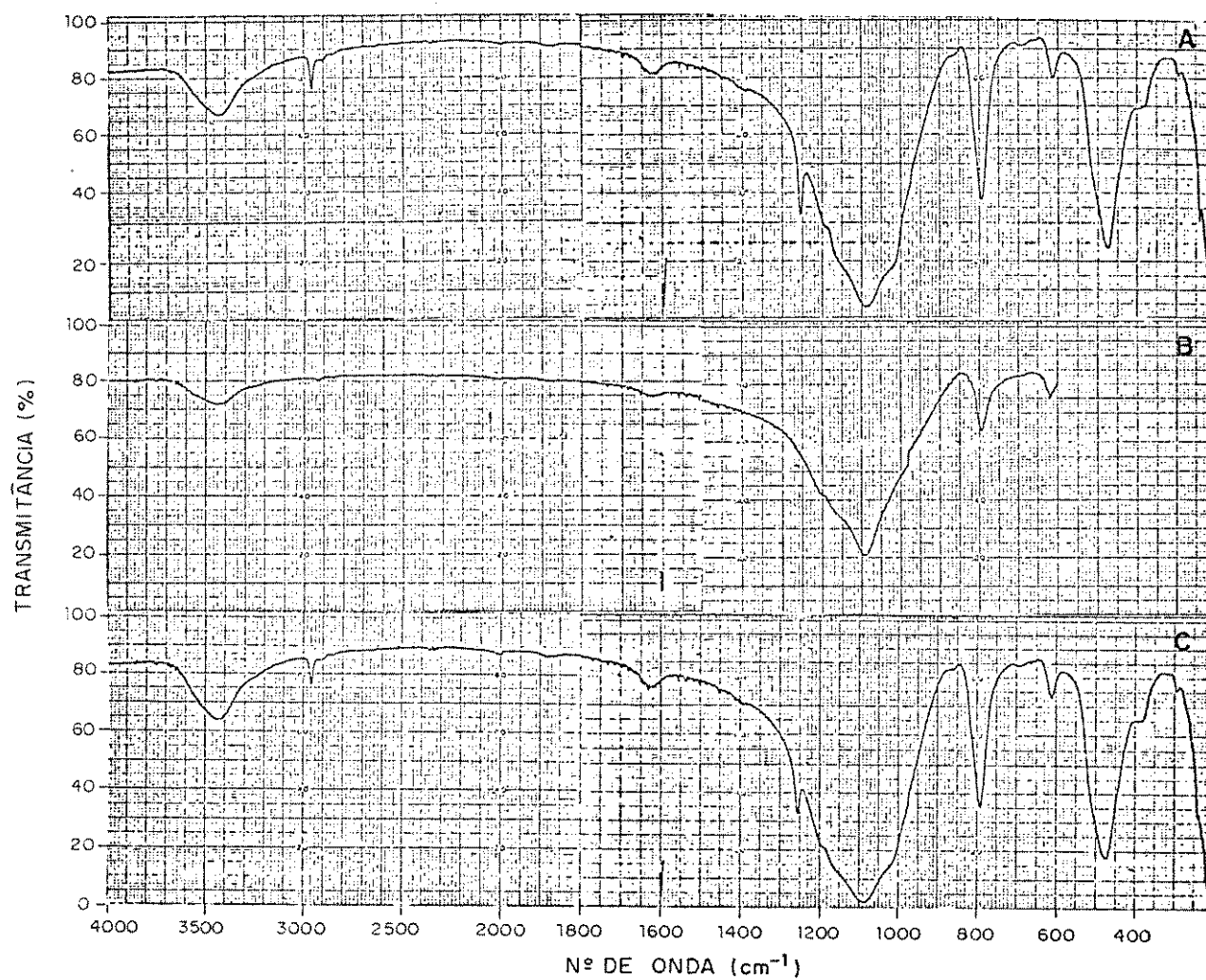


Figura IV.2.3 - Espectros no Infra-Vermelho dos Materiais de Recheio com SE-30 sobre Chromosorb W 80/100

A: não irradiado

B: não irradiado/após lavagem

C: irradiado a 80 kGy/após lavagem

Através da análise da Tabela IV.2.4 observamos que a temperatura inicial de perda de fase estacionária líquida aumentou com a dose de radiação, atingindo 400°C (32°C acima da temperatura inicial de perda da fase líquida não irradiada) para os materiais de recheio submetidos a 130 e 250 kGy.

O aumento da temperatura inicial de perda de fase estacionária líquida, observado para os materiais de recheio irradiados, é um indicativo da maior estabilidade térmica adquirida por esta fase estacionária, imobilizada via radiação gama.

2.6. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

As colunas, contendo o material de recheio sem irradiação e a uma dose de radiação de 250 kGy, foram submetidas ao método isotérmico para verificar a estabilidade térmica (item III. 6.4.1).

A eficiência da coluna para a 2-butanona, a 60°C, foi calculada após cada aquecimento e os resultados (Tabela IV.2.5) foram interpretados em termos de influência do aquecimento na eficiência da coluna para este composto.

Tabela IV.2.5 - Estabilidade Térmica e a sua Influência na Eficiência da Coluna (SE-30 sobre Chromosorb W 80/100) Medida para a 2-Butanona a 60°C.

T(°C) *	n (número de pratos teóricos)	
	Col: Sem Tratamento	250 kGy
100	1200 ± 120	1700 ± 170
150	1200 ± 120	1500 ± 150
200	1200 ± 120	1200 ± 120
250	1200 ± 120	900 ± 90
300	900 ± 90	900 ± 90
325	900 ± 90	900 ± 90
350	900 ± 90	900 ± 90
375	700 ± 70	1200 ± 120
400	700 ± 70	1200 ± 120

* Temperatura mantida por 60 minutos sob vazão de nitrogênio de 30 mL/min.

Os valores da Tabela IV.2.5 mostram que o material de recheio irradiado resistiu melhor ao aumento de temperatura, o que é denotado pela menor alteração dos valores de eficiência após o aquecimento a 100°C acima da temperatura máxima limite desta fase (300°C), indicada pelo fabricante.

A fim de verificar a quantidade de fase estacionária líquida ainda presente nos materiais de recheio que sofreram o teste de estabilidade térmica, pequenas porções destes materiais foram submetidas à extração (item III.5) e os resultados encontram-se na Tabela IV.2.6.

Tabela IV.2.6 - Percentagens Extraídas de SE-30 após o Aquecimento a 400°C em Coluna Cromatográfica

Dose (kGy)	% Extraída de fase estacionária líquida com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Extraída antes do Teste de Estabilidade
	Metanol	Benzeno	Clorofórmio		
0	0,0	52,2	9,4	61,6	100,0
250	1,5	2,2	6,5	10,2	12,3

Estes resultados nos mostram que, enquanto a quantidade extraída da fase irradiada não se alterou significativamente, a quantidade extraída da fase não irradiada foi reduzida a 60% da quantidade originalmente presente, indicando que, 40% da fase estacionária volatilizou ou sofreu imobilização via aquecimento. Considerando o decréscimo da eficiência desta coluna com o aumento da temperatura, é mais provável que tenha ocorrido volatilização da fase líquida. Estes resultados nos levaram a concluir que a imobilização do polimetilsilicone estudado (SE-30), confere maior estabilidade térmica a esta fase estacionária, tornando possível o seu uso em análises onde são exigidas altas temperaturas.

• FASES POLARES

Secção 3: Material de Recheio com 19% de Carbowax 1000 sobre Supelcoport 80/100

3.1. Extração por Solventes

A fase líquida (Carbowax 1000) contida neste material de recheio, quando sujeita a extração por diferentes solventes, foi totalmente extraída, mesmo após as diferentes doses de radiação, como mostra a Tabela IV.3.1.

Tabela IV.3.1 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 1000 sobre Supelcoport 80/100

Dose (kGy)	% extraída de fase estacionária líquida com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobi- lizada
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	20,5	78,9	0,6	100,0	0,0
40	26,8	72,8	0,4	100,0	0,0
100	28,4	70,4	1,2	100,0	0,0
180	27,9	71,6	0,5	100,0	0,0
280	25,3	73,7	1,0	100,0	0,0
440	28,4	68,4	0,5	97,3	2,7

A total extração da Carbowax 1000, após a preparação e irradiação a diferentes doses de radiação, nos levou a concluir que a referida fase líquida não foi imobilizada sobre o suporte.

3.2. Avaliação Cromatográfica

Todas as misturas de compostos orgânicos (Tabela III.5) foram analisadas nas colunas contendo o material de recheio em estudo.

Os resultados obtidos nos cálculos dos parâmetros cromatográficos encontram-se nas Tabelas D.9 a D.16 do Apêndice D. Através de uma análise das referidas tabelas, podemos observar que a eficiência (número de pratos teóricos), para uma determinada coluna, variou de acordo com o composto utilizado para o cálculo. Esta observação é concordante com aquelas feitas nas Seções IV.1 e IV.2. Além disso, não houve um aumento significativo de eficiência para as colunas contendo material de recheio irradiado.

A resolução praticamente não foi alterada nas colunas com material de recheio irradiado. Por outro lado, um aumento de D_m , indicativo de maior interação do composto com a fase estacionária, foi observado para todos os compostos, nas colunas contendo materiais de recheio irradiados, até a dose de 280 kGy.

Uma tentativa de imobilização, via aquecimento, foi feita submetendo uma coluna contendo o material de recheio com Carbowax 1000 a 150°C, conforme o item III.3.4. A avaliação desta coluna foi feita utilizando as diferentes misturas (Tabela III.5) em comparação com a coluna contendo material de recheio sem tratamento térmico. Os resultados encontram-se nas Tabelas D.17 a D.24 do Apêndice D.

Nestas tabelas, podemos observar que o tratamento térmico não alterou o comportamento cromatográfico deste material de recheio, em termos de eficiência e resolução. Um outro ponto observado foi a redução dos valores de D_m na coluna com o material de recheio que foi tratado termicamente, denotando uma redução da interação dos diferentes compostos com a fase estacionária.

ria, ao contrário do que foi observado com os recheios irradiados. Esta redução pode ser um indicativo da diminuição da quantidade de fase estacionária no recheio devido à volatilização durante o aquecimento.

Apesar de nenhuma evidência de imobilização por radiação gama ou por tratamento térmico ter sido observada, foram feitas extrações dos materiais de recheio após a sua utilização em coluna cromatográfica a 150°C e os resultados são apresentados na Tabela IV.3.2.

Tabela IV.3.2 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 1000 sobre Supelcoport, Após Aquecimento em Coluna a 150°C

Dose (kGy)	% extraída da fase estacionária líquida com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobi- lizada
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	33,2	46,8	0,0	80,0	20,0
40	32,1	46,3	0,5	78,9	21,1
100	37,4	44,3	0,0	81,7	18,3
180	37,9	44,1	0,1	82,1	17,9
280	34,7	44,7	0,0	79,4	20,6
440	27,4	52,6	0,0	80,0	20,0
Tratamento térmico	28,9	53,7	5,8	88,4	11,6

As percentagens de fase estacionária líquida extraídas reduziram em relação às mostradas na Tabela IV.3.1, sugerindo uma possível imobilização via aquecimento ou via radiação e posterior aquecimento. Por outro lado, a redução da percentagem de fase líquida extraída do material de recheio que foi tratado termicamente pode não ser prova de imobilização.

zação, pois na coluna contendo o referido material houve diminuição de Dm que, como já foi mencionado, pode ser devido a volatilização da fase líquida.

3.3. Termogravimetria

Como polietilenoglicóis são facilmente decompostos por traços de oxigênio, fato observado nas tentativas de realizar a análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio sem prévia purificação, a termogravimetria foi feita em atmosfera de argônio purificado (item III.4.2). Os dados retirados dos termogramas obtidos para este material de recheio são mostrados na Tabela IV.3.3.

Tabela IV.3.3 - Termogravimetria da Carbowax 1000 sobre Supelcoport 80/100

Dose (kGy)	% de Perda de Massa	ΔT (°C) da Perda
0	16	346 - 398
40	14	328 - 394
100	16	346 - 404
180	17	348 - 408
280	15	376 - 418
440	14	346 - 398

Como podemos observar, as diferentes doses de radiação gama não alteraram a estabilidade térmica deste material de recheio.

3.4. Espectroscopia no Infra-Vermelho

Os espectros no infra-vermelho dos materiais de recheio a diferentes doses apresentaram bandas a 3500 cm^{-1} , características dos grupos hidroxilas do glicol, a 2960 cm^{-1} dos grupos metilênicos do polímero e a 1100 cm^{-1} , dos grupos siloxanos (Si-O-Si) do suporte (todas tabeladas no Apêndice E).

Em concordância com os resultados mostrados na Tabela IV.3.1, a banda na região de 2960 cm^{-1} não aparece nos espectros dos materiais de recheio irradiados ou não, submetidos à extração, indicando que o polímero foi totalmente extraído pelos solventes e que não houve imobilização. O mesmo fato foi observado nos espectros dos materiais de recheio que foram submetidos a irradiação, aquecimento posterior em coluna cromatográfica e, finalmente, extração, comprovando que a redução da quantidade extraída (Tabela IV.3.2) não pode ser um indicativo de imobilização, sendo melhor atribuída à volatilização da fase líquida durante o aquecimento.

O pouco sucesso obtido na tentativa de imobilização, via radiação gama, da Carbowax 1000, nos levou a investigar se este problema está relacionado aos polietilenoglicóis em geral ou se depende das suas massas moleculares.

A Carbowax 1000 tem massa molecular entre 900 e 1100 e sua possível imobilização talvez não permita uma significativa redução na sua volatilidade e solubilidade. Desta forma, tornou-se indispensável a investigação do comportamento da Carbowax 20M (m.m. = 20.000) frente aos dois iniciadores de imobilização utilizados neste trabalho.

Secção 4: Material de Recheio com 18% de Carbowax 20M sobre Chromosorb P 30/60

4.1. Extração por Solventes

Os resultados obtidos nas extrações por diferentes solventes, efetuadas para este material de recheio, encontram-se na Tabela IV.4.1.

Tabela IV.4.1 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20M sobre Chromosorb P 30/60

Dose (kGy)	% extraída de fase estacionária líquida com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobi- lizada
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	12,8	86,0	1,2	100,0	0,0
30	6,6	93,4	0,0	100,0	0,0
80	1,1	98,9	0,0	100,0	0,0
130	4,4	95,6	0,0	100,0	0,0

Nesta tabela podemos observar que a Carbowax 20M sofreu completa extração após preparação e irradiação a diferentes doses, o que nos levou a concluir que esta fase líquida, assim como a Carbowax 1000, não foi imobilizada sobre o suporte sólido.

4.2. Avaliação Cromatográfica

As misturas sintéticas de I a IV (Tabela III.5) foram analisadas nas colunas contendo 18% de Carbowax 20M sobre Chromosorb P irradiado a diferentes doses. Os resultados dos cálculos dos parâmetros referentes às colunas obtidas, feitos em microcomputador, encontram-se nas Tabelas D.25 a D.28 do Apêndice D.

Na Tabela D.26 podemos observar que, enquanto a coluna contendo o material de recheio não irradiado separou somente cicloexano (II.D) e benzeno (II.C), as colunas recheadas com materiais submetidos às doses de 80 e 130 kGy separaram também 2-butanona (II.B), além dos dois compostos já citados (Figura IV.4.1). O mesmo fato também pode ser observado na Tabela D.27, indicando uma alteração no comportamento do material de recheio irradiado.

Na coluna com material de recheio a dose de 30 kGy houve inversão na ordem de saída dos picos referentes aos compostos das misturas II e III (Tabelas D.26 e D.27), sugerindo que houve modificação da polaridade do material de recheio em estudo.

O aumento da eficiência para todos os compostos, bem como a separação de 2-butanona nas colunas com material de recheio submetido a 80 ou 130 kGy, nos levou a supor que o aquecimento do material de recheio, feito no condicionamento posterior à irradiação, pudesse ter alterado positivamente o comportamento do mesmo, já que os resultados até então obtidos (item IV.4.1) não haviam mostrado nenhuma melhora. A fim de comprovar esta suposição, foram feitas extrações em Soxhlet de pequenas porções dos materiais de recheio que foram aquecidos a 180°C em coluna cromatográfica. Os resultados encontram-se na Tabela IV.4.2.

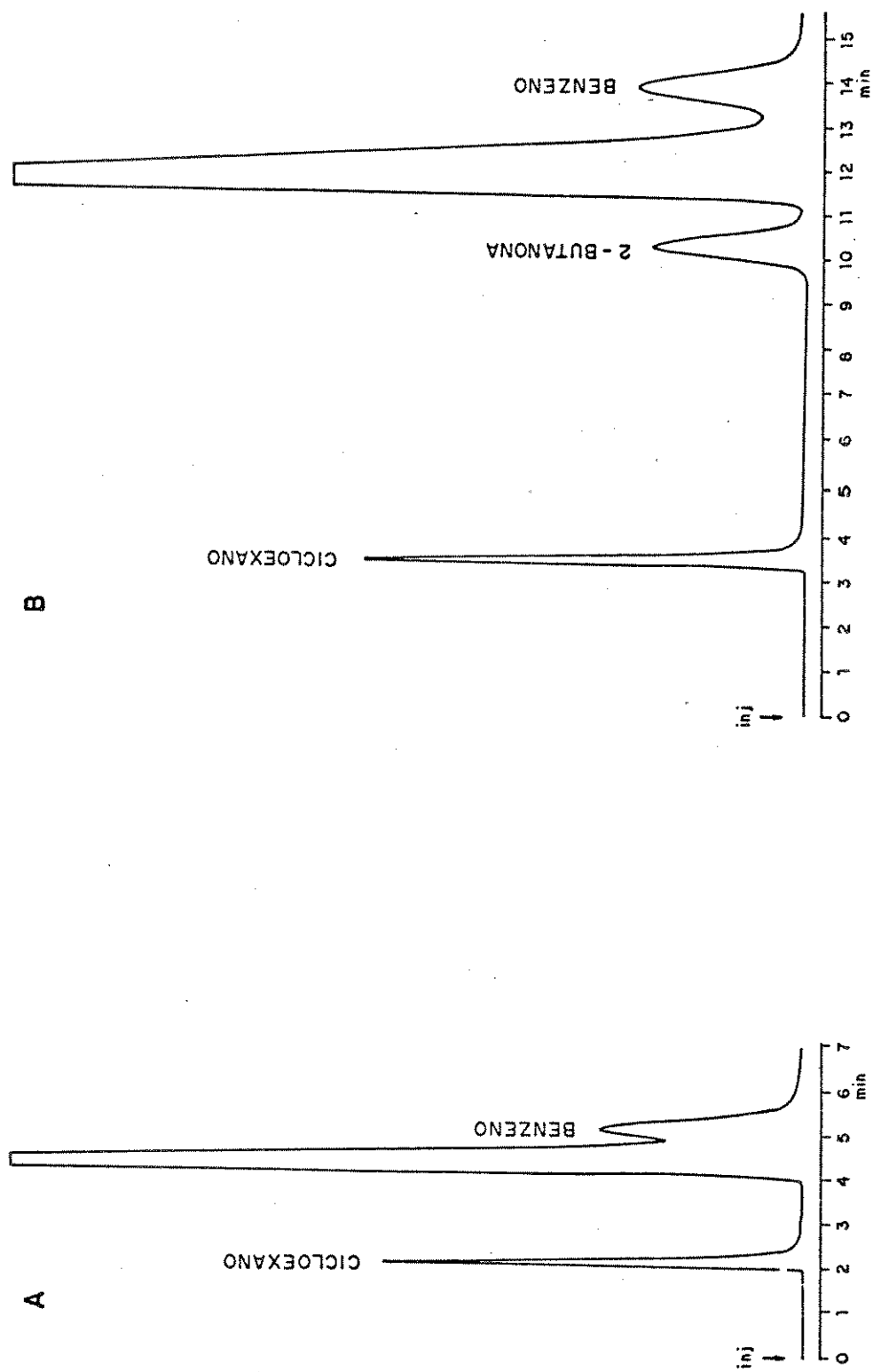


Figura IV.4.1 - Cromatogramas da mistura II (Tabela III.5) - Coluna: 4,0 m x 1,5 mm d.i.; Material de recheio: 18% Carbowax 20 M sobre Chromosorb P 30/60; A = 0 kGy; B = 130 kGy; Fase Móvel: Nitrogênio a 30 mL/min; $T_{col} = 60^{\circ}\text{C}$; $T_{inj} = 120^{\circ}\text{C}$; $T_{det} = 120^{\circ}\text{C}$; Velocidade do papel registrador: 1 cm/min.

Tabela IV.4.2 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20M sobre Chromosorb P 30/60, Após Aquecimento em Coluna a 180°C

Dose (kGy)	% extraída de fase estacionária líquida com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobi- lizada
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	0,6	31,7	0,0	32,3	67,7
30	0,6	2,2	0,0	2,8	97,2
80	0,5	1,9	0,1	2,5	97,5
130	0,7	2,0	0,0	2,7	97,3

Como as percentagens de fase estacionária líquida extraídas reduziram em relação às mostradas na Tabela IV.4.1 podemos concluir que, Carbowax 20M foi imobilizada sobre Chromosorb P através de irradiação e posterior aquecimento a 180°C. Ainda nesta tabela é possível observar que o material de recheio não irradiado mostrou redução na percentagem de fase estacionária líquida extraída, sugerindo que houve imobilização do mesmo, embora em menor extensão, somente via aquecimento a 180°C ou volatilização.

4.3. Termogravimetria

A percentagem de perda de massa e a faixa de temperatura na qual houve a perda foram obtidas a partir dos termogramas e são mostrados na Tabela IV.4.3.

Tabela IV.4.3 - Termogravimetria da Carbowax 20M sobre Chromosorb
P 30/60

DOSE (kGy)	% de Perda de Massa	ΔT ($^{\circ}C$) da Perda
0	17	343 - 387
30	18	346 - 388
80	17	351 - 391
130	17	344 - 389

Dos resultados de temperatura inicial de perda de massa, mostrados na Tabela IV.4.3, podemos concluir que, as diferentes doses de radiação gama não alteraram a estabilidade térmica deste material de recheio.

4.4. Espectroscopia no Infra-Vermelho

Os espectros no infra-vermelho da Carbowax 20M sobre Chromosorb P a diferentes doses de radiação (tabelados no Apêndice E) mostraram, além das bandas características do suporte, bandas a 3500 cm^{-1} , características dos grupos hidroxilas do glicol e a 2900 cm^{-1} , dos grupos metilênicos do polímero (Figura IV.4.2).

A banda a 2900 cm^{-1} não aparece nos espectros dos materiais de recheio, irradiados ou não, submetidos à extração, confirmando a extração total do polímero por diferentes solventes. Em contrapartida, esta banda aparece nos espectros dos materiais de recheio que foram submetidos a aquecimento ou irradiação com aquecimento posterior em coluna cromatográfica e, finalmente, extração, comprovando que houve imobilização do polietilenoglicol

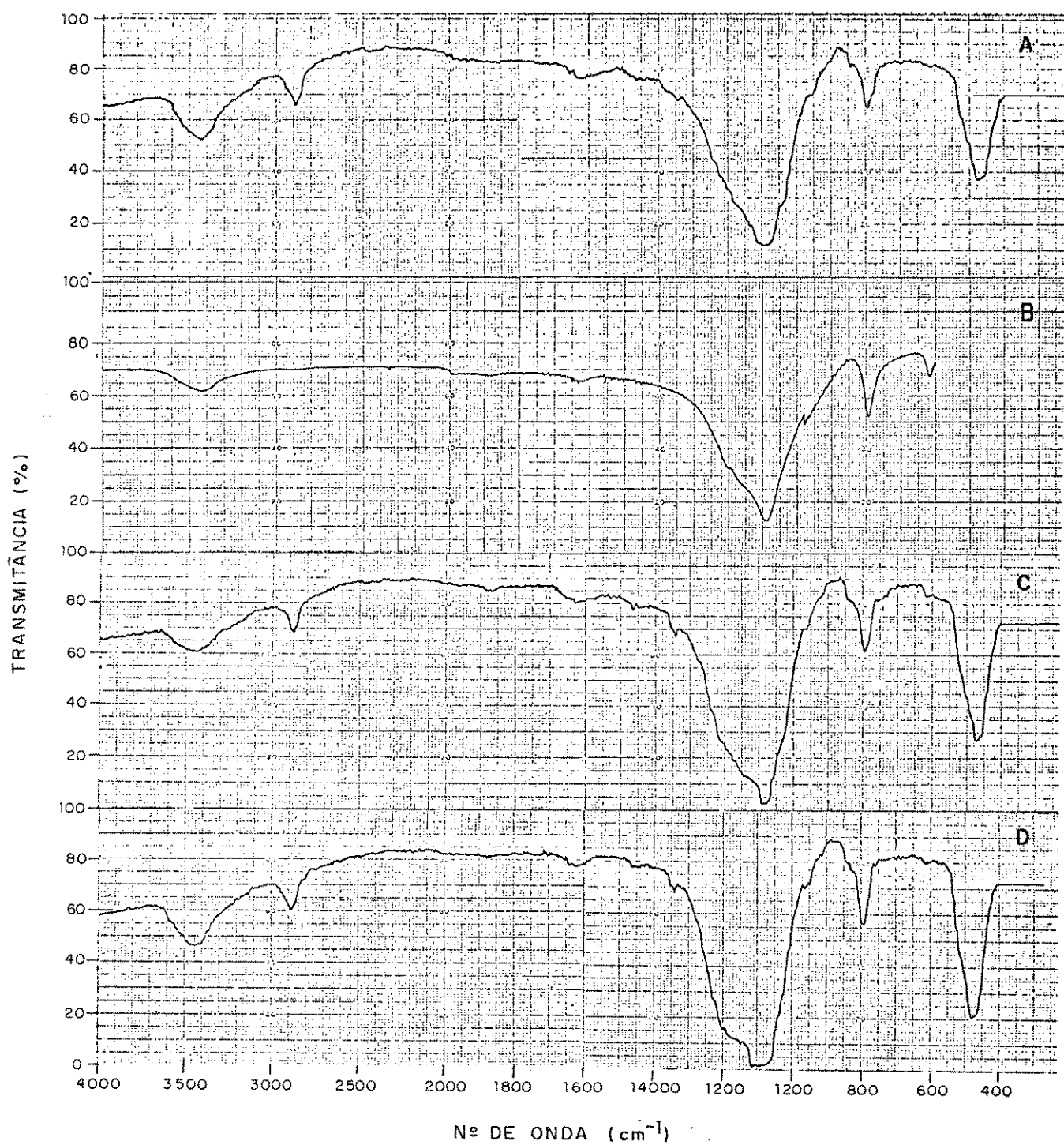


Figura IV.4.2 - Espectros no Infra-Vermelho dos Materiais de Recheio com Carbowax 20M sobre Chromosorb P

A: não irradiado/180°C

B: não irradiado/180°C/após extração

C: irradiado a 130 kGy/180°C

D: irradiado a 130 kGy/180°C/após extração

A observação de fatos como a inversão da polaridade do material de recheio irradiado a dose de 30 kGy e o aumento da eficiência nas colunas irradiadas a 80 e 130 kGy, despertaram o nosso interesse para uma investigação mais detalhada a respeito dos efeitos da radiação gama em Carbowax 20M, a fase estacionária polar mais usada em cromatografia gasosa.

Secção 5: Material de Recheio com 15% de Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100

5.1. Extração por Solventes

Os resultados obtidos nas extrações por diferentes solventes, efetuadas para este material de recheio, encontram-se na Tabela IV.5.1.

Tabela IV.5.1 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100

Dose (kGy)	% de fase estacionária líquida extraída com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobilizada
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	3,4	96,0	0,6	100,0	0,0
40	5,3	92,7	2,0	100,0	0,0
100	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0
180	4,2	95,1	0,7	100,0	0,0
280	4,0	95,7	0,3	100,0	0,0
440	0,0	80,7	0,7	81,4	18,6

Nesta tabela podemos observar que até uma dose de 280 kGy não houve redução da quantidade total de fase líquida (Carbowax 20M) extraída. Entretanto, a uma dose de 440 kGy houve redução de 19% na extração, indicando que esta dose provocou imobilização da fase líquida, embora em pequena extensão.

5.2. Avaliação Cromatográfica

As misturas orgânicas (Tabela III.5) foram analisadas nas colunas contendo os materiais de recheio a diferentes doses de radiação, bem como na coluna com o material de recheio sem tratamento. Os resultados obtidos nos cálculos dos parâmetros cromatográficos relacionados com estas colunas, encontram-se nas Tabelas D.29 a D.35 do Apêndice D.

As misturas de I a IV (Tabelas D.29 a D.31) não foram totalmente separadas nestas colunas, porque o material de recheio utilizado é polar e estas misturas, contendo compostos de diferentes polaridades, foram feitas baseando-se na separação em colunas apolares. Por outro lado, as misturas V a VIII (Tabelas D.32 a D.35), feitas para separação em colunas polares, foram separadas em todas as colunas, com materiais de recheio irradiados ou não, demonstrando que a radiação gama não modificou o material de recheio, no que se refere à separação cromatográfica.

Alguns valores de número de pratos teóricos são mostrados na Tabela IV.5.2 onde os valores calculados (Apêndice D) encontram-se aproximados e contêm as incertezas nos cálculos.

Tabela IV.5.2 - Valores de n (número de pratos teóricos) Calculados para as Colunas com Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100, Sem Tratamento e a Diferentes Doses de Radiação

MISTURA/COMPOSTO	n (número de pratos teóricos)					
	Col:Sem Trat.	40 kGy	100 kGy	180 kGy	280 kGy	440 kGy
V •propanol	1100±220	900±220	1000±140	700±170	1200±240	800±160
•butanol	1600±190	1100±130	2000±180	900±130	1900±230	1800±220
•pentanol	1800±160	1300±120	1400± 80	1000±110	1500±120	800± 80
VI •xileno	1400±240	1100±190	1400±170	800±190	1500±300	1000±200
VII •2-pentanona	2700±810	500±130	1000±250	1600±480	2500±750	1100±280
•2-heptanona	3100±620	2300±460	4500±900	2000±400	3000±750	3000±600
•cicloexanona	3100±370	2500±350	4600±550	5000±850	6600±1100	6800±820
VIII •decanoato de metila	1400±200	1000±140	1900±190	1700±340	3300±560	1400±240
•isobutil ma- lonato de dietila	2800±310	1100±110	2100±170	1400±170	2700±320	3000±420
•undecenoato de metila	1700±140	1200±100	2700±160	1300±140	2700±240	4000±560

Da mesma forma como foi observado nas seções precedentes, o número de pratos teóricos variou de acordo com os compostos, revelando não ser um parâmetro referente somente à coluna.

A Figura IV.5.1 mostra um gráfico de eficiência, medida para o butanol, em função da dose de radiação.

Através de uma análise deste gráfico, observamos que as doses de 40 e 180 kGy foram prejudiciais ao material de recheio em termos de eficiência cromatográfica.

A resolução (Tabelas D.29 a D.35) não mostrou alterações significativas após as diferentes doses de radiação. Por outro lado, Dm apresentou a mesma tendência observada em n, ou seja, uma redução nas colunas com material de recheio a 40 e 180 kGy.

Uma tentativa de imobilização via aquecimento foi feita submetendo uma coluna, contendo o material de recheio com Carbowax 20M, a 180°C, conforme o item III.3.4.

Utilizando as diferentes misturas da Tabela III.5, o comportamento desta coluna foi avaliado em comparação ao de uma coluna sem tratamento. Os resultados encontram-se nas Tabelas D.36 a D.42 do Apêndice D. Nestas tabelas podemos observar que o tratamento térmico não alterou significativamente o comportamento cromatográfico deste material de recheio em termos de eficiência e resolução.

Como foi observado com algumas doses de radiação, os valores de Dm aumentaram na coluna tratada termicamente mostrando uma maior interação dos diferentes compostos com a fase estacionária.

Para verificar possíveis alterações nos materiais de recheio submetidos ao tratamento térmico e a radiação com tratamento térmico posterior, foram feitas extrações em Soxhlet de pequenas porções dos materiais de recheio após a utilização em coluna cromatográfica. Os resultados encontram-se na Tabela IV.5.3.

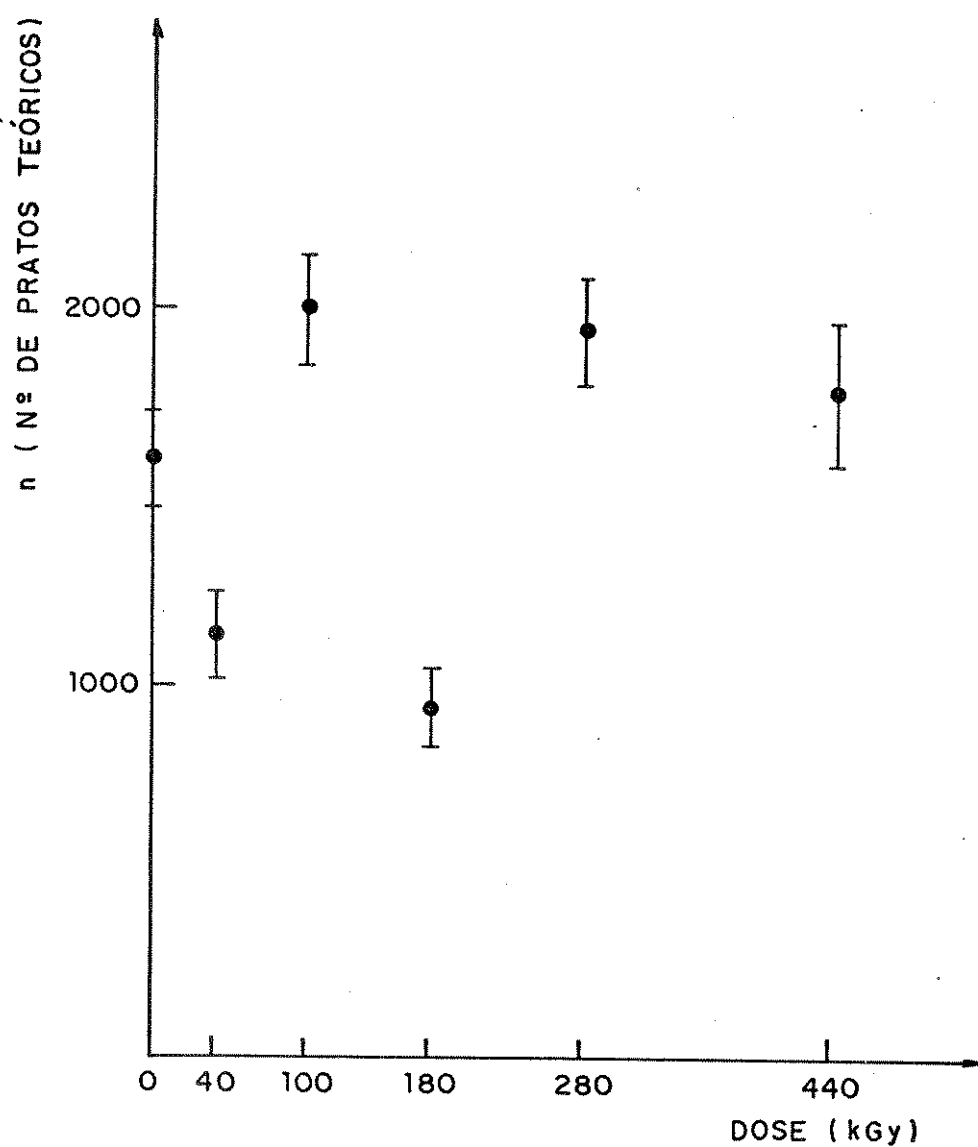


Figura IV.5.1 - n para Butanol em Função da Dose de Radiação Recebida pelo Material de Recheio Carbowax 20M/Chromosorb W 80/100.

Tabela IV.5.3 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20M, sobre Chromosorb W 80/100, após aquecimento em coluna a 180°C

Dose (kGY)	% extraída da fase estacionária líquida, com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobi- lizada
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	0,0	96,7	3,3	100,0	0,0
40	3,3	52,7	2,0	58,0	42,0
100	0,7	48,7	1,3	50,7	49,3
180	0,7	47,3	1,3	49,3	50,7
280	0,0	46,0	1,3	47,3	52,7
440	0,0	17,3	0,0	17,3	82,7
Tratamento térmico	1,3	86,0	2,0	89,3	10,7

As percentagens de fase estacionária líquida extraídas reduziram com relação às mostradas na Tabela IV.5.1, sugerindo a possível imobilização desta fase líquida via aquecimento ou via radiação e aquecimento posterior.

A percentagem de fase estacionária líquida extraída do material de recheio que sofreu somente tratamento térmico, reduziu com relação à quantidade extraída do material sem qualquer tratamento. Esta redução é uma indicação de imobilização, já que o aumento de D_m , para os compostos analisados nesta coluna (Tabelas D.36 a D.42), afasta a hipótese de volatilização da fase líquida durante o aquecimento.

As quantidades extraídas das fases líquidas que sofreram radiação, até uma dose de 280 kGy, e aquecimento posterior reduziram cerca de 50%, mostrando uma quantidade significativa

de imobilização. A mais alta dose de radiação (440 kGy) utilizada provocou uma maior imobilização da Carbowax 20M sem, contudo, melhorar o comportamento cromatográfico da mesma (Tabelas D.29 a D.35).

5.3. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

As colunas, contendo o material de recheio sem irradiação e a uma dose de 100 kGy, foram submetidas ao método isotérmico para verificar estabilidade térmica (item III.6.4.1).

A eficiência da coluna para o cicloexano, a 60°C, foi calculada após cada aquecimento e os resultados (Tabela IV.5.4), foram interpretados em termos da influência do aquecimento na eficiência da coluna para este composto.

Tabela IV.5.4 - Estabilidade Térmica e a sua Influência na Eficiência da Coluna (Carbowax 20M/Chromosorb W), medida para o Cicloexano a 60°C

T(°C) *	n (número de pratos teóricos)	
	Coluna Sem Tratamento	Coluna com 100 kGy
150	600 ± 80	500 ± 70
200	600 ± 80	500 ± 70
225	600 ± 80	500 ± 70
250	400 ± 60	500 ± 70
300	400 ± 60	500 ± 70
325	300 ± 40	500 ± 70

* Temperatura mantida por 60 min sob vazão de nitrogênio de 30 mL/min.

Os valores da Tabela IV.5.4 revelam que o material de recheio irradiado resistiu melhor ao aumento de temperatura do que o material sem tratamento, já que não se observou alteração dos valores de eficiência após o aquecimento a 100°C acima da temperatura máxima limite desta fase (225°C), indicada pelo fabricante.

A fim de verificar a quantidade de fase estacionária líquida ainda presente nos materiais de recheio que sofreram o teste de estabilidade térmica, pequenas porções destes materiais foram submetidas a extração em Soxhlet (item III.5). Os resultados desta extração encontram-se na Tabela IV.5.5.

Tabela IV.5.5 - Percentagens Extraídas de Carbowax 20M após o Aquecimento a 325°C em Coluna Cromatográfica

Dose (kGy)	% de fase estacionária líquida extraída com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Extraída antes do Teste de Est. Térmica
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	0,7	4,0	0,7	5,4	100,0
100	0,7	16,0	1,3	18,0	50,7

Através da análise destes valores, podemos observar que somente 5% da fase estacionária não irradiada ainda está presente no suporte após o teste de estabilidade térmica. Esta observação sugere que o decréscimo da eficiência na coluna, com material de recheio não irradiado, é devido, principalmente, à volatilização da fase e não à sua imobilização via aquecimento. Por outro lado, a coluna com material de recheio irradiado a 100 kGy manteve a sua eficiência após o aquecimento a 100°C acima da tem

peratura máxima limite da fase. Neste caso, o decréscimo da quantidade de fase líquida extraída após o teste de estabilidade térmica pode representar um aumento da imobilização desta fase, devido às reações que podem ocorrer nas etapas de irradiação/aquecimento, ou a volatilização da mesma. Caso tenha havido volatilização, a quantidade volatilizada (65%), embora significativa, não prejudicou o comportamento cromatográfico da Carbowax 20M.

Estes resultados nos levaram a concluir que a imobilização do polietilenoglicol (Carbowax 20M) confere maior estabilidade térmica a esta fase estacionária, tornando possível o seu uso em análises onde altas temperaturas são requeridas.

5.4. Termogravimetria

A partir dos termogramas obtidos, foram retirados os dados de percentagem de perda de massa e faixa de temperatura na qual houve a perda. Estes valores são mostrados na Tabela IV.5.6.

Tabela IV.5.6 - Termogravimetria da Carbowax 20M/Chromosorb W 80
/100

Dose (kGy)	% de Perda de Massa	ΔT (°C) da Perda
0	12,6	356 - 404
40	11,5	348 - 396
100	10,6	356 - 402
180	13,0	340 - 396
280	12,6	348 - 392
440	12,8	352 - 401

Através da observação da tabela podemos notar que não houve modificação na estabilidade térmica deste material de recheio, frente a radiação.

5.5. Espectroscopia no Infra-Vermelho

As bandas contidas nos espectros no infra-vermelho da Carbowax 20M sobre Chromosorb W a diferentes doses de radiação (Tabeladas no Apêndice E) são as mesmas observadas nos espectros da Carbowax 20M sobre Chromosorb P (item IV.4.4) e apoiam todas as conclusões sobre imobilização feitas naquela secção.

Os resultados obtidos na avaliação da Carbowax 20M frente à radiação gama não concordam com os obtidos na avaliação da Carbowax 1000 (Secção IV.3). Esta diferença de comportamento entre os dois polímeros nos levou a suspeitar que, apesar do fabricante tratar Carbowaxes como polietilenoglicóis que diferem somente em massa molecular, exista uma diferença estrutural entre eles que possibilita a imobilização da Carbowax 20M, embora em pequena extensão.

Na tentativa de comprovar esta suposição foram feitos espectros de ressonância magnética nuclear de próton e Carbono-13 dos polímeros puros.

Os espectros obtidos encontram-se no Apêndice F.

Através da análise dos referidos espectros podemos notar que no espectro de R.M.N. de próton (Figura F.3 do Apêndice F), de ambos os polímeros, temos um sinal na região de 3,62 ppm referente aos hidrogênios metilênicos. Entretanto, no espectro da Carbowax 20M observa-se também um sinal a 6,92 ppm referente, provavelmente, a hidrogênios de um anel benzênico p-dissubstituído. A observação deste sinal só é possível após a acumulação de aproximadamente 40 varreduras, o que indica que este grupo benzê

nico se encontra em concentração muito pequena em relação aos outros hidrogênios do polímero. Estes resultados concordam com os descritos por George ³⁶.

Nos espectros de R.M.N. de Carbono-13 (Figuras F.1 e F.2 do Apêndice F) podemos ver um sinal a 70,53 ppm referente aos carbonos metilênicos. No espectro da Carbowax 20M pode-se observar também, um sinal a 113,14 e outro a 126,78 que reforçam a presença de um anel benzênico na cadeia polimérica. Entretanto, devido a pequena abundância deste núcleo, é muito difícil obter maiores informações a respeito da estrutura polimérica.

A comprovação da diferença estrutural entre os dois polímeros nos faz concluir que, o grupamento aromático presente na Carbowax 20M, embora em pequena proporção, é o responsável pela imobilização desta fase.

Na tentativa de alcançar uma maior imobilização deste polietilenoglicol, um material de recheio contendo uma mistura de 1% de silicone e 12% de Carbowax 20M foi avaliado (Secção IV. 6). A adição do silicone ao material de recheio baseou-se nas observações feitas nas Secções IV.1 e IV.2, onde observamos a facilidade de imobilização dos polimetilsilicones frente a radiação.

Secção 6: Material de Recheio com 12% de Carbowax 20M/1% de Silicone DC-704 sobre Chromosorb W 80/100

6.1. Extração por Solventes

Os resultados obtidos nas extrações por diferentes solventes, efetuadas para este material de recheio, encontram-se na Tabela IV.6.1.

Tabela IV.6.1 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20M com Silicone sobre Chromosorb W 80/100

Dose (kGy)	% de fase estacionária extraída, com com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobi- lizada
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	6,2	92,3	1,5	100,0	0,0
40	5,4	93,5	1,1	100,0	0,0
100	3,1	94,0	2,9	100,0	0,0
180	5,4	92,9	1,7	100,0	0,0
280	2,3	96,1	1,5	100,0	0,0

Através da observação desta tabela podemos notar que não houve redução da quantidade de fase líquida extraída pelos diferentes solventes e que, portanto, este material de recheio não sofreu imobilização frente a radiação gama. Se compararmos estes resultados com os obtidos na Tabela IV.5.1 veremos que, a princípio, o silicone não influenciou na imobilização da Carbowax 20M.

6.2. Avaliação Cromatográfica

A avaliação cromatográfica foi feita através da análise das diferentes misturas orgânicas (Tabela III.5) e cálculos dos parâmetros cromatográficos relacionados à análise. Os resultados obtidos nestes cálculos encontram-se nas Tabelas D.43 a D.50 do Apêndice D.

Alguns valores de número de pratos teóricos são mostrados na Tabela IV.6.2 juntamente com as incertezas cometidas nos cálculos.

Tabela IV.6.2 - Valores de n (número de pratos teóricos) Calculados para as Colunas com Carbowax 20M e Silicone sobre Chromosorb W 80/100, Sem tratamento e a Diferentes doses de radiação

MISTURA/COMPOSTO	n (número de pratos teóricos)				
	Col:Sem Trat.	40 kGy	100 kGy	180 kGy	280 kGy
II •cicloexano	200± 20	900±230	700±120	800±100	600±120
•etanol	-	1600±400	-	-	1200±170
•2-butanona	-	1500±320	-	-	1800±220
•benzeno	300± 20	2000±280	1200±100	700± 40	700± 70
IV •2-pentanona	500±100	2000±600	2200±660	2700±810	1600±480
•tolueno	1200±240	2000±600	1200±240	1300±260	700±180
•bromopentano	1500±300	2900±870	1500±300	1800±310	1000±250
•piridina	1700±240	1700±290	1700±200	2100±250	1100±150
•cicloexanol	2500±100	2000±160	2400±100	2800±110	1700±100

A observação dos valores contidos na Tabela IV.6.2 nos faz notar que, em geral, a eficiência melhorou sensivelmente para as colunas com materiais de recheio irradiados a diferentes doses. Entretanto, a dependência dos valores de eficiência com o tipo de composto utilizado na medida foi confirmada com este material de recheio.

Na Tabela D.44 (Apêndice D) podemos observar que as colunas com material de recheio a 40 e 280 kGy separaram 2-butano-na além de cicloexano e benzeno, indicando que estas doses provocaram alterações no comportamento cromatográfico do material de recheio, tornando-o mais eficiente em termos de separação.

Na Tabela D.45, que apresenta os dados calculados dos parâmetros cromatográficos fazendo uso da mistura II.2 (semelhante a II da Tabela III.5, porém sem solvente), podemos observar que as colunas com materiais de recheio a 40 e 280 kGy separaram os quatro compostos da mistura, ao passo que as outras doses produziram materiais de recheio capazes de separar somente cicloexano e benzeno (Figura IV.6.1).

Outra observação importante diz respeito à mistura IV (Tabela III.5) que foi totalmente separada nas colunas contendo uma pequena quantidade de silicone (Tabela D.46 x Tabela D.31). Esta observação nos levou a concluir que o silicone presente no material de recheio alterou a polaridade deste e proporcionou uma melhor separação da referida mistura.

A tentativa de imobilização via aquecimento foi feita submetendo uma coluna contendo o material de recheio a uma temperatura de 180°C, conforme o item III.3.4. A avaliação foi feita utilizando as diferentes misturas em comparação com a coluna contendo o material de recheio sem tratamento e os resultados encontram-se nas Tabelas D.51 a D.58. Nestas tabelas podemos notar que o tratamento térmico não alterou significativamente o comportamento do material de recheio em termos de eficiência cromato-

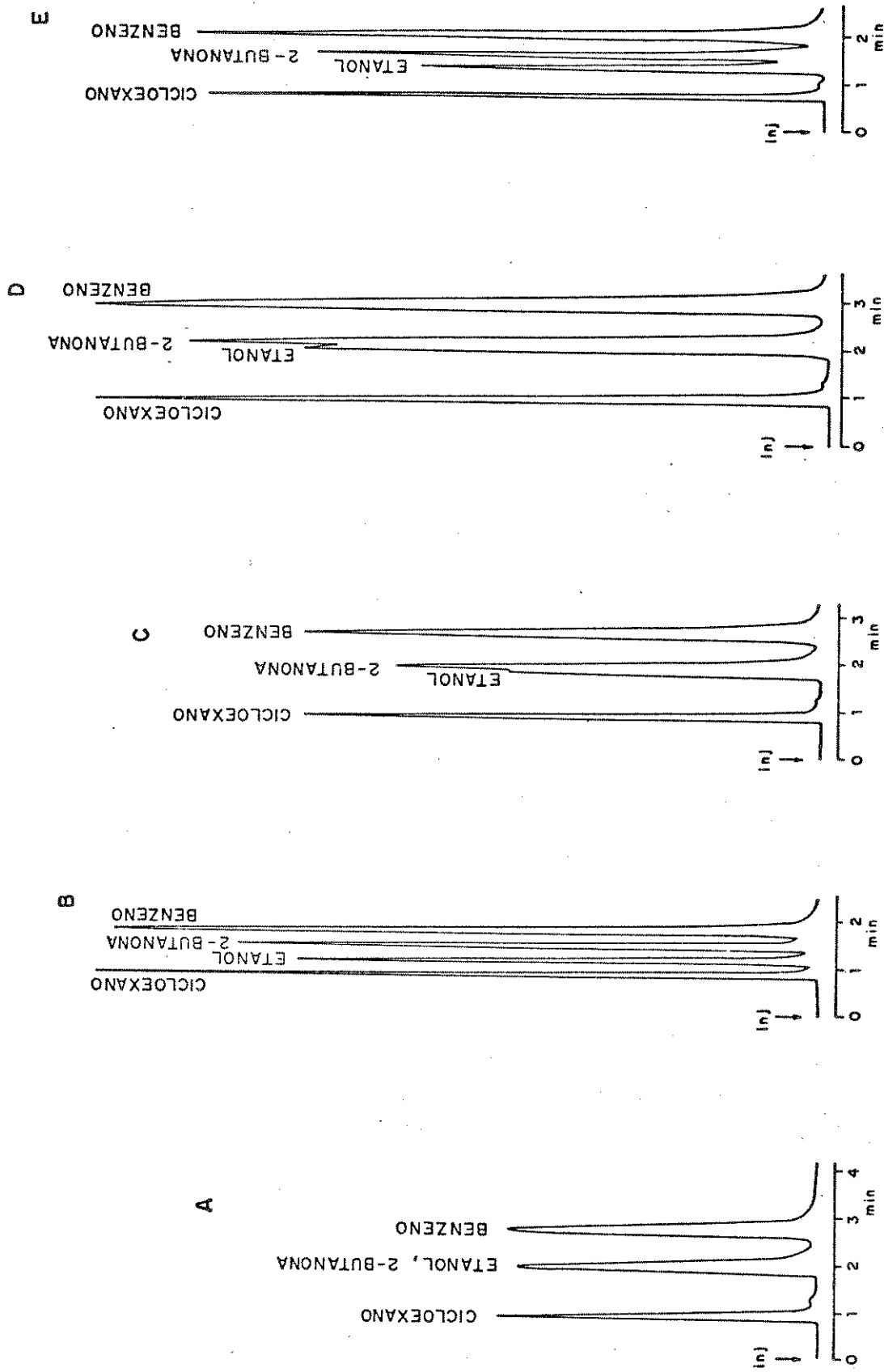


Figura IV.6.1 - Cromatogramas da mistura II.2 (Tabela III.5) - Coluna: 1,70 m x 1,5 mm d.i.; Material de Recheio: 12% Carbowax 20M/1% Silicone sobre Chromosorb W 80/100; A = Sem Tratamento; B = 40 kGy; C = 100 kGy; D = 180 kGy; E = 280 kGy; Fase Móvel: Nitrogênio a 30 mL/min; $T_{col} = 60^{\circ}\text{C}$; $T_{inj} = 120^{\circ}\text{C}$; $T_{det} = 120^{\circ}\text{C}$; Velocidade do papel registrador: 1 cm/min.

gráfica. Por outro lado, os valores de D_m , para todos os compostos analisados, reduziram na coluna com material de recheio tratado termicamente, significando que os compostos interagem menos com este material de recheio. Esta redução de D_m pode ser devido a volatilização da fase estacionária líquida durante o aquecimento.

Para verificar qualquer alteração em termos de quantidade de fase estacionária líquida nos materiais de recheio após a utilização em coluna, foram feitas extrações de pequenas porções dos mesmos e os resultados são mostrados na Tabela IV.6.3.

Tabela IV.6.3 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20M com Silicone sobre Chromosorb W 80/100 após o Aquecimento em Coluna a 180°C

Dose (kGy)	% de fase estacionária líquida extraída, com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobi- lizada
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	5,4	80,8	0,8	87,0	13,0
40	1,5	65,4	0,0	66,9	33,1
100	3,1	83,1	2,3	88,5	11,5
180	2,3	82,9	0,8	86,0	14,0
280	1,6	64,3	0,0	65,9	34,1
Tratamento térmico	3,8	63,1	2,3	69,2	30,8

As percentagens extraídas de fase estacionária líquida reduziram com relação às mostradas na Tabela IV.6.1 sugerindo uma possível imobilização via radiação com aquecimento posterior.

O tratamento térmico também reduziu a quantidade de fa

se líquida extraída, que pode ser explicada por volatilização ou imobilização. Entretanto, como os valores de D_m reduziram na coluna tratada termicamente é possível que tenha ocorrido volatilização da fase líquida, ainda que a imobilização não possa ser descartada.

As duas doses de radiação que foram responsáveis pela maior imobilização (40 e 280 kGy) são as mesmas que proporcionaram a separação da mistura II.2 (Figura IV.6.1).

Partindo destas observações, podemos concluir que as doses de 40 e 280 kGy são responsáveis pela imobilização deste material de recheio que se torna mais resistente à extração por solventes e apresenta melhor separação cromatográfica.

É importante salientar que, ao mesmo tempo em que 40 kGy foi uma excelente dose para este material de recheio, ela foi prejudicial ao material de recheio contendo somente Carbowax 20M (Figura IV.5.1). Esta observação nos leva a concluir que, além de não existir uma proporcionalidade direta entre dose de radiação e imobilização, existe uma dose ideal responsável pela imobilização de cada fase estacionária.

6.3. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

As colunas, contendo o material de recheio sem irradiação e a uma dose de 40 kGy, foram submetidas ao método isotérmico para verificar estabilidade térmica (item III.6.4.1).

A eficiência da coluna, medida para o cicloexano a 60°C, foi calculada após cada aquecimento e os resultados (Tabela IV.6.4) foram interpretados em termos de influência do aquecimento na eficiência da coluna para este composto.

Tabela IV.6.4 - Estabilidade Térmica e sua Influência na Eficiência da Coluna (Carbowax 20M com Silicone/Chromosorb W) medida para o cicloexano, a 60°C

T(°C) *	n (número de pratos teóricos)	
	Coluna Sem Tratamento	Coluna com 40 kGy
150	200 ± 20	600 ± 60
200	200 ± 20	600 ± 60
225	150 ± 15	600 ± 60
250	150 ± 15	600 ± 60
300	80 ± 8	600 ± 60
325	80 ± 8	600 ± 60

* Temperatura mantida por 60 minutos sob vazão de nitrogênio de 30 mL/min

Os valores da Tabela IV.6.4 mostram que o material de recheio irradiado resistiu melhor ao aumento de temperatura, pois não houve alteração nos valores de eficiência após o aquecimento a 100°C acima da temperatura máxima limite da Carbowax 20M (225°C), indicada pelo fabricante.

A fim de verificar a quantidade de fase estacionária líquida ainda presente nos materiais de recheio, que sofreram o teste de estabilidade, pequenas porções destes materiais foram submetidas a extração em Soxhlet (item III.5) e os resultados encontram-se na Tabela IV.6.5.

Tabela IV.6.5 - Percentagens Extraídas de Carbowax 20M com Silicone após o Aquecimento a 325°C em Coluna Cromatográfica

Dose (kGy)	% de fase estacionária líquida extraída com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Extraída antes do Teste de Est. Térmica
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	0,8	4,6	0,2	5,6	100,0
40	0,6	23,2	1,5	25,3	66,9

Através da análise destes valores, podemos observar que somente 6% da fase estacionária não irradiada ainda está presente no suporte após o teste de estabilidade térmica. Esta observação, juntamente com o decréscimo da eficiência da coluna com material de recheio não irradiado, sugere que esta redução ocorre, principalmente, devido à volatilização da fase e não à sua imobilização via aquecimento. Por outro lado, o decréscimo da quantidade de fase líquida extraída do material de recheio irradiado que sofreu o teste de estabilidade térmica, pode representar um aumento da imobilização desta fase, já que a eficiência da coluna, contendo o referido material de recheio, não se alterou após o aquecimento a 100°C acima da temperatura máxima limite da fase. Estes resultados são concordantes com os obtidos na secção 5.

6.4. Termogravimetria

Os valores retirados dos termogramas encontram-se na Tabela IV.6.6.

Tabela IV.6.6 - Termogravimetria da Carbowax 20M com Silicone sobre Chromosorb W 80/100

Dose (kGy)	% de Perda de Massa	ΔT ($^{\circ}C$) da Perda
0	14	218 - 402
40	13	220 - 402
100	13	214 - 400
180	14	224 - 404
280	12	200 - 368

Através da observação da tabela podemos notar que não houve alteração na estabilidade térmica deste material de recheio frente a radiação.

6.5. Espectroscopia no Infra-Vermelho

Os espectros no infra-vermelho da Carbowax 20M com Silicone sobre Chromosorb W a diferentes doses de radiação (bandas tabeladas no Apêndice E) mostraram, além das bandas características do suporte, bandas a 3500 cm^{-1} , características dos grupos hidroxilas do glicol e na região de 2900 cm^{-1} , dos grupos metilas do silicone e metilênicos do polietilenoglicol.

A banda a 2900 cm^{-1} não aparece nos espectros dos materiais de recheio, irradiados ou não, submetidos à extração, confirmando a extração total dos polímeros. Por outro lado, esta banda aparece nos espectros dos materiais de recheio que foram submetidos a irradiação, aquecimento posterior em coluna cromatográfica e, finalmente, extração, comprovando a imobilização desta mistura de fases estacionárias líquidas devido à sequência irradiação/aquecimento (Figura IV.6.2).

De posse destas informações podemos concluir que, a redução na quantidade de fase líquida extraída após irradiação/aquecimento (Tabela IV.6.3), é melhor atribuída à imobilização dos polímeros estudados sobre o suporte do que à possível volatilização.

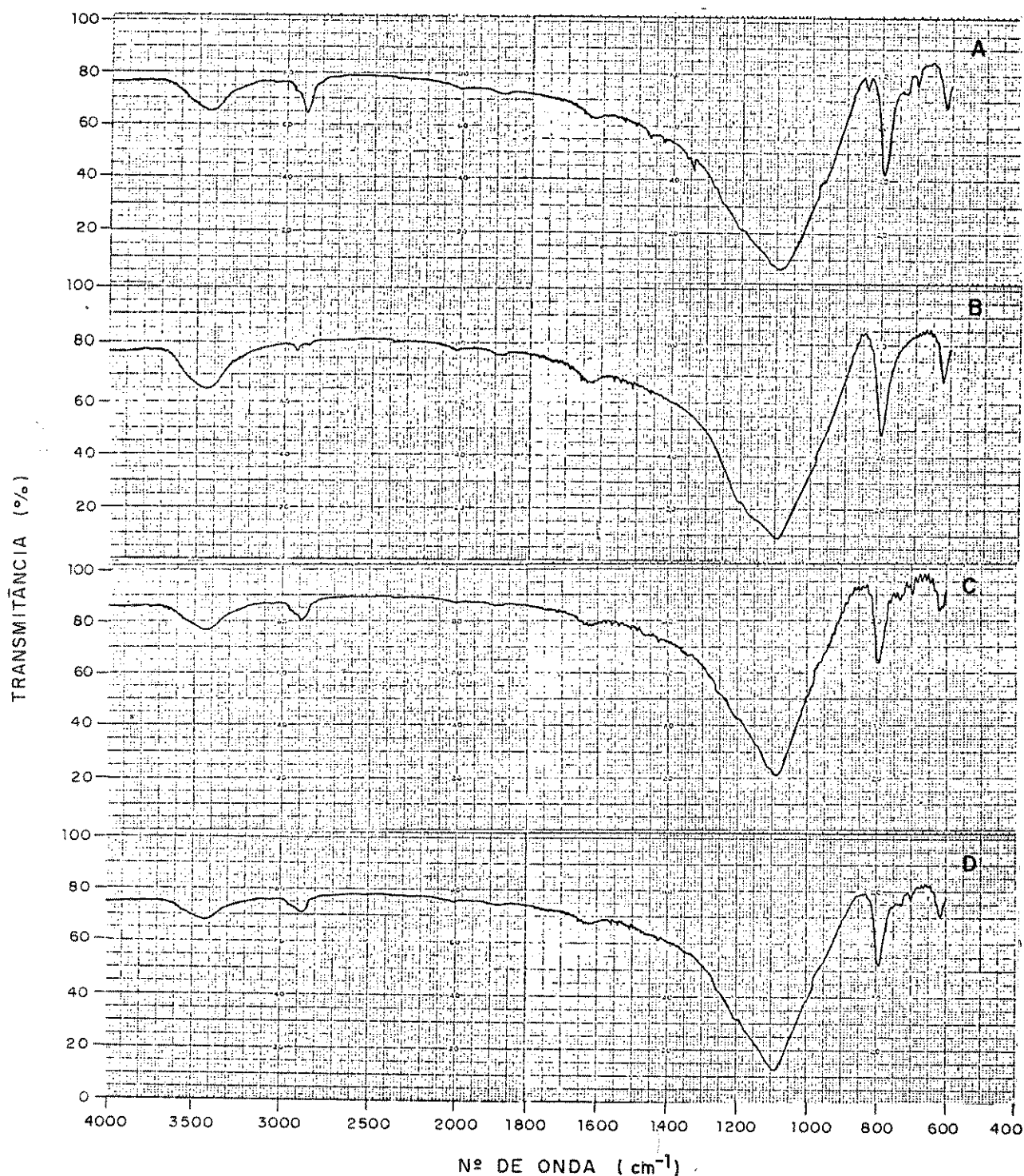


Figura IV.6.2 - Espectros no Infra-Vermelho dos Materiais de Recheio com Carbowax 20M e Silicone sobre Chromosorb W.

A = não irradiado

B = não irradiado/após extração

C = irradiado a 280 kGy/180°C

D = irradiado a 280 kGy/180°C/após extração

Secção 7: Material de Recheio com 16% de Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100 Irrradiado sob Vácuo

7.1. Extração por Solventes

A Tabela IV.7.1 mostra os resultados obtidos nas extrações por diferentes solventes efetuadas para este material de recheio.

Tabela IV.7.1 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100

Dose (kGy)	% de fase estacionária extraída, com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobilizada
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	0,6	82,5	16,9	100,0	0,0
40	1,3	76,3	18,8	96,4	3,6
100	1,1	75,1	18,8	95,0	5,0
180	0,9	76,1	17,9	94,9	5,1
280	0,9	75,2	17,7	93,8	6,2
440	0,8	74,8	17,1	92,7	7,3

Nesta tabela podemos observar uma pequena redução da quantidade extraída de fase líquida com o aumento da dose de radiação absorvida e, portanto, um aumento da quantidade imobilizada. Através da comparação dos resultados desta tabela com os da Tabela IV.5.1 podemos notar que a irradiação, na ausência de oxigênio, favoreceu a imobilização da Carbowax 20M, embora em pequena extensão.

7.2. Avaliação Cromatográfica

A avaliação cromatográfica foi realizada através da análise das misturas orgânicas (Tabela III.5). Os valores calculados para os parâmetros cromatográficos relacionados a estas misturas, encontram-se tabelados no Apêndice D (Tabela D.59 a D.65).

A eficiência cromatográfica, além de não ter aumentado significativamente para as colunas com o material de recheio irradiado, mostrou valores aleatórios para uma mesma coluna, conforme observações já feitas em seções precedentes. Entretanto, algumas observações merecem atenção; na Tabela D.60 podemos notar que as colunas contendo os materiais de recheio a 40 e 280 kGy separaram 2-butanona além de cicloexano e benzeno indicando que estas doses provocaram alterações no comportamento cromatográfico do material de recheio, tornando-o mais eficiente em termos de separação. Estes resultados são concordantes com os mostrados na Seção IV.6. Uma outra observação importante é que a mais alta dose testada (440 kGy) foi extremamente prejudicial a este material de recheio em termos de eficiência e separação, provavelmente porque a alta energia associada a esta dose, provocou degradação do polímero estudado.

Na análise da Tabela D.62, que fornece os parâmetros cromatográficos para uma mistura de álcoois, podemos ver que, apesar de todos os materiais de recheio irradiados até uma dose de 280 kGy apresentarem melhor separação, a dose mais alta (440 kGy) degradou o material de recheio, tornando-o, deficiente em termos de separação (Figura IV.7.1). Estas observações nos mostram que não existe uma proporcionalidade direta entre dose de radiação recebida pelo material de recheio e melhora no comportamento cromatográfico por ele apresentado.

Na Tabela D.64, que fornece os parâmetros cromatográficos para uma mistura de cetonas, podemos observar que todas as

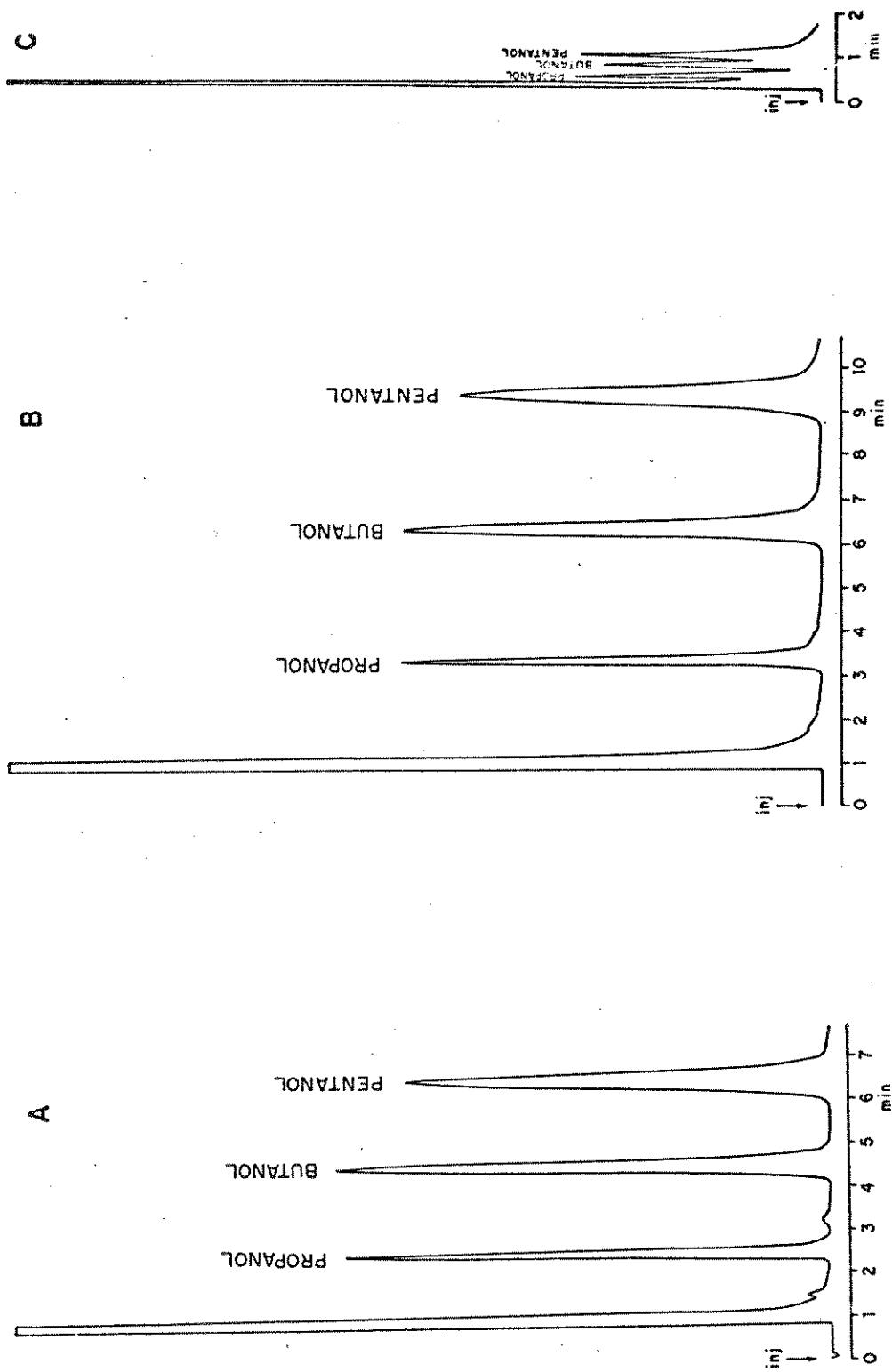


Figura IV.7.1.1 - Cromatogramas da mistura V (Tabela III.5) - Coluna: 1,70 m x 1,5 mm d.i.; Material de Recheio: 16% de Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100; A = 0 kGy; B = 280 kGy; C = 440 kGy; Fase Móvel: Nitrogênio a 30 mL/min; T_{col} = 80°C; T_{inj} = 150°C; T_{det} = 150°C; Velocidade do papel registrador: 1 cm/min.

doses, com exceção da 440 kGy, melhoraram sensivelmente o comportamento cromatográfico geral deste material de recheio. Esta observação também pode ser feita com relação à análise da mistura de ésteres mostrada na Tabela D.65. A sensível melhora, em termos de comportamento cromatográfico dos materiais de recheio irradiados na ausência de oxigênio, quando comparados aos irradiados em presença de oxigênio, nos faz concluir que o oxigênio, como um aprisionador de radicais, pode estar inibindo as reações radiculares responsáveis pela imobilização da Carbowax 20M.

Os valores de Dm aumentaram para a maioria das colunas irradiadas mostrando uma maior interação dos compostos com a fase estacionária.

Para determinar a quantidade de fase líquida ainda presente sobre o suporte após a avaliação cromatográfica, foram feitas extrações de pequenas porções dos materiais de recheio após a utilização em coluna e os resultados encontram-se na Tabela IV.7.2.

Tabela IV.7.2 - Percentagens Imobilizadas de Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100, Após Aquecimento a 180°C em Coluna Cromatográfica

Dose (kGy)	% de fase estacionária extraída, com relação a quantidade inicial, com			% Total Extraída	% Total Imobilizada
	n-Hexano	Metanol	Clorofórmio		
0	6,9	55,6	31,3	93,8	6,2
40	6,5	55,1	30,9	92,5	7,5
100	6,7	54,3	27,1	88,1	11,9
180	7,3	46,9	19,3	73,5	26,5
280	6,2	41,3	17,7	65,2	34,8
440	8,1	10,0	0,0	18,1	81,9

As percentagens de fase líquida extraída reduziram com relação às mostradas na Tabela IV.7.1, comprovando as suposições, feitas em secções precedentes, de que o aquecimento posterior à irradiação é responsável pela imobilização da Carbowax 20M.

7.3. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

A estabilidade térmica do material de recheio em estudo foi analisada através do método da temperatura programada (item III.6.4.2). As colunas foram submetidas a uma programação de temperatura e a sangria foi observada através da linha de base. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela IV.7.3.

Tabela IV.7.3 - Temperaturas de Sangria Observadas para as Colunas com Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100

Dose (kGy)	T(°C) quando a linha de base aumentou em 10%
0	220
40	255
100	230
180	225
280	290
440	250

Embora não exista uma proporcionalidade direta entre dose e estabilidade térmica, as colunas contendo os materiais de recheio irradiados suportaram melhor o aumento de temperatura. Considerando que a temperatura máxima limite que a fase não irra

diada suportou foi 220°C, podemos concluir que as doses de radiação de 40 e 280 kGy, aumentaram a estabilidade térmica deste material de recheio mesmo sem ter havido imobilização total (ver Tabela IV.7.2). É importante lembrar que estas duas doses foram responsáveis pela separação de 2-butanona (item IV.7.2).

7.4. Termogravimetria

A partir dos termogramas, foram retirados os valores percentuais de perda de massa com as respectivas temperaturas.

Estes valores são mostrados na Tabela IV.7.4.

Tabela IV.7.4 - Termogravimetria da Carbowax 20M sobre Chromosorb W 80/100

Dose (kGy)	% de Perda de Massa	ΔT (°C) da Perda
0	13	356 - 404
40	13	358 - 406
100	13	352 - 398
180	13	350 - 390
280	13	350 - 398
440	13	352 - 400

A partir da observação desta tabela podemos notar que não houve alteração na estabilidade térmica deste material de recheio.

7.5. Espectroscopia no Infra-Vermelho

As bandas contidas nos espectros obtidos encontram-se tabeladas no Apêndice E.

Os espectros obtidos para este material de recheio são semelhantes aos obtidos para a série Carbowax 20M sobre Chromosorb W irradiados em condições ambientes, exceto pelo fato de que os espectros dos materiais de recheio irradiados, que sofreram extrações por solventes, apresentam a banda na região de 2900 cm^{-1} , característica dos grupos metilênicos de polietilenglicol (Figura IV.7.2) como prova da imobilização. Estes resultados apoiam as conclusões sobre imobilização obtidas após a extração por solventes (item IV.7.1).

Além disso, a mesma banda também aparece nos espectros dos materiais de recheio que foram submetidos a irradiação, aquecimento em coluna cromatográfica e finalmente extração comprovando as conclusões sobre imobilização da Secção 5.

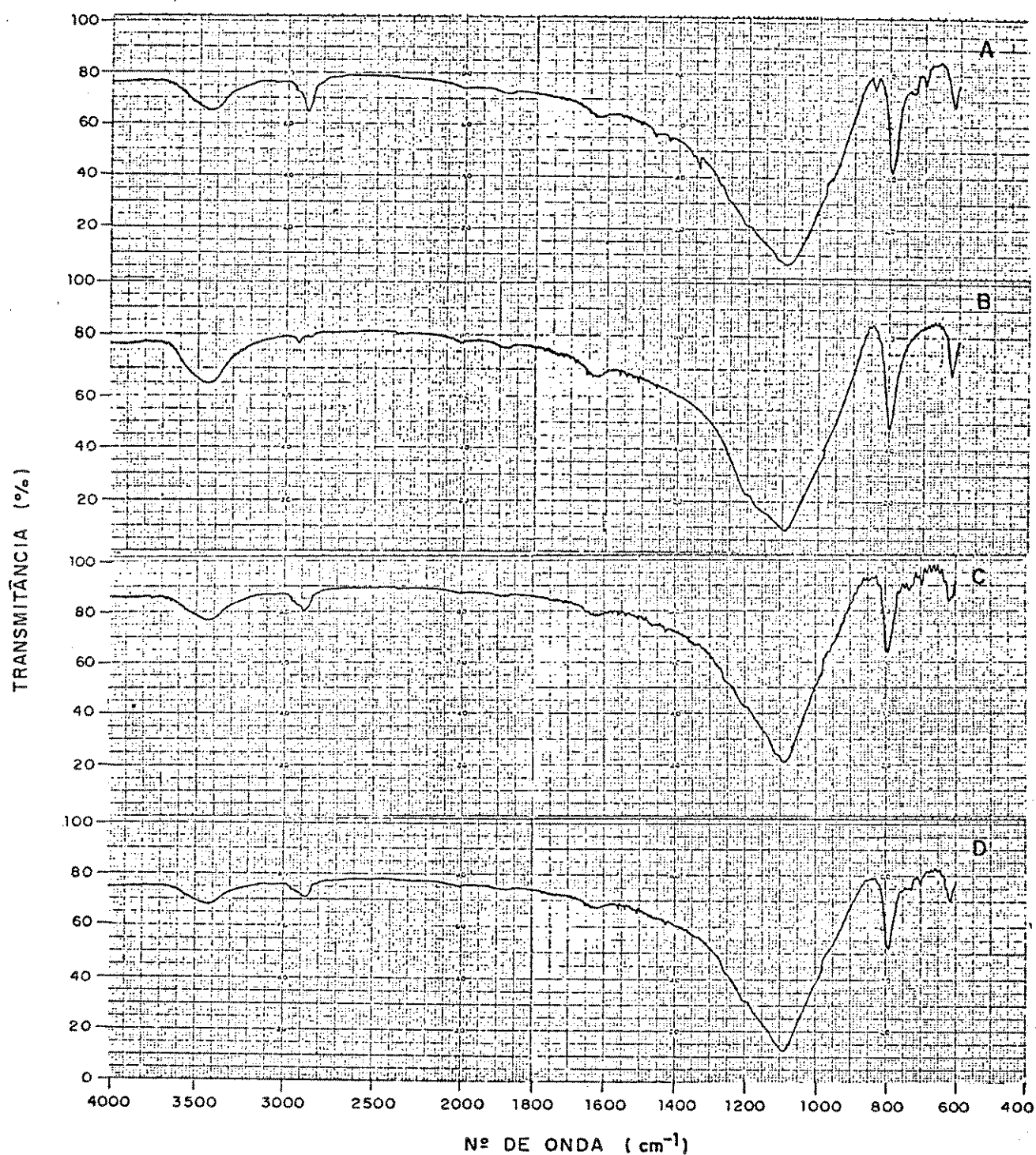


Figura IV.7.2 - Espectros no Infra-Vermelho dos Materiais de Recheio com Carbowax 20M sobre Chromosorb W

A = não irradiado

B = não irradiado e extraído

C = irradiado a 280 kGy

PARTE V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Secção 1: Conclusões

A radiação gama mostrou ser um eficiente iniciador para a imobilização da maioria das fases estudadas.

A imobilização dos polimetilsilicones estudados (SP-2100 e SE-30) ocorreu mesmo com doses baixas de radiação^{11,12} (25 e 30 kGy respectivamente), fato observado através dos resultados dos testes de extração por solventes e confirmado na análise dos espectros no infra-vermelho, onde a banda característica dos grupos metilas do polímero também aparece no espectro do material de recheio que sofreu extração. Nos testes feitos com a SE-30 sobre Chromosorb W, a percentagem de imobilização da fase líquida aumentou com a dose. Neste caso, 130 e 250 kGy são doses eficientes para imobilizar este polimetilsilicone.

Os testes cromatográficos realizados com os materiais de recheio contendo polimetilsilicones irradiados a diferentes doses, quando comparados com os não irradiados, não mostraram alterações significativas nos parâmetros cromatográficos, tais como n e R_s . Esta observação é uma indicação de que a radiação gama não alterou o comportamento químico da fase líquida que resultaria na modificação da polaridade da mesma. Isto constitui uma grande vantagem, principalmente, se levarmos em conta que o método de imobilização de fases líquidas mais utilizado, que faz uso de catalisadores químicos como peróxidos, provoca alterações significativas na polaridade da fase líquida, tornando-a quimicamente diferente da original⁴¹.

A imobilização destes polimetilsilicones, de estruturas similares, mostrou ser independente do suporte utilizado, já que um deles encontrava-se sobre um suporte silanizado e o outro, sobre um suporte não tratado.

A maior estabilidade térmica adquirida pelos dois poli

metilsilicones imobilizados, via radiação gama, observada através de diferentes métodos, torna estas fases muito úteis nas análises cromatográficas em que o uso de altas temperaturas é exigido. Além disso, o problema de sangria, quando se utiliza programação de temperatura, é minimizado mesmo quando se ultrapassa a temperatura nominal máxima da fase.

Uma outra vantagem apresentada pelos polimetilsilicones imobilizados é a resistência à solubilização, que permite a regeneração das colunas, através da lavagem com solventes, sem remover quantidades significativas da fase estacionária líquida imobilizada.

Entretanto, as vantagens proporcionadas pela imobilização, via radiação gama, não são diretamente proporcionais à dose de radiação absorvida pelo material de recheio. Uma dose de 280 kGy, a maior testada, em SE-30 sobre Chromosorb W, apesar de mostrar uma maior imobilização, produziu um material de recheio com comportamento cromatográfico modificado. Possivelmente, a alta dose de radiação iniciou um processo de degradação no material de recheio, quer na fase líquida, quer no suporte.

Os polietilenoglicóis mostraram um comportamento diferente daquele apresentado pelos polimetilsilicones, frente à radiação. A sequência irradiação/aquecimento mostrou melhores resultados do que os obtidos para cada tratamento feito separadamente.

A imobilização da Carbowax 20M, através da irradiação/aquecimento, foi comprovada por testes de extração por solventes e subsequente análise por espectroscopia no infra-vermelho, onde as bandas características da fase líquida foram observadas após a extração. Este mesmo teste, após cada tratamento feito separadamente, não indicou a imobilização.

Até uma dose de 280 kGy a imobilização, para os materiais de recheio contendo Carbowax 20M, foi de cerca de 50% e pa

ra a dose de 440 kGy, de 80%. Entretanto, a melhora no comportamento cromatográfico, como no caso dos polimetilsilicones, não é proporcional à imobilização já que a fase líquida irradiada a 440 kGy apresentou comportamento cromatográfico prejudicado.

A estabilidade térmica da Carbowax 20M aumentou após a irradiação. O material de recheio submetido à 100 kGy pode ser usado a 325°C, 100°C acima da temperatura nominal máxima da fase, sem alteração na eficiência da coluna.

A imobilização da Carbowax 20M ocorreu em ambos os suportes não silanizados avaliados, Chromosorb P e Chromosorb W sempre através do processo irradiação/aquecimento.

A sensível melhora, em termos de comportamento cromatográfico, dos materiais de recheio contendo Carbowax 20M irradiados na ausência de oxigênio, indica que este, sendo um aprisionador de radicais, inibe as reações radicalares responsáveis pela imobilização da Carbowax 20M.

As doses de 40 e 280 kGy foram responsáveis pelo melhor comportamento do material de recheio contendo Carbowax 20M irradiado sob vácuo, em termos de estabilidade térmica e separação cromatográfica. Por outro lado, a dose de 440 kGy, apesar de ter provocado maior imobilização, mostrou um péssimo comportamento cromatográfico, confirmando a afirmação já feita de que as vantagens proporcionadas pela imobilização, via radiação gama, não são proporcionais à dose de radiação absorvida pelo material de recheio.

Os testes feitos utilizando silicone como aditivo na Carbowax 20M, mostraram que o mesmo auxilia a imobilização, apesar da avaliação através de extração não ter indicado a imobilização antes do aquecimento. A estabilidade térmica aumentou após a imobilização através do processo irradiação/aquecimento, pois a coluna com o material que sofreu uma dose de 40 kGy pode ser usada a 100°C acima da temperatura nominal máxima da fase.

A presença do silicone alterou suficientemente a polaridade da Carbowax 20M, proporcionando uma melhor separação cromatográfica.

As doses de 40 e de 280 kGy foram as melhores doses de radiação para este material de recheio, em termos de extração e comportamento cromatográfico.

Em todos os casos da imobilização da Carbowax 20M, o tratamento térmico ⁶⁶ mostrou ser um método alternativo, porém menos eficaz que a seqüência irradiação/aquecimento.

A tentativa de imobilização da Carbowax 1000, via radiação gama, não obteve sucesso, o que pode ser explicado pela diferença estrutural entre este polímero e a Carbowax 20M, pois este último contém grupamentos aromáticos, comprovados por R.M.N. de Carbono-13 e de próton.

Enfim, para todas as fases avaliadas, observamos que não existe uma proporcionalidade direta entre dose de radiação gama e vantagens da imobilização por ela produzida. Por outro lado, existe uma dose ideal, responsável pelo bom comportamento de um dado material de recheio.

Um teste realizado neste trabalho que não se mostrou de grande validade foi a termogravimetria, onde muitos erros de medida podem estar envolvidos. Para verificar a estabilidade térmica de um material de recheio é mais conveniente a utilização do método isotérmico ou o método da temperatura programada, citados neste trabalho. Este último apresenta a vantagem de ser mais rápido, porém tem a desvantagem de apresentar um erro na medida.

A avaliação cromatográfica é muito conveniente para mostrar se, após a irradiação, houve alterações significativas no material de recheio. Entretanto, a utilização de tantas misturas não se faz necessária, pois com a avaliação de uma mistura contendo componentes que apresentem diferentes polaridades e uma

outra de compostos homólogos, teremos informações suficientes para tal avaliação.

A extração por solventes, como teste de verificação da imobilização, deve ser realizada com três solventes de diferentes polaridades para assegurar a total remoção da fase líquida não imobilizada. Entretanto, a ordem de solventes empregada não é importante.

Toda a conclusão com relação à imobilização, feita a partir do teste de extração por solventes, deve ser apoiada por espectroscopia no infra-vermelho. Esta técnica não foi muito útil na detecção de modificações estruturais dos materiais de recheio irradiados, porém mostrou-se de grande valor para apoiar conclusões sobre a existência, ou não, de imobilização, quer com os polimetilsilicones, quer com os polietilenoglicóis.

Secção 2: Direções Futuras

Partindo das considerações finais, são apresentadas, a seguir, sugestões para novos trabalhos que surgiram de observações feitas no desenvolvimento deste.

- Um estudo relevante seria a irradiação de materiais de recheio com alta percentagem de fase líquida, seguida de extração exaustiva para remover o polímero não imobilizado e, então, a utilização em coluna. Desta forma, os fragmentos formados na irradiação, bem como o polímero não imobilizado, não causarão efeitos na avaliação cromatográfica e na regeneração da coluna através da lavagem com solventes.

- A avaliação do efeito da radiação gama em outros silicones, de diferentes massas moleculares ou contendo diferentes substituintes, sobre suporte, determinando a dose de radiação que apresenta os melhores resultados pode ser explorada, já que as vantagens da imobilização não são proporcionais à dose recebida e podem variar de uma fase para outra.

- O efeito da silanização do suporte pode ser melhor explorado, utilizando um único tipo de polimetilsilicone, para eliminar uma variável, e avaliando a imobilização desta fase, por radiação gama, sobre um suporte não tratado e um outro silanizado. Outros tipos de suporte também podem ser avaliados.

- Um estudo mais detalhado a respeito da presença de diferentes aditivos na Carbowax 20M pode ser realizado, avaliando cuidadosamente os seus efeitos na polaridade da fase e tentando atingir a imobilização ideal, testando diferentes doses de radiação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Abel, E.W.; Pollard, F.H.; Uden, P.C. e Nickless, G., "A New Gas-Liquid Chromatographic Phase", J. Chromatogr. 22 (1966), 23-28.
- 2 - Aerts, A.; Rijks, J.; Bemgard, 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.
- 3 - 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.
- 4 - Aue, W.A. e Hastings, C.R., "Preparations and Chromatographic Uses of Surface-Bonded Silicones", J. Chromatogr. 42(1969), 319-335.
- 5 - Aue, W.A.; Hastings, C.R. e Kapila, S., "Synthesis and Chromatographic Application of Bonded, Monomolecular Polymer Films on Silicic Supports", Anal. Chem. 45(1973), 725-728.
- 6 - 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.

- 7 - Ball, D.L.; Harris, W.E. e Habgood, H.W., "Experimental Evaluation of Indeterminate Error in Height - Width and Height Only Measurements of Chromatographic Peaks", Anal. Chem. 40(1968), 129-139.
- 8 - Baiulescu, G.E. e Ilie, V.A., "Stationary Phases in Gas Chromatography", Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 9 - Barry, E.F.; Chabot, G.E.; Ferioli, P.; Hubball, J.A. e Rand, E.M., "Behavior of Fused Silica Capillaries Sub-jected to Gamma Radiation. Part 2: Physical Aspects", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 6(1983), 300-305.
- 10 - Barry, E.F.; Hubball, J.A.; Di Mauro, P.R. e Chabot, G.E., "IFSOT Columns for High Resolution GC", Am. Lab. 15 (Out. 1983), 84-89.
- 11 - Basso, M.A.; Collins, K.E. e Collins, C.H., "Avaliação dos Efeitos da Radiação Gama sobre Fases Estacionárias Apola res Usadas em Cromatografia Gasosa", Anais do II Congres-so Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 1988, Vol. 2, pag.415-422.
- 12 - 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), 000.
- 13 - Bemgård, A. e Blomberg, L.G., "Evaluation of an Immobilized Cyanosilicone, 60-CN, as a Stationary Phase for Cappilary Gas Chromatography", J. Chromatogr. 395(1987), 125-144.

- 14 - 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.

- 15 - 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), 521-525.

- 16 - 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.

- 17 - Blomberg, L. e Wännman, T., "Glass Capillary Columns Coated with Non-Soluble Methyl Silicone Gums", J. Chromatogr. 186(1979), 159-166.

- 18 - Blomberg, L.; Buijten, J.; Markides, K. e Wännman, T., "Evaluation of Bonded Methylsilicone Rubber as a Stationary Phase for Glass Capillary Columns", J. Chromatogr. 208(1981), 231-238.

- 19 - 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.

- 20 - Blomberg, L.; Buijten, J.; Markides, K. e Wännman, T.,
"Peroxide-Initiated *in situ* Curing of Silicone Gums for
Capillary Column Gas Chromatography", J. Chromatogr. 239
(1982), 51-60.
- 21 - Buijten, J., Blomberg, L.; Markides, K. e Wännman, T., "Im-
mobilization of Polyethylene Glycol in Capillary Columns
for Gas Chromatography", J. Chromatogr. 268(1983), 387-
394.
- 22 - 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 Chro-
matography", J. Chromatogr. 283(1984), 341-346.
- 23 - 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.
- 24 - Burns, D.T., "Characteristics of Liquid Stationary Phases
and Column Evaluation for Gas Chromatography", Pure
Appl. Chem. 58(1986), 1291-1306.
- 25 - 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.

- 26 - Chuang, C.H.; Shanfield, H. e Zlatkis, A., "Immobilization of Silicone Stationary Phases on Supports Using Ozone", Chromatographia 23(1987), 169-170.
- 27 - Cigánek, M.; Dressler, M. e Tephý, J., "Column Packing for Gas Chromatography Containing Immobilized Poly (ethylene Glycol) Stationary Phase", Chromatographia 27(1989), 109-112.
- 28 - Collins, C.H. e Braga, G.L. coordenadores, "Introdução a Métodos Cromatográficos", Editora da Unicamp, Campinas, 1987.
- 29 - Collins, C.H.; Aquino Neto, F.R. e Silva, J.R.P., "Terminologia em Cromatografia. Parte I. Vocabulário para Cromatografia", Química Nova 11 (1988), 443-464.
- 30 - David, F.; Sandra, P. e Diricks, G., "OH-Terminated Cyano-propyl Silicones", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 11(1988), 256-263.
- 31 - Denaro, A.R. e Jayson, G.G., "Fundamentals of Radiation Chemistry", Ann Arbor Science Publishers Inc., London, 1972.
- 32 - Etler, O. e Vigh, G., "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.
- 33 - Etler, O. e Vigh, G., "Immobilization of Stationary Phase Films by Gamma Radiation. Part 3: Polyethylene Glycol-Type Phases", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 8(1985), 42-44.

- 34 - Farbrot, A.; Folestad, S. e Larsson, M., "Polymerized Stationary Phases in 12 to 50 μ m Open Tubular Fused Silica Columns for LC and GC", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 9(1986), 117-119.
- 35 - 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.
- 36 - 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.
- 37 - 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.
- 38 - 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.
- 39 - 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.

- 40 - Grob, K.; Grob, G. e Grob, K. Jr., "Capillary Columns with Immobilized Stationary Phases. I. A New Simple Preparation Procedure", J. Chromatogr. 211(1981), 243-246.
- 41 - Grob, K. e Grob, G., "Capillary Columns with Immobilized Stationary Phases. II. Practical Advantages and Details of Procedure", J. Chromatogr. 213(1981), 211-221.
- 42 - 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.
- 43 - Grob, K. e Grob, G., "Capillary Columns with Immobilized Stationary Phases. Part 4: A Moderately Polar Phase, OV-1701", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 5(1982), 13-18.
- 44 - Grob, K. e Grob, G., "Immobilization of Vinylated OV-17 and OV-1701 Based on Combined Surface Bonding and Crosslinking", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 6(1983), 153-155.
- 45 - Grob, K. e Grob, G., "New Approach to Capillary Columns for Gas Chromatography? Condensation of Hydroxyl-Terminated Stationary Phases", J. Chromatogr. 347(1985), 351-356.
- 46 - Grob, R.L., "Modern Practice of Gas Chromatography", 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1985.

- 47 - 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.
- 48 - Horká, M.; Janák, K.; Kahle, V. e Tesarik, K., "Comparison of Some Properties of Immobilized Polyethylene Glycol Type Stationary Phases Modified with an Acid", Chromatografia 23(1987), 553-556.
- 49 - Hubball, J.A.; Di Mauro, 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.
- 50 - Hubball, J.A.; Di Mauro, P.R., Barry, E.F.; Lyons, E.A. e George, W.A., "Developments in Crosslinking of Stationary Phases for Capillary Gas Chromatography by Cobalt-60 Gamma Radiation", J. Chromatogr. Sci. 22(1984), 185-191.
- 51 - Jennings, W., "Gas Chromatography with Glass Capillary Columns", 2ª edição, Academic Press, New York, 1980.
- 52 - Karger, B.L. e Sibley, E., "Study of Chemically Bonded Supports in Gas Chromatography", Anal. Chem. 45(1973), 740-748.
- 53 - Lipsky, S.R. e Mc Murray, 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.

- 54 - Locke, D.C.; Schmermund, J.T. e Banner, B., "Bonded Stationary Phases for Chromatography", Anal. Chem. 44(1972), 90-92.
- 55 - 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.
- 56 - Mano, E.B., "Introdução a Polímeros", Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1985.
- 57 - Markides, K.; Blomberg, L; Buijten, J. e Wännman, T., "Cyanosilicones as Stationary Phases in Gas Chromatography", J. Chromatogr. 267(1983), 29-38.
- 58 - 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.
- 59 - Moseman, R.F., "Rapid Procedure for Preparation of Support-Bonded Carbowax 20M Gas Chromatographic Column Packing", J. Chromatogr. 166(1978), 397-402.
- 60 - Nestricks, T.J.; Stehl, R.H.; Driscoll, J.N., Jaramillo, L. F. e Astwood, E.S., "Chemically Bonded Supports for GC Expand Capability", Ind. Res. Devel. (Nov. 1980), 126-129.

- 61 - O'Donnell, J.H. e Sangster, D.F., "Principles of Radiation Chemistry", Edward Arnold Publishers Ltd, London, 1970.
- 62 - Ottenstein, D.M., "The Chromatographic Support in Gas Chromatography", J. Chromatogr. Sci. 11(1973), 136-144.
- 63 - Ottenstein, D.M., "Column Support Materials for Use in Gas Chromatography", J. Chromatogr. Sci. 25(1987), 536-546.
- 64 - 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.
- 65 - Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. e Perrin, D.R., "Purification of Laboratory Chemicals", 2ª edição, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- 66 - 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.
- 67 - Poole, C.F. e Schuette, S.A, "Contemporary Practice of Chromatography", Elsevier Science Publishing Company Inc., Amsterdam, 1984.
- 68 - Rehák, V. e Smolková, E., "Chemically Bonded Stationary Phases for Gas and High Performance Liquid Chromatography", Chromatographia 9(1976), 219-229.

- 69 - 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.
- 70 - Russo, M.V.; Goretti, G.C. e Liberti, A., "A Fast Procedure to Immobilize Polyethylene Glycols in Glass Capillary Columns", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 8 (1985), 535-538.
- 71 - 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.
- 72 - Santa Maria, 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.
- 73 - Schanabel, W., "Polymer Degradation, Principles and Practical Applications", Hanser International, Wien, 1981.
- 74 - 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.

- 75 - Schomburg, G.; Husmann, H. e Borwitzky, H., "Alkylpoly-siloxane Glass Capillary Columns Combining High Temperature Stability of the Stationary Liquid and Deactivation of the Surface", Chromatographia 12(1979), 651-660.
- 76 - 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.
- 77 - Silvis, P.H.; Walsh, J.W. e Shelow, D.M., "Applications of Bonded Carbowax Capillary Columns", Am. Lab. 19(Fev. 1987), 41-47.
- 78 - 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.
- 79 - Spinks, J.W.T. e Woods, R.J., "An Introduction to Radiation Chemistry", 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- 80 - Supina, W.R., "The Packed Column in Gas Chromatography", Supelco Inc., Bellefonte, PA, 1974.
- 81 - Swallow, A.J., "Radiation Chemistry - An Introduction", Longman, London, 1973.
- 82 - Tatar, V., Popl, M., Matucha, M. e Pesek, M., "Immobilization of Polysiloxane Films in Capillary Columns by Radiation-Induced Cross-Linking", J. Chromatogr. 328(1985), 337-341.

- 83 - Valente, A.L.P., "Tratamento de Dados para Química Analítica", Editora do Centro Acadêmico Bernardo Saião, Campinas, 1985.
- 84 - 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.
- 85 - Vigh, Gy e Etler, O., "Immobilization of Stationary Phase Films by Gamma Radiation. Part 1: Non-Polar Phases, Regular and Thick Film Capillaries", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 7(1984), 620-624.
- 86 - 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.
- 87 - Yancey, J.A., "Liquid Phases Used in Packed Gas Chromatographic Columns. Part III: Mc Reynold's Constants, Preferred Liquid Phases and General Precautions", J. Chromatogr. Sci. 24(1986), 117-124.

A P P E N D I C E S

APÊNDICE A

Desvio Médio Absoluto e Estimativa do Desvio Padrão do Método usado para Extrações.

Para o material de recheio 14% SE-30 sobre Chromosorb W 80/100, foram feitas extrações em triplicata.

Amostra	% de SE-30 extraída com			% Total Extraída
	Metanol	Benzeno	Clorofórmio	
1	0,5	10,5	2,8	13,8
2	0,4	10,7	2,5	13,6
3	0,5	10,6	2,6	13,7

Considerando x_i o valor obtido e $\bar{x}$ a média (13,7) entre os valores obtidos, teremos:

x_i	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
13,8	0,1	0,01
13,6	0,1	0,01
13,7	0,0	0,00
$\Sigma x_i - \bar{x} = 0,2$		$\Sigma (x_i - \bar{x})^2 = 0,02$

O desvio médio absoluto é dado por:

$$\bar{d} = \frac{\Sigma |x_i - \bar{x}|}{N} = \frac{0,2}{3} = 0,07\%$$

onde N é o número de medidas.

A estimativa do desvio padrão é:

$$s = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \right]^{1/2} = \left(\frac{0,02}{2} \right)^{1/2} = 0,18$$

APÊNDICE B

Programa para os Cálculos Cromatográficos (Micro Apple

Me-2).

LIST

```

5 HOME
10 REM DIMENSIONAMENTO
20 DIM N$(20),TM(20),MIS(20,20),
   TR(20,20),WH(20,20),RS(20,20),
   N(20,20)
80 INPUT "QUANTOS TRATAMENTOS VAI
   UTILIZAR ";M
90 INPUT "QUANTAS MISTURAS VAI U
   TILIZAR ";N
100 REM RECEBIMENTO DE DADOS
105 FOR I = 1 TO M
109 PRINT "NOME DO TRATAMENTO";I
   "; " ";
110 INPUT N$(I)
115 NEXT
117 FOR I = 1 TO M
119 PRINT "ENTRE COM TM";I;" ";
120 INPUT TM(I)
123 NEXT
125 HOME
130 PRINT "ENTRADA DE DADOS DA M
   ISTURA/COMPOSTO"
135 FOR I = 1 TO M
136 HOME
140 FOR J = 1 TO N
145 PRINT "ENTRE COM OS DADOS DA
   MISTURA";J;" DO TRATAMENTO"
   ";I;" ";
150 INPUT MIS(I,J)
160 NEXT : NEXT
165 HOME
170 PRINT "ENTRADA DE DADOS TR E
   M min"
175 FOR I = 1 TO M
176 HOME
180 FOR J = 1 TO N
185 PRINT "ENTRE COM OS DADOS DE
   TR";J;" DO TRATAMENTO";I;"
   ";
190 INPUT TR(I,J)
200 NEXT : NEXT
205 HOME
210 PRINT "ENTRADA DE DADOS Wh E
   M min"
215 FOR I = 1 TO M
216 HOME
220 FOR J = 1 TO N
225 PRINT "ENTRE COM OS DADOS DE
   Wh";J;" DO TRATAMENTO";I;"
   ";
230 INPUT WH(I,J)
240 NEXT : NEXT
250 PRINT " AGUARDE OS CALCULO
   LOS "
300 REM ROTINA DE CALCULO
310 REM PARA N=(TR/WH)^2

```

```

312 FOR I = 1 TO M
320 FOR J = 1 TO N
325 N1 = 0:Z = 0
326 IF WH(I,J) = 0 THEN 350
330 N1 = TR(I,J) / WH(I,J)
340 Z = N1 * N1 * 5.545: GOSUB 300
   00
344 Z = INT (Z)
345 N(I,J) = Z
350 NEXT : NEXT
360 REM ROTINA DE CALCULO PARA
   RS
365 FOR I = 1 TO M
370 FOR J = 1 TO N - 1
375 RS1 = 0:WH1 = 0:Z = 0
376 IF TR(I,J + 1) = 0 OR WH(I,J
   + 1) = 0 THEN 420
380 RS1 = TR(I,J + 1) - TR(I,J)
390 WH1 = WH(I,J) + WH(I,J + 1)
410 Z = (RS1 / WH1) * 1.177: GOSUB
   3000
415 RS(I,J) = Z
420 NEXT : NEXT
500 REM RESOLUCAO DE DM
510 FOR I = 1 TO M
520 FOR J = 1 TO N
523 Z = 0
525 IF TR(I,J) = 0 THEN 540
530 Z = (TR(I,J) - TM(I)) / TM(I)
   : GOSUB 3000
535 DM(I,J) = Z
540 NEXT : NEXT
550 GOSUB 2000
560 END
2000 PRG 1
2010 PRINT SPC( 3);"TRATAMENTO"
   ; SPC( 5);"MIS/COMP"; SPC( 6
   );"TM"; SPC( 6);"TR"; SPC( 6
   );"Wh"; SPC( 10);"n"; SPC( 1
   1);"Dm"; SPC( 11);"Rs"
2015 PRINT : PRINT
2020 FOR I = 1 TO M
2030 FOR J = 1 TO N
2035 PRINT TAB( 4);N$(I); TAB(
   20);MIS(I,J); TAB( 31);TM(I)
   ; TAB( 40);TR(I,J); TAB( 9);
   WH(I,J); TAB( 20);N(I,J); TAB(
   33);DM(I,J); TAB( 45);RS(I,J
   )
2040 NEXT
2050 PRINT
2060 NEXT
2070 RETURN
3000 Z = Z * 100:Z = INT (Z):Z =
   Z / 100: RETURN

```

APÊNDICE C

Expressões para o Cálculo do Erro Embutido nos Cálculos dos Parâmetros Cromatográficos.

Considerando que:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_{x,y} dz \quad e$$

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y,z} \Delta x + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_{x,z} \Delta y + \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_{x,y} \Delta z$$

Para:

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

$$dD_m = \frac{\partial}{\partial t_R} \left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)_{t_M} dt_R + \frac{\partial}{\partial t_M} \left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)_{t_R} dt_M$$

$$\Delta D_m = \frac{\partial}{\partial t_R} \left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)_{t_M} \Delta t_R + \frac{\partial}{\partial t_M} \left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)_{t_R} \Delta t_M$$

$$\frac{\partial}{\partial t_R} \left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)_{t_M} = \frac{\partial}{\partial t_R} \left(\frac{t_R}{t_M} - 1\right)_{t_M}$$

$$= \frac{1}{t_M} - 0$$

$$= \frac{1}{t_M}$$

$$\frac{\partial}{\partial t_M} \left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)_{t_R} = \frac{\partial}{\partial t_M} \left(\frac{t_R}{t_M} - 1\right)_{t_R}$$

$$= \frac{\partial}{\partial t_M} (t_R \cdot (t_M^{-1}) - 1) t_R$$

$$= -t_R \cdot t_M^{-2}$$

$$\Delta Dm = \frac{1}{t_M} \cdot \Delta t_R - \frac{t_R}{t_M^2} \Delta t_M$$

$$\Delta Dm = \frac{t_R - t_M}{t_M} \left(\frac{1}{t_R - t_M} \Delta t_R - \frac{t_R}{t_M(t_R - t_M)} \Delta t_M \right)$$

$$\boxed{\Delta Dm = \frac{Dm}{t_R - t_M} \left(\Delta t_R - \frac{t_R}{t_M} \Delta t_M \right)} \quad (1)$$

onde $\frac{\Delta Dm}{Dm}$ é a incerteza no cálculo de Dm.

Para:
$$Rs = 1,177 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2}$$

$$dRs = \frac{\partial}{\partial t_{R2}} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R1, wh_1, wh_2} dt_{R2} +$$

$$\frac{\partial}{\partial t_{R1}} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R2, wh_1, wh_2} dt_{R1} +$$

$$\frac{\partial}{\partial wh_1} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R1, t_{R2}, wh_2} dwh_1 +$$

$$\frac{\partial}{\partial wh_2} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R1, t_{R2}, wh_1} dwh_2$$

$$\Delta Rs = \frac{\partial}{\partial t_{R2}} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R1, wh_1, wh_2} \Delta t_{R2} +$$

$$\frac{\partial}{\partial t_{R1}} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R2, wh_1, wh_2} \Delta t_{R1} +$$

$$\frac{\partial}{\partial wh_1} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R1}, t_{R2}, wh_2 \Delta wh_1 +$$

$$\frac{\partial}{\partial wh_2} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R1}, t_{R2}, wh_1 \Delta wh_2$$

$$\frac{\partial}{\partial t_{R2}} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R1}, wh_1, wh_2 = \frac{1,177}{wh_1 + wh_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t_{R1}} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R2}, wh_1, wh_2 = - \frac{1,177}{wh_1 + wh_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial wh_1} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R1}, t_{R2}, wh_2 = - \frac{1,177 (t_{R2} - t_{R1})}{(wh_1 + wh_2)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial wh_2} \left(1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{wh_1 + wh_2} \right) t_{R1}, t_{R2}, wh_1 = - \frac{1,177 (t_{R2} - t_{R1})}{(wh_1 + wh_2)^2}$$

$$\Delta Rs = \frac{1,177}{wh_1 + wh_2} \cdot \Delta t_{R2} - \frac{1,177}{wh_1 + wh_2} \cdot \Delta t_{R1} -$$

$$1,177 \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{(wh_1 + wh_2)^2} \cdot \Delta wh_1 - 1,177 \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{(wh_1 + wh_2)^2} \cdot \Delta wh_2$$

$$\Delta Rs = Rs \cdot \left[\frac{\Delta t_{R2}}{t_{R2} - t_{R1}} - \frac{\Delta t_{R1}}{t_{R2} - t_{R1}} - \frac{\Delta wh_1}{wh_1 + wh_2} - \frac{\Delta wh_2}{wh_1 + wh_2} \right]$$

(2)

onde $\frac{\Delta Rs}{Rs}$ é a incerteza no cálculo de Rs.

Para:

$$n = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{wh}\right)^2$$

$$dn = \frac{\partial}{\partial t_R} \left(5,545 \left(\frac{t_R}{wh}\right)^2\right)_{wh} dt_R + \frac{\partial}{\partial wh} \left(5,545 \left(\frac{t_R}{wh}\right)^2\right)_{t_R} dwh$$

$$\Delta n = \frac{\partial}{\partial t_R} \left(5,545 \left(\frac{t_R}{wh}\right)^2\right)_{wh} \Delta t_R + \frac{\partial}{\partial wh} \left(5,545 \left(\frac{t_R}{wh}\right)^2\right)_{t_R} \Delta wh$$

$$\frac{\partial}{\partial t_R} \left(5,545 \left(\frac{t_R}{wh}\right)^2\right)_{wh} = \frac{\partial}{\partial t_R} \left(\frac{5,545}{wh^2} t_R^2\right)_{wh}$$

$$= \frac{5,545}{wh^2} \cdot 2 \cdot t_R$$

$$\frac{\partial}{\partial wh} \left(5,545 \left(\frac{t_R}{wh}\right)^2\right)_{t_R} = \frac{\partial}{\partial wh} \left(5,545 t_R^2 \cdot wh^{-2}\right)$$

$$= 5,545 t_R^2 \cdot (-2) \cdot wh^{-3}$$

$$= 5,545 \frac{t_R^2 \cdot (-2)}{wh^3}$$

$$\Delta n = \left(\frac{5,545}{wh^2} \cdot 2 \cdot t_R\right) \Delta t_R - \left(5,545 t_R^2 \cdot 2 \cdot \frac{t_R^2}{wh^3}\right) \Delta wh$$

$$\Delta n = 2 \cdot 5,545 \left(\frac{t_R}{wh}\right)^2 \left[\frac{\Delta t_R}{t_R} + \frac{\Delta wh}{wh} \right]$$

$$\Delta n = 2 \cdot n \left[\frac{\Delta t_R}{t_R} - \frac{\Delta wh}{wh} \right]$$

(3)

onde $\frac{\Delta n}{n}$ é a incerteza no cálculo de n

APENDICE D

Tabela D.1

TRATAMENTO	HIS/COMP	Tn	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	I.A	.4	4	.2	2218	9	4.11
NENHUM	I.C	.4	5.4	.2	4042	12.5	2.35
NENHUM	I.B	.4	6.4	.3	2523	15	1.76
NENHUM	I.E	.4	7.2	.3	3283	17.25	2.85
NENHUM	I.D	.4	9	.4	2807	21.5	0
2 5 KGY	I.A	.5	4.3	.2	2563	7.6	5
2 5 KGY	I.C	.5	6	.2	4990	11	2.11
2 5 KGY	I.B	.5	6.9	.3	2933	12.8	2.55
2 5 KGY	I.E	.5	8.2	.3	4142	15.4	4.03
2 5 KGY	I.D	.5	10.6	.4	3893	20.2	0

Tabela D.2

TRATAMENTO	HIS/COMP	Tn	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.A	.4	.5	.03	1540	.24	7.49
NENHUM	II.B	.4	1.2	.08	1247	2	6.53
NENHUM	II.C	.4	2.2	.1	2483	4.5	.39
NENHUM	II.D	.4	2.3	.2	732	4.75	0
2 5 KGY	II.A	.5	.7	.04	1698	.39	8.14
2 5 KGY	II.B	.5	1.6	.09	1752	2.2	4.87
2 5 KGY	II.C	.5	2.8	.2	1086	4.6	.58
2 5 KGY	II.D	.5	3	.2	1247	5	0

Tabela D.3

TRATAMENTO	HIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	III.A	.4	.6	.04	1247	.5	7.24
NENHUM	III.B	.4	1.4	.09	1341	2.5	6.19
NENHUM	III.C	.4	2.4	.1	3193	5	5.88
NENHUM	III.D	.4	3.9	.2	2108	8.75	3.53
NENHUM	III.E	.4	5.4	.3	1796	12.5	0
2 5 KGY	III.A	.5	.7	.07	554	.39	6.92
2 5 KGY	III.B	.5	1.7	.1	1602	2.4	4.7
2 5 KGY	III.C	.5	2.9	.2	1165	4.8	4.47
2 5 KGY	III.D	.5	4.8	.3	1419	8.6	3.33
2 5 KGY	III.E	.5	6.5	.3	2608	12	0

Tabela D.4

TRATAMENTO	HIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	IV.A	.4	1.2	.07	1629	2	4.84
NENHUM	IV.C	.4	1.9	.1	2001	3.75	2.94
NENHUM	IV.B	.4	2.4	.1	3193	5	2.92
NENHUM	IV.D	.4	3.4	.2	1602	7.5	2.58
NENHUM	IV.E	.4	4.5	.3	1247	10.25	0
2 5 KGY	IV.A	.5	1.7	.1	1602	2.4	2.74
2 5 KGY	IV.C	.5	2.4	.2	798	3.8	1.47
2 5 KGY	IV.B	.5	2.9	.2	1165	4.8	3.82
2 5 KGY	IV.D	.5	4.2	.2	2445	7.39	3.29
2 5 KGY	IV.E	.5	5.6	.3	1932	10.2	0

Tabela D.5

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	I.A	.5	2.6	.2	937	4.19	2.64
NENHUM	I.C	.5	3.5	.2	1698	6	1.47
NENHUM	I.B	.5	4	.2	2218	7	1.68
NENHUM	I.E	.5	5	.5	554	9	1.17
NENHUM	I.D	.5	5.9	.4	1206	10.8	0
30 KGY	I.A	.3	4.6	.3	1303	14.33	2.85
30 KGY	I.C	.3	6.3	.4	1375	20	1.17
30 KGY	I.B	.3	7.2	.5	1149	22.99	1.71
30 KGY	I.E	.3	8.8	.6	1192	28.33	1.68
30 KGY	I.D	.3	10.8	.8	1010	35	0
80 KGY	I.A	.5	3.6	.3	798	6.2	2.35
80 KGY	I.C	.5	4.8	.3	1419	8.6	1
80 KGY	I.B	.5	5.4	.4	1010	9.8	1.7
80 KGY	I.E	.5	6.7	.5	995	12.4	1.49
80 KGY	I.D	.5	8.1	.6	1010	15.2	0
180 KGY	I.A	.4	3.8	.2	2001	8.49	3.06
180 KGY	I.C	.4	5.1	.3	1602	11.74	1
180 KGY	I.B	.4	5.7	.4	1125	13.24	1.88
180 KGY	I.E	.4	7.3	.6	820	17.25	1.27
180 KGY	I.D	.4	8.6	.6	1139	20.5	0
250 KGY	I.A	.2	3	.2	1247	14	2.58
250 KGY	I.C	.2	4.1	.3	1035	19.49	.78
250 KGY	I.B	.2	4.5	.3	1247	21.5	2.35
250 KGY	I.E	.2	5.9	.4	1206	28.5	1.56
250 KGY	I.D	.2	7.1	.5	1118	34.5	0

Tabela D.6

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.A	.5	.2	.07	45	-.61	3.92
NENHUM	II.B	.5	.7	.08	424	.39	0
30 KGY	II.A	.3	.9	.2	112	1.99	2.11
30 KGY	II.B	.3	1.8	.3	199	5	0
80 KGY	II.A	.5	.7	.07	554	.39	5.53
80 KGY	II.B	.5	1.5	.1	1247	2	0
180 KGY	II.A	.4	.8	.08	554	1	-.66
180 KGY	II.B	.4	.7	.1	271	.74	0
250 KGY	II.A	.2	.7	.07	554	2.57	4.41
250 KGY	II.B	.2	1.3	.09	1156	5.49	0

Tabela D.7

TRATAMENTO	MIE/DOME	TH	TR	WH	n	Dm	Rs-
VENHUR	III.A	.5	.7	.05	1086	.39	4.2
VENHUR	III.B	.5	1.2	.09	985	1.4	4.33
VENHUR	III.C	.5	1.9	.1	2001	2.8	4.7
VENHUR	III.D	.5	3.1	.2	1332	5.2	2.11
VENHUR	III.E	.5	4	.3	985	7	0
30 KBY	III.A	.3	.8	.09	438	1.66	5.57
30 KBY	III.B	.3	1.7	.1	1602	4.66	4.7
30 KBY	III.C	.3	2.9	.2	1165	8.66	4.94
30 KBY	III.D	.3	5	.3	1540	15.66	2.05
30 KBY	III.E	.3	8.4	.5	908	29.23	0
80 KBY	III.A	.5	.9	.1	449	.79	3.13
80 KBY	III.B	.5	1.7	.2	400	2.4	2.94
80 KBY	III.C	.5	2.7	.2	1010	4.4	4.31
80 KBY	III.D	.5	4.9	.4	832	8.8	1.43
80 KBY	III.E	.5	6	.5	798	11	0
130 KBY	III.A	.4	.8	.09	438	1	4.95
130 KBY	III.B	.4	1.6	.1	1419	3	3.53
130 KBY	III.C	.4	2.5	.2	866	5.24	4.11
130 KBY	III.D	.4	4.6	.4	733	10.49	1.17
130 KBY	III.E	.4	5.4	.6	1010	12.5	0
250 KBY	III.A	.2	.6	.07	407	2	4.84
250 KBY	III.B	.2	1.3	.1	937	5.49	3.53
250 KBY	III.C	.2	1.9	.1	2001	8.49	5.88
250 KBY	III.D	.2	3.9	.3	937	19.5	.67
250 KBY	III.E	.2	4.3	.4	640	20.5	0

Tabela D.8

TRATAMENTO	MIS. COMF	Tn	TS	Wh	n	Dm	R5
HEKMUH	IV.A	.5	1.2	.07	1129	1.4	2.76
HEKMUH	IV.C	.5	1.6	.1	1419	2.2	1.76
HEKMUH	IV.E	.5	1.9	.1	2001	2.9	2.74
HEKMUH	IV.D	.5	2.6	.2	937	4.19	2.64
HEKMUH	IV.E	.5	3.5	.2	1698	6	0
30 KBY	IV.A	.3	1.7	.1	1482	4.66	2.74
30 KBY	IV.C	.2	2.4	.2	798	7	1.17
30 KBY	IV.E	.3	2.8	.2	1991	8.33	3.06
30 KBY	IV.D	.3	4.1	.3	1035	12.64	2.52
30 KBY	IV.E	.3	5.6	.4	1686	17.66	0
60 KBY	IV.A	.5	1.6	.2	354	2.2	1.76
60 KBY	IV.C	.5	2.2	.2	670	3.4	.7
60 KBY	IV.E	.5	2.5	.3	385	4	1.96
60 KBY	IV.D	.5	3.5	.3	754	6	2.35
60 KBY	IV.E	.5	4.9	.4	932	8.8	0
120 KBY	IV.A	.4	1.9	.1	1419	3	2.35
120 KBY	IV.C	.4	2.2	.2	670	4.5	.93
120 KBY	IV.E	.4	2.5	.2	841	5.24	2.58
120 KBY	IV.D	.4	3.6	.3	798	7.99	2.74
120 KBY	IV.E	.4	5	.3	1540	11.5	0
250 KBY	IV.A	.2	1.3	.09	1156	5.49	3.92
250 KBY	IV.C	.2	1.9	.09	2471	8.49	.4
250 KBY	IV.E	.2	2	.2	554	9	2.35
250 KBY	IV.D	.2	2.8	.2	1986	12.99	3.06
250 KBY	IV.E	.2	4.1	.3	1635	19.49	0

Tabela D.9

TRATAMENTO	HIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	I.B	.2	3.1	.2	1332	14.49	8.57
NENHUM	I.A	.2	8.2	.5	1491	46	0
40 KGY	I.B	.2	4.4	.3	1192	21	6.57
40 KGY	I.A	.2	11.1	.9	843	54.5	0
100 KGY	I.B	.2	4	.5	354	19	5.25
100 KGY	I.A	.2	9.8	.8	832	48	0
180 KGY	I.B	.2	4.7	.3	1360	22.5	8
180 KGY	I.A	.2	11.5	.7	1496	56.5	0
280 KGY	I.B	.2	4.1	.3	1035	19.49	6.84
280 KGY	I.A	.2	10.5	.8	955	51.5	0
440 KGY	I.B	.2	2.1	.3	592	14.49	6.4
440 KGY	I.A	.2	8	.6	985	39	0

Tabela D.10

TRATAMENTO	HIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.D	.2	1	.09	684	4	4.82
NENHUM	II.C	.2	2.6	.3	416	11.99	0
40 KGY	II.D	.2	1.4	.1	1086	5.99	5.41
40 KGY	II.C	.2	3.7	.4	474	17.5	0
100 KGY	II.D	.2	1.2	.2	199	5	3.53
100 KGY	II.C	.2	3.3	.5	241	15.49	0
180 KGY	II.D	.2	1.4	.1	1086	5.99	5.41
180 KGY	II.C	.2	3.7	.4	474	17.5	0
280 KGY	II.D	.2	1.3	.1	937	5.49	5.17
280 KGY	II.C	.2	3.5	.4	424	16.5	0
440 KGY	II.D	.2	1	.09	684	4	6.99
440 KGY	II.C	.2	2.7	.2	1010	12.5	0

Tabela D.11

TRATAMENTO	MIS/COMP	Tb	TR	Wh	n	Dm	Rs
NEHNUM	II.2.D	.2	.9	.1	449	3.5	5.49
NEHNUM	II.2.B	.2	2.3	.2	733	10.49	.7
NEHNUM	II.2.C	.2	2.6	.3	416	11.99	0
40 KBY	II.2.D	.2	1.4	.2	271	5.99	4.47
40 KBY	II.2.B	.2	3.3	.3	670	15.49	.5
40 KBY	II.2.C	.2	3.6	.4	449	16.99	0
100 KBY	II.2.D	.2	1.2	.2	199	5	3.53
100 KBY	II.2.B	.2	2.7	.3	449	12.5	.73
100 KBY	II.2.C	.2	3.2	.5	227	15	0
180 KBY	II.2.D	.2	1.4	.2	271	5.99	4.23
180 KBY	II.2.B	.2	3.2	.3	630	15	.84
180 KBY	II.2.C	.2	3.7	.4	474	17.5	0
290 KBY	II.2.D	.2	1.3	.1	937	5.49	4
290 KBY	II.2.B	.2	3	.4	311	14	.73
290 KBY	II.2.C	.2	3.5	.4	424	16.5	0
440 KBY	II.2.D	.2	1	.1	554	4	5.49
440 KBY	II.2.B	.2	2.4	.2	798	11	.59
440 KBY	II.2.C	.2	2.6	.2	937	11.99	0

Tabela D.12

TRATAMENTO	HIE/COMP	TM	TR	Wh	n	Dz	Rs
NENHUM	IV.A	.2	2.6	.2	937	11.99	1.76
NENHUM	IV.D	.2	3.2	.2	1419	15	7.9
NENHUM	IV.C	.2	7.9	.5	1024	38.5	9.13
NENHUM	IV.E	.2	21.1	1.2	1714	104.5	0
40 KBY	IV.A	.2	3.6	.3	798	16.99	1.17
40 KBY	IV.D	.2	4.3	.4	640	20.5	6.37
40 KBY	IV.C	.2	10.8	.8	1010	53	7.75
40 KBY	IV.E	.2	28.6	1.9	1256	142	0
100 KBY	IV.A	.2	3	.3	554	14	1.34
100 KBY	IV.D	.2	3.8	.4	500	18	5.88
100 KBY	IV.C	.2	9.3	.7	978	45.5	7.84
100 KBY	IV.E	.2	27.3	2	1033	135.49	0
180 KBY	IV.A	.2	3.5	.3	754	16.5	1.76
180 KBY	IV.D	.2	4.4	.3	1192	21	7.53
180 KBY	IV.C	.2	10.8	.7	1319	53	10.24
180 KBY	IV.E	.2	31.7	1.7	1929	157.5	0
280 KBY	IV.A	.2	3.2	.2	1419	15	1.88
280 KBY	IV.D	.2	4	.3	985	19	7.06
280 KBY	IV.C	.2	10	.7	1131	49	9.04
280 KBY	IV.E	.2	24.9	1.5	1783	133.49	0
440 KBY	IV.A	.2	2.7	.2	1010	12.5	1.41
440 KBY	IV.D	.2	3.3	.3	670	15.49	6.56
440 KBY	IV.C	.2	8.4	.6	1086	41	8.67
440 KBY	IV.E	.2	22.4	1.2	1646	110.99	0

Tabela D.13

TRATAMENTO	NIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	V.A	.2	3.1	.2	1332	14.49	4.11
NENHUM	V.B	.2	5.2	.4	937	25	2.61
NENHUM	V.C	.2	7.2	.5	1149	35	0
40 KGY	V.A	.2	4.2	.3	1086	19.99	3.97
40 KGY	V.B	.2	6.9	.5	1055	33.5	2.35
40 KGY	V.C	.2	9.3	.7	979	45.5	0
100 KGY	V.A	.2	3.8	.3	989	18	3.53
100 KGY	V.B	.2	6.5	.4	650	31.5	2.1
100 KGY	V.C	.2	9	.8	701	44	0
180 KGY	V.A	.2	4.5	.3	1247	21.5	5.38
180 KGY	V.B	.2	7.7	.4	2054	37.5	3.29
180 KGY	V.C	.2	10.5	.6	1650	51.5	0
280 KGY	V.A	.2	3.9	.3	937	18.5	4.53
280 KGY	V.B	.2	6.6	.4	1509	32	2.82
280 KGY	V.C	.2	9	.6	1247	44	0
440 KGY	V.A	.2	3.3	.2	1509	15.49	4.31
440 KGY	V.B	.2	5.5	.4	1049	26.5	2.48
440 KGY	V.C	.2	7.4	.5	1214	36	0

Tabela D.14

TRATAMENTO	NIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VI.A	.2	4.8	.4	798	23	0
40 KGY	VI.A	.2	6.4	.5	908	31	0
100 KGY	VI.A	.2	5.8	.6	510	28	0
180 KGY	VI.A	.2	6.8	.4	1602	33	0
280 KGY	VI.A	.2	6.3	.5	880	30.5	0
440 KGY	VI.A	.2	4.7	.3	1360	22.5	0

Tabela D.15

TRATAMENTO	HIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VII.A	.2	3.1	.2	1332	14.49	7.94
NENHUM	VII.B	.2	5.8	.2	4663	28	5.88
NENHUM	VII.C	.2	8.8	.4	2693	43	0
40 KGY	VII.A	.2	3.9	.2	2108	18.5	7.29
60 KGY	VII.B	.2	7	.3	3018	34	4.59
40 KGY	VII.C	.2	10.9	.7	1344	53.5	0
100 KGY	VII.A	.2	3.4	.2	1602	16	7.29
100 KGY	VII.B	.2	6.5	.3	2663	31.5	4.31
100 KGY	VII.C	.2	9.8	.6	1479	48	0
120 KGY	VII.A	.2	3.9	.2	2108	18.5	7.76
180 KGY	VII.B	.2	7.2	.3	3193	35	6.03
180 KGY	VII.C	.2	11.3	.5	2032	55.5	0
280 KGY	VII.A	.2	3.6	.2	1796	16.99	9.12
280 KGY	VII.B	.2	6.7	.2	6222	32.5	6.22
280 KGY	VII.C	.2	10.4	.5	2398	51	0
440 KGY	VII.A	.2	3.3	.2	1509	15.49	7.94
440 KGY	VII.B	.2	6	.2	4990	29	6.08
440 KGY	VII.C	.2	9.1	.4	2869	44.5	0

Tabela D.16

TRATAMENTO	HIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VIII.A	.2	8.6	.5	1640	42	4.21
NENHUM	VIII.C	.2	12.9	.7	1883	63.5	2.66
NENHUM	VIII.B	.2	16.3	.8	2301	80.49	0
40 KGY	VIII.A	.2	11.7	1	759	57.5	2.73
40 KGY	VIII.C	.2	17.5	1.5	754	86.49	1.54
40 KGY	VIII.B	.2	22.1	2	677	109.5	0
100 KGY	VIII.A	.2	10.5	.6	1698	51.5	3.53
100 KGY	VIII.C	.2	15	.9	1540	74	2.69
100 KGY	VIII.B	.2	19.8	1.2	1509	97.99	0
180 KGY	VIII.A	.2	12.3	1	838	60.5	2.55
180 KGY	VIII.C	.2	17.5	1.4	866	86.49	2
180 KGY	VIII.B	.2	23.3	2	752	115.49	0
280 KGY	VIII.A	.2	10.8	.8	1010	53	2.94
280 KGY	VIII.C	.2	15.8	1.2	961	78	1.88
280 KGY	VIII.B	.2	20.6	1.8	726	102	0
440 KGY	VIII.A	.2	7.3	.4	1946	35.5	3.02
440 KGY	VIII.C	.2	10.9	1	658	53.5	1.73
440 KGY	VIII.B	.2	14	1.1	898	69	0

Tabela D.17

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	I.B	.2	3.1	.2	1332	14.49	8.57
NENHUM	I.A	.2	8.2	.5	1491	40	0
TRAT.TERM.	I.B	.2	2.8	.3	483	12.99	7.06
TRAT.TERM.	I.A	.2	7	.4	1698	34	0

Tabela D.18

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.D	.2	1	.09	684	4	4.82
NENHUM	II.C	.2	2.6	.3	416	11.99	0
TRAT.TERM.	II.D	.2	.9	.09	554	3.5	6.08
TRAT.TERM.	II.C	.2	2.4	.2	798	11	0

Tabela D.19

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.2.D	.2	.9	.1	449	3.5	5.49
NENHUM	II.2.B	.2	2.3	.2	733	10.49	.7
NENHUM	II.2.C	.2	2.6	.3	416	11.99	0
TRAT.TERM.	II.2.D	.2	.9	.1	449	3.5	4.7
TRAT.TERM.	II.2.B	.2	2.1	.2	611	9.49	.7
TRAT.TERM.	II.2.C	.2	2.4	.3	354	11	0

Tabela D.20

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	IV.A	.2	2.6	.2	937	11.99	1.76
NENHUM	IV.D	.2	3.2	.2	1419	15	7.9
NENHUM	IV.C	.2	7.9	.5	1384	38.5	9.13
NENHUM	IV.E	.2	21.1	1.2	1714	104.5	0
TRAT.TERM.	IV.A	.2	2.3	.2	733	10.49	1.47
TRAT.TERM.	IV.D	.2	2.8	.2	1086	12.99	6.89
TRAT.TERM.	IV.C	.2	6.9	.5	1055	33.5	9.25
TRAT.TERM.	IV.E	.2	18.7	1	1939	92.5	0

Tabela D.21

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	V.A	.2	3.1	.2	1332	14.49	4.11
NENHUM	V.B	.2	5.2	.4	937	25	2.61
NENHUM	V.C	.2	7.2	.5	1149	35	0
TRAT.TERM.	V.A	.2	2.8	.2	1086	12.99	4.23
TRAT.TERM.	V.B	.2	4.6	.3	1303	22	2.69
TRAT.TERM.	V.C	.2	6.2	.4	1332	30	0

Tabela D.22

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VI.A	.2	4.8	.4	798	23	0
TRAT.TERM.	VI.A	.2	4.1	.3	1025	19.49	0

Tabela D.23

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VII.A	.2	3.1	.2	1332	14.49	7.94
NENHUM	VII.B	.2	5.8	.2	4663	28	5.88
NENHUM	VII.C	.2	8.8	.4	2683	43	0
TRAT.TERM.	VII.A	.2	2.8	.2	1086	12.99	7.65
TRAT.TERM.	VII.B	.2	5.4	.2	4042	26	6.35
TRAT.TERM.	VII.C	.2	8.1	.3	4042	39.5	0

Tabela D.24

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VIII.A	.2	8.6	.5	1640	42	4.21
NENHUM	VIII.C	.2	12.9	.7	1883	63.5	2.66
NENHUM	VIII.B	.2	16.3	.8	2301	80.49	0
TRAT.TERM.	VIII.A	.2	7.5	.4	1949	36.5	3.25
TRAT.TERM.	VIII.C	.2	11.1	.9	843	54.5	1.84
TRAT.TERM.	VIII.B	.2	14.4	1.2	798	71	0

Tabela D.25

TRATAMENTO	HIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	I.B	.6	3.2	.2	1419	4.33	4.51
NENHUM	I.A	.6	5.5	.4	1048	8.16	0
30 KBY	I.B	.7	2.7	.2	1010	2.85	.94
30 KBY	I.A	.7	3.1	.3	592	3.42	0
80 KBY	I.B	.6	4.2	.3	2338	9.33	8.36
80 KBY	I.A	.6	12.6	.6	2445	20	0
130 KBY	I.B	.6	7.1	.4	1747	10.83	7.7
130 KBY	I.A	.6	14.3	.7	2314	22.83	0

Tabela D.26

TRATAMENTO	HIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.D	.6	2	.2	554	2.33	6.05
NENHUM	II.C	.6	5.6	.5	695	8.33	0
NENHUM	II.A	.6	5.6	.5	695	8.33	0
30 KBY	II.A	.7	2.3	.3	325	2.28	.33
30 KBY	II.C	.7	2.5	.4	216	2.57	.88
30 KBY	II.B	.7	3.4	.8	100	3.85	0
80 KBY	II.D	.6	3.3	.2	1509	4.5	11.77
80 KBY	II.B	.6	9.3	.4	2997	14.49	3.29
80 KBY	II.C	.6	12.1	.6	2255	19.16	0
130 KBY	II.D	.6	3.5	.2	1698	4.83	11.43
130 KBY	II.B	.6	10.3	.5	2353	16.16	3.53
130 KBY	II.C	.6	13.9	.7	2186	22.16	0

Tabela D.27

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	III.C	.6	4.4	.4	670	6.33	2.56
NENHUM	III.E	.6	6.8	.7	523	10.33	0
NENHUM	III.E	.6	6.8	.7	523	10.33	0
30 KGY	III.A	.7	2.5	.6	96	2.57	.96
30 KGY	III.B	.7	3.4	.5	256	3.85	.44
30 KGY	III.E	.7	4	1.1	73	4.71	0
80 KGY	III.B	.6	9.3	.5	1918	14.49	2.88
80 KGY	III.C	.6	12	.6	2218	18.99	4.94
80 KGY	III.E	.6	18.3	.9	2292	29.49	0
130 KGY	III.B	.6	10.6	.5	2492	16.66	3.62
130 KGY	III.C	.6	14.3	.7	2314	22.83	4.83
130 KGY	III.E	.6	21.7	1.1	2157	35.16	0

Tabela D.28

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	IV.A	.6	3.1	.3	592	4.16	1.7
NENHUM	IV.D	.6	4.4	.6	298	6.33	10.05
NENHUM	IV.E	.6	24.9	1.8	1061	40.49	0
30 KGY	IV.A	.7	2.2	.2	670	2.14	.78
30 KGY	IV.D	.7	2.6	.4	234	2.71	3.03
30 KGY	IV.C	.7	9.3	2.2	99	12.28	0
80 KGY	IV.A	.6	7	.3	3018	10.66	3.76
90 KGY	IV.D	.6	10.2	.7	1177	15.99	17.95
80 KGY	IV.C	.6	69.7	3.2	2630	115.16	0
130 KGY	IV.A	.6	8.2	.4	2330	12.66	3.8
130 KGY	IV.D	.6	12.4	.9	1052	19.66	18.05
130 KGY	IV.C	.6	79.9	3.5	2889	132.16	0

Tabela D.29

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	I.B	.2	1.3	.1	937	5.49	5.88
NENHUM	I.A	.2	2.8	.2	1086	12.99	0
40 KGY	I.B	.4	1.3	.09	1156	2.25	4.46
40 KGY	I.A	.4	2.4	.2	798	5	0
100 KGY	I.B	.3	2.2	.2	670	6.33	6.47
100 KGY	I.A	.3	4.4	.2	2683	13.66	0
180 KGY	I.B	.3	1.2	.1	798	3	4.7
180 KGY	I.A	.3	2.4	.2	798	7	0
280 KGY	I.B	.2	1.5	.1	1247	6.49	6.66
280 KGY	I.A	.2	3.2	.2	1419	15	0
440 KGY	I.A	.2	1.8	.2	449	7.99	0
440 KGY	I.A	.2	1.8	.2	449	7.99	0

Tabela D.30

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.D	.2	.8	.09	438	3	5.43
NENHUM	II.C	.2	2.6	.3	416	11.99	0
NENHUM	II.C	.2	2.6	.3	416	11.99	0
40 KGY	II.D	.4	.8	.09	438	1	6.08
40 KGY	II.C	.4	2.3	.2	733	4.75	0
40 KGY	II.C	.4	2.3	.2	733	4.75	0
100 KGY	II.D	.3	1.2	.1	798	3	7.45
100 KGY	II.B	.3	3.1	.2	1332	9.33	1.76
100 KGY	II.C	.3	4	.4	554	12.33	0
180 KGY	II.D	.3	.8	.07	724	1.66	5.66
180 KGY	II.C	.3	2.1	.2	611	5.99	0
180 KGY	II.C	.3	2.1	.2	611	5.99	0
280 KGY	II.D	.2	.8	.09	438	3	8.11
280 KGY	II.C	.2	2.8	.2	1086	12.99	0
280 KGY	II.C	.2	2.8	.2	1086	12.99	0
440 KGY	II.D	.2	.5	.04	866	1.5	4.2
440 KGY	II.C	.2	1	.1	554	4	0
440 KGY	II.C	.2	1	.1	554	4	0

Tabela D.31

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	IV.A	.2	1.9	.1	2001	8.49	2.35
NENHUM	IV.D	.2	2.5	.2	866	11.5	7.53
NENHUM	IV.C	.2	5.7	.3	2001	27.5	11.66
NENHUM	IV.E	.2	16.6	.8	2387	82	0
40 KGY	IV.A	.4	1.7	.1	1602	3.25	2.35
40 KGY	IV.D	.4	2.3	.2	733	4.75	6.35
40 KGY	IV.C	.4	5	.3	1540	11.5	9.41
40 KGY	IV.E	.4	13.8	.8	1649	33.5	0
100 KGY	IV.A	.3	2.6	.2	937	7.66	2.82
100 KGY	IV.D	.3	3.8	.3	889	11.66	6.72
100 KGY	IV.C	.3	7.8	.4	2108	24.99	12.43
100 KGY	IV.E	.3	24.7	1.2	2349	81.33	0
180 KGY	IV.A	.3	1.5	.1	1247	4	1.56
180 KGY	IV.D	.3	1.9	.2	500	5.33	6.12
180 KGY	IV.C	.3	4.5	.3	1247	13.99	9.06
180 KGY	IV.E	.3	12.2	.7	1684	39.66	0
280 KGY	IV.A	.2	1.9	.1	2001	8.49	2.74
280 KGY	IV.D	.2	2.6	.2	937	11.99	7.53
280 KGY	IV.C	.2	5.8	.3	2072	28	13.05
280 KGY	IV.E	.2	18	.8	2807	88.99	0
440 KGY	IV.A	.2	1	.08	866	4	.65
440 KGY	IV.D	.2	1.1	.1	670	4.5	5.88
440 KGY	IV.C	.2	2.6	.2	937	11.99	7.53
440 KGY	IV.E	.2	5.8	.3	2072	28	0

Tabela D.32

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	V.A	.2	2.8	.2	1086	12.99	5.41
NENHUM	V.B	.2	5.1	.3	1602	24.5	3.69
NENHUM	V.C	.2	7.3	.4	1846	35.5	0
40 KGY	V.A	.4	2.5	.2	866	5.24	4.23
40 KGY	V.B	.4	4.3	.3	1139	9.75	3.02
40 KGY	V.C	.4	6.1	.4	1289	14.24	0
100 KGY	V.A	.3	4	.3	985	12.33	6.05
100 KGY	V.B	.3	7.6	.4	2001	24.33	3.85
100 KGY	V.C	.3	11.2	.7	1419	36.33	0
180 KGY	V.A	.3	2.2	.2	670	6.33	4
180 KGY	V.B	.3	3.9	.3	937	12	2.69
180 KGY	V.C	.3	5.5	.4	1048	17.33	0
280 KGY	V.A	.2	3	.2	1247	14	6.12
280 KGY	V.B	.2	5.6	.3	1932	27	3.67
280 KGY	V.C	.2	8.1	.5	1455	39.5	0
440 KGY	V.A	.2	1.1	.09	828	4.5	4.33
440 KGY	V.B	.2	1.8	.1	1796	7.99	2.35
440 KGY	V.C	.2	2.4	.2	798	11	0

Tabela D.33

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VI.A	.2	3.2	.2	1419	15	0
40 KGY	VI.A	.4	2.8	.2	1086	5.99	0
100 KGY	VI.A	.3	4.8	.3	1419	14.99	0
180 KGY	VI.A	.3	2.4	.2	798	7	0
280 KGY	VI.A	.2	3.3	.2	1509	15.49	0
440 KGY	VI.A	.2	1.2	.09	985	5	0

Tabela D.34

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VII.A	.2	2.2	.1	2683	16	9.8
NENHUM	VII.B	.2	4.7	.2	3062	22.5	5.64
NENHUM	VII.C	.2	7.1	.3	3105	34.5	0
40 KGY	VII.A	.4	1.9	.2	500	3.75	6.47
40 KGY	VII.B	.4	4.1	.2	2330	9.24	5.41
40 KGY	VII.C	.4	6.4	.3	2523	15	0
100 KGY	VII.A	.3	2.7	.2	1010	8	8.82
100 KGY	VII.B	.3	5.7	.2	4503	17.99	6.82
100 KGY	VII.C	.3	8.6	.3	4556	27.66	0
180 KGY	VII.A	.3	1.7	.1	1602	4.66	8.23
180 KGY	VII.B	.3	3.8	.2	2001	11.66	6.47
180 KGY	VII.C	.3	6	.2	4990	18.99	0
280 KGY	VII.A	.2	2.1	.1	2445	9.49	9.8
280 KGY	VII.B	.2	4.6	.2	2933	22	6.76
280 KGY	VII.C	.2	6.9	.2	6599	33.5	0
440 KGY	VII.A	.2	1	.07	1131	4	8.09
440 KGY	VII.B	.2	2.1	.09	3018	9.49	8.67
440 KGY	VII.C	.2	3.5	.1	6792	16.5	0

Tabela D.35

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VIII.A	.2	4.8	.3	1419	23	3.92
NENHUM	VIII.C	.2	6.8	.3	2048	33	2.94
NENHUM	VIII.B	.2	9.8	.5	1717	43	0
40 KGY	VIII.A	.4	4.1	.3	1035	9.24	2.52
40 KGY	VIII.C	.4	5.6	.4	1086	12.99	2.22
40 KGY	VIII.B	.4	7.3	.5	1181	17.25	0
100 KGY	VIII.A	.3	7.4	.4	1997	23.66	3
100 KGY	VIII.C	.3	9.7	.5	2086	31.33	3.85
100 KGY	VIII.B	.3	13.3	.6	2724	43.33	0
180 KGY	VIII.A	.3	3.5	.2	1698	10.66	2.82
180 KGY	VIII.C	.3	4.7	.3	1360	14.66	2.18
180 KGY	VIII.B	.3	6	.4	1247	18.99	0
280 KGY	VIII.A	.2	4.9	.2	3328	23.5	4
280 KGY	VIII.C	.2	6.6	.3	2683	32	3.69
280 KGY	VIII.B	.2	8.8	.4	2683	43	0
440 KGY	VIII.A	.2	1.6	.1	1419	7	4.11
440 KGY	VIII.C	.2	2.3	.1	2933	10.49	2.35
440 KGY	VIII.B	.2	2.7	.1	4042	12.5	0

Tabela D.36

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	I.B	.2	1.3	.1	937	5.49	5.88
NENHUM	I.A	.2	2.8	.2	1086	12.99	0
TRAT.TERM.	I.B	.2	2.2	.2	670	10	5.17
TRAT.TERM.	I.A	.2	4.4	.3	1192	21	0

Tabela D.37

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.D	.2	.8	.09	438	3	5.43
NENHUM	II.C	.2	2.6	.3	416	11.99	0
TRAT.TERM.	II.D	.2	1.1	.1	670	4.5	8.23
TRAT.TERM.	II.C	.2	3.9	.3	937	18.5	0

Tabela D.38

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	IV.A	.2	1.9	.1	2001	8.49	2.35
NENHUM	IV.D	.2	2.5	.2	866	11.5	7.53
NENHUM	IV.C	.2	5.7	.3	2001	27.5	11.66
NENHUM	IV.E	.2	16.6	.8	2387	82	0
TRAT.TERM.	IV.A	.2	2.5	.2	866	11.5	2.82
TRAT.TERM.	IV.D	.2	3.7	.3	843	17.5	5.06
TRAT.TERM.	IV.C	.2	8	.7	724	39	-3.3
TRAT.TERM.	IV.E	.2	2.4	1.3	18	11	0

Tabela D.39

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	V.A	.2	2.8	.2	1096	12.99	5.41
NENHUM	V.B	.2	5.1	.3	1602	24.5	3.69
NENHUM	V.C	.2	7.3	.4	1846	35.5	0
TRAT.TERM.	V.A	.2	3.9	.3	937	18.5	5.88
TRAT.TERM.	V.B	.2	7.4	.4	1897	36	3.63
TRAT.TERM.	V.C	.2	10.8	.7	1319	53	0

Tabela D.40

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VI.A	.2	3.2	.2	1419	15	0
TRAT.TERM.	VI.A	.2	4.6	.3	1303	22	0

Tabela D.41

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VII.A	.2	2.2	.1	2683	10	9.8
NENHUM	VII.B	.2	4.7	.2	3062	22.5	5.64
NENHUM	VII.C	.2	7.1	.3	3105	34.5	0
TRAT.TERM.	VII.A	.2	2.7	.2	1010	12.5	9.12
TRAT.TERM.	VII.B	.2	5.8	.2	4663	28	6.35
TRAT.TERM.	VII.C	.2	8.5	.3	4451	41.5	0

Tabela D.42

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VIII.A	.2	4.8	.3	1419	23	3.92
NENHUM	VIII.C	.2	6.8	.3	2848	33	2.94
NENHUM	VIII.B	.2	8.8	.5	1717	43	0
TRAT.TERM.	VIII.A	.2	18.1	1	1816	89.5	3.1
TRAT.TERM.	VIII.C	.2	23.9	1.2	2199	118.49	3.82
TRAT.TERM.	VIII.B	.2	33	1.6	2358	164	0

Tabela D.39

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	V.A	.2	2.8	.2	1096	12.99	5.41
NENHUM	V.B	.2	5.1	.3	1602	24.5	3.69
NENHUM	V.C	.2	7.3	.4	1846	35.5	0
TRAT.TERM.	V.A	.2	3.9	.3	937	18.5	5.88
TRAT.TERM.	V.B	.2	7.4	.4	1897	36	3.63
TRAT.TERM.	V.C	.2	10.8	.7	1319	53	0

Tabela D.40

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VI.A	.2	3.2	.2	1419	15	0
TRAT.TERM.	VI.A	.2	4.6	.3	1303	22	0

Tabela D.41

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VII.A	.2	2.2	.1	2683	10	9.8
NENHUM	VII.B	.2	4.7	.2	3062	22.5	5.64
NENHUM	VII.C	.2	7.1	.3	3105	34.5	0
TRAT.TERM.	VII.A	.2	2.7	.2	1010	12.5	9.12
TRAT.TERM.	VII.B	.2	5.8	.2	4663	28	6.35
TRAT.TERM.	VII.C	.2	8.5	.3	4451	41.5	0

Tabela D.42

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VIII.A	.2	4.8	.3	1419	23	3.92
NENHUM	VIII.C	.2	6.8	.3	2848	33	2.94
NENHUM	VIII.B	.2	8.8	.5	1717	43	0
TRAT.TERM.	VIII.A	.2	18.1	1	1816	89.5	3.1
TRAT.TERM.	VIII.C	.2	29.9	1.2	2199	118.49	3.82
TRAT.TERM.	VIII.B	.2	33	1.6	2358	164	0

Tabela D.43

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dr	Rs
NENHUM	I.B	.2	2.3	.2	733	10.49	4.11
NENHUM	I.A	.2	3.7	.2	1897	17.5	0
40 KGY	I.B	.2	1.7	.2	400	7.5	8.94
40 KGY	I.A	.2	5.5	.3	1863	26.5	0
100 KGY	I.B	.2	2.3	.2	733	10.49	4.41
100 KGY	I.A	.2	3.8	.2	2001	18	0
180 KGY	I.B	.2	2.5	.2	866	11.5	4.7
180 KGY	I.A	.2	4.1	.2	2330	19.49	0
280 KGY	I.B	.2	1.8	.1	1796	7.99	5.1
280 KGY	I.A	.2	3.1	.2	1332	14.49	0

Tabela D.44

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dr	Rs
NENHUM	II.D	.2	1.1	.2	167	4.5	4.47
NENHUM	II.C	.2	3	.3	554	14	0
NENHUM	II.C	.2	3	.3	554	14	0
40 KGY	II.D	.2	.9	.09	554	3.5	3.71
40 KGY	II.B	.2	1.5	.1	1247	6.49	2.35
40 KGY	II.C	.2	1.9	.1	2001	8.49	0
100 KGY	II.D	.2	1.1	.1	670	4.5	7.45
100 KGY	II.C	.2	3	.2	1247	14	0
100 KGY	II.C	.2	3	.2	1247	14	0
180 KGY	II.D	.2	1.2	.1	798	5	8.23
180 KGY	II.C	.2	3.3	.2	1509	15.49	0
180 KGY	II.C	.2	3.3	.2	1509	15.49	0
280 KGY	II.D	.2	.9	.07	916	3.5	6.23
280 KGY	II.B	.2	1.8	.1	1796	7.99	1.96
280 KGY	II.C	.2	2.3	.2	733	10.49	0

Tabela D.45

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TP	Wh	n	Os	Rs
NENHUM	II.2.D	.2	1.1	.2	157	4.5	3.92
NENHUM	II.2.C	.2	3.1	.4	333	14.49	0
NENHUM	II.2.C	.2	3.1	.4	333	14.49	0
NENHUM	II.2.C	.2	3.1	.4	333	14.49	0
40 KBY	II.2.D	.2	.9	.07	916	3.5	2.52
40 KBY	II.2.A	.2	1.2	.07	1629	5	2.2
40 KBY	II.2.B	.2	1.5	.09	1540	6.49	2.47
40 KBY	II.2.C	.2	1.9	.1	2001	8.49	0
100 KBY	II.2.D	.2	1.1	.1	670	4.5	7.45
100 KBY	II.2.C	.2	3	.2	1247	14	0
100 KBY	II.2.C	.2	3	.2	1247	14	0
100 KBY	II.2.C	.2	3	.2	1247	14	0
180 KBY	II.2.D	.2	1.2	.1	798	5	6.17
180 KBY	II.2.C	.2	3.3	.3	670	15.49	0
180 KBY	II.2.C	.2	3.3	.3	670	15.49	0
180 KBY	II.2.C	.2	3.3	.3	670	15.49	0
280 KBY	II.2.D	.2	.9	.09	554	3.5	3.71
280 KBY	II.2.A	.2	1.5	.1	1247	6.49	1.76
280 KBY	II.2.B	.2	1.8	.1	1796	7.99	1.56
280 KBY	II.2.C	.2	2.2	.2	670	10	0

Tabela D.46

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	IV.A	.2	2	.2	554	9	2.64
NENHUM	IV.B	.2	2.9	.2	1165	13.5	1.17
NENHUM	IV.D	.2	3.3	.2	1509	15.49	4.47
NENHUM	IV.C	.2	5.2	.3	1665	25	12.41
NENHUM	IV.E	.2	16.8	.8	2445	82.99	0
40 KGY	IV.A	.2	1.5	.08	1949	6.49	2.61
40 KGY	IV.B	.2	1.9	.1	2001	8.49	2.35
40 KGY	IV.D	.2	2.3	.1	2933	10.49	4.7
40 KGY	IV.C	.2	3.5	.2	1698	16.5	9.92
40 KGY	IV.E	.2	9.4	.5	1959	46	0
100 KGY	IV.A	.2	2	.1	2218	9	3.53
100 KGY	IV.B	.2	2.9	.2	1165	13.5	1.17
100 KGY	IV.D	.2	3.3	.2	1509	15.49	4.47
100 KGY	IV.C	.2	5.2	.3	1665	25	12.09
100 KGY	IV.E	.2	16.5	.8	2358	81.49	0
180 KGY	IV.A	.2	2.2	.1	2683	10	3.53
180 KGY	IV.B	.2	3.1	.2	1332	14.49	1.47
180 KGY	IV.D	.2	3.6	.2	1796	16.99	5.17
180 KGY	IV.C	.2	5.8	.3	2072	28	13.16
180 KGY	IV.E	.2	18.1	.8	2838	89.5	0
280 KGY	IV.A	.2	1.7	.1	1602	7.5	2.35
280 KGY	IV.B	.2	2.3	.2	733	10.49	1.17
280 KGY	IV.D	.2	2.7	.2	1010	12.5	3.53
280 KGY	IV.C	.2	4.2	.3	1086	19.99	9.65
280 KGY	IV.E	.2	12.4	.7	1739	61	0

Tabela D.47

TRATAMENTO	MIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	V.A	.2	2.5	.2	866	11.5	5.64
NENHUM	V.B	.2	4.9	.3	1479	23.5	3.82
NENHUM	V.C	.2	7.5	.5	1247	36.5	0
40 KGY	V.A	.2	1.4	.09	1341	5.99	4.46
40 KGY	V.B	.2	2.5	.2	866	11.5	3.86
40 KGY	V.C	.2	3.8	.3	889	18	0
100 KGY	V.A	.2	2.6	.2	937	11.99	5.64
100 KGY	V.B	.2	5	.3	1540	24	3.82
100 KGY	V.C	.2	7.6	.5	1281	37	0
180 KGY	V.A	.2	2.7	.2	1610	12.5	6.12
180 KGY	V.B	.2	5.3	.3	1730	25.5	4.26
180 KGY	V.C	.2	8.2	.5	1491	40	0
280 KGY	V.A	.2	2	.2	554	9	4
280 KGY	V.B	.2	3.7	.3	843	17.5	3.36
280 KGY	V.C	.2	5.7	.4	1125	27.5	0

Tabela D.48

TRATAMENTO	MIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VI.A	.2	3.6	.2	1796	16.99	0
40 KGY	VI.A	.2	4.9	.3	1479	23.5	0
100 KGY	VI.A	.2	3.6	.2	1796	16.99	0
180 KGY	VI.A	.2	4	.2	2218	19	0
280 KGY	VI.A	.2	2.9	.2	1165	13.5	0

Tabela D.49

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NEHMUM	VII.A	.2	2.2	.1	2693	10	10.98
NEHMUM	VII.B	.2	5	.2	3465	24	5.88
NEHMUM	VII.C	.2	7	.2	6792	34	0
40 KGY	VII.A	.2	1.7	.07	3270	7.5	15.23
40 KGY	VII.B	.2	3.9	.1	8433	18.5	5.89
40 KGY	VII.C	.2	5.4	.2	4042	26	0
100 KGY	VII.A	.2	2.2	.1	2683	10	11.37
100 KGY	VII.B	.2	5.1	.2	3605	24.5	6.47
100 KGY	VII.C	.2	7.3	.2	7387	35.5	0
160 KGY	VII.A	.2	2.4	.1	3193	11	12.16
160 KGY	VII.B	.2	5.5	.2	4193	26.5	5.41
160 KGY	VII.C	.2	7.8	.3	3748	38	0
280 KGY	VII.A	.2	1.9	.1	2001	8.49	10.2
280 KGY	VII.B	.2	4.5	.2	2807	21.5	5.88
280 KGY	VII.C	.2	6.5	.2	5856	31.5	0

Tabela D.50

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NEHMUM	VIII.A	.2	6.3	.3	2445	30.5	2.52
NEHMUM	VIII.C	.2	7.8	.4	2108	38	4.57
NEHMUM	VIII.B	.2	11.3	.5	2832	55.5	0
40 KGY	VIII.A	.2	4.9	.3	1479	23.5	2.35
40 KGY	VIII.C	.2	6.1	.3	2292	29.5	4.2
40 KGY	VIII.B	.2	8.6	.4	2563	42	0
100 KGY	VIII.A	.2	6.7	.4	1555	32.5	2.35
100 KGY	VIII.C	.2	8.3	.4	2387	40.5	4.23
100 KGY	VIII.B	.2	11.9	.6	2181	58.5	0
160 KGY	VIII.A	.2	7.3	.3	3283	35.5	3.02
160 KGY	VIII.C	.2	9.1	.4	2869	44.5	4.7
160 KGY	VIII.B	.2	13.1	.6	2643	64.5	0
280 KGY	VIII.A	.2	5.6	.3	1932	27	2.94
280 KGY	VIII.C	.2	7.1	.3	3105	34.5	4.26
280 KGY	VIII.B	.2	10	.5	2218	49	0

Tabela D.51

TRATAMENTO	HIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	I.B	.2	2.3	.2	733	10.49	4.11
NENHUM	I.A	.2	3.7	.2	1897	17.5	0
TRAT.TERM.	I.B	.2	1.7	.1	1602	7.5	5.1
TRAT.TERM.	I.A	.2	3	.2	1247	14	0

Tabela D.52

TRATAMENTO	HIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.D	.2	1.1	.2	167	4.5	4.97
NENHUM	II.C	.2	3	.3	554	14	0
TRAT.TERM.	II.D	.2	.9	.07	916	3.5	6.97
TRAT.TERM.	II.C	.2	2.5	.2	846	11.5	0

Tabela D.53

TRATAMENTO	HIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.2.D	.2	1.1	.2	167	4.5	3.92
NENHUM	II.2.C	.2	3.1	.4	333	14.49	0
NENHUM	II.2.C	.2	3.1	.4	333	14.49	0
TRAT.TERM.	II.2.D	.2	1.4	.07	2218	5.99	6.92
TRAT.TERM.	II.2.B	.2	2.4	.1	3193	11	2.35
TRAT.TERM.	II.2.C	.2	3	.2	1247	14	0

Tabela D.54

TRATAMENTO	HIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	IV.A	.2	2	.2	554	9	2.64
NENHUM	IV.B	.2	2.9	.2	1165	13.5	1.17
NENHUM	IV.D	.2	3.3	.2	1569	15.49	4.47
NENHUM	IV.C	.2	5.2	.3	1665	25	12.41
NENHUM	IV.E	.2	16.8	.8	2445	92.99	0
TRAT.TERM.	IV.A	.2	1.6	.1	1419	7	3.13
TRAT.TERM.	IV.B	.2	2.4	.2	798	11	4.94
TRAT.TERM.	IV.C	.2	4.5	.3	1247	21.5	11.41
TRAT.TERM.	IV.E	.2	14.2	.7	2281	70	0
TRAT.TERM.	IV.E	.2	14.2	.7	2281	70	0

Tabela D.55

TRATAMENTO	HIS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	V.A	.2	2.5	.2	866	11.5	5.64
NENHUM	V.B	.2	4.9	.3	1479	23.5	3.82
NENHUM	V.C	.2	7.5	.5	1247	36.5	0
TRAT.TERM.	V.A	.2	2.4	.2	798	11	4.7
TRAT.TERM.	V.B	.2	4.4	.3	1192	21	3.53
TRAT.TERM.	V.C	.2	6.5	.4	1464	31.5	0

Tabela D.56

TRATAMENTO	HIS/COMP	Tn	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VI.A	.2	3.6	.2	1796	16.99	0
TRAT.TERM.	VI.A	.2	3.1	.2	1232	14.49	0

Tabela D.57

TRATAMENTO	HIS/COMP	Tn	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VII.A	.2	2.2	.1	2683	10	10.98
NENHUM	VII.B	.2	5	.2	3465	24	5.88
NENHUM	VII.C	.2	7	.2	6792	34	0
TRAT.TERM.	VII.A	.2	1.9	.1	2001	8.49	10.2
TRAT.TERM.	VII.B	.2	4.5	.2	2807	21.5	5.59
TRAT.TERM.	VII.C	.2	6.4	.2	5678	31	0

Tabela D.58

TRATAMENTO	HIS/COMP	Tn	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VIII.A	.2	6.3	.3	2445	30.5	2.52
NENHUM	VIII.C	.2	7.8	.4	2108	38	4.57
NENHUM	VIII.B	.2	11.3	.5	2832	55.5	0
TRAT.TERM.	VIII.A	.2	5.1	.2	3605	24.5	3.06
TRAT.TERM.	VIII.C	.2	6.4	.3	2523	31	4.37
TRAT.TERM.	VIII.B	.2	9	.4	2907	44	0

Tabela D.59

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	I.B	.2	1.3	.1	937	5.49	5.88
NENHUM	I.A	.2	2.8	.2	1086	12.99	0
40 KGY	I.B	.3	2.3	.1	2933	6.66	7.06
40 KGY	I.A	.3	4.7	.3	1360	14.66	0
100 KGY	I.B	.2	1.5	.2	311	6.49	5
100 KGY	I.A	.2	3.2	.2	1419	15	0
180 KGY	I.B	.2	1.6	.2	354	7	5.29
180 KGY	I.A	.2	3.4	.2	1602	16	0
280 KGY	I.B	.2	2.2	.2	670	10	5.41
280 KGY	I.A	.2	4.5	.3	1247	21.5	0
440 KGY	I.A	.2	1.1	.05	2683	4.5	0
440 KGY	I.A	.2	1.1	.05	2683	4.5	0

Tabela D.60

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	II.D	.2	.8	.09	438	3	5.43
NENHUM	II.C	.2	2.6	.3	416	11.99	0
NENHUM	II.C	.2	2.6	.3	416	11.99	0
40 KGY	II.D	.3	1.1	.09	828	2.66	6.08
40 KGY	II.B	.3	2.6	.2	937	7.66	2.64
40 KGY	II.C	.3	3.5	.2	1698	10.66	0
100 KGY	II.D	.2	.8	.07	724	3	8.71
100 KGY	II.C	.2	2.8	.2	1086	12.99	0
100 KGY	II.C	.2	2.8	.2	1086	12.99	0
180 KGY	II.D	.2	.8	.05	1419	3	11.77
180 KGY	II.C	.2	2.3	.1	2933	10.49	0
180 KGY	II.C	.2	2.3	.1	2933	10.49	0
280 KGY	II.D	.2	1.1	.1	670	4.5	11.18
280 KGY	II.B	.2	3	.1	4990	14	2.35
280 KGY	II.C	.2	3.8	.3	889	18	0
440 KGY	II.D	.2	.2	.03	246	0	0
440 KGY	II.D	.2	.2	.03	246	0	0
440 KGY	II.D	.2	.2	.03	246	0	0

Tabela D.61

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	IV.A	.2	1.9	.1	2001	8.49	2.35
NENHUM	IV.D	.2	2.5	.2	866	11.5	7.53
NENHUM	IV.C	.2	5.7	.3	2001	27.5	11.66
NENHUM	IV.E	.2	16.6	.8	2387	82	0
40 KGY	IV.A	.3	2.7	.2	1010	8	2.82
40 KGY	IV.D	.3	3.9	.3	937	12	6.03
40 KGY	IV.C	.3	8	.5	1419	25.66	13.02
40 KGY	IV.E	.3	25.7	1.1	3026	84.66	0
100 KGY	IV.A	.2	2.2	.2	670	10	2.05
100 KGY	IV.D	.2	2.9	.2	1155	13.5	8.47
100 KGY	IV.C	.2	6.5	.3	2603	31.5	13.8
100 KGY	IV.E	.2	19.4	.8	3260	95.99	0
180 KGY	IV.A	.2	2	.1	2218	9	2.35
180 KGY	IV.D	.2	2.6	.2	937	11.99	7.76
180 KGY	IV.C	.2	5.9	.3	2144	28.5	13.06
180 KGY	IV.E	.2	17	.7	3270	83.99	0
280 KGY	IV.A	.2	2.6	.2	937	11.99	3.23
280 KGY	IV.D	.2	3.7	.2	1897	17.5	8.43
280 KGY	IV.C	.2	8	.4	2218	39	14.12
280 KGY	IV.E	.2	24.8	1	3410	122.99	0
440 KGY	IV.A	.2	.8	.08	554	3	1.3
440 KGY	IV.D	.2	1	.1	554	4	3.53
440 KGY	IV.C	.2	2.2	.3	298	10	5.38
440 KGY	IV.E	.2	5.4	.4	1010	26	0

Tabela D.62

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Ks
NENHUM	V.A	.2	2.8	.2	1086	12.99	5.41
NENHUM	V.B	.2	5.1	.3	1602	24.5	3.69
NENHUM	V.C	.2	7.3	.4	1846	35.5	0
40 KGY	V.A	.3	4.1	.2	2330	12.55	8.47
40 KGY	V.B	.3	7.7	.3	3652	24.66	5.14
40 KGY	V.C	.3	11.2	.5	2782	36.33	0
100 KGY	V.A	.2	3.2	.2	1419	15	6.35
100 KGY	V.B	.2	5.9	.3	2144	28.5	3.82
100 KGY	V.C	.2	8.5	.5	1602	41.5	0
180 KGY	V.A	.2	3.3	.2	1509	15.49	6.35
180 KGY	V.B	.2	6	.3	2218	29	4.2
180 KGY	V.C	.2	8.5	.4	2503	41.5	0
280 KGY	V.A	.2	4.1	.2	2330	19.49	6.86
280 KGY	V.B	.2	7.6	.4	2001	37	4.44
280 KGY	V.C	.2	11	.5	2683	54	0
440 KGY	V.A	.2	.9	.1	449	3.5	2.35
440 KGY	V.B	.2	1.3	.1	937	5.49	1.17
440 KGY	V.C	.2	1.6	.2	354	7	0

Tabela D.63

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VI.A	.2	3.2	.2	1419	15	0
40 KGY	VI.A	.3	5	.3	1540	15.66	0
100 KGY	VI.A	.2	3.6	.2	1796	16.99	0
180 KGY	VI.A	.2	3.9	.2	2102	18.5	0
280 KGY	VI.A	.2	4.7	.3	1360	22.5	0
440 KGY	VI.A	.2	.9	.2	112	3.5	0

Tabela D.64

TRATAMENTO	MIS/COMP	TM	TR	Wh	n	Dm	Rs
NENHUM	VII.A	.2	2.2	.1	2683	10	9.8
NENHUM	VII.B	.2	4.7	.2	3062	22.5	5.64
NENHUM	VII.C	.2	7.1	.3	3105	34.5	0
40 KGY	VII.A	.3	2.9	.2	1165	8.66	8.82
40 KGY	VII.B	.3	5.9	.2	4825	18.66	6.82
40 KGY	VII.C	.3	8.8	.3	4771	28.33	0
100 KGY	VII.A	.2	2.6	.08	5856	11.99	10.5
100 KGY	VII.B	.2	5.1	.2	3605	24.5	7.35
100 KGY	VII.C	.2	7.6	.2	8006	37	0
180 KGY	VII.A	.2	2.5	.1	3465	11.5	9.8
180 KGY	VII.B	.2	5	.2	3465	24	7.94
180 KGY	VII.C	.2	7.7	.2	8219	37.5	0
280 KGY	VII.A	.2	3	.1	4990	14	10.98
280 KGY	VII.B	.2	5.8	.2	4663	28	7.06
280 KGY	VII.C	.2	8.8	.3	4771	43	0
440 KGY	VII.A	.2	.9	.2	112	3.5	2.64
440 KGY	VII.B	.2	1.8	.2	449	7.99	3.29
440 KGY	VII.C	.2	3.2	.3	630	15	0

Tabela D.65

TRATAMENTO	MS/COMP	TH	TR	Wh	n	Dn	Rs
NENHUM	VIII.A	.2	4.9	.3	1419	23	3.92
NENHUM	VIII.C	.2	5.8	.3	2348	33	2.94
NENHUM	VIII.B	.2	8.9	.5	1717	43	0
40 KGY	VIII.A	.3	7.4	.4	1997	23.66	2.87
40 KGY	VIII.C	.3	9.4	.5	2044	31	3.82
40 KGY	VIII.B	.3	13.5	.7	2012	43.99	0
100 KGY	VIII.A	.2	5.5	.3	1863	26.5	3.36
100 KGY	VIII.C	.2	7.5	.4	1949	36.5	3.13
100 KGY	VIII.B	.2	9.9	.5	2173	48.5	0
180 KGY	VIII.A	.2	5.3	.2	3893	25.5	5.17
180 KGY	VIII.C	.2	7.5	.3	3455	36.5	3.36
180 KGY	VIII.B	.2	9.5	.4	3127	46.5	0
280 KGY	VIII.A	.2	7.1	.3	3105	34.5	3.69
280 KGY	VIII.C	.2	9.3	.4	2997	45.5	4.31
280 KGY	VIII.B	.2	12.6	.5	3521	62	0
440 KGY	VIII.A	.2	1.5	.2	311	6.49	1.17
440 KGY	VIII.C	.2	1.9	.2	500	8.49	1.17
440 KGY	VIII.B	.2	2.3	.2	733	10.49	0

APÊNDICE E

Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros dos Materiais de Recheio Estudados.

Material de Recheio: Tratamento	Nº de onda (cm ⁻¹) / Grupo Característico				
	3500 ≡Si-OH	2960 CH ₂ ,CH ₃	1300 ≡Si-O-CH ₃	1100 ≡Si-O-Si≡	800 ≡Si-H
SP-2100/Supelco- port (Seção IV.1):					
- sem tratamento	X	X	X	X	X
- sem tratamento/ extração	X			X	X
- 25 kGy	X	X	X	X	X
- 25 kGy/extração	X	X	X	X	X
SE-30/Chromosorb W (Seção IV.2):					
- sem tratamento	X	X	X	X	X
- 30 kGy	X	X	X	X	X
- 80 kGy	X	X	X	X	X
- 130 kGy	X	X	X	X	X
- 250 kGy	X	X	X	X	X
- sem tratamento/ lavagem com solv.	X			X	X
- 80 kGy/lavagem com solvente	X	X	X	X	X
Carbowax 1000/Su- pelcoport (Seção IV.3):					
- sem tratamento	X	X		X	X
- sem tratamento/ extração	X			X	X
- sem tratamento/ 150°C/extração	X			X	X
- 40 kGy	X	X		X	X
- 40 kGy/extração	X			X	X
- 40 kGy/150°C/ extração	X			X	X

Material de Recheio: Tratamento	Nº de onda (cm ⁻¹) / Grupo Característico				
	3500 ≡Si-OH	2960 CH ₂ ,CH ₃	1300 ≡Si-O-CH ₃	1100 ≡Si-O-Si≡	800 ≡Si-H
- 100 kGy	X	X		X	X
- 100 kGy/extração	X			X	X
- 100 kGy/150°C/ extração	X			X	X
- 180 kGy	X	X		X	X
- 180 kGy/extração	X			X	X
- 180 kGy/150°C/ extração	X			X	X
- 280 kGy	X	X		X	X
- 280 kGy/extração	X			X	X
- 280 kGy/150°C/ extração	X			X	X
- 440 kGy	X	X		X	X
- 440 kGy/extração	X			X	X
- 440 kGy/150°C/ extração	X			X	X
Carbowax 20M/Chro-					
mosorb P (Seção IV.					
4):					
- sem tratamento	X	X		X	X
- sem tratamento/ extração	X			X	X
- sem tratamento/ 180°C/extração	X	X		X	X
- 30 kGy	X	X		X	X
- 30 kGy/extração	X			X	X
- 30 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 80 kGy	X	X		X	X
- 80 kGy/extração	X			X	X
- 80 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 130 kGy	X	X		X	X
- 130 kGy/extração	X			X	X
- 130 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X

Material de Recheio: Tratamento	Nº de onda (cm ⁻¹)/Grupo Característico				
	3500 ≡Si-OH	2960 CH ₂ ,CH ₃	1300 ≡Si-O-CH ₃	1100 ≡Si-O-Si≡	800 ≡Si-H
Carbowax 20M/ Chromosorb W (Seção IV.5):					
- sem tratamento	X	X		X	X
- sem tratamento/ extração	X			X	X
- sem tratamento/ 180°C/extração	X	X		X	X
- 40 kGy	X	X		X	X
- 40 kGy/extração	X			X	X
- 40 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 100 kGy	X	X		X	X
- 100 kGy/extração	X			X	X
- 100 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 180 kGy	X	X		X	X
- 180 kGy/extração	X			X	X
- 180 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 280 kGy	X	X		X	X
- 280 kGy/extração	X			X	X
- 280 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 440 kGy	X	X		X	X
- 440 kGy/extração	X			X	X
- 440 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X

Carbowax 20M/Silicone/
Chromosorb W (Seção IV.

6):

- sem tratamento	X	X		X	X
- sem tratamento/ extração	X			X	X
- sem tratamento/ 180°C/extração	X	X		X	X
- 40 kGy	X	X		X	X
- 40 kGy/extração	X			X	X

Material de Recheio: Tratamento	Nº de onda (cm ⁻¹) / Grupo Característico				
	3500 ≡Si-OH	2960 CH ₂ ,CH ₃	1300 ≡Si-O-CH ₃	1100 ≡Si-O-Si≡	800 ≡Si-H
- 40 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 100 kGy	X	X		X	X
- 100 kGy/extração	X			X	X
- 100 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 180 kGy	X	X		X	X
- 180 kGy/extração	X			X	X
- 180 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 280 kGy	X	X		X	X
- 280 kGy/extração	X			X	X
- 280 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 440 kGy	X	X		X	X
- 440 kGy/extração	X			X	X
- 440 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X

Carbowax 20M/Chro-
mosorb W (Seção IV.

7):

- sem tratamento	X	X		X	X
- sem tratamento/ extração	X	X		X	X
- sem tratamento/ 180°C/extração	X	X		X	X
- 40 kGy	X	X		X	X
- 40 kGy/extração	X	X		X	X
- 40 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 100 kGy	X	X		X	X
- 100 kGy/extração	X	X		X	X
- 100 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 180 kGy	X	X		X	X
- 180 kGy/extração	X	X		X	X
- 180 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X

Material de Recheio: Tratamento	Nº de onda (cm ⁻¹) / Grupo Característico				
	3500 ≡Si-OH	2960 CH ₂ ,CH ₃	1300 ≡Si-O-CH ₃	1100 ≡Si-O-Si≡	800 ≡Si-H
- 280 kGy	X	X		X	X
- 280 kGy/extração	X	X		X	X
- 280 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X
- 440 kGy	X	X		X	X
- 440 kGy/extração	X	X		X	X
- 440 kGy/180°C/ extração	X	X		X	X

APÊNDICE F

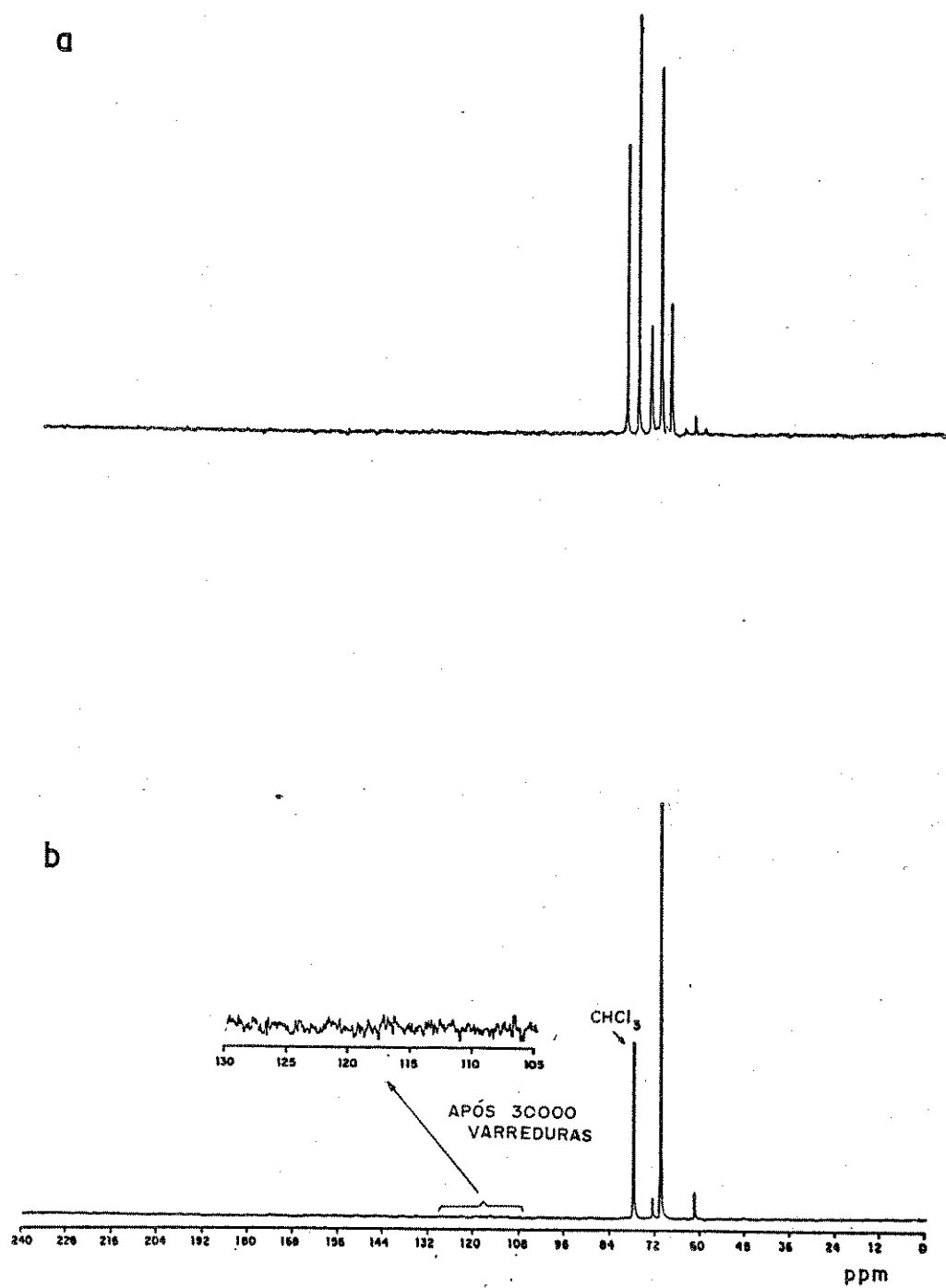


Figura F.1 - Espectros de R.M.N. de ^{13}C da Carbowax 1000

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

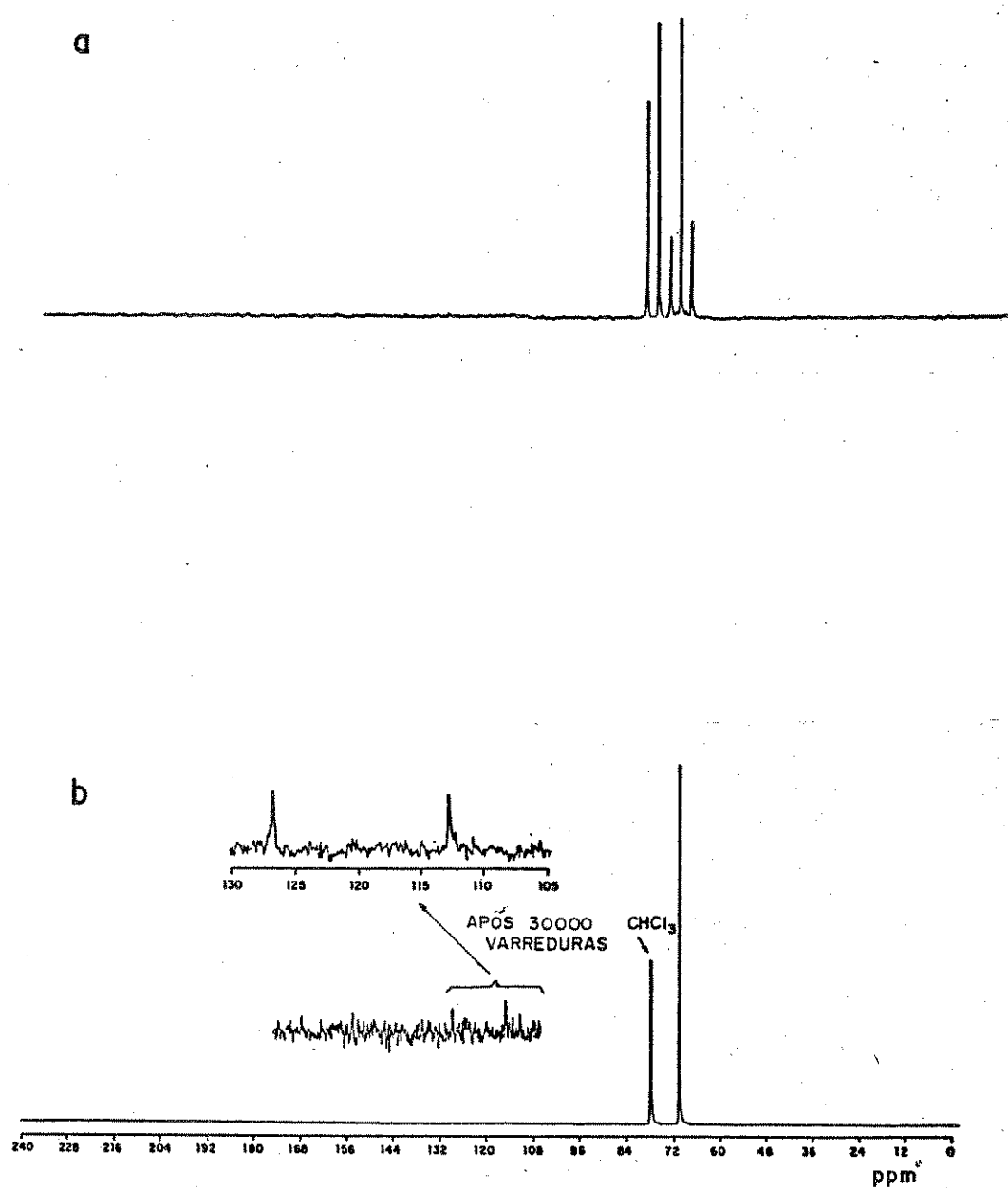


Figura F.2 - Espectros de R.M.N. de ^{13}C da Carbowax 20M

a) com observação de acoplamento (SFORD)

b) com desacoplamento de próton

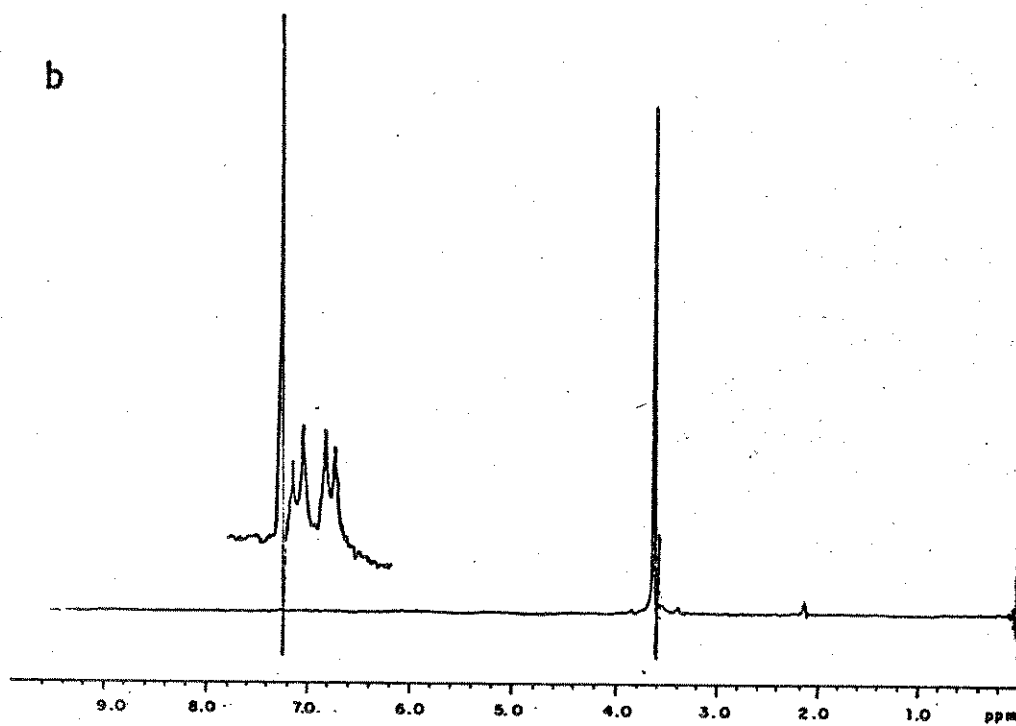
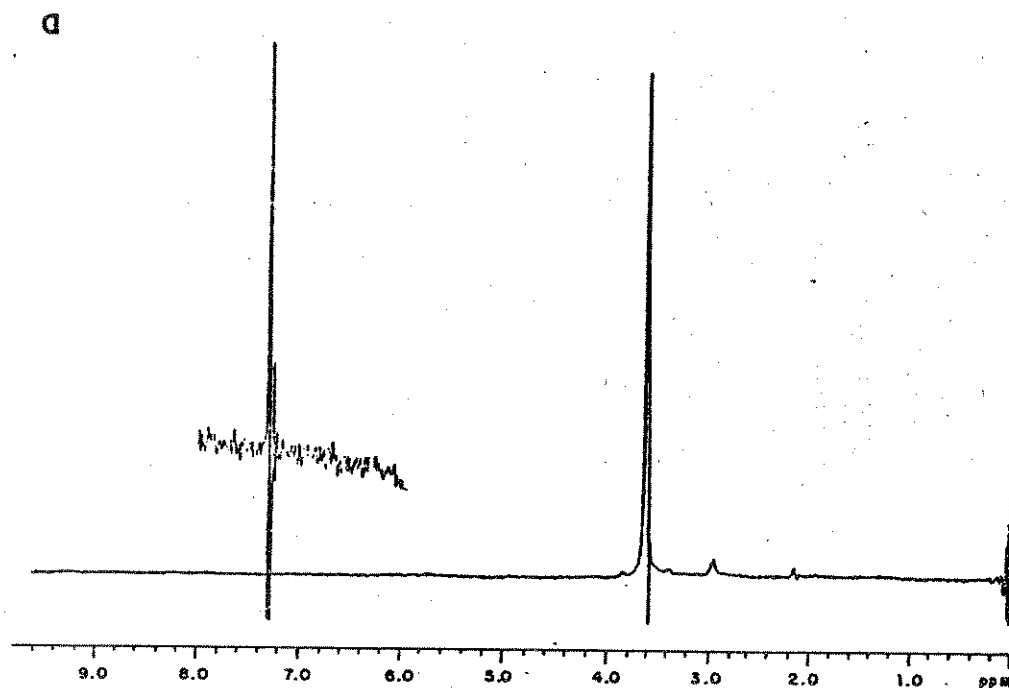


Figura F.3 - Espectros de R.M.N. de ^1H

a) Carbowax 1000

b) Carbowax 20M