

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por ILEANA FACCHIN e Aprovada pela Comissão Julgadora".

Campinas, SP, 08 de fevereiro de 1990



Profa.Dra. Carol Hollingworth Collins

Avaliação do Comportamento das Fases
Estacionárias DC-200 e DC-QF-1 sobre
Chromosorb W Silanizado Submetidas
à Radiação Gama

Ileana Facchin
Tese de Mestrado

Prof. Dr. Carol Hollingworth Collins
Orientadora

Campinas - SP

1990

A minha filha Luciana e ao
meu marido Paulo, com muita
gratidão, pela compreensão,
amor e incentivo no decorrer
destes anos.

Aos meus pais e sogros,
com carinho, pelo apoio,
desde o ingresso nesta
Universidade.

AGRADECIMENTOS

- A Prof.^a Dr.^a Carol H. Collins pela orientação e amizade.
- Aos Prof.^s Dr.^s João Carlos de Andrade, Ademir Petenate (IMECC) e Antônio Luiz Pires Valente pelas discussões proveitosas.
- Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins e Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina S. F. Jardim pela colaboração e interesses demonstrados.
- A Cássia e à Helena pela dedicação na aquisição dos termogramas e à Helenice pela obtenção dos espectros no infravermelho.
- A IBRAS-CBO pela irradiação dos materiais de recheio.
- A Diretoria da Divisão de Pesquisas do ITAL e, em particular, a Srta. Yuriko Yokomizo pelo apoio na fase inicial deste projeto.
- Ao Departamento de Estudos Analíticos do Centro de Pesquisas da Rhodia pelos vários reagentes cedidos e por garantir a realização da maior parte deste trabalho.
- Ao meu irmão Carlinhos pela execução dos desenhos.
- Ao Jozozinho e ao Fábio pela amizade e auxílio prestado no laboratório.
- Ao Paulo e à Rosana pelo apoio nos momentos difíceis, bem como aos demais colegas do grupo Collins² pelo bom relacionamento.
- Ao CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro.
- Ao Instituto de Química pela oportunidade concedida.

ÍNDICE GERAL

- RESUMO	XX
- ABSTRACT	XXI

CAPÍTULO I

- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
- APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	6

CAPÍTULO II

- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
1. PRINCÍPIOS BÁSICOS DE CROMATOGRAFIA	9
1.1. Medidas de Separação e Terminologia	10
2. SUPORTES CROMATOGRAFICOS	17
3. FASES ESTACIONÁRIAS LÍQUIDAS	21
4. IMOBILIZAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS LÍQUIDAS PARA CROMATOGRAFIA GASOSA	25
4.1. Imobilização Via Agentes Químicos	28
4.1.1. Imobilização por Peróxidos	28
4.1.2. Imobilização por Azocompostos	32
4.1.3. Imobilização por Ozônio	33
4.2. Imobilização Via Radiações	35
4.2.1. Imobilização por Tratamento Térmico	35
4.2.2. Imobilização por Radiações de Alta Energia.	37

5. RADIAÇÃO GAMA	40
5.1. Conceitos Básicos de Radiação	40
5.2. Fontes de Radiação Gama	42
5.3. Absorção das Radiações	44
5.4. Efeitos da Radiação Gama em Polímeros	47

CAPÍTULO III

- PARTE EXPERIMENTAL	49
1. MATERIAIS	50
1.1. Reagentes e Solventes	50
1.2. Materiais de Recheio para Colunas Cromatográficas.	52
1.2.1. Fases Estacionárias Líquidas	52
1.2.2. Suporte Sólido	52
1.3. Gases Usados para a Análise Cromatográfica	52
1.3.1. Gases Utilizados nas Análises Cromatográficas com as Misturas de Fases	52
1.3.2. Gases Utilizados nas Análises Cromatográficas com as Fases Individuais Sobre Suporte.	53
1.4. Outros	53
2. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA	54
3. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE RECHEIO	55
3.1. Recobrimento do Suporte	55
3.2. Preparações Adicionais	57
3.3. Preparo das Amostras para Irradiação	59
3.4. Imobilização por Irradiação	60



3.5. Imobilização por Tratamento Térmico	61
4. TÉCNICAS EMPREGADAS PARA AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS DE RECHEIO	64
4.1. Teste Químico - Extração por Solventes em Soxhlet.	64
4.2. Testes Físicos	67
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho	67
4.2.2. Análise Termogravimétrica	68
4.3. Testes Cromatográficos	70
4.3.1. Preparação das Colunas	70
4.3.2. Avaliação das Colunas por Cromatografia Gasosa	72
4.3.2.1. Estabelecimento das Condições Utili- lizadas nas Separações	75
4.3.2.2. Determinação do Tempo de Retenção de um Solute não Retido (t_R)	77
4.3.2.3. Cálculos dos Parâmetros Cromato- gráficos	77
4.3.3. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográ- fica	81

CAPÍTULO IV

- APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	82
1. MATERIAL DE RECHEIO COM 9 % DC-200 / 5 % DC-QF-1 SOBRE CHROMOSORB W SILANIZADO 80/100	83
1.1. Fases Mistas Obtidas por Solubilização Simultânea	

de Seus Componentes num Único Solvente com Poste- rior Irradiação (Série C).	83
1.1.1. Extração por Solventes	83
1.1.2. Análise Termogravimétrica	86
1.1.3. Avaliação Cromatográfica	87
1.1.4. Estabilidade Térmica em Coluna Cromato- gráfica	93
1.2. Material de Recheio Obtido através da Mistura das Fases Preparadas Individualmente sobre Suporte, an- tes de Serem Submetidas à Irradiação (Série D) . .	96
1.2.1. Extração por Solventes	96
1.2.2. Análise Termogravimétrica	98
1.2.3. Avaliação Cromatográfica	98
1.2.4. Estabilidade Térmica em Coluna Cromato- gráfica	101
1.3. Material de Recheio Obtido através da Mistura de Fases Preparadas em Separado sobre Suporte, Previa- mente Submetidas à Radiação Gama (Série E)	106
1.3.1. Extração por Solventes	106
1.3.2. Análise Termogravimétrica	108
1.3.3. Avaliação Cromatográfica	109
1.3.4. Estabilidade Térmica em Coluna Cromato- gráfica	111
1.4. Comparação entre as Formas Alternativas de Preparo para Materiais de Recheio Submetidos à Mesma Dose de Irradiação	116
1.4.1. Extração por Solventes	116

1.4.2. Espectroscopia no Infravermelho	117
1.4.3. Análise Termogravimétrica	122
1.4.4. Avaliação Cromatográfica	122
1.4.5. Estabilidade Térmica em Coluna Cromato- gráfica	126
2. MATERIAL DE RECHEIO COM 14 % DE DC-200 SOBRE CHROMOSORB W SILANIZADO 80/100 (SÉRIE A)	128
2.1. Extração por Solventes	128
2.2. Espectroscopia no Infravermelho	130
2.3. Análise Termogravimétrica	134
2.4. Influência da Vazão do Gás de Arraste nos Parâme- tros Cromatográficos	134
2.5. Avaliação Cromatográfica	137
2.6. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica.	139
3. MATERIAL DE RECHEIO COM 14% DE DC-QF-1 SOBRE CHROMOSORB W SILANIZADO 80/100 (SÉRIE B)	144
3.1. Extração por Solventes	144
3.2. Espectroscopia no Infravermelho	146
3.3. Análise Termogravimétrica	150
3.4. Avaliação Cromatográfica	151
3.5. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica.	153

CAPÍTULO V

- CONSIDERAÇÕES FINAIS	160
1. CONCLUSÕES	161
2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	165
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	167
APÊNDICES	176

ÍNDICE DE APÊNDICES

APÊNDICE A

- AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA ADOTADA PARA EXTRAÇÕES	177
A.1. Estimativa do Desvio Padrão e Coeficiente de Variação	177
A.2. Comparação entre os Métodos I e II Empregados em Ex- trações - Teste de Significância	181
A.3. Determinação do Período de Tempo para Extração Exaus- tiva da Amostra	183

APÊNDICE B

- EXPRESSÕES PARA O CÁLCULO DAS INCERTEZAS PROPAGADAS.	184
B.1. Incertezas Associadas aos Resultados das Extrações. .	185
B.2. Incertezas Inclusas nos Cálculos dos Parâmetros Cromatográficos	186

APÊNDICE C

- TABELAS DE PERCENTAGENS EXTRAÍDAS DAS FASES ESTACIONÁRIAS SOBRE SUPORTE POR DIFERENTES SOLVENTES	193
---	-----

APÊNDICE D

- TABELAS COM OS PARÂMETROS CROMATOGRAFICOS CALCULADOS ACRESCIDOS DE SUAS INCERTEZAS.	198
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1.1	- Cromatograma Hipotético Obtido da Separação de uma Mistura Binária	10
Figura II.1.2	- Ilustração do Uso de Várias Larguras do Modelo Gaussiano para a Cálculo da Eficiência da Coluna	14
Figura II.1.3	- Medida de Assimetria do Pico pela Razão B/A a 10 % da Altura do Mesmo	16
Figura II.2.1	- Esquema Representativo das Reações de Silanização em Suportes Cromatográficos	20
Figura II.4.1	- Esquema Representativo de um Poli(dimetilsiloxano) Imobilizado	27
Figura II.4.2	- Esquema Representativo da Imobilização Via Peróxidos de um Silicone com Substituintes Vinil	30
Figura II.5.1	- Esquema do Decaimento de Radionuclídeos	43
Figura II.5.2	- Esquema Representativo da Formação e Desaparecimento de Intermediários nas Reações Devido à Interação dos Raios Gama com a Matéria	46
Figura II.5.3	- Esquema Representativo do Entrecruzamento	48
Figura II.5.4	- Tipos de Unidades Estruturais	48

Figura III.3.1 - Esquema da Preparação dos Materiais de Recheio	58
Figura III.3.2 - Irradiador JS 6300 Cobalto-60 em Perspectiva	62
Figura III.3.3 - Esquema das Placas de Cobalto-60 Contidas Irradiador.	63
Figura III.4.1 - Sistema Usado para Extrações	65
Figura III.4.2 - Termogramas Obtidos para Materiais de Recheio Contendo 9% DC-200/5% DC-QF-1 (m/m) sobre Suporte	69
Figura III.4.3 - Esquema do Método de Injeção Utilizado	76
Figura III.4.4 - Cromatograma da Mistura 1 (Tabela III.4.4).	78
Figura IV.1.1 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Série C (Tabelas C.1 e C.2 - Apêndice C)	84
Figura IV.1.2 - Percentagens Imobilizadas dos Materiais de Recheio da Série C em Função das Diferentes Condições de sua Obtenção (Tabela C.3 - Apêndice C)	85
Figura IV.1.3 - Incertezas Relativas Associadas a Rs, em Função da Soma das Larguras a Meia Altura dos Picos Usados em seu Cálculo, para a Coluna Contendo o Material de Recheio C-0	87



- Figura IV.1.4 - Incertezas Relativas Existentes no Número de Pratos Teóricos, em Função da Largura a Meia Altura dos Picos, Obtidas na Análise do Material de Recheio C-0 88
- Figura IV.1.5 - Incertezas Relativas Inclusas no Parâmetro D_m Medidas para o Material de Recheio C-0 . 89
- Figura IV.1.6 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio C-0 (Tabela III.4.4). . . 94
- Figura IV.1.7 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio C-14 (Tabela III.4.4) . . 95
- Figura IV.1.8 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Série D, Apresentadas como Valores Acrescidos de suas Incertezas (Tabelas C.4 e C.5 - Apêndice C) 97
- Figura IV.1.9 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio D-0 (Tabela III.4.4) . . 103
- Figura IV.1.10 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio D-14 (Tabela III.4.4) . . 104
- Figura IV.1.11 - Medidas de A_{10} no Decorrer do Teste de Estabilidade Térmica para os Solutos da Mistura 4 a 100 °C, Usando o Material de Recheio D-0 105
- Figura IV.1.12 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Sé-

rie E (Tabelas C.4 e C.5 - Apêndice C).	107
Figura IV.1.13 - Termograma Obtido para a Mistura de Fases Contendo 9 % DC-200/ 5 % DC-QF-1 sobre Suporte	109
Figura IV.1.14 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio E-14 (Tabela III.4.4) . .	113
Figura IV.1.15 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio E-26 (Tabela III.4.4) . .	114
Figura IV.1.16 - Medidas de As ₁₀ para o Octanoato de Metila, Obtidas no Decorrer do Teste de Estabilidade Térmica para a Série E	116
Figura IV.1.17 - Espectros no Infravermelho dos Materiais de Recheio da Série C.	121
Figura IV.1.18 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para Materiais de Recheio não Irrradiados (Tabela III.4.4).	123
Figura IV.1.19 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para Materiais de Recheio Irrradiados com 140 kGy . .	124
Figura IV.1.20 - Medidas do Fator de Assimetria Obtidas para a 2-Heptanona em Materiais de Recheio Irrradiados com o Decorrer do Teste de Estabilidade Térmica	127
Figura IV.2.1 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Sé-	



rie A (Tabelas C.6 e C.7 - Apêndice C).	129
Figura IV.2.2 - Espectros no Infravermelho dos Materiais de Recheio da Série A	133
Figura IV.2.3 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para o Material de Recheio A-0.	142
Figura IV.2.4 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para o Material de Recheio A-26.	143
Figura IV.3.1 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Série B Avaliadas pelo Método II (Lote No.2-Tabela C.10 - Apêndice C).	144
Figura IV.3.2 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Série B (Lote No.1 - Tabelas C.8 e C.9- Apêndice C)	145
Figura IV.3.3 - Espectros no Infravermelho dos Materiais de Recheio da Série B	149
Figura IV.3.4 - Cromatogramas da Mistura-Teste 2 para o Material de Recheio B-0	154
Figura IV.3.5 - Cromatogramas da Mistura-Teste 2 para o Material de Recheio B-26	155
Figura IV.3.6 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para o Material de Recheio B-0	156
Figura IV.3.7 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para o Material de Recheio B-26.	157

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.3.1 - Materiais de Recheio Preparados	56
Tabela III.4.1 - Percentagens Extraídas da Mistura de Fases Estacionárias (Série C) sobre Chromosorb W Silanizado	66
Tabela III.4.2 - Percentagens de Imobilização de Materiais de Recheio (Série C)	67
Tabela III.4.3 - Algumas Características das Colunas Prepara das	73
Tabela III.4.4 - Misturas Orgânicas Sintéticas Utilizadas na Avaliação das Colunas	74
Tabela III.4.5 - Condições Cromatográficas Empregadas na Ava liação das Colunas com Materiais das Séries C, D e E.	75
Tabela III.4.6 - Condições Cromatográficas Empregadas na Ava liação das Colunas com Fases Individuais so bre Suporte	76
Tabela IV.1.1 - Termogravimetria da Série C	86
Tabela IV.1.2 - Valores Relativos à Eficiência e ao Poder de Separação Calculados para as Colunas Con tendo o Material de Recheio da Série C	91

Tabela IV.1.3	- Estabilidade Térmica dos Materiais de Recheio da Série C Avaliada através do Fator de Assimetria Medido a 100°C para a 2-Hept <u>a</u> nona.	96
Tabela IV.1.4	- Termogravimetria da Série D	98
Tabela IV.1.5	- Valores Relativos à Eficiência e ao Poder de Separação Calculados para as Colunas Con <u>t</u> endo o Material de Recheio da Série D. . .	99
Tabela IV.1.6	- Estabilidade Térmica dos Materiais de Recheio da Série D Avaliada através do Fator de Assimetria Medido a 100°C para a 2-Hept <u>a</u> nona.	102
Tabela IV.1.7	- Termogravimetria da Série E	108
Tabela IV.1.8	- Valores Relativos à Eficiência e ao Poder de Separação Calculados para as Colunas Con <u>t</u> endo o Material de Recheio da Série E. . .	110
Tabela IV.1.9	- Estabilidade Térmica dos Materiais de Recheio da Série E Avaliada através do Fator de Assimetria Medido a 100°C para a 2-Hept <u>a</u> nona	112
Tabela IV.1.10	- Percentagens de Imobilização das Misturas Fases sobre Suporte	116

Tabela IV.1.11 - Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros dos Materiais de Recheio da Série C	119
Tabela IV.2.1 - Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros do Material de Recheio da Série A (DC-200 sobre Suporte)	131
Tabela IV.2.2 - Termogravimetria da Fase Estacionária Líquida DC-200 sobre Chromosorb W Silanizado 80/100	134
Tabela IV.2.3 - Valores de Alguns Parâmetros Cromatográficos Calculados para o Decanoato de Metila Injetado a 120°C em Coluna Recheada com DC-200 sobre Chromosorb W Silanizado 80/100 não Irrradiado, sob Diferentes Vazões de Gás de Arraste.	136
Tabela IV.2.4 - Valores de Alguns Parâmetros Cromatográficos Calculados para as Colunas Recheadas com DC-200 sobre Chromosorb W Silanizado 80/100, sem Tratamento e com uma Dose de Irradiação de 260 kGy	138
Tabela IV.2.5 - Estabilidade Térmica dos Materiais de Recheio da Série A Avaliada através de As ¹⁰ medido a 110°C	141

Tabela IV.3.1	- Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros do Material de Recheio da Série B (DC-QF-1 sobre Suporte).	147
Tabela IV.3.2	- Termogravimetria da Série B	150
Tabela IV.3.3	- Valores de Alguns Parâmetros Cromatográficos Calculados para as Colunas Recheadas com DC-QF-1 sobre Chromosorb W Silanizado 80/100, sem Tratamento e com uma Dose de γ -radiação de 260 kGy.	152
Tabela IV.3.4	- Estabilidade Térmica dos Materiais de Recheio da Série B Avaliada através de As ¹⁰ Medido a 80 °C	158

RESUMO

Título: Avaliação do Comportamento das Fases Estacionárias DC-200 e DC-QF-1 sobre Chromosorb W Silanizado Submetidas à Radiação Gama.

Autora: Ileana Facchin

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

Nos últimos anos, tem sido crescente o uso da imobilização de fases estacionárias, com a finalidade de se obterem colunas mais estáveis térmica e quimicamente. Tal processo envolve iniciadores, que podem ser agentes químicos ou radiações de baixa ou alta energia. Para esta última, no entanto, o seu sucesso é dependente da dose de irradiação a que o material foi exposto, bem como da estrutura química do mesmo.

Tentou-se, desta forma, efetuar a imobilização de uma dada mistura de fases estacionárias líquidas sobre suporte sólido, usada em cromatografia gasosa, com o emprego da radiação gama de Cobalto-60. Os materiais em questão foram avaliados segundo o comportamento cromatográfico e a estabilidade térmica, além de resistência à extração por solventes, nas doses de 140 e 260 kGy. Os enchimentos similares não irradiados foram usados para fins de comparação.

A mistura de fases contendo 9% de DC-200 e 5% de DC-QF-1 sobre Chromosorb W silanizado (malha de 80/100) foi preparada por procedimentos alternativos de impregnação e irradiação, dentre os quais a técnica convencional de dissolver as duas fases num único solvente. De acordo com os resultados dessas análises não houve diferenças marcantes de comportamento entre as amostras assim obtidas, sendo discutidas as vantagens e inconvenientes oferecidos para cada método empregado.

Os dados de extrações por diferentes solventes revelaram uma diminuição da quantidade extraída dessas fases mistas irradiadas com relação às não irradiadas, sugerindo que o processo tenha sido realizado com bom êxito sob este aspecto. No entanto, a estabilidade térmica dos enchimentos obtidos das misturas de fases preparadas individualmente sobre suporte foi prejudicada. Em todos os casos, ocorreu redução de algumas propriedades cromatográficas, como eficiência e resolução, mas sem perda da capacidade de separação, além de aumento de assimetria dos picos com a irradiação. Também foi verificado que as doses empregadas mostraram somente diferenças sutis entre si.

Abstract

Title: Evaluation of the Behaviour of the Stationary Phases DC-200 and DC-QF-1 on Silanized Chromosorb W Exposed to Gamma Radiation

Author: Ileana Facchin

Supervisor: Prof. Dr. Carol Hollingworth Collins

During the last few years there has been a growth in the use of the immobilized stationary phases for the purpose of obtaining columns that are more thermally and chemically stable. Such processes involve initiators, which can be chemical agents or low or high energy radiation. For the latter, however, its success relies on the amount of irradiation to which the substance is exposed as well as on its chemical structure.

This work has tried to effect the immobilization of a given mixture of liquid stationary phases on a solid support, for use in gas chromatography, by means of gamma radiation from Cobalto-60 to doses of 140 and 260 KGy. The products were evaluated for their chromatographic behaviour and their thermal stability, as well as for their resistance to extraction by solvents. Similar packings which had not been irradiated were used for comparison purposes.

A mixture of phases, containing 9% DC-200 and 5% DC-QF-1 on silanized Chromosorb W (80/100 mesh) was prepared using alternative procedures of irradiation and impregnation, among which the conventional technique of dissolving both phases in a single solvent. According to the results of these analyses, there were no marked differences of behaviour among the samples obtained. The advantages and disadvantages of each method employed are discussed.

The data obtained from extractions using different solvents showed a reduction in the quantity extracted from the irradiated mixed phases in relation to those not irradiated, suggesting that the process was successfully carried out from this particular aspect. However the thermal stability of the packing of the mixture of phases that were prepared separately was impaired. In all cases, a reduction of some chromatographic properties, such as efficiency and resolution, was observed, without implying a loss of separation capability. An increase of peak asymmetry with irradiation was also seen. The different doses employed showed only subtle differences.



CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

De um modo geral, os métodos cromatográficos têm ampla aplicação em química e bioquímica, quer seja em análise de rotina ou de pesquisa, devido à facilidade de separação, identificação e quantificação das espécies envolvidas, por si só ou aliados a outras técnicas instrumentais de análise.

A cromatografia promove a separação dos componentes de uma mistura, através da distribuição destes entre duas fases (móvel e estacionária), de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária resultando em migrações diferenciais dos mesmos.

Sabe-se que, numa análise por cromatografia gasosa (fase móvel é um gás), melhor separação e eficiência são obtidas às custas da escolha adequada da coluna e, conseqüentemente, da fase estacionária (líquida ou sólida nela contida) [57].

As fases líquidas apresentam, no entanto, certas limitações para o seu bom desempenho em determinadas condições de trabalho, inerentes a suas características. Citam-se, por exemplo, a volatilidade a determinadas temperaturas de análise e a solubilidade em solventes comumente empregados, impossibilitando a recuperação de colunas contaminadas.

Com o intuito de minimizar estes problemas, alguns pesquisadores, na década de 1970, voltaram-se para o aprimoramento de fases estacionárias mais estáveis [1]. Surgiram então as fases

imobilizadas, que apresentam ligações entre suas cadeias, bem como prováveis ligações destas moléculas com o suporte, o que leva à estabilização do filme de tais fases, com consequente aumento da estabilidade térmica [26] .

A etapa inicial do processo de imobilização dá-se, em geral, por radicais livres [42], que podem ser produzidos por radiação de baixa energia (calor) [48], agentes químicos (peróxidos [27], azocompostos [59] e ozônio [12]) ou radiação de alta energia (elétrons acelerados em gerador de Van der Graaff [43] ou radiação gama [54]).

Atualmente poucas informações são disponíveis na literatura sobre estes métodos de imobilização para colunas recheadas, em particular, no caso de iniciação por radiação gama de Cobalto-60, ao contrário do que se tem observado para as colunas capilares. Estas últimas receberam especial atenção nos últimos vinte anos e têm possibilitado a separação de muitas misturas complexas, com elevada eficiência. As colunas recheadas, por sua vez, encontram ainda muitas aplicações em análise de rotina, devido à facilidade de sua preparação, com maior reprodutibilidade e tempo de uso que aquelas capilares, já que suportam uma quantidade maior de fase estacionária [25,57].

Desta forma, dando continuidade a um projeto desenvolvido junto ao Grupo Cromatografia/Radioquímica da UNICAMP [4], procurou-se avaliar os efeitos da radiação gama de Cobalto-60 sobre uma mistura de fases estacionárias líquidas utilizada em colunas

recheadas, através dos procedimentos adotados anteriormente nesta linha de pesquisa.

O emprego de fases mistas em cromatografia gasosa é um dos recursos que têm solucionado inúmeros problemas analíticos de seletividade para a análise de misturas complexas [40]. Embora os primeiros trabalhos publicados a respeito desta técnica datem da década de 60, esta só foi implementada após 1975, quando surgiram os "diagramas de janelas", para relacionar as retenções relativas de todos os pares de solutos presentes em uma dada amostra com as diversas composições da mistura de duas fases estacionárias [38].

Neste projeto, o "diagrama de janelas" não foi utilizado para se determinar a composição da mistura de fases, uma vez que não correspondia aos objetivos principais. Assim sendo, ficou estabelecida para estudos uma mistura já empregada em um Centro de Pesquisas, o qual tinha interesse de aplicação direta na análise de resíduos de pesticidas, visto que um dos grandes problemas enfrentados nesta área é a perda de colunas cromatográficas por contaminação.

Um dos polissiloxanos escolhidos, contendo substituintes trifluoropropil, tem aplicação não só na análise de pesticidas, mas também em esteróides [40,61], porém vem caindo em desuso em favor de outras fases com maior grau de pureza, devido à produção de colunas de baixa eficiência e estabilidade térmica, bem como irreprodutibilidade entre os diversos lotes fabricados [31].

Assim sendo, ao se levar em consideração as vantagens de

ordem prática que as fases imobilizadas podem apresentar, os seguintes objetivos foram traçados inicialmente:

- Testar procedimentos alternativos de impregnação e irradiação para se obterem as fases mistas, já que a técnica convencional de dissolvê-las num único solvente poderia, algumas vezes, ser dificultada pela diferença de solubilidade das mesmas.

- Verificar se através da irradiação seria melhorado o comportamento cromatográfico e/ou estabilidade térmica da mistura binária em estudo.

- Avaliar separadamente os silicones em questão, para estimar o comportamento individual frente à radiação gama de Cobalto-60.

- Se os resultados anteriores fossem satisfatórios, concluir o projeto com a análise da influência da porção de fase líquida presente, porém não imobilizada, para um novo lote de material com maior grau de pureza, preparado segundo a forma de impregnação e irradiação selecionada anteriormente.

Para estas finalidades, seriam utilizados testes cromatográficos e outros como extrações, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho, através da comparação dos enchimentos irradiados com aqueles em condições idênticas, porém não submetidos ao agente de imobilização. Pensava-se, a princípio, em aplicar os testes cromatográficos para misturas sintéticas e finalizar com o estudo específico de amostras de pesticidas organoclorados, caso os resultados preliminares fossem satisfatórios.

A irradiação das fases estacionárias foi efetuada na "IBRAS-CBO" Indústrias Cirúrgicas e Ópticas SA (Campinas - SP). Contou-se também com a cooperação da Divisão de Pesquisa do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL; Campinas-SP) para a realização de uma parte das extrações por solventes dos materiais de recheio. A análise cromatográfica inclusa no projeto foi realizada em duas etapas: uma, tratando especificamente da mistura de fases, foi desenvolvida no Departamento de Estudos Analíticos do Centro de Pesquisas da Rhodia (Grupo Rhône Poulenc; Paulínia - SP) e a outra, que compreendeu o estudo dos silicones em separado sobre o suporte, foi elaborada junto à Universidade.

APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

A terminologia empregada para os termos cromatográficos segue aquela sugerida por um comitê indicado por ocasião do II Encontro Nacional de Química Analítica, realizado em 1985, em Campinas-SP [16].

Os diversos itens sob enfoque encontram-se agrupados em capítulos. No Capítulo II é feita uma revisão dos conceitos fundamentais relacionados à Cromatografia Gasosa e Química da Radiação, ao mesmo tempo em que se procura situar este trabalho com relação aos métodos de imobilização que vêm sendo aplicados. Uma abordagem mais extensa pode ser encontrada na tese de doutorado de Basso [4].

Os Capítulos III e IV são comuns a todas as teses; o pri-

meiro trata da parte experimental, enquanto o Capítulo IV traz a apresentação e discussão dos resultados, dividida em itens nos quais se discorre, em separado, sobre cada série de material de recheio preparada, de acordo com as técnicas de avaliação para cada um. Neste último, as diferentes séries foram descritas segundo a ordem cronológica da obtenção de dados cromatográficos, isto é, avaliou-se o comportamento das fases estacionárias em mistura, seguido pelo estudo individual das mesmas. Embora o procedimento usual costume ser o inverso, a sistemática adotada é justificável pelo fato ocorrido em projeto anterior [4], em que uma fase sobre suporte, mesmo apresentando resultados insatisfatórios de imobilização frente à radiação gama de Cobalto-60 (Carbowax 20 M), teve seu comportamento melhorado pela adição de silicone.

Finalmente o Capítulo V contém algumas sugestões para trabalhos futuros, que surgiram durante a realização deste projeto, ainda em fase exploratória, além das conclusões obtidas.



UNICAMP

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. PRINCÍPIOS BÁSICOS DE CROMATOGRAFIA

Os vários métodos de separação de misturas, conhecidos genericamente por cromatografia, têm sido amplamente usados em modernos procedimentos analíticos e vêm sendo alvo de contínuo aprimoramento, particularmente no que diz respeito a materiais e instrumentação, resultando em análises sensíveis, eficientes e reprodutíveis.

A técnica cromatográfica compreende duas fases em contato íntimo: uma móvel e outra estacionária. Os diversos componentes da amostra, ao serem introduzidos neste sistema através da primeira fase, passam por sucessivos estágios de equilíbrio entre ambas, fazendo com que migrem de forma diferenciada, ou seja, um componente com pouca afinidade pela fase estacionária passará a maior parte do tempo junto à fase móvel e será eluído rapidamente. Já as moléculas de um soluto, cuja afinidade pela fase estacionária é maior que a do caso anterior, permanecerão no sistema por maior período, eluindo posteriormente. Esta afinidade relativa deve-se às diferentes propriedades físicas e químicas dos compostos presentes na mistura.

No caso específico da cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás e a estacionária pode ser um sólido (Cromatografia Gás-Sólido) ou um líquido (Cromatografia Gás-Líquido). Nesta última, a separação pode se dar em colunas recheadas, isto é, com a fase estacionária sobre suporte, ou em colunas capilares, que podem conter a fase estacionária líquida diretamente sobre a parede in-

terna da coluna ou sobre um suporte sólido [10,57].

1.1. Medidas de Separação e Terminologia

A composição da fase móvel que emerge do sistema (eluyente) pode ser continuamente monitorada por um detector. Com isto, os sinais obtidos nos períodos sucessivos de tempo podem ser transformados em registros gráficos, conhecidos por cromatogramas, nos quais a linha de base representa a passagem de fase móvel pelo detector e os picos correspondem aos vários compostos eluídos (Figura 11.1.1).

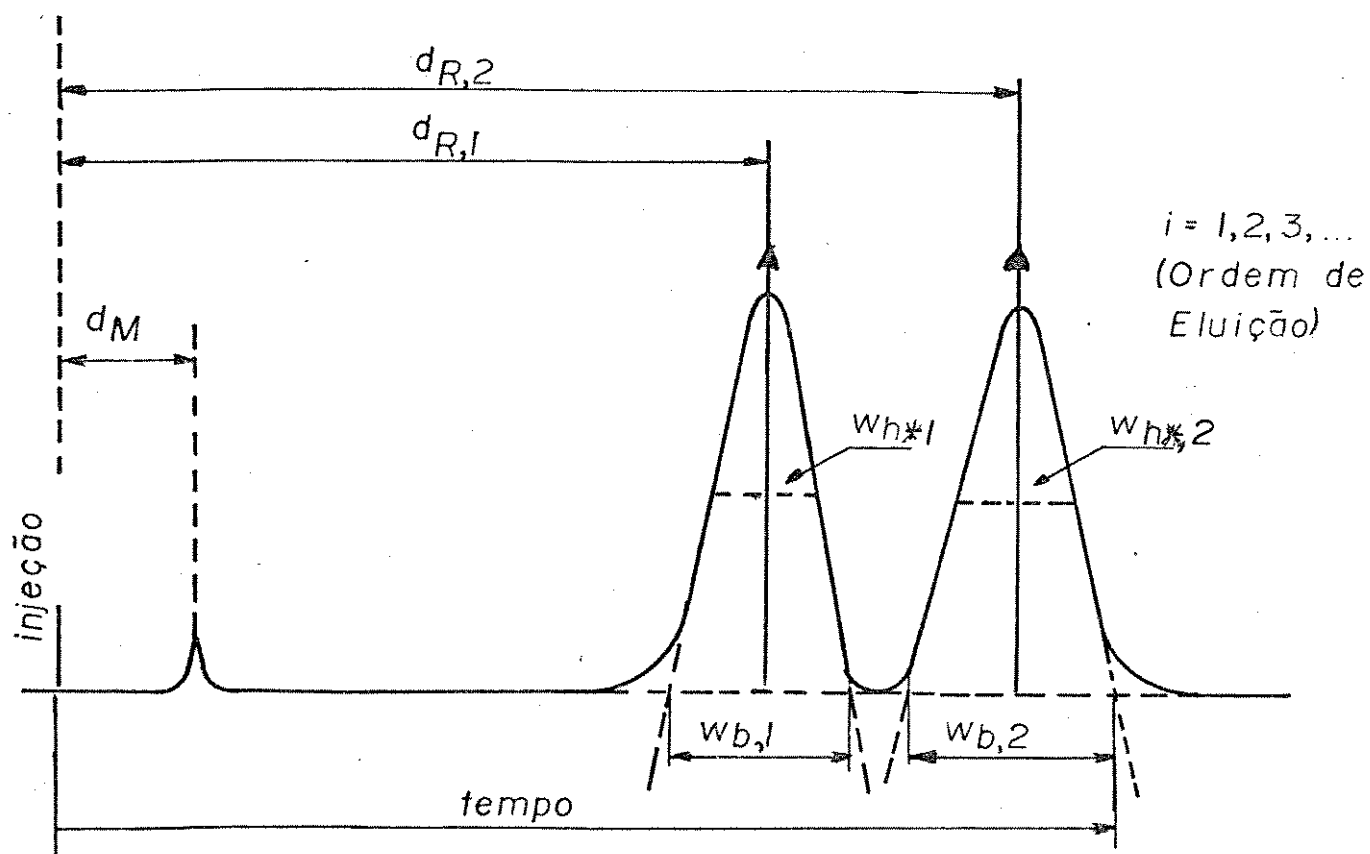


Figura 11.1.1 - Cromatograma Hipotético Obtido da Separação de uma Mistura Binária.

Medidas obtidas diretamente nos cromatogramas, bem como alguns parâmetros calculados a partir destas, são úteis em análise quanti ou qualitativa, como é o caso de identificação de compostos ou avaliação de uma nova coluna preparada, quer ela tenha finalidade de uso em pesquisa ou análise de rotina [15].

O tempo de retenção de um soluto i ($t_{R,i}$) costuma ser impresso diretamente no cromatograma, quando o sistema possui a ele acoplado dispositivos eletrônicos adequados, ou ser calculado a partir de medidas feitas manualmente por:

$$t_{R,i} = d_{R,i} / f \quad (1)$$

onde f é a velocidade do papel registrador (cm/min ou mm/s) e $d_{R,i}$ é a distância (cm ou mm) percorrida pelo papel desde o instante da injeção da amostra até o máximo do pico traçado.

O tempo de retenção ($t_{R,i}$) engloba todo o tempo que o composto fica retido na coluna, quer na fase móvel, quer na fase estacionária. Atribui-se a denominação de tempo de retenção ajustado ($t'_{R,i}$) ao tempo que o soluto permanece somente na fase estacionária, conforme exemplificado abaixo:

$$t'_{R,i} = t_{R,i} - t_M \quad (2)$$

onde t_M é o tempo de retenção de um soluto não retido ou tempo de retenção da fase móvel, que é igual ao tempo gasto para as moléculas desta fase percorrerem a coluna ($t_M = d / f$).

A determinação de t_M em cromatografia gasosa, por sua vez, tem sido frequentemente revisada e discutida, já que necessita ser determinada com exatidão para o cálculo posterior de inúmeros parâmetros cromatográficos. Costuma-se, para isto, fazer uso de nitrogênio ou metano, ou ainda, de uma análise matemática, a partir dos tempos de retenção de uma série homóloga de solutos [5,21,47].

Um outro parâmetro de retenção comumente usado é a razão de distribuição das massas (D_{m_i}) definida como a relação entre o tempo que o soluto i permanece na fase estacionária e aquele em que percorre a coluna juntamente à fase móvel:

$$D_{m_i} = (t_{R,i} - t_M) / t_M = t'_{R,i} / t_M \quad (3)$$

O parâmetro D_m é considerado ideal se estiver na faixa de 2 a 6. Valores superiores ao limite da direita implicam em longo tempo de análise, devido à grande retenção de soluto na fase estacionária, enquanto valores inferiores implicam em pouca interação do soluto com esta fase, o que pode ser prejudicial a análise.

O fator de separação ($\alpha_{i,i+1}$), obtido sempre a partir de dois compostos adjacentes, eluídos na sequência i e $(i+1)$, pode ser encontrado pelo uso da expressão (4):

$$\alpha_{i,i+1} = t'_{R,i+1} / t'_{R,i} = D_{m_{i+1}} / D_{m_i} \quad (4)$$

Para que a separação ocorra, $\alpha_{i,i+1}$ deve ser maior que a

unidade; valores superiores a 1,2 são indicados. Na prática, quando este fator é muito elevado e, portanto, a separação é demasiadamente lenta, pode-se empregar alguns recursos para diminuir o tempo de análise: usar colunas idênticas, porém mais curtas, aumentar a vazão do gás de arraste e/ou aumentar a temperatura do forno [20].

Uma outra maneira de avaliar a separação entre dois picos adjacentes é dada pela resolução ($R_{s,i,i+1}$) que pode ser calculada a partir das expressões (5) e (6) :

$$R_{s,i,i+1} = 2 (t_{R,i+1} - t_{R,i}) / (w_{b,i} + w_{b,i+1}) \quad (5)$$

$$R_{s,i,i+1} = 1,177 (t_{R,i+1} - t_{R,i}) / (w_{h,i} + w_{h,i+1}) \quad (6)$$

onde $t_{R,i}$ e $t_{R,i+1}$ são os tempos de retenção dos dois picos envolvidos, $w_{b,i}$ e $w_{b,i+1}$ as suas larguras de base e, finalmente, $w_{h,i}$ e $w_{h,i+1}$ as respectivas larguras a meia altura.

Estas larguras dos picos devem ser expressas em unidades de tempo, podendo ser obtidas dividindo-se as medidas feitas diretamente no cromatograma (sistema métrico- $w_{h*,i}$) pela velocidade do papel registrador (f).

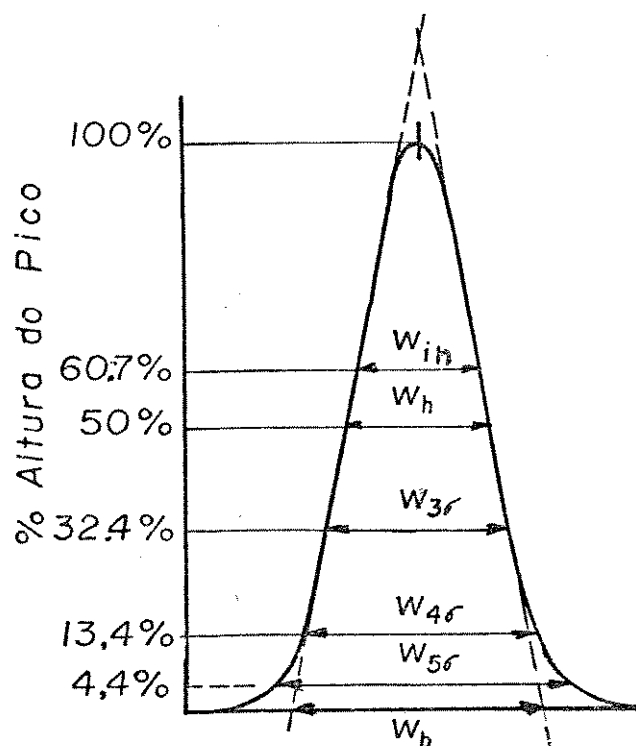
A expressão (6) costuma ser utilizada quando os picos são assimétricos ou o cromatograma apresenta uma subida de linha de base por facilitar a obtenção dos dados. Valores de $R_{s,i,i+1}$ superiores a 1,5 implicam numa ótima separação.

A eficiência de uma coluna pode ser calculada em termos de número de pratos teóricos (n) definido pelo modelo de picos Gaussianos por:

$$n = t_{R,i}^2 / \sigma^2 = a t_{R,i}^2 / w_i^2 \quad (7)$$

onde $t_{R,i}$ é o tempo de retenção do componente i , σ^2 é a variância para o pico medido em unidade de tempo, w_i é a largura do pico e a é uma constante que depende da altura em relação à linha de base, na qual se mediu a largura w_i (Figura II.1.2).

$$n = a(t_{R,i} / w_i)^2$$



w	a	MÉTODO
w_{ih}	4	inflexão
w_h	5,54	meia altura
w_3	9	3 σ
w_4	16	4 σ
w_5	25	5 σ
w_b	16	tangente

Figura II.1.2 - Ilustração do Uso de Várias Larguras do Modelo Gaussiano para o Cálculo da Eficiência da Coluna.

É essencial que os valores de n sejam acompanhados por todas as condições a partir das quais foram obtidos, uma vez que podem ser drasticamente mudados em função do soluto usado na medida, da fase estacionária e demais condições experimentais, bem como do método escolhido para cálculo.

Em situações usuais, os picos podem apresentar-se assimétricos, fugindo da forma ideal Gaussiana. Nestes casos específicos, se os valores de n forem calculados pelos diversos métodos alternativos exemplificados na Figura 11.1.2, os resultados serão diferentes para o mesmo pico, sendo otimizados, quanto mais distante da linha de base estiver o ponto em que se mede a largura deste pico.

A medida da eficiência pela largura a meia altura ($w_{h,i}$) é praticamente insensível a picos assimétricos, uma vez que caudas (ou frentes) surgem mais próximos à base do pico. Todavia, o método é muito conveniente, pois é o que oferece maior reprodutibilidade de medidas, quando efetuadas por pessoas diferentes, tendo sido adotado neste texto.

Uma discussão mais abrangente sobre este modelo Gaussiano e outros métodos empregados, particularmente para medidas de n em picos assimétricos, é encontrada no trabalho de Bidlingmeyer e Warren, Jr. [9].

O fator de assimetria a 10 % da altura do pico ($As_{10,i}$) pode ser medido diretamente no cromatograma, conforme mostrado na

Figura II.1.3. Quando ele excede 1,2, o valor de n_i obtido pela expressão (7), através da meia altura, será muito superior ao valor verdadeiro.

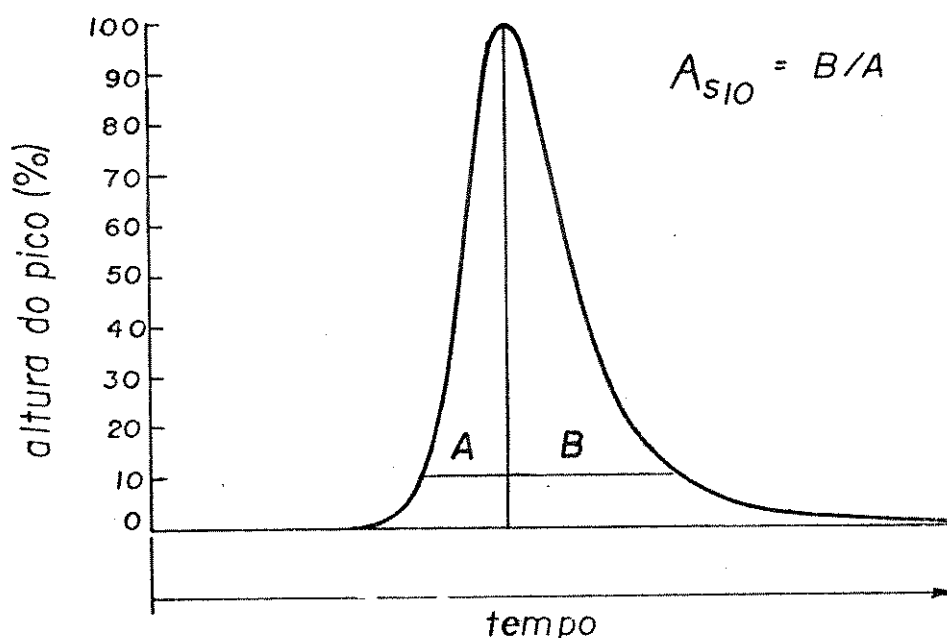


Figura II.1.3 - Medida de Assimetria do Pico pela Razão B/A a 10% da Altura do Mesmo.

Usualmente, são encontradas várias formas de expressão para a eficiência, como n_i , que é adimensional e depende do comprimento da coluna, gerando, algumas vezes, certas confusões. Uma forma de se indicar este parâmetro, sem fazer menção ao comprimento da coluna (L), é através do uso da altura equivalente a um prato teórico (h), dada em unidades de comprimento, segundo a expressão (8).

$$h_i = L / n_i \quad (8)$$

Em resumo, para se ter idéia do comportamento cromatográfico de uma coluna é necessário analisar-se, em conjunto, valores relativos à retenção, separação e eficiência para determinados compostos, sob condições especificadas de teste.

2. SUPORTES CROMATOGRÁFICOS

Em Cromatografia Gás-Líquido, a função básica de um suporte é comportar a fase estacionária na coluna, devendo apresentar, como características ideais, uma elevada área superficial, para que a fase estacionária seja distribuída ao longo deste como um filme delgado e uniforme, além de ser quimicamente inerte para não interferir na separação, que poderia resultar em picos assimétricos (caudas). Um terceiro requisito relaciona-se à facilidade de manuseio, isto é, ele deverá ter resistência mecânica para não quebrar durante o preparo e uso da coluna.

Os suportes mais comumente usados são provenientes de diatomita, também conhecida por terra diatomácea ou Kieselgur, que é um material obtido do esqueleto de diatomáceas - algas unicelulares de diversas espécies, originárias de várias regiões do mundo, em leitos de água doce ou salgada.

Na década de 1950, foram desenvolvidos os suportes conhecidos por Tipo I, comercializado entre outros nomes, por Chromosorb P (Johns-Manville), e Tipo II, representado pelo Chromosorb

W (Johns-Manville) que, como o anterior, era obtido de algas marinhas e posteriormente tratado por aquecimento na presença de carbonato de sódio ou ainda por aqueles provenientes de água doce, como a série Gas Chrom (Applied Science), Anakrom (Analabs) e Supelcon (Supelco).

Embora as composições químicas destes dois tipos não mostrem diferenças significativas, o mesmo não pode ser dito com relação às propriedades físicas, como área de superfície, tamanho dos poros e densidade, que diferem de acordo com o processo de obtenção de ambos [45].

O Chromosorb P (róseo - pH = 6-7) é capaz de produzir colunas de alta eficiência, porém apresentando picos com caudas acentuadas em relação ao outro suporte. Este maior caráter adsorptivo pode ser explicado em função de diferenças na área superficial. Por outro lado, o Chromosorb W (branco - pH = 8-9) necessita maiores cuidados durante a manipulação, que pode resultar em rompimento da estrutura original.

A partir de 1960, surgiram mais dois tipos de suportes para complementar a série proposta por Johns-Manville: o primeiro, designado por Chromosorb G, incorporando propriedades dos dois anteriores, isto é, com maior resistência que o Tipo II, porém menor capacidade adsorptiva que o Tipo I. Por sua vez, o Chromosorb A foi desenvolvido para cromatografia em escala preparativa, na qual se necessita maior porcentagem de fase estacionária para recobrimento [46].

A superfície destes suportes é semelhante à sílica, com diferentes sítios ativos, como os grupos siloxanos ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$) e silanóis ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$), além de impurezas minerais. Em decorrência desta estrutura, interações do tipo pontes de hidrogênio poderiam se dar entre suporte e componentes da amostra a ser separada, resultando em picos com cauda, conforme citado anteriormente.

Na tentativa de eliminar esta propriedade indesejável, os suportes podem sofrer desativação, através de vários métodos [46]:

- A. Remoção das impurezas minerais por tratamento com ácidos e/ou bases.
- B. Redução do número de grupos silanóis por reação com agentes silanizantes, como o DMCS (diclorodimetilsilano) ou HMDS (hexametildissilazano), conforme indicado na Figura 11.2.1.
- C. Saturação dos sítios ativos com um agente, que pode ser a própria fase estacionária.

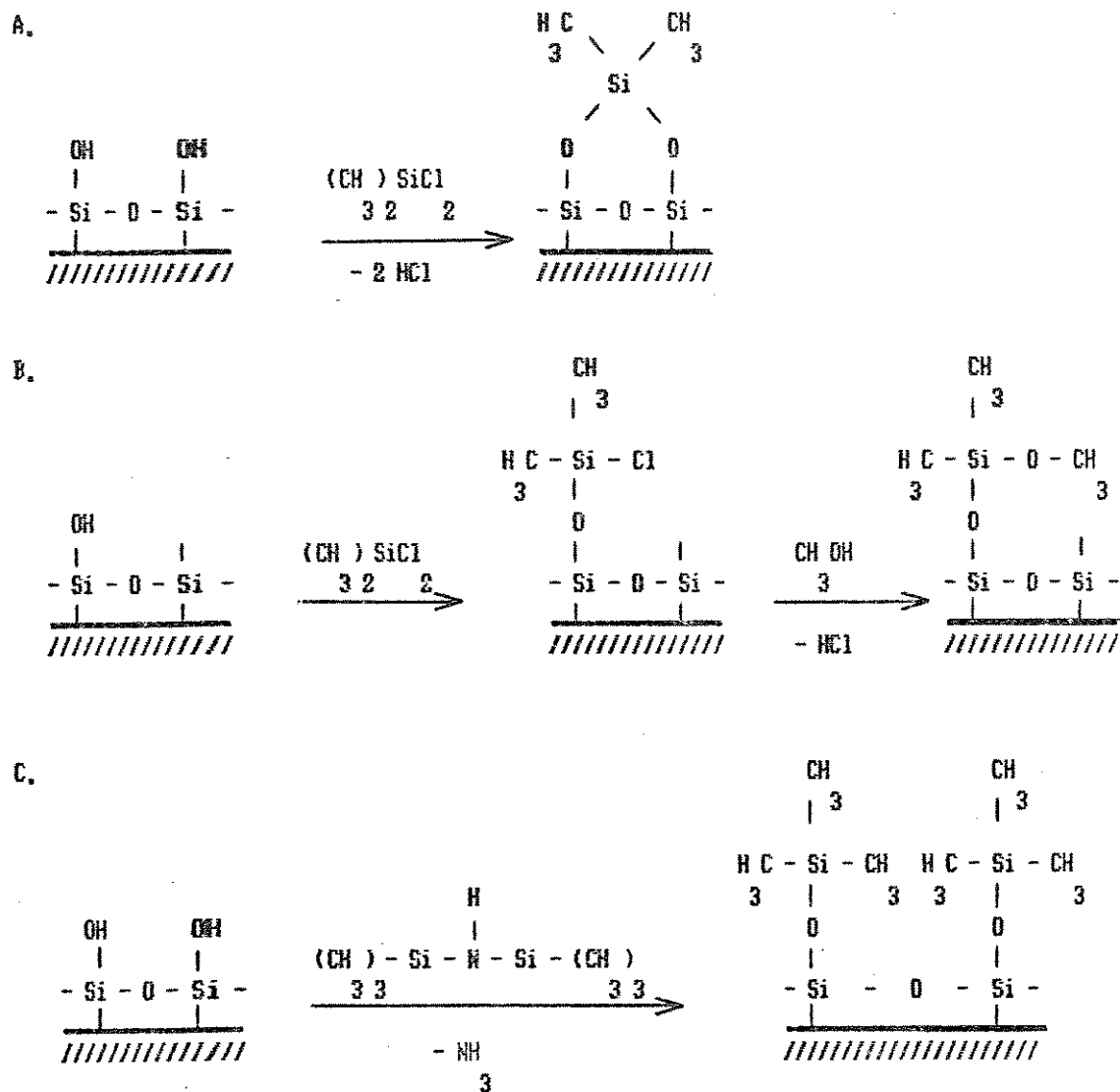


Figura II.2.1 - Esquema Representativo das Reações de Silanização em Suportes Cromatográficos.

(A) Reação com DMCS para silanóis adjacentes; (B) reação com DMCS para grupos silanóis isolados, seguida pela metilação do cloro-silil-éter formado; (C) reação com NHDS.



Para o último caso, a presença de determinados grupos funcionais nesta, como hidroxilas, carbonilas e carboxilas têm cará-ter seletivo na diminuição de caudas; trifluoropropilsilicones são fases que mostram caudas acentuadas para os compostos eluídos [46]. Outro aspecto importante é o percentual usado no recobrimento, isto é, para valores menores que 3 % de fase sobre suporte mesmo silanizado, a assimetria é elevada.

A dimensão das partículas presentes é muitas vezes referi-da pela unidade mesh. Este termo expressa o número de fios por po-legada linear numa peneira-padrão, ou seja, quanto maior o valor em mesh, maior o número de fios por unidade de comprimento e, con-sequentemente, menores as partículas que passarão através dos ori-fícios. Uma outra unidade para dimensionar partículas é o micrôme-tro ($1 \mu\text{m} = 1.10^{-3} \text{ mm}$).

Revisões contendo mais detalhes sobre suporte são encon-tradas na literatura [45,46].

3. FASES ESTACIONARIAS LÍQUIDAS

Existe disponível, no mercado, uma variedade imensa de fa-ses estacionárias líquidas, em diferentes polaridades, fazendo com que a Cromatografia Gás-Líquido seja muito aplicada na resolu-ção de problemas analíticos. Outros fatores que contribuem para o largo emprego desta técnica são a capacidade de se variar a con-centração de fase líquida sobre suporte e se obter picos quase si-métricos, visto que a isoterma de sorção é linear sob condições

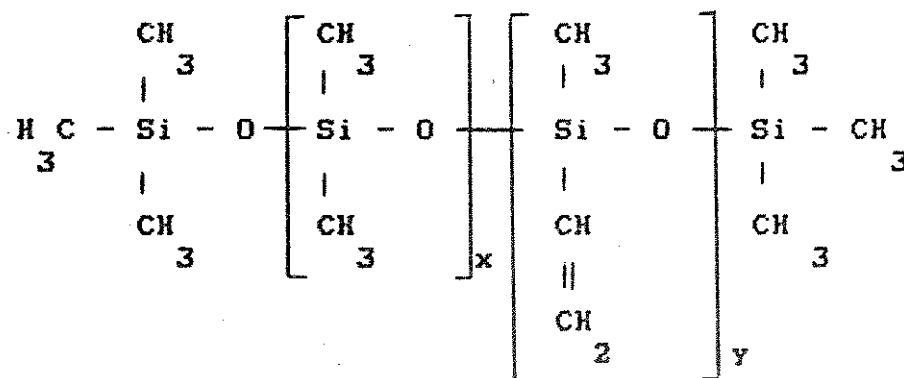
normais de operação.

Algumas características são essenciais para os líquidos serem usados como fases estacionárias, isto é, devem apresentar estabilidade térmica, baixa pressão de vapor na temperatura de análise, seletividade para os componentes a serem separados e, finalmente, não devem interagir de maneira irreversível com estes [10,34].

A pressão de vapor é responsável pela determinação da temperatura máxima de uso de uma coluna e, se este limite for excedido, poderá ocorrer sangria, isto é, perda de fase por volatilização, reduzindo o tempo de vida da mesma. Também deve ser lembrado que, para algumas fases líquidas, existe um mínimo de temperatura de uso, devido à transição sólido-líquido destas.

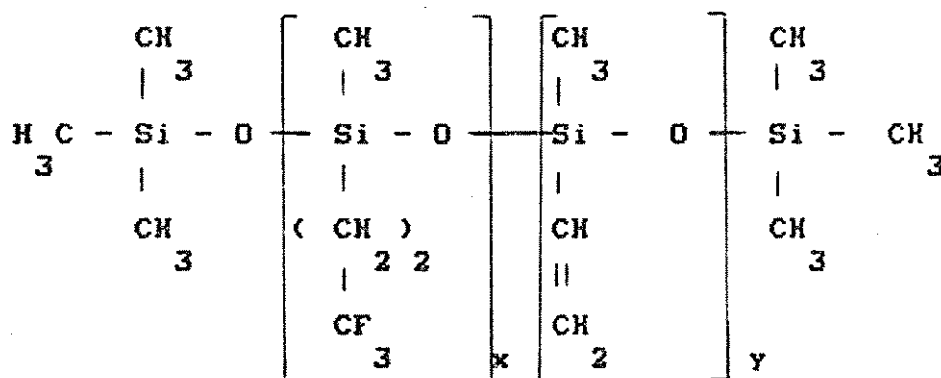
A classe mais comum de fases líquidas para cromatografia gasosa é constituída pelos polímeros de silicone ou polissiloxanos, encontrados em uma faixa extensa de seletividade, de acordo com os grupos substituintes existentes nas diversas estruturas.

Os polimetilsiloxanos de uso geral são representados pela fórmula [60]:



onde o monômero dimetil é o único presente em fases como OV-1, DC-200, SE-30 e outras, enquanto que, unidades com grupos substituintes vinil aparecem em UC-W 98 e UC-W 982, entre outros, em percentual inferior ou igual a dois.

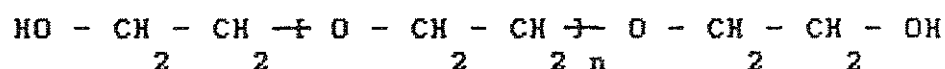
Para separações mais seletivas, citam-se, por exemplo, o uso de cianoalquilsiloxanos, se a mistura contiver solutos portadores de elétrons livres, ou trifluoropropilsiloxanos, caso grupos hidroxila ou carbonila estejam presentes, devido às interações dos pares de elétrons livres do oxigênio da amostra com $-CF_3$ [61]. Estes últimos podem ser representados por:



onde o monômero trifluorado corresponde a 100 % dos presentes na estrutura, como em QF-1-0065, FS-1265, OV-202, OV-210, OV-215 e SP-2401. Somente fases como LSX 3-0295 e Silastic LS-420 apresentam 2 % do monômero com substituintes vinil na estrutura.

Todos os polímeros de siloxanos são susceptíveis à oxidação do ar, especialmente em temperaturas superiores a 150 °C, estando sujeitos à degradação, se os gases carregadores estiverem veiculando oxigênio ou água, bem como ácidos ou bases de Lewis injetados a altas temperaturas.

Outras fases líquidas polares bastante usadas são os polietilenoglicóis, conhecidos comercialmente por Carbowax, PEG e outros, cuja fórmula geral é [4]:



Revisões mais profundas sobre composição e características das fases estacionárias são encontradas na literatura [57,60,61].

Embora quase todas as análises possam recair sobre cerca de cinco ou seis tipos diversos de fases, há casos em que se necessita uma seletividade especial ("selectivity tuning"). Quatro métodos são descritos com este propósito [20]:

- A. Alteração da temperatura da coluna, que pode chegar a inverter a ordem de eluição de compostos adjacentes por mudança do termo $\alpha_{i,i+1}$.
- B. Acoplamento de colunas com fases estacionárias diversas.
- C. Uso de fases mistas.
- D. Síntese de fases específicas, que pode culminar em custos elevados e aplicação só a longo prazo.

Os métodos B e C fazem uso dos "diagramas de janelas" propostos por Laub e Purnell [38], a partir dos quais o analista pode obter informações relevantes à definição da construção da(s) coluna(s) e seu(s) desempenho(s), ainda que se trate de amostras

de natureza e identidade totalmente desconhecidas.

Informações relevantes são encontradas em outras publicações [34,37,40] com mais detalhes sobre a construção de tais diagramas, bem como suas aplicações.

4. IMOBILIZAÇÃO DE FASES ESTACIONARIAS LÍQUIDAS PARA CROMATOGRAFIA GASOSA

A escolha criteriosa da fase estacionária e das condições experimentais são requisitos básicos para que uma análise cromatográfica seja bem sucedida.

Certos inconvenientes encontrados na preparação das colunas e durante o uso das mesmas, quer sejam recheadas ou capilares, relacionam-se à falta de estabilização do filme da fase estacionária. Assim sendo, algumas técnicas de preparo de fases líquidas vêm sendo aprimoradas visando à redução destes problemas.

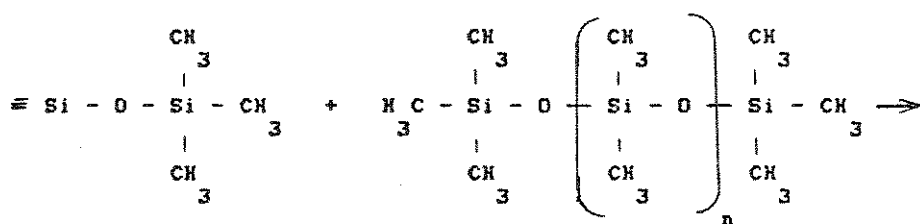
Estas novas fases são descritas na literatura pelos nomes: fases quimicamente ligadas, entrecruzadas ("cross-linked"), não extraíveis, poliméricas e ainda, imobilizadas [28].

Preferiu-se adotar neste texto, o termo imobilização, apresentado por Grob et al. [26], que se refere ao processo onde ocorrem ligações entre as cadeias poliméricas da fase estacionária líquida (entrecruzamento) e ligações destas moléculas diretamente ao suporte (fase ligada), o qual se dá para um poli(dimetil siloxano), segundo o esquema mostrado na Figura 11.4.1 [29].

Algumas vantagens do uso de tais fases são apontadas pelos pesquisadores, como a resolução de problemas de molhabilidade de suportes, obtenção de fases não extraíveis, resistentes a grandes volumes de amostra e à lavagem com solventes e, finalmente, redução considerável do nível de sangria a altas temperaturas [4, 26, 27, 28].

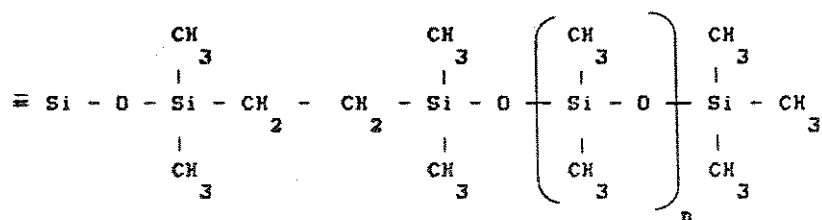
O processo de imobilização pode ser iniciado por radicais livres [42], oriundos de agentes químicos, como peróxidos, azocompostos e ozônio, além de radiações de alta energia, como radiação gama e elétrons acelerados ou ainda, provenientes da ação do calor.

Os diferentes métodos de imobilização por reações radiculares têm sido constantemente citados em literatura para colunas capilares com, na maioria das vezes, resultados satisfatórios. A mesma atenção não tem sido dispensada para fases sobre suporte, visto que poucas publicações são encontradas a respeito.

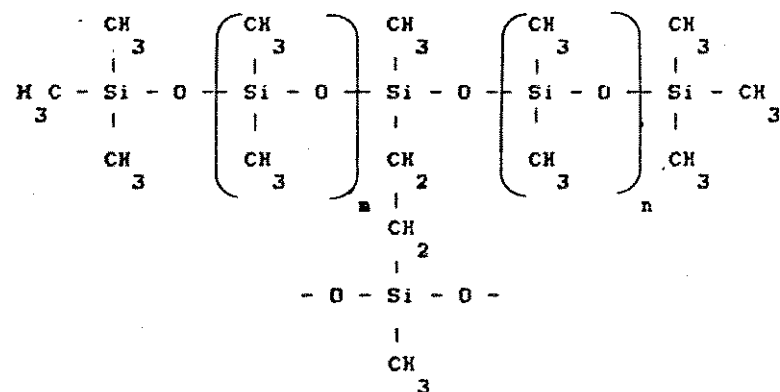
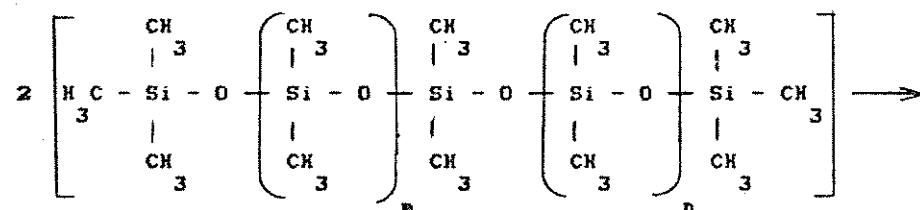


SUPORTE SILANIZADO

POLI(DIMETILSILOXANO)



FASE IMOBILIZADA (POR SER QUIMICAMENTE LIGADA AO SUPORTE)



FASE IMOBILIZADA (POR SER ENTRECruzADA)

Figura 11.4.1 - Esquema Representativo de um Poli(dimetilsiloxano) Imobilizado.

4.1. Imobilização Via Agentes Químicos

A decomposição de um agente químico em radicais livres, por ação da luz ultravioleta ou calor, costuma ser usada como meio para promover a imobilização de fases estacionárias líquidas [42].

4.1.1. Imobilização por Peróxidos

O método mais discutido em literatura é, sem dúvida, o uso de peróxidos.



Grob et al. [26] imobilizaram silicones de baixa polaridade (valor máximo representado pela OV-61) em colunas capilares, utilizando peróxido de benzoíla, nas concentrações de 0,1 a 1 % (m/m) calculadas sobre a fase estacionária pura. As colunas assim preparadas foram lavadas com cloreto de metileno e pentano repetidas vezes, para eliminar impurezas e verificar se ocorreu imobilização, o que pôde ser confirmado, já que a perda de fase limitou-se a 5 % ou menos.

Alguns pesquisadores [27,39,59] abordaram as vantagens e inconvenientes da utilização destes agentes químicos, como geradores de radicais no processo de imobilização de fases estacionárias líquidas em colunas capilares. A influência de diferentes

grupos substituintes presentes nas cadeias poliméricas também foi discutida.

Peróxido de cumila é o iniciador mais frequentemente usado e seus produtos de decomposição parecem não afetar fortemente o comportamento cromatográfico de colunas apolares. Os peróxidos de benzoíla e diclorobenzoíla dão origem a produtos mais polares que os de peróxidos de dialquila. Entretanto, fases estacionárias contendo substituintes como fenil e cianopropil requerem quantidades superiores de peróxidos, podendo gerar certo grau de adsorptividade.

O aumento de atividade das colunas também é observado mesmo em menor proporção de iniciador, quando se usam altas temperaturas durante o processo de imobilização, já que os produtos de decomposição dos peróxidos podem ser incorporados na estrutura das fases. Nestes casos, não podem ser removidos através de lavagem com solventes.

Embora sejam eficazes agentes de imobilização, os peróxidos em baixas concentrações podem não conduzir a um número de alterações nas moléculas poliméricas suficiente para modificar as suas propriedades, de acordo com o desejado [52].

Em 1981, Grob e Grob [28] pesquisaram o efeito dos substituintes vinil presentes na estrutura dos silicones e obtiveram resultados concordantes com Lipsky e Mc Murray [39], em que pequena quantidade de peróxido é suficiente para obter a imobilização dos mesmos em colunas capilares desativadas. O mecanismo

provável dá-se segundo exemplificado na Figura II.4.2.

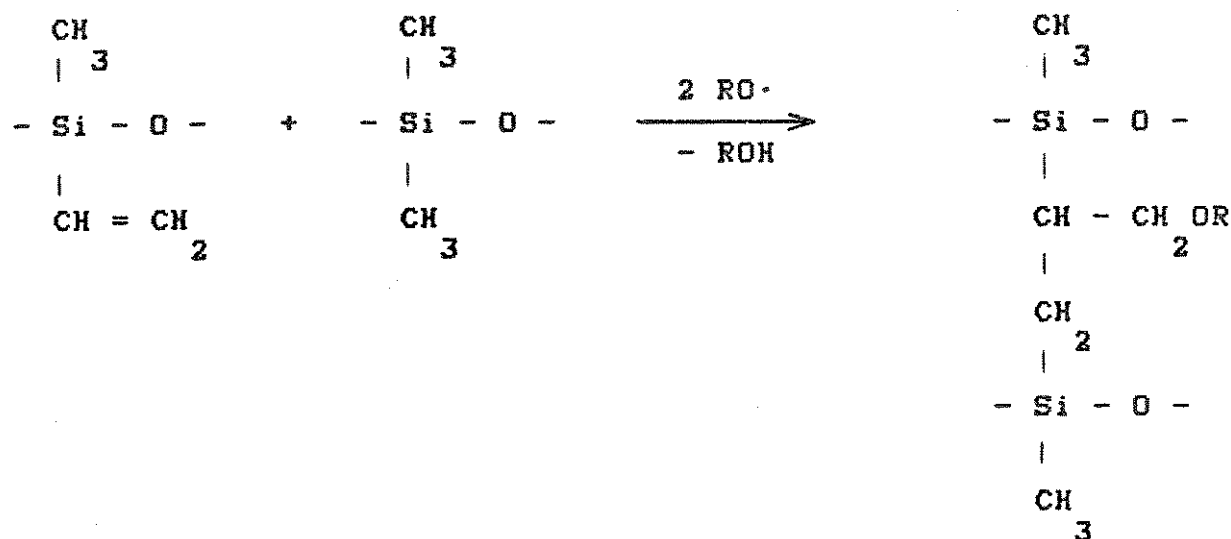


Figura II.4.2 -Esquema Representativo da Imobilização Via Peróxidos de um Silicone Contendo Substituintes Vinil.

Buitjen et al. [11] exploraram o uso de peróxido de cumila para imobilizar colunas capilares recobertas com polímeros de metilsiloxanos por eles sintetizados, contendo 50 % de substituintes fenil ou 50 % de toluil e, ainda, outro polissiloxano com grupos ciano, comercializado por OV-1701. Se, por um lado, os polissiloxanos com substituintes toluil foram prontamente imobilizados, por outro lado, os com grupos fenil dificultaram o processo, de forma semelhante aos grupos ciano, podendo ser imobilizados somente na presença concomitante de pequena percentagem de vinil na estrutura daqueles silicones. Estes autores revelaram que, após a imobilização, OV-1701 mostrou-se estável até 300 °C, enquanto as demais fases mantiveram seu poder de separação até 330 °C. Tais colunas puderam ser usadas em análises de antidepressivos tricíclicos.

clicos, bem como compostos polinucleares aromáticos.

No mesmo ano, Sandra et al.[52], usando colunas capilares de sílica fundida, tentaram imobilizar duas fases, sendo uma de média e a outra de alta polaridade, através de peróxido de cumila em concentrações de 0,5 a 5 % (m/m) em relação à fase estacionária. O caráter adsorptivo foi testado através da mistura de Grob e apresentou-se reduzido para colunas contendo OV-1701, com imobilização de 90 % em relação à quantidade inicial; já para total imobilização, em que se usou 5 % do peróxido, notou-se maior atividade nas mesmas. Por outro lado, o máximo de imobilização obtido para o poliol RSL-310 foi ao redor de 80 %, medido pela comparação entre a espessura do filme antes e após a passagem de diclorometano pelas colunas de sílica fundida, que também acusou baixo caráter adsorptivo.

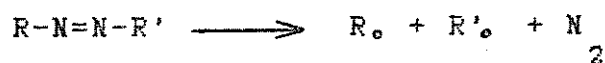
Num trabalho recente, Haase-Aschoff e Haase-Aschoff [30] tentaram imobilizar, em colunas capilares, um polietilenoglicol de elevada massa molecular (Superox-4), através de peróxido de cumila e observaram dados insatisfatórios: para 10 % de iniciador, somente 45 % da fase foi imobilizada; também não verificaram boa estabilidade térmica. Comportamento inferior a este foi notado, quando procuraram substituir o peróxido por azo-t-octano.

Um exemplo do uso de peróxidos para a imobilização de fases estacionárias sobre suporte é encontrado no trabalho de Ghaoui et al. [23]. Estes pesquisadores, usando peróxido de cumila, conseguiram imobilizar cerca de 75 a 98 % de um poli(metilfenilsiloxano) - SE-54 - sobre Chromosorb W, que apresentou caracte

ísticas de separação satisfatórias e estabilidade térmica até 280 °C.

4.1.2. Imobilização por Azocompostos

Os azocompostos também geram radicais livres por ação do calor, podendo ser usados para a imobilização de fases estacionárias. São agentes que não alteram de forma significativa a polaridade das colunas, no entanto, exigem cuidados de manuseio, já que são relativamente instáveis na presença de luz [59]:



Richter et al. [49] deram especial atenção ao estudo de colunas capilares recobertas com poli(cianopropilsiloxanos), contendo substituintes vinil, p-toluil e 4-vinilfenil, já que estas fases são seletivas na resolução de isômeros não separáveis em fases apolares, apresentando, entretanto, baixa estabilidade térmica e eficiência. Os autores atribuem a dificuldade de imobilizar tais fases aos efeitos estéricos dos grupos ciano e à interação entre cianopropil e grupos adicionais. O sucesso da imobilização por azo-terc-butano e azo-terc-octano foi medido pela quantidade de fase que restou na coluna, após sua lavagem com solvente. As fases contendo substituintes p-toluil foram, dentre as testadas, as que produziram resultados mais satisfatórios.

Em uma publicação mais recente, outros pesquisadores [7] exploraram a imobilização de silicones com 60 % de substituintes ciano para colunas capilares de sílica fundida, fazendo uso de

azo-terc-butano. Estas colunas foram avaliadas em cromatógrafo a gás, através de uma mistura contendo compostos de diferentes polaridades, antes da imobilização do material, após este processo e, finalmente, após lavagem com diclorometano. As propriedades cromatográficas para o material imobilizado foram melhoradas, apontando maior estabilidade que o correspondente não tratado, quando submetido a 220°C, por longos períodos de tempo.

Na tentativa de imobilizar a fase OV-101 (poli(dimetilsiloxano)), Ghijten et al. [24] usaram azo-t-butano, como iniciador do método em colunas recheadas. O suporte foi previamente submetido à desativação e o azocomposto foi adicionado após o seu recobrimento pela fase estacionária, em presença de hélio ou nitrogênio, como vapor saturado. Não foram obtidos resultados satisfatórios, quando comparados a colunas de mesmo material, submetidas à imobilização por peróxido de cumila, o qual foi acrescentado durante a impregnação do material de recheio. Estas últimas exibiram estabilidade térmica e eficiência adequadas. Neste trabalho, os autores pesquisaram também poli(metilfenilsiloxanos), porém os resultados de imobilização via peróxidos foram razoáveis somente para OV-101.

4.1.3. Imobilização por Ozônio

Silicones de baixa e média polaridade, usados como fases estacionárias para colunas capilares de sílica fundida, foram imobilizados "in situ" por intermédio de ozônio (3 % em oxigênio) segundo uma publicação de Buijten et al. [12]. As várias colunas

foram testadas antes e após o tratamento, bem como após lavagem com solventes, através de uma das misturas-teste de Grob e outra mistura de polaridade, contendo dodecano, n-octanol e naftaleno. Os resultados foram satisfatórios e o grau de imobilização mostrou-se dependente da presença de certos grupos funcionais nas fases, como toluil e vinil, facilitando o entrecruzamento, ao contrário de fenil e ciano, que exigiram condições experimentais mais drásticas, isto é, temperaturas mais elevadas para tratamento.

Chuang et al. [14] publicaram, em 1987, um trabalho referente à imobilização de poli(cianoalquilsiloxanos) sobre suporte Chromosorb W-AW, em que ozônio foi empregado como iniciador do processo. As colunas preparadas mostraram separação satisfatória para n-alcanos e ésteres metílicos, pequeno nível de sangria em temperaturas superiores a 225°C, comprovando boa estabilidade térmica, e elevado grau de imobilização (95 % para OV-1701-Vi e 88 % para OV-225-Vi), baseados na extração por solventes.

A imobilização através deste iniciador é simples e conveniente para preparar materiais de recheio estáveis. As colunas assim obtidas apresentam menos sítios ativos que aquelas imobilizadas por peróxidos, além de não se formarem produtos de decomposição. No entanto, ela é restrita às camadas superficiais dos polissiloxanos, devido à baixa difusão do ozônio nestes materiais. Isto provavelmente é responsável pela sua aplicação limitada, juntamente ao fato de algumas fases serem susceptíveis à oxidação.

4.2. Imobilização Via Radiações

4.2.1. Imobilização por Tratamento Térmico

A imobilização de fases estacionárias líquidas por calor baseia-se na possível formação de radicais, decorrentes de colisões bimoleculares, por ação deste iniciador [42].



Aue et al. [11] prepararam colunas contendo 6% de Carbowax 20 M (polietilenoglicol) sobre suportes de terras diatomáceas e estudaram as modificações decorrentes do tratamento térmico efetuado em diferentes temperaturas, sob atmosfera de nitrogênio, em sistema aberto. Foram analisados os materiais antes e após a ação do calor, bem como após extração exaustiva por solventes. A técnica produziu material não extraível, com melhora de eficiência até 280°C, verificada para compostos polares, cujos picos foram simétricos e com tempos de retenção curtos; análises como espectroscopia no infravermelho e cromatografia por exclusão não mostraram diferenças estruturais entre os materiais tratados ou não.

No mesmo ano, Hastings et al. [32] utilizaram este procedimento para colunas recheadas contendo outras fases líquidas de polaridades e estruturas químicas diversificadas. Os métodos de análise foram os mesmos adotados anteriormente e as misturas - teste para cromatografia consistiram em alcanos e álcoois de cadeia normal. A resistência à extração por solventes para os diferentes polímeros submetidos ao tratamento foi semelhante à obti

da anteriormente para Carbowax 20 M; houve também melhora de comportamento cromatográfico, embora em menor grau que o esperado.

A exposição de materiais de recheio ao calor, em sistema aberto, apresenta certos inconvenientes, como a evaporação da fase líquida antes de se completar a modificação desejada e a possibilidade de oxidação durante o processo. Uma forma de evitar tais problemas e aprimorar o método foi investigada por Petsev et al. [48], que avaliaram a influência da temperatura sobre suportes de terras diatomáceas, contendo fases estacionárias líquidas de diversas polaridades, em colunas hermeticamente seladas sob atmosfera de gás inerte. As propriedades cromatográficas dos materiais tratados termicamente foram comparadas aos não imobilizados, bem como ao suporte não recoberto. Os resultados obtidos para os modificados foram satisfatórios.

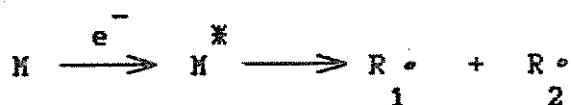
Mais recentemente, em 1987, alguns autores [33] preocuparam-se com a imobilização de colunas capilares contendo polietilenoglicóis modificados por um ácido. Estas fases são úteis na separação de compostos polares com pontos de ebulição próximos, entre tanto, apresentam algumas desvantagens, como tendência à oxidação e decomposição em presença de traços de oxigênio e baixa estabilidade térmica. Esta última propriedade e o comportamento cromatográfico sob condições normais de eluição foram testados, bem como a resistência à lavagem com solventes orgânicos. A partir das observações feitas, a temperatura máxima ficou estabelecida em 220°C para as fases em questão e comprovou-se a possibilidade de lavagem com solventes para colunas contaminadas que possuam mate-

rial imobilizado, sem prejuízo às propriedades cromatográficas.

4.2.2. Imobilização por Radiações de Alta Energia

As radiações de alta energia, quando usadas como iniciadores de imobilização, apresentam algumas vantagens, sendo as mais relevantes relacionadas à ausência de produtos indesejáveis, resultantes da aplicação do tratamento, além da possibilidade de testarem-se as colunas previamente, de tal forma que aquelas com enchimento inadequado possam ser eliminadas antes de serem submetidas aos referidos agentes e, finalmente, o fato das reações ocorrerem em sistema fechado à temperatura ambiente. A principal desvantagem, no entanto, é que muitos laboratórios não têm acesso aos equipamentos necessários [3,8,43].

Markides et al. [43] imobilizaram um polimetilsiloxano contendo 33 % de substituintes ciano e 33% de toluil, através de elétrons acelerados produzidos por um gerador tipo Van der Graaff [17], em uma dose equivalente a 250 kGy. As colunas capilares de sílica desativada mostraram aumento da temperatura máxima de uso.



Este método apresenta um inconveniente relacionado ao poder de penetração das partículas incidentes (elétrons) na matéria, restringindo o processo às camadas superficiais. Por outro lado, a radiação gama não sofre esta limitação, interagindo com moléculas presentes mesmo localizadas em regiões mais internas.

Isto conduz a excitações eletrônicas e ionizações que, por sua vez, geram radicais livres, conforme descrito com mais detalhes no item 5.3. deste capítulo.

Em 1982, num estudo comparativo entre agentes promotores de imobilização, Schomburg et al. [54] concluíram que a utilização, quer de peróxidos, quer de Cobalto-60 em doses de até 100 kGy para colunas capilares, produziu aumento da resistência ao arraste por solventes para alguns dos polissiloxanos estudados. O último método apresentou a vantagem de não alterar a polaridade da coluna e o comportamento cromatográfico frente a solutos básicos, sendo preferido ao uso de peróxidos. Não foram obtidos resultados promissores com o emprego de radiação gama para fases contendo substituintes trifluoropropil, como OV-210 e OV-215 e também para alguns silicones do tipo "óleo".

Neste mesmo ano, Bertsch et al. [8] avaliaram os efeitos da radiação gama de Cobalto-60 em coluna capilar de borossilicato recoberta por um poli(dimetilsiloxano). Utilizaram doses variadas até 500 kGy e verificaram que as mais elevadas conduzem à excessiva imobilização, com perda das propriedades cromatográficas adequadas, enquanto que pequenas doses não promovem a fixação do filme de fase estacionária, que poderá, então, ser removido por solventes. Os valores de eficiência, medida como altura equivalente a um prato teórico para o n-tetradecano, não indicaram diferenças entre os materiais não irradiados e irradiados a partir de 100 kGy.

Huball et al. [35], em 1983, também submeteram à radiação

gama colunas de sílica fundida desativadas e recobertas por goma de poli(dimetilsiloxano) e, em concordância com os autores das publicações anteriormente citadas, verificaram que o grau de imobilização é dependente da dose usada, existindo um valor ideal para cada fase. O desempenho das colunas imobilizadas "in situ" foi estudado antes e após a lavagem com solventes, sendo verificado que a melhor dose foi de 30 kGy.

Etler e Vigh [18], em 1984, exploraram o emprego de radiação gama, nas doses de 50 e 100 kGy, para imobilizar uma fase de média polaridade em colunas capilares. Através de testes cromatográficos antes e após a irradiação, bem como após lavagem com sucessivos solventes, verificaram que o método produzia colunas de alta qualidade, sem mostrar qualquer efeito negativo.

No ano seguinte, estes autores estenderam suas pesquisas a fases polares do tipo polietilenoglicol em colunas capilares [19] e observaram, entretanto, que a imobilização satisfatória destas fases somente era possível através do uso simultâneo de peróxido de cumila e radiação gama de Cobalto-60.

A imobilização de fases líquidas sobre suporte é bem menos explorada. Em uma tese defendida na Universidade de Lowell, EUA, por George [22], em 1985, foram relatados os resultados de imobilização de algumas fases estacionárias, como polissiloxanos e Carbowax 20 M sobre Chromosorb W-HP, por meio de radiação gama de Cobalto-60. No entanto, este estudo foi mais dirigido para fases usadas em colunas capilares, bem como foram relatados alguns testes para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Este traba-

lho bem sucedido incluiu análises de estudo de superfície com os suportes recobertos e irradiados, além de algumas técnicas de caracterização dos materiais, como a calorimetria diferencial.

Dando continuidade a este projeto, Lyons [41] efetuou avaliações do uso de radiação gama, como agente de imobilização de alguns silicones, demonstrando concordância com os dados obtidos para colunas capilares, nas quais as fases contendo grupos fenil apresentavam dificuldade ao entrecruzamento. Neste trabalho, as colunas produzidas mostraram aumento de estabilidade térmica, sem contudo, indicarem melhoria nas medidas de eficiência.

Mais recentemente, na tese de Basso [4], foi relatada a tentativa de imobilização, por este mesmo agente, de polimetilsilicones e de fases mais polares sobre suportes de terras diatomáceas. As primeiras adquiriram maior estabilidade térmica e resistência à extração por solventes, sendo imobilizadas mesmo nas doses mais baixas testadas. Os polietilenoglicóis, por sua vez, apresentaram resultados satisfatórios somente com a sequência irradiação/aquecimento, dando origem a colunas que suportaram aquecimento a 100 °C acima da temperatura máxima nominal da fase.

5. RADIAÇÃO GAMA

5.1. Conceitos Básicos de Radiação

O termo radiação ionizante ou de alta energia compreende todos os tipos de radiações corpusculares ou eletromagnéticas,

possuidoras de energia cinética ou quântica maiores que as energias de dissociação das ligações [53].

A radiação gama, de particular interesse neste estudo, pertence às do tipo eletromagnéticas, sendo gerada quando um nuclídeo instável desintegra-se para alcançar um arranjo mais estável de seus constituintes nucleares. Possui elevado poder de penetração e capacidade de interagir com espécies atômicas ou moleculares, acompanhando a emissão de uma partícula alfa ou beta, pelo núcleo-pai, com energia da ordem de 40 keV a 4 MeV e comprimento de onda na faixa de $3 \cdot 10^{-9}$ a $3 \cdot 10^{-11}$ cm [17,50,56].

A definição de termos e unidades relativas à radioatividade é essencial para o estabelecimento de padrões adequados ao uso de radionuclídeos. Assim sendo, atribui-se o nome atividade ao número de desintegrações, ou seja, emissões de radiação particulada ou eletromagnética, por unidade de tempo. A sua unidade usual é curie, cujo símbolo é Ci, e que representa a atividade de um nuclídeo com taxa de desintegração igual a $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo. No entanto, a unidade sugerida pelo Sistema Internacional de Unidades é o bequerel (Bq), que equivale a uma desintegração por segundo.

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps} = 2,703 \cdot 10^{-10} \text{ Ci}$$

Atividade específica é a atividade expressa em relação à massa do material radioativo (Ci/g). Convém frisar que atividade é um conceito momentâneo: à medida que há desintegração, o número de átomos do nuclídeo-pai vai se tornando menor, fazendo com que

esta varie a cada instante. Utiliza-se, então, o conceito de meia-vida ou período ($t_{1/2}$), que é o intervalo de tempo em que se reduz à metade o número daqueles átomos, como indicado:

$$t_{1/2} = \ln 2 / \Lambda \quad (10)$$

onde Λ é a constante de desintegração de um material radioativo.

Chama-se dose de radiação absorvida à energia média depositada pela radiação ionizante por unidade de massa. O rad e o gray (Gy) são unidades comuns para expressá-la, sendo o último indicado pelo Sistema Internacional de Unidades.

$$1 \text{ rad} = 10^{-2} \text{ erg.g}^{-1} = 10^{-2} \text{ J.kg}^{-1} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

Finalmente define-se taxa de dose que é a dose de radiação em função do tempo, dada por Gy.s^{-1} ou rad.s^{-1} .

5.2. FONTES DE RADIAÇÃO GAMA

As fontes emissoras de raios gama mais encontradas são provenientes de Cobalto-60 e Césio-137, apresentando meias-vidas de 5,26 e 30,17 anos, respectivamente. O primeiro decai através de dois esquemas com probabilidades distintas, conforme indicado na Figura II.5.1, sendo possível a emissão de duas radiações gama com 1,173 e 1,332 MeV (99,99 % dos casos) ou numa minoria de eventos (0,01 %) com energia de 1,332 MeV. Por outro lado, o Césio-137, apesar de uma meia-vida maior, emite um único raio gama, menos energético (0,66 MeV), de tal forma que o primeiro nuclídeo

costuma ser o agente de escolha.

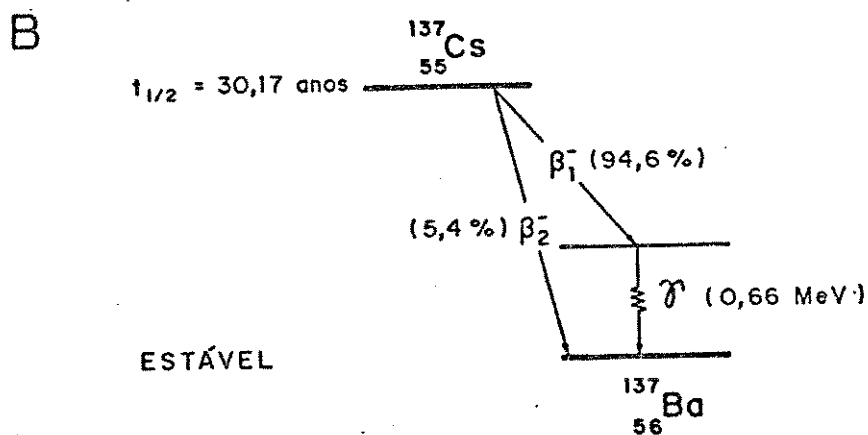
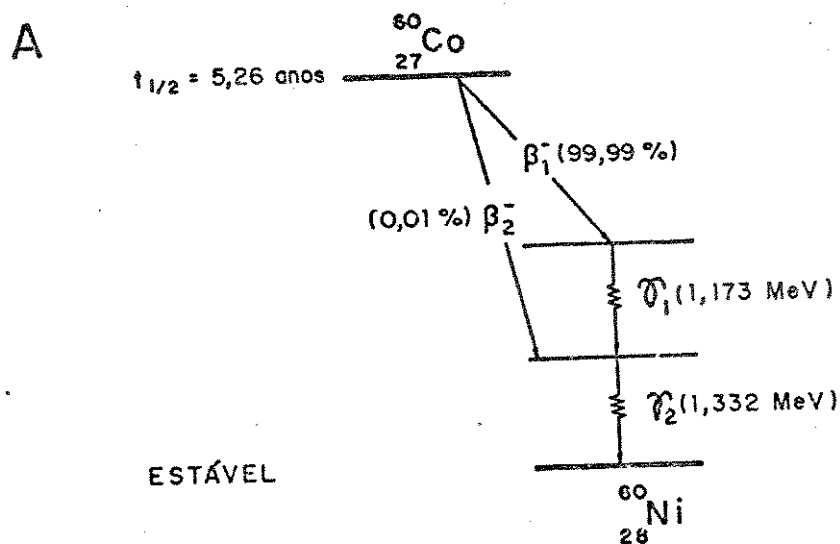


Figura 11.5.1 - Esquema do Decaimento de Radionuclídeos.

(A) Cobalto-60; (B) Césio-137.

O Cobalto-60 é proveniente do bombardeamento do Cobalto-59 com nêutrons térmicos em reator nuclear, estando sua atividade relacionada ao número de átomos totais presentes, ao fluxo de nêutrons a que foi submetido e ao tempo desta exposição. A reação pode ser representada por:



Existem dois tipos básicos de irradiadores, além de variações decorrentes da combinação de ambos para aplicação industrial. O primeiro tem a fonte fixada no interior de um poço de chumbo, onde a amostra é inserida, dispondo-se sempre na mesma posição. Com isto, a dose absorvida pela amostra dependerá do tempo de exposição à fonte e da radioatividade desta. No segundo caso, é percorrido um labirinto para se ter acesso à fonte e a dose de radiação estará relacionada, além dos fatores já citados, à distância entre a amostra e o agente emissor [17].

5.3. Absorção das Radiações

A transferência de energia de uma partícula ou fóton para os átomos do meio, através do qual a radiação está passando, denomina-se absorção da radiação e dá-se, sobretudo, por dois mecanismos, a ionização e a excitação. Devido às diferenças existentes entre as partículas e fótons, em termos de cargas e massas, cada uma delas atua à sua própria maneira com a matéria.

Quando os raios gama interagem com orbitais atômicos ou



moleculares podem ocorrer três processos: efeito fotoelétrico, efeito Compton ou formação de pares, dependendo fortemente da energia dos fótons incidentes [4,50,53]. Nos três casos, são ejetados elétrons que possuem energia cinética suficiente para induzir ionizações e excitações eletrônicas adicionais nas moléculas do meio.

No efeito fotoelétrico, o fóton transfere toda sua energia (menor que 0,5 MeV) ao incidir sobre um átomo, sendo capaz de deslocar um elétron-orbital, o que resulta na formação de um par de íons (átomo positivo e elétron ejetado).

O efeito Compton processa-se também entre o fóton e o elétron orbital, diferindo do anterior por não haver a transferência total da energia do raio gama (0,5 a 1,5 MeV), que é, a seguir, defletido em outra direção com sua energia reduzida.

O fenômeno da formação de pares ocorre quando um fóton de energia igual ou superior a 1,02 MeV penetra no campo elétrico existente próximo a um núcleo, materializando-se em duas partículas: um pósitron e um elétron. O primeiro por ter vida efêmera, aniquila-se em interação com um elétron do meio, sendo o equivalente energético de suas massas emitido sob a forma de dois fótons de aniquilação (0,511 MeV cada).

Em resumo, as interações entre radiações ionizantes e a matéria dão origem a espécies instáveis como íons, moléculas eletronicamente excitadas e radicais, que podem ser convertidas a intermediários de vida mais longa ou produtos estáveis por combina-

ção ion-ion ou radical-radical ou ainda, em menor porcentagem, co-
mo exemplificado na reação (E) da Figura 11.5.2 [53].

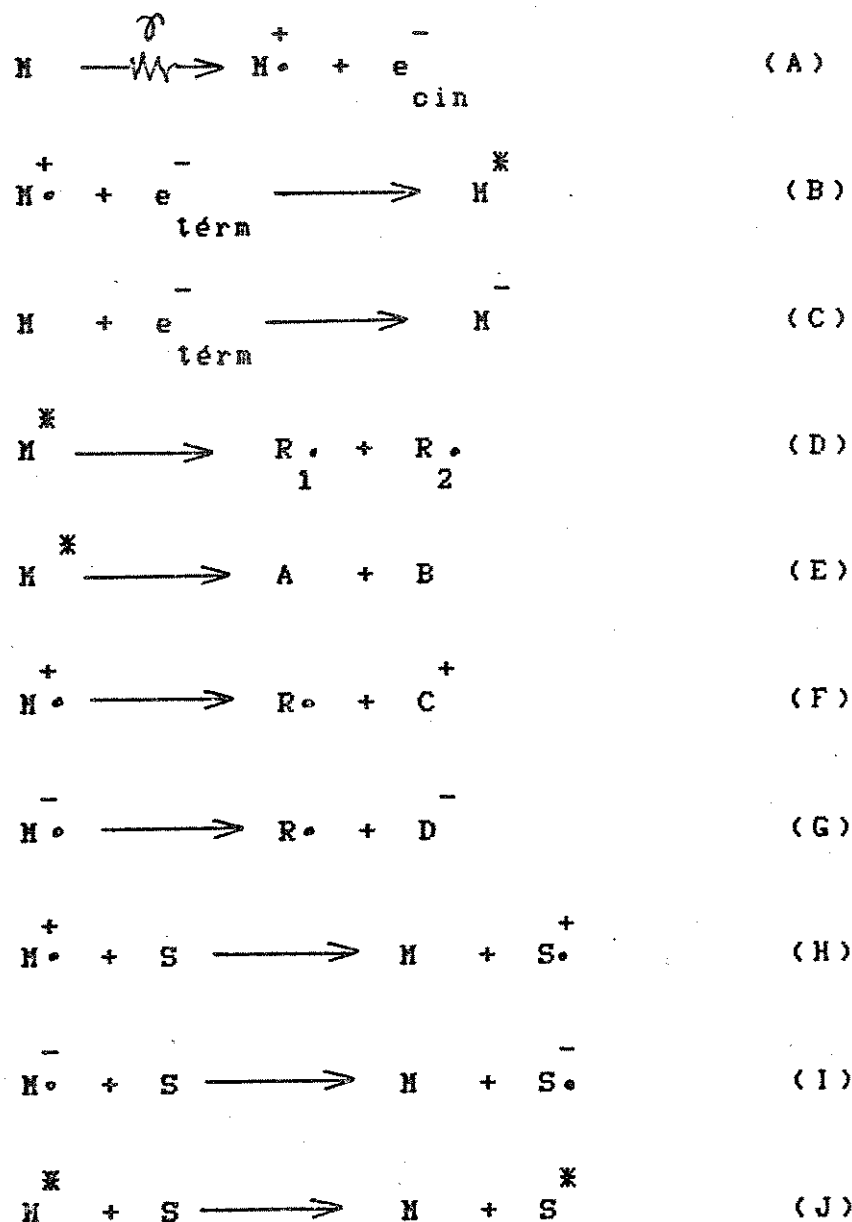


Figura 11.5.2 - Esquema Representativo da Formação e Desapareci-
mento de Intermediários nas Reações Devido à
Interação dos Raios Gama com a Matéria.

5.4. Efeitos da Radiação Gama em Polímeros

A exposição de polímeros a radiações de alta energia leva a mudanças nas propriedades físicas destes, através de reações químicas que são representadas por dois processos principais relacionados à massa molecular: a formação de cadeias maiores (entrecruzamento) ou menores (degradação). Estes fatores podem ocorrer simultaneamente e o predominante pode ser determinado de acordo com os valores relativos entre $G(S)$ e $G(X)$, onde os índices G indicam o número de moléculas ou átomos produzidos ou decompostos quando 100 eV de energia são absorvidos. $G(S)$ e $G(X)$ representam, respectivamente, o rompimento de ligações nas cadeias do polímero e a formação de novas ligações intermoleculares para 100 eV [53].

O mecanismo de entrecruzamento, isto é, da formação de ligações entre as diferentes moléculas dos polímeros, parece não estar ainda bem estabelecido e, provavelmente, varie de caso a caso. No entanto, alguns processos têm sido sugeridos [44]:

- A. Clivagem de uma ligação C-H em uma cadeia do polímero, seguida pela abstração pelo primeiro H- de um segundo átomo de hidrogênio da cadeia vizinha para produzir hidrogênio molecular. As duas cadeias radiculares então combinam-se formando a ligação entrecruzada, conforme representado pela Figura 11.5.3. Este processo produz diretamente os entrecruzamentos encontrados, tendo boa aceitação.
- B. Migração de dois "sítios" de radicais, produzidos por clivagem da ligação C-H, ao longo das cadeias do polímero até os

dois ficarem em posição adjacente para combinarem-se e formar a ligação entrecruzada.

C. Reação de grupos insaturados com átomos de hidrogênio para formar radicais que, em combinação, formam a ligação entrecruzada.

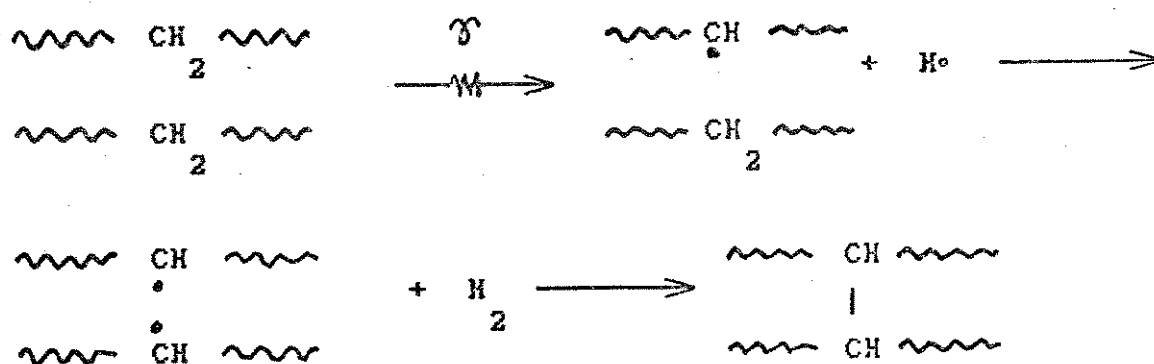


Figura II.5.3 - Esquema Representativo do Entrecruzamento.

Uma regra prática é apontada quando se deseja prever a ocorrência de polimerização ou degradação em um material, embora existam exceções, como para (polifenilvinilcetona) [53]. De acordo com essa regra, polímeros que apresentam estruturas com carbono tetrassubstituído (Figura II.5.4 - tipo C) tendem a degradar, enquanto que aqueles semelhantes aos tipos A e B tendem a formar ligações entrecruzadas.

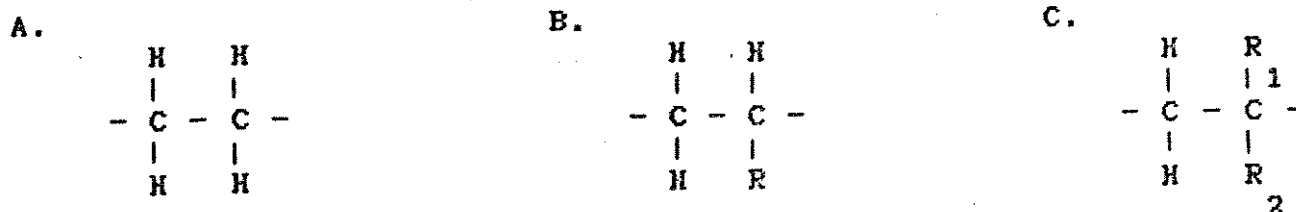


Figura II.5.4 - Tipos de Unidades Estruturais.



CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIAIS

1.1. Reagentes e Solventes

Neste trabalho a denominação dos produtos químicos usados vem acompanhada, respectivamente, pela procedência, código do fabricante, quando disponível, e grau de pureza, definido como se segue:

C - comercial;

E - para espectroscopia;

MRC - material de referência para cromatografia;

P - purificado no Laboratório de Cromatografia/Radioquímica [4];

PA - para análise;

PAR - para análise de resíduos de pesticidas.

- acetato de etila

Merck, 9623, PA.

- acetona

Merck, 14, PA.

- anilina

Merck, P.

- cloreto de cálcio

Merck, 2389, PA.

- cloroformio

Merck, 2445, PA.

- diclorometano

Art Lab, 222, PAR.

- diclorodimetilsilano (DMCS)

Analabs, 095A, MRC.

- ésteres metílicos de diferentes ácidos graxos
(heptanoato, octanoato, nonanoato e decanoato)

Poliscience Corporation, MCR.

- 2-etil-1-hexanol

Aldrich, 2916-8, E.

- 2-heptanona

Aldrich, 15,769-4 , MRC.

- n-hexano

Merck, 15832, PA.

- mistura de hidrocarbonetos de cadeia normal (n-C₁₀ a n-C₁₇) em
n-hexano a 0,1% (m/m)

Rhodia, MRC.

- n-undecano

Anspec, A-703, MRC.

1.2. Materiais de Recheio para Colunas Cromatográficas

1.2.1. Fases Estacionárias Líquidas

- Poli(dimetilsiloxano): DC-200

Supelco, Inc., 2-1095, comercial (12,500 cts).

- Poli(50 %-metil / 50 %-3,3,3-trifluoropropilsiloxano): DC-QF-1, também designada por QF-1 e QF-1-0065

Dow Corning, C (preparação do lote No. 1);

Ohio Valley Specialty Chemical, Co., 1021, comercial (preparação do lote No. 2).

1.2.2. Suporte Sólido

- Chromosorb W silanizado 80/100 (terra diatomácea aquecida com carbonato de sódio acima de 900 °C, agente de silanização não indicado; tamanho das partículas - 80 a 100 mesh)

Carlo Erba, 085216200.

1.3. Gases Usados para a Análise Cromatográfica

1.3.1. Gases Utilizados nas Análises Cromatográficas com as Misturas de Fases

- Ar sintético (comburente para a chama)

Oxigênio do Brasil, 80% N / 20% O₂.

- Hidrogênio (combustível para a chama)

AGA, alta pureza.

- Nitrogênio (gás de arraste)

AGA, ultra puro.

- Metano (determinação de t_M)

Matheson Co., ultra-puro.

1.3.2. Gases Utilizados nas Análises Cromatográficas com as Fases Individuais sobre Suporte

- Ar comprimido purificado através de uma peneira molecular 4 A e cloreto de cálcio (comburente para a chama)

Oxigênio do Brasil.

- Hidrogênio (combustível para a chama)

Oxigênio do Brasil.

- Nitrogênio (gás de arraste)

White-Martins.

- Gás de cozinha (determinação de t_M).

M

1.4. Outros

- Extran MA 01 alcalino

Merck, 7555.

- Lã de vidro silanizada
Intralab, PN 82-0060000-20.
- Peneira molecular 4A
Ventron.

2. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Foram empregados os seguintes equipamentos:

- Analisador térmico Du Pont modelo 1090 B e Analisador termogravimétrico Du Pont modelo 951.
- Balanças analíticas:
 - Sartorius (Carl Zeiss do Brasil);
 - Mettler modelo H 64.
- Espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer modelo 399 B.
- Forno Marshall Varian modelo 1023.
- Irradiador JS 6300 Cobalto-60 da AECL (Atomic Energy of Canada Limited).
- Linha de vácuo equipada com uma bomba de vácuo Sargent Welch Scientific Co. modelo 1400.
- Sistema para análise de dados:
 - Microcomputador Nexus da Scopus;
 - Impressora Prológica 720;
 - Framework III.

- Sistemas para cromatografia:

- Cromatógrafo a gás Varian modelo 1740, equipado com detector por ionização em chama e acoplado a um registrador potenciométrico Servogor S modelo R 541, em escala de 1 mV;
- Cromatógrafo a gás Varian modelo 3700, equipado com detector por ionização em chama e acoplado a um registrador potenciométrico Omega (Intralab) modelo 2020, em escala de 1 mV.
- Sistema de enchimento de colunas a vácuo (Rhodia - Grupo Rhône-Poulenc; uso interno).
- Ultra-som Sonifier B-12 (Branson Sonic).
- Vibrador elétrico marca "Vibro Graver" Eletro Engraver modelo 74.

3. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE RECHEIO

3.1. Recobrimento do Suporte

Determinado o solvente adequado para cada fase estacionária, através de indicações dos fabricantes e/ou ensaios rápidos de solubilidade, efetuou-se a impregnação do suporte pelo método da evaporação [57], utilizando a relação massa/massa (m/m).

Este método consistiu em dissolver a(s) fase(s) estacionária(s) líquida(s), previamente pesada(s), em volume apropriado de solvente, através de ultra-som com sonda interna (20 kHz) por aproximadamente cinco minutos, seguida pela adição lenta do supor

te, também em quantidade adequada, sob agitação magnética não vigorosa, que persistiu por mais duas horas. Tentou-se, com isto, garantir uma melhor distribuição da(s) fase(s) líquida(s) sobre o suporte sem, contudo, romper as cadeias poliméricas ou o suporte.

O material foi então levado à capela, para a completa evaporação do solvente, após ser transferido para uma placa de vidro Pyrex. Procurou-se empregar um recipiente com superfície plana e tamanho suficiente para permitir a deposição de uma camada uniforme de material de recheio com espessura ao redor de um centímetro, na tentativa de manter a homogeneidade do meio.

As percentagens de fase líquida em mistura ou não sobre o suporte Chromosorb W silanizado 80/100, que se encontram na Tabela III.3.1, foram calculadas a partir das pesagens iniciais.

Tabela III.3.1 - Materiais de Recheio Preparados

Fase Estacionária Líquida	Solvente de Preparação	Código da Série	No. Lote
14% DC-200	clorofórmio	A	1
14% DC-QF-1	acetona	B	1
9% DC-200 / 5% DC-QF-1	acetato de etila/ clorofórmio 4:1 (v/v)	C	1
14% DC-QF-1	acetato de etila	B	2
9% DC-200 / 5% DC-QF-1	acetato de etila/ clorofórmio 4:1 (v/v)	C	2

3.2. Preparações Adicionais

Com o intuito de se avaliar o efeito de diferentes formas de preparação de misturas de fases estacionárias sobre suporte, optou-se pela preparação de mais duas séries de amostras, inclusas no lote No. 1, contendo a mesma composição final de C ("mixed bed"). Obteve-se, desta forma, as preparações D e E através da mistura, em proporção adequada, e homogeneização manual dos recheios das séries A e B, ou seja, mistura de suporte mais DC-200 com suporte mais DC-QF-1 ("mixed coating"). Conforme pode ser verificado na Figura III.3.1, estas últimas preparações diferem com relação à etapa em que se processou a irradiação. A primeira corresponde à mistura de fases não irradiadas, para posteriormente serem submetidas à radiação gama. A outra equivale à mistura de fases previamente irradiadas na mesma dosagem.

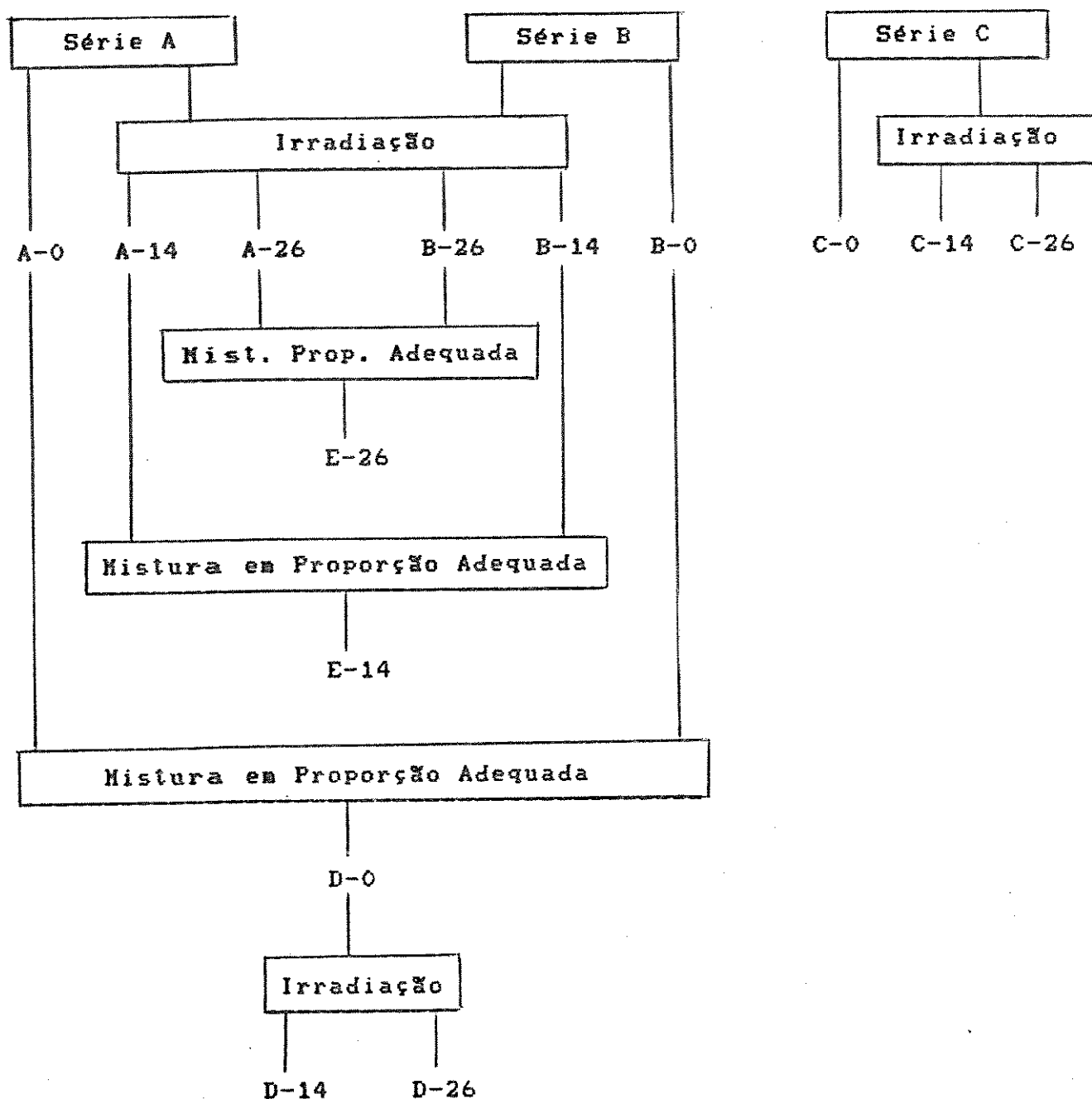


Figura III.3.1 - Esquema da Preparação dos Materiais de Recheio.

Séries avaliadas: S= A, B, C, D e E; S-0= material não irradiado; S-14 e S-26= materiais irradiados com 140 kGy e 260 kGy, respectivamente.

3.3. Preparo das Amostras para Irradiação

Reservou-se para cada uma das séries anteriormente preparadas uma porção de material para ser testado sem ser submetido à irradiação e o restante foi dividido em duas porções a serem irradiadas em diferentes doses.

As amostras do lote No. 1 foram acondicionadas em ampolas de vidro Pyrex que, por sua vez, foram seladas em maçarico, pelo aquecimento até próximo ao amolecimento do vidro, em condições ambientes. A quantidade de material colocada em cada ampola foi suficiente para se obter cerca de quatro e meio gramas de recheio para cada condição estudada, o que correspondia ao máximo de material disponível.

Utilizou-se para o outro lote um sistema de selagem a vácuo, efetuado com auxílio de uma torneira de teflon de três vias. Assim sendo, a ampola contendo material de recheio pôde ser interligada a um reservatório (balão de borracha) de nitrogênio e a uma bomba de vácuo. O procedimento adotado [4], consistiu em submeter primeiramente a amostra a vácuo, seguido por exposição ao nitrogênio, pela manipulação da torneira. Estas etapas foram repetidas por mais duas vezes, então as ampolas foram finalmente fechadas sob vácuo. Uma vez que o segundo lote foi obtido para análises complementares, não sendo avaliado o seu comportamento cromatográfico, uma quantidade menor de amostra foi preparada, correspondendo a aproximadamente um grama por ampola.

3.4. Imobilização por Irradiação

Uma representação esquemática do irradiador empregado, com capacidade a comportar uma fonte radioativa em torno de $5 \cdot 10^5$ Ci de Cobalto-60, é mostrada na Figura III.3.2. A unidade se encontra instalada em uma câmara de paredes espessas, construída de concreto de alta densidade, possuindo ainda uma piscina com capacidade de trinta e seis mil litros de água desmineralizada, onde se deposita a fonte quando inoperante, para a blindagem da radiação gama. Esta contém dois módulos com cinquenta e quatro cilindros cada. Estes últimos, por sua vez, são constituídos por dezesseis tarugos de Cobalto-60, duplamente encapsulados em aço inoxidável (Figura III.3.3) [36].

A fonte radioativa ao ser emersa por um sistema pneumático, acionado por controle remoto, posiciona-se aproximadamente no centro geométrico das caixas padronizadas com material a ser irradiado. Estas são introduzidas no irradiador por meio de uma esteira de transporte automático, numa trajetória pré-determinada, que se verifica primeiramente defronte ao módulo inferior, para posteriormente serem elevadas até o módulo superior e iniciar o curso reverso. Isto permite que os produtos circulem ao redor da fonte recebendo uma dosagem uniforme de radiação. De acordo com a atividade da mesma, é estipulado um período de duração para cada ciclo, ou seja, um tempo no qual as caixas ficam circulando pelo equipamento, até que a amostra receba a dosagem conveniente. Estando o irradiador ajustado para uma dose de 20 kGy (2 Mrad) por



ciclo, controlou-se a dose de radiação recebida pelas ampolas pelo número de ciclos percorridos dentro do mesmo. Toda a operação dá-se à temperatura ambiente.

As amostras ampoladas foram submetidas a 140 e 260 kGy, com base em resultados de trabalhos anteriores com fases estacionárias apolares [4].

3.5. Imobilização por Tratamento Térmico

Na tentativa de se avaliar a imobilização via tratamento térmico de uma das misturas de fases em estudo (série C, lote No. 2), submeteu-se ao aquecimento, em forno a 300 °C por doze horas, os materiais de recheio recém-preparados acondicionados em ampolas seladas a vácuo. Este método consistiu numa modificação do trabalho de Petsev et al. [48], em que empregaram uma coluna hermeticamente fechada aquecida em forno de cromatógrafo.

CORTE EM PERSPECTIVA

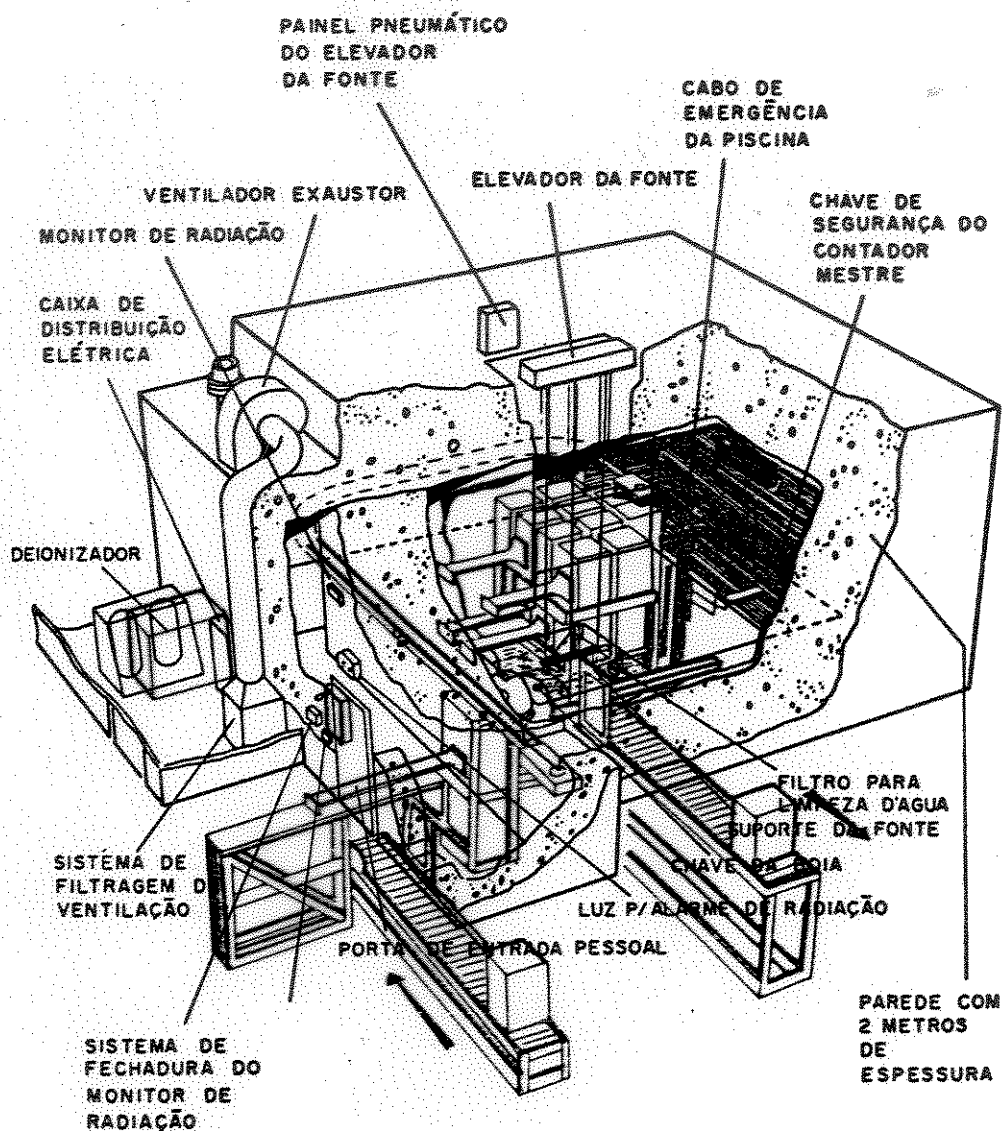


Figura III.3.2 - Irradiador JS 6300 Cobalto-60 em Perspectiva.

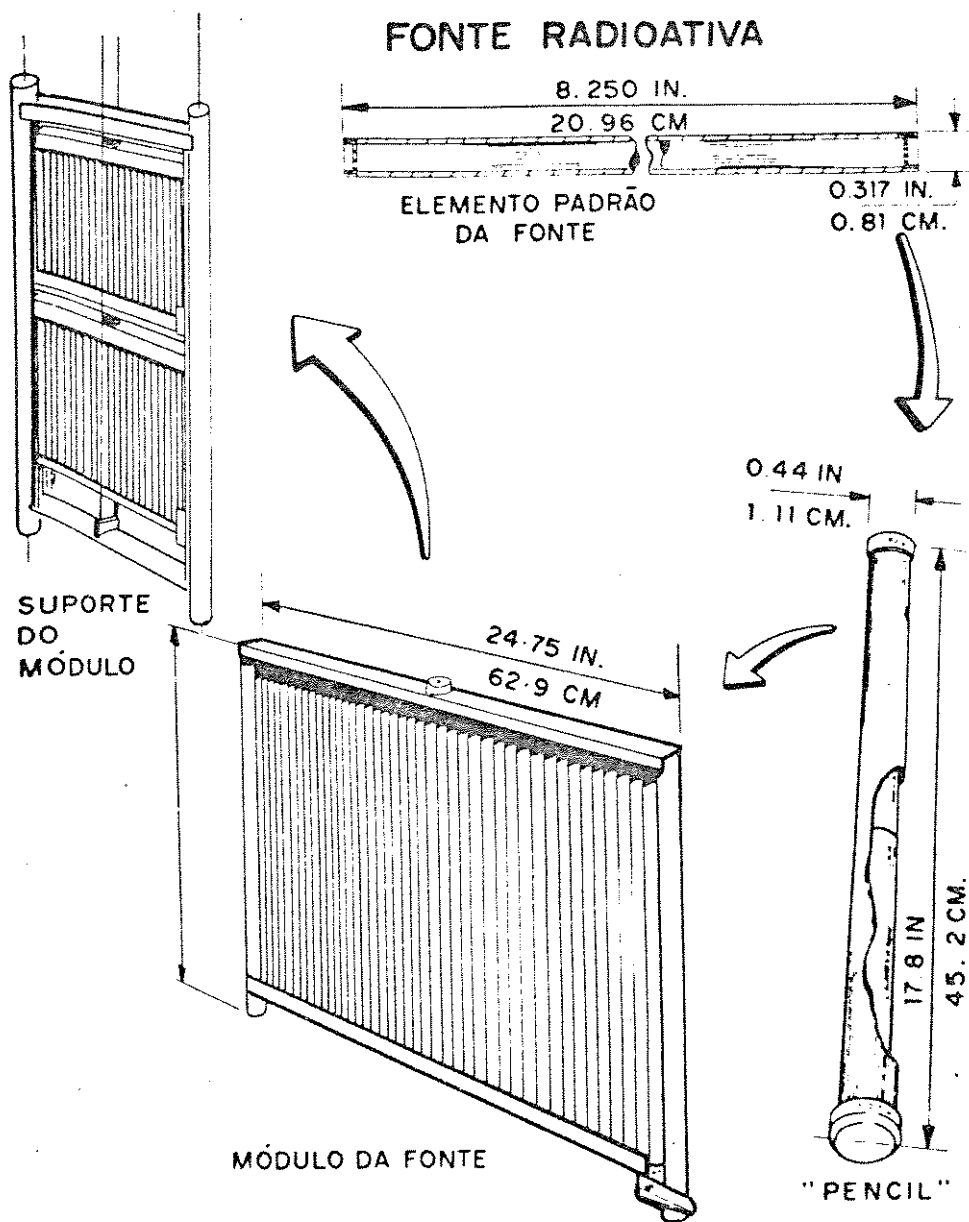


Figura III.3.3 - Esquema das Placas de Cobalto-60 Contidas no Irradiador.

4. TÉCNICAS EMPREGADAS PARA AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS DE RECHEIO

4.1. Teste Químico - Extração por Solventes em Soxhlet

O método adotado para extração consistiu em uma modificação daquele apresentado por Sanchez et al. [51]. Tais extrações foram efetuadas com os materiais de recheio após a impregnação, assim como após a irradiação, com a finalidade de se determinar a quantidade de fase estacionária líquida em mistura ou não sobre suporte.

Foram feitas extrações com solventes de diferentes polaridades, incluindo os de preparação. Utilizou-se a sequência hexano/ clorofórmio/ acetona (método I), bem como a substituição do último solvente por acetato de etila (método II), numa segunda batelada de testes.

A estimativa do desvio padrão do método em ambos os casos foi avaliada por intermédio de amostras diferentes por não se dispor de quantidade suficiente de material de mesma especificação para tal. Um teste de significância foi aplicado entre os dois métodos ao nível de 95 % de confiança, mostrando que não houve diferenças marcantes entre eles, sendo possível usar um ou outro, embora o método I proporcione menor estimativa de desvio padrão. Também foram efetuados ensaios para a determinação do tempo necessário de extração para cada solvente, ficando estabelecido um período de seis horas (Apêndice A).

Colocou-se aproximadamente 0,3 g de material de recheio num pesa-filtro, que foi introduzido num extrator Soxhlet, apoiado em um suporte de vidro (Figura III.4.1). A fim de se direcionarem as gotas do solvente provenientes do condensador sobre a amostra, colocou-se um funil de vidro sobre um suporte metálico adaptado ao pesa-filtro.

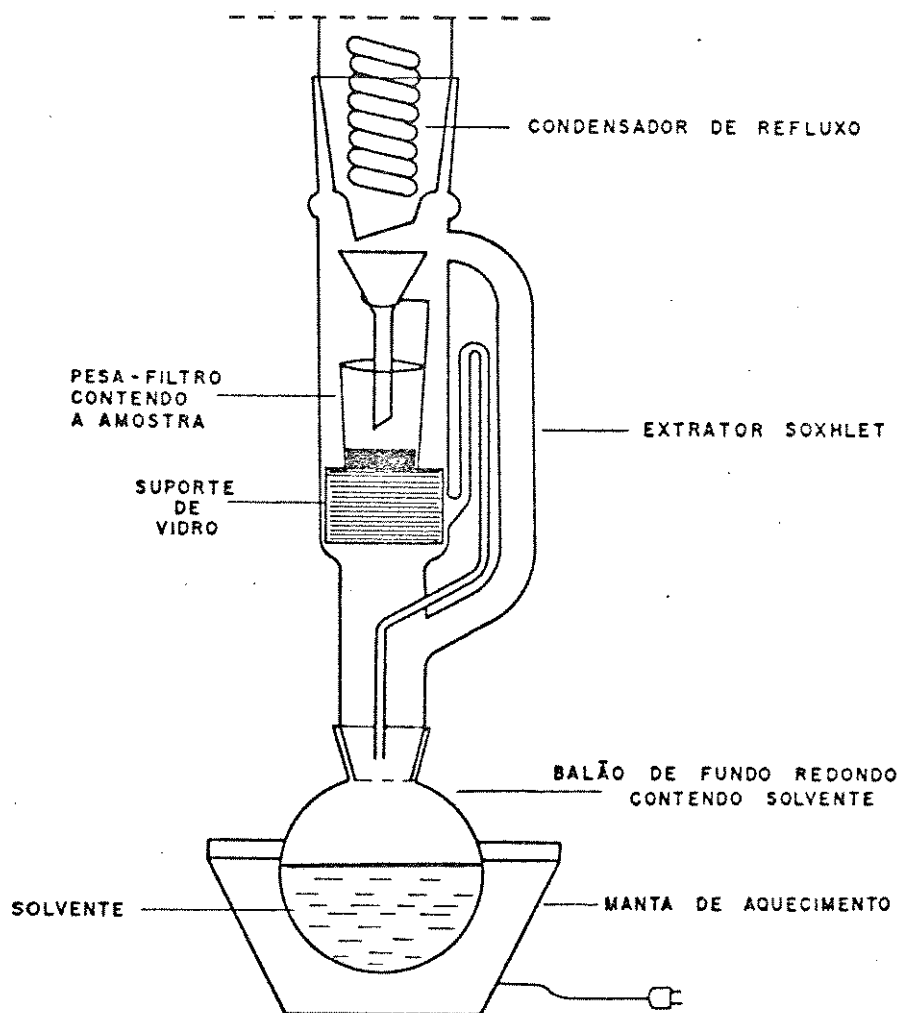


Figura III.4.1 - Sistema Usado para Extrações.

O topo do frasco contendo a amostra foi colocado acima do sifão do extrator, para evitar turbulência com perda da amostra.

Concluído o período de extração, o pesa-filtro foi removido do conjunto e, através de uma pipeta de Pasteur, retirou-se o excesso de solvente (até cerca de um centímetro acima do material sólido). Este foi então colocado no interior de um béquer, coberto com uma placa de Petri e mantido em capela por cerca de doze horas para que o solvente evaporasse. Finalmente, o material foi levado à estufa por uma hora a 120 °C, seguido por resfriamento em dessecador por trinta minutos, antes da pesagem em balança analítica. Esta etapa de secagem foi repetida até valor constante.

Os valores obtidos foram transformados em percentuais como mostra o exemplo da Tabela III.4.1.

Tabela III.4.1 - Percentagens Extraídas da Mistura de Fases Estacionárias (Série C) sobre Chromosorb W Silanizado

No. Lote	Cód.	Massa Inicial (g)	Massa (g) após Extração com			Quantidade Extraída (%)			
			sv1	sv2	sv3	sv1	sv2	sv3	Total
1	C-0	0,33865	0,30727	0,29606	0,28884	9,27	3,31	2,13	14,71
1	C-14	0,32331	0,30828	0,30071	0,29542	4,65	2,34	1,64	8,63

* Total de massa perdida na extração.

sv1 = n-hexano; sv2 = clorofórmio; sv3 = acetona.

Considerando que 14,71 % representa o total de fase estacionária sobre o suporte, valor consistente com aquele que se propunha a preparação e admitindo a presença de uma incerteza, conforme indicado no Apêndice B (item B.1), a percentagem de fase estacionária líquida que foi imobilizada pode ser expressa segundo indicado na Tabela III.4.2.

Tabela III.4.2 - Percentagens de Imobilização de Material de Recheio (Série C)

No. Lote	Código Amostras	Quantidade Extraída (%)		Quantidade Imobilizada(%)
		Absoluta*	Relativa**	
1	C-0	15±1	100±10	0±20
1	C-14	8.6±0.7	59±7	40±10

* Em relação ao total de massa perdida na extração.

** Em relação à quantidade inicial, admitindo que todo material não irradiado foi extraído.

4.2. Testes Físicos

4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros foram obtidos com medidas de intensidade relativa, no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , sendo utilizadas pastilhas de brometo de potássio a 0,5% (m/m) para todos os materiais de recheio em estudo, assim como para o suporte. As fases

estacionárias líquidas puras foram analisadas em cela de cloreto de sódio.

O teste foi empregado com finalidades qualitativas, antes e após cada processo de extração, bem como depois da aplicação do teste de estabilidade térmica em coluna (item 4.3.3. deste capítulo), a fim de verificar a presença ou não de determinados grupos funcionais.

4.2.2. Análise Termogravimétrica

Os dados obtidos com a operação programada para um aquecimento de 10 °C/ min da termobalança referem-se à análise de cerca de 5 mg de cada um dos diversos materiais de recheio, bem como do suporte e das fases líquidas puras. O teste foi efetuado sob atmosfera de nitrogênio purificado por borbulhamento em um frasco lavador de 500 ml contendo uma solução molar de sulfeto de vanádio, zinco metálico (300 g) e mercúrio (5 ml), seguido pela passagem por meio de uma coluna com carbonato de cálcio e sílica gel granulada como indicador (Co (II)), de forma a ficar livre de oxigênio, traços de umidade e dióxido de carbono, que poderiam eventualmente ocasionar reações nos materiais.

Os registros gráficos resultantes constam dos respectivos percentuais de massa, no eixo das ordenadas, e a temperatura, no eixo das abscissas, conforme indicado na Figura III.4.2.

A partir dos dados gráficos, pôde-se estabelecer o percen

tual de perda de massa para cada caso e a faixa de temperatura na qual se deu este processo, o que será oportunamente expresso em tabelas.

As leituras de início e término de perda de massa nos termogramas estão sujeitas a uma imprecisão; no entanto, as respectivas incertezas não foram avaliadas, como nos demais métodos, uma vez que esta técnica foi usada somente para captar modificações grosseiras de comportamento frente ao calor.

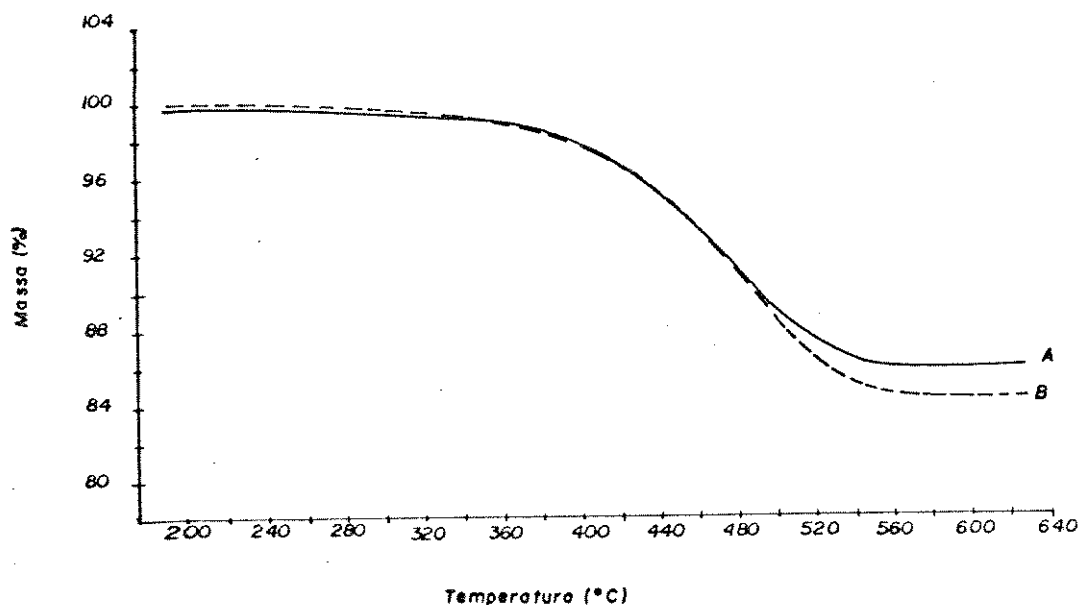


Figura III.4.2 - Termogramas Obtidos para Materiais de Recheio Contendo 9 X DC-200 / 5X DC-QF-1 (m/m) sobre Suporte. (A) C-0; (B) C-14.

4.3. Testes Cromatográficos

4.3.1. Preparação das Colunas

Os materiais de recheio codificados como séries C, D e E foram analisados na primeira etapa do projeto, segundo os procedimentos usuais do laboratório da empresa em que se efetuaram os testes, conforme descrito a seguir.

Utilizaram-se colunas espiraladas de vidro Pyrex com dimensões de 1,15 m de comprimento e 2,2 mm de diâmetro interno. Antes de serem submetidas ao processo de silanização, foram lavadas com solução de Extran para a possível eliminação de gorduras, água desmineralizada em abundância, para a remoção do detergente e acetona. Finalmente empregou-se nitrogênio para a eliminação do excesso desta última, seguido pela secagem em estufa a 120°C por 20 minutos.

A silanização, que teve como objetivo eliminar os centros de adsorção (grupos hidroxilas superficiais) existentes no vidro, foi efetuada com diclorodimetilsilano, o qual foi introduzido numa das extremidades da coluna de vidro por intermédio de uma seringa de 50 ml, de forma a recobrir as paredes do tubo internamente formando uma fina camada. A seguir, as extremidades da coluna foram vedadas com teflon e o material foi colocado em estufa a 120°C por uma hora. Efetuou-se então a lavagem para remoção do excesso de reagente com uma sequência de cerca de 50 ml de cada um dos seguintes solventes: tolueno, metanol e acetona.

O enchimento das colunas deu-se com auxílio de vácuo e vibração (vibrador elétrico), por acréscimo do material de recheio em pequenas quantidades e com um curto intervalo de tempo entre as adições, para que se processasse uma compactação adequada.

As extremidades dos tubos foram preenchidas com lã de vidro silanizada, de modo que as porções dos mesmos que adentrassem no injetor ou no detector não contivessem fase.

Antes de serem avaliadas, as colunas foram condicionadas no forno do cromatógrafo, conectadas apenas do lado do injetor por 24 horas, com uma vazão de nitrogênio de 20 ml/min e temperatura de 200°C (50°C abaixo da temperatura máxima de uso recomendada para estas fases).

Finalizando o projeto, os materiais classificados como séries A e B foram avaliados em tubos de aço inoxidável de 1,00 m de comprimento por 2,0 mm de diâmetro interno. A lavagem descrita previamente foi seguida pelo enchimento através da adição de pequenas porções do material de recheio alternativamente nas duas extremidades de cada tubo, sob a forma de "U", preso a um suporte, juntamente a vibrações (vibrador elétrico) para uniformizar a densidade deste. Após a adição da lã de vidro nas extremidades das colunas, estas foram espiraladas de forma a serem adaptadas ao forno do equipamento, através de conexões apropriadas. O período de condicionamento usado foi de 12 horas a 200°C, com vazão de nitrogênio equivalente a 20 ml/min.

4.3.2. Avaliação das Colunas por Cromatografia Gasosa

Embora poder-se-ia garantir reprodutibilidade de resultados através da avaliação de colunas em duplicata de mesmo material de recheio, este procedimento não pôde ser adotado em virtude da disponibilidade de tempo para uso do equipamento e, em alguns casos, pela limitação da quantidade daquele material. Assim sendo, como parâmetros de controle foram usadas as respectivas massas de fases sobre suporte e a pressão de entrada em cada coluna. Algumas características destas colunas são mostradas na Tabela III.4.3.

Vários parâmetros cromatográficos foram analisados inicialmente, sendo os mais significativos aqueles referentes ao poder de separação (R_s), eficiência (n) e assimetria dos picos (A_s). Para isto, foram usadas quatro misturas orgânicas sintéticas listadas na Tabela III.4.4, juntamente a algumas especificações de seus componentes. Com exceção da mistura 1, que não foi testada para as séries A e B, as demais foram empregadas em todas as colunas.

Tabela III.4.3 - Algumas Características das Colunas Preparadas

Código do Material de Recheio	Dose (kGy)	Tubos		Massa de Recheio na Coluna (g)
		Material	Dimensões compr.(m) X d.i.(mm)	
A-0	0	aço inox	1,00 X 2,0	1,60
A-26	260	aço inox	1,00 X 2,0	1,62
B-0	0	aço inox	1,00 X 2,0	1,62
B-26	260	aço inox	1,00 X 2,0	1,64
C-0	0	vidro	1,15 X 2,2	1,36
C-14	140	vidro	1,15 X 2,2	1,30
C-26	260	vidro	1,15 X 2,2	1,34
D-0	0	vidro	1,15 X 2,2	1,30
D-14	140	vidro	1,15 X 2,2	1,32
D-26	260	vidro	1,15 X 2,2	1,30
E-14	140	vidro	1,15 X 2,2	1,34
E-26	260	vidro	1,15 X 2,2	1,30

Tabela III.4.4 - Misturas Orgânicas Sintéticas Utilizadas na Avaliação das Colunas

Mistura/ Componente	Solvente	Compostos	P.E. (°C)	Conc. %
1.1	n-hexano	n-decano	174	0,1
1.2		n-undecano	196	0,1
1.3		n-dodecano	216	0,1
1.4		n-tridecano	234	0,1
1.5		n-tetradecano	252-254	0,1
1.6		n-pentadecano	270	0,1
1.7		n-hexadecano	287	0,1
1.8		n-heptadecano	302	0,1
2.1	dicloro- metano	heptanoato de metila	172	0,12
2.2		octanoato de metila	194	0,21
2.3		nonanoato de metila	213	0,25
2.4		decanoato de metila	223	0,28
3.1	dicloro- metano	2-heptanona	149	0,15
3.2		anilina	183-186	0,16
3.3		2-etil-1-hexanol	185	0,19
3.4		n-undecano	196	0,11
3.5		octanoato de metila	194	0,28
4.1	dicloro- metano	2-heptanona	149	0,17
4.2		2-etil-1-hexanol	183-186	0,16
4.3		n-undecano	185	0,13
4.4		octanoato de metila	194	0,28

* Valores dados em v/v para a mistura 1 e m/v para as demais.

4.3.2.1. Estabelecimento das Condições Utilizadas nas Separações

A concentração de cada componente nas misturas-teste, com exceção daquela de número 1, bem como as condições cromatográficas empregadas nas análises (Tabela III.4.5) foram estabelecidas para a coluna contendo material de recheio codificada como D-14, cuja escolha foi arbitrária. Uma vez determinadas, as condições cromatográficas foram mantidas para as avaliações realizadas com todas as subseqüentes colunas das séries C, D e E. Algumas condições foram alteradas para as séries A e B em decorrência da mudança de equipamento usado nos testes e apresentam-se sumarizadas na Tabela III.4.6.

Tabela III.4.5- Condições Cromatográficas Empregadas na Avaliação das Colunas com Materiais das Séries C, D e E

Mistura -Teste	Vol. inj. (μ l)	T col. (°C)	T inj. (°C)	T det. (°C)	Vazão de N ₂ (ml/min)	Ganho Total %
1	0,8	100	270	300	20	4
	0,8	145	270	300	20	4
	0,8	85 - 190 (6°C/min)	270	300	20	4
2	0,8	120	220	270	20	8
3	0,8	80	220	270	20	4
4	0,8	100	220	270	20	8

* Amplificador eletrométrico ($\times 10^{-10}$ A / mV) .

Tabela III.4.6- Condições Cromatográficas Empregadas na Avaliação das Colunas com Fases Individuais sobre Suporte

Cód. Série	Mistura -Teste	Vol.inj. (μ l)	T col. ($^{\circ}$ C)	T inj. ($^{\circ}$ C)	T det. ($^{\circ}$ C)	Vazão de N ₂ (ml/min)	Ganho Total %
A	2	0,6	120	220	270	30	8
	3	0,6	110	220	270	30	16
	4	0,6	110	220	270	30	16
B	2	0,6	120	220	270	20	8
	3	0,6	80	220	270	20	4
	4	0,6	100	220	270	20	8

* Amplificador eletrométrico ($\times 10^{-10}$ A / mV).

O método de injeção adotado foi o de agulha fria, isto é, a amostra foi introduzida no corpo de uma seringa de 10 μ l (Hamilton modelo 701 RN), deixando-se a agulha vazia e fazendo-se a injeção imediatamente (Figura III.4.3). O volume injetado corresponde à diferença entre o volume lido antes da injeção e o remanescente após esta.

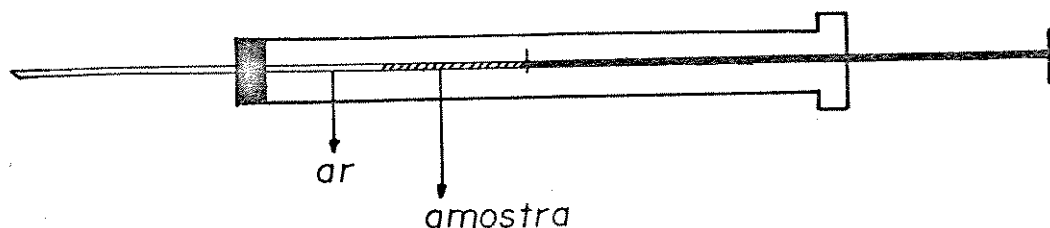


Figura III.4.3 - Esquema do Método de Injeção Utilizado

4.3.2.2. Determinação do Tempo de Retenção de um Sóluto não Retido (t_M)

O tempo de retenção de um sóluto não retido (ou da fase móvel) foi determinado para cada coluna das séries contendo mistura de fases (C, D e E) por meio de injeção de metano em triplicata a três diferentes temperaturas (60, 110 e 160 °C). O procedimento foi repetido para as fases DC-200 (série A) e DC-QF-1 (série B) sobre suporte, usando-se gás de cozinha. Uma vez que os resultados para as diferentes temperaturas mostraram similaridade, o valor de t_M foi dado pela média encontrada em cada caso.

4.3.2.3. Cálculos dos Parâmetros Cromatográficos

Uma vez estabelecidas as condições de análise, as diferentes misturas foram injetadas nas colunas, em geral, ao menos em duplicata, e os respectivos registros gráficos foram obtidos em diferentes velocidades de papel. A partir dos cromatogramas corridos com maior velocidade foram efetuadas as medidas de distâncias de retenção ($d_{R,i}$) e larguras dos picos a meia altura ($w_{h*,i}$), bem como de A e B medidos a 10 % da altura dos mesmos, que foram então convertidas do sistema métrico para unidades de tempo ($t_{R,i}$ e $w_{h,i}$, respectivamente).

Um exemplo de cromatograma é mostrado na Figura III.4.4.

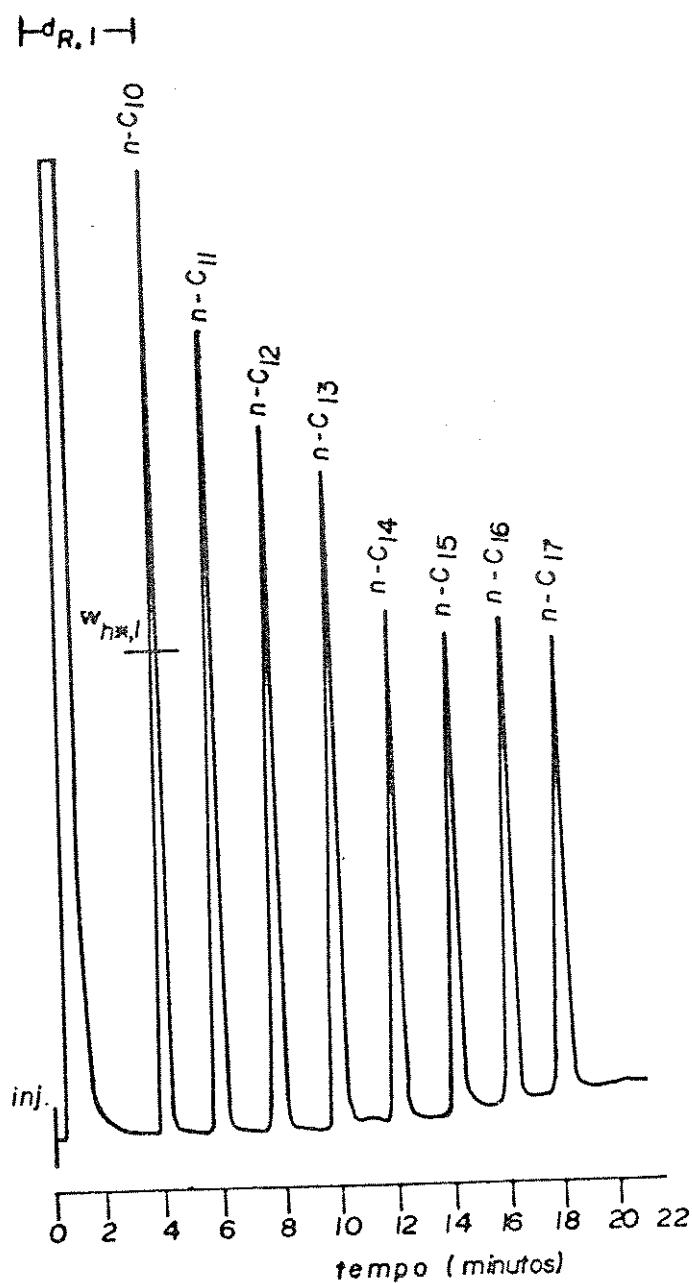


Figura III.4.4 - Cromatograma da Mistura 1 (Tabela III.4.4).

Coluna de vidro: 1,15 m x 2,2 mm; material de recheio: C-0 (9 % de DC-200 / 5 % DC-QF-1 sobre suporte); vazão da fase móvel (M): 20 ml/min; $T_{col} = 85-190^{\circ}\text{C}$ ($6^{\circ}\text{C}/\text{min}$); $T_{inj} = 270^{\circ}\text{C}$; $T_{det} = 300^{\circ}\text{C}$; velocidade do papel registrador = 0,5 cm/min.

Deve ser salientado, no entanto, que estes valores obtidos possuem incertezas, em virtude do uso da régua para medi-los, que são propagadas nos cálculos dos parâmetros cromatográficos, como n , R_s , D_m e A_s .

Utilizando as expressões (1) a (4), discutidas no item B.2 do Apêndice B, foram calculadas as incertezas (Δ) propagadas:

$$\Delta D_m = 1,96 s(D_m) = 1,96 (D_m + 1) \left[\left(\frac{s(d_{R,i})}{d_{R,i}} \right)^2 + \left(\frac{s(d_M)}{d_M} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta n = 1,96 s(n) = 3,92 n \left[\left(\frac{s(d_{R,i})}{d_{R,i}} \right)^2 + \left(\frac{s(w_{h*,i})}{w_{h*,i}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$\Delta R_s = 1,96 s(R_s) = 1,96 R_s \left[\left(\frac{s(w_{h*,i})}{w_{h*,i}} \right)^2 + \left(\frac{s(w_{h*,i+1})}{w_{h*,i+1}} \right)^2 + \left(\frac{s(d_{R,i})}{d_{R,i}} \right)^2 + \left(\frac{s(d_{R,i+1})}{d_{R,i+1}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$\Delta A_{s_{10,i}} = 1,96 s(A_{s_{10,i}}) = 1,96 A_{s_{10,i}} \left[\left(s(B_i) / B_i \right)^2 + \left(s(A_i) / A_i \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Portanto, os diversos parâmetros cromatográficos devem sofrer aproximações, dependentes dos dados acima mencionados, mantendo não mais que um algarismo incerto [13], conforme apresentado no Capítulo IV.

Todos os cálculos foram efetuados com o auxílio de um microcomputador, fazendo uso de uma planilha eletrônica (Software Framework III).

4.3.3. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

A partir da modificação de um teste apresentado por Hórka et al. [33], as colunas recheadas com mistura de fases foram aquecidas por uma hora em cada uma das diferentes temperaturas escolhidas, com vazão de nitrogênio de 20 ml/min, deixando desconectada a extremidade voltada para o detector durante este período, para se evitar o acúmulo de resíduos no mesmo.

Iniciou-se com uma temperatura equivalente a 10 % abaixo da temperatura nominal máxima das fases (225 °C) até 100 °C acima da mesma (350 °C), em intervalos de 25 °C, em geral. Somente a última etapa consistiu em aquecer a 300 °C por doze horas. Após cada período de aquecimento, a mistura-teste 4 foi injetada sob condições normais, isto é, na sua própria temperatura de análise (Tabela III.4.5), para avaliar possíveis alterações nos materiais de recheio através dos parâmetros cromatográficos já mencionados (item 4.3.2.3).

Procedimento semelhante foi usado para as colunas contendo DC-200 (série A) e DC-QF-1 (série B) sobre suporte, a partir da seleção de algumas temperaturas de aquecimento acima citadas e análise das misturas-teste 2, 3 e 4 após cada um destes intervalos (Tabela III.4.6).



CAPITULO IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

1. MATERIAL DE RECHEIO COM 9 % DC-200 / 5 % DC-QF-1 SOBRE CHROMOSORB W SILANIZADO 80/100

1.1. Fases Mistas Obtidas por Solubilização Simultânea de Seus Componentes num Único Solvente com Posterior Irradiação (Série C)

1.1.1. Extração por Solventes

Os dados de imobilização obtidos a partir de extrações por diferentes solventes, efetuadas para este material de recheio, encontram-se na Figura IV.1.1, como valores acrescidos das respectivas incertezas.

Os métodos descritos apresentaram valores concordantes entre si. Ficou demonstrado que a radiação gama leva à diminuição da quantidade extraída destas fases estacionárias sobre suporte, havendo uma tendência deste efeito acentuar-se ligeiramente com o aumento da dose absorvida de 140 para 260 kGy.

Com o intuito de se verificar a influência do ar no ambiente de irradiação e também explorar o uso do calor, como agente adicional de imobilização, foi preparado um segundo lote deste material de recheio. Na Figura IV.1.2, as amostras estão especificadas pelos respectivos códigos, seguidos pela atmosfera na qual foram seladas, antes de serem submetidas a qualquer tratamento. Determinou-se a percentagem total imobilizada através do método II, cujos valores, acrescidos das respectivas incertezas, apresen-

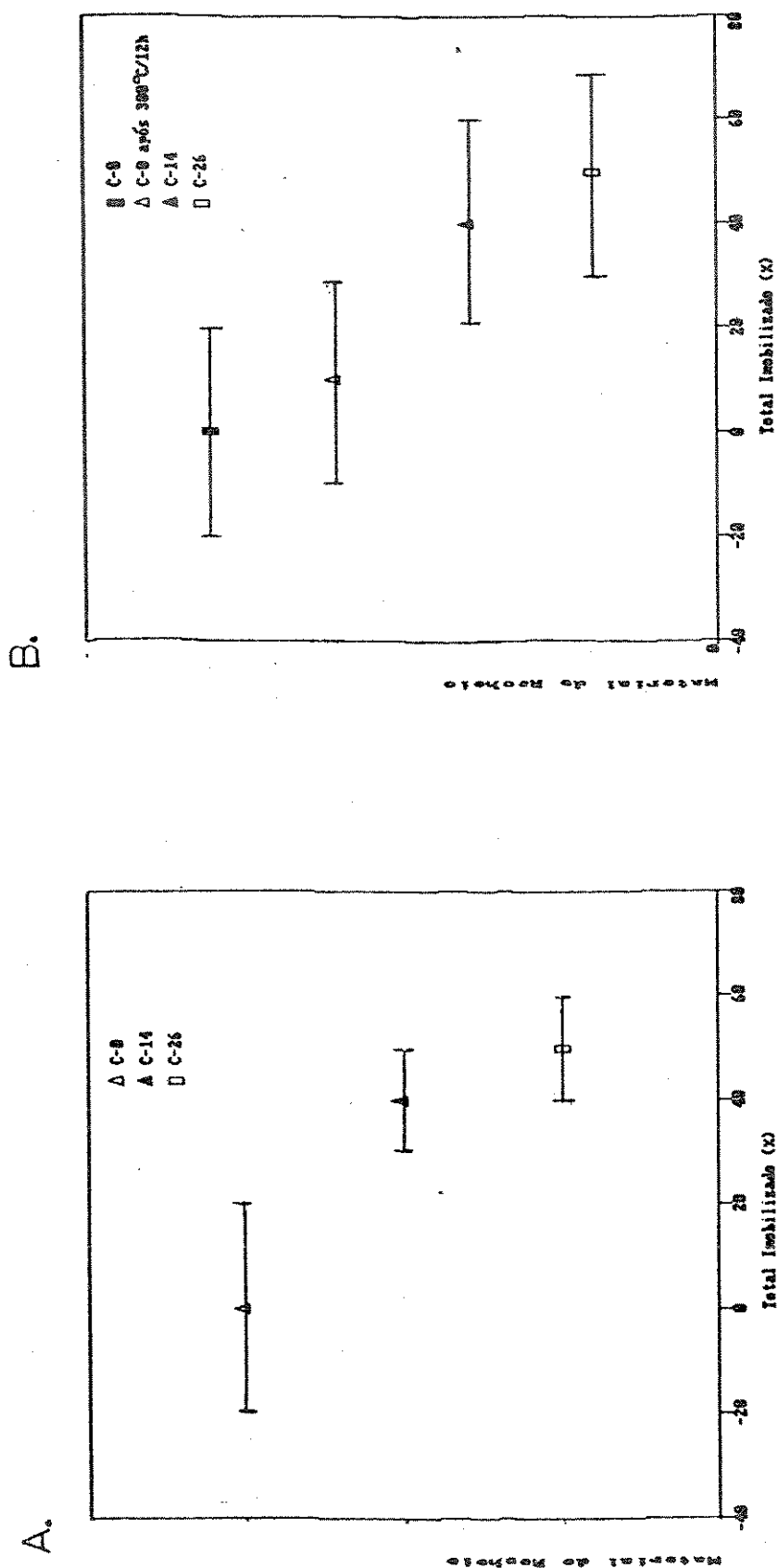


Figura IV.1.1.1 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Série C (Tabelas C.1 e C.2 -

Apêndice C).

(A) Método I (sv3 = acetona); (B) Método II (sv3 = acetato de etila).

eram-se no eixo das abscissas.

Comprovou-se similaridade de resultados entre os dois lotes preparados. O tratamento térmico parece não ter contribuído para o aumento de imobilização dos materiais previamente irradiados. O uso de vácuo, por sua vez, mostrou uma tendência deste efeito acentuar-se porém em proporções tão pequenas, que não seria conveniente considerar, neste caso, que o oxigênio presente no ar tenha prejudicado fortemente o processo, atuando como aprisionador de radicais, conforme verificado por Basso [4].

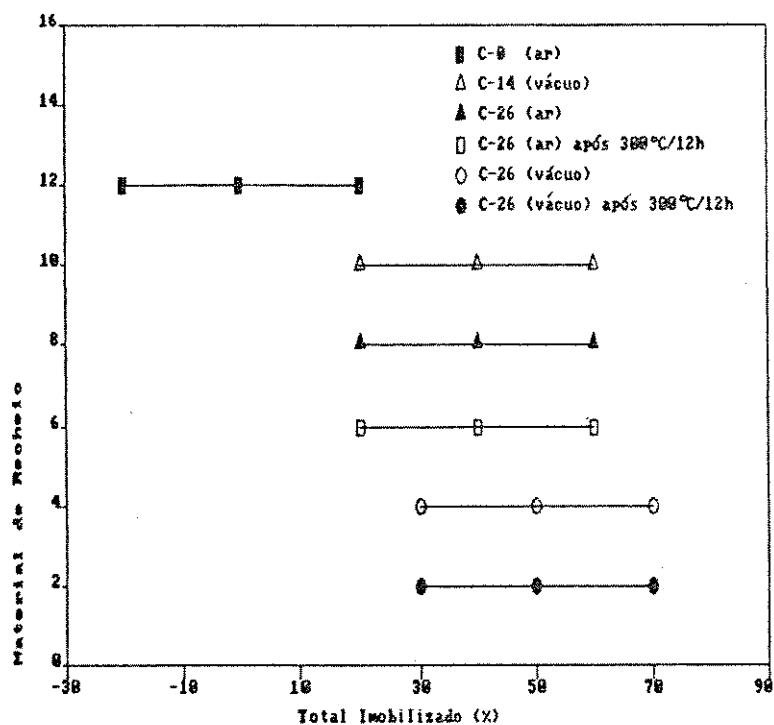


Figura IV.1.2. - Percentagens Imobilizadas dos Materiais de Recheio da Série C em Função das Diferentes Condições de sua Obtenção (Tabela C.3 - Apêndice C).

1.1.2. Análise Termogravimétrica

Os dados de percentagens de perda de massa e as faixas de temperatura, nas quais elas se deram para os materiais de recheio da série C, são mostrados na Tabela IV.1.1.

Com relação à temperatura inicial de perda de massa, a irradiação não alterou a estabilidade térmica destas fases estacionárias. Por outro lado, o último lote preparado apresentou-se menos resistente ao aquecimento.

Tabela IV.1.1 - Termogravimetria da Série C

No.	Código	Ambiente	% de Perda	Temperatura de Perda (°C)	
				Inicial	Final
Lote	Amostras	Irradiação	de Massa		
1	C-O	ar	14	290	544
1	C-O*	ar	11,6	270	538
1	C-14	ar	15,8	300	556
1	C-26	ar	10,6	280	554
2	C-O	ar	13,1	230	553
2	C-14	vácuo	13,9	239	562
2	C-26	ar	15,6	242	557
2	C-26*	ar	15,2	230	540
2	C-26	vácuo	15,9	237	561
2	C-26*	vácuo	16,4	234	554

* Tratamento térmico adicional (300 °C/12h) em ampola selada a vácuo.

1.1.3. Avaliação Cromatográfica

As várias misturas orgânicas sintéticas (Tabela III.4.4) foram analisadas para verificar o comportamento em coluna do material de recheio em questão. Os parâmetros cromatográficos calculados e as respectivas incertezas encontram-se nas Tabelas D.1 a D.8 do Apêndice D. As Figuras IV.1.3 a IV.1.5 ilustram a variação das incertezas relativas (%) obtidas em função de medidas relacionadas com $d_{R,i}$ ou $w_{h*,i}$ para a coluna C-0.

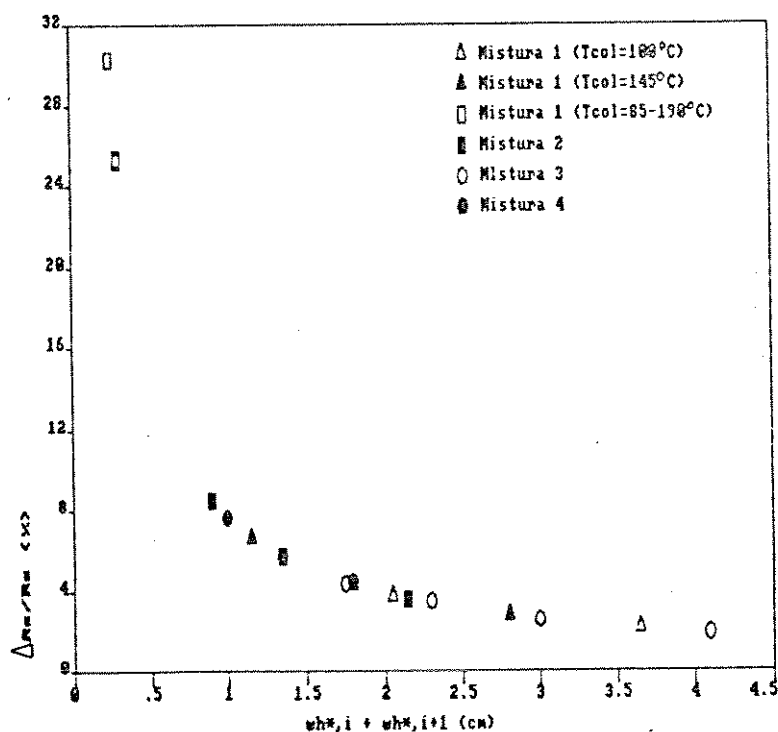


Figura IV.1.3 - Incertezas Relativas Associadas a R_s , em Função da Soma das Larguras a Meia Altura dos Picos Usados em seu Cálculo, para a Coluna Contendo o Material de Recheio C-0.

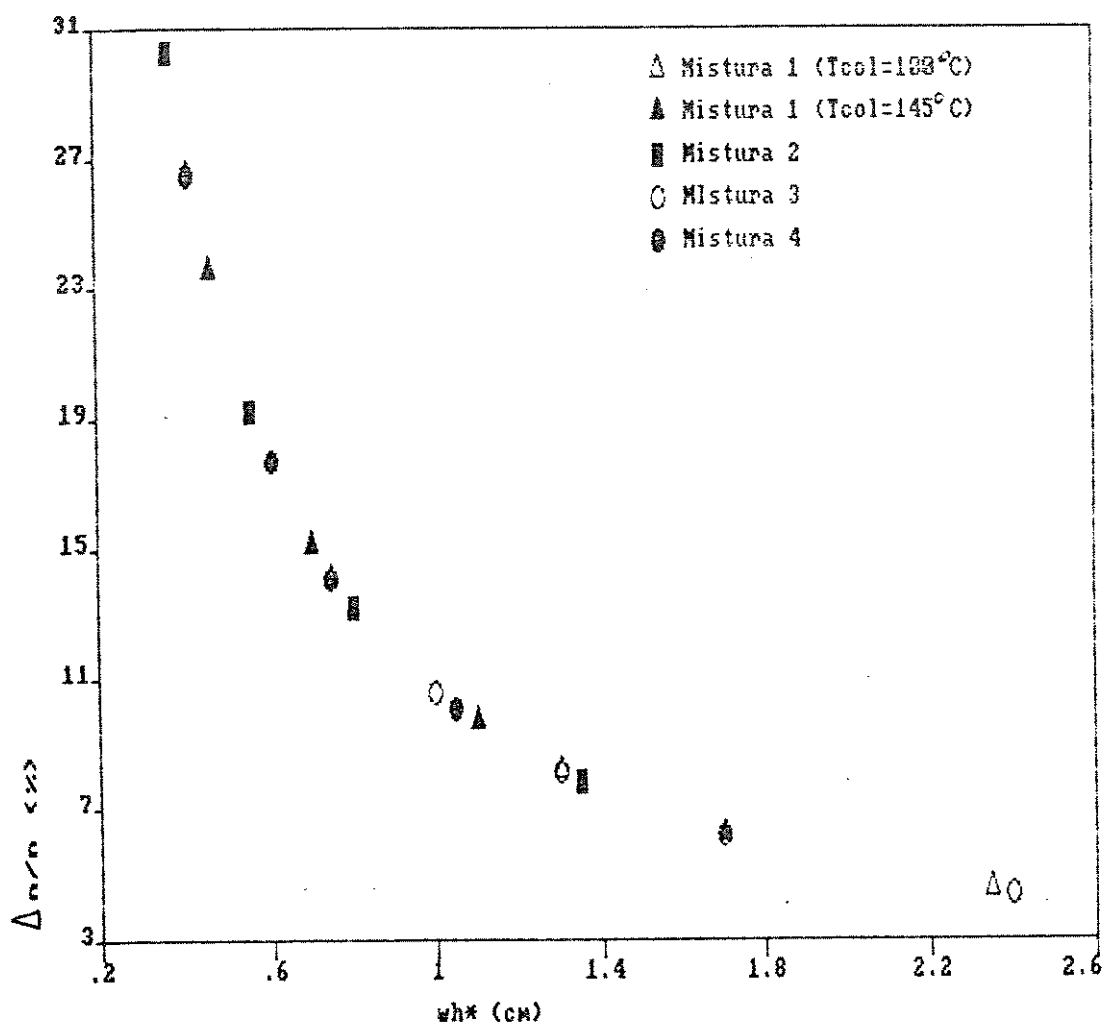


Figura IV.1.4 - Incertezas Relativas Existentes no Número de Pratos Teóricos, em Função da Largura a Meia Altura dos Picos, Obtidas na Análise do Material de Recheio C-0.

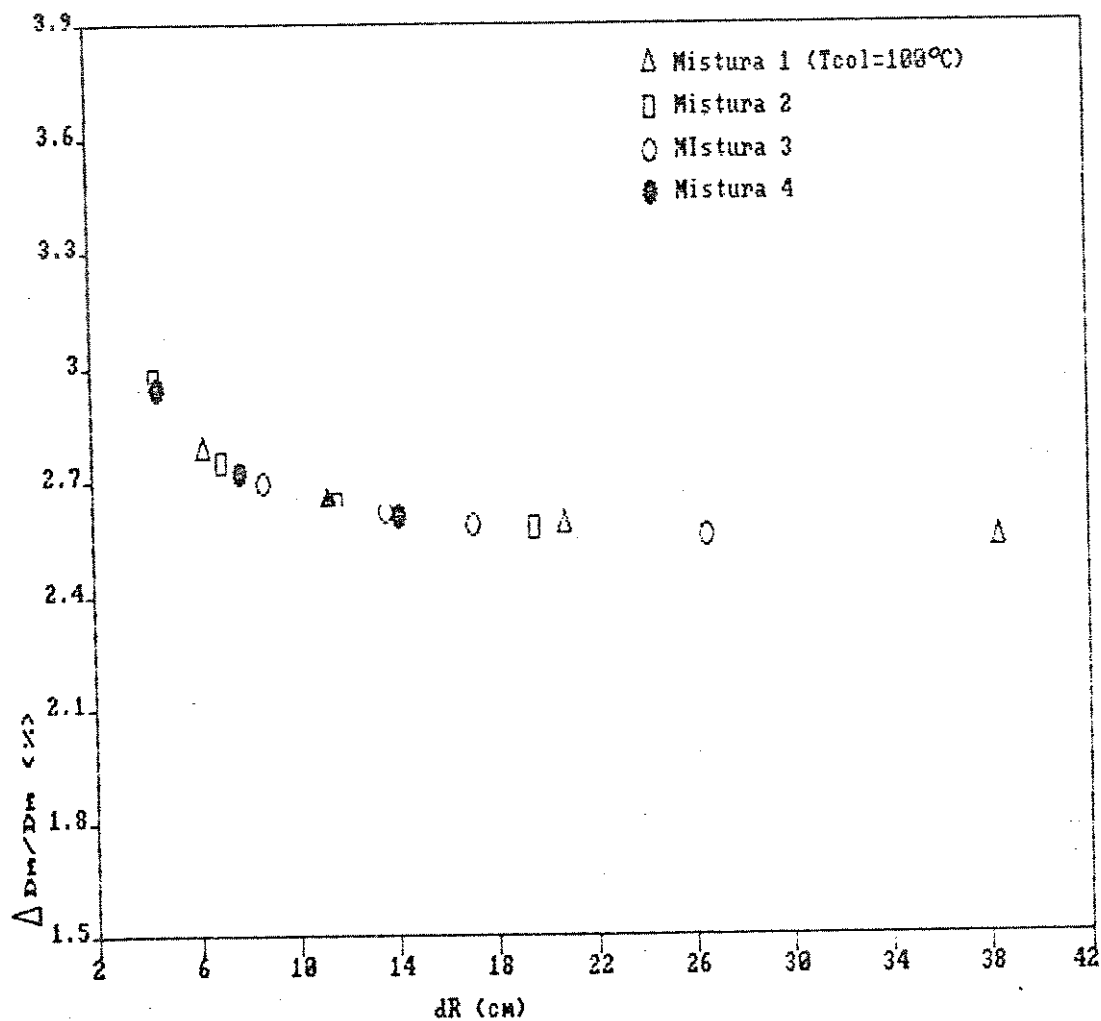


Figura IV.1.5 - Incertezas Relativas Incluídas no Parâmetro D_m Medidas para o Material de Recheio C-0.

As incertezas associadas a R_s ($\Delta R_s / R_s$)
 $i, i+1$ $i, i+1$ $i, i+1$
 diminuem com o aumento das larguras dos picos a meia altura dadas
 em centímetros ($w_{h^*,i}$). O mesmo comportamento é observado para
 aquelas incluídas em n ($\Delta n / n$), cujos valores podem atingir
 i i i
 cerca de 100 % (Tabela D.3 - Apêndice D). No entanto, o gráfico
 contendo as incertezas em D_m ($\Delta D_m / D_m$) mostra um comportamento
 i i i
 praticamente independente desta variável com a grandeza de $d_{R,i}$,
 o que já havia sido confirmado por Basso [4].

A partir desta análise, os diversos parâmetros calculados
 sofreram aproximações podendo, então, assumir uma faixa de valo-
 res. A comparação entre as doses para as misturas de fases em ge-
 ral foi, muitas vezes, dificultada por estes intervalos estarem
 superpostos. Tal problema possivelmente poderia ter sido evitado,
 caso o registrador fosse usado com maior velocidade para a obten-
 ção dos cromatogramas, já que, para maiores distâncias de reten-
 ção e larguras de picos, as incertezas seriam menores, fato ainda
 ignorado durante a realização dos experimentos incluídos na primei-
 ra etapa do projeto (séries C, D e E).

Um sumário representado por algumas das misturas analisa-
 das encontra-se na Tabela IV.1.2.

A análise efetuada para todos os compostos nas diversas
 misturas revelou que n e R_s diminuem com a irradiação, sen-
 i $i, i+1$
 do esta mudança ligeiramente mais acentuada para C-14.

Tabela IV.1.2 - Valores Relativos à Eficiência e ao Poder de Separação Calculados para as Colunas Contendo o Material de Recheio da Série C

Parâmetro/amostra	n			Rs		
	C-0	C-14	C-26	C-0	C-14	C-26
1.4 (n-C) 13	1200±300	420±70	600±100	3,9± 0,3	2,4±0,1	2,8± 0,2
1.5 (n-C) 14	1200±200	500±60	640± 90	4,0± 0,2	2,57±0,09	2,9± 0,1
1.6 (n-C) 15	1300±100	510±40	630± 60	4,2± 0,1	2,55±0,06	2,94±0,07
1.7 (n-C) 16	1370± 80	490±20	650±100	-----	-----	-----
2.1 (heptanoato de metila)	800±200	420±40	460± 50	3,6± 0,3	2,46±0,07	2,74±0,09
2.2 (octanoato de metila)	900±200	440±30	520± 40	4,0± 0,2	2,62±0,05	2,92±0,06
2.3 (nonanoato de metila)	1200±100	450±20	560± 30	4,3± 0,2	2,77±0,03	3,17±0,04
2.4 (decanoato de metila)	1160± 90	500±10	640± 20	-----	-----	-----
3.1 (2-heptanona)	700±100	340±40	410± 50	3,3± 0,2	2,19±0,08	2,5± 0,1
3.2 (anilina)	1000±100	430±40	630± 70	1,79±0,06	1,04±0,03	1,47±0,05
3.3 (2-etil-1- -hexanol)	960± 80	320±20	420± 30	3,71±0,09	2,12±0,04	2,29±0,05
3.4 (n-C) 11	1350± 80	520±20	690± 40	2,21±0,04	1,45±0,02	1,71±0,03
3.5 (octanoato de metila)	1130± 50	450±20	670± 30	-----	-----	-----

* Número de pratos teóricos (medida de eficiência).

** Resolução (medida de separação entre dois picos adjacentes).

A razão de distribuição das massas (Dm_i), que indica o grau de interação dos compostos com a fase estacionária, também acusou uma menor retenção nesta fase para as colunas tratadas.

Os hidrocarbonetos contidos na mistura 1 deram origem a picos simétricos nas três colunas, uma vez que estes compostos, em geral, praticamente não sofrem influência de sítios adsorptivos presentes no suporte modificado. Já para a mistura 3, que engloba solutos com outras funcionalidades, notou-se caudas mais acentuadas, particularmente na coluna C-14, para a 2-heptanona, anilina e 2-etil-1-hexanol, devido a possíveis pontes de hidrogênio ou interações tipo dipolo-dipolo entre estes solutos e sítios ativos remanescentes no suporte ou nas próprias fases estacionárias.

Uma vez que o cálculo do número de pratos teóricos foi efetuado, com base no modelo de picos Gaussianos, pelas suas larguras a meia altura, os valores encontrados para aqueles com maior assimetria podem achar-se otimizados em relação aos reais, conforme mencionado no item 1.1 do Capítulo II.

De uma forma geral, as colunas irradiadas parecem indicar propriedades cromatográficas inferiores à correspondente não irradiada, ainda que não tivessem perdido a característica de separação. As variações nos resultados obtidas para as duas doses de irradiação não foram suficientes para diferenciá-las sob o ponto de vista de desempenho cromatográfico.

1.1.4. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

Os dados globais da aplicação deste teste, descrito no item 4.3.3 da parte experimental, para as colunas da série C, são encontrados nas Tabelas D.6 a D.8 (Apêndice D). Exemplos de cromatogramas são dados nas Figuras IV.1.6 e IV.1.7, onde estão representados os resultados obtidos com a injeção da mistura-teste 4, logo após a coluna ser recheada e condicionada (A) e depois de uma série de etapas de aquecimento, descritas no referido teste isotérmico de estabilidade térmica (B).

O parâmetro cromatográfico escolhido para a discussão de resultados foi a assimetria dos picos ($As_{10,i}$), conforme sumari-
zado na Tabela IV.1.3.

Descartou-se a hipótese de empregar o número de pratos teóricos nesta avaliação, já que os respectivos valores poderiam estar otimizados, como anteriormente especificado. O mesmo poderia aplicar-se a resolução que, por sua vez, não foi visivelmente prejudicada durante o teste entre quaisquer solutos para as três colunas avaliadas.

Em todas elas, houve aumento de assimetria dos picos com o decorrer do teste, sugerindo alterações dessas fases sobre suporte. Proporcionalmente, o incremento neste parâmetro foi menor para as colunas irradiadas, indicando que a estabilidade térmica deste material de recheio não foi prejudicada com a exposição aos raios gama ou, pelo contrário, mostrou-se melhorada.

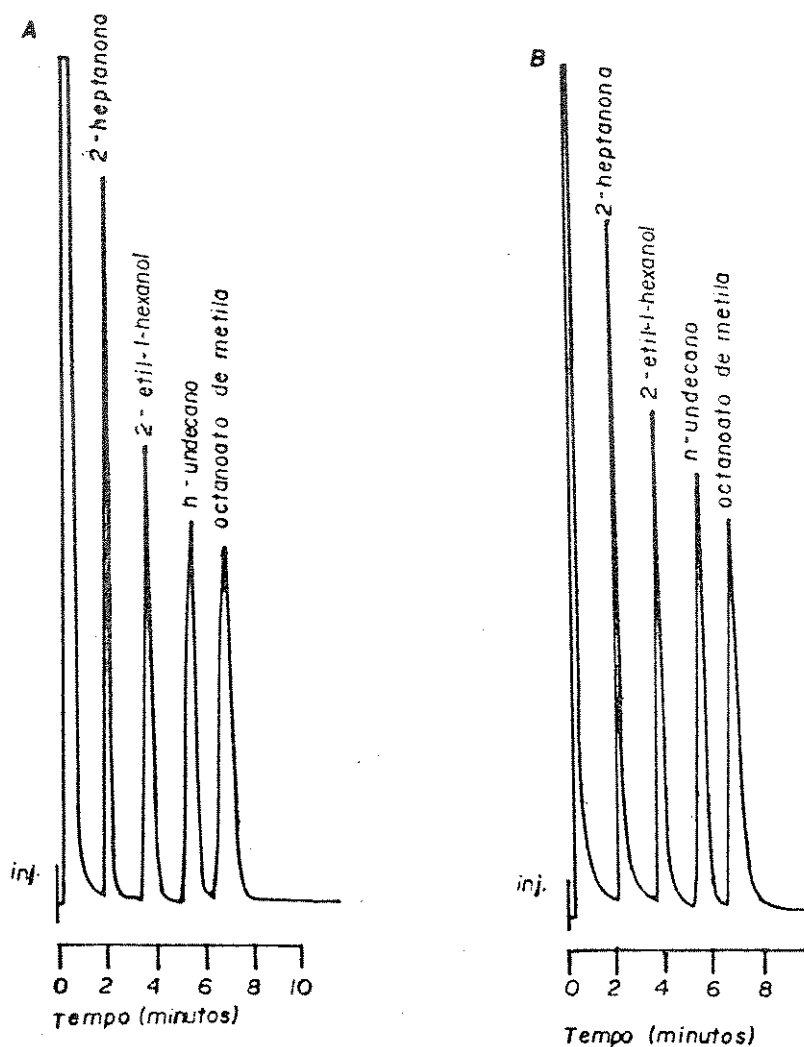


Figura IV.1.6 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio C-0 (Tabela III.4.4).

Coluna de vidro: 1,15 m x 2,2 mm; vazão da fase móvel (M): 20 ml/min; $T_{col} = 100^{\circ}\text{C}$; $T_{inj} = 220^{\circ}\text{C}$; $T_{det} = 270^{\circ}\text{C}$; velocidade do papel registrador = 0,5 cm/min. (A) Condição normal; (B) após a etapa de $350^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.

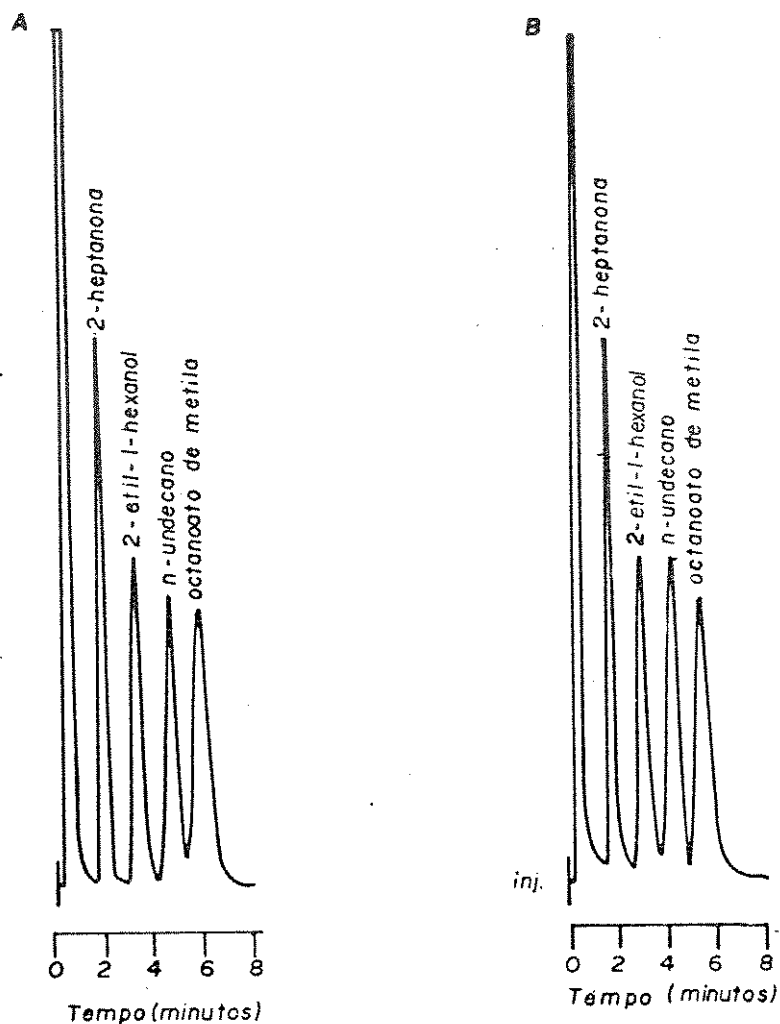


Figura IV.1.7 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio C-14 (Tabela III.4.4).

Coluna de vidro: 1,15 m x 2,2 mm; vazão da fase móvel (M): 20 ml/min; $T_{col} = 100^{\circ}\text{C}$; $T_{inj} = 220^{\circ}\text{C}$; $T_{det} = 270^{\circ}\text{C}$; velocidade do papel registrador = 0,5 cm/min. (A) Condição normal; (B) após a etapa de $350^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.

Tabela IV.1.3 - Estabilidade Térmica dos Materiais de Recheio da Série C Avaliada através do Fator de Assimetria Medido a 100 °C para a 2-Heptanona

Temperatura de Aquecimento (°C)/ Tempo de Exposição (h)*	Código da Amostra		
	C-0	C-14	C-26
200/24**	1,0±0.2	1,6±0,1	1,3±0,1
225/1	1,6±0.1	1,7±0,1	1,5±0,1
250/1	1,7±0.2	1,9±0,1	1,6±0,1
275/1	2,1±0.2	2,4±0,1	1,8±0,2
300/1	2,0±0.2	2,5±0,2	2,0±0,2
350/1	3,1±0.4	2,6±0,2	2,3±0,2
300/12	2,7±0.2	2,4±0,1	2,3±0,1

* Vazão de nitrogênio: 20 ml/min.

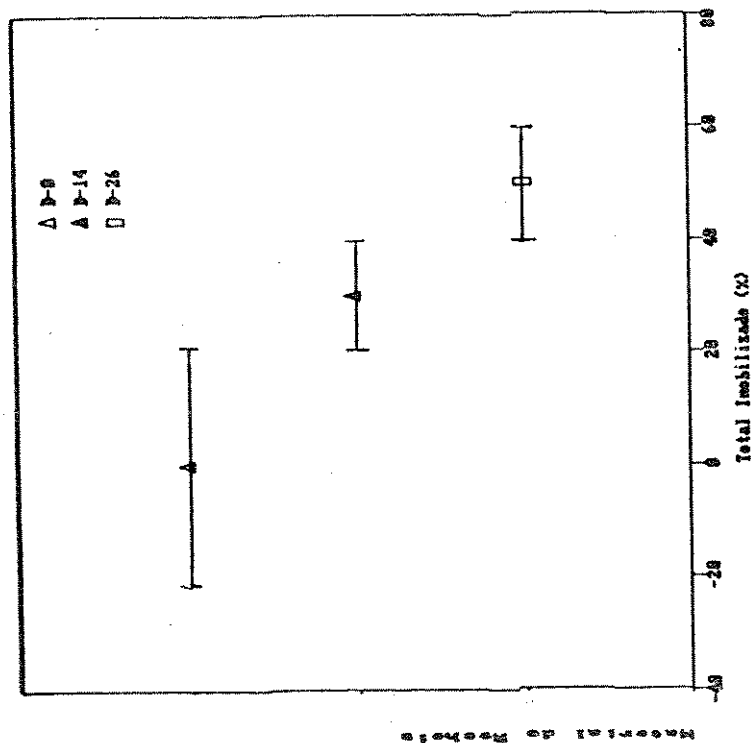
** Condicionamento habitual da coluna (=condição normal).

1.2. Material de Recheio Obtido através da Mistura das Fases Preparadas Individualmente sobre Suporte, antes de Serem Submetidas à Irradiação (Série D)

1.2.1. Extração por Solventes

Através da análise dos resultados, que se encontram na Figura IV.1.8, obtidos nas extrações por solventes, pode-se dizer que a radiação gama é capaz de induzir a imobilização destas fa-

A.



B.

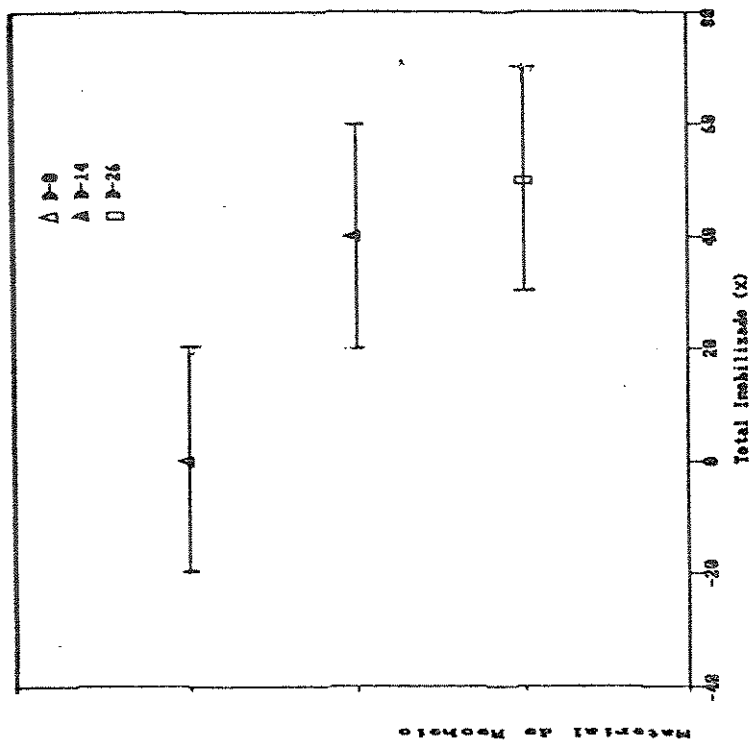


Figura IV.1.8 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Série D, Apresentadas como Valores Acrescidos de suas Incertezas. (Tabelas C.4 e C.5 - Apêndice C).

(A) Método I (sv3 = acetona); (B) Método II (sv3 = acetato de etila).

ses. Existe uma leve tendência deste processo ser mais acentuado para a dose de 260 kGy (D-26), verificada em qualquer um dos métodos de extração utilizados, da mesma forma que observado anteriormente para a série C.

1.2.2. Análise Termogravimétrica

Os dados adquiridos a partir dos termogramas para os materiais de recheio codificados como série D, são mostrados na Tabela IV.1.4 e comprovam similaridade na faixa de temperatura de perda de massa, não revelando quaisquer diferenças entre eles.

Tabela IV.1.4 - Termogravimetria da Série D

No. Lote	Código Amostras	X Total de Perda de Massa	Temperatura de Perda (°C)	
			Inicial	Final
1	D-0	15	294	543
1	D-14	15,4	298	544
1	D-26	16,2	314	558

1.2.3. Avaliação Cromatográfica

Os parâmetros cromatográficos obtidos a partir da injeção das misturas-teste (Tabela III.4.4), bem como suas incertezas encontram-se nas Tabelas D.9 a D.16 (Apêndice D). A Tabela IV.1.5 traz, para efeito de ilustração, estes resultados calculados para algumas das misturas avaliadas.

Tabela IV.1.5 - Valores Relativos à Eficiência e ao Poder de Separação Calculados para as Colunas Contendo o Material de Recheio da Série D

Parâmetro/amostra	n *			Rs **		
	D-0	D-14	D-26	D-0	D-14	D-26
1.4 (n-C ₁₃)	1000±400	500±100	500±200	3,7±0,5	2,7±0,2	2,8±0,3
1.5 (n-C ₁₄)	1200±400	550±70	700±200	3,9±0,3	2,9±0,1	3,1±0,2
1.6 (n-C ₁₅)	1200±200	620±50	700±100	4,1±0,2	3,1±0,07	3,1±0,2
1.7 (n-C ₁₆)	1200±100	720±40	760±80	-----	-----	-----
2.1 (heptanoato de metila)	600±200	500±100	500±100	3,4±0,3	2,8±0,2	2,8±0,2
2.2 (octanoato de metila)	900±200	500±80	600±100	3,9±0,3	3,0±0,2	3,1±0,2
2.3 (nonanoato de metila)	900±100	550±70	630±70	4,1±0,1	3,3±0,1	3,3±0,1
2.4 (decanoato de metila)	1050±80	660±40	670±50	-----	-----	-----
3.1 (2-heptanona)	500±100	340±70	400±100	2,9±0,2	2,4±0,2	2,6±0,2
3.2 (anilina)	700±100	500±80	700±100	1,53±0,09	1,26±0,07	1,35±0,08
3.3 (2-etil-1-hexanol)	700±100	470±60	500±70	3,3±0,2	2,5±0,1	2,5±0,1
3.4 (n-C ₁₁)	1200±100	760±80	720±80	2,14±0,08	1,79±0,06	1,85±0,06
3.5 (octanoato de metila)	980±80	670±50	740±60	-----	-----	-----

* Número de pratos teóricos (medida de eficiência).

** Resolução (medida de separação entre dois picos adjacentes).

O comportamento cromatográfico das colunas foi prejudicado com a irradiação, considerando a diminuição de eficiência, dada pelo número de pratos teóricos, e do poder de separação, medido pela resolução. Com relação ao último parâmetro citado, as duas doses usadas (140 e 260 kGy) não levaram a diferenças significativas entre si, mostrando ainda uma separação completa.

Também não foi possível uma distinção entre as doses com relação a n_i , já que os intervalos nos quais estes valores se enquadravam, eram superponíveis em grande número de casos, embora houvesse a tendência desses dados serem ligeiramente superiores para a dose de 260 kGy.

Praticamente não houve alteração da assimetria dos picos para a série homóloga de hidrocarbonetos em colunas irradiadas. Os ésteres metílicos, quando injetados, revelaram menores caudas para os respectivos picos obtidos para D-26. Para as misturas 3 e 4 que continham os solutos capazes de produzir caudas maiores, verificou-se resultados similares entre as duas doses absorvidas (140 e 260 kGy). No entanto, a análise do fator de assimetria não acrescentou informações que permitissem diferenciar, neste caso, o comportamento entre colunas irradiadas ou não, visto que as variações entre elas foram aleatórias.

O parâmetro de retenção D_m embora sugerisse a mesma tendência entre os compostos de uma mistura, não mostrou um comportamento uniforme entre as misturas como um todo. Para exemplificar, o material de recheio D-14 (140 kGy) exibiu valores menores para este parâmetro em relação à coluna não irradiada (D-0). Por

outro lado, D-26 mostrou-se semelhante a D-0 para a mistura 1 e similar a D-14, na eluição das misturas 2 e 3. Estas variações aleatórias poderiam ser atribuídas a outros fatores não computados no cálculo das incertezas, como pequenas variações de temperatura do forno, ao se efetuarem as análises, ou ainda mais provavelmente a erros relacionados ao acionar o registrador, no início de uma corrida de um cromatograma.

Em resumo, a radiação gama levou a materiais de recheio com comportamento cromatográfico inferior, não indicando diferenças significativas entre as doses de 140 e 260 kGy nas condições estudadas.

1.2.4. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

Os resultados referentes a avaliação da estabilidade térmica para este material de recheio, através da injeção da mistura 4 (Tabela III.4.4) a 100 °C, foram discutidos em termos das variações do fator de assimetria ($As_{10,i}$), conforme exemplificado na Tabela IV.1.6 para a 2-heptanona. Exemplos de cromatogramas estão indicados nas Figuras IV.1.9 e IV.1.10.

Os dados globais encontram-se nas Tabelas D.14 a D.16 (Apêndice D) e sugerem que todas as colunas analisadas apresentaram comportamento similar com respeito à resistência ao aquecimento, com aumento gradativo de assimetria para determinados compostos, principalmente, após o aquecimento a 350 °C por uma hora, que corresponde a 100 °C acima da temperatura máxima de uso sugerida

pelo fabricante (Figura IV.1.11). A separação entre os pares de soluto foi mantida em todos os casos.

Tabela IV.1.6 - Estabilidade Térmica dos Materiais de Recheio da Série D Avaliada através do Fator de Assimetria Medido a 100 °C para a 2-Heptanona

Temperatura de Aquecimento (°C)/ Tempo de Exposição (h)※	Código da Amostra		
	D-0	D-14	D-26
200/24※※	1,5±0.2	1,5±0,2	1,2±0,2
225/1	1,8±0.1	1,6±0,1	1,6±0,1
250/1	1,8±0.1	2,1±0,2	1,8±0,1
275/1	2,1±0.2	2,1±0,1	1,9±0,1
300/1	2,1±0.2	2,2±0,2	1,9±0,1
350/1	3,6±0.4	3,0±0,2	2,8±0,3
300/12	3,7±0.4	3,2±0,1	3,2±0,3

※ Vazão de nitrogênio: 20 ml/min.

※※ Condicionamento habitual da coluna (=condição normal).

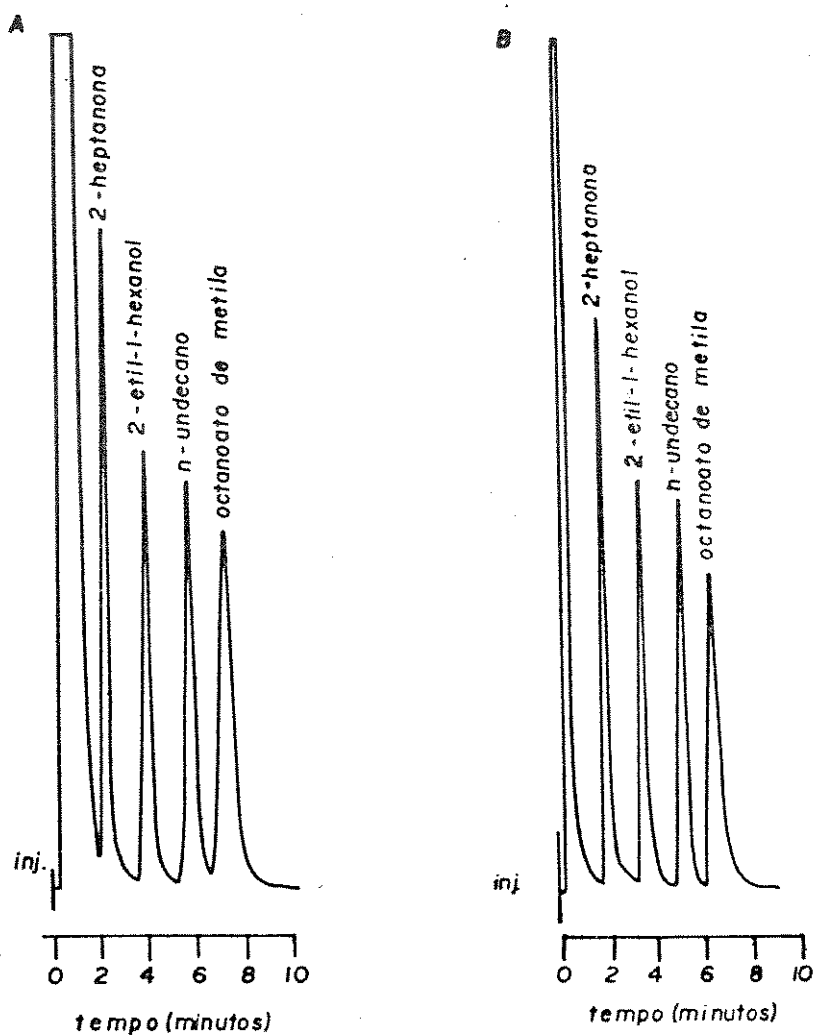


Figura IV.1.9 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio D-0 (Tabela III.4.4).

Coluna de vidro: 1,15 m x 2,2 mm; vazão da fase móvel(M): 20 ml/min; T_{col} = 100°C; T_{inj} = 220°C; T_{det} = 270°C; velocidade do papel registrador = 0,5 cm/min. (A) Condição normal; (B) após etapa de 350°C/1h.

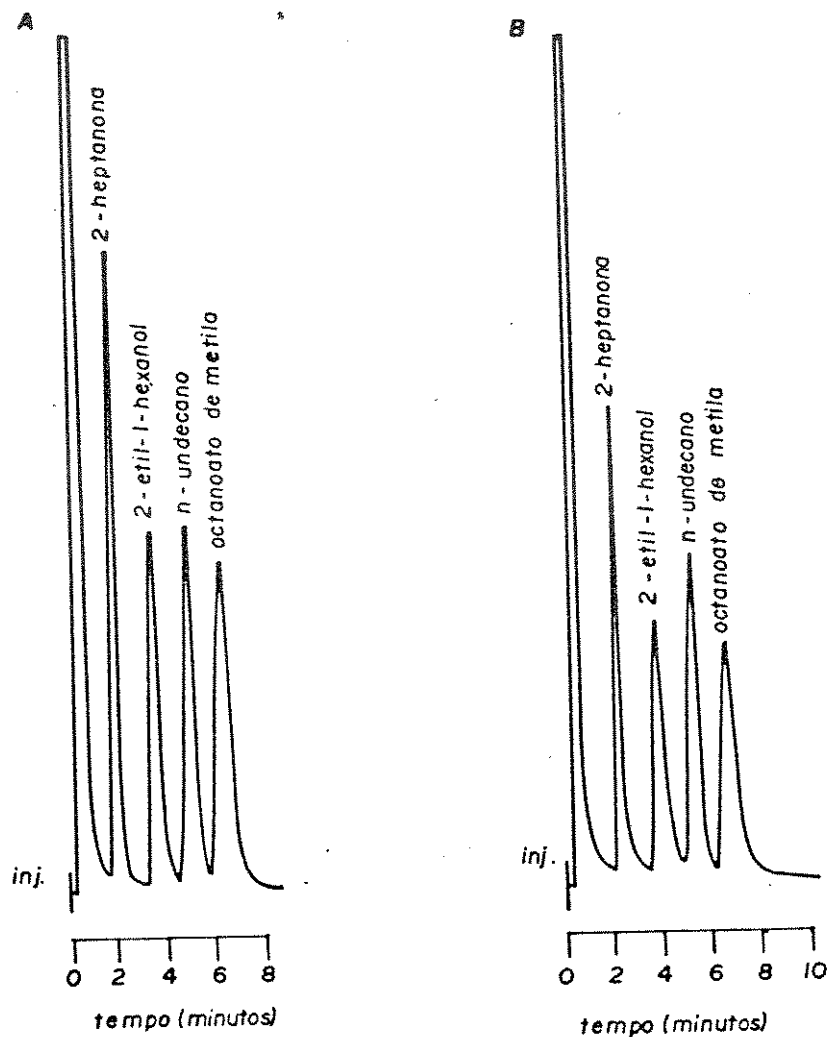
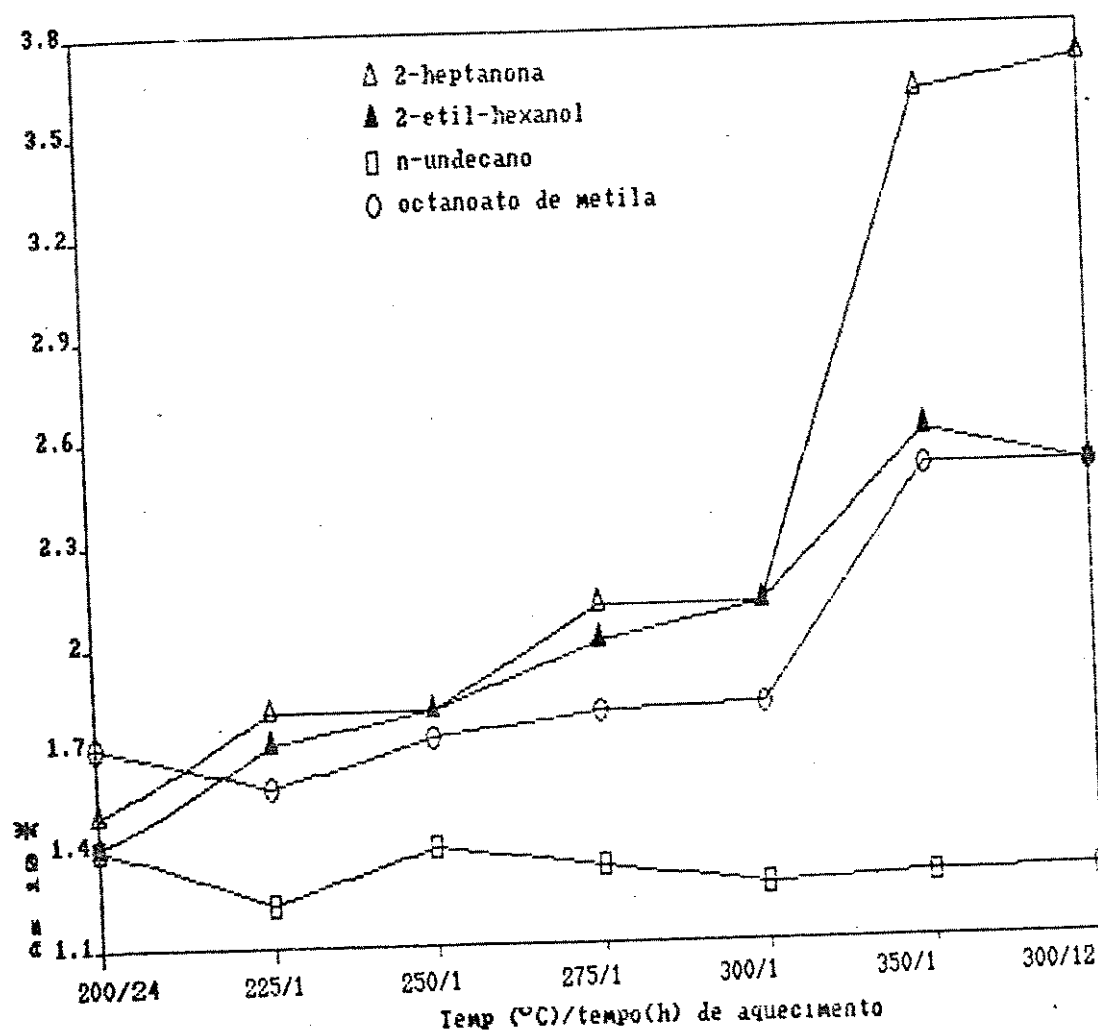


Figura IV.1.10 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio D-14 (Tabela III.4.4).

Coluna de vidro: 1,15 m x 2,2 mm; vazão da fase móvel(M): 20 ml/min; T_{col} = 100°C; T_{inj} = 220°C; T_{det} = 270°C; velocidade do papel registrador = 0,5 cm/min. (A) Condição normal; (B) após etapa de 350°C/1h.



* Valores aproximados, sem serem consideradas as incertezas.

Figura IV.1.11 - Medidas de A_s no Decorrer do Teste de Estabilidade Térmica para os Solutos da Mistura 4 a 100°C, Usando o Material de Recheio D-0.

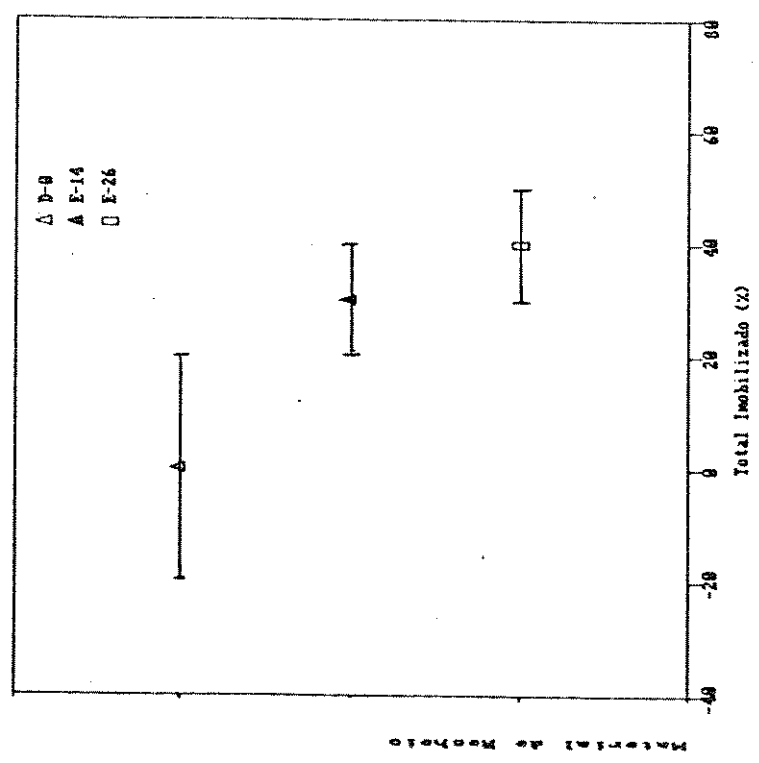
1.3. Material de Recheio Obtido através da Mistura de Fases Preparadas em Separado sobre Suporte, Previamente Submetidas à Radiação Gama (Série E)

1.3.1. Extração por Solventes

Mais uma vez, a extração destes materiais de recheio por procedimentos alternativos, isto é, por mudança de um dos solventes, levou a resultados concordantes entre si, que são apresentados na Figura IV.1.12, como valores acrescidos de suas incertezas.

A radiação gama usada como agente de imobilização foi capaz de cumprir seu objetivo, no que diz respeito ao decréscimo da quantidade de fases líquidas extraídas, verificado para as doses analisadas de 140 (E-14) e 260 kGy (E-26).

A.



B.

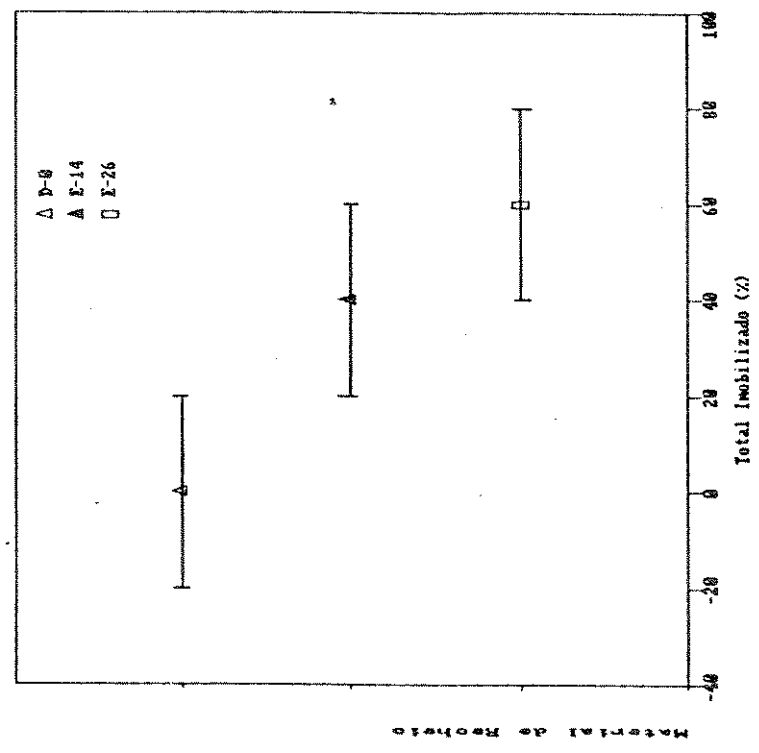


Figura IV.1.12 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Série E (Tabelas C.4 e C.5 -

Apêndice C).

(A) Método I (sv3 = acetona); (B) Método II (sv3 = acetato de etila).

1.3.2. Análise Termogravimétrica

Os resultados de termogravimetria para as fases líquidas sobre suporte da série E estão contidos na Tabela IV.1.7.

Tabela IV.1.7 - Termogravimetria da Série E

No. Lote	Código Amostras	% Total de Perda de Massa	Temperatura de Perda (°C)	
			Inicial	Final
1	D-0	15	294	543
1	E-14	12,6	302	552
1	E-26	13,2	265	588

Embora a amostra irradiada com 260 kGy (E-26) apresentasse uma faixa mais extensa de temperatura de perda de massa, inclusive com menor temperatura inicial, o que numa primeira análise poderia levar a julgá-la com menor estabilidade térmica, nenhuma conclusão seria tomada acertadamente, sem auxílio de outras técnicas, visto que estas diferenças poderiam ser atribuídas aos erros de leitura, apoiado pelo fato das curvas resultantes mostrarem similitude entre si (Figura IV.1.13).

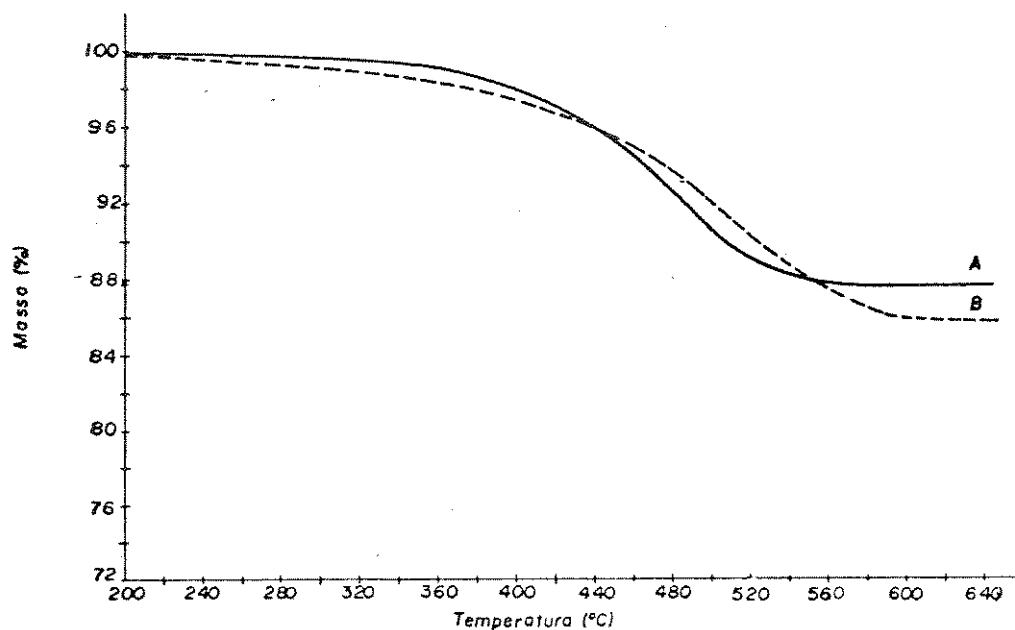


Figura IV.1.13 - Termograma Obtido para a Mistura de Fases Contendo 9 % DC-200/ 5 % DC-QF-1 sobre Suporte.
(A) E-14; (B) E-26.

1.3.3. Avaliação Cromatográfica

A Tabela IV.1.8 traz os valores aproximados, acrescidos de suas respectivas incertezas, para os parâmetros relativos ao poder de separação e à eficiência de algumas misturas para as colunas avaliadas. Uma abordagem mais ampla é encontrada nas Tabelas D.9 a D.13, D.17 e D.18 do Apêndice D.

Tabela IV.1.8 - Valores Relativos à Eficiência e ao Poder de Separação Calculados para as Colunas Contendo o Material de Recheio da Série E

Parâmetro/amostra	n *			Rs **		
	D-0	E-14	E-26	D-0	E-14	E-26
1.4 (n-C ₁₃)	1000±400	600±200	500±100	3,7±0,5	2,6±0,3	2,7±0,2
1.5 (n-C ₁₄)	1200±400	600±100	630±80	3,9±0,3	2,7±0,2	2,9±0,1
1.6 (n-C ₁₅)	1200±200	550±70	660±60	4,1±0,2	2,8±0,1	3,03±0,07
1.7 (n-C ₁₆)	1200±100	590±50	720±40	-----	-----	-----
2.1 (heptanoato de metila)	600±200	600±200	800±300	3,4±0,3	3,0±0,2	3,4±0,3
2.2 (octanoato de metila)	900±200	600±100	800±200	3,9±0,2	3,3±0,2	3,5±0,2
2.3 (nonanoato de metila)	900±100	740±80	800±100	4,1±0,1	3,5±0,1	3,6±0,1
2.4 (decanoato de metila)	1050±80	740±40	770±60	-----	-----	-----
3.1 (2-heptanona)	500±100	590±70	600±200	2,9±0,2	2,9±0,1	3,1±0,3
3.2 (anilina)	700±100	850±80	900±200	1,53±0,09	2,14±0,05	1,6±0,1
3.3 (2-etil-1-hexanol)	700±100	440±20	490±60	3,3±0,2	1,64±0,03	2,4±0,1
3.4 (n-C ₁₁)	1200±100	610±30	680±70	2,14±0,08	1,82±0,03	1,77±0,06
3.5 (octanoato de metila)	980±80	780±30	800±70	-----	-----	-----

* Número de pratos teóricos (medida de eficiência).

** Resolução (medida de separação entre dois picos adjacentes).

Da mesma forma que nas séries anteriormente estudadas, houve uma redução de R_s para os materiais de recheio submetidos à irradiação sem, contudo, perder a capacidade de separação completa nas condições analisadas. Com base neste e em outros parâmetros avaliados, foi possível verificar apenas diferenças sutis de comportamento entre as doses de 140 e 260 kGy, que não permitiram diferenciar entre ambas. No entanto, foram confirmadas, de um modo geral, propriedades cromatográficas inferiores às da coluna não irradiada.

1.3.4. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

Os parâmetros cromatográficos e suas incertezas, resultantes da aplicação do teste de estabilidade térmica, para os materiais de recheio da série E, encontram-se nas Tabelas D.14, D.17 e D.18 do Apêndice D.

As Figuras IV.1.14 e IV.1.15 ilustram o comportamento relativo à simetria dos picos frente à elevação de temperatura para as colunas irradiadas; os correspondentes dados para a coluna não irradiada encontram-se na Figura IV.1.9 mencionada anteriormente.

Em todas as colunas avaliadas pôde-se notar aumento de a simetria dos picos com o decorrer da análise, sugerindo, mais uma vez, possíveis alterações nestes suportes modificados.

Para a dose de 140 kGy (E-14) observou-se redução de estabilidade térmica, a partir dos resultados de R_s ao contrário do que pareça indicar a Tabela IV.1.9, onde estão representados

os valores de A_s para a 2-heptanona (mistura-teste 4) injetada a 100°C, após cada etapa de aquecimento. Houve, neste caso específico, separações incompletas entre os compostos 2-etil-1-hexanol e n-undecano com a evolução do teste que, inclusive, não permitiram as medidas respectivas do fator de assimetria. O material de recheio E-26 mostrou alterações mais drásticas com o aquecimento a 300°C/12 h para alguns dos solutos (Figura IV.1.16).

Tabela IV.1.9 - Estabilidade Térmica dos Materiais de Recheio da Série E Avaliada Através do Fator de Assimetria Medido a 100 °C para a 2-Heptanona

Temperatura de Aquecimento (°C)/ Tempo de Exposição (h)*	Código da Amostra		
	D-0	E-14	E-26
200/24**	1,5±0.2	1,1±0,2	1,4±0,4
225/1	1,8±0.1	1,6±0,1	1,2±0,1
250/1	1,8±0.1	1,6±0,1	1,4±0,1
275/1	2,1±0.2	1,7±0,1	1,5±0,1
300/1	2,1±0.2	1,9±0,2	1,8±0,2
350/1	3,6±0.4	2,6±0,2	2,6±0,3
300/12	3,7±0.4	2,7±0,3	4,7±0,7

* Vazão de nitrogênio: 20 ml/min.

** Condicionamento habitual da coluna (=condição normal).

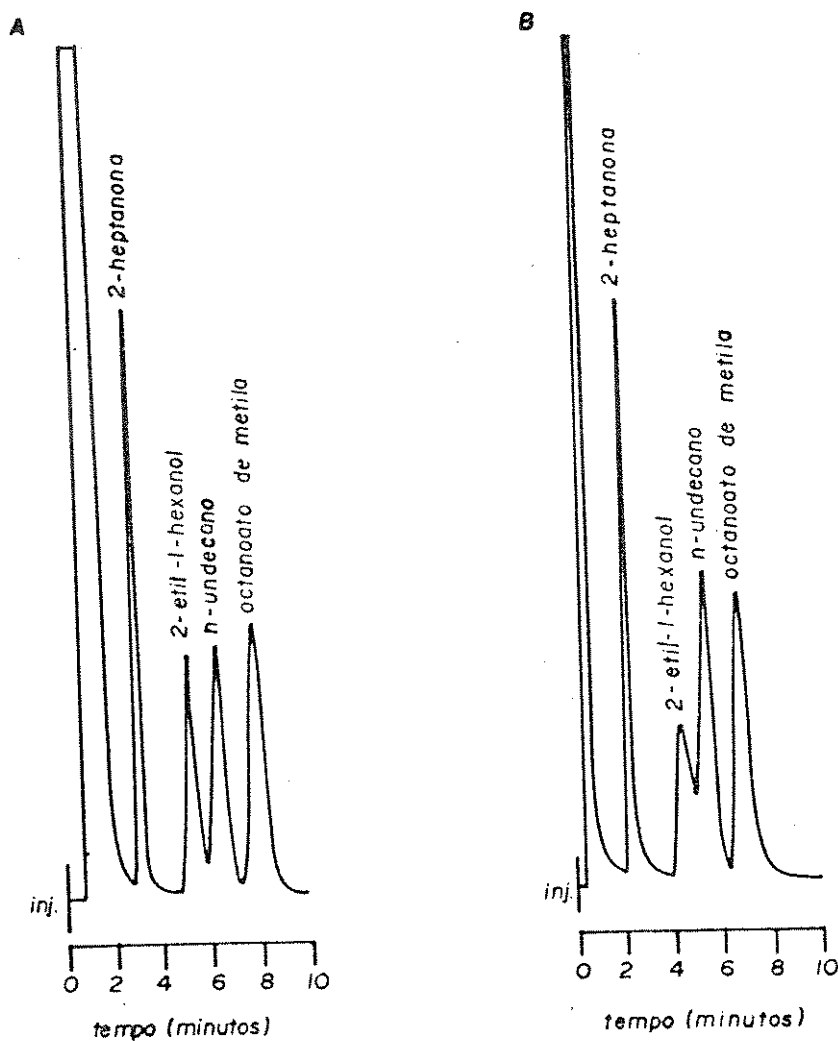


Figura IV.1.14 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio E-14 (Tabela III.4.4).

Coluna de vidro: 1,15 m x 2,2 mm; vazão da fase móvel(M): 20 ml/min; Tcol= 100°C; Tinj= 220°C; Tdet= 270°C; velocidade do papel registrador = 0,5 cm/min. (A) Condição normal; (B) após etapa de 350°C/1h.

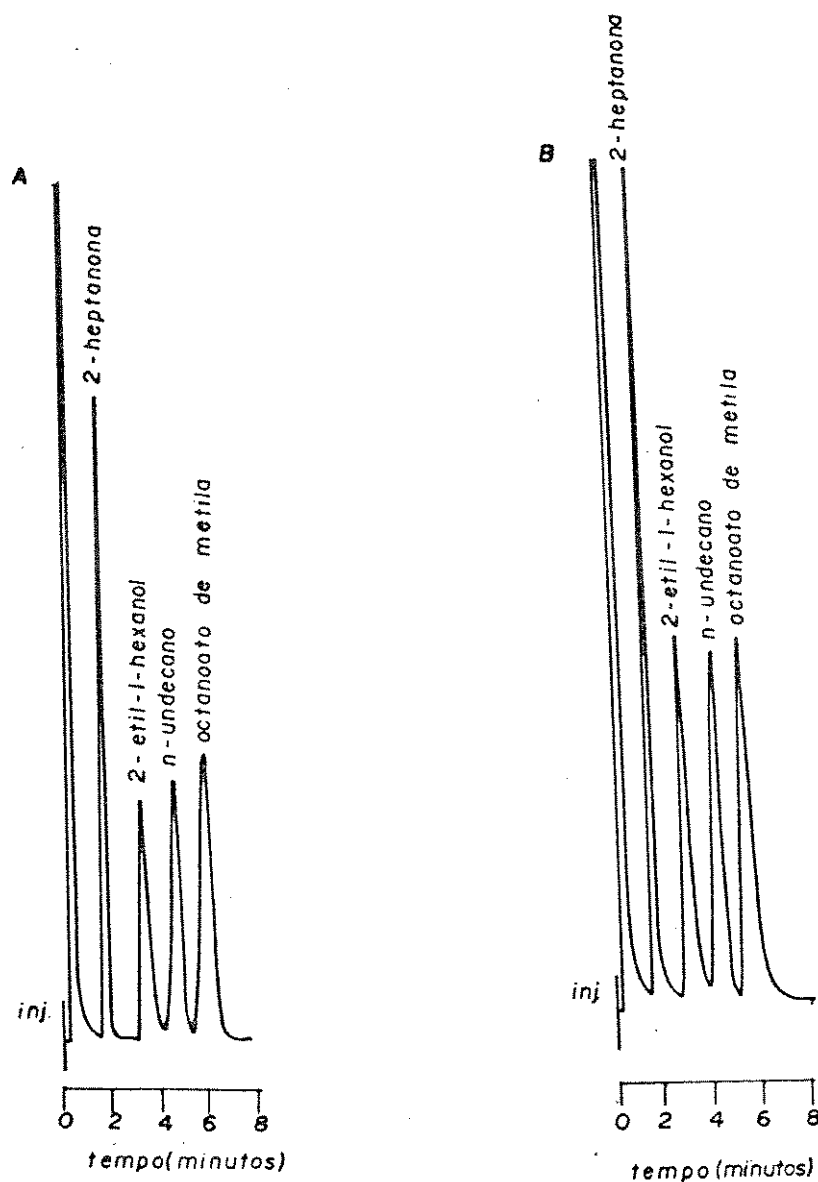
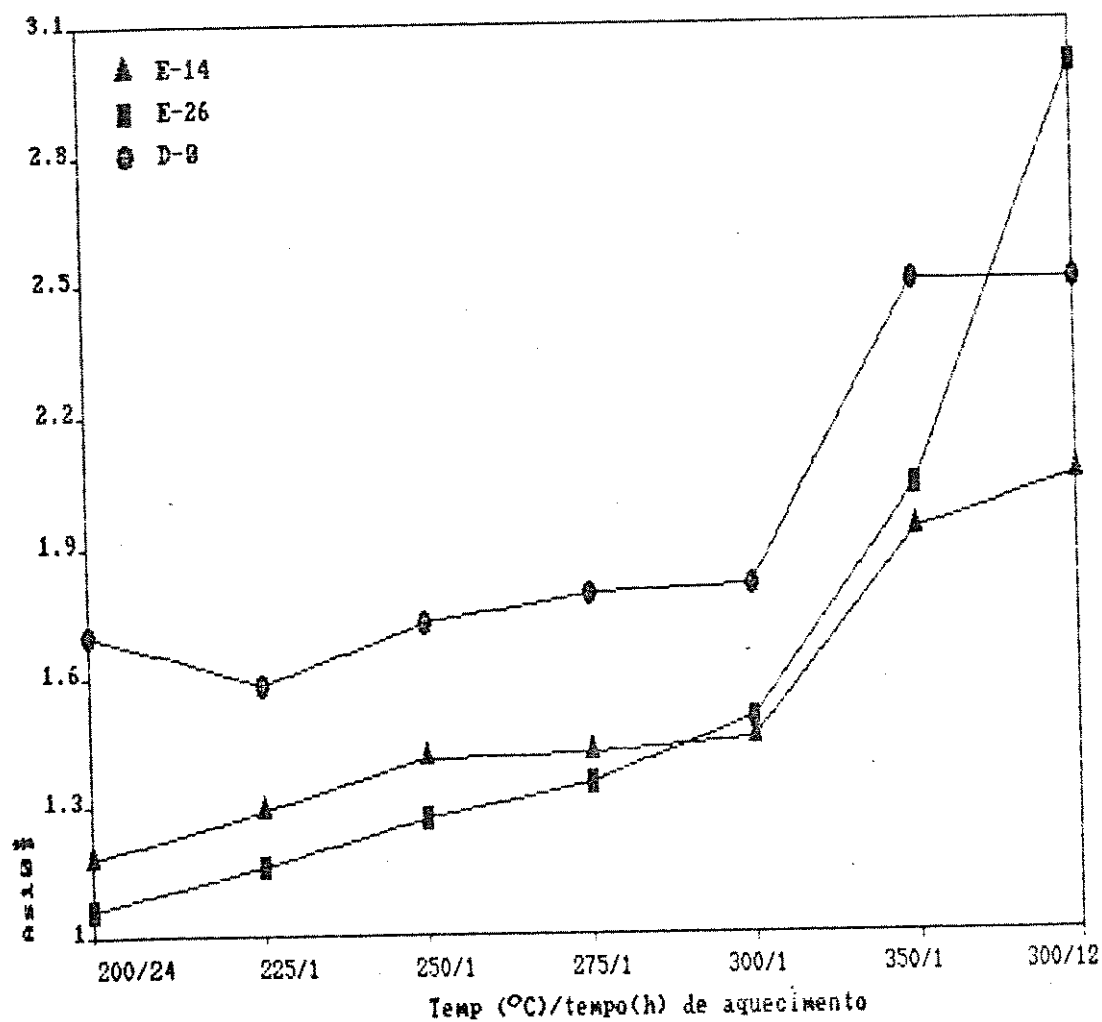


Figura IV.1.15 - Cromatogramas da Mistura-Teste 4 para o Material de Recheio E-26 (Tabela III.4.4).

Coluna de vidro: 1,15 m x 2,2 mm; vazão da fase móvel(M): 20 ml/min; Tcol= 100°C; Tinj= 220°C; Tdet= 270°C; velocidade do papel registrador = 0,5 cm/min. (A) Condição normal; (B) após etapa de 350°C/1h.



* Valores aproximados, sem as respectivas incertezas.

Figura IV.1.16 - Medidas de A_s para o Octanoato de Metila,
 10
 Obtidas no Decorrer do Teste de Estabilidade
 Térmica para a Série E.

1.4. Comparação entre as Formas Alternativas de Preparo para Materiais de Recheio Submetidos à Mesma Dose de Irradiação

1.4.1. Extração por Solventes

O efeito da radiação gama de Cobalto-60 em relação à quantidade extraída da mistura de fases sobre suporte com a mesma composição final, porém preparados por procedimentos alternativos, pode ser sumarizado através da Tabela IV.1.10, cujos dados foram obtidos a partir de extrações pelo método I (uso de acetona).

Tabela IV.1.10 - Percentagens de Imobilização das Misturas de Fases sobre Suporte

No. Lote	Código Amostras	Quantidade Extraída (%)		Quantidade Imobilizada (%)
		Absoluta*	Relativa**	
1	C-0	15 ± 1	100±10	0±20
1	D-0	14 ± 1	100±10	0±20
1	C-14	8,6±0,7	59± 7	40±10
1	D-14	9,8±0,8	67± 8	30±10
1	E-14	9,7±0,8	67± 8	30±10
1	C-26	7,0±0,6	48± 6	50±10
1	D-26	7,0±0,6	48± 6	50±10
1	E-26	8,1±0,7	55± 6	40±10

* Em relação ao total de massa perdida na extração.

** Em relação à quantidade inicial, admitindo que todo material não irradiado foi extraído.

As comparações entre estes materiais dose a dose não resultaram em diferenças significativas entre as amostras.

1.4.2. Espectroscopia no Infravermelho

As bandas contidas nos espectros dos materiais de recheio da série C ("mixed bed") encontram-se na Tabela IV.1.11 e incluem as do suporte, além daquelas características das fases estacionárias líquidas, as quais não mostraram alterações após a irradiação [55].

O espectro do material usado como suporte nas diferentes doses apresentou uma banda forte a 1100 cm^{-1} , própria dos siloxanos (Si-O-Si) e uma banda na região de 3500 cm^{-1} , característica dos grupos silanóis (Si-OH), além de outra na região de 1650 cm^{-1} , devido, provavelmente a insaturações. As duas últimas tiveram sua intensidade aumentada com a irradiação a 140 kGy , sugerindo alterações na estrutura original. No entanto, não foram observadas aquelas relacionadas a grupos metilas, que eram esperadas, já que o suporte era dito silanizado.

As fases estacionárias líquidas, avaliadas individualmente em celas de cloreto de sódio, apresentaram bandas comuns referentes aos grupos metilas (2960 cm^{-1} e 1260 cm^{-1}) e aos siloxanos (1100 cm^{-1}). No caso específico de DC-QF-1, verificou-se bandas na região de 1350 a 1100 cm^{-1} , atribuídas aos substituintes fluorados, as quais, por sua vez, não puderam ser visualizadas nos espectros das misturas de fases, possivelmente devido a sua bai-

xa concentração nas pastilhas de brometo de potássio.

A imobilização destes materiais irradiados, constatada por extrações (item 1.1.1 deste capítulo), pôde ser comprovada pela espectroscopia no infravermelho, já que as bandas a 2960 e 1260 ⁻¹cm permaneceram nos materiais irradiados (C-14 e C-26) após as referidas extrações, ao contrário daquele similar não irradiado (Figura IV.1.17). As mesmas bandas foram observadas nos espectros obtidos para esta série, após ser submetida ao teste de estabilidade térmica em coluna, sugerindo a presença de ao menos um dos polissiloxanos inicialmente presentes.

As bandas observadas nas séries D e E foram idênticas às citadas para a série C em cada conjunto de análises. Algumas exceções foram observadas para o caso de materiais submetidos à estabilidade térmica, em que a banda a 2960 ⁻¹cm estava ausente, indicando possíveis alterações na fase. No caso em questão, este teste físico foi útil para evidenciar diminuição de resistência ao aumento de temperatura para a série D, quando submetida à irradiação, o que não pôde ser constatado através da cromatografia.

Tabela IV.1.11 - Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros do Material de Recheio da Série C

No. de onda -1 (cm ⁻¹)	Identifi- cação #	Dose Absorvida (kGy)			Grupos Característicos	Ligação Envolvida
		0	140	240		
3500	P	+	+	+	≡Si-OH	O-H
	E	+	+	+		
	ETC	+	+	+		
2960	P	+	+	+	≡Si-CH ₃	-CH ₃
	E	-	+	+		
	ETC	+	+	+		
1650	P	+	+	+	-CH=CH ₂	C=C
	E	+	+	+	(dentre outros)	
	ETC	+	+	+		
1260	P	+	+	+	≡Si-CH ₃	-CH ₃
	E	-	+	+		
	ETC	+	+	+		
1200	P	+	+	+	≡Si-CH ₂ -	-CH ₂
	E	+	+	+	≡Si-O-CH ₃	
	ETC	+	+	+	≡Si-O-Si-CH ₃	
1100	P	+	+	+	≡Si-O-R	Si-O
	E	+	+	+	≡Si-O-Si≡	
	ETC	+	+	+		

Tabela IV.1.11 - Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros do Material de Recheio da Série C (Continuação)

No. de onda -1 (cm ⁻¹)	Identifi- cação #	Dose Absorvida (kGy)			Grupos Característicos	Ligação Envolvida
		0	140	260		
900	P	+	+	+	-Si-F 3	Si-F
	E	-	-	-	≡Si-OH	Si-O
	ETC	-	-	-		
800	P	+	+	+	≡Si-OH	Si-O
	E	+	+	+	≡Si-O-R	
	ETC	+	+	+		

* P = material após preparação; E = material submetido à extração por diferentes solventes em Soxhlet; ETC = material usado durante o teste de estabilidade térmica em coluna.
+ = presença de banda; - = ausência de banda.

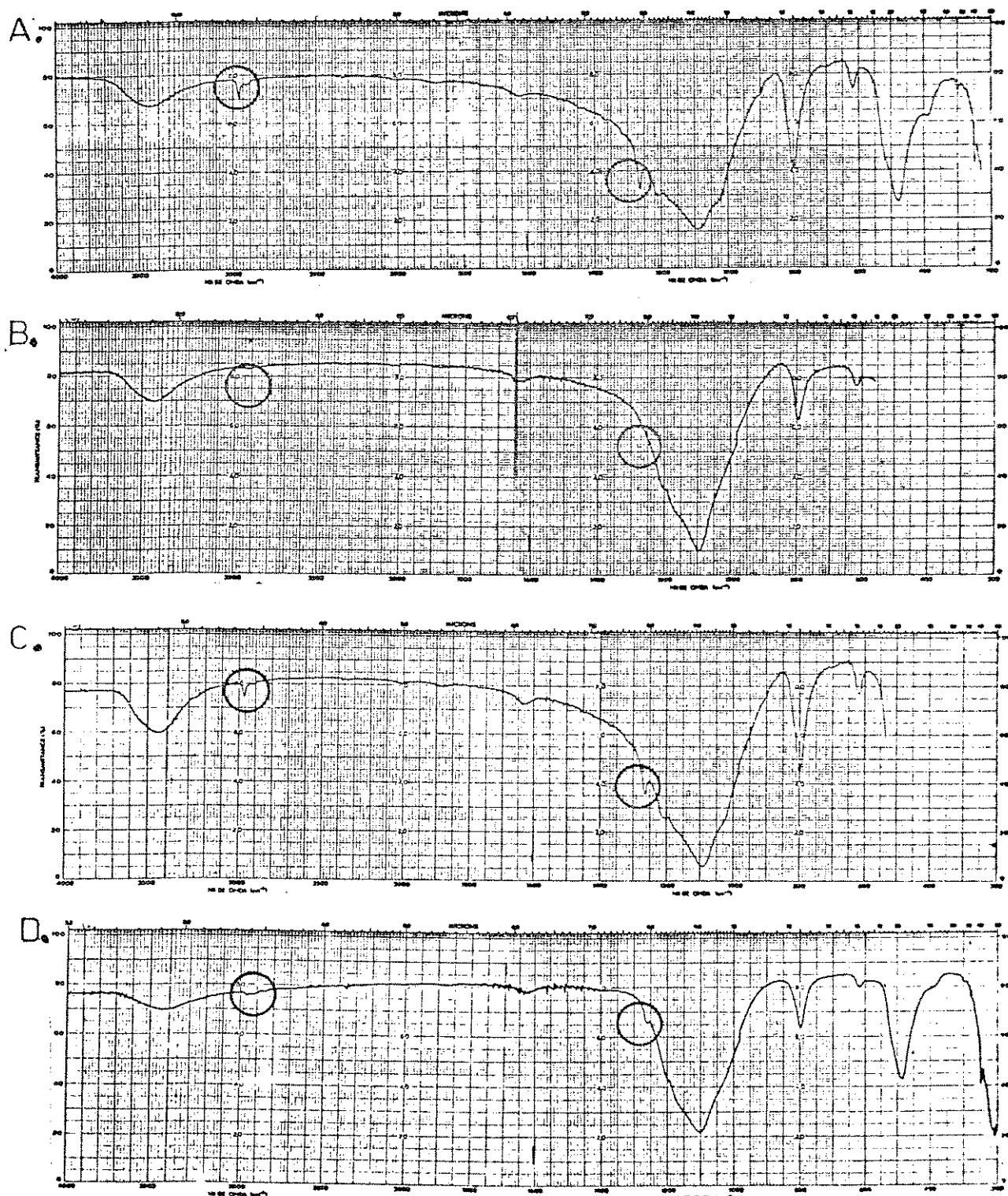


Figura IV.1.17 - Espectros no Infravermelho dos Materiais de Recheio da Série C. (A) C-0; (B) C-0 após extração; (C) C-26; (D) C-26 após extração.

1.4.3. Análise Termogravimétrica

Conforme os resultados apresentados anteriormente neste capítulo (itens 1.1.2, 1.2.2 e 1.3.2, este teste físico não mostrou diferenças marcantes entre os materiais de recheio estudados, a ponto de diferenciá-los com relação à estabilidade térmica.

1.4.4. Avaliação Cromatográfica

Os materiais de recheio em questão foram comparados em cada uma das doses absorvidas através do uso de todas as misturas-teste, cujos resultados se encontram nas Tabelas D-19 a D-23 (Apêndice D), as quais derivam de outras anteriormente citadas. Exemplos de cromatogramas são mostrados nas Figuras IV.1.18 e IV.1.19.

Para as colunas não irradiadas (C-0 e D-0), independente do composto analisado, observou-se valores similares para D_m , levando a concluir que as diferentes formas de preparação não induziram a modificações de interação destes solutos com a fase estacionária. A separação (R_s) e a eficiência (n) mostraram-se com qualidade ligeiramente superior para C-0 em alguns casos. Os valores de assimetria foram elevados em ambas, particularmente, para anilina, 2-etil-1-hexanol e 2-heptanona, sugerindo interações com sítios ativos presentes nas fases, como impurezas (fases de grau comercial) ou no próprio suporte (devido a $\equiv\text{Si-OH}$).

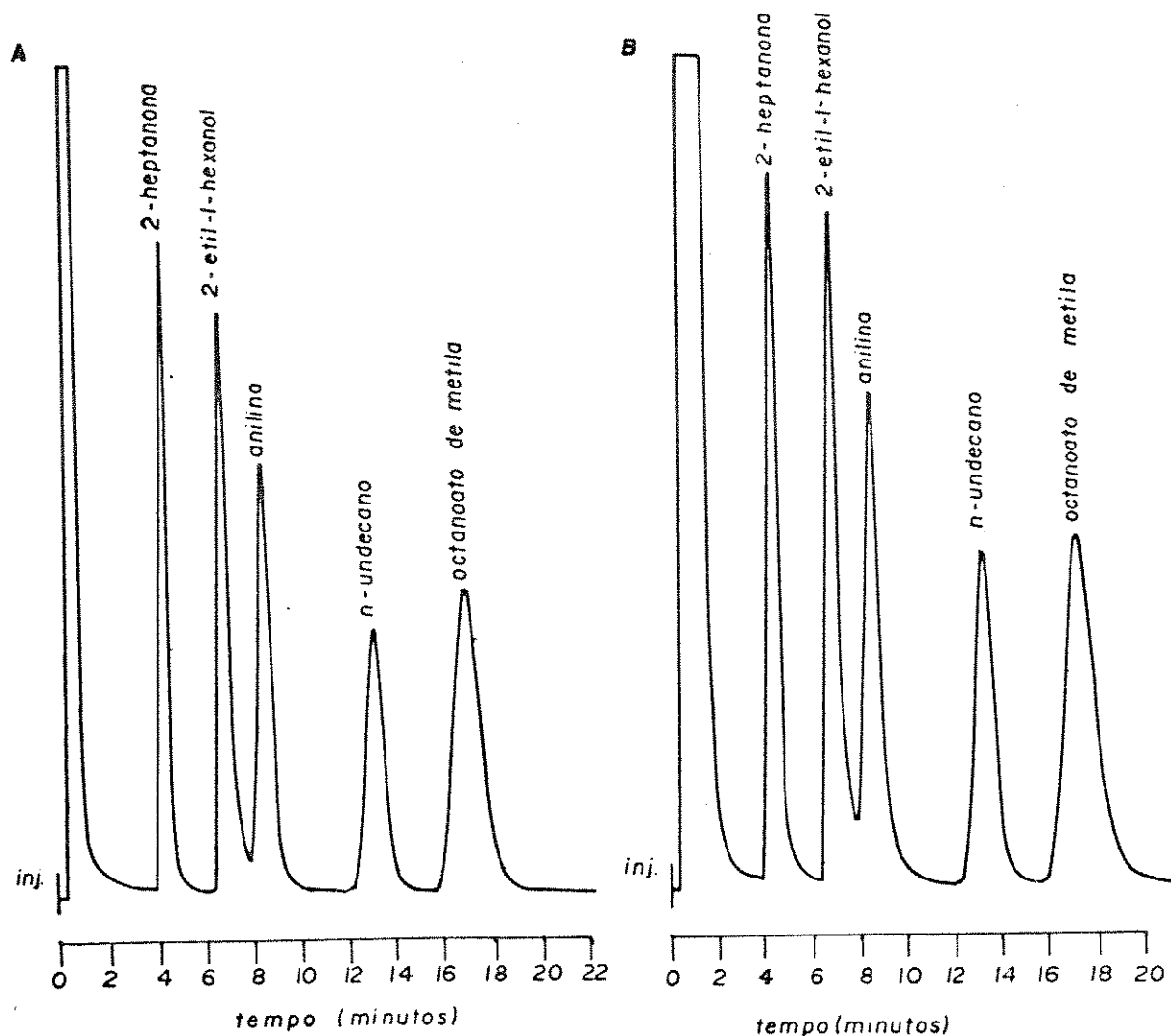


Figura IV.1.18 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para Materiais de Recheio não Irrradiados (Tabela III.4.4).

Coluna de vidro: 1,15 m x 2,2 mm; vazão da fase móvel (M): 20 ml/min; T_{col} = 80°C; T_{inj} = 220°C; T_{det} = 270°C; velocidade do papel registrador = 0,5 cm/min. (A) C-0; (B) D-0.

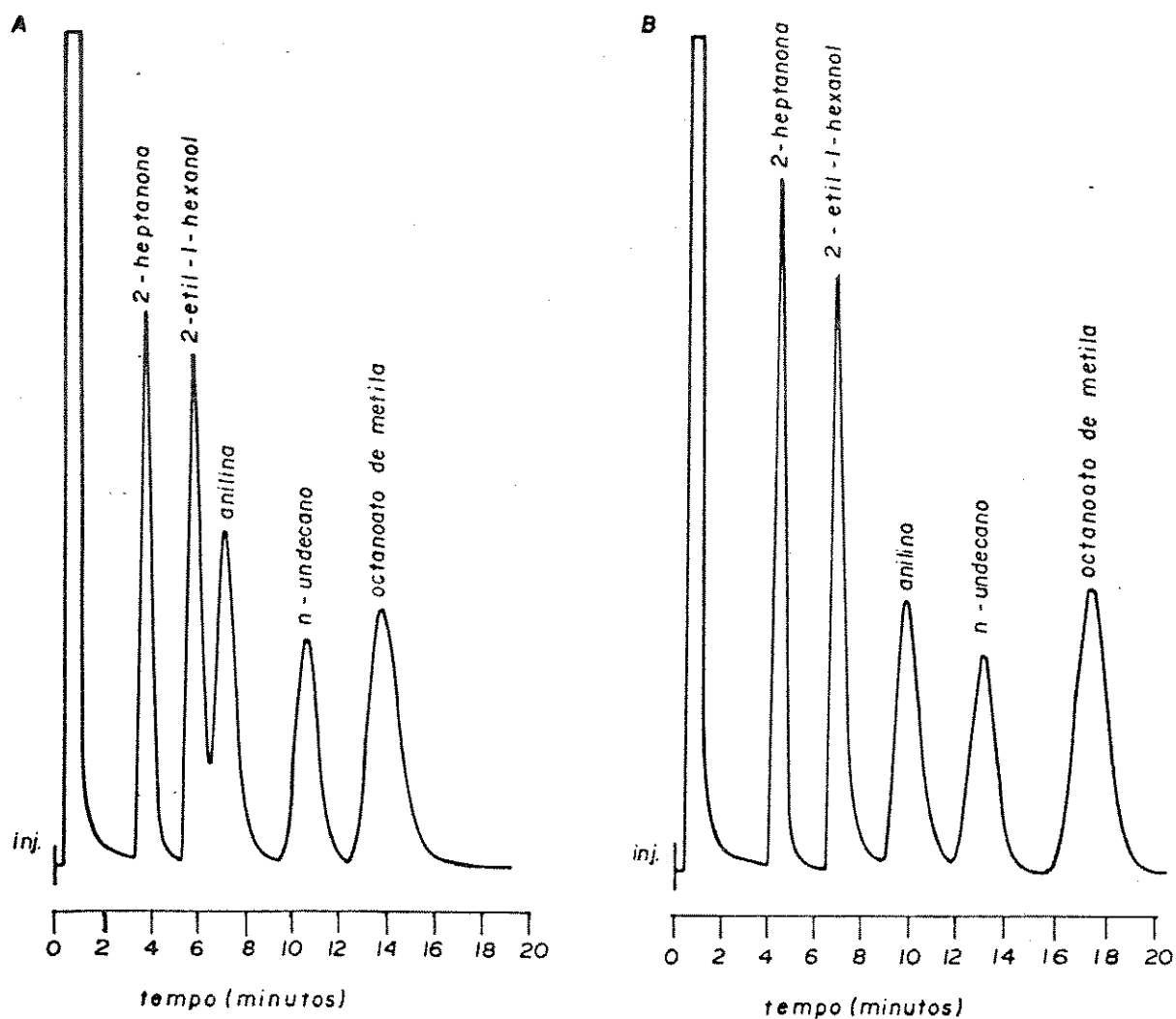


Figura IV.1.19 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para Materiais de Recheio Irrradiados com 140 kGy.

Coluna de vidro: 1,15 m x 2,2 mm; vazão da fase móvel (M): 20 ml/min; Tcol= 80°C; Tinj= 220°C; Tdet= 270°C; velocidade do papel registrador = 0,5 cm/min. (A) C-14; (B) E-14.

As colunas exibindo materiais irradiados levaram a comportamentos cromatográficos semelhantes independente da forma de preparo dos mesmos, isto é, com redução de características desejáveis, como número de pratos teóricos e resolução, sem perder a capacidade de separação. Nas doses de 140 e 260 kGy, os materiais da série D mostraram-se ligeiramente superiores aos da série C, contrariando as verificações feitas em relação a estas amostras não irradiadas.

A princípio, uma das preocupações devia-se à obtenção das séries D e E, especialmente desta última, já que a sua homogeneização sendo feita manualmente, poderia romper moléculas do próprio suporte, expondo grupos do tipo silanol, bem como aumentar a quantidade de pós finos. Conforme pôde ser observado, a série E (E-14 e E-26) mostrou, em geral, menor assimetria para compostos adsorptivos que a correspondente C, isenta de excessiva manipulação, além de não se notar aumento da pressão na entrada da coluna, característica da presença da redução do tamanho das partículas, descartando as hipóteses iniciais.

1.4.5. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

A fim de comparar a estabilidade térmica das misturas de fases sobre suporte dose a dose, utilizaram-se gráficos, conforme indicado na Figura IV.1.20.

Os materiais não irradiados (C-0 e D-0) apresentaram comportamento similar, oscilando ora em favor de um ou outro, dependendo do soluto avaliado. Os resultados para as doses de 140 e 260 kGy variaram dentro de uma faixa restrita, na maioria das vezes, de forma equivalente até a etapa que precedeu o aquecimento a 350°C por uma hora. A partir daí, uma tendência foi notada, na qual os dados mais satisfatórios foram obtidos para a série C, seguidos por D e E, respectivamente.

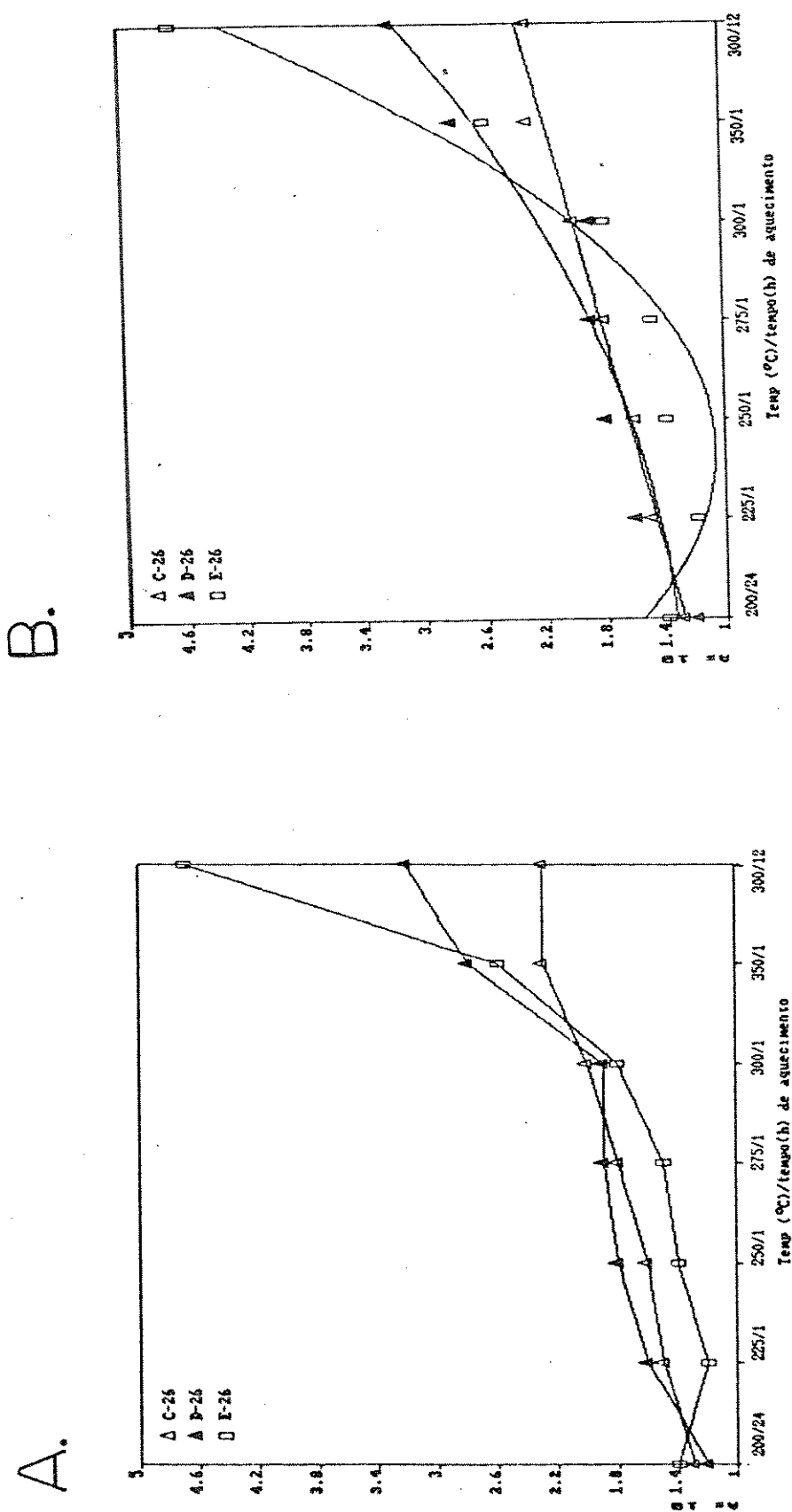


Figura IV.1.20 - Medidas do Fator de Assimetria Obtidas para a 2-Heptanona em Materiais de Recheio Irrradiados com o Decorrer do Teste de Estabilidade Térmica. (A) Gráfico de linhas, a partir dos valores aproximados de As_{10} , sem as respectivas incertezas; (B) Curva obtida por regressão polinomial para visualizar a tendência apresentada em em (A).

2. MATERIAL DE RECHEIO COM 14 % DE DC-200 SOBRE CHROMOSORB W SILANIZADO 80/100 (SÉRIE A)

2.1. Extração por Solventes

Os resultados de imobilização, obtidos a partir de extrações para este material de recheio, encontram-se na Figura IV.2.1, acrescidos das respectivas incertezas.

Admitindo que toda fase líquida presente no material de recheio não irradiado foi extraída pelos solventes empregados, pôde-se notar, em relação à mesma fase irradiada, a capacidade de resistir à extração. Este decréscimo de quantidade de fase líquida extraída indica imobilização deste polidimetilsilicone provocada pela radiação gama. Sob este aspecto, os resultados obtidos apresentaram uma tendência, na qual a dose de 260 kGy (amostra A-26) mostrou-se mais efetiva que 140 kGy (A-14).

Basso [4] havia testado o comportamento de outros poli(dimetilsiloxanos) sobre suporte, porém com características diversas. Num dos estudos utilizou um polímero com massa molecular semelhante a DC-200 (aproximadamente 50.000)[22], porém em maior percentagem de recobrimento, sobre suporte tratado com ácido, base e DMCS (20 % SP-2100/1,5 % Carbowax 20 M), constatando imobilização de 67 % do material com uma dose de apenas 25 kGy. Este resultado, quando comparado à série A, leva a pensar na possibilidade de impurezas, presentes na própria fase (DC-200 é de grau comercial) ou no suporte, terem prejudicado o processo, já que fo-

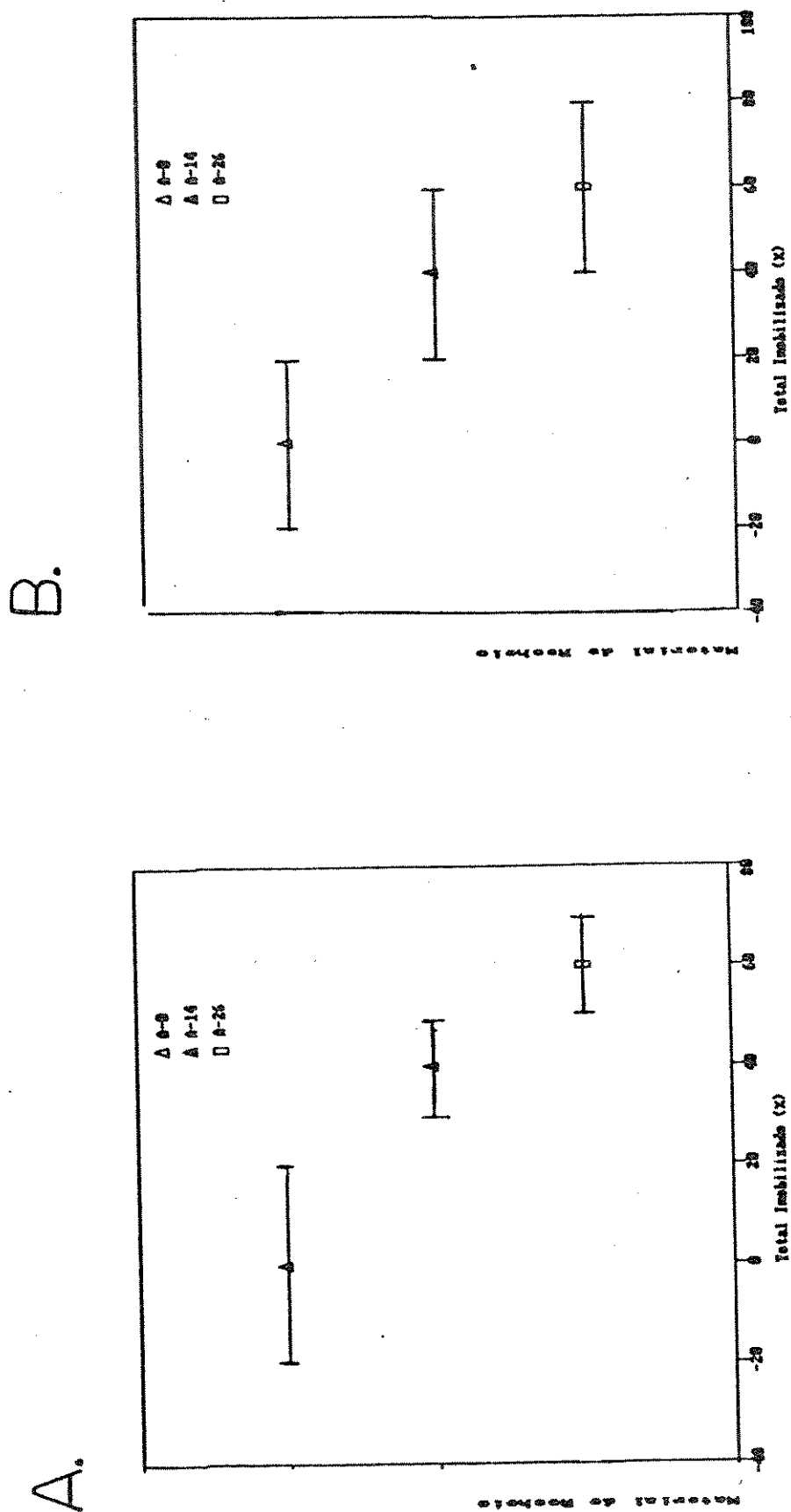


Figura IV.2.1 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Série A (Tabelas C.6 e C.7 - Apêndice C).

(A) Método I (sv3 = acetona); B) Método II (sv3 = acetato de etila).

ram necessárias doses bem mais elevadas para se atingir percentuais similares de imobilização. O outro polímero testado foi SE-30, em percentual equivalente à série A, sobre Chromosorb não silanizado. Este material foi imobilizado em 71,7 % com uma dose de apenas 30 kGy, atingindo um máximo de 87,7 % com 130 kGy. Tal resultado era previsto, já que esta fase do tipo "goma" (massa molecular ao redor de 10^6) necessita menor dose de irradiação para imobilizar, comparativamente a qualquer outra contendo os mesmos grupos funcionais, porém do tipo "óleo", como a fase DC-200.

2.2. Espectroscopia no Infravermelho

A Tabela IV.2.1 traz as bandas encontradas nos espectros no infravermelho para este material de recheio, as quais incluem as do suporte e da fase estacionária. Aquelas mostradas nas regiões de 2960 e 1260 cm^{-1} , relativas aos grupos metil, caracterizam a presença de DC-200, conforme exemplificado na Figura IV.2.2, que apoia as conclusões obtidas por extrações, nas quais o material não irradiado, mesmo após ser submetido à extração por diferentes solventes, ainda exibe a fase estacionária.

Em concordância com o respectivo espectro do suporte, o material de recheio irradiado com 140 kGy demonstrou um aumento de intensidade da banda a 3500 cm^{-1} , em relação às demais, indicando uma maior quantidade de silanóis expostos. Isto pode ser responsável pela tendência apresentada pelos materiais anteriormente estudados na dose de 260 kGy, serem superiores aos de 140

kGy, sob o ponto de vista de desempenho cromatográfico.

Foi evidenciada uma diminuição de estabilidade térmica para A-26 em relação a A-0, através da ausência das bandas a 2960 e 1260 cm^{-1} no primeiro, sugerindo perda de fase.

Tabela IV.2.1 - Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros do Material de Recheio da Série A (DC-200 sobre Suporte)

No. de onda -1 (cm^{-1})	Identifi- cação #	Dose Absorvida (kGy)			Grupos Característicos	Ligação Envolvida
		0	140	260		
3500	P	+	+	+	Si-OH	O-H
	E	+	+	+		
	ETC	+		+		
2960	P	+	+	+	Si-CH_3	-CH ₃
	E	-	+	+		
	ETC	+		-		
1650	P	+	+	+	-CH=CH_2	C=C
	E	+	+	+	(dentre outros)	
	ETC	+		+		
1260	P	+	+	+	Si-CH_3	-CH ₃
	E	-	+	+		
	ETC	+		-		

Tabela IV.2.1 - Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros do Material de Recheio da Série A (DC-200 sobre Suporte) (Continuação)

No. de onda -1 (cm ⁻¹)	Identifi- cação #	Dose Absorvida (kGy)			Grupos Característicos	Ligação Envolvida
		0	140	250		
1200	P	+	+	+	ESi-OH 2	-OH 2
	E	+	+	+	ESi-O-CH 3	
	ETC	+		+	ESi-O-Si-CH 3	
1100	P	+	+	+	ESi-O-R	Si-O
	E	+	+	+	ESi-O-Si-R	
	ETC	+		+		
800	P	+	+	+	ESi-OH	Si-O
	E	+	+	+	ESi-O-R	
	ETC	+		+		

* P = material após preparação; E = material submetido à extração por diferentes solventes em Soxhlet; ETC = material usado durante o teste de estabilidade térmica em coluna.
+ = presença de banda; - = ausência de banda.

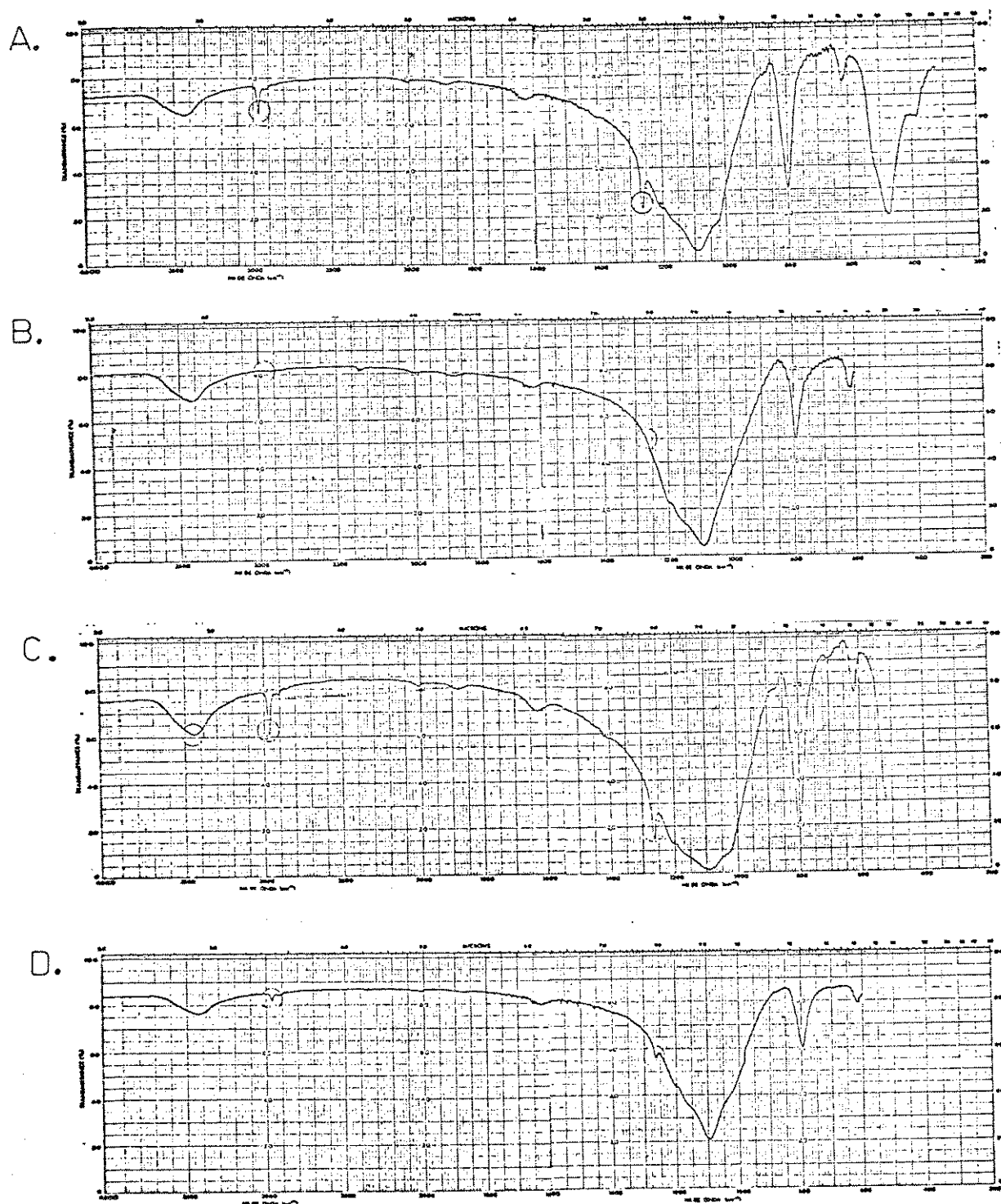


Figura IV.2.2 - Espectros no Infravermelho dos Materiais de Recheio da Série A. (A) A-0; (B) A-0 após ex extração; (C) A-26; (D) A-26 após extração.

2.3. Análise Termogravimétrica

Os dados referentes às percentagens de perda de massa e a faixa de temperatura, na qual se deu este processo para o poli(dimetilsiloxano) estudado, foram obtidos a partir dos respectivos termogramas e encontram-se na Tabela IV.2.2.

Tabela IV.2.2 - Termogravimetria da Fase Estacionária Líquida DC-200 sobre Chromosorb W Silanizado 80/100

No. Lote	Código Amostras	% Total de Perda de Massa	Temperatura de Perda (°C)	
			Inicial	Final
1	A-0	15,8	330	562
1	A-14	15,4	340	556
1	A-26	10	358	550

Através da observação dos valores encontrados não foi possível verificar modificações na estabilidade térmica deste material de recheio.

2.4. Influência da Vazão do Gás de Arraste nos Parâmetros Cromatográficos

A injeção da mistura-teste 2 em diferentes vazões de gás de arraste foi efetuada com o intuito de avaliar como seriam afetados os parâmetros cromatográficos em geral, uma vez que ao se

estabelecerem as condições cromatográficas das misturas orgânicas sintéticas, este item não foi explorado, sendo adotadas vazões indicadas pelos fabricantes dos respectivos equipamentos. Outro aspecto abordado referiu-se à quantidade de lã de vidro silanizada colocada nas extremidades das colunas, já que no Laboratório de Cromatografia/Radioquímica da UNICAMP utilizava-se cerca de 1 a 2 cm da mesma no sentido do comprimento dos tubos, enquanto que no laboratório da indústria, em que se efetuou a primeira etapa de experimentos (misturas de fases), o procedimento usual empregava cerca de 4 a 5 cm.

Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas D.24 e D.25 do Apêndice D e estão sumarizados na Tabela IV.2.3.

Observou-se que, mesmo em vazões de nitrogênio não enquadradas nas faixas recomendadas (12 e 32 ml/min), os parâmetros $A_{10,i}$ e $R_{i,i+1}$ não sofreram alterações significativas, independente da quantidade de lã de vidro. Somente a retenção foi modificada ($t_{R,i}$ e $D_{m,i}$) e, conseqüentemente, a eficiência, medida pelo número de pratos teóricos, que se relaciona com o inverso do quadrado de $t_{R,i}$. Portanto, o uso de maior quantidade de lã de vidro é justificável, quando são usadas temperaturas de detector acima do limite máximo nominal da fase, já que a coluna contendo este material de recheio, em contato permanente com aquele bloco aquecido do cromatógrafo, poderia ser danificada. Isto também se aplica à extremidade voltada para o injetor, estando relacionado ao tipo de encaixe da coluna no cromatógrafo. Entretanto, em colunas com as mesmas dimensões, ter-se-ia menor quantidade de fases esta

cionárias sobre suporte (conforme constatado na Tabela III.4.3), o que em alguns casos, poderia comprometer o desempenho cromatográfico.

Tabela IV.2.3 - Valores de Alguns Parâmetros Cromatográficos Calculados para o Decanoato de Metila Injetado a 120°C em Coluna Recheada com DC-200 sobre Chromosorb W Silanizado 80/100 não Irrradiado, sob Diferentes Vazões de Gás de Arraste

Quantidade de 12. de vidro	Vazão de H 2	Parâmetro Cromatográfico			
		D _m	n	K _s *	As 10
(cm)	(ml/min)				
1-2	12	64 ± 2	1970±50	5,29±0,06	1,18±0,02
	17	45 ± 1	1970±40	5,68±0,05	1,23±0,02
	20	39 ± 1	1780±40	5,52±0,05	1,29±0,02
	24	35 ± 1	1700±40	5,37±0,06	1,18±0,02
	27	31,5±0,9	1700±40	5,32±0,06	1,26±0,02
4-5	12	44 ± 1	1690±30	5,32±0,04	1,21±0,02
	19	34 ± 1	1680±40	5,35±0,06	1,19±0,02
	23	29,6±0,9	1540±40	5,15±0,06	1,13±0,02
	27	27,1±0,8	1540±40	5,01±0,06	1,14±0,02
	32	23,2±0,7	1330±30	4,8 ± 0,1	1,17±0,05

* Separação entre os solutos nonanoato de metila e decanoato de metila.

2.5. Avaliação Cromatográfica

Uma vez que os resultados anteriormente discutidos para a mistura de fases não acusaram alterações drásticas entre o comportamento das amostras irradiadas com 140 ou 260 kGy, a avaliação de fases individuais sobre suporte limitou-se a uma única dose. Este comentário é extensivo à análise da série B, a ser apresentada posteriormente.

As misturas-teste 2, 3 e 4 (Tabela III.4.4) foram analisadas nas colunas contendo o material de recheio em estudo. Os parâmetros cromatográficos calculados e as respectivas incertezas encontram-se nas Tabelas D.26 a D.31 do Apêndice D, sendo apresentada do um sumário destas na Tabela IV.2.4.

Embora os compostos presentes nas misturas injetadas tivessem diferentes funcionalidades, pôde ser observado que, em todos os casos para a coluna irradiada, houve uma menor interação destes com a fase estacionária, revelada pela diminuição de D_m . Foram prejudicados os parâmetros relativos à eficiência e resolução, além de ocorrer majoração de A_s . Todos os picos obtidos para os diversos solutos na coluna com material não irradiado foram considerados simétricos, com exceção à anilina (mistura 3). Já para a fase irradiada apresentaram valores superiores a 1,2, que é o limite aceitável.

Em nenhuma das duas colunas testadas ocorreu a separação do octanoato de metila e n-undecano, que apresentam pontos de ebulição muito próximos, resultado condizente com o esperado.

Tabela IV.2.4 - Valores de Alguns Parâmetros Cromatográficos
Calculados para as Colunas Recheadas com DC-200
sobre Chromosorb W Silanizado 80/100, sem Trata-
mento e com uma Dose de Irradiação de 260 kGy

Parâmetro/amostra	Razão		Nº		Rs	
	A-0	A-26	A-0	A-26	A-0	A-26
2.1 (heptanoato de metila)	4,1±0,2	3,4±0,2	2000±400	540±60	5,5 ± 0,2	2,99±0,09
2.2 (octanoato de metila)	7,8±0,3	6,2±0,2	1500±100	600±40	5,4 ± 0,1	3,14±0,06
2.3 (nonanoato de metila)	14,0±0,5	11,2±0,4	1900±100	600±20	5,23±0,07	3,20±0,04
2.4 (decanoato de metila)	24,7±0,9	19,8±0,7	1420±40	610±20	-----	-----
3.1 (2-heptanona)	2,4±0,1	1,9±0,1	1000±200	620±50	3,3 ± 0,2	2,72±0,07
3.2 (anilina)	4,4±0,2	3,5±0,2	1200±200	660±40	2,6 ± 0,1	1,58±0,03
3.3 (2-etil-1-hexanol)	6,2±0,2	5,0±0,2	1200±100	450±20	-----	-----
3.4 (n-C ₁₁)	10,9±0,4	8,6±0,3	-----	-----	-----	-----
3.5 (octanoato de metila)	10,9±0,4	8,6±0,3	-----	-----	-----	-----
4.1 (2-heptanona)	2,4±0,1	1,9±0,1	1200±300	610±50	6,2±0,3	3,99±0,08
4.2 (2-etil-1-hexanol)	6,2±0,2	5,0±0,2	1200±100	510±20	-----	-----
4.3 (n-C ₁₁)	10,8±0,4	8,5±0,3	-----	-----	-----	-----
4.4 (octanoato de metila)	10,8±0,4	8,5±0,3	-----	-----	-----	-----

* Razão de distribuição das massas (parâmetro de retenção).
 ** Número de pratos teóricos (medida de eficiência).
 *** Resolução (separação entre dois picos adjacentes).

2.6. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

O método isotérmico empregado para o estudo da estabilidade térmica (item 4.3.3 do Capítulo III), avaliado anteriormente para as séries contendo a mistura de fases, foi adotado também nesta etapa do projeto, a partir da seleção de algumas das etapas de aquecimento dentre as testadas para aqueles materiais de recheio, visto que refletiram adequadamente as alterações nas características cromatográficas. Ao contrário dos primeiros estudos, nos quais era injetada somente a mistura 4, eleita por apresentar compostos de diferentes funcionalidades, foram empregadas outras duas misturas (Tabela III.4.4), já que para DC-200 nem todos os solutos nela contidos eram separados, reduzindo o número de parâmetros a serem comparados.

A validade do método foi questionada sob dois aspectos, ou seja, com relação ao tempo de aquecimento nas diferentes temperaturas e ao período de condicionamento após cada etapa, antes da injeção das misturas-teste.

Para isto, utilizou-se a temperatura de 300°C (50°C acima do valor máximo de uso para as fases, descrito pelos fabricantes) por uma e doze horas, respectivamente, conforme já indicado nas séries C a E. Observaram-se reduções de D_m mais acentuadas para o maior período de aquecimento, bem como aumento de A_s , particularmente para A-26, sugerindo que este intervalo de tempo no qual houve elevação de temperatura é fundamental para definir o comportamento das fases sobre suporte.

O estudo do outro aspecto citado deu-se através da escolha arbitrária da coluna A-0 que, após a etapa de aquecimento a 300°C por doze horas, foi analisada como de costume e, então, submetida a condicionamento por mais doze horas a 200°C, com vazão de nitrogênio equivalente a 20 ml/min, e novamente reavaliada pelas respectivas misturas orgânicas sintéticas. Neste último caso, verificou-se que os resultados praticamente mantiveram-se constantes, salvo pequenas flutuações, a partir da análise dos valores máximos e mínimos que os parâmetros cromatográficos poderiam assumir, conforme apresentado nas Tabelas D.26, D.28 e D.30 (Apêndice D), permitindo concluir que uma etapa de condicionamento mais prolongada entre cada intervalo de elevação de temperatura poderia ser dispensada.

Exemplos de cromatogramas obtidos com a injeção da mistura-teste 3 a 110°C, após as diferentes etapas deste teste de estabilidade térmica, são encontrados nas Figuras IV.2.3 e IV.2.4 e os respectivos fatores de assimetria estão indicados na Tabela IV.2.5. Este parâmetro cromatográfico foi o mais sensível a variações dentre os analisados, não tendo sido possível a sua medida para os compostos anilina e 2-etil-1-hexanol na coluna A-26.

Independente do material de recheio ser irradiado ou não, houve uma redução contínua dos tempos de retenção para qualquer soluto avaliado com o decorrer da aplicação do teste, bem com aumento da assimetria dos picos, conforme indicado nas Tabelas D.26 a D.31 do Apêndice D. Estas observações sugerem possíveis perdas de fase por volatilização, além de início de degradação destes ma

teriais com rearranjos na superfície. A diminuição de estabilidade térmica para o material A-26 foi comprovada por espectroscopia no infravermelho, conforme mencionado anteriormente.

A hipótese de imobilização via tratamento térmico, devido a esta diminuição de $t_{R,i}$, foi descartada, visto que as quantidades extraídas (%) apresentadas para o material de recheio C-0 (item 1.1.1, Figura IV.1.2 deste capítulo), que continha esta fase, não foram reduzidas por intermédio do aquecimento.

Tabela IV.2.5 - Estabilidade Térmica dos Materiais de Recheio da Série A Avaliada através de As Medido a 110°C
10

Código Amostra	Mistura/ Composto%	Temperatura de Aquecimento (°C)/ Período de Tempo (h) **			
		200/12h***	250/1h	300/1h	300/12h
A-0	3.1	1,2±0,2	1,9±0,3	2,6± 0,3	2,4±0,2
	3.2	2,0±0,2	3,5±0,5	3,9± 0,3	2,8±0,2
	3.3	1,3±0,1	1,5±0,1	1,56±0,07	2,04±0,9
A-26	3.1	1,5±0,1	1,5±0,1	2,2± 0,2	4,1±0,4

* 3.1 - 2-heptanona; 3.2 - anilina; 3.3 - 2-etil-1-hexanol.
 ** Vazão de nitrogênio : 20 ml/min.
 *** Condicionamento normal da coluna.

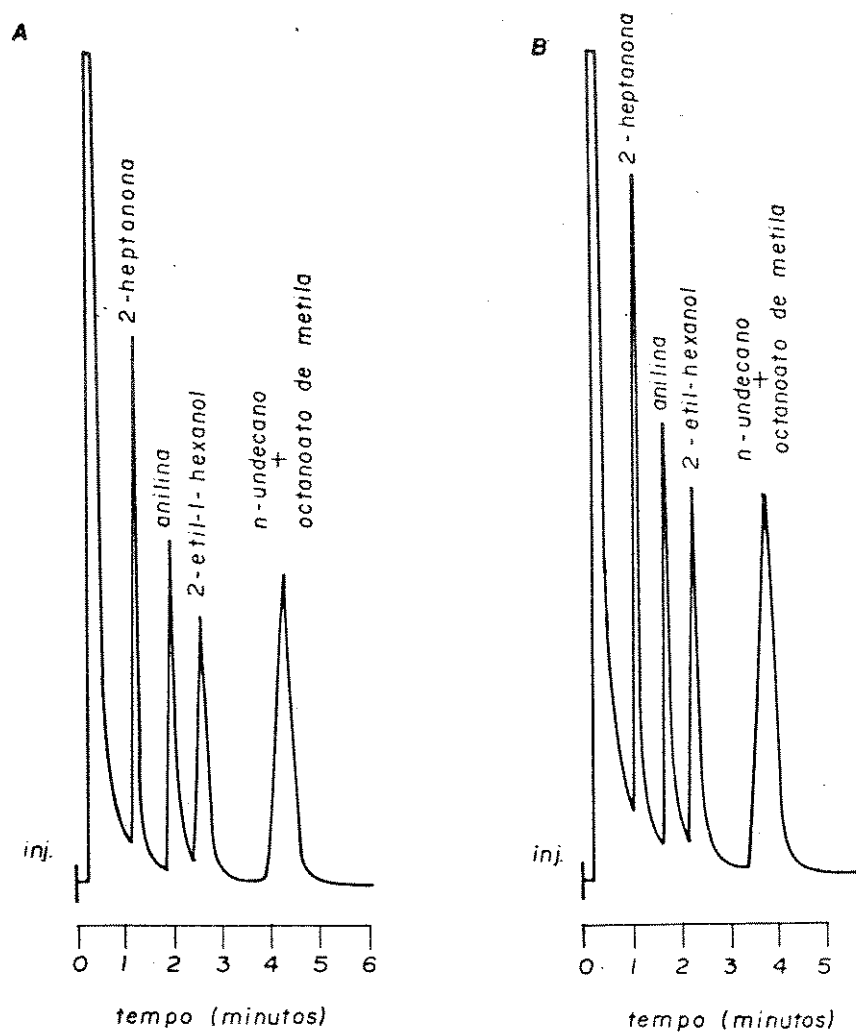


Figura IV.2.2 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para o Material de Recheio A-0.

Coluna de aço inox: 1,00 m x 2,0 mm; vazão da fase móvel (N): 30 ml/min; $T_{col}=110^{\circ}\text{C}$; $T_{inj}=220^{\circ}\text{C}$; $T_{det} = 270^{\circ}\text{C}$; velocidade do papel registrador = 1 cm/min. (A) Condição normal; (B) após etapa de $300^{\circ}\text{C}/12\text{h}$.

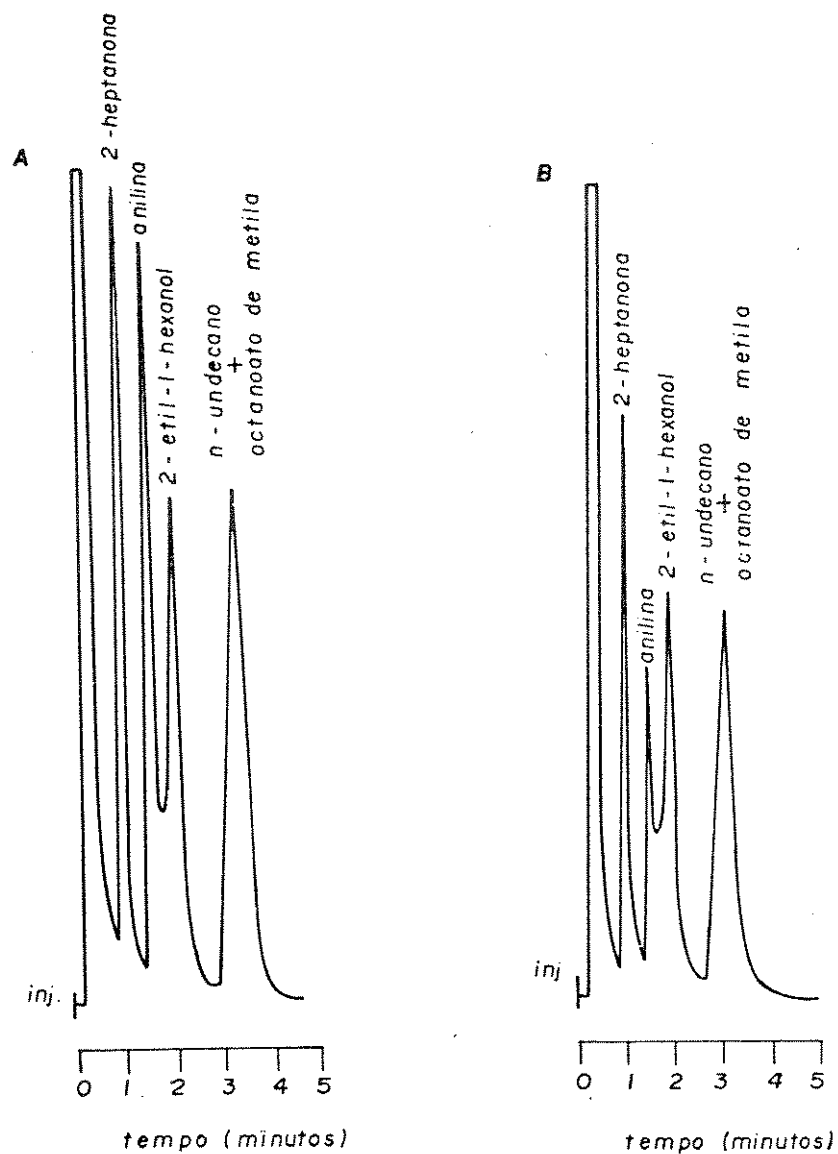


Figura IV.2.4 - Cromatogramas da História-Teste 3 para o Material de Recheio A-26.

Coluna de aço inox: 1,00 m x 2,0 mm; vazão da fase móvel (M): 30 ml/min; Tcol=110°C; Tinj=220°C; Tdet = 270°C; velocidade do papel registrador = 1 cm/min. (A) Condição normal; (B) após etapa de 300°C/12h.

3. MATERIAL DE RECHEIO COM 14% DE DC-QF-1 SOBRE CHROMOSORB W 80/100 (SÉRIE B)

3.1. Extração por Solventes

A fase líquida contida neste material de recheio, preparado em lotes diferentes, foi submetida à extração por solventes através dos métodos I e II, discutidos no Apêndice A. Os percentuais de imobilização encontram-se nas Figuras IV.3.1 e IV.3.2, como faixas de valores que incluem as respectivas incertezas.

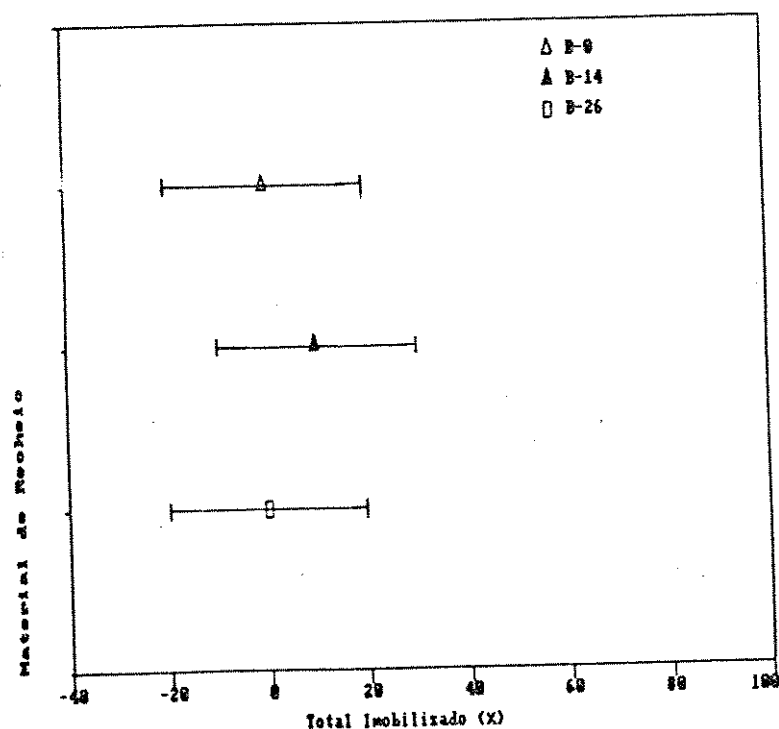


Figura IV.3.1 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Série B Avaliada pelo Método II (Lote No.2 - Tabela C.10 - Apêndice C).

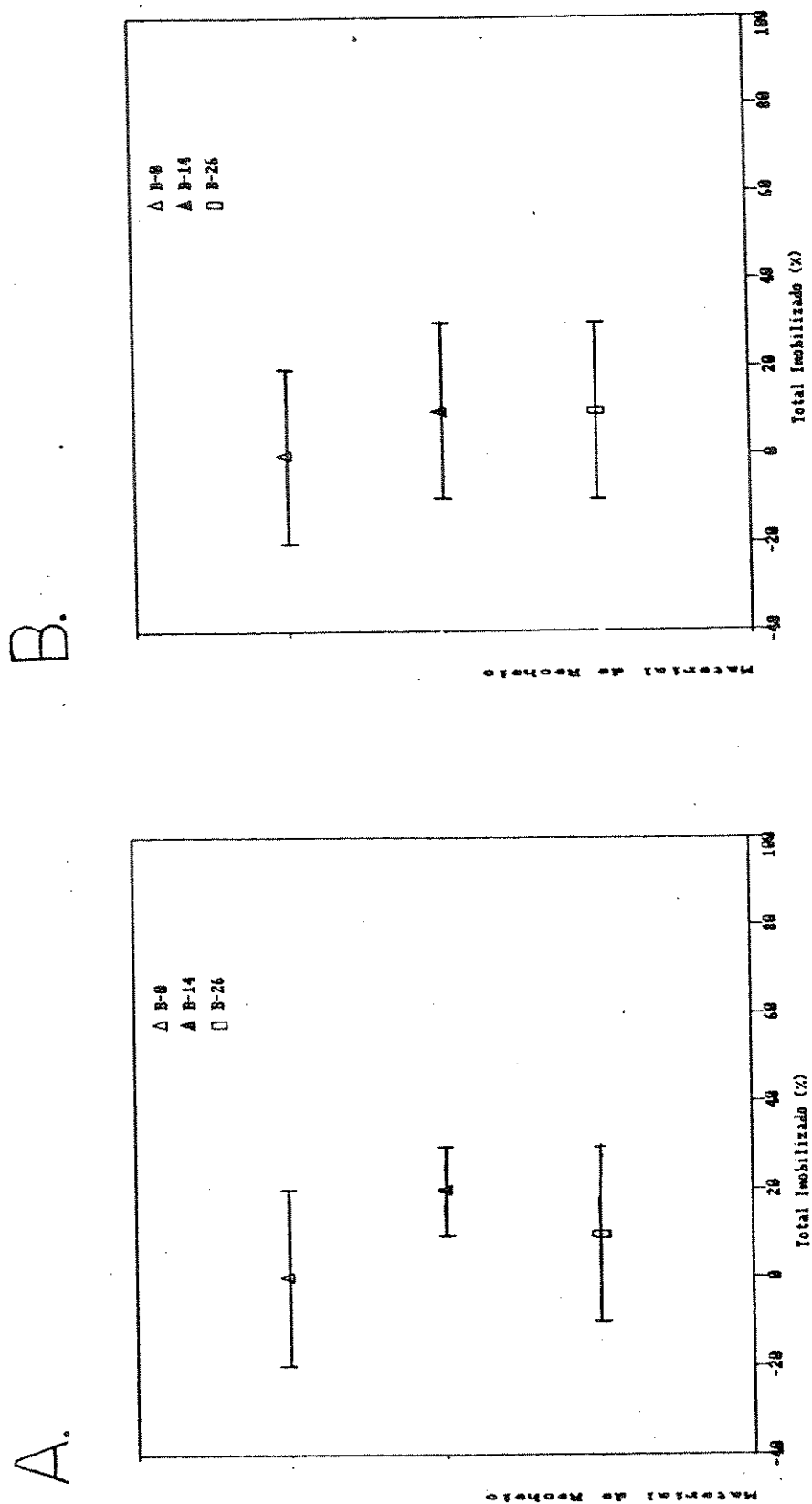


Figura IV.3.2 - Percentagens Imobilizadas Referentes à Série B (Lote No.1 - Tabelas

C.8 e C.9 - Apêndice C).

(A) Método I (sv3 = acetona); (B) Método II (sv3 = acetato de etila).

Independente do método de extração ou do lote preparado, pôde-se notar uma forte tendência do material irradiado ser extraído pelos solventes, indicando que a radiação gama não é um bom agente de imobilização para esta fase estacionária líquida, ao menos nas condições estudadas.

3.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros dos materiais de recheio da série B apresentaram bandas características daquela fase, bem como do suporte (Tabela IV.3.1).

Este teste confirmou as conclusões tomadas a partir das extrações por diferentes solventes, quanto à tentativa de imobilização, segundo o exemplificado na Figura IV.3.3 em que as bandas relacionadas aos grupos metilas (2960 e 1270 cm^{-1}) e aos fluorados (1370 , 1320 e 900 cm^{-1}) desapareceram nos materiais extraídos, indicando ausência do DC-QF-1.

Os referidos materiais de recheio apresentaram baixa estabilidade térmica, visto que, após a aplicação do método isotérmico em coluna cromatográfica (item 4.3.3 - Capítulo III), ao serem obtidos os espectros, algumas das bandas características da fase estacionária líquida já não estavam presentes, indicando modificações estruturais, principalmente no material irradiado.

Tabela IV.3.1 - Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros do Material de Recheio da Série B (DC-QF-1 sobre Suporte)

No. de onda -1 (cm ⁻¹)	Identifi- cação #	Dose Absorvida (kGy)			Grupos Característicos	Ligação Envolvida
		0	140	360		
3500	P	+	+	+	≡Si-OH	O-H
	E	+	+	-		
	ETC	+		+		
2980	P	+	+	+	≡Si-CH ₃	-CH ₃
	E	-	-	-		
	ETC	-		-		
1650	P	+	+	+	-CH=CH ₂	C=C
	E	+	+	+	(dentre outros)	
	ETC	+		-		
1370	P	+	+	+	-CF ₃	C-F
	E	-	-	-		
	ETC	+		-		
1320	P	+	+	+	-CF ₃	C-F
	E	-	-	-		
	ETC	-		-		
1270	P	+	+	+	≡Si-CH ₃	-CH ₃
	E	-	-	-		
	ETC	+		+		

Tabela IV.3.1 - Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros do Material de Recheio da Série B (DC-QF-1 sobre Suporte) (Continuação)

No. de onda -1 (cm ⁻¹)	Identifi- cação #	Dose Absorvida (kGy)			Grupos Característicos	Ligação Envolvida
		0	140	260		
1210	P	+	+	+	-CF 3	C-F
	E	-	-	-	-CF 2	
	ETC	+		+		
1100	P	+	+	+	≡Si-O-R	Si-O
	E	+	+	+	≡Si-O-Si≡	
	ETC	+		+		
900	P	+	+	+	-Si-F 3	Si-F
	E	-	-	-	≡Si-OH	Si-O
	ETC	+		-		
840	P	+	+	+	≡Si(-CH) 3	Si-C
	E	-	-	-	≡Si-O-C≡	Si-O
	ETC	-		-	-Si-F 3	Si-F
800	P	+	+	+	≡Si-OH	Si-O
	E	+	+	+	≡Si-O-R	
	ETC	+		+		

* P = material após preparação; E = material submetido à extração por diferentes solventes em Soxhlet; ETC = material usado durante o teste de estabilidade térmica em coluna.
+ = presença de banda; - = ausência de banda.



Figura IV.3.3 - Espectros no Infravermelho dos Materiais de Recheio da Série B. (A) B-0; (B) B-0 após extração; (C) B-26; (D) B-26 após extração.

3.3. Análise Termogravimétrica

Os dados obtidos dos termogramas para a série B são mostrados na Tabela IV.3.2. Eles não apontaram alterações relativas à resistência ao aquecimento com a irradiação. No entanto, o último lote do material preparado apresentou menores temperaturas para início de perda de massa, que é condizente com os valores obtidos para o segundo lote da série C (item 1.1.2 deste capítulo), sugerindo que esta fase, adquirida durante a realização do projeto, foi responsável pelos resultados encontrados na mistura de fases mencionada.

Tabela IV.3.2 - Termogravimetria da Série B

No. Lote	Código Amostras	% Total de Perda de Massa	Temperatura de Perda (°C)	
			Inicial	Final
1	B-0	14	292	506
1	B-14	15,8	283	540
1	B-26	13,3	276	524
2	B-0	13,5	210	480
2	B-14	13,6	224	460
2	B-26	13,4	216	472

3.4. Avaliação Cromatográfica

As colunas preparadas com este polimetilsilicone substituído por grupamentos trifluoropropil exibiram para as misturas-teste analisadas (Tabelas D.32 a D.37 - Apêndice D) valores pequenos de eficiência e resolução, quando comparados àqueles obtidos por injeção destes componentes na outra fase individual sobre suporte (DC-200). Não houve separação entre 2-heptanona e 2-etil-1-hexanol, independente deste material de recheio ter sido submetido à irradiação ou não. Observou-se também mudança da ordem de eluição para os compostos das misturas sintéticas 3 e 4 que, nas séries anteriormente estudadas, dava-se de acordo com o aumento dos pontos de ebulição dos mesmos. A Tabela IV.3.3 sumariza os resultados obtidos para a série B.

Os parâmetros relativos à retenção (D_m), eficiência (n) e poder de separação (R_s), bem como largura dos picos a meia altura ($w_{h,i}$) não foram alterados com o uso da irradiação gama. No entanto, a assimetria dos picos a 10% da altura dos mesmos pareceu aumentar para as misturas 3 e 4, cujos valores já eram inadequados para a coluna com material não tratado. Mais uma vez, a anilina acusou os maiores valores para este parâmetro, indicando prováveis interações com certos sítios que poderiam ser provenientes do próprio suporte ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) ou, ainda, catalisadores remanescentes do processo de fabricação da fase.

Tabela IV.3.3 - Valores de Alguns Parâmetros Cromatográficos Calculados para as Colunas Recheadas com DC-QF-1 sobre Chromosorb W Silanizado 80/100, sem Tratamento e com uma Dose de Irradiação de 260 kGy

Parâmetro/amostra	D _m *		n ^o **		Rs ***	
Mistura/composto	B-0	B-26	B-0	B-26	B-0	B-26
2.1 (heptanoato de metila)	3,0±0,3	2,9±0,3	270±20	290±20	1,75±0,04	1,78±0,04
2.2 (octanoato de metila)	5,1±0,5	4,9±0,4	300±10	320±20	1,91±0,03	1,95±0,03
2.3 (nonanoato de metila)	8,4±0,8	8,1±0,7	340±10	360±10	2,08±0,02	2,08±0,02
2.4 (decanoato de metila)	14±1	13±1	383±9	390±10	-----	-----
3.4 (n-C ₁₁)	6,7±0,6	7,0±0,6	260±10	280±10	-----	-----
3.1 (2-heptanona)	10,6±0,9	10,8±0,9	-----	-----	-----	-----
3.3 (2-etil-1-hexanol)	10,6±0,9	10,8±0,9	-----	-----	-----	-----
3.2 (anilina)	15±1	16±1	420±10	326±6	2,43±0,01	2,31±0,01
3.5 (octanoato de metila)	25±2	27±2	387±5	456±6	-----	-----
4.3 (n-C ₁₁)	3,2±0,3	3,0±0,3	260±20	270±20	-----	-----
4.1 (2-heptanona)	4,9±0,5	4,9±0,4	-----	-----	-----	-----
4.2 (2-etil-1-hexanol)	4,9±0,5	4,9±0,4	-----	-----	-----	-----
4.4 (octanoato de metila)	11±1	10,7±0,9	370±10	350±10	-----	-----

* Razão de distribuição das massas (parâmetro de retenção).

** Número de pratos teóricos (medida de eficiência).

*** Resolução (medida de separação entre dois picos adjacentes).

3.5. Estabilidade Térmica em Coluna Cromatográfica

O material de recheio em questão - polimetilsiloxano com 50% de substituintes trifluoropropil sobre suporte - apresentou baixa estabilidade térmica em relação a outra fase estudada anteriormente (DC-200/Chromosorb W silanizado).

A injeção das misturas-teste 3 e 4 em replicata não mostrou reprodutibilidade para os tempos de retenção dos diversos solutos, após o aquecimento a 300°C/1h para a coluna não irradiada (B-0) e já a 250°C/1h para a de 260 kGy (B-26), o que dificultou, em alguns casos, a identificação dos picos obtidos a partir dos materiais de referência. Considerou-se a moda dos resultados, isto é, os valores que se repetiram com maior frequência, para a discussão do teste.

Exemplos de cromatogramas são mostrados nas Figuras IV.3.4 a IV.3.7; os fatores de assimetria ($As_{10,i}$) para a mistura -teste 3 estão indicados na Tabela IV.3.4. Não foi possível a medida deste parâmetro para nenhuma das colunas, após o aquecimento a 300°C por doze horas. Os demais parâmetros analisados para esta e outras misturas encontram-se nas Tabelas D.32 a D.37 (Apêndice D).

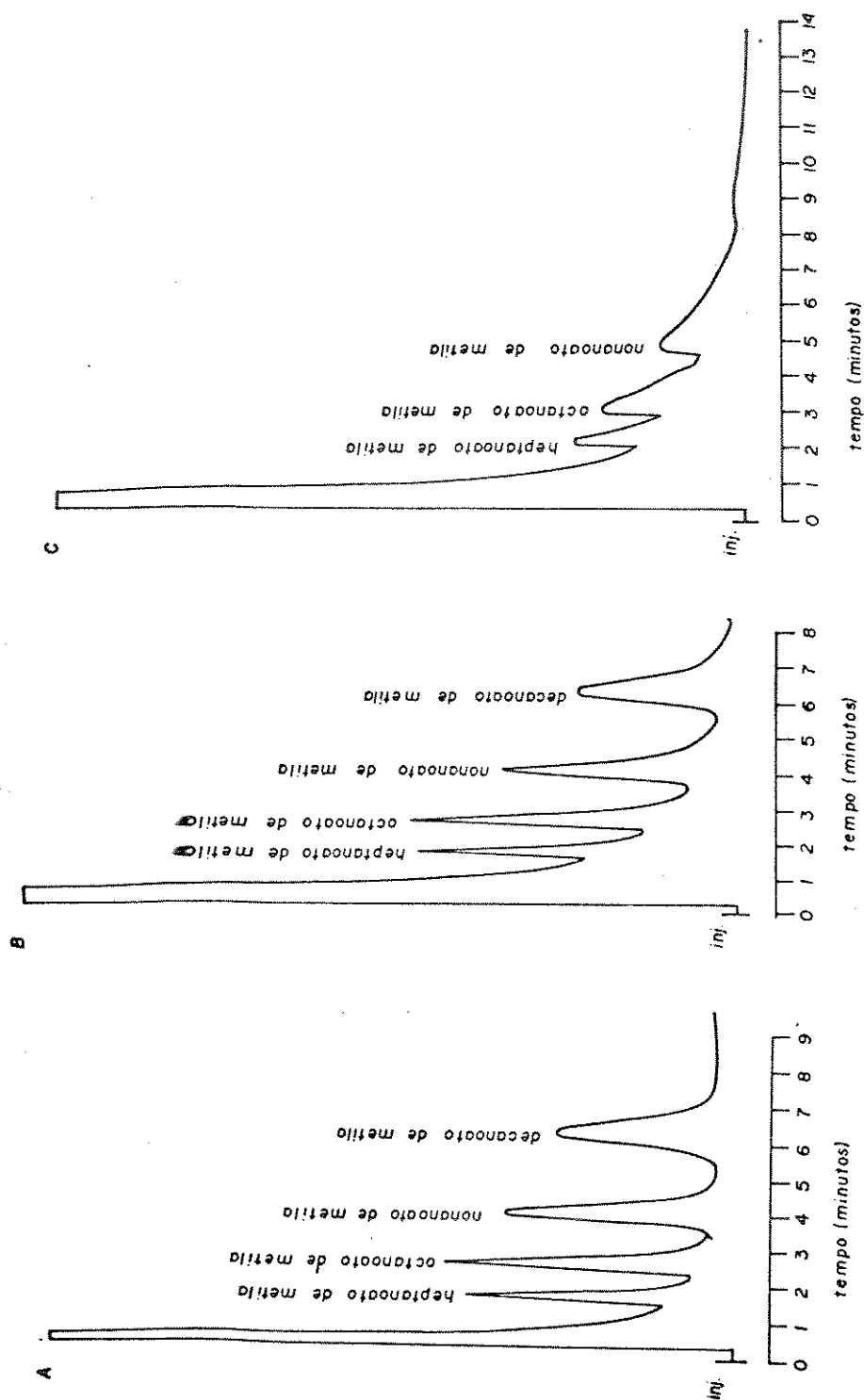


Figura IV.3.4 - Cromatogramas da Mistura-Teste 2 para o Material de Recheio B-0.

Coluna de aço inox: 1,00 m x 2,0 mm; vazão da fase móvel (N_2): 20 ml/min; $T_{col} = 120^\circ\text{C}$; $T_{inj} = 220^\circ\text{C}$; $T_{det} = 270^\circ\text{C}$; velocidade do papel registrador = 1 cm/min. (A) Condição normal; (B) após etapa de 300 °C/1 h; (C) após etapa de 300 °C/12 h.

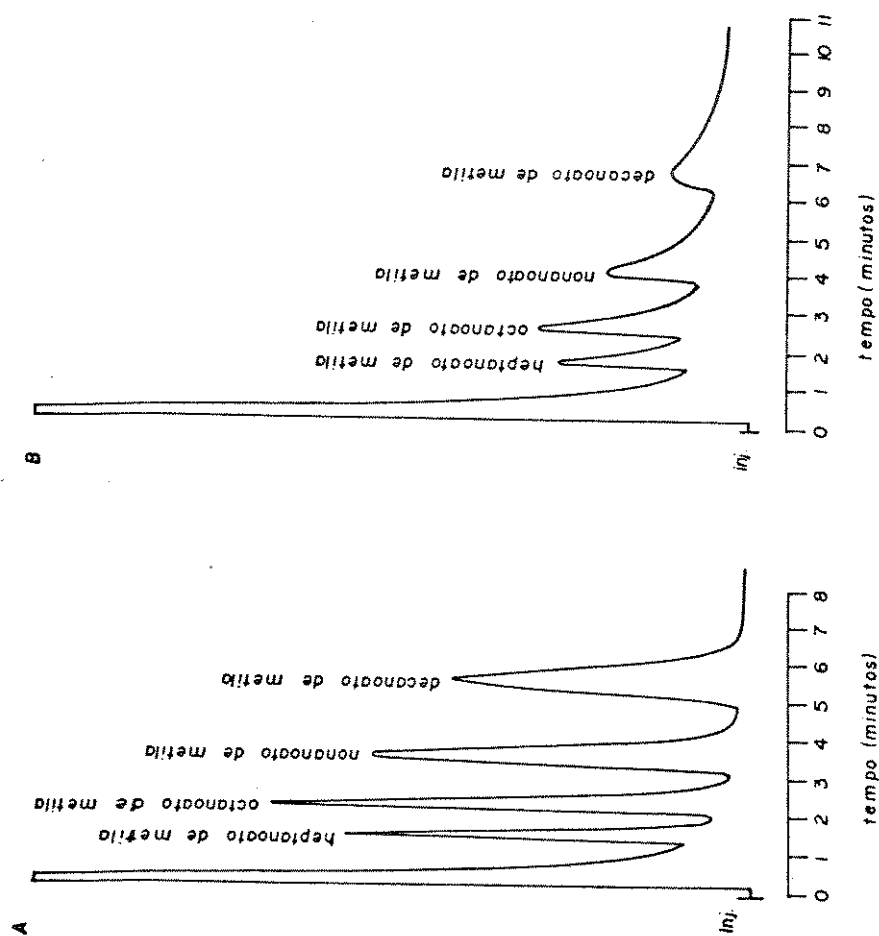


Figura IV.3.5 - Cromatogramas da Mistura-Teste 2 para o Material de Recheio B-26.

Coluna de aço inox: 1,00 m x 2,0 mm; vazão da fase móvel (N_2): 20 ml/min; T_{col} = 120°C; T_{inj} = 220°C; T_{det} = 270°C; velocidade do papel registrador = 1 cm/min. (A) Condição normal; (B) após etapa de 300°C / 1 h.

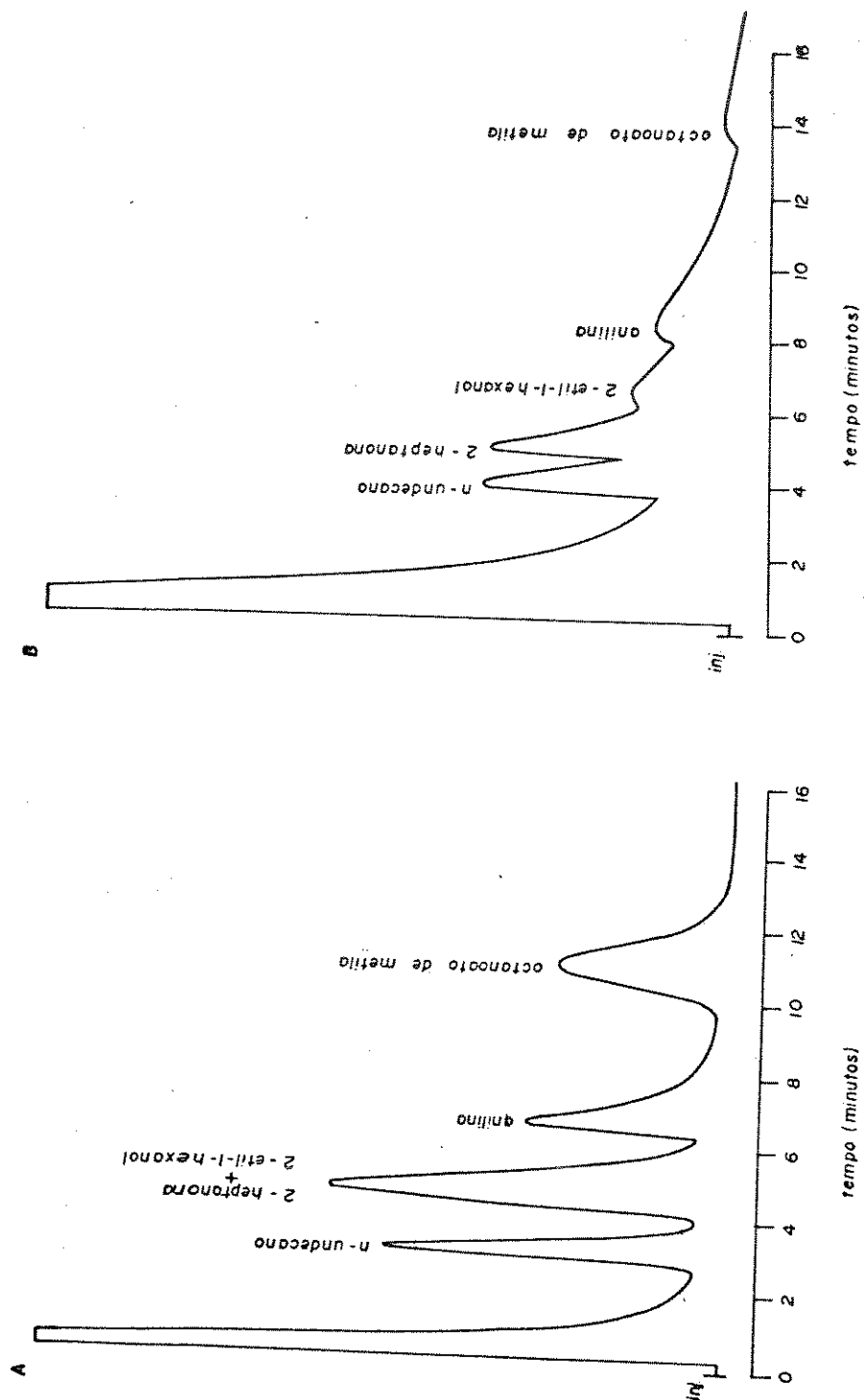


Figura IV.3.6 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para o Material de Recheio B-0.

Coluna de aço inox: 1,00 m x 2,0 mm; vazão da fase móvel (N_2): 20 ml/min; $T_{col} = 80^\circ C$; $T_{inj} = 220^\circ C$; $T_{det} = 270^\circ C$; velocidade do papel registrador = 1 cm/min. (A) Condição normal; (B) após etapa de $300^\circ C$ /12 h.

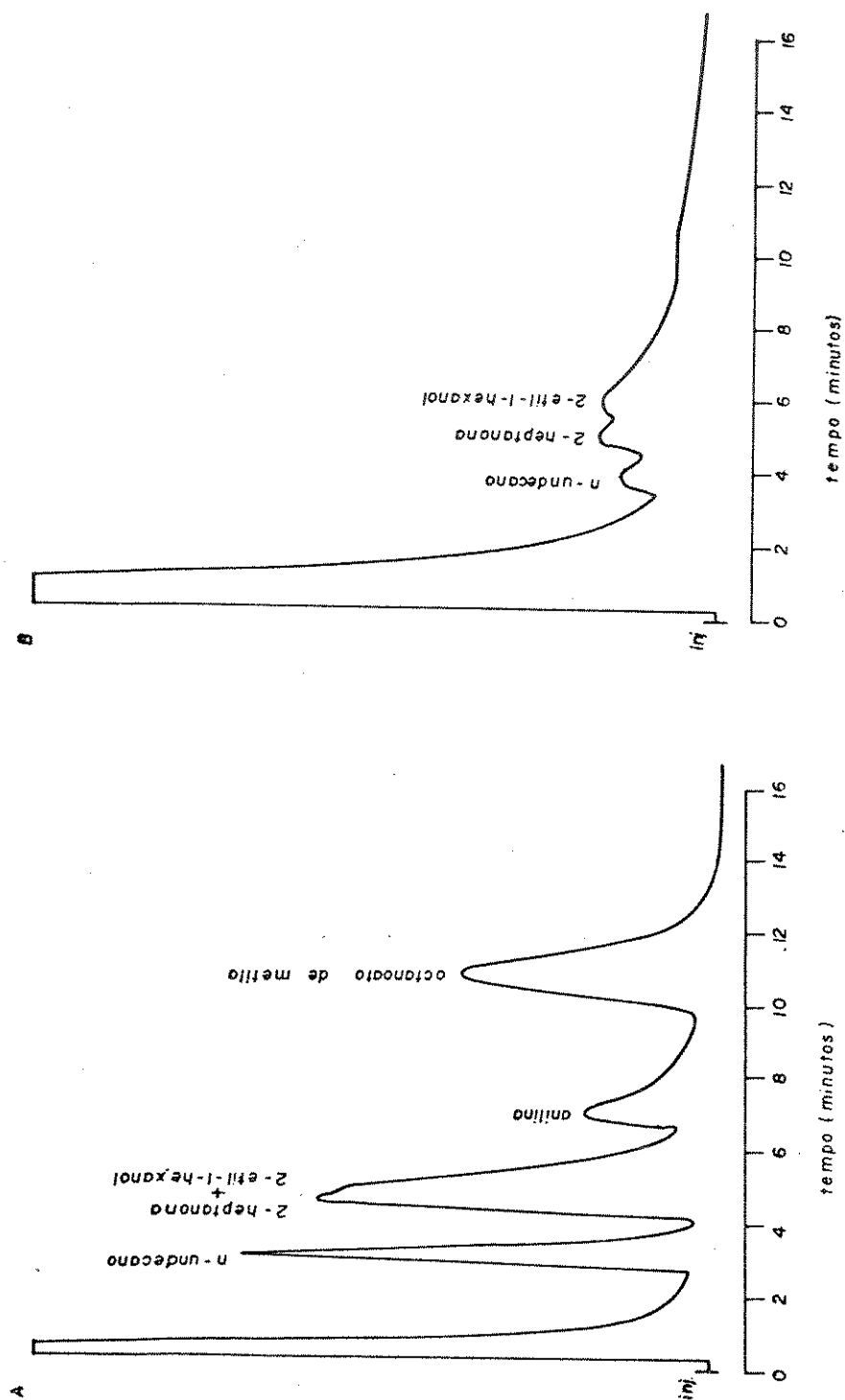


Figura IV.3.7 - Cromatogramas da Mistura-Teste 3 para o Material de Recheio B-26.

Coluna de aço inox: 1,00 m x 2,0 mm; vazão da fase móvel (N₂): 20 ml/min; T_{col} = 80°C; T_{inj} = 220°C; T_{det} = 270°C; velocidade do papel registrador = 1 cm/min. (A) Condição normal; (B) após etapa de 300 °C/1 h.

Tabela IV.3.4 - Estabilidade Térmica dos Materiais de Recheio da
Série B Avaliada através de As Medido a 80 °C
10

Código Amostra	Mistura / Composto*	Temperatura de Aquecimento (°C)/ Período de Tempo (h) **		
		200/12h***	250/1h	300/1h
B-0	3.4	1,40±0,04	1,13±0,03	1,40±0,05
	3.2	2,89±0,06	2,65±0,06	4,30± 0,3
	3.5	1,28±0,01	1,32±0,02	2,07±0,03
B-26	3.4	1,66±0,05	2,27±0,08	-----
	3.2	4,06±0,09	-----	-----
	3.5	1,52±0,02	2,42±0,03	-----

* 3.2 - anilina; 3.4 - n-undecano; 3.5 - octanoato de metila.

** Vazão de nitrogênio : 20 ml/min.

*** Condicionamento normal da coluna.

Verificou-se através da injeção da mistura sintética 3 na coluna não irradiada que, a partir da etapa de aquecimento de 300°C/1h, a assimetria aumentou consideravelmente; D_m que havia sido reduzido até então, ⁱinverteu seu comportamento para 300°C/12h e, neste último estágio, a coluna perdeu totalmente suas características iniciais, inclusive a capacidade de separação. O tempo de retenção também decaiu gradativamente até a penúltima etapa do teste, sugerindo volatilização da fase, passando a aumentar posteriormente, quando se deram as alterações mais drásticas de comportamento cromatográfico, devido a possível mecanismo de

adsorção com a superfície do suporte.

Por sua vez, o material de recheio B-26 foi ainda mais prejudicado sob aumento de temperatura, estando totalmente degradado com o aquecimento a 300°C por uma hora, em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho.

CAPITULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

1. CONCLUSÕES

A imobilização de fases estacionárias líquidas sobre suporte, obtida através da radiação gama como agente iniciador, mostrou forte dependência com a estrutura das mesmas.

Assim sendo, o poli(dimetilsiloxano) -DC-200- foi prontamente imobilizado em doses de 140 e 260 kGy, fato comprovado pela redução da quantidade extraída de fase por solventes em Soxhlet. No entanto, observou-se que o desempenho cromatográfico foi prejudicado para o material de recheio irradiado com 260 kGy, uma vez que os valores referentes à eficiência e resolução foram reduzidos, sem contudo, perder a capacidade de separação dos solutos avaliados. A estabilidade térmica foi similar entre as fases irradiadas ou não até 300°C por uma hora, todavia o material não irradiado resistiu melhor ao aquecimento por doze horas nesta temperatura, fato comprovado também por espectroscopia no infravermelho.

O polimetilsilicone substituído por grupos trifluoropropil - DC-QF-1 - sobre suporte, por sua vez, não sofreu imobilização com o uso de Cobalto-60. Este material de recheio não irradiado exibiu pobres qualidades cromatográficas, provavelmente devido a resíduos de catalisadores usados na sua fabricação. Quando irradiado com uma dose de 260 kGy, pôde-se notar que os picos de certos solutos eluídos tornaram-se mais assimétricos, indicando aumento de sorptividade; os demais parâmetros, como a razão de distribuição das massas e a resolução praticamente não foram alterados, sugerindo que a radiação gama não modificou o comportamen-

to químico da fase líquida, que resultaria em variações na polaridade da mesma. A baixa estabilidade térmica encontrada para a fase DC-QF-1 não irradiada sobre suporte, tornou-se ainda menor com a irradiação, levando a concluir que este iniciador não foi adequado para o material de recheio em questão nas condições empregadas, levando a um processo de degradação associado quer a fase líquida ou ao suporte.

O uso de fases mistas mostrou-se vantajoso, uma vez que nas fases individuais, anteriormente citadas, não ocorria separação de todos os solutos de diferentes funcionalidades existentes nas misturas-teste, o que pôde ser observado neste caso.

As três preparações avaliadas (séries C, D e E) apresentaram resultados semelhantes com relação à solubilidade em solventes, quando comparadas dose a dose. Com isto, pôde-se dizer que o grau de imobilização por Cobalto-60 não foi dependente da sequência de procedimentos usada na obtenção das mesmas, isto é, da ordem empregada nas etapas de impregnação e irradiação.

O uso de tratamento térmico não foi eficaz para imobilizar este material de recheio, quer como processo isolado, quer como complementar à radiação gama.

As doses usadas de 140 e 260 kGy levaram a resultados praticamente similares com relação ao comportamento cromatográfico destas misturas de fases, o qual foi inferior ao dos respectivos materiais não irradiados. Mesmo assim, o poder de separação foi mantido em todos os casos. A estabilidade térmica da série C foi

superior à apresentada pelas fases individuais sobre suporte, indicando, mais uma vez, a vantagem do uso destas fases mistas. No entanto, as preparações D e E, que consistiram em misturar as fases preparadas individualmente sobre suporte, mostraram-se, sob este aspecto, um pouco inferiores. Em alguns casos da última série citada (E-14), a resolução entre os pares de solutos foi prejudicada, bem como os picos tornaram-se mais assimétricos. Este fato pode ser atribuído à fração equivalente ao DC-QF-1, já que esta fase líquida, quando avaliada individualmente (série B), teve sua estabilidade térmica reduzida após a irradiação.

A principal vantagem de uma preparação do tipo da série D sobre a C corresponderia à preparação de fases não miscíveis no mesmo solvente. Estas duas, por sua vez, poderiam ser irradiadas "in situ", isto é, na coluna previamente recheada, possibilitando a avaliação cromatográfica antes e após o uso do agente de imobilização, o que reduziria as variáveis envolvidas, causadas pelas diferenças de enchimento da coluna, podendo, eventualmente, influenciar a análise final dos dados. A série E não teria esta característica. No entanto, ela possibilitaria o uso de doses diferentes para as fases, de acordo com as exigências de cada uma.

Das técnicas empregadas neste trabalho, a termogravimetria não se mostrou muito útil, provavelmente devido aos erros de leitura envolvidos. Como forma de avaliar a estabilidade térmica das amostras, foi vantajosa apenas para a detecção de diferenças grosseiras, como entre as séries A e B, ou os dois diferentes lotes de B, não servindo, por exemplo, para a diferenciação entre

os materiais da série E. Neste caso, o método isotérmico teve grande valia, embora tenha requerido maior tempo para a sua realização, sendo apoiado pelos testes no infravermelho.

A extração em Soxhlet, usada para verificar o grau de imobilização, foi realizada com três diferentes solventes para assegurar a total remoção das fases líquidas não imobilizadas. A substituição de um dos solventes na sequência empregada não alterou significativamente os resultados, embora o uso de acetona, ao invés de acetato de etila, seria mais indicado por restringir a imprecisão associada às condições experimentais, dada por um menor valor de estimativa de desvio padrão. Neste caso, a espectroscopia no infravermelho também foi útil para confirmar os dados obtidos.

2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Basso [4] sugeriu recentemente uma série de tópicos a serem abordados em trabalhos posteriores, que poderiam ser complementados, conforme indicado a seguir.

- Investigar o processo de impregnação das fases líquidas, quanto à agitação por período prolongado (duas horas), bem como quanto ao emprego de ultra-som, que poderiam eventualmente degradar as aquelas cadeias poliméricas, fazendo uso de ensaios de viscosidade ou cromatografia por exclusão.
- Através destas mesmas técnicas, avaliar a influência do solvente usado nestas preparações, visto que alguns autores [31] discutiram a possível degradação de DC-QF-1, quando mantido em contato com acetona por longos períodos de tempo (razão que motivou a preparação do lote No. 2 em acetato de etila).
- Utilizar a radiação gama em maior número de doses para avaliá-la como agente de imobilização, já que o processo varia de acordo com a estrutura das fases estacionárias líquidas, acompanhando o entrecruzamento ou degradação causados pela mesma, por meio das modificações nas respectivas massas moleculares daqueles polímeros (viscosidade ou cromatografia por exclusão).
- Investigar o processo de regeneração de colunas, por injeção de grandes volumes de solventes, após a introdução de alguma mistura sintética ou amostra real (resíduos de pesticidas, por

exemplo) capaz de danificar seu comportamento cromatográfico.

- Analisar a preparação da mistura de fases previamente irradiadas sobre suporte, semelhante à série E descrita neste trabalho, para materiais de recheio que apresentaram resultados promissores quando irradiados individualmente, tentando desta forma explorar o uso de componentes da mistura em doses diferentes, que correspondem àquela de escolha para cada uma em separado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [11] AVE, W.A.; HASTINGS, C.R. & KAPILA, S. On the unexpected behavior of a common gas chromatographic phase. *J. Chromatogr.*, 77:299-307, 1973.
- [12] BALL, D.L.; HARRIS, W.E. & HABGOOD, H.W. Experimental evaluation of indeterminate error in height-width and height only measurements of chromatographic peaks. *Anal. Chem.*, 40:129-134, 1968.
- [13] BARRY, E. F.; HUBBALL, J. A.; DI MAURO, P. R. & CHABOT, G.E. IFSOT columns for high resolution GC. *Am. Lab.*, 15:84-89, Oct. 1983.
- [14] BASSO, M. A. Avaliação da radiação gama como agente de imobilização de algumas fases estacionárias sobre suportes para uso em cromatografia gasosa. Campinas, UNICAMP, 1989. 230 p. Tese (Doutorado) - Área de Concentração: química analítica.
- [15] BECKER, H. & GNAUCK, R. Determination of dead times for inverse gas chromatography: measurements by use of methane. *J. Chromatogr.*, 366:378-381, 1986.
- [16] BEERS, Y. Introduction to the theory of errors. 2.ed. London, Addison Wesley, 1962. p.1-36.

- [7] BENGARD, A. & BLONBERG, L.G. Evaluation of an immobilized cyanosilicone, 60-CN, as a stationary phase for capillary gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 395:125-144, 1987.
- [8] BERTSCH, W.; PRETORIUS, V.; PEARCE, M.; THOMPSON, J. C. & SCHNAUTZ, N.G. An improved method for the preparation of immobilized stationary phases using radiation induced polymerization. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 5:432-434, 1982.
- [9] BIDLINGMEYER, B. A. & WARREN, F. V. Jr. Column efficiency measurement. *Anal. Chem.*, 56:1583A-1596A, 1984.
- [10] BONATO, P. S. Cromatografia gasosa. In: Collins, C. H. & BRAGA, G. L. *Introdução a métodos cromatográficos*. 3.ed. Campinas, Ed. Unicamp, 1988. p.143-176.
- [11] BUIJTEN, J.; BLONBERG, L.; MARKIDES, K. & WANNMAN, T. Cross-linked methylphenylsilicones as stationary phases for capillary gas chromatography. *Chromatographia*, 16:183-187, 1982.
- [12] BUIJTEN, J.; BLONBERG, L.; HOFFMAN, S.; MARKIDES, K. & WANNMAN, T. Ozone-initiated in situ cross-linking of non-polar and medium-polar silicone stationary phases for capillary gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 289:143-156, 1984.
- [13] CHRISTIAN, G. D. *Analytical chemistry*. 4.ed. New York, John Wiley, 1986. p.59-96.

- [14] CHUANG, C. H.; SHANFIELD, H. & ZLATKIS, A. Immobilization of silicone stationary phases on supports using ozone. *Chromatographia*, 23:169-170, 1987.
- [15] Collins, C. H. Princípios de cromatografia. In: COLLINS, C. H. & BRAGA, G. L. *Introdução a métodos cromatográficos*. 3.ed. Campinas, Ed. Unicamp, 1988. p.11-33.
- [16] COLLINS, C. H.; AQUINO NETO, F. R. de & SILVA, J. R. P. Terminologia em cromatografia. Parte I: vocabulário para cromatografia. *Química Nova*, 11:443-464, 1989.
- [17] DENARO, A. R. & JAYSON, G. G. *Fundamentals of radiation chemistry*. London, Ann Arbor Science, 1972. p.13-61, 175-180.
- [18] ETLER, O. & VIGH, G. Immobilization of stationary phase films by gamma radiation. Part 2 : medium-polarity OV-1701- Vi phase. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 7:700-701, 1984.
- [19] ----- Immobilization of stationary phase films by gamma radiation. Part 3: polyethylene glycol-type phases. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 8:42-44, 1985.
- [20] FREEMAN, R. R. & KUKLA, D. The role of selectivity in gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 24:392-395, 1986.

- [21] FURR, H. C. Calculation of chromatographic dead times and retention indices with the aid of a computer program in BASIC. *J. Chromatogr. Sci.*, 27:216-220, 1989.
- [22] GEORGE, W. A. Immobilization of stationary phases for gas chromatography by gamma radiation. Lowell, University of Lowell, 1985. 225 p. Tese (Doutorado). Área de concentração: química.
- [23] GHAOUI, L.; SHANFIELD, H. & ZLATKIS, A. The preparation of analytically stable, immobilized stationary phase coatings on column packing materials. *Chromatographia*, 18: 11-14, 1984.
- [24] GHIJSEN, R. T.; NOOITGEDACHT, F. & POPPE, H. The preparation of immobilized polysiloxane coated on packings materials for high-pressure gas chromatography. *Chromatographia*, 22:201-208, 1986.
- [25] GHIJSEN, R.T. & 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.*, 11:271-277, 1988.
- [26] GROB, K.; GROB, G. & GROB, K. Jr. Capillary columns with immobilized stationary phases. I. A new simple preparation procedure. *J. Chromatogr.*, 211:243-246, 1981.

- [27] GROB, K. & GROB, G. Capillary columns with immobilized stationary phases. II. Practical advantages and details of procedure. *J. Chromatogr.*, 213:211-221, 1981.
- [28] ----- Capillary columns with immobilized stationary phases. Part 3: The basic influence of vinyl groups. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 4:491-494, 1981.
- [29] ----- New approach to capillary columns for gas chromatography? Condensation of hydroxyl-terminated stationary phases. *J. Chromatogr.*, 347:351-356, 1985.
- [30] HAASE-ASCHOFF, I. & HAASE-ASCHOFF, K. Preparation of persilanized glass capillary coated with the immobilized polyethylene glycol phase Superox-4. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 11:491-495, 1988.
- [31] HANNEMAN, L.F. & KLIMISH, H.M. Decomposition of fluorosilicone stationary phases in solution. *J. Chromatogr.*, 70: 81-86, 1972.
- [32] HASTINGS, C.R.; AUGL, J.M.; KAPILA, S. & AUE, W.A. Non-extractable polymer coatings (modified supports) for chromatography. *J. Chromatogr.*, 87:49-55, 1973.
- [33] HORKA, M.; JANAK, K.; KAHLE, V. & TESARIK, K. Comparison of some properties of immobilized polyethylene glycol type stationary phases modified with an acid. *Chromatographia*, 23:553-556, 1987.

- [134] HORVATH, C. Columns in gas chromatography. In: ETTRE, L. & ZLATKIS, A. The practice of gas chromatography. New York, Interscience Publishers, 1967, p.169-195.
- [135] HUBBALL, J. A.; DI MAURO, P.; BARRY, E. F. & CHABOT, G. E. Behavior of fused silica capillaries subjected to gamma radiation. Part 1: Chromatographic performance. J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun., 6:241-246, 1983.
- [136] "IBRAS-CBO" Indústrias Cirúrgicas e ópticas S. A. Ibrasgama. Campinas, Cappelli, s.d. n.p. (Boletim Técnico, 1).
- [137] KLEE, M. S. Optimizing separations in gas chromatography. In: GROB, R. L. Modern practice of gas chromatography. 2.ed. New York, John Wiley, 1985. p.187-207.
- [138] LAUB, R. J. & PURNELL, J. H. Quantitative approach to the use of multicomponent solvents in gas-liquid chromatography. Anal. Chem., 48:799-803, 1976.
- [139] LIPSKY, S. R. & MC MURRAY, W. J. Performance of different types of cross-linked methyl polysiloxane stationary phases on fused-silica glass capillary columns. J. Chromatogr., 239:61-69, 1982.
- [140] LOUREIRO, M. R. B. & AQUINO NETO, F. R. de. CG-3. Colunas com fases mistas em cromatografia com fase gasosa. Quím. Nova, 8:275-281, 1985.

- [41] LYONS, E. A. Immobilization of stationary phases onto chromatographic supports by gamma radiation. Lowell, University of Lowell, 1987. 164 p. Tese (Doutorado). Área de Concentração: química.
- [42] MANG, E. B. Introdução a polímeros. São Paulo, Edgard Blucher, 1985. p.31-41.
- [43] MARKIDES, K.; BLONBERG, L.; BUIJTEN, J. & WANNMAN, T. Cyano-silicones as stationary phases in gas chromatography. II. Gum and rubber phases on fused silica. J. Chromatogr., 267:29-38, 1983.
- [44] O'DONNELL, J. H. & SANGSTER, D. F. Principles of radiation chemistry. London, Edward Arnold, 1970. p.8-30, 113-127.
- [45] OTTENSTEIN, D. M. Column support materials for use in gas chromatography. J. Gas Chromatogr., 1:11-23, 1963.
- [46] ----- The chromatographic support in gas chromatography. J. Chromatogr. Sci., 11:136-144, 1973.
- [47] PARCHER, J. F. & JOHNSON, D. M. Methane retention time versus mathematical dead time. J. Chromatogr. Sci., 18:267-272, 1980.
- [48] PETSEV, N. D. ; PEKOV, G. I.; ALEXANDROVA, M. D. & DIMITROV, C. Modification of supports with liquid phases by thermal treatment in a closed system. Chromatographia, 20: 228-230, 1985.

- [149] RICHTER, B. E.; KUEI, J. C.; CASTLE, L. W.; JONES, B. A. ;
BRADSHAW, J. S. & LEE, M. L. Nonextractable cyanopropyl
stationary phases for capillary chromatography. *Chroma-
tographia*, 17:570-573, 1983.
- [150] ROCHA, A. F. da. Bases físicas. In: ROCHA, A. F. da &
HARBERT, J. *Medicina nuclear*. Rio de Janeiro, Guanaba
ra Koogan, 1979. p.1-25.
- [151] SANCHEZ, E. F.; DOMINGUEZ, J. A. G.; MUNOZ, J. G. & MOLERA,
M. J. Determination of the liquid loading in gas chroma-
tographic packing by an extraction method. *J. Chromato-
gr.*, 299:151-158, 1984.
- [152] SANDRA, P.; ROELENBOSCH, M. van; TENHERMAN, I. & VERZELE, M.
Characterization, evaluation and in-situ cross-linking of
new polar phases in capillary gas chromatography. *Chroma-
tographia*, 16:63-68, 1982.
- [153] SCHNABEL, W. Polymer degradation: principles and practical
applications. Wien, Hanser International, 1981. p.75-
-81, 131-151.
- [154] SCHOMBURG, G.; HUSMANN, H.; HUTHE, S. & HERRAIZ, M. Cross-
linking of alkylpolysiloxane films on various types of
glass surfaces including fused silica using ⁶⁰Co-radiation
of a Cobalt-source. Comparison to crosslinking by ther-
mal peroxide treatment. *Chromatographia*, 15:599-610,
1982.

- [55] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. & MORRIL, T. C. Spectrometric identification of organic compounds. 4.ed. New York, John Wiley, 1981. p.166-175.
- [56] SPINKS, J. W. T. & WOODS, R. J. An introduction to radiation chemistry. 2.ed. New York, Wiley Interscience, 1976. p.9-66.
- [57] SUPINA, W.R. Packed columns/column selection in gas chromatography. In: GROB, R. L. Modern practice of gas chromatography. 2. ed. New York, John Wiley, 1985. p.117-158.
- [58] VALENTE, A. L. P. Tratamento de dados para química analítica. Campinas, Ed. Centro Acadêmico Bernardo Saião, 1985, 26p.
- [59] WRIGHT, B. W.; PEADEN, P. A.; LEE, M. L. & STARK, T. J. Free radical cross-linking in the preparation of non-extractable stationary phases for capillary gas chromatography. J. Chromatogr., 248:17-34, 1982.
- [60] YANCEY, J. A. Liquid phases used in packed gas chromatographic columns. Part I. Polysiloxane liquid phases. J. Chromatogr. Sci., 23:161-167, 1985.
- [61] _____ Liquid phases used in packed gas chromatographic columns. Part III. Mc Reynold's constants, preferred liquid phases, and general precautions. J. Chromatogr. Sci., 24:117-124, 1986.

APENDICES

APÊNDICE A

AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA ADOTADA PARA EXTRAÇÕES

A.1. Estimativa do Desvio Padrão e Coeficiente de Variação

Caso 1 - Método I

Para o método empregando acetona, como o terceiro solvente da série no processo de extração, foram efetuadas análises em replicata do material de recheio codificado como C-26(lote No.1).

No.	Quantidade Extraída (%) %			
	Hexano	Clorofórmio	Acetona	Total
1	3,01	2,05	1,75	6,81
2	3,06	1,90	1,46	6,42
3	2,68	1,93	2,27	6,88
4	3,06	1,47	1,46	5,99
5	2,70	2,39	2,32	7,41
6	2,75	1,84	2,40	6,99
7	3,03	2,41	2,26	7,70
8	3,21	2,03	2,54	7,78
9	3,00	1,76	2,14	6,90

$$\bar{X} = 6,99$$

* Total de massa perdida na extração.

Atribuindo a denominação X_a à percentagem total extraída ao valor médio tem-se:

X_a	$ X_a - \bar{X} $	$ X_a - \bar{X} ^2$
6,81	0,18	0,0324
6,42	0,57	0,3249
6,88	0,11	0,0121
5,99	1,00	1,0000
7,41	0,42	0,1764
6,99	0,00	0,0000
7,71	0,72	0,5184
7,78	0,79	0,6241
6,90	0,09	0,0081

$$\sum_a |X_a - \bar{X}|^2 = 2,6964$$

A estimativa do desvio padrão s é dada por :

$$s = \sqrt{\sum_a |X_a - \bar{X}|^2 / (N - 1)}^{1/2} \quad (A-1)$$

onde N é o número de medidas, isto é, nove.

Portanto, para o referido método:

$$s(1) = [2,6964 / 8]^{1/2} = \pm 0,58 \%$$

O coeficiente de variação (CV) definido por :

$$CV = s / \bar{X} \quad (A-2)$$

apresenta-se para este método como :

$$CV(1) = 0,58 / 6,99 = \pm 0,083 \text{ (ou } \pm 8,3\%)$$

Caso 2 - Método II

Análise em replicata do material de recheio C-14 (lote No. 1), usando acetato de etila, ao invés de acetona.

No. Análise	Quantidade Extraída (%) *			
	Hexano	Clorofórmio	Acetato de etila	Total
1	4,12	3,23	1,24	8,59
2	3,72	3,26	1,17	8,15
3	4,46	2,12	1,30	7,88
4	4,66	3,66	2,01	10,33
5	3,74	2,26	0,80	6,80
6	4,68	2,37	1,69	8,74
7	4,24	3,52	1,57	9,33
8	4,36	3,05	1,46	8,87

$$\bar{X} = 8,59$$

* Total de massa perdida na extração.

Seguindo o raciocínio do caso anterior, tem-se:

x_a	$ x_a - \bar{x} $	$ x_a - \bar{x} ^2$
8,59	0,00	0,0000
8,15	0,44	0,1936
7,88	0,71	0,5041
10,33	1,74	3,0276
6,80	1,79	3,2041
8,74	0,15	0,0225
9,33	0,74	0,5476
8,87	0,28	0,0784

$$\sum_a |x_a - \bar{x}|^2 = 7,5779$$

A estimativa do desvio padrão calculada é:

$$s(II) = \pm (7,5779 / 7)^{1/2} = \pm 1,04\%$$

O coeficiente de variação encontrado corresponde a:

$$CV(II) = \pm 1,04 / 8,59 = \pm 0,12 \text{ (ou } \pm 12\%)$$

Assume-se que os valores $s(I)$ e $s(II)$, bem como $CV(I)$ e $CV(II)$, são extensivos às demais amostras analisadas pelos respectivos métodos, em geral, em duplicata.

Todos os resultados aqui apresentados foram previamente

submetidos ao teste Q , sendo que nenhum deles foi rejeitado ao nível de confiança de 95% [13].

A.2. Comparação entre os Métodos I e II Empregados em Extrações- Teste de Significância

O teste t ("Student t Test") descrito para a comparação de dois métodos com múltiplas amostras é aplicado como se segue [13]:

- computam-se as diferenças individuais de resultados (D_a) entre os métodos para cada par de medidas ;
- calcula-se o valor médio das diferenças ($\bar{D}$);
- determina-se a estimativa do desvio padrão (s_d) por :

$$s_d = \left[\sum_a (D_a - \bar{D})^2 / (N - 1) \right]^{1/2} \quad (A-3)$$

onde N é o número de pares;

- determina-se t calculado por:

$$t_{\text{calc}} = \bar{D} \cdot N^{1/2} / s_d \quad (A-4)$$

- procura-se o valor correspondente de t tabelado para o nível de confiança desejado e compara-se com o valor calculado.

Para o caso em questão, tem-se:

No. Lote	Amostra	Quantidade Extraída (%) *		D a	$D - \bar{D}$ a	$(D - \bar{D})^2$ a
		Método I	Método II			
1	A-O	14,32	14,09	0,23	-0,21	0,0441
1	A-14	8,74	8,11	0,63	0,19	0,0361
1	A-26	5,24	5,18	0,06	-0,38	0,1444
1	B-O	14,45	13,20	1,25	0,81	0,6561
1	B-14	10,96	12,29	-1,33	-1,77	3,1329
1	B-26	13,46	12,27	1,19	0,75	0,5625
1	C-O	14,71	14,29	0,42	-0,02	0,0004
1	C-14	8,63	8,58	0,05	-0,39	0,1521
1	C-26	6,99	7,48	-0,49	-0,93	0,8649
1	D-O	14,58	14,06	0,52	0,08	0,0064
1	D-14	9,75	8,89	0,86	0,42	0,1764
1	D-26	7,05	6,93	0,12	0,32	0,1024
1	E-14	9,72	8,91	0,81	0,37	0,1369
1	E-26	8,07	6,27	1,80	1,36	1,8496

$$D = 0,44 \quad \sum (D - \bar{D})^2 = 7,8652$$

a a

* Total de massa perdida.

A estimativa do desvio padrão é:

$$s_d = \left(7,8652 / 13 \right)^{1/2} = \pm 0,78$$

O valor t calculado é:

$$t_{\text{calc}} = 0,44 \cdot (14)^{1/2} / 0,78 = 2,11$$

O valor de t tabelado para treze graus de liberdade a um nível de 95% de confiança é 2,16. Como t_{calc} é menor que t_{tab} , não há diferença significativa entre os dois métodos.

A.3 Determinação do Período de Tempo para Extração Exhaustiva da Amostra

A amostra C-26 (lote 1) foi analisada por períodos de tempo variados para cada solvente, a fim de se estabelecer um critério adequado para efetuar-se a análise.

Período de Tempo por Solvente (h)	Quantidade Extraída (%) *			
	n-Hexano	Clorofórmio	Acetona	Total
4	3,3	2,4	1,4	7,1
6	2,9	2,0	2,1	7,0
8	3,1	1,8	2,1	7,0

* Total de massa perdida.

Embora quatro horas de extração por solvente mostraram-se suficientes, para efeito de segurança foi adotado o período de seis horas.

APÊNDICE B

EXPRESSÕES PARA O CÁLCULO DAS INCERTEZAS PROPAGADAS

Segundo a definição de Valente [58], o termo incerteza é usado como forma de se expressar a precisão de uma dada medida em relação a um parâmetro qualquer. Uma vez que constitui uma variação aleatória desta medida, pode ser expressa em termos da estimativa do desvio padrão ou medidas afins devidamente especificadas.

Se a função u é definida por $u = f(x, y, z)$, em que x , y e z são variáveis independentes, então a variância de u , denotada por $V(u)$ é dada por [6]:

$$V(u) = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 V(x) + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 V(y) + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 V(z)$$

(B-1)

e a estimativa do desvio padrão $s(u)$ é :

$$s(u) = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 s^2(x) + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 s^2(y) + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 s^2(z) \right]^{1/2}$$

(B-2)

A incerteza em u (Δu) pode ser expressa por $\pm t_s$, em que t ("Student t Test") é obtido em tabela, de acordo com o ^{u} nível de confiança que se deseja trabalhar, ou ainda, mais comumente, pelo coeficiente de variação, além de outros meios [13].

B.1 Incertezas Associadas aos Resultados das Extrações

A percentagem total extraída de material de recheio (total de massa perdida na extração) pode ser expressa como $Et_d \pm \Delta Et_d$, onde a incerteza atribuída ao resultado (ΔEt_d) é dada fazendo uso dos coeficientes de variação, calculados a partir dos respectivos valores de estimativas de desvio padrão, discutidos no Apêndice A:

$$\Delta Et_d = Et_d \cdot CV \quad (B-3)$$

Considerando que o total de fase estacionária em mistura ou não, existente sobre o suporte tenha sido extraído na amostra não irradiada (100%), pode-se expressar a percentagem total extraída em relação a esta quantidade inicial ($Et_{in,d}$) por :

$$Et_{in,d} = Et_d \cdot 100 / Et_0 \quad (B-4)$$

em que d é a dose de radiação absorvida pelas amostras (materiais de recheio), ou seja, $d=0$ para as não irradiadas e $d=14$ ou 26 para aquelas irradiadas com 140 ou 260 kGy, respectivamente.

A incerteza propagada ($\Delta Et_{in,d}$) é obtida por :

$$\Delta Et_{in,d} = Et_{in,d} \left[\left(\Delta Et_d / Et_d \right)^2 + \left(\Delta Et_0 / Et_0 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (B-5)$$

A percentagem de fase imobilizada (Im_d) pode ser expressa finalmente por:

$$I_m = Et, in_0 - Et, in_d \quad (B-6)$$

cuja incerteza é:

$$\Delta I_m = [(\Delta Et, in_d)^2 + (\Delta Et, in_0)^2]^{1/2} \quad (B-7)$$

B.2. Incertezas Incluídas nos Cálculos dos Parâmetros Cromatográficos

As várias medidas efetuadas diretamente nos cromatogramas apresentam incertezas, em decorrência do instrumento usado para obtê-las (régua).

Ball et al. [2] determinaram quatro tipos de erros associados às medidas manuais em cromatogramas, expressando-os como estimativas de desvio padrão agrupadas. São eles:

- A. erro no traçado da linha de base, representado por $s(B)$, sendo igual a $\pm 0,010$ cm;
- B. erro na medida da altura do pico ($s(h)$), que é traçada a partir da linha de base e equivale a $\pm 0,012$ cm;
- C. erro na localização da linha paralela à linha de base, que é usada para medir a largura do pico a meia altura ($s(y)$), igual a $\pm 0,021$ cm e
- D. erro na leitura da largura a meia altura ($s(w)$), cujo valor é $\pm 0,008$ cm.

Por analogia a este trabalho, em que estes erros foram

tratados como variáveis independentes, a medida $w_{h*,i}$ apresentaria uma incerteza - $s(w_{h*,i})$ - dada como contribuições adicionais de todas aquelas variáveis por:

$$\begin{aligned} s(w_{h*,i}) &= [s^2(B) + s^2(h) + s^2(y) + s^2(w)]^{1/2} \quad (E-8) \\ &= [(\pm 0,010)^2 + (\pm 0,012)^2 + (\pm 0,021)^2 + (\pm 0,008)^2]^{1/2} \\ &= \pm 0,027 \text{ cm} \end{aligned}$$

onde s é usado para indicar estimativa de desvio padrão.

Esta incerteza calculada também poderia ser atribuída a A e B , medidos a 10 % da altura dos picos para cálculo de assimetria ($s(A) = s(B) = \pm 0,027 \text{ cm}$).

As distâncias de retenção, quer de um soluto retido ($d_{R,i}$) ou não (d_H), teriam a elas associadas incertezas relacionadas com os dois primeiros erros mencionados, dadas por:

$$\begin{aligned} s(d_{R,i}) &= s(d_H) = [s^2(B) + s^2(h)]^{1/2} \quad (E-9) \\ &= [(\pm 0,010)^2 + (\pm 0,012)^2]^{1/2} \\ &= \pm 0,016 \text{ cm} \end{aligned}$$

De posse das incertezas calculadas em $d_{R,i}$, $w_{h*,i}$, A e B , podem ser calculadas aquelas que se propagam nos demais parâmetros cromatográficos, sendo expressas como $\pm t.s$, onde o valor t é obtido em tabela para 95 % de confiança ($t=1,96$).

Caso 1 - Razão de Distribuição das Massas (D_m)

i

$$D_{m,i} = f(d_{R,i}, d_M), \text{ tal que:}$$

$$D_{m,i} = (f_{M,i} d_{R,i} / f_{R,i} d_M) - 1 \quad (B.10)$$

De acordo com a expressão (B.2):

$$s(D_m) = \left[\left(D_{m,i} / d_{R,i} \right)^2 s(d_{R,i})^2 + \left(D_{m,i} / d_M \right)^2 s(d_M)^2 \right]^{1/2}$$

Se:

$$(D_{m,i} / d_{R,i}) = f_{M,i} / f_{R,i} d_M = (D_{m,i} + 1) / d_{R,i}$$

e

$$(D_{m,i} / d_M) = -f_{R,i} d_{R,i} / f_{M,i} d_M = -(D_{m,i} + 1) / d_M$$

Então:

$$s(D_m) = \left[\left[(D_{m,i} + 1) / d_{R,i} \right]^2 s(d_{R,i})^2 + \left[-(D_{m,i} + 1) / d_M \right]^2 s(d_M)^2 \right]^{1/2}$$

A última expressão pode ser rearranjada para:

$$s(D_m) = (D_{m,i} + 1) \left[(s(d_{R,i}) / d_{R,i})^2 + s(d_M) / d_M \right]^{1/2} \quad (B.11)$$

Os valores calculados para a razão de distribuição das massas podem ser expressos por $D_{m,i} \pm \Delta D_{m,i}$, onde $\Delta D_{m,i} = 1,96 s(D_{m,i})$. A incerteza relativa associada a este parâmetro, em percentuais, é obtida pela expressão (B.12):

$$\Delta D_{m,i} / D_{m,i} (\%) = 100 \Delta D_{m,i} / D_{m,i} \quad (B.12)$$

Caso 3 - Resolução (Rs)

$i, i+1$

$R_{s,i,i+1} = f(d_{R,i}, d_{R,i+1}, w_{h\#,i}, w_{h\#,i+1})$, tal que:

$$R_{s,i,i+1} = 1,177 [(d_{R,i+1} - d_{R,i}) / (w_{h\#,i} + w_{h\#,i+1})] \quad (B.16)$$

Analogamente a (B.2):

$$\begin{aligned} s(R_{s,i,i+1}) = & (R_{s,i,i+1}^2 / d_{R,i+1}^2) \cdot s(d_{R,i+1}^2) + (R_{s,i,i+1}^2 / d_{R,i}^2) \cdot s(d_{R,i}^2) + \\ & + (R_{s,i,i+1}^2 / w_{h\#,i}^2) \cdot s(w_{h\#,i}^2) + (R_{s,i,i+1}^2 / w_{h\#,i+1}^2) \cdot s(w_{h\#,i+1}^2) \end{aligned}$$

Para:

$$(R_{s,i,i+1} / d_{R,i+1}) = 1,177 / (w_{h\#,i} + w_{h\#,i+1}) = R_{s,i,i+1} / (d_{R,i+1} - d_{R,i}) ;$$

$$(R_{s,i,i+1} / d_{R,i}) = -1,177 / (w_{h\#,i} + w_{h\#,i+1}) = -R_{s,i,i+1} / (d_{R,i+1} - d_{R,i}) ;$$

$$(R_{s,i,i+1} / w_{h\#,i}) = -1,177 (d_{R,i+1} - d_{R,i}) / (w_{h\#,i} + w_{h\#,i+1}) =$$

$$= -R_{s,i,i+1} / (w_{h\#,i} + w_{h\#,i+1}) \quad e$$

$$(R_{s,i,i+1} / w_{h\#,i+1}) = -1,177 (d_{R,i+1} - d_{R,i}) / (w_{h\#,i} + w_{h\#,i+1}) =$$

$$= -R_{s,i,i+1} / (w_{h\#,i} + w_{h\#,i+1})$$

Caso 2 - Número de Pratos Teóricos (n_i)

$$n_i = f(d_{R,i}, w_{h,i}), \text{ tal que:}$$

$$n_i = 5,545 \left(\frac{d_{R,i}^2}{w_{h,i}} \right)^{1/2} \quad (B.13)$$

De acordo com a expressão (B.2):

$$s(n_i) = \left[\left(\frac{n_i}{d_{R,i}} \right)^2 \cdot s(d_{R,i})^2 + \left(\frac{n_i}{w_{h,i}} \right)^2 \cdot s(w_{h,i})^2 \right]^{1/2}$$

Se:

$$\left(\frac{n_i}{d_{R,i}} \right)^2 = 2 \cdot 5,545 \cdot \frac{d_{R,i}^2}{w_{h,i}} = 2 n_i / d_{R,i}$$

e

$$\left(\frac{n_i}{w_{h,i}} \right)^2 = -2 \cdot 5,545 \cdot \frac{d_{R,i}^2}{w_{h,i}^3} = -2 n_i / w_{h,i}$$

Então:

$$s(n_i) = \left[\left(2 n_i / d_{R,i} \right)^2 \cdot s(d_{R,i})^2 + \left(-2 n_i / w_{h,i} \right)^2 \cdot s(w_{h,i})^2 \right]^{1/2}$$

Rearranjando a expressão anterior, chega-se a:

$$s(n_i) = 2 n_i \left[\left(\frac{s(d_{R,i})}{d_{R,i}} \right)^2 + \left(\frac{s(w_{h,i})}{w_{h,i}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (B.14)$$

O resultado referente ao número de pratos teóricos pode ser expresso por

$n_i \pm \Delta n_i$, em que $\Delta n_i = 1,96 s(n_i)$ e a correspondente incerteza relativa é:

$$\Delta n_i / n_i (\%) = 100 \Delta n_i / n_i \quad (B.15)$$

Então:

$$\begin{aligned}
 s(R_{s,i,i+1}) &= [R_{s,i,i+1}^2 / (d_{R,i+1}^2 - d_{R,i}^2)] s(d_{R,i+1}) + [-R_{s,i,i+1}^2 / (d_{R,i+1}^2 - d_{R,i}^2)] \\
 &\quad s(d_{R,i}) + [-R_{s,i,i+1}^2 / (w_{h,i}^2 + w_{h,i+1}^2)] s(w_{h,i}) + [-R_{s,i,i+1}^2 / \\
 &\quad (w_{h,i}^2 + w_{h,i+1}^2)] s(w_{h,i+1})
 \end{aligned}$$

A expressão anterior equivale a:

$$\begin{aligned}
 s(R_{s,i,i+1}) &= R_{s,i,i+1}^2 \{ [s(w_{h,i}) + s(w_{h,i+1})] / (w_{h,i}^2 + w_{h,i+1}^2) \} + \\
 &\quad + [s(d_{R,i+1}) + s(d_{R,i})] / (d_{R,i+1}^2 - d_{R,i}^2) \} \quad (B.17)
 \end{aligned}$$

O resultado referente à resolução entre dois picos adjacentes i e $i+1$ pode ser expresso por $R_{s,i,i+1} + \Delta R_{s,i,i+1}$, onde $\Delta R_{s,i,i+1}$ equivale a $1,96 s(R_{s,i,i+1})$, com incerteza relativa igual a:

$$\Delta R_{s,i,i+1} / R_{s,i,i+1} (\%) = 100 \Delta R_{s,i,i+1} / R_{s,i,i+1} \quad (B.18)$$

Caso 4 - Assimetria a 10% da Altura do Pico ($As_{10,i}$)

$10,i$

$As_{10,i} = f(A_i, B_i)$, tal que:

$$As_{10,i} = B_i / A_i \quad (B.19)$$

$$s(As_{10,i}) = [(As_{10,i} / B_i)^2 \cdot s(B_i)^2 + (As_{10,i} / A_i)^2 \cdot s(A_i)^2]$$

Se:

$$(As_{10,i} / B_i) = 1/A_i = As_{10,i} / B_i$$

e

$$(As_{10,i} / A_i) = -B_i / A_i^2 = -As_{10,i} / A_i$$

Então:

$$s(As_{10,i}) = [(As_{10,i} / B_i)^2 \cdot s(B_i)^2 + ((-As_{10,i} / A_i)^2 \cdot s(A_i)^2)]^{1/2}$$

A equação precedente rearranjada resulta em:

$$s(As_{10,i}) = As_{10,i}^2 [(s(B_i)/B_i)^2 + (s(A_i)/A_i)^2]^{1/2} \quad (B.20)$$

A incerteza em $As_{10,i}$ ($\Delta As_{10,i}$) pode ser expressa por $1,96 s(As_{10,i})$,
que, em valores relativos, corresponde a:

$$\Delta As_{10,i} / As_{10,i} (Z) = 100 \Delta As_{10,i} / As_{10,i} \quad (B.21)$$

APÊNDICE C

TABELAS DE PERCENTAGENS EXTRAÍDAS DAS FASES ESTACIONÁRIAS LÍQUIDAS SOBRE SUPORTE POR DIFERENTES SOLVENTES.

Os percentuais de massa perdida referem-se aos valores médios das análises efetuadas, normalmente em duplicata.

Os termos indicados nas tabelas são, respectivamente:

Total (Et) - Quantidade total de fase líquida extraída (%) expressa em valor absoluto, isto é, em relação ao total de massa perdida na extração.

Et,in - Quantidade total de fase líquida extraída (%) expressa em valor relativo, ou seja, em relação à quantidade inicial, admitindo que todo material não irradiado foi extraído.

Im(%) - Quantidade total imobilizada em relação ao material não irradiado.

Δ - índice usado para indicar as incertezas (medida de precisão) dos diversos parâmetros avaliados.

Não houve preocupação em se expressar devidamente os resultados contidos no Apêndice A e neste, com relação ao número de algarismos significativos, estando devidamente indicados nos respectivos itens do Capítulo IV.

Tabela C.1

No.	Código	Ambiente	Quantidade Extraída (Z)					I _m	ΔEt	ΔEt,in	ΔI _m
Lote	Amostras	Irradiação	Hexano	Clorofórmio	Acetona	Total	Et,in	(Z)	(Z)	(Z)	(Z)
						(Et)					
1	C-0	ar	9,27	3,31	2,13	14,71	100,00	0,00	1,22	11,74	16,60
1	C-14	ar	4,65	2,34	1,64	8,63	58,67	41,33	0,72	6,89	13,61
1	C-26	ar	2,94	1,98	2,07	6,99	47,52	52,48	0,58	5,58	13,00

Tabela C.2

No.	Código	Ambiente	Quantidade Extraída (Z)					I _m	ΔEt	ΔEt,in	ΔI _m
Lote	Amostras	Irradiação	Hexano	Clorofórmio	Acetato de Etila	Total	Et,in	(Z)	(Z)	(Z)	(Z)
						(Et)					
1	C-0	ar	8,47	4,71	1,11	14,29	100,00	0,00	1,71	16,97	24,00
1	C-0*	ar	10,88	2,26	0,05	13,19	92,30	7,70	1,58	15,66	23,09
1	C-14	ar	4,25	2,93	1,40	8,58	60,04	39,96	1,03	10,19	19,79
1	C-26	ar	2,83	2,18	2,47	7,48	52,34	47,66	0,90	8,88	19,15

* Tratamento térmico adicional (300 °C/12h em ampola selada a vácuo).

Tabela C.3

No.	Código	Ambiente	Quantidade Extraída (Z)				I _a	ΔEt	ΔEt, in	ΔI _a
Lote	Amostras	Irradiação	Hexano	Clorofórmio	Acetato de Etila	Total (Et)	Et, in	(Z)	(Z)	(Z)
2	C-0	ar	12,16	2,22	0,19	14,57	100,00	0,00	1,75	24,00
2	C-14	vácuo	6,89	1,39	0,18	8,46	58,06	41,94	1,02	19,62
2	C-26	ar	6,67	1,59	0,04	8,30	56,97	43,03	1,00	19,53
2	C-26*	ar	7,69	0,50	0,01	8,20	56,28	43,72	0,98	19,47
2	C-26	vácuo	5,54	1,26	0,16	6,96	47,77	52,23	0,84	18,81
2	C-26*	vácuo	6,87	0,33	0,05	7,25	49,76	50,24	0,87	18,96

* Tratamento térmico adicional (300 °C/12h em ampola selada a vácuo).

Tabela C.4

No.	Código	Ambiente	Quantidade Extraída (Z)				I _a	ΔEt	ΔEt, in	ΔI _a
Lote	Amostras	Irradiação	Hexano	Clorofórmio	Acetona	Total (Et)	Et, in	(Z)	(Z)	(Z)
1	D-0	ar	8,94	3,63	2,01	14,58	100,00	0,00	1,21	16,60
1	D-14	ar	4,99	2,56	2,20	9,75	66,87	33,13	0,81	14,12
1	D-26	ar	2,31	2,86	1,88	7,05	48,35	51,65	0,59	13,04
1	E-14	ar	5,54	1,64	2,54	9,72	66,67	33,33	0,81	14,11
1	E-26	ar	3,16	2,39	2,52	8,07	55,35	44,65	0,67	13,42

Tabela C.5

No.	Código	Ambiente	Quantidade Extraída (Z)					I _m	ΔEt	ΔEt,in	ΔI _m
Lote	Amostras	Irradiação	Hexano	Clorofórmio	Acetato de Etila	Total (Et)	Et,in	(Z)	(Z)	(Z)	(Z)
1	D-0	ar	8,09	4,80	1,17	14,06	100,00	0,00	1,69	16,97	24,00
1	D-14	ar	4,51	1,92	2,46	8,89	63,23	36,77	1,07	10,73	20,08
1	D-26	ar	2,77	1,86	2,30	6,93	49,29	50,71	0,83	8,36	18,92
1	E-14	ar	3,46	3,89	1,56	8,91	63,37	36,63	1,07	10,75	20,09
1	E-26	ar	2,68	1,83	1,76	6,27	44,59	55,41	0,75	7,57	18,58

Tabela C.6

No.	Código	Ambiente	Quantidade Extraída (Z)					I _m	ΔEt	ΔEt,in	ΔI _m
Lote	Amostras	Irradiação	Hexano	Clorofórmio	Acetona	Total (Et)	Et,in	(Z)	(Z)	(Z)	(Z)
1	A-0	ar	11,28	2,94	0,10	14,32	100,00	0,00	1,19	11,74	16,60
1	A-14	ar	5,20	3,11	0,43	8,74	61,03	38,97	0,73	7,16	13,75
1	A-26	ar	4,30	0,57	0,37	5,24	36,59	63,41	0,43	4,30	12,50

Tabela C.7

No.	Código	Ambiente	Quantidade Extraída (Z)					I _m	ΔEt	ΔEt,in	ΔI _m
Lote	Amostras	Irradiação	Hexano	Clorofórmio	Acetato de Etila	Total (Et)	Et,in	(Z)	(Z)	(Z)	(Z)
1	A-0	ar	11,30	2,59	0,20	14,09	100,00	0,00	1,69	16,97	24,00
1	A-14	ar	5,72	1,86	0,53	8,11	57,56	42,44	0,97	9,77	19,58
1	A-26	ar	3,98	0,62	0,58	5,18	36,76	63,24	0,62	6,24	18,08

Tabela C.8

No.	Código	Ambiente	Quantidade Extraída (Z)				Im	ΔEt	$\Delta Et, in$	ΔIm
Lote	Amostras	Irradiação	Hexano	Clorofórmio	Acetona	Total (Et)	Et, in	(Z)	(Z)	(Z)
1	B-0	ar	2,00	9,63	2,82	14,45	100,00	0,00	1,20	11,74
1	B-14	ar	2,00	4,56	4,40	10,96	75,85	24,15	0,91	8,90
1	B-26	ar	2,31	3,29	7,86	13,46	93,15	6,85	1,12	10,93

Tabela C.9

No.	Código	Ambiente	Quantidade Extraída (Z)				Im	ΔEt	$\Delta Et, in$	ΔIm
Lote	Amostras	Irradiação	Hexano	Clorofórmio	Acetato de Etila	Total (Et)	Et, in	(Z)	(Z)	(Z)
1	B-0	ar	2,43	8,68	2,09	13,20	100,00	0,00	1,58	16,97
1	B-14	ar	2,78	4,36	5,15	12,29	93,11	6,89	1,47	15,80
1	B-26	ar	1,99	4,66	5,62	12,27	92,95	7,05	1,47	15,77

Tabela C.10

No.	Código	Ambiente	Quantidade Extraída (Z)				Im	ΔEt	$\Delta Et, in$	ΔIm
Lote	Amostras	Irradiação	Hexano	Clorofórmio	Acetato de Etila	Total (Et)	Et, in	(Z)	(Z)	(Z)
2	B-0	ar	11,02	2,95	0,51	14,48	100,00	0,00	1,74	16,97
2	B-14	ar	11,26	1,57	----	12,83	88,60	11,40	1,54	15,04
2	B-26	ar	11,75	2,69	0,08	14,52	100,28	-0,28	1,74	17,02

APÊNDICE D

TABELAS COM OS PARAMETROS CROMATOGRÁFICOS CALCULADOS ACRESCIDOS
DE SUAS INCERTEZAS

Os termos indicados nas Tabelas são respectivamente :

Condição Teste - Refere-se à condição em que foram obtidos os cromatogramas, isto é, sob eluição normal dos componentes (item 4.3.2 do Capítulo III) ou durante a realização do teste de estabilidade térmica (item 4.3.3 do Capítulo III).

T.Col(°C) - Temperatura do forno durante a análise.

Mist/Comp - Algarismo indicativo da mistura, seguido pelo do soluto eluído correspondente (Tabela III.4.4).

tH - Tempo de retenção de um soluto não retido (= tempo de retenção da fase móvel, dado em minutos).

tR - Tempo de retenção de um soluto retido (minutos)

wh - Largura do pico a meia altura (minutos).

Dm - Razão de distribuição das massas.

n - Número de pratos teóricos .

Rs - Resolução.

As10 - Assimetria do pico a 10% da altura.

- Δ - índice usado para indicar as incertezas associadas aos diversos parâmetros analisados (medida de precisão).
- min - índice usado para indicar o valor mínimo que cada parâmetro pode assumir, em função das respectivas incertezas calculadas.
- max - índice usado para indicar o valor máximo que cada parâmetro pode assumir, em função das respectivas incertezas calculadas.

Tabela B-1

Condição Teste	T, Cel (°C)	Material Recheio	Mist/Comp	tH	tR	wh	Bu	a	Ru	As10	ΔP_0	$\Delta B_0/R_0$ (%)	Δ_0	$\Delta a/a$ (%)	ΔP_0	$\Delta R_0/R_0$ (%)
NORMAL	100	C-0	1,1	,25	3,10	,20	11,40	1332,19	5,12	1	,32	2,78	352,75	24,48	,34	6,57
			1,2	,25	5,60	,38	21,40	1236,56	5,48	1,15	,57	2,64	174,64	14,12	,20	3,68
			1,3	,25	10,38	,65	40,50	1412,70	5,69	1,17	1,04	2,58	115,10	8,15	,12	2,07
			1,4	,25	19,20	1,18	75,80	1480,57	—	1,19	1,93	2,54	66,73	4,51	—	—
		C-14	1,1	,24	2,55	,28	9,54	476,78	3,10	1,11	,28	2,94	91,94	19,28	,16	5,11
			1,2	,24	4,53	,48	17,70	503,21	3,29	1,31	,49	2,76	56,17	11,16	,09	2,89
			1,3	,24	8,23	,85	32,99	519,20	3,47	1,33	,88	2,68	32,39	6,24	,06	1,66
			1,4	,24	15	1,45	60,98	593,40	—	1,35	1,61	2,64	21,69	3,66	—	—
		C-26	1,1	,22	2,50	,25	10,57	554,50	3,44	1	,34	3,25	117,58	21,21	,19	5,46
			1,2	,22	4,48	,43	19,72	614,77	3,68	1,07	,61	3,07	76,67	12,47	,12	3,24
			1,3	,22	8,15	,75	36,73	654,78	3,91	1,15	1,10	2,99	46,27	7,07	,07	1,83
			1,4	,22	15,05	1,33	68,68	715,39	—	1,18	2,02	2,95	28,61	4,00	—	—

Tabela B-1 (Continuação)

Condição Teste	T, Cel (°C)	Material Recheio	Mist/Comp	$\Delta As10$	$\Delta AS10/As10$ (%)	amin	amax	Ramin	Rmax	Damin	Dmax	Aamin	Amax
NORMAL	100	C-0	1,1	,19	18,71	900	1700	4,80	5,40	11,10	11,70	,80	1,20
			1,2	,12	10,77	1000	1400	5,30	5,70	20,80	22	1,10	1,30
			1,3	,07	5,81	1300	1500	5,60	5,80	39	41	1,10	1,24
			1,4	,04	3,22	1410	1550	—	—	74	78	1,15	1,23
		C-14	1,1	,18	15,82	390	570	2,90	3,30	9,20	9,80	,90	1,30
			1,2	,11	8,32	440	560	3,20	3,38	17,20	18,20	1,20	1,40
			1,3	,07	4,90	490	550	3,41	3,53	32,10	33,90	1,26	1,40
			1,4	,04	2,86	570	610	—	—	59	63	1,31	1,39
		C-26	1,1	,17	16,43	500	700	3,20	3,60	10,20	10,80	,80	1,20
			1,2	,10	9,67	530	690	3,60	3,80	19,10	20,30	1	1,20
			1,3	,06	5,39	600	700	3,84	3,98	36	38	1,09	1,21
			1,4	,04	3,15	690	750	—	—	67	71	1,14	1,22

Tabela B-2

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Recheio	Rist/Comp	IR	IR	wh	Bo	n	Rs	Asio	ΔBn	$\Delta Bn/Bn$ (%)	Δn	$\Delta n/n$ (%)	ΔRs	$\Delta Rs/Rs$ (%)
NORMAL	145	C-0	1,4	,25	3,35	,23	12,40	1229,21	3,94	1,13	,34	2,76	289,34	23,54	,26	6,61
			1,5	,25	5,28	,35	20,10	1259,54	4,05	1,08	,53	2,65	190,59	15,13	,17	4,22
			1,6	,25	8,38	,55	32,50	1285,72	4,20	1,11	,84	2,59	123,80	9,63	,11	2,71
			1,7	,25	13,38	,85	52,50	1372,94	—	1,14	1,34	2,56	85,54	6,23	—	—
		C-14	1,4	,24	2,60	,30	9,74	416,49	2,35	1,10	,29	2,93	73,64	17,68	,13	5,38
			1,5	,24	4,05	,43	15,74	503,54	2,57	1,29	,44	2,79	62,82	12,48	,09	3,53
			1,6	,24	6,45	,68	25,65	506,31	2,55	1,32	,69	2,70	39,77	7,86	,06	2,19
			1,7	,24	10,30	1,10	41,56	486,17	—	1,26	1,10	2,66	23,44	4,82	—	—
		C-26	1,4	,22	2,55	,25	10,81	576,90	2,78	1,11	,35	3,24	122,32	21,20	,17	6,17
			1,5	,22	4,03	,38	17,63	638,81	2,87	1,23	,55	3,10	90,29	14,13	,11	3,95
			1,6	,22	6,40	,60	28,63	630,90	2,94	1,20	,86	3,02	55,73	8,83	,07	2,48
			1,7	,22	10,28	,95	46,57	648,66	—	1,17	1,38	2,97	36,19	5,58	—	—

Tabela B-2 (Continuação)

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Recheio	Rist/Comp	$\Delta Asio$	$\Delta Asio/Asio$ (%)	maia	maia	Rmaia	Rmaia	Dmaia	Dmaia	Asmaia	Asmaia
NORMAL	145	C-0	1,4	,20	17,70	900	1500	3,60	4,20	12,10	12,70	,90	1,30
			1,5	,13	12,00	1000	1400	3,80	4,20	19,60	20,60	1	1,20
			1,6	,08	7,51	1200	1400	4,10	4,30	31,70	33,30	1,03	1,19
			1,7	,06	5,02	1290	1450	—	—	51	53	1,08	1,20
		C-14	1,4	,16	14,30	350	490	2,30	2,50	9,40	10	,90	1,30
			1,5	,12	9,58	440	560	2,48	2,66	15,30	16,10	1,20	1,40
			1,6	,08	6,04	470	550	2,49	2,61	24,90	26,30	1,24	1,40
			1,7	,05	3,97	470	510	—	—	41	43	1,21	1,31
		C-26	1,4	,18	15,82	500	700	2,60	3	10,40	11,20	1,08	1,12
			1,5	,13	10,49	550	730	2,80	3	17	18,20	1,19	1,21
			1,6	,08	6,89	570	690	2,87	3,01	27,70	29,50	1,12	1,28
			1,7	,05	4,65	610	690	—	—	45	47	1,12	1,22

Tabela B-3

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Especie	Mist/Comp	tH	tR	uB	Ba	n	Rs	$\Delta Rs/Rs$ (%)	ΔBa (%)	$\Delta Ba/Ba$ (%)	Δn (%)	$\Delta n/n$ (%)	ΔRs
NORMAL	85-190	C-0	1.1	.25	4,10	.20	15,40	2330,29	4,47	50,53	.25	1,60	2467,41	105,88	1,36
			1.2	.25	6	.30	23	2218	3,92	43,33	.33	1,45	1565,71	70,59	,99
			1.3	.25	8	.30	31	3943,11	4,32	42,42	.43	1,38	2782,95	70,58	1,09
			1.4	.25	10,20	.30	39,80	6410,02	4,12	42,86	.54	1,35	4523,60	70,57	1,04
			1.5	.25	12,30	.30	48,20	9321,15	3,92	43,33	.64	1,33	6577,69	70,57	,99
			1.6	.25	14,30	.30	56,20	1,26E+4	3,92	43,33	.74	1,32	8890,44	70,57	,99
			1.7	.25	16,30	.30	64,20	1,64E+4	3,73	43,86	.84	1,32	11550,98	70,56	,95
			1.8	.25	18,20	.30	71,80	2,04E+4	--	--	.94	1,31	14400,62	70,56	--
		C-14	1.1	.24	3,30	.30	12,64	670,95	2,86	40,34	.22	1,77	474,11	70,66	,63
			1.2	.24	5	.40	19,66	866,41	2,94	35	.30	1,54	459,02	52,98	,57
			1.3	.24	7	.40	27,93	1698,16	3,09	34,52	.40	1,45	899,18	52,95	,59
			1.4	.24	9,10	.40	36,60	2869,88	3,09	34,52	.51	1,41	1519,26	52,94	,59
			1.5	.24	11,20	.40	45,28	4347,28	2,94	35	.63	1,38	2301,10	52,93	,57
			1.6	.24	13,20	.40	53,55	6038,51	2,48	32,75	.73	1,37	3196,09	52,93	,43
			1.7	.24	15,10	.50	61,40	5057,26	2,24	30,53	.84	1,36	2141,45	42,34	,35
			1.8	.24	17	.50	69,25	6410,02	--	--	.94	1,35	2714,16	42,34	--
		C-26	1.1	.22	3,50	.30	15,20	754,74	3,33	45,10	.28	1,86	533,23	70,65	,85
			1.2	.22	5,20	.30	23,07	1665,96	3,36	38,57	.39	1,67	1176,19	70,60	,73
			1.3	.22	7,20	.40	32,33	1796,58	2,94	35	.52	1,59	951,27	52,95	,57
			1.4	.22	9,20	.40	41,59	2933,31	3,09	34,52	.65	1,56	1552,82	52,94	,59
			1.5	.22	11,30	.40	51,31	4425,26	2,94	35	.79	1,54	2342,36	52,93	,57
			1.6	.22	13,30	.40	60,57	6130,34	2,94	35	.92	1,53	3244,69	52,93	,57
			1.7	.22	15,30	.40	69,83	8112,68	2,65	36,11	1,06	1,52	4293,75	52,93	,51
			1.8	.22	17,10	.40	78,17	1,01E+4	--	--	1,18	1,51	5363,34	52,93	--

Tabela B-4

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Recheio	Mist/Comp	tM	tR	wh	Da	n	Rs	As10	ΔDa	$\frac{\Delta Da}{Da}$ %	Δn	$\frac{\Delta n}{n}$ %	ΔRs	$\frac{\Delta Rs}{Rs}$ %
NORMAL	120	C-0	2.1	,25	2,10	,18	7,40	798,48	3,60	1,40	,22	2,97	241,75	30,28	,30	8,47
			2.2	,25	3,48	,28	12,90	885,41	4,05	1,11	,35	2,75	170,57	19,26	,23	5,63
			2.3	,25	5,80	,40	22,20	1165,84	4,32	1,07	,39	2,64	154,37	13,24	,15	3,53
			2.4	,25	9,75	,68	38	1156,92	—	1,27	,98	2,58	90,78	7,85	—	—
		C-14	2.1	,24	1,82	,21	6,52	416,49	2,46	1,41	,20	3,02	42,08	10,10	,07	2,88
			2.2	,24	2,95	,33	11,19	443,12	2,62	1,46	,32	2,83	28,49	6,43	,05	1,78
			2.3	,24	4,89	,54	19,21	454,71	2,77	1,44	,32	2,73	17,86	3,93	,03	1,10
			2.4	,24	8,19	,86	32,84	502,89	—	1,46	,88	2,67	12,40	2,47	—	—
		C-26	2.1	,22	1,65	,18	6,64	465,93	2,74	1,36	,22	3,37	54,91	11,78	,09	3,36
			2.2	,22	2,72	,28	11,59	523,27	2,92	1,17	,37	3,16	39,63	7,57	,06	2,11
			2.3	,22	4,53	,45	19,97	561,92	3,17	1,22	,61	3,05	26,48	4,71	,04	1,32
			2.4	,22	7,65	,71	34,42	643,74	—	1,24	1,03	2,99	19,22	2,99	—	—

Tabela B-4 (Continuação)

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Recheio	Mist/Comp	$\Delta As10$	$\frac{\Delta As10}{As10}$ %	mmis	mmar	mmis	mmar	mmis	mmar	mmis	mmar
NORMAL	120	C-0	2.1	,36	26,01	600	1000	3,60	3,90	7,20	7,60	1	1,80
			2.2	,18	15,82	700	1100	4	4,20	12,50	13,30	,90	1,30
			2.3	,10	9,67	1100	1300	4,30	4,50	21,60	22,80	1	1,20
			2.4	,08	6,12	1070	1250	—	—	37	39	1,19	1,35
		C-14	2.1	,11	7,63	380	460	2,46	2,53	6,30	6,70	1,30	1,50
			2.2	,07	4,93	410	470	2,62	2,67	10,90	11,50	1,39	1,53
			2.3	,05	3,14	430	470	2,77	2,80	18,70	19,70	1,39	1,49
			2.4	,03	1,97	490	510	—	—	31,90	33,70	1,43	1,49
		C-26	2.1	,13	9,39	410	510	2,74	2,83	6,40	6,80	1,30	1,50
			2.2	,07	6,05	480	560	2,92	2,98	11,20	12	1,10	1,24
			2.3	,05	3,70	530	590	3,17	3,21	19,40	20,60	1,17	1,27
			2.4	,03	2,31	620	660	—	—	33	35	1,21	1,27

Tabela B-5

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Recheio	Mist/Coop	tN	tR	wh	Du	n	Rs	As10	ΔD_u	$\frac{\Delta D_u}{D_u}$ %	Δn	$\frac{\Delta n}{n}$ %	ΔR_s	$\frac{\Delta R_s}{R_s}$ %
NORMAL	80	C-0	3,1	,25	4,33	,38	16,30	737,58	3,33	1,90	,44	2,69	104,23	14,13	,15	4,37
			3,2	,25	6,80	,50	26,20	1025,60	1,79	3,50	,69	2,62	108,65	10,59	,06	3,49
			3,3	,25	8,55	,65	33,20	959,42	3,71	1,43	,86	2,59	78,19	8,15	,09	2,54
			3,4	,25	13,28	,85	52,10	1352,49	2,21	1,13	1,33	2,56	84,26	6,23	,04	1,91
			3,5	,25	17,13	1,20	67,50	1129,28	—	1,53	1,72	2,55	49,84	4,41	—	—
		C-14	3,1	,24	3,50	,45	13,46	335,44	2,19	2,08	,38	2,83	39,56	11,79	,08	3,65
			3,2	,24	5,50	,63	21,73	429,40	1,04	—	,59	2,73	36,44	8,49	,03	2,95
			3,3	,24	6,85	,90	27,31	321,22	2,12	—	,74	2,70	18,94	5,90	,04	1,99
			3,4	,24	10,40	1,08	41,98	518,98	1,45	1,29	1,12	2,66	25,60	4,93	,02	1,61
			3,5	,24	13,58	1,50	55,10	454,15	—	1,62	1,46	2,64	16,06	3,54	—	—
		C-26	3,1	,22	3,43	,40	14,86	406,54	2,52	1,42	,47	3,14	53,91	13,26	,11	4,31
			3,2	,22	5,35	,50	23,77	634,85	1,47	2,45	,72	3,04	67,30	10,60	,05	3,19
			3,3	,22	6,98	,80	31,29	421,51	2,29	2,18	,94	3,01	27,95	6,63	,05	2,27
			3,4	,22	10,33	,93	46,80	690,87	1,71	1,13	1,39	2,97	39,58	5,73	,03	1,88
			3,5	,22	13,45	1,23	61,27	668,46	—	1,27	1,81	2,95	28,92	4,33	—	—

Tabela B-5 (Continuação)

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Recheio	Mist/Coop	$\Delta As10$	$\frac{\Delta As10}{As10}$ %	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
NORMAL	80	C-0	3,1	,23	11,96	600	900	3,10	3,50	15,90	16,70	1,70	2,10
			3,2	,39	11,01	900	1100	1,73	1,85	25,50	26,90	3,10	3,90
			3,3	,09	6,15	880	1040	3,62	3,80	32,30	34,10	1,34	1,52
			3,4	,05	4,71	1270	1430	2,17	2,25	51	53	1,08	1,18
			3,5	,05	3,51	1080	1180	—	—	66	70	1,48	1,58
		C-14	3,1	,20	9,78	300	380	2,11	2,27	13,10	13,90	1,90	2,30
			3,2	—	—	390	470	1,01	1,07	21,10	22,30	—	—
			3,3	—	—	300	340	2,08	2,16	26,60	28	—	—
			3,4	,05	3,93	500	540	1,43	1,47	41	43	1,24	1,34
			3,5	,05	2,96	430	470	—	—	54	56	1,57	1,67
		C-26	3,1	,15	10,80	360	460	2,40	2,60	14,40	15,40	1,20	1,60
			3,2	,26	10,39	560	700	1,42	1,52	23,10	24,50	2,10	2,70
			3,3	,12	5,29	390	450	2,24	2,34	30,40	32,20	2,10	2,30
			3,4	,05	4,43	650	730	1,68	1,74	46	48	1,08	1,18
			3,5	,04	3,29	640	700	—	—	59	63	1,23	1,31

Tabela B-6

Condição Teste	T, Col (°C)	Material Recheio	Mist/Comp	tM	tR	wh	Dm	n	Rs	Rs10	ΔD_m	$\Delta D_m/D_m$ %	Δn	$\Delta n/n$ %	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ %
C-0	100	NORMAL	4.1	,25	2,20	,20	7,80	670,95	3,88	1	,23	2,94	177,79	26,50	,30	7,60
			4.2	,25	3,85	,30	14,40	913,23	3,14	1,44	,39	2,72	161,27	17,66	,18	5,68
			4.3	,25	5,65	,38	21,60	1258,74	1,83	1,23	,57	2,64	177,77	14,12	,08	4,45
			4.4	,25	7,05	,53	27,20	999,91	—	1,17	,71	2,61	100,89	10,09	—	—
	225°C/1h	4.1	,25	2,17	,19	7,68	723,29	4,17	1,57	,22	2,85	80,69	11,16	,13	3,16	
		4.2	,25	3,87	,29	14,48	987,48	3,17	1,45	,39	2,69	72,15	7,31	,07	2,32	
		4.3	,25	5,65	,37	21,60	1292,99	1,89	1,13	,57	2,63	74,03	5,73	,03	1,83	
		4.4	,25	7,05	,50	27,20	1102,40	—	1,33	,71	2,60	46,71	4,24	—	—	
	250°C/1h	4.1	,25	2,26	,20	8,04	708,04	4,17	1,71	,23	2,84	75,04	10,60	,13	3,04	
		4.2	,25	4,03	,30	15,12	1000,62	3,22	1,67	,41	2,68	70,67	7,06	,07	2,25	
		4.3	,25	5,89	,38	22,56	1332,19	1,92	1,22	,59	2,62	74,26	5,57	,03	1,77	
		4.4	,25	7,36	,52	28,44	1110,84	—	1,46	,74	2,60	45,26	4,07	—	—	
	275°C/1h	4.1	,25	2,22	,19	7,88	757,01	4,24	2,08	,22	2,85	84,45	11,16	,13	3,16	
		4.2	,25	3,95	,29	14,80	1028,73	3,17	1,62	,40	2,68	75,16	7,31	,07	2,32	
		4.3	,25	5,73	,37	21,92	1329,86	1,92	1,16	,58	2,63	76,14	5,73	,04	1,83	
		4.4	,25	7,15	,50	27,60	1133,90	—	1,49	,72	2,60	48,05	4,24	—	—	
	300°C/1h	4.1	,25	2,16	,17	7,64	895,18	4,49	2	,22	2,86	111,59	12,47	,15	3,44	
		4.2	,25	3,84	,27	14,36	1121,60	3,33	1,79	,39	2,69	88,01	7,85	,08	2,43	
		4.3	,25	5,62	,36	21,48	1351,35	1,92	1,48	,56	2,63	79,52	5,88	,04	1,90	
		4.4	,25	6,99	,48	26,96	1175,91	—	1,71	,70	2,60	51,90	4,41	—	—	
	350°C/1h	4.1	,25	2,07	,16	7,28	928,12	4,60	3,11	,21	2,87	122,92	13,24	,17	3,60	
		4.2	,25	3,71	,26	13,84	1129,02	3,43	3,15	,37	2,70	92,00	8,15	,09	2,55	
		4.3	,25	5,46	,34	20,84	1429,98	1,91	1,10	,55	2,63	89,09	6,23	,04	2,03	
		4.4	,25	6,73	,44	25,92	1273,99	—	2,50	,68	2,61	60,78	4,77	—	—	
	300°C/12h	4.1	,25	2	,14	7	1131,63	4,86	2,67	,20	2,89	171,25	15,13	,19	3,98	
		4.2	,25	3,57	,24	13,28	1226,92	3,63	2,20	,36	2,70	108,30	8,83	,10	2,67	
		4.3	,25	5,33	,33	20,32	1446,53	1,79	1,14	,54	2,64	92,85	6,42	,04	2,14	
		4.4	,25	6,47	,42	24,88	1315,87	—	2,15	,65	2,61	66,37	5,04	—	—	

Tabela B-6 (Continuação)

Material	T.Col	Condição	Dist/Comp	ΔA_{510}	$\Delta A_{510}/A_{510}$	m_{510}	m_{510}	R_{510}	R_{510}	R_{510}	R_{510}	A_{510}	A_{510}
Recheio	(°C)	Teste			%								
C-0	100	NORMAL	4,1	,21	21,38	500	900	3,60	4,20	7,60	8	,80	1,20
			4,2	,21	14,30	700	1100	2,90	3,30	14	14,80	1,20	1,60
			4,3	,13	10,49	1000	1400	1,75	1,91	21	22,20	1,10	1,30
			4,4	,09	7,74	900	1100	—	—	26,50	27,90	1,08	1,26
		225°C/1h	4,1	,14	8,96	640	800	4,10	4,30	7,50	7,90	1,50	1,70
			4,2	,08	5,84	920	1060	3,10	3,24	14,10	14,90	1,37	1,53
			4,3	,05	4,43	1220	1360	1,86	1,92	21	22,20	1,08	1,18
			4,4	,04	3,32	1050	1150	—	—	26,50	27,90	1,29	1,37
		250°C/1h	4,1	,15	8,75	630	790	4,10	4,30	7,80	8,20	1,50	1,90
			4,2	,10	5,88	930	1070	3,15	3,29	14,70	15,50	1,60	1,80
			4,3	,05	4,28	1260	1400	1,89	1,95	22	23,20	1,17	1,27
			4,4	,05	3,13	1070	1150	—	—	27,70	29,10	1,41	1,51
		275°C/1h	4,1	,20	9,78	680	840	4,10	4,30	7,70	8,10	1,90	2,30
			4,2	,10	5,92	950	1110	3,10	3,24	14,40	15,20	1,50	1,70
			4,3	,05	4,51	1250	1410	1,88	1,96	21,30	22,50	1,11	1,21
			4,4	,05	3,45	1080	1180	—	—	26,90	28,30	1,44	1,54
		300°C/1h	4,1	,20	9,86	800	1000	4,30	4,70	7,40	7,80	1,80	2,20
			4,2	,11	6,38	1030	1210	3,25	3,41	14	14,80	1,70	1,90
			4,3	,06	4,12	1270	1430	1,88	1,96	20,90	22,10	1,42	1,54
			4,4	,06	3,61	1130	1230	—	—	26,30	27,70	1,65	1,77
		350°C/1h	4,1	,38	12,35	900	1000	4,40	4,80	7,10	7,50	2,70	3,50
			4,2	,27	8,54	1040	1220	3,34	3,52	13,40	14,20	2,90	3,50
			4,3	,05	4,77	1340	1520	1,97	1,95	20,20	21,40	1,05	1,15
			4,4	,11	4,38	1210	1330	—	—	25,20	26,60	2,40	2,60
		300°C/12h	4,1	,33	12,56	900	1300	4,70	5,10	6,80	7,20	2,40	3
			4,2	,17	7,75	1100	1300	3,50	3,70	12,90	13,70	2	2,40
			4,3	,06	4,86	1360	1540	1,75	1,83	19,80	20,80	1,08	1,20
			4,4	,10	4,49	1250	1390	—	—	24,30	25,50	2,10	2,30

Table B-7 (Continued)

Material Recheio	T.Col (°C)	Condicao Teste	Rist/Comp	Δ As10	Δ MS10/As10 %	asin	asax	Rsin	Rmax	Bsin	Bmax	Asin	Asmax
C-14	100	NORMAL	4,1	,11	6,53	270	310	2,43	2,55	6,50	6,90	1,50	1,70
			4,2	,07	4,18	340	380	1,81	1,87	12,20	13	1,72	1,86
			4,3	,05	3,31	470	510	1,23	1,27	18	19	1,39	1,49
			4,4	,03	2,36	410	430	--	--	23	24,20	1,25	1,31
	225°C/1h		4,1	,12	6,80	260	300	2,38	2,50	6,20	6,60	1,60	1,80
			4,2	,09	4,42	320	360	1,78	1,84	11,60	12,20	1,84	2,02
			4,3	,05	3,49	460	500	1,21	1,25	17	18	1,38	1,48
			4,4	,04	2,49	410	430	--	--	21,80	23	1,38	1,46
	250°C/1h		4,1	,13	7,05	280	340	2,50	2,62	6,20	6,60	1,80	2
			4,2	,09	4,57	350	390	1,84	1,90	11,80	12,40	1,87	2,05
			4,3	,05	3,45	500	540	1,22	1,26	17,30	18,30	1,32	1,42
			4,4	,04	2,51	410	430	--	--	22,10	23,30	1,43	1,51
	275°C/1h		4,1	,20	8,18	270	330	2,48	2,60	6,20	6,60	2,20	2,60
			4,2	,10	4,70	340	380	1,80	1,86	11,70	12,30	2	2,20
			4,3	,04	3,58	480	520	1,21	1,25	17	18	1,20	1,28
			4,4	,04	2,71	420	440	--	--	21,70	22,90	1,57	1,65
	300°C/1h		4,1	,20	8,14	280	340	2,48	2,60	6,20	6,60	2,30	2,70
			4,2	,12	4,99	340	380	1,81	1,87	11,80	12,40	2,30	2,50
			4,3	,05	3,65	510	550	1,28	1,32	17,10	18,10	1,31	1,41
			4,4	,05	2,81	430	470	--	--	21,90	23,10	1,76	1,86
	350°C/12h		4,1	,23	8,72	280	340	2,70	2,84	5,60	6	2,40	2,80
			4,2	,15	5,37	340	380	1,79	1,87	11,30	11,90	2,50	2,90
			4,3	,05	3,67	500	540	1,28	1,32	16,50	17,50	1,28	1,38
			4,4	,07	3,14	460	500	--	--	21,10	22,30	2,12	2,26
	300°C/12h		4,1	,20	8,18	320	380	2,59	2,73	6,10	6,50	2,20	2,60
			4,2	,14	5,70	400	440	1,99	2,07	11,30	11,90	2,40	2,60
			4,3	,05	3,69	520	560	1,22	1,26	16,80	17,80	1,38	1,48
			4,4	,07	3,18	450	490	--	--	21,30	22,50	1,98	2,12

Tabela B-7

Material	T _{Col}	Condição	Hist/Comp	tH	tR	wh	Bu	a	R _s	As10	Bu	$\Delta B_u/B_u$	Δa	$\Delta a/a$	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$
Recheio	(°C)	Teste										Z		Z		Z
C-14	100	NORMAL	4,1	,24	1,87	,26	6,73	286,84	2,49	1,63	,20	3,00	23,43	8,17	,06	2,32
			4,2	,24	3,29	,41	12,60	357,05	1,84	1,79	,35	2,81	18,48	5,18	,03	1,76
			4,3	,24	4,71	,50	18,46	492,04	1,25	1,44	,51	2,74	20,87	4,24	,02	1,45
			4,4	,24	5,96	,68	23,63	425,97	—	1,28	,64	2,70	13,29	3,12	—	—
	225°C/1h		4,1	,24	1,78	,25	6,36	281,10	2,44	1,72	,19	3,03	23,88	8,50	,06	2,39
			4,2	,24	3,13	,40	11,93	339,52	1,81	1,93	,34	2,82	18,02	5,31	,03	1,82
			4,3	,24	4,48	,48	17,51	483,03	1,23	1,43	,48	2,74	21,34	4,42	,02	1,52
			4,4	,24	5,66	,65	22,39	420,44	—	1,42	,61	2,71	13,72	3,26	—	—
	250°C/1h		4,1	,24	1,80	,24	6,44	311,91	2,56	1,88	,19	3,02	27,60	8,85	,06	2,46
			4,2	,24	3,17	,39	12,10	366,35	1,87	1,96	,34	2,81	19,94	5,44	,03	1,86
			4,3	,24	4,54	,47	17,76	517,39	1,24	1,37	,49	2,74	23,35	4,51	,02	1,52
			4,4	,24	5,73	,66	22,68	417,95	—	1,47	,61	2,71	13,44	3,21	—	—
	275°C/1h		4,1	,24	1,78	,24	6,36	305,01	2,54	2,43	,19	3,03	26,99	8,85	,06	2,46
			4,2	,24	3,14	,39	11,98	359,44	1,83	2,08	,34	2,82	19,56	5,44	,03	1,86
			4,3	,24	4,48	,47	17,51	503,89	1,23	1,24	,48	2,74	22,73	4,51	,02	1,53
			4,4	,24	5,64	,64	22,31	430,63	—	1,61	,60	2,71	14,28	3,31	—	—
	300°C/1h		4,1	,24	1,80	,24	6,44	311,91	2,54	2,50	,19	3,02	27,60	8,85	,06	2,46
			4,2	,24	3,16	,39	12,06	364,04	1,84	2,39	,34	2,81	19,81	5,44	,03	1,88
			4,3	,24	4,49	,46	17,55	528,30	1,30	1,36	,48	2,74	24,36	4,61	,02	1,56
			4,4	,24	5,69	,63	22,51	452,32	—	1,81	,61	2,71	15,23	3,37	—	—
	350°C/12h		4,1	,24	1,65	,22	5,82	311,91	2,77	2,62	,18	3,07	30,10	9,65	,07	2,57
			4,2	,24	3,06	,38	11,64	359,56	1,83	2,71	,33	2,82	20,08	5,59	,04	1,93
			4,3	,24	4,35	,45	16,98	518,15	1,30	1,33	,47	2,75	24,42	4,71	,02	1,63
			4,4	,24	5,50	,59	21,73	481,86	—	2,19	,59	2,71	17,32	3,60	—	—
	300°C/12h		4,1	,24	1,76	,22	6,27	354,88	2,66	2,43	,19	3,03	34,24	9,65	,07	2,71
			4,2	,24	3,05	,35	11,60	421,08	2,03	2,50	,33	2,82	25,53	6,06	,04	1,98
			4,3	,24	4,43	,45	17,31	537,38	1,24	1,43	,48	2,75	25,32	4,71	,02	1,63
			4,4	,24	5,54	,60	21,89	472,74	—	2,05	,59	2,71	16,71	3,54	—	—

Tabela B-4

Material	T _{Col}	Condição	Hist/Comp	tH	tR	wh	Bu	a	Rs	As10	ΔB_u	$\frac{\Delta B_u}{B_u}$	Δa	$\frac{\Delta a}{a}$	ΔR_s	$\frac{\Delta R_s}{R_s}$
Recheio	(°C)	Teste										I		I		I
C-26	100	NORMAL	4,1	,22	1,76	,21	7,15	389,48	2,83	1,29	,24	3,33	39,36	10,11	,07	2,61
			4,2	,22	3,18	,38	13,72	388,32	1,90	2,25	,43	3,12	21,69	5,58	,04	1,97
			4,3	,22	4,49	,43	19,79	604,58	1,41	1,22	,60	3,05	29,81	4,93	,02	1,71
			4,4	,22	5,66	,55	25,20	587,23	—	1,27	,76	3,02	22,64	3,86	—	—
	225°C/1h		4,1	,22	1,80	,21	7,33	407,39	2,80	1,50	,24	3,32	41,16	10,10	,07	2,53
			4,2	,22	3,25	,40	14,05	366,06	1,90	2,50	,44	3,12	19,42	5,31	,04	1,88
			4,3	,22	4,62	,45	20,39	584,47	1,36	1,18	,62	3,05	27,54	4,71	,02	1,65
			4,4	,22	5,80	,57	25,85	574,13	—	1,38	,78	3,02	21,36	3,72	—	—
	250°C/1h		4,1	,22	1,84	,21	7,52	425,70	2,97	1,56	,25	3,31	43,01	10,10	,08	2,70
			4,2	,22	3,28	,36	14,19	460,30	2,05	2,08	,44	3,12	27,12	5,89	,04	1,95
			4,3	,22	4,69	,45	20,71	602,31	1,45	1,21	,63	3,05	28,38	4,71	,02	1,61
			4,4	,22	5,96	,58	26,59	585,52	—	1,32	,80	3,01	21,40	3,66	—	—
	275°C/1h		4,1	,22	1,87	,22	7,66	400,63	2,93	1,80	,25	3,30	38,64	9,65	,08	2,61
			4,2	,22	3,34	,37	14,46	451,85	2,07	2,13	,45	3,11	25,91	5,73	,04	1,93
			4,3	,22	4,78	,45	21,13	625,65	1,43	1,24	,64	3,04	29,48	4,71	,02	1,60
			4,4	,22	6,04	,59	26,96	581,13	—	1,50	,81	3,01	20,88	3,59	—	—
	300°C/1h		4,1	,22	1,88	,21	7,70	444,40	2,96	2	,25	3,30	44,89	10,10	,08	2,65
			4,2	,22	3,34	,37	14,46	451,85	1,99	2,13	,45	3,11	25,91	5,73	,04	1,89
			4,3	,22	4,76	,47	21,04	568,75	1,39	1,21	,64	3,04	25,66	4,51	,02	1,58
			4,4	,22	6,01	,59	26,82	575,37	—	1,55	,81	3,01	20,68	3,59	—	—
	350°C/1h		4,1	,22	1,99	,20	8,21	548,97	3,17	2,31	,27	3,28	58,21	10,60	,09	2,74
			4,2	,22	3,50	,36	15,20	524,12	2,15	2,71	,47	3,10	30,88	5,89	,04	1,94
			4,3	,22	4,98	,45	22,06	679,10	1,45	1,24	,67	3,04	31,99	4,71	,02	1,66
			4,4	,22	6,21	,55	27,75	706,90	—	1,97	,84	3,01	27,24	3,85	—	—
	300°C/12h		4,1	,22	1,79	,18	7,29	548,36	3,34	2,33	,24	3,33	64,60	11,78	,10	3,12
			4,2	,22	3,18	,31	13,72	583,49	2,31	2,42	,43	3,12	39,91	6,84	,05	2,11
			4,3	,22	4,63	,43	20,44	642,88	1,41	1,38	,62	3,05	31,70	4,93	,02	1,74
			4,4	,22	5,78	,53	25,76	659,49	—	2,09	,78	3,02	26,38	4,00	—	—

Tabela P-9 (Continuação)

Material	T.Col	Condição	Hist/Comp	Δ As10	Δ As10/As10	As10	As20	As30	As40	As50	As60	As70	As80
Recheio	(°C)	Teste			%								
C-26	100	NORMAL	4,1	,10	7,87	350	430	2,76	2,90	7,10	7,50	1,20	1,40
			4,2	,11	4,83	370	410	1,86	1,94	13,60	14,40	2,10	2,30
			4,3	,05	3,80	570	630	1,39	1,43	19,80	21	1,17	1,27
			4,4	,04	3,06	570	610	—	—	25	26,60	1,23	1,31
	225°C/1h		4,1	,12	7,95	370	450	2,73	2,87	7,30	7,70	1,40	1,60
			4,2	,12	4,75	350	390	1,86	1,94	13,80	14,60	2,40	2,60
			4,3	,04	3,65	550	610	1,34	1,38	20,10	21,30	1,14	1,22
			4,4	,04	2,91	550	590	—	—	25,80	27,40	1,34	1,42
	250°C/1h		4,1	,12	7,85	380	460	2,89	3,05	7,50	7,90	1,50	1,70
			4,2	,10	4,89	430	490	2,01	2,09	14,10	14,90	2	2,20
			4,3	,04	3,61	570	630	1,43	1,47	20,50	21,70	1,17	1,25
			4,4	,04	2,83	560	600	—	—	26,20	27,80	1,28	1,36
	275°C/1h		4,1	,15	8,07	360	440	2,85	3,01	7,50	7,90	1,60	2
			4,2	,10	4,87	430	470	2,03	2,11	14,10	14,90	2	2,20
			4,3	,04	3,58	590	650	1,41	1,45	20,40	21,60	1,20	1,28
			4,4	,04	2,89	560	600	—	—	26	27,60	1,46	1,54
	300°C/1h		4,1	,17	8,45	400	480	2,88	3,04	8	8,40	1,80	2,20
			4,2	,10	4,87	430	470	1,95	2,03	14,80	15,60	2	2,20
			4,3	,04	3,61	550	590	1,37	1,41	21,50	22,70	1,17	1,25
			4,4	,05	3,00	560	600	—	—	27	28,60	1,50	1,60
	350°C/1h		4,1	,20	8,87	490	610	3,08	3,26	7	7,60	2,10	2,50
			4,2	,15	5,37	490	550	2,11	2,19	13,20	14,20	2,50	2,90
			4,3	,04	3,58	650	710	1,43	1,47	19,70	21,10	1,20	1,28
			4,4	,07	3,30	680	740	—	—	25	26,60	1,90	2,04
	300°C/12h		4,1	,22	9,60	490	610	3,24	3,44	7,10	7,50	2,10	2,50
			4,2	,15	6,03	540	620	2,26	2,36	13,30	14,10	2,20	2,60
			4,3	,05	3,84	610	670	1,39	1,43	19,80	21	1,33	1,43
			4,4	,07	3,56	630	690	—	—	25	26,60	2,02	2,16

Tabela B-9

Condição Teste	T, Col (°C)	Material Recheio	Hist/Comp	tH	tR	wh	Ba	n	Rs	As10	ΔBa	$\Delta Ba/Ba$ (%)	Δn	$\Delta n/n$ (%)	ΔRs	$\Delta Rs/Rs$ (%)
NORMAL	100	D-O	1,1	,25	3,20	,25	11,90	908,49	4,42	,80	,35	2,94	385,03	42,36	,54	11,44
			1,2	,25	5,75	,40	22,19	1145,82	4,81	1,29	,60	2,70	303,44	24,48	,32	6,58
			1,3	,25	10,45	,75	41,14	1076,49	5,24	1,42	1,07	2,61	152,05	14,12	,20	3,78
			1,4	,25	19,35	1,25	77,02	1328,75	--	1,33	1,98	2,57	112,59	8,47	--	--
		D-14	1,1	,24	2,78	,28	10,66	564,63	3,53	1,20	,31	2,95	108,84	19,28	,19	5,26
			1,2	,24	4,95	,45	19,80	670,95	3,88	1,40	,55	2,79	79,02	11,78	,12	3,04
			1,3	,24	9,08	,80	37,13	713,53	4,03	1,36	1,01	2,71	47,26	6,62	,07	1,69
			1,4	,24	16,78	1,45	69,48	742,15	--	1,38	1,86	2,67	27,12	3,65	--	--
		D-26	1,1	,23	2,95	,25	11,72	772,09	3,87	1	,37	3,15	327,28	42,39	,42	10,86
			1,2	,23	5,25	,45	21,63	754,74	4,00	1	,63	2,90	177,74	23,55	,24	6,08
			1,3	,23	9,50	,80	39,95	781,93	4,13	1,14	1,12	2,79	103,58	13,25	,14	3,37
			1,4	,23	17,40	1,45	74	798,48	--	1,20	2,03	2,75	58,35	7,31	--	--
		E-14	1,1	,24	3,35	,30	12,96	691,43	3,60	1,20	,39	2,99	244,28	35,33	,32	8,97
			1,2	,24	5,95	,55	23,79	648,95	3,77	1	,66	2,78	125,07	19,27	,19	5,07
			1,3	,24	10,75	,95	43,79	710,02	3,79	1,18	1,18	2,69	79,21	11,16	,10	2,77
			1,4	,24	19,60	1,80	80,67	657,46	--	1,13	2,14	2,65	38,72	5,89	--	--
		E-26	1,1	,24	2,70	,20	10,44	1010,58	3,80	1	,33	3,18	535,31	52,97	,45	11,71
			1,2	,24	4,80	,45	19,34	630,90	3,92	1	,56	2,88	148,62	23,56	,25	6,33
			1,3	,24	8,80	,75	36,29	763,39	3,97	1	1,00	2,76	107,87	14,13	,14	3,53
			1,4	,24	16,05	1,40	67,01	728,78	--	1,13	1,81	2,70	55,17	7,57	--	--

Tabela B-9 (Continuação)

Condição Teste	T, Col (°C)	Material Recheio	Hist/Comp	$\Delta As10$	$\Delta As10/As10$ (%)	As10	As20	As30	As40	As50	As60	As70	As80	As90	As100
NORMAL	100	D-O	1,1	,27	33,89	500	1300	4,10	5,10	11,50	12,30	,50	1,10		
			1,2	,25	19,15	800	1400	4,50	5,10	21,60	22,80	1,10	1,50		
			1,3	,15	10,80	900	1300	5	5,40	40	42	1,20	1,60		
			1,4	,08	6,30	1200	1400	--	--	75	79	1,25	1,41		
		D-14	1,1	,17	13,78	500	700	3,30	3,70	10,40	11	1	1,40		
			1,2	,12	8,67	590	750	3,80	4	19,20	20,40	1,30	1,50		
			1,3	,07	5,25	660	760	3,96	4,10	36	38	1,29	1,43		
			1,4	,04	2,73	710	770	--	--	67	71	1,34	1,42		
		D-26	1,1	,30	29,94	500	1100	3,50	4,30	11,30	12,10	,70	1,30		
			1,2	,17	16,63	600	1000	3,80	4,20	21	22,20	,80	1,20		
			1,3	,11	10,05	700	900	4	4,20	39	41	1,04	1,24		
			1,4	,07	5,51	740	860	--	--	72	76	1,13	1,27		
		E-14	1,1	,33	27,55	500	900	3,30	3,90	10,10	10,70	,90	1,50		
			1,2	,15	14,97	500	700	3,60	4	18,70	19,90	,80	1,20		
			1,3	,10	8,17	630	790	3,70	3,90	35	37	1,10	1,30		
			1,4	,05	4,43	620	700	--	--	65	69	1,08	1,18		
		E-26	1,1	,30	29,94	500	1500	3,40	4,20	10,10	10,70	,70	1,30		
			1,2	,19	18,71	500	700	3,70	4,10	18,70	19,90	,80	1,20		
			1,3	,11	10,69	700	900	3,90	4,10	35	37	,90	1,10		
			1,4	,07	6,14	670	790	--	--	65	69	1,06	1,20		

Tabela B-10

Condição Teste	T, Col (°C)	Material Recheio	Hist/Comp	tH	tR	wh	Ba	a	Rs	As10	ΔB_a	$\Delta B_a/B_a$ (%)	Δa	$\Delta a/a$ (%)	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)
NORMAL	145	D-0	1,4	,25	3,30	,25	12,31	966,16	3,73	1	,36	2,92	409,45	42,38	,47	12,69
			1,5	,25	5,20	,35	19,97	1223,97	3,92	1,14	,55	2,73	370,42	30,26	,33	8,45
			1,6	,25	8,20	,55	32,06	1232,55	4,04	1,20	,85	2,64	237,37	19,26	,21	5,24
			1,7	,25	13,20	,90	52,23	1192,79	—	1,13	1,35	2,59	140,39	11,77	—	—
		D-14	1,4	,24	2,63	,28	10,03	505,24	2,61	1,10	,30	2,97	97,41	19,28	,15	5,52
			1,5	,24	4,23	,43	16,75	548,00	2,90	1,29	,47	2,82	68,36	12,47	,10	3,58
			1,6	,24	6,88	,65	27,89	620,33	3,10	1,29	,76	2,74	50,58	8,15	,07	2,36
			1,7	,24	11,15	,98	45,85	725,17	—	1,36	1,24	2,70	39,41	5,43	—	—
		D-26	1,4	,23	2,95	,30	11,72	536,17	2,77	1	,37	3,15	189,50	35,34	,31	11,02
			1,5	,23	4,60	,40	18,83	733,33	3,08	1,14	,55	2,94	194,30	26,50	,23	7,31
			1,6	,23	7,35	,65	30,68	709,01	3,14	1	,87	2,83	115,61	16,31	,15	4,65
			1,7	,23	11,75	1	49,65	765,56	—	1,11	1,38	2,77	81,13	10,60	—	—
		E-14	1,4	,24	3,20	,30	12,33	630,90	2,65	1	,37	3,02	222,92	35,33	,26	9,67
			1,5	,24	5	,50	19,83	554,50	2,72	1	,56	2,82	117,58	21,21	,16	5,94
			1,6	,24	8	,80	32,33	554,50	2,81	1,15	,88	2,72	73,49	13,25	,11	3,76
			1,7	,24	12,90	1,25	52,75	590,56	—	1,15	1,41	2,67	50,09	8,48	—	—
		E-26	1,4	,24	2,73	,28	10,55	544,46	2,70	,90	,31	2,98	104,96	19,28	,15	5,73
			1,5	,24	4,28	,40	17,11	633,36	2,90	1	,49	2,84	83,92	13,25	,11	3,75
			1,6	,24	6,80	,63	27,31	656,39	3,03	1,14	,77	2,76	55,66	8,48	,07	2,44
			1,7	,24	10,85	,95	44,97	723,29	—	1,18	1,22	2,72	40,35	5,58	—	—

Tabela B-10 (Continuação)

Condição Teste	T, Col (°C)	Material Recheio	Hist/Comp	ΔB_{s10}	$\Delta B_{s10}/B_{s10}$ (%)	R_{s10}	R_{s20}	R_{s30}	R_{s40}	R_{s50}	R_{s60}	R_{s70}	R_{s80}
NORMAL	145	D-0	1,4	,30	29,94	600	1400	3,20	4,20	11,90	12,70	,70	1,30
			1,5	,23	20,09	800	1600	3,60	4,20	19,40	20,60	,90	1,30
			1,6	,17	13,78	1000	1400	3,90	4,30	31,30	32,90	1	1,40
			1,7	,11	9,41	1100	1300	—	—	51	53	1	1,20
		D-14	1,4	,16	14,30	400	600	2,50	2,90	9,70	10,30	,90	1,30
			1,5	,12	9,58	480	620	2,80	3	16,30	17,30	1,20	1,40
			1,6	,08	6,38	570	670	3,03	3,17	27,10	28,70	1,21	1,37
			1,7	,05	3,98	680	760	—	—	45	47	1,31	1,41
		D-26	1,4	,30	29,94	300	700	2,50	3,10	11,30	12,10	,70	1,30
			1,5	,23	20,09	500	900	2,90	3,30	18,20	19,40	,90	1,30
			1,6	,12	12,47	600	800	2,90	3,30	29,80	31,60	,90	1,10
			1,7	,09	7,91	680	840	—	—	49	51	1,02	1,20
		E-14	1,4	,25	24,95	400	800	2,30	2,90	10,30	10,90	,80	1,20
			1,5	,17	16,63	500	700	2,50	2,90	16,60	17,60	,80	1,20
			1,6	,12	10,77	480	620	2,70	2,90	27	28,60	1,10	1,30
			1,7	,08	7,01	540	640	—	—	44	46	1,07	1,23
		E-26	1,4	,14	15,82	400	600	2,50	2,90	10,30	10,90	,80	1
			1,5	,10	9,98	550	710	2,80	3	16,60	17,60	,90	1,10
			1,6	,07	6,41	600	720	2,94	3,10	27	28,60	1,07	1,21
			1,7	,05	4,09	680	760	—	—	44	46	1,13	1,23

Tabela P-II

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Recheio	Dist/Comp	tH	tR	wh	hw	a	R _s	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)	ΔL	$\Delta L/n$ (%)	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)
NORMAL	85-190	D-0	1.1	.25	4,20	.20	15,94	2445,35	4,47	.50	3,12	2589,18	105,88	1,36	30,30
			1.2	.25	6,10	.30	23,60	2292,55	4,12	.67	2,85	1618,31	70,59	1,04	25,30
			1.3	.25	8,20	.30	32,06	4142,73	4,32	.87	2,72	2923,80	70,58	1,09	25,27
			1.4	.25	10,40	.30	40,94	6663,86	4,12	1,09	2,66	4702,70	70,57	1,04	25,30
			1.5	.25	12,50	.30	49,40	9626,74	4,12	1,30	2,63	6793,31	70,57	1,04	25,30
			1.6	.25	14,60	.30	57,87	13133,02	3,92	1,51	2,61	9267,35	70,57	.99	25,34
			1.7	.25	16,60	.30	65,94	16977,56	3,73	1,71	2,60	11980,05	70,56	.95	25,38
			1.8	.25	18,50	.30	73,60	21086,40	—	1,90	2,59	14879,25	70,56	—	—
		D-14	1.1	.24	3,60	.30	14,13	798,48	3,53	.48	3,38	564,09	70,65	.90	25,43
			1.2	.24	5,40	.30	21,69	796,58	3,19	.65	3,01	1268,35	70,60	.70	21,89
			1.3	.24	7,30	.40	29,67	346,83	3,24	.85	2,87	977,86	52,95	.62	19,14
			1.4	.24	9,50	.40	38,92	3127,73	3,09	1,08	2,79	1655,71	52,94	.59	19,18
			1.5	.24	11,60	.40	47,74	4663,35	2,94	1,31	2,75	2468,36	52,93	.57	19,23
			1.6	.24	13,60	.40	56,14	6410,02	2,94	1,53	2,72	3392,70	52,93	.57	19,23
			1.7	.24	15,60	.40	64,55	8433,95	2,65	1,75	2,71	4463,76	52,93	.51	19,35
			1.8	.24	17,40	.40	72,11	10492,53	—	1,94	2,70	5553,16	52,92	—	—
		D-26	1.1	.23	3,80	.30	15,38	889,66	3,33	.52	3,37	628,43	70,64	.85	25,49
			1.2	.23	5,50	.30	22,71	1863,74	3,36	.70	3,06	1315,74	70,60	.73	21,84
			1.3	.23	7,50	.40	31,33	1949,41	3,24	.91	2,92	1032,15	52,95	.62	19,14
			1.4	.23	9,70	.40	40,81	3260,81	3,09	1,16	2,85	1726,13	52,94	.59	19,18
			1.5	.23	11,80	.40	49,86	4825,54	2,94	1,40	2,81	2554,19	52,93	.57	19,23
			1.6	.23	13,80	.40	58,48	6599,94	2,80	1,63	2,79	3493,20	52,93	.54	19,28
			1.7	.23	15,70	.40	66,67	8542,42	2,80	1,85	2,77	4521,16	52,93	.54	19,28
			1.8	.23	17,60	.40	74,86	10735,12	—	2,07	2,76	5681,54	52,92	—	—
		E-14	1.1	.24	3,90	.30	15,25	937,11	3,35	.44	2,91	330,95	35,32	.39	11,76
			1.2	.24	5,75	.35	22,96	1496,58	3,22	.64	2,79	452,86	30,26	.33	10,21
			1.3	.24	7,80	.40	31,50	2108,49	3,16	.86	2,73	558,16	26,47	.30	9,58
			1.4	.24	9,95	.40	40,46	3431,06	3,02	1,09	2,70	908,11	26,47	.29	9,60
			1.5	.24	12	.40	49	4990,50	2,84	1,31	2,68	1320,74	26,47	.26	9,07
			1.6	.24	14,05	.45	57,54	5405,42	2,55	1,54	2,67	1271,58	23,52	.22	8,62
			1.7	.24	16	.45	65,67	7009,98	2,48	1,75	2,66	1648,98	23,52	.21	8,64
			1.8	.24	17,90	.45	73,58	8773,70	—	1,95	2,65	2063,80	23,52	—	—
		E-26	1.1	.24	3,50	.30	13,83	754,74	3,14	.48	3,44	533,23	70,65	.80	25,56
			1.2	.24	5,10	.30	20,61	1602,51	3,70	.63	3,07	1131,41	70,60	.80	21,76
			1.3	.24	7,30	.40	29,93	1846,83	2,94	.86	2,89	977,86	52,95	.57	19,23
			1.4	.24	9,30	.40	38,41	2997,42	3,09	1,08	2,81	1586,75	52,94	.59	19,18
			1.5	.24	11,40	.40	47,31	4503,93	2,94	1,31	2,77	2383,99	52,93	.57	19,23
			1.6	.24	13,40	.40	55,78	6222,88	2,80	1,53	2,75	3293,66	52,93	.54	19,28
			1.7	.24	15,30	.40	63,83	8112,68	2,80	1,74	2,73	4293,75	52,93	.54	19,28
			1.8	.24	17,20	.40	71,88	10252,71	—	1,96	2,72	5426,25	52,93	—	—

Tabela B-12

Condição Teste	T _{Col} (°C)	Material Mist/Comp Recheio	tH	tR	wh	Bo	n	Rs	As10	ΔR_s	$\frac{\Delta R_s}{R_s}$ (%)	Δn	$\frac{\Delta n}{n}$ (%)	ΔR_s	$\frac{\Delta R_s}{R_s}$ (%)	
NORMAL	120	D-0	2.1	.25	2.13	.20	7.57	625.98	3.35	1.33	.23	2.98	165.89	26.50	.27	8.05
			2.2	.25	3.48	.28	13.01	885.41	3.90	1.67	.36	2.77	170.57	19.26	.20	5.24
			2.3	.25	3.88	.45	22.69	945.13	4.11	1.47	.60	2.66	111.26	11.77	.13	3.23
			2.4	.25	9.98	.73	39.22	1049.67	—	1.46	1.02	2.60	76.69	7.31	—	—
		D-14	2.1	.24	1.88	.20	6.88	487.35	2.75	1.29	.22	3.17	129.21	26.51	.20	7.35
			2.2	.24	3.10	.33	12.03	504.50	3.05	1.50	.35	2.91	82.31	16.31	.15	4.80
			2.3	.24	5.18	.48	20.74	658.17	3.30	1.50	.58	2.78	73.43	11.16	.10	3.00
			2.4	.24	8.75	.80	35.76	663.34	—	1.58	.97	2.72	43.94	6.62	—	—
		D-26	2.1	.23	1.85	.20	6.97	474.44	2.77	1.33	.23	3.24	125.80	26.51	.21	7.72
			2.2	.23	3.03	.30	12.04	563.78	3.08	1.20	.36	2.98	99.62	17.67	.15	4.95
			2.3	.23	5.05	.48	20.77	626.75	3.30	1.25	.59	2.85	69.94	11.16	.10	3.06
			2.4	.23	8.55	.78	35.85	674.89	—	1.36	1.00	2.79	46.15	6.84	—	—
		E-14	2.1	.24	2.10	.20	7.75	611.34	3.03	1.14	.24	3.07	162.02	26.50	.22	7.31
			2.2	.24	3.45	.33	13.38	624.85	3.32	1.40	.38	2.85	101.90	16.31	.15	4.63
			2.3	.24	5.78	.50	23.06	739.72	3.51	1.24	.63	2.74	78.39	10.60	.10	2.83
			2.4	.24	9.80	.85	39.83	737.08	—	1.17	1.07	2.68	45.95	6.23	—	—
		E-26	2.1	.24	1.80	.15	6.63	798.48	3.38	1	.21	3.22	282.05	35.32	.32	9.55
			2.2	.24	2.95	.25	11.50	772.09	3.53	.90	.34	2.95	163.64	21.19	.21	5.87
			2.3	.24	4.90	.40	19.76	832.10	3.61	1	.56	2.81	110.22	13.25	.13	3.46
			2.4	.24	8.28	.70	34.06	774.89	—	1.08	.93	2.74	58.66	7.57	—	—

Tabela B-12 (Continuação)

CONDICAO TESTE	T _{COL} (°C)	MATERIAL RECHEIO	MIST/COMP	ΔA_{s10}	$\Delta A_{s10}/A_{s10}$ I	n _{min}	n _{max}	R _{min}	R _{max}	D _{min}	D _{max}	A _{smin}	A _{smax}
NORMAL	120	D-0	2.1	.29	22.05	400	800	3.10	3.70	7.40	7.80	1	1.60
			2.2	.23	13.71	700	1100	3.70	4.10	12.60	13.40	1.50	1.90
			2.3	.13	8.54	800	1000	4	4.20	22.10	23.30	1.40	1.60
			2.4	.08	5.35	970	1130	—	—	38	40	1.38	1.54
		D-14	2.1	.25	19.15	400	600	2.60	3	6.70	7.10	1.10	1.50
			2.2	.19	12.72	420	580	2.80	3.20	11.60	12.40	1.30	1.70
			2.3	.12	7.95	590	730	3.20	3.40	20.10	21.30	1.40	1.60
			2.4	.08	5.22	620	700	—	—	35	37	1.50	1.66
		D-26	2.1	.29	22.05	400	600	2.60	3	6.80	7.20	1	1.60
			2.2	.17	13.78	500	700	2.90	3.30	11.60	12.40	1	1.40
			2.3	.11	8.47	560	700	3.20	3.40	20.20	21.40	1.10	1.30
			2.4	.07	5.25	620	720	—	—	35	37	1.29	1.43
		E-14	2.1	.23	20.09	400	800	2.80	3.20	6.40	6.80	.90	1.30
			2.2	.18	13.01	500	700	3.10	3.50	11.20	11.80	1.20	1.60
			2.3	.10	8.01	660	820	3.40	3.60	19.20	20.40	1.10	1.30
			2.4	.06	4.80	700	780	—	—	33.20	35	1.11	1.23
		E-26	2.1	.25	24.95	500	1100	3.10	3.70	6.40	6.80	.80	1.20
			2.2	.14	13.82	600	1000	3.30	3.70	11.20	11.30	.80	1
			2.3	.10	9.98	700	900	3.50	3.70	19.20	20.40	.90	1.10
			2.4	.07	4.00	710	830	—	—	33.20	35	1.01	1.15

Tabela B-13

Condição Teste	T, Col (°C)	Material Mist/Comp Recheio	th	TR	wh	Ra	a	Rs	As10	ΔRn	$\Delta Ra/Ra$ (%)	Δn	$\Delta n/n$ (%)	ΔRs	$\Delta Rs/Rs$ (%)	
NORMAL	80	D-0	3.1	,25	4,35	,45	16,54	518,15	2,86	1,86	,46	2,79	122,10	23,56	,21	7,34
			3.2	,25	6,90	,60	26,82	733,33	1,53	2,30	,71	2,67	129,53	17,66	,09	6,10
			3.3	,25	8,65	,75	33,88	737,58	3,32	—	,89	2,63	104,23	14,13	,15	4,63
			3.4	,25	13,30	,90	52,63	1210,93	2,14	1,47	1,36	2,59	142,52	11,77	,08	3,58
			3.5	,25	17,30	1,30	68,76	981,99	—	1,32	1,77	2,57	80,03	8,15	—	—
		D-14	3.1	,24	3,90	,50	15,39	337,36	2,35	1,11	,45	2,93	71,62	21,23	,16	6,79
			3.2	,24	6,20	,65	25,05	504,50	1,26	—	,70	2,79	82,31	16,31	,07	5,71
			3.3	,24	7,80	,85	31,77	466,93	2,51	—	,87	2,75	58,26	12,48	,11	4,20
			3.4	,24	11,75	1	48,37	765,56	1,79	1,17	1,31	2,70	81,13	10,60	,06	3,35
			3.5	,24	15,40	1,40	63,71	670,95	—	1,57	1,71	2,68	50,80	7,57	—	—
		D-26	3.1	,23	3,88	,45	15,72	412,23	2,55	1,43	,47	3,00	97,19	23,58	,20	7,74
			3.2	,23	6,05	,55	25,08	670,95	1,35	2	,72	2,86	129,30	19,27	,08	6,24
			3.3	,23	7,60	,80	31,76	500,44	2,47	—	,90	2,82	66,34	13,26	,11	4,32
			3.4	,23	11,38	1	48,05	718,10	1,85	1,25	1,33	2,77	76,11	10,60	,06	3,48
			3.5	,23	15	1,30	63,66	738,24	—	1,50	1,75	2,75	60,18	8,15	—	—
		E-14	3.1	,24	4,38	,43	17,23	587,60	2,93	1,54	,48	2,79	73,29	12,47	,12	3,95
			3.2	,24	6,80	,55	27,33	847,61	2,14	3,08	,74	2,72	81,65	9,63	,05	2,39
			3.3	,24	9,80	1,10	39,83	440,12	1,64	1,73	1,87	2,68	21,22	4,82	,03	1,73
			3.4	,24	13,08	1,25	53,48	606,69	1,82	1,09	1,43	2,67	25,73	4,24	,03	1,48
			3.5	,24	17,25	1,45	70,88	784,77	—	1,34	1,88	2,65	28,68	3,65	—	—
		E-26	3.1	,24	3,65	,35	14,47	603,05	3,09	1	,43	2,99	182,66	30,29	,30	9,59
			3.2	,24	5,75	,45	23,36	905,34	1,65	1,57	,66	2,83	213,17	23,55	,11	6,50
			3.3	,24	7,50	,80	30,78	487,35	2,35	2,50	,85	2,78	64,61	13,26	,10	4,34
			3.4	,24	11,10	1	46,03	683,20	1,77	1,12	1,26	2,73	72,41	10,60	,06	3,66
			3.5	,24	14,40	1,20	60,02	798,48	—	1,10	1,63	2,71	70,51	8,83	—	—

Tabela B-13 (Continuação)

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Encheio	Kist/Comp	Δ vs 10	Δ ES10/hs10 (%)	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
NORMAL	80	D-0	3.1	,32	17,17	400	600	2,70	3,10	16	17	1,60	2,20
			3.2	,36	14,25	600	800	1,44	1,62	26,10	27,50	2,10	2,90
			3.3	—	—	600	800	3,10	3,50	33	34,80	—	—
			3.4	,13	8,54	1100	1300	2,06	2,22	52	54	1,40	1,60
			3.5	,09	6,03	900	1060	—	—	67	71	1,43	1,61
		D-14	3.1	,18	15,82	270	410	2,20	2,60	15	15,80	,90	1,30
			3.2	—	—	420	580	1,19	1,33	24,40	25,80	—	—
			3.3	—	—	410	530	2,40	2,60	30,90	32,70	—	—
			3.4	,09	7,74	680	840	1,73	1,85	47	49	1,08	1,26
			3.5	,09	5,97	420	720	—	—	62	66	1,48	1,66
		D-26	3.1	,24	18,46	300	500	2,40	2,80	15,20	16,20	1,10	1,70
			3.2	,30	14,79	600	800	1,27	1,43	24,40	25,80	1,70	2,30
			3.3	—	—	430	570	2,40	2,60	30,90	32,70	—	—
			3.4	,11	8,47	640	800	1,79	1,91	47	49	1,10	1,30
			3.5	,10	6,36	680	800	—	—	62	66	1,40	1,60
		E-14	3.1	,15	9,71	520	660	3	3,20	14	15	1,30	1,70
			3.2	,29	9,27	770	930	1,55	1,65	22,70	24,10	2,80	3,40
			3.3	,07	4,07	420	460	2,37	2,43	29,80	31,80	1,66	1,80
			3.4	,04	3,26	590	630	1,74	1,80	45	47	1,05	1,13
			3.5	,04	2,81	750	810	—	—	58	62	1,30	1,38
		E-26	3.1	,25	24,95	400	800	2,80	3,40	14,10	14,90	,80	1,20
			3.2	,28	17,92	700	1100	1,50	1,70	22,70	24,10	1,30	1,90
			3.3	,28	11,40	430	550	2,30	2,50	30	31,60	2,20	2,80
			3.4	,09	8,35	610	750	1,71	1,83	45	47	1,03	1,21
			3.5	,08	7,15	730	870	—	—	58	62	1,02	1,18

Tabela B-14

Material Recheio	T, Col (°C)	Condição Teste	Dist/Comp	tN	tR	wh	Ba	a	Rs	As10	ΔB_0	$\Delta B_0/B_0$ (%)	Δa	$\Delta a/a$ (%)	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)
B-0	100	NORMAL	4,1	,25	2,23	,25	7,97	439,22	3,43	1,50	,24	2,95	93,18	21,21	,22	6,36
			4,2	,25	3,98	,35	15,03	715,22	2,70	1,42	,41	2,73	108,29	15,14	,13	4,99
			4,3	,25	3,75	,43	22,19	1014,98	1,72	1,43	,59	2,66	126,50	12,46	,07	3,94
			4,4	,25	7,25	,60	28,23	809,61	—	1,68	,74	2,63	71,49	8,83	—	—
		225°C/1h	4,1	,25	2,13	,21	7,59	570,46	3,78	1,81	,22	2,88	57,60	10,10	,11	2,98
			4,2	,25	3,77	,30	14,20	873,67	3,15	1,73	,39	2,71	61,86	7,06	,07	2,36
			4,3	,25	5,51	,35	21,22	1374,26	1,86	1,23	,56	2,65	83,17	6,05	,03	1,86
			4,4	,25	6,87	,51	26,70	1006,18	—	1,58	,70	2,63	41,80	4,15	—	—
		250°C/1h	4,1	,25	2,09	,19	7,43	670,95	3,95	1,75	,21	2,89	74,86	11,16	,13	3,17
			4,2	,25	3,70	,29	13,92	902,63	3,11	1,82	,38	2,72	65,96	7,31	,07	2,36
			4,3	,25	5,42	,36	20,85	1256,88	1,82	1,39	,55	2,65	73,96	5,88	,03	1,82
			4,4	,25	6,78	,52	26,34	942,66	—	1,72	,69	2,63	38,41	4,07	—	—
		275°C/1h	4,1	,25	2,12	,21	7,55	565,11	3,83	2,14	,22	2,88	57,06	10,10	,11	2,98
			4,2	,25	3,78	,30	14,24	880,32	3,10	2,05	,39	2,71	62,18	7,06	,07	2,32
			4,3	,25	5,52	,36	21,26	1303,69	1,85	1,33	,56	2,65	76,71	5,88	,03	1,82
			4,4	,25	6,90	,52	26,82	976,32	—	1,79	,70	2,63	39,78	4,07	—	—
		300°C/1h	4,1	,25	2,10	,20	7,47	611,34	3,84	2,14	,22	2,89	64,81	10,60	,12	3,10
			4,2	,25	3,70	,29	13,92	902,63	3,20	2,10	,38	2,72	65,96	7,31	,08	2,39
			4,3	,25	5,44	,35	20,94	1339,56	1,85	1,27	,56	2,65	81,08	6,05	,03	1,86
			4,4	,25	6,79	,51	26,38	982,88	—	1,81	,69	2,63	40,84	4,15	—	—
		350°C/1h	4,1	,25	2,08	,19	7,39	664,54	4,25	3,60	,21	2,89	74,15	11,16	,14	3,30
			4,2	,25	3,74	,27	14,08	1063,94	3,34	2,63	,38	2,71	83,49	7,85	,08	2,51
			4,3	,25	5,47	,34	21,06	1435,22	1,82	1,29	,56	2,65	89,42	6,23	,04	1,98
			4,4	,25	6,72	,47	26,10	1133,56	—	2,54	,69	2,63	51,10	4,51	—	—
		300°C/12h	4,1	,25	1,94	,17	6,82	722,12	4,23	3,67	,20	2,92	90,04	12,47	,15	3,61
			4,2	,25	3,45	,25	12,91	1055,99	3,39	2,53	,35	2,73	89,50	8,48	,09	2,63
			4,3	,25	5,12	,33	19,65	1334,79	1,76	1,26	,52	2,66	85,68	6,42	,04	2,09
			4,4	,25	6,27	,44	24,28	1125,98	—	2,46	,64	2,64	54,22	4,82	—	—

Tabela B-14 (Continuação)

Material	T _{Col}	Condição	Rist/Comp	$\Delta\sigma_{10}$	$\Delta\sigma_{10}/\sigma_{10}$	σ_{10}	σ_{10}	R_{10}	R_{10}	σ_{10}	σ_{10}	σ_{10}	σ_{10}
Recheio	(°C)	Teste			(%)								
B-0	100	NORMAL	4,1	,24	15,90	350	530	3,20	3,60	7,40	7,80	1,30	1,70
			4,2	,15	10,80	600	800	2,60	2,80	13,80	14,60	1,20	1,60
			4,3	,13	9,23	900	1100	1,65	1,79	20,60	21,80	1,30	1,50
			4,4	,11	6,48	740	880	--	--	26	27,40	1,60	1,80
	225 °C/1h		4,1	,14	7,56	510	630	3,70	3,90	7,20	7,60	1,70	1,90
			4,2	,10	5,56	820	940	3,08	3,22	13,50	14,30	1,60	1,80
			4,3	,06	4,54	1290	1450	1,83	1,89	20,20	21,40	1,17	1,29
			4,4	,05	3,13	970	1050	--	--	25,60	27	1,53	1,63
	250 °C/1h		4,1	,13	7,62	600	740	3,90	4,10	7,40	7,80	1,70	1,90
			4,2	,10	5,49	840	960	3,04	3,18	13,80	14,60	1,70	1,90
			4,3	,06	4,65	1190	1330	1,79	1,85	20,70	21,90	1,33	1,45
			4,4	,05	3,14	900	980	--	--	26,10	27,50	1,67	1,77
	275 °C/1h		4,1	,18	8,34	500	620	3,70	3,90	7,30	7,70	1,90	2,30
			4,2	,11	5,36	820	940	3,03	3,17	13,50	14,30	1,90	2,10
			4,3	,06	4,41	1220	1380	1,82	1,88	20,30	21,50	1,27	1,39
			4,4	,06	3,19	940	1020	--	--	25,70	27,10	1,73	1,85
	300 °C/1h		4,1	,18	8,34	550	670	3,70	3,90	7,20	7,60	1,90	2,30
			4,2	,12	5,86	840	960	3,12	3,28	13,70	14,50	2	2,20
			4,3	,06	4,49	1260	1420	1,82	1,88	20,50	21,70	1,21	1,33
			4,4	,06	3,36	940	1020	--	--	25,40	26,80	1,75	1,87
	350 °C/1h		4,1	,40	16,98	990	730	4,10	4,30	6,60	7	3,20	4
			4,2	,19	7,08	980	1140	3,26	3,42	12,50	13,30	2,40	2,80
			4,3	,06	4,79	1350	1530	1,78	1,86	19,10	20,10	1,23	1,35
			4,4	,10	4,06	1080	1180	--	--	23,70	24,90	2,40	2,60
	300 °C/12h		4,1	,45	12,19	630	810	4	4,40	6,60	7	3,30	4,10
			4,2	,19	7,59	970	1150	3,30	3,48	12,50	13,30	2,30	2,70
			4,3	,06	5,01	1250	1410	1,72	1,80	19,10	20,10	1,24	1,36
			4,4	,11	4,39	1070	1170	--	--	23,70	24,90	2,40	2,60

Tabela B-15

Material	T, Col	Condicio	Mo Mist/Comp	IN	IR	un	De	n	Rs	As10	ΔDe	$\Delta Rs/De$	Δn	$\Delta n/n$	ΔRs	$\Delta Rs/Rs$
Recheio	(°C)	Teste										(%)		(%)		(%)
D-14	100	NORMAL	4,1	,24	1,93	,25	7,09	328,76	2,85	1,50	,22	3,15	69,80	21,23	,17	5,93
			4,2	,24	3,50	,40	13,71	424,54	2,04	1,75	,39	2,87	56,30	13,26	,10	4,65
			4,3	,24	4,98	,45	19,90	677,74	1,48	1,33	,53	2,79	79,82	11,78	,06	3,85
			4,4	,24	6,33	,63	25,58	567,89	—	1,45	,70	2,75	48,17	8,48	—	—
	225°C/1h		4,1	,24	2,02	,24	7,49	392,81	2,98	1,63	,23	3,01	34,73	8,84	,07	2,48
			4,2	,24	3,59	,38	14,08	494,91	2,17	1,92	,40	2,83	27,62	5,58	,04	1,89
			4,3	,24	5,12	,45	20,51	717,82	1,54	1,26	,57	2,77	33,81	4,71	,02	1,55
			4,4	,24	6,51	,61	26,35	631,54	—	1,13	,72	2,74	21,95	3,48	—	—
	250°C/1h		4,1	,24	2,01	,24	7,45	388,93	2,91	2,06	,22	3,01	34,39	8,84	,07	2,44
			4,2	,24	3,57	,39	14	464,63	2,17	2,04	,40	2,83	25,27	5,44	,04	1,87
			4,3	,24	5,12	,45	20,51	717,82	1,52	1,29	,57	2,77	33,81	4,71	,02	1,55
			4,4	,24	6,49	,61	26,27	627,67	—	1,61	,72	2,74	21,81	3,48	—	—
	275°C/1h		4,1	,24	2,02	,24	7,49	392,81	2,86	2,06	,23	3,01	34,73	8,84	,07	2,37
			4,2	,24	3,60	,41	14,13	427,50	2,03	2	,40	2,83	22,12	5,17	,04	1,82
			4,3	,24	5,10	,46	20,43	681,59	1,51	1,29	,57	2,77	31,41	4,61	,02	1,54
			4,4	,24	6,47	,61	26,18	623,81	—	1,69	,72	2,74	21,68	3,48	—	—
	300°C/1h		4,1	,24	2,06	,25	7,66	376,49	2,83	2,19	,23	3,00	31,96	8,49	,07	2,30
			4,2	,24	3,67	,42	14,42	423,38	2,04	2,31	,41	2,82	21,39	5,05	,04	1,82
			4,3	,24	5,18	,45	20,76	734,74	1,54	1,26	,57	2,77	34,61	4,71	,02	1,57
			4,4	,24	6,55	,60	26,52	660,82	—	1,72	,73	2,74	23,35	3,53	—	—
	350°C/1h		4,1	,24	1,98	,23	7,32	410,94	2,87	3	,22	3,02	37,91	9,23	,07	2,33
			4,2	,24	3,59	,43	14,08	386,50	1,97	2,79	,40	2,83	19,07	4,94	,04	1,85
			4,3	,24	5,03	,43	20,13	758,75	1,55	1,33	,56	2,77	37,40	4,93	,03	1,63
			4,4	,24	6,36	,58	25,72	666,75	—	2,03	,70	2,74	24,37	3,65	—	—
	300°C/12h		4,1	,24	2,03	,23	7,53	431,95	3,18	3,15	,23	3,01	39,84	9,22	,09	2,69
			4,2	,24	3,57	,34	14	611,34	2,44	2,90	,40	2,83	38,12	6,24	,05	2,00
			4,3	,24	5,19	,44	20,81	771,49	1,53	1,74	,58	2,76	37,16	4,82	,02	1,60
			4,4	,24	6,53	,59	26,44	679,24	—	2,57	,72	2,74	24,40	3,59	—	—

Tabela B-15 (Continuação)

Material	T.Col	Condição	Rist/Comp	$\Delta\epsilon_{10}$	$\Delta\epsilon_{510}/\epsilon_{510}$	m ₁₀	m ₅₁₀	R ₁₀	R ₅₁₀	D ₁₀	D ₅₁₀	A ₁₀	A ₅₁₀
Recheio	(°C)	Teste			(%)								
D-14	100	NORMAL	4.1	,24	15,90	260	400	2,60	3	7,30	7,70	1,30	1,70
			4.2	,18	10,16	360	480	1,90	2,10	13,70	14,50	1,60	2
			4.3	,12	8,82	600	760	1,42	1,54	19,90	21,10	1,20	1,40
			4.4	,09	6,43	520	620	—	—	25,60	27	1,36	1,54
	225°C/1h		4.1	,11	6,53	360	420	2,91	3,05	7,20	7,60	1,50	1,70
			4.2	,09	4,59	460	520	2,13	2,21	13,60	14,40	1,83	2,01
			4.3	,04	3,53	690	750	1,52	1,56	19,90	21,10	1,22	1,30
			4.4	,03	3,01	610	650	—	—	25,60	27	1,10	1,16
	250°C/1h		4.1	,15	7,35	360	420	2,84	2,98	7,30	7,70	1,90	2,30
			4.2	,09	4,37	440	480	2,13	2,21	13,70	14,50	1,95	2,13
			4.3	,05	3,52	690	750	1,50	1,54	19,80	21	1,24	1,34
			4.4	,04	2,71	610	650	—	—	25,50	26,90	1,57	1,65
	275°C/1h		4.1	,14	6,92	360	420	2,79	2,93	7,50	7,90	2	2,20
			4.2	,08	4,23	410	450	1,99	2,07	14	14,80	1,92	2,08
			4.3	,05	3,52	650	710	1,49	1,53	20,20	21,40	1,24	1,34
			4.4	,05	2,73	600	640	—	—	25,80	27,20	1,64	1,74
	300°C/1h		4.1	,16	7,27	350	410	2,76	2,90	7,10	7,50	2	2,40
			4.2	,10	4,44	400	440	2	2,08	13,70	14,50	2,20	2,40
			4.3	,04	3,53	700	760	1,52	1,56	19,50	20,70	1,22	1,30
			4.4	,05	2,85	640	680	—	—	25	26,40	1,67	1,77
	350°C/1h		4.1	,26	8,58	370	450	2,90	2,94	7,30	7,70	2,70	3,30
			4.2	,13	4,68	370	410	1,93	2,01	13,60	14,40	2,70	2,90
			4.3	,05	3,67	720	800	1,52	1,58	20,20	21,40	1,28	1,38
			4.4	,06	3,11	650	690	—	—	25,70	27,10	1,97	2,09
	300°C/12h		4.1	,27	8,54	390	470	3,09	3,27	7,30	7,70	2,90	3,50
			4.2	,15	5,33	570	650	2,39	2,49	13,60	14,40	2,70	3,10
			4.3	,06	3,49	730	810	1,51	1,55	20,20	21,40	1,68	1,80
			4.4	,08	3,24	660	700	—	—	25,70	27,10	2,49	2,65

Tabela B-16

Material Recheio	T.Col (°C)	Condicao Teste	Kist/Coee	tH	tR	mh	Rs	s	Rs	As10	Δh	$\Delta h/h$ (%)	Δs	$\Delta s/h$ (%)	ΔRs	$\Delta Rs/Rs$ (%)
D-26	100	NORMAL	4.1	.23	2,08	.23	7,94	471,60	3,06	1,25	.25	3,16	111,15	23,57	.19	6,14
			4.2	.23	3,70	.40	14,95	474,44	2,08	1,82	.44	2,92	62,90	13,26	.09	4,51
			4.3	.23	5,25	.48	21,63	677,38	1,53	1,13	.62	2,85	75,58	11,16	.06	3,82
			4.4	.23	6,65	.60	27,66	681,15	—	1,30	.78	2,81	60,16	8,83	—	—
	225°C/1h		4.1	.23	1,97	.22	7,49	444,62	3,06	1,65	.23	3,09	42,87	9,64	.08	2,65
			4.2	.23	3,48	.36	14	518,15	2,23	1,96	.41	2,90	30,52	5,89	.04	1,98
			4.3	.23	4,98	.43	20,47	743,74	1,57	1,28	.58	2,84	36,66	4,93	.03	1,43
			4.4	.23	6,33	.57	26,28	683,85	—	1,55	.74	2,81	25,43	3,72	—	—
	250°C/1h		4.1	.23	2,02	.22	7,71	467,48	3,18	1,81	.24	3,07	45,07	9,64	.09	2,69
			4.2	.23	3,56	.35	14,34	573,67	2,31	1,88	.42	2,90	34,75	6,06	.05	2,00
			4.3	.23	5,09	.43	20,94	776,96	1,61	1,31	.59	2,84	38,30	4,93	.03	1,42
			4.4	.23	6,47	.58	26,89	690,01	—	1,56	.75	2,81	25,22	3,65	—	—
	275°C/1h		4.1	.23	2	.22	7,62	458,26	3,18	1,88	.23	3,08	44,19	9,64	.09	2,69
			4.2	.23	3,54	.35	14,26	567,25	2,25	2	.41	2,90	34,37	6,06	.04	1,98
			4.3	.23	5,05	.44	20,77	730,43	1,58	1,36	.59	2,84	35,19	4,82	.03	1,46
			4.4	.23	6,42	.58	26,67	679,38	—	1,72	.75	2,81	24,83	3,65	—	—
	300°C/1h		4.1	.23	2,10	.22	8,05	505,24	2,92	1,88	.25	3,06	48,71	9,64	.08	2,65
			4.2	.23	3,54	.36	14,26	536,17	2,18	2	.41	2,90	31,58	5,89	.04	1,94
			4.3	.23	5,04	.45	20,72	695,56	1,58	1,31	.59	2,84	32,77	4,71	.03	1,60
			4.4	.23	6,41	.57	26,63	701,24	—	1,73	.75	2,81	26,08	3,72	—	—
	350°C/1h		4.1	.23	1,97	.20	7,49	537,79	3,33	2,83	.23	3,09	57,04	10,60	.09	2,83
			4.2	.23	3,50	.34	14,09	587,60	2,34	2,76	.41	2,90	36,64	6,24	.05	2,03
			4.3	.23	5,03	.43	20,68	758,75	1,60	1,46	.59	2,84	37,40	4,93	.03	1,67
			4.4	.23	6,36	.55	26,41	741,46	—	2,32	.74	2,81	28,57	3,85	—	—
	300°C/12h		4.1	.23	2,08	.20	7,97	599,75	3,44	3,17	.24	3,06	63,58	10,60	.10	2,94
			4.2	.23	3,60	.32	14,52	701,79	2,45	2,65	.42	2,90	46,49	6,62	.05	2,08
			4.3	.23	5,16	.43	21,24	798,48	1,56	1,67	.60	2,83	39,36	4,93	.03	1,71
			4.4	.23	6,43	.53	26,72	816,15	—	2,68	.75	2,81	32,64	4,00	—	—

Tabela B-16 (Continuação)

Material	T _{Col}	Condição	Wisi/Comp	Δt_{10}	$\Delta t_{510}/\Delta t_{10}$	min	max	R _{min}	R _{max}	D _{min}	D _{max}	A _{min}	A _{max}
Recheio	(°C)	Teste			(%)								
D-26	100	NORMAL	4,1	,21	16,94	400	600	2,90	3,30	7,30	7,70	1	1,40
			4,2	,20	10,98	410	530	1,99	2,17	13,60	14,40	1,60	2
			4,3	,10	8,85	600	760	1,47	1,59	19,90	21,10	1	1,20
			4,4	,09	6,68	620	740	—	—	25,60	27	1,21	1,39
	225°C/1h		4,1	,12	7,28	400	480	2,98	3,14	7,50	7,90	1,50	1,70
			4,2	,09	4,75	490	550	2,19	2,27	13,90	14,70	1,87	2,05
			4,3	,05	3,73	700	780	1,56	1,62	20,30	21,50	1,23	1,33
			4,4	,04	2,87	660	700	—	—	26,10	27,70	1,51	1,59
	250°C/1h		4,1	,14	7,56	430	510	3,09	3,27	7,40	7,80	1,70	1,90
			4,2	,09	4,80	540	600	2,26	2,36	13,90	14,70	1,79	1,97
			4,3	,05	3,70	740	820	1,58	1,64	20,20	21,40	1,26	1,36
			4,4	,04	2,80	670	710	—	—	25,90	27,50	1,52	1,60
	275°C/1h		4,1	,14	7,50	420	500	3,09	3,27	7,80	8,20	1,80	2
			4,2	,10	4,93	540	600	2,21	2,29	13,90	14,70	1,90	2,10
			4,3	,05	3,65	690	770	1,53	1,61	20,10	21,30	1,31	1,41
			4,4	,05	2,85	660	700	—	—	25,80	27,40	1,67	1,77
	300°C/1h		4,1	,14	7,50	450	550	2,84	3	7,30	7,70	1,80	2
			4,2	,10	4,93	510	570	2,14	2,22	13,70	14,50	1,90	2,10
			4,3	,05	3,80	670	730	1,55	1,61	20,10	21,30	1,26	1,36
			4,4	,05	2,98	670	730	—	—	25,70	27,10	1,68	1,78
	350°C/1h		4,1	,27	9,35	480	600	3,24	3,42	7,80	8,20	2,50	3,10
			4,2	,15	5,36	550	630	2,29	2,39	14,10	14,90	2,60	3
			4,3	,05	3,67	720	800	1,57	1,63	20,60	21,80	1,41	1,51
			4,4	,08	3,39	710	770	—	—	25,90	27,50	2,24	2,40
	300°C/12h		4,1	,29	9,25	540	660	3,30	3,50	7,80	8,20	2,90	3,50
			4,2	,15	5,66	650	750	2,40	2,50	14,10	14,90	2,40	2,80
			4,3	,06	3,74	760	840	1,53	1,59	20,60	21,80	1,61	1,73
			4,4	,10	3,64	790	850	—	—	25,90	27,50	2,60	2,80

Tabela P-17

Material Recheio	T.Col (°C)	Condição Teste	Hist/Comp	IR	IR	sh	Da	n	Rs	As10	ΔDa	$\Delta Da/Da$ (%)	Δn	$\Delta n/n$ (%)	ΔRs	$\Delta Rs/Rs$ (%)
E-14	100	NORMAL	4.1	,24	2,23	,23	8,27	542,25	3,57	1,13	,25	3,03	127,77	23,56	,19	5,26
			4.2	,24	4,43	,50	17,44	434,30	1,37	1,67	,49	2,79	46,07	10,61	,05	4,00
			4.3	,24	5,65	,55	22,54	585,16	1,47	,91	,62	2,74	56,40	9,64	,05	3,45
			4.4	,24	7,15	,65	28,79	670,95	—	1,18	,78	2,71	54,70	8,15	—	—
	225°C/1h		4.1	,24	2,08	,20	7,67	599,75	3,26	1,60	,23	2,97	63,58	10,60	,07	2,07
			4.2	,24	4,13	,54	16,21	324,35	1,35	—	,45	2,78	12,75	3,93	,02	1,57
			4.3	,24	5,36	,53	21,33	567,13	1,44	—	,58	2,74	22,69	4,00	,02	1,46
			4.4	,24	6,75	,61	27,13	678,97	—	1,29	,74	2,71	23,60	3,48	—	—
	250°C/1h		4.1	,24	2,11	,20	7,79	617,17	3,08	1,60	,23	2,97	65,42	10,60	,06	1,94
			4.2	,24	4,18	,59	16,42	278,32	1,27	—	,46	2,78	10,02	3,60	,02	1,32
			4.3	,24	5,39	,53	21,46	573,49	1,48	—	,59	2,74	22,94	4,00	,02	1,45
			4.4	,24	6,82	,61	27,42	693,12	—	1,41	,74	2,71	24,09	3,48	—	—
	275°C/1h		4.1	,24	2,04	,21	7,50	523,27	3,07	1,67	,22	2,98	52,84	10,10	,06	1,90
			4.2	,24	4,15	,60	16,29	265,27	1,19	—	,45	2,78	9,39	3,54	,02	1,51
			4.3	,24	5,31	,55	21,13	516,85	1,42	—	,58	2,74	19,93	3,86	,02	1,44
			4.4	,24	6,71	,61	26,96	670,95	—	1,42	,73	2,71	23,32	3,48	—	—
	300°C/1h		4.1	,24	2,14	,21	7,92	575,82	2,99	1,93	,23	2,96	58,14	10,10	,05	1,71
			4.2	,24	4,43	,69	17,46	228,57	1,01	—	,48	2,77	7,04	3,08	,01	1,44
			4.3	,24	5,51	,57	21,96	518,15	1,40	—	,60	2,73	19,28	3,72	,02	1,42
			4.4	,24	6,91	,61	27,79	711,54	—	1,45	,75	2,71	24,73	3,47	—	—
	350°C/1h		4.1	,24	2,04	,19	7,50	639,23	2,61	2,58	,22	2,98	71,32	11,16	,04	1,32
			4.2	,24	4,30	,83	16,92	148,83	,82	—	,47	2,77	3,82	2,57	,01	1,41
			4.3	,24	5,27	,57	20,96	473,99	1,34	—	,57	2,74	17,64	3,72	,02	1,44
			4.4	,24	6,60	,60	26,50	670,95	—	1,93	,72	2,71	23,71	3,53	—	—
	300°C/12h		4.1	,24	1,96	,18	7,17	657,46	2,61	2,73	,22	3,00	77,43	11,78	,05	1,99
			4.2	,24	3,69	,60	14,38	209,73	1,48	—	,40	2,80	7,43	3,54	,02	1,45
			4.3	,24	5,12	,54	20,33	498,49	1,29	—	,56	2,74	19,58	3,93	,02	1,52
			4.4	,24	6,35	,58	25,46	664,65	—	2,05	,69	2,72	24,29	3,65	—	—

Tabela B-17 (Continuação)

Material	T, Col	Condição	Dist/Comp	ΔA_{s10}	$\Delta KSI6/A_{s10}$	σ_{s10}	σ_{s21}	K_{s10}	K_{s21}	σ_{s10}	σ_{s21}	A_{s10}	A_{s21}
Recheio	(°C)	Teste			(%)								
E-14	100	NORMAL	4,1	,20	17,70	400	600	3,40	3,80	8,10	8,30	,90	1,30
			4,2	,14	8,23	380	480	1,32	1,42	16,70	18,10	1,60	1,80
			4,3	,06	6,82	520	640	1,42	1,32	21,90	23,10	,85	,97
			4,4	,07	6,30	620	720	—	—	28	29,60	1,11	1,25
	225°C/1h		4,1	,13	8,32	340	660	3,19	3,33	7,50	7,90	1,50	1,70
			4,2	—	—	310	330	1,33	1,37	15,80	16,60	—	—
			4,3	—	—	350	390	1,42	1,46	20,70	21,90	—	—
			4,4	,04	2,79	660	700	—	—	26,40	27,80	1,25	1,33
	250°C/1h		4,1	,13	8,32	360	680	3,02	3,14	7,60	8	1,50	1,70
			4,2	—	—	270	290	1,25	1,29	15,90	16,90	—	—
			4,3	—	—	350	390	1,46	1,50	20,90	22,10	—	—
			4,4	,04	2,65	670	710	—	—	26,70	28,10	1,37	1,45
	275°C/1h		4,1	,14	8,23	470	570	3,01	3,13	7,30	7,70	1,60	1,80
			4,2	—	—	256	274	1,17	1,21	15,90	16,70	—	—
			4,3	—	—	300	340	1,40	1,44	20,50	21,70	—	—
			4,4	,04	2,70	650	690	—	—	26,30	27,70	1,38	1,46
	300°C/1h		4,1	,16	8,52	320	640	2,94	3,04	7,76	8,10	1,70	2,10
			4,2	—	—	221	235	1	1,02	17	18	—	—
			4,3	—	—	300	340	1,38	1,42	21,40	22,60	—	—
			4,4	,04	2,74	690	730	—	—	27	28,60	1,41	1,49
	350°C/1h		4,1	,24	9,46	370	710	2,57	2,65	7,30	7,70	2,40	2,80
			4,2	—	—	145	153	,81	,83	16,40	17,40	—	—
			4,3	—	—	460	500	1,32	1,36	20,40	21,60	—	—
			4,4	,06	2,91	650	690	—	—	25,80	27,20	1,87	1,99
	300°C/12h		4,1	,28	10,25	380	740	2,56	2,66	7	7,40	2,40	3
			4,2	—	—	203	217	1,46	1,50	14	14,80	—	—
			4,3	—	—	480	520	1,27	1,31	19,70	20,90	—	—
			4,4	,07	3,18	640	680	—	—	24,80	26,20	1,98	2,12

Tabela B-18

Material	T _{Col}	Condição	Dist/Comp	tH	tR	wh	Bu	a	Rs	As10	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)	Δa	$\Delta a/n$ (%)	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)
Recheio	(°C)	Teste														
I-26	100	NORMAL	4,1	,24	1,85	,15	6,84	843,46	3,47	1,40	,22	3,20	297,91	35,32	,25	7,27
			4,2	,24	3,40	,38	13,41	455,82	2,00	2,20	,39	2,90	64,46	14,14	,10	4,80
			4,3	,24	4,80	,45	19,34	630,90	1,49	1,06	,54	2,82	74,31	11,78	,06	4,35
			4,4	,24	6	,50	24,42	798,48	—	1,06	,68	2,78	84,61	10,60	—	—
		225°C/1h	4,1	,24	1,87	,16	6,92	757,43	3,13	1,21	,21	3,07	100,34	13,25	,08	2,47
			4,2	,24	3,52	,46	13,92	324,69	1,73	—	,40	2,86	14,99	4,62	,03	1,79
			4,3	,24	4,84	,44	19,51	670,95	1,51	,96	,53	2,80	32,33	4,82	,03	1,74
			4,4	,24	6,06	,51	24,68	782,90	—	1,16	,68	2,77	32,54	4,16	—	—
		250°C/1h	4,1	,24	1,85	,17	6,84	656,67	3,28	1,38	,21	3,07	81,89	12,47	,09	2,68
			4,2	,24	3,44	,40	13,58	410,11	1,92	3,24	,39	2,86	21,75	5,30	,04	1,90
			4,3	,24	4,81	,44	19,38	662,65	1,50	1,08	,54	2,80	31,93	4,82	,03	1,76
			4,4	,24	6,01	,50	24,47	801,14	—	1,27	,68	2,77	33,96	4,24	—	—
		275°C/1h	4,1	,24	1,86	,16	6,88	749,35	3,25	1,46	,21	3,07	99,27	13,25	,09	2,64
			4,2	,24	3,46	,42	13,66	376,32	1,84	3,29	,39	2,86	19,02	5,05	,03	1,84
			4,3	,24	4,82	,45	19,42	636,17	1,49	1,07	,54	2,80	29,97	4,71	,03	1,74
			4,4	,24	6,02	,50	24,51	803,81	—	1,35	,68	2,77	34,07	4,24	—	—
		300°C/1h	4,1	,24	1,88	,16	6,97	765,56	3,46	1,75	,21	3,06	101,41	13,25	,10	2,88
			4,2	,24	3,44	,37	13,58	479,31	2,03	2,68	,39	2,86	27,48	5,73	,04	1,95
			4,3	,24	4,84	,44	19,51	670,95	1,54	1,13	,53	2,80	32,33	4,82	,03	1,75
			4,4	,24	6,07	,50	24,72	817,22	—	1,50	,68	2,77	34,64	4,24	—	—
		350°C/1h	4,1	,24	1,73	,16	6,33	648,27	3,51	2,60	,20	3,11	85,89	13,25	,11	3,05
			4,2	,24	3,22	,34	12,64	497,34	2,13	3,05	,36	2,88	31,02	6,24	,04	2,02
			4,3	,24	4,63	,44	18,62	613,99	1,50	1,16	,52	2,80	29,59	4,82	,03	1,79
			4,4	,24	5,80	,48	23,58	809,61	—	2,03	,65	2,77	35,75	4,42	—	—
		300°C/12h	4,1	,24	1,76	,14	6,46	876,34	3,84	4,71	,20	3,10	132,65	15,14	,14	3,62
			4,2	,24	3,13	,28	12,26	692,91	2,44	3,19	,35	2,88	52,46	7,57	,06	2,26
			4,3	,24	4,56	,41	18,32	685,90	1,52	1,31	,51	2,81	35,46	5,17	,03	1,94
			4,4	,24	5,66	,44	22,98	917,55	—	3	,64	2,78	44,19	4,82	—	—

Tabela B-18 (Continuacao)

Material Resina	T _{Col} (°C)	Condicao Teste	Mist/Comp	Δ des10	Δ des10/ho10 (%)	maia	mmas	Rmaia	Rmas	Rmaia	Rmas	Assaia	Assas
E-26	100	NORMAL	4.1	.36	26,01	500	1100	3,30	3,70	6,60	7	1	1,80
			4.2	.26	11,63	400	520	1,90	2,10	13	13,80	1,90	2,50
			4.3	.10	9,08	560	700	1,43	1,55	18,80	19,80	1	1,20
			4.4	.09	8,10	720	880	—	—	23,70	25,10	.97	1,15
	225°C/1h		4.1	.12	9,79	700	900	3,05	3,21	6,70	7,10	1,10	1,30
			4.2	—	—	310	330	1,70	1,76	13,50	14,30	—	—
			4.3	.03	3,40	640	700	1,48	1,54	18,90	20,10	.93	.99
			4.4	.04	3,25	750	810	—	—	24	25,40	1,12	1,20
	250°C/1h		4.1	.14	10,04	580	740	3,19	3,37	6,60	7	1,30	1,50
			4.2	.17	5,27	390	430	1,88	1,96	13,20	14	3	3,40
			4.3	.04	3,61	630	690	1,47	1,53	18,90	19,90	1,04	1,12
			4.4	.04	3,29	770	830	—	—	23,80	25,20	1,23	1,31
	275°C/1h		4.1	.14	9,86	600	800	3,16	3,34	6,70	7,10	1,40	1,60
			4.2	.17	5,27	360	400	1,81	1,87	13,30	14,10	3,10	3,50
			4.3	.04	3,53	610	670	1,46	1,52	18,90	19,90	1,03	1,11
			4.4	.04	3,29	770	830	—	—	23,80	25,20	1,31	1,39
	300°C/1h		4.1	.18	10,16	700	900	3,40	3,60	6,80	7,20	1,60	2
			4.2	.14	5,13	450	510	1,99	2,07	13,20	14	2,60	2,80
			4.3	.04	3,72	640	700	1,51	1,57	18,90	20,10	1,09	1,17
			4.4	.05	3,35	790	850	—	—	24	25,40	1,45	1,55
	350°C/1h		4.1	.29	11,34	570	730	3,40	3,60	6,10	6,50	2,30	2,90
			4.2	.18	5,86	470	530	2,09	2,17	12,20	13	2,80	3,20
			4.3	.04	3,77	580	640	1,47	1,53	18,10	19,10	1,12	1,20
			4.4	.07	3,69	770	850	—	—	23	24,20	1,96	2,10
	300°C/12h		4.1	.73	15,46	800	1000	3,70	3,90	6,30	6,70	4	5,40
			4.2	.22	6,93	640	740	2,38	2,50	11,90	12,70	3	3,40
			4.3	.05	3,80	640	720	1,49	1,55	17,80	18,80	1,26	1,36
			4.4	.14	4,65	880	960	—	—	22,40	23,60	2,90	3,10

Tabela B-19

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Recheio	Hist/Comp	mm	mm	Rmax	Rmax	Rmin	Rmax	Área	Área
NORMAL	100	C-0	1,1	900	1700	4,80	5,40	11,10	11,70	,80	1,20
			1,2	1000	1400	5,30	5,70	20,80	22	1,10	1,30
			1,3	1300	1500	5,60	5,80	39	41	1,10	1,24
			1,4	1410	1550	—	—	74	78	1,15	1,23
		D-0	1,1	500	1300	4,10	5,10	11,50	12,30	,50	1,10
			1,2	800	1400	4,50	5,10	21,60	22,80	1,10	1,50
			1,3	900	1300	5	5,40	40	42	1,20	1,60
			1,4	1200	1400	—	—	75	79	1,25	1,41
		C-14	1,1	390	570	2,90	3,30	9,20	9,80	,90	1,30
			1,2	440	560	3,20	3,38	17,20	18,20	1,20	1,40
			1,3	490	550	3,41	3,53	32,10	33,90	1,26	1,40
			1,4	570	610	—	—	59	63	1,31	1,39
		D-14	1,1	500	700	3,30	3,70	10,40	11	1	1,40
			1,2	590	750	3,80	4	19,20	20,40	1,30	1,50
			1,3	660	760	3,96	4,10	36	38	1,29	1,43
			1,4	710	770	—	—	67	71	1,34	1,42
		E-14	1,1	500	900	3,30	3,90	12,60	13,40	,90	1,50
			1,2	500	700	3,60	4	23,10	24,50	,80	1,20
			1,3	630	790	3,70	3,90	43	45	1,10	1,30
			1,4	620	700	—	—	79	83	1,08	1,18
		C-26	1,1	500	700	3,20	3,60	10,20	10,80	,80	1,20
			1,2	530	690	3,60	3,80	19,10	20,30	1	1,20
			1,3	600	700	3,84	3,98	36	38	1,09	1,21
			1,4	690	750	—	—	67	71	1,14	1,22
		D-26	1,1	500	1100	3,50	4,30	11,30	12,10	,70	1,30
			1,2	600	1000	3,80	4,20	21	22,20	,80	1,20
			1,3	700	900	4	4,20	39	41	1,04	1,24
			1,4	740	860	—	—	72	76	1,13	1,27
		E-26	1,1	500	1500	3,40	4,20	10,10	10,70	,70	1,30
			1,2	500	700	3,70	4,10	18,70	19,90	,80	1,20
			1,3	700	900	3,90	4,10	35	37	,90	1,10
			1,4	670	790	—	—	65	69	1,06	1,20

Tabela D-20

Condição Teste	T, Col (°C)	Material Recheio	Dist/Comp	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
NORMAL	145	C-O	1,4	900	1500	3,60	4,20	12,10	12,70	,90	1,30
			1,5	1000	1400	3,80	4,20	19,60	20,60	1	1,20
			1,6	1200	1400	4,10	4,30	31,70	33,30	1,03	1,19
			1,7	1290	1450	—	—	51	53	1,08	1,20
		D-O	1,4	600	1400	3,20	4,20	11,90	12,70	,70	1,30
			1,5	800	1600	3,60	4,20	19,40	20,60	,90	1,30
			1,6	1000	1400	3,90	4,30	31,30	32,90	1	1,40
			1,7	1100	1300	—	—	51	53	1	1,20
		C-14	1,4	350	490	2,30	2,50	9,40	10	,90	1,30
			1,5	440	560	2,48	2,66	15,30	16,10	1,20	1,40
			1,6	470	550	2,49	2,61	24,90	26,30	1,24	1,40
			1,7	470	510	—	—	41	43	1,21	1,31
		D-14	1,4	400	600	2,50	2,90	9,70	10,30	,90	1,30
			1,5	480	620	2,80	3	16,30	17,30	1,20	1,40
			1,6	570	670	3,03	3,17	27,10	28,70	1,21	1,37
			1,7	680	760	—	—	45	47	1,31	1,41
		E-14	1,4	400	800	2,30	2,90	11,90	12,70	,80	1,20
			1,5	500	700	2,50	2,90	19,20	20,40	,80	1,20
			1,6	480	620	2,70	2,90	31,40	33,20	1,10	1,30
			1,7	540	640	—	—	52	54	1,07	1,23
		C-26	1,4	500	700	2,60	3	10,40	11,20	1,08	1,12
			1,5	550	730	2,80	3	17	18,20	1,19	1,21
			1,6	570	690	2,87	3,01	27,70	29,50	1,12	1,28
			1,7	610	690	—	—	45	47	1,12	1,22
		D-26	1,4	300	700	2,50	3,10	11,30	12,10	,70	1,30
			1,5	500	900	2,90	3,30	18,20	19,40	,90	1,30
			1,6	600	800	2,90	3,30	29,80	31,60	,90	1,10
			1,7	680	840	—	—	49	51	1,02	1,20
		E-26	1,4	400	600	2,50	2,90	10,30	10,90	,80	1
			1,5	550	710	2,80	3	16,60	17,60	,90	1,10
			1,6	600	720	2,96	3,10	27	28,60	1,07	1,21
			1,7	680	760	—	—	44	46	1,13	1,23

Tabela D-21

CONDICAO TESTE	T.COL (°C)	MATERIAL RECHEIO	MIST/COMP	naia	naat	Rsaia	Rsaat	Dsaia	Dsaat	Asaia	Asaat
NORMAL	120	C-0	2.1	600	1000	3,30	3,90	7,20	7,60	1	1,80
			2.2	700	1100	3,80	4,20	12,50	13,30	,90	1,30
			2.3	1100	1300	4,10	4,50	21,60	22,80	1	1,20
			2.4	1070	1250	—	—	37	39	1,19	1,35
		D-0	2.1	400	800	3,10	3,70	7,40	7,80	1	1,60
			2.2	700	1100	3,70	4,10	12,60	13,40	1,50	1,90
			2.3	800	1000	4	4,20	22,10	23,30	1,40	1,60
			2.4	970	1130	—	—	38	40	1,38	1,54
		C-14	2.1	380	460	2,39	2,53	6,30	6,70	1,30	1,50
			2.2	410	470	2,57	2,67	10,90	11,50	1,39	1,53
			2.3	430	470	2,74	2,80	18,70	19,70	1,39	1,49
			2.4	490	510	—	—	31,90	33,70	1,43	1,49
		D-14	2.1	400	600	2,60	3	6,70	7,10	1,10	1,50
			2.2	420	580	2,80	3,20	11,60	12,40	1,30	1,70
			2.3	590	730	3,20	3,40	20,10	21,30	1,40	1,60
			2.4	620	700	—	—	35	37	1,50	1,66
		E-14	2.1	400	800	2,80	3,20	7,60	8	,90	1,30
			2.2	500	700	3,10	3,50	13	13,80	1,20	1,60
			2.3	660	820	3,40	3,60	22,50	23,70	1,10	1,30
			2.4	700	780	—	—	39	41	1,11	1,23
		C-26	2.1	410	510	2,65	2,83	6,40	6,80	1,30	1,50
			2.2	480	560	2,86	2,98	11,20	12	1,10	1,24
			2.3	530	590	3,13	3,21	19,40	20,60	1,17	1,27
			2.4	620	660	—	—	33	35	1,21	1,27
		D-26	2.1	400	600	2,60	3	6,80	7,20	1	1,60
			2.2	500	700	2,90	3,30	11,60	12,40	1	1,40
			2.3	560	700	3,20	3,40	20,20	21,40	1,10	1,30
			2.4	620	720	—	—	35	37	1,29	1,43
		E-26	2.1	500	1100	3,10	3,70	6,40	6,80	,80	1,20
			2.2	600	1000	3,30	3,70	11,20	11,80	,80	1
			2.3	700	900	3,50	3,70	19,20	20,40	,90	1,10
			2.4	710	830	—	—	33,20	35	1,01	1,15

Tabela P-22

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Recheio	Mist/Comp	min	max	Psmin	Psmax	Pemin	Pemax	Asmin	Asmax
NORMAL	90	C-0	3,1	600	800	3,10	3,30	15,90	16,70	1,70	2,10
			3,2	900	1100	1,73	1,85	25,50	26,90	3,10	3,90
			3,3	880	1040	3,62	3,80	32,30	34,10	1,34	1,52
			3,4	1270	1430	2,17	2,25	51	53	1,08	1,18
			3,5	1080	1180	—	—	66	70	1,48	1,58
		D-0	3,1	400	600	2,70	3,10	16	17	1,60	2,20
			3,2	600	800	1,44	1,62	26,10	27,50	2,10	2,90
			3,3	600	800	3,10	3,50	33	34,80	—	—
			3,4	1100	1300	2,06	2,22	52	54	1,40	1,60
			3,5	900	1060	—	—	67	71	1,43	1,61
		C-14	3,1	300	380	2,11	2,27	13,10	13,90	1,90	2,30
			3,2	390	470	1,01	1,07	21,10	22,30	—	—
			3,3	300	340	2,08	2,16	26,60	28	—	—
			3,4	500	540	1,43	1,47	41	43	1,24	1,34
			3,5	430	470	—	—	54	56	1,57	1,67
		D-14	3,1	270	410	2,20	2,60	15	15,80	,90	1,30
			3,2	420	580	1,19	1,33	24,40	25,80	—	—
			3,3	410	530	2,40	2,60	30,90	32,70	—	—
			3,4	680	840	1,73	1,85	47	49	1,08	1,26
			3,5	620	720	—	—	62	66	1,48	1,66
		E-14	3,1	520	660	2,80	3	16,70	17,70	1,30	1,70
			3,2	770	930	2,09	2,19	26,60	28	2,80	3,40
			3,3	420	460	1,61	1,67	39	41	1,66	1,80
			3,4	590	630	1,79	1,85	52	54	1,05	1,13
			3,5	750	810	—	—	69	73	1,30	1,38
		C-26	3,1	360	460	2,40	2,60	14,40	15,40	1,20	1,60
			3,2	560	700	1,42	1,52	23,10	24,50	2,10	2,70
			3,3	390	450	2,24	2,34	30,40	32,20	2,10	2,30
			3,4	650	730	1,68	1,74	46	48	1,08	1,18
			3,5	640	700	—	—	59	63	1,23	1,31
		D-26	3,1	300	500	2,40	2,80	15,20	16,20	1,10	1,70
			3,2	600	800	1,27	1,43	24,40	25,80	1,70	2,30
			3,3	430	570	2,40	2,60	30,90	32,70	—	—
			3,4	640	800	1,79	1,91	47	49	1,10	1,30
			3,5	680	800	—	—	62	66	1,40	1,60
		E-26	3,1	400	800	2,80	3,40	14,10	14,90	,80	1,20
			3,2	700	1100	1,50	1,70	22,70	24,10	1,30	1,90
			3,3	430	550	2,30	2,50	30	31,60	2,20	2,80
			3,4	610	750	1,71	1,83	45	47	1,03	1,21
			3,5	730	870	—	—	58	62	1,02	1,18

Tabela B-23

Condição Teste	T.Col (°C)	Material Recheio	Hist/Comp	seis	seis	Rseis	Rseis	Rseis	Rseis	Rseis	Rseis
NORMAL	100	C-0	4,1	500	900	3,60	4,20	7,60	8	,80	1,20
			4,2	700	1100	2,90	3,30	14	14,80	1,20	1,68
			4,3	1000	1400	1,75	1,91	21	22,20	1,10	1,30
			4,4	900	1100	—	—	26,50	27,90	1,08	1,26
		D-0	4,1	350	530	3,20	3,60	7,80	8,20	1,30	1,70
			4,2	600	800	2,60	2,80	14,60	15,40	1,20	1,60
			4,3	900	1100	1,65	1,79	21,60	22,80	1,30	1,50
			4,4	740	880	—	—	27,50	28,90	1,60	1,80
		C-14	4,1	270	310	2,43	2,55	6,50	6,90	1,50	1,70
			4,2	340	380	1,81	1,87	12,20	13	1,72	1,86
			4,3	470	510	1,23	1,27	18	19	1,39	1,49
			4,4	410	430	—	—	23	24,20	1,25	1,31
		D-14	4,1	260	400	2,60	3	6,90	7,30	1,30	1,70
			4,2	360	480	1,90	2,10	13,30	14,10	1,60	2
			4,3	600	760	1,42	1,54	19,30	20,50	1,20	1,40
			4,4	520	620	—	—	24,90	26,30	1,36	1,54
		E-14	4,1	400	600	3,40	3,80	8,10	8,50	,90	1,30
			4,2	380	480	1,32	1,42	16,90	17,90	1,60	1,80
			4,3	520	640	1,42	1,52	21,90	23,10	,85	,97
			4,4	620	720	—	—	28	29,60	1,11	1,25
		C-26	4,1	350	430	2,76	2,90	7	7,40	1,20	1,40
			4,2	370	410	1,86	1,94	13,30	14,10	2,10	2,30
			4,3	570	630	1,39	1,43	19,20	20,40	1,17	1,27
			4,4	570	610	—	—	26,90	28,50	1,23	1,31
		D-26	4,1	400	600	2,90	3,30	7,70	8,10	1	1,40
			4,2	410	530	1,99	2,17	14,60	15,40	1,60	2
			4,3	600	760	1,47	1,59	21	22,20	1	1,20
			4,4	620	740	—	—	27	28,60	1,21	1,39
		E-26	4,1	500	1100	3,30	3,70	6,60	7	1	1,80
			4,2	400	520	1,90	2,10	13	13,80	1,90	2,50
			4,3	560	700	1,43	1,55	18,80	19,80	1	1,20
			4,4	720	880	—	—	23,70	25,10	,97	1,15

Tabela B-24 (1-2 cm 18 de vidro)

Tabela D-24 (1-2 cm IS de vidro)																	
Material	T.Col	Condição	Teste	tn	tr	wh	Da	a	Rs	As10	Δa	$\Delta a/Pa$ (%)	Δn	$\Delta n/n$ (%)	$\Delta a/R$ (%)		
Recheio	(°C)																
A-0	120	M2=12	ml/min	2.1	,37	6,78	,28	17,17	3178,28	4,11	1,20	,51	2,97	395,87	12,46	,13	3,23
				2.2	,37	9,52	,50	24,49	2008,77	4,92	1,12	,71	2,92	141,81	7,06	,10	1,94
				2.3	,37	14,88	,78	38,87	2001,75	5,29	1,15	1,12	2,87	90,20	4,51	,06	1,22
				2.4	,37	24,17	1,28	63,73	1966,33	—	1,18	1,81	2,84	54,08	2,75	—	—
		M2=17	ml/min	2.1	,37	3,70	,21	8,91	1748,99	5,09	1,35	,28	3,12	148,17	8,47	,12	2,32
				2.2	,37	6,04	,33	15,18	1821,62	5,41	1,26	,45	2,99	96,45	5,29	,08	1,42
				2.3	,37	10,10	,55	26,05	1869,90	5,68	1,37	,76	2,91	60,00	3,21	,05	,86
				2.4	,37	17,14	,91	44,92	1974,77	—	1,23	1,29	2,86	38,37	1,94	—	—
		M2=20	ml/min	2.1	,37	3,08	,18	7,24	1559,94	5,03	1,33	,23	3,19	150,19	9,63	,13	2,56
				2.2	,37	5,18	,31	12,86	1562,00	5,27	1,30	,39	3,02	89,42	5,72	,08	1,56
				2.3	,37	8,79	,50	22,55	1714,37	5,52	1,28	,66	2,92	60,52	3,53	,05	,94
				2.4	,37	15,08	,84	39,40	1780,80	—	1,29	1,13	2,87	37,34	2,10	—	—
		M2=24	ml/min	2.1	,37	2,77	,18	6,41	1385,92	4,88	1,17	,21	3,24	139,80	10,69	,14	2,80
				2.2	,37	4,63	,28	11,41	1574,07	5,25	1,26	,35	3,05	101,03	6,42	,09	1,74
				2.3	,37	7,87	,45	20,07	1694,56	5,37	1,26	,59	2,94	66,47	3,92	,06	1,03
				2.4	,37	13,42	,77	34,94	1698,16	—	1,18	1,01	2,88	39,09	2,30	—	—
		M2=27	ml/min	2.1	,37	2,48	,15	5,65	1519,81	4,83	1	,19	3,30	178,84	11,77	,15	3,09
				2.2	,37	4,16	,26	10,14	1436,74	5,02	1,42	,31	3,08	98,17	6,83	,09	1,84
				2.3	,37	7,08	,43	17,95	1536,66	5,32	1,29	,53	2,96	63,82	4,15	,06	1,13
				2.4	,37	12,13	,69	31,48	1704,01	—	1,26	,91	2,89	43,48	2,55	—	—

Tabela B-24 (Contínuo)

Material	T.Col	Condição	Teste	Δa_{10}	$\Delta a_{10}/a_{10}$ (%)	a_{10}	a_{20}	R_{a10}	R_{a20}	R_{a10}	R_{a20}	a_{10}	a_{20}	R_{a10}	R_{a20}
Recheio	(°C)														
A-0	120	M2=12	ml/min	2,1	,11	9,18	2800	3600	4	4,20	16,70	17,70	1,10	1,30	
				2,2	,06	5,47	1900	2100	4,80	5	23,80	25,20	1,04	1,18	
				2,3	,04	3,43	1910	2090	5,23	5,35	38	40	1,11	1,19	
				2,4	,02	2,10	1920	2020	—	—	62	64	1,16	1,20	
		M2=17	ml/min	2,1	,09	6,59	1600	1800	5	5,20	8,60	9,20	1,26	1,44	
				2,2	,05	3,86	1700	1900	5,33	5,49	14,80	15,60	1,21	1,31	
				2,3	,03	2,08	1810	1930	5,63	5,73	25,20	26,80	1,34	1,40	
				2,4	,02	1,44	1930	2010	—	—	44	46	1,21	1,25	
		M2=20	ml/min	2,1	,10	7,35	1400	1800	4,90	5,10	7	7,40	1,20	1,40	
				2,2	,06	4,45	1470	1650	5,19	5,35	12,50	13,30	1,24	1,36	
				2,3	,03	2,69	1650	1770	5,47	5,57	21,90	23,30	1,25	1,31	
				2,4	,02	1,63	1740	1820	—	—	38	40	1,27	1,31	
		M2=24	ml/min	2,1	,09	7,74	1300	1500	4,80	5	6,20	6,60	1,08	1,26	
				2,2	,06	5,01	1500	1700	5,16	5,34	11	11,80	1,20	1,32	
				2,3	,04	2,94	1620	1760	5,31	5,43	19,50	20,70	1,22	1,30	
				2,4	,02	1,78	1660	1740	—	—	34	36	1,16	1,20	
		M2=27	ml/min	2,1	,09	8,80	1300	1700	4,60	5	5,40	5,80	,91	1,09	
				2,2	,08	5,40	1300	1500	4,93	5,11	9,80	10,40	1,34	1,50	
				2,3	,04	3,26	1480	1600	5,26	5,38	17,50	18,50	1,25	1,33	
				2,4	,02	1,93	1660	1740	—	—	30,60	32,40	1,24	1,28	

Tabela B-25 (4-5 cm de H de vidro)

Material	T.Col	Condição	Hist/Comp	tH	tR	wh	Bu	n	Rs	Δn_{10}	Δn_0	$\Delta n_0/n_0$ (%)	Δn	$\Delta n/n$ (%)	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)
Recheio	(°C)	Teste														
A-0	120	M2-12	2.1	,37	3,49	,21	8,35	1485,42	4,82	1,17	,26	3,14	122,91	8,27	,11	2,24
			2.2	,37	5,80	,35	14,53	1520,98	5,08	1,21	,43	2,99	76,71	5,04	,07	1,36
			2.3	,37	9,79	,58	25,21	1606,33	5,32	1,21	,73	2,91	49,31	3,07	,04	,82
			2.4	,37	16,71	,96	43,77	1686,53	—	1,21	1,25	2,86	31,06	1,84	—	—
		M2-19	2.1	,37	2,68	,18	6,18	1300,45	4,76	1,17	,20	3,26	131,18	10,09	,13	2,80
			2.2	,37	4,50	,28	11,05	1484,78	5,11	1,25	,34	3,06	95,30	6,42	,09	1,74
			2.3	,37	7,65	,45	19,49	1602,51	5,35	1,26	,57	2,94	62,86	3,92	,06	1,05
			2.4	,37	13,12	,75	34,13	1681,02	—	1,19	,98	2,88	39,39	2,34	—	—
		M2-23	2.1	,37	2,38	,15	5,36	1390,10	4,68	1,06	,18	3,33	163,59	11,77	,15	3,18
			2.2	,37	3,95	,25	9,59	1424,32	4,94	1,12	,30	3,10	101,93	7,16	,10	1,95
			2.3	,37	6,67	,40	16,87	1541,82	5,15	1,14	,50	2,97	68,04	4,41	,06	1,16
			2.4	,37	11,41	,68	29,56	1545,54	—	1,12	,86	2,90	39,92	2,58	—	—
		M2-27	2.1	,37	2,21	,14	4,92	1347,40	4,60	1,21	,17	3,38	167,90	12,46	,15	3,36
			2.2	,37	3,68	,23	8,84	1375,51	4,85	1,14	,28	3,12	104,06	7,57	,10	2,05
			2.3	,37	6,20	,38	15,62	1477,69	5,01	1,14	,47	2,98	68,64	4,65	,06	1,25
			2.4	,37	10,50	,63	27,13	1541,26	—	1,14	,79	2,90	43,18	2,80	—	—
		M2-32	2.1	,37	1,85	,13	3,96	1182,82	4,50	1,14	,14	3,58	329,72	27,88	,35	7,73
			2.2	,37	3,10	,20	7,30	1332,19	4,80	1,09	,23	3,21	235,17	17,65	,22	4,67
			2.3	,37	5,30	,34	13,20	1347,40	4,75	1,09	,40	3,02	139,91	10,38	,13	2,73
			2.4	,37	9,03	,58	23,18	1327,77	—	1,17	,68	2,92	80,36	6,05	—	—

Tabela B-25 (continuação)

Material	T.Col	Condição	Hist/Comp	Δn_{10}	$\Delta n_{10}/n_{10}$ (%)	n ₁₀	n ₀	R ₁₀	R ₀	B ₁₀	B ₀	A ₁₀	A ₀
Recheio	(°C)	Teste											
A-0	120	M2-12	2.1	,08	6,77	1400	1600	4,70	4,90	8,10	8,70	1,09	1,25
			2.2	,05	4,04	1440	1600	5,01	5,15	14,10	14,90	1,16	1,24
			2.3	,03	2,41	1560	1660	5,28	5,36	24,50	25,90	1,18	1,24
			2.4	,02	1,45	1660	1720	—	—	43	45	1,19	1,23
		M2-19	2.1	,09	7,91	1200	1400	4,70	4,90	6	6,40	1,08	1,24
			2.2	,06	4,91	1400	1600	5,02	5,20	10,70	11,30	1,19	1,31
			2.3	,04	3,03	1540	1660	5,29	5,41	18,90	20,10	1,22	1,30
			2.4	,02	1,88	1640	1720	—	—	33	35	1,17	1,21
		M2-23	2.1	,09	8,76	1200	1600	4,50	4,90	5,20	5,60	,97	1,15
			2.2	,06	5,53	1300	1500	4,80	5	9,30	9,90	1,06	1,18
			2.3	,04	3,38	1470	1610	5,09	5,21	16,40	17,40	1,10	1,18
			2.4	,02	2,06	1500	1580	—	—	28,70	30,50	1,11	1,15
		M2-27	2.1	,12	9,79	1100	1500	4,40	4,80	4,70	5,10	1,10	1,30
			2.2	,07	5,94	1300	1500	4,70	4,90	8,50	9,10	1,07	1,21
			2.3	,04	3,61	1410	1550	4,95	5,07	15,10	16,10	1,10	1,18
			2.4	,02	2,18	1500	1580	—	—	26,30	27,90	1,12	1,16
		M2-32	2.1	,23	20,09	900	1300	4,10	4,90	3,90	4,10	,90	1,30
			2.2	,14	13,05	1100	1500	4,60	5	7,10	7,50	1	1,20
			2.3	,09	7,98	1200	1400	4,70	4,90	12,80	13,60	1	1,18
			2.4	,05	4,65	1250	1410	—	—	22,50	23,90	1,12	1,22

Tabela B-26

Material	T.Col	Condição	Hist/Comp	tH	tR	uh	Re	s	Rs	As10	ΔPa	$\Delta Pa/Pa$ (%)	Δp	$\Delta p/n$ (%)	ΔRs	$\Delta Rs/n$ (%)
Recheio	(°C)	Teste														
A-0	120	NORMAL	2.1	,37	1,90	,10	4,09	2001,75	5,49	1,14	,14	3,50	353,28	17,65	,23	4,19
			2.2	,37	3,30	,20	7,84	1509,63	5,41	1,09	,25	3,16	133,23	8,83	,14	2,52
			2.3	,37	5,60	,30	14	1932,12	5,23	1	,42	3,00	113,67	5,88	,07	1,40
			2.4	,37	9,60	,60	24,71	1419,52	—	1,13	,72	2,91	41,76	2,94	—	—
		250°/1h	2.1	,37	1,84	,13	3,98	1133,08	4,46	1,32	,14	3,52	153,88	13,58	,17	3,83
			2.2	,37	3,11	,20	7,33	1339,36	4,76	1,13	,23	3,19	118,22	8,83	,11	2,36
			2.3	,37	5,27	,33	13,11	1384,25	4,92	1,41	,40	3,02	73,31	5,30	,07	1,40
			2.4	,37	9,03	,57	23,19	1408,06	—	1,28	,68	2,92	43,86	3,12	—	—
		300°/1h	2.1	,37	1,83	,12	3,89	1356,86	4,49	1,55	,14	3,54	205,30	15,13	,18	4,03
			2.2	,37	3,02	,20	7,09	1307,54	4,72	1,57	,23	3,20	117,37	8,98	,12	2,44
			2.3	,37	5,09	,32	12,64	1403,85	4,84	1,52	,38	3,02	77,44	5,52	,07	1,45
			2.4	,37	8,65	,55	22,18	1389,39	—	1,44	,65	2,93	44,86	3,23	—	—
		300°/12h	2.1	,37	1,60	,11	3,29	1105,16	4,26	1,57	,12	3,68	172,17	15,58	,18	4,26
			2.2	,37	2,68	,18	6,17	1180,50	4,55	1,66	,20	3,26	113,68	9,63	,12	2,61
			2.3	,37	4,54	,30	11,17	1270,84	4,87	1,54	,34	3,05	74,78	5,88	,08	1,59
			2.4	,37	7,82	,49	19,95	1402,73	—	1,53	,59	2,94	50,36	3,59	—	—
		300°/12h + COND.	2.1	,37	1,70	,11	3,55	1365,45	4,36	1,42	,13	3,61	222,50	16,29	,19	4,33
			2.2	,37	2,78	,18	6,45	1274,99	4,69	1,48	,21	3,24	122,77	9,63	,12	2,63
			2.3	,37	4,69	,30	11,57	1386,81	4,92	1,49	,35	3,04	82,52	5,95	,08	1,59
			2.4	,37	8,01	,50	20,45	1441,64	—	1,45	,60	2,94	51,24	3,55	—	—

Tabela B-26 (Continuação)

Material	T.Col	Condição	Hist/Comp	$\Delta As10$	$\Delta As10/As10$ (%)	amin	amax	Rmin	Rmax	Rmin	Rmax	Amin	Amax
Recheio	(°C)	Teste											
A-0	120	NORMAL	2.1	,11	10,05	1600	2400	5,30	5,70	4	4,20	1	1,20
			2.2	,07	6,53	1400	1600	5,30	5,50	7,60	8	1,02	1,16
			2.3	,04	3,94	1800	2000	5,16	5,30	13,60	14,40	,96	1,04
			2.4	,03	2,28	1380	1460	—	—	24	25,40	1,10	1,16
		250°/1h	2.1	,14	10,55	900	1300	4,30	4,70	3,90	4,10	1,20	1,40
			2.2	,07	6,25	1200	1400	4,70	4,90	7,10	7,50	1,06	1,20
			2.3	,06	4,10	1310	1450	4,85	4,99	12,70	13,50	1,35	1,47
			2.4	,03	2,46	1370	1450	—	—	22,50	23,90	1,25	1,31
		300°/1h	2.1	,18	11,46	1200	1800	4,30	4,70	3,80	4	1,40	1,80
			2.2	,11	7,13	1200	1400	4,60	4,80	6,90	7,30	1,50	1,70
			2.3	,07	4,37	1320	1480	4,77	4,91	12,20	13	1,45	1,59
			2.4	,04	2,52	1350	1430	—	—	21,60	22,80	1,40	1,48
		300°/12h	2.1	,19	11,85	900	1300	4,10	4,50	3,20	3,40	1,40	1,80
			2.2	,13	7,72	1100	1300	4,50	4,70	6	6,40	1,60	1,80
			2.3	,07	4,57	1200	1340	4,79	4,95	10,90	11,50	1,47	1,61
			2.4	,04	2,81	1350	1450	—	—	19,40	20,60	1,49	1,57
		300°/12h + COND.	2.1	,17	12,23	1200	1600	4,20	4,60	3,50	3,70	1,20	1,60
			2.2	,11	7,69	1200	1400	4,60	4,80	6,20	6,60	1,40	1,60
			2.3	,07	4,56	1310	1470	4,84	5	11,20	12	1,42	1,56
			2.4	,04	2,82	1370	1490	—	—	19,80	21	1,41	1,49

Tabela B-6

Material	T.Col	Condicao	Hist/Comp	TR	LR	WR	SR	R	RS	AS10	Δ_{10}	Δ_{10}/R	Δ_{10}/n	Δ_{10}	Δ_{10}/n	Δ_{10}/R
Recheio	(°C)	Teste									(%)	(%)	(%)			(%)
A-26	120	NORMAL	2.1	,36	1,57	,16	3,35	542,89	2,99	1,26	,13	3,79	60,59	11,16	,09	3,14
			2.2	,36	2,60	,25	6,23	601,29	3,14	1,23	,21	3,38	42,50	7,07	,06	1,89
			2.3	,36	4,40	,43	11,23	595,23	3,20	1,27	,36	3,16	24,75	4,16	,04	1,12
			2.4	,36	7,50	,71	19,83	612,97	—	1,29	,61	3,05	15,18	2,48	—	—
		250°/1h	2.1	,36	1,56	,16	3,33	537,13	2,92	1,40	,13	3,80	59,95	11,16	,09	3,14
			2.2	,36	2,57	,25	6,14	585,99	3,05	1,40	,21	3,38	41,42	7,07	,06	1,90
			2.3	,36	4,32	,43	11	572,92	3,16	1,38	,35	3,17	23,82	4,16	,04	1,14
			2.4	,36	7,34	,70	19,39	609,95	—	1,37	,59	3,05	15,40	2,52	—	—
		300°/1h	2.1	,36	1,53	,16	3,26	520,03	2,84	1,89	,12	3,82	58,05	11,16	,09	3,12
			2.2	,36	2,53	,25	6,01	550,86	3,02	1,73	,20	3,40	38,42	6,98	,06	1,90
			2.3	,36	4,25	,42	10,81	567,78	3,13	1,69	,34	3,18	23,89	4,21	,04	1,14
			2.4	,36	7,23	,70	19,09	586,48	—	1,53	,58	3,06	14,73	2,51	—	—
		300°/12h	2.1	,36	1,36	,13	2,79	579,73	2,88	2,60	,11	3,98	76,83	13,25	,11	3,67
			2.2	,36	2,22	,22	5,17	582,13	2,94	2,29	,18	3,48	47,47	8,16	,06	2,19
			2.3	,36	3,68	,37	9,23	549,52	3,11	2,32	,30	3,22	26,24	4,78	,04	1,30
			2.4	,36	6,29	,62	16,48	577,21	—	2,12	,51	3,08	16,54	2,87	—	—

Tabela B-27 (Continuacao)

MATERIAL	T.COL	CONDICAO	HIST/COMP	Δ_{10}	Δ_{10}/R	RS10	RS20	RS30	RS40	RS50	RS60	RS70	RS80
RECHEIO	(°C)	TESTE		(%)									
A-26	120	NORMAL	2.1	,11	8,67	480	600	2,90	3,08	3,30	3,50	1,20	1,40
			2.2	,06	5,25	560	640	3,08	3,20	6	6,40	1,17	1,29
			2.3	,04	3,16	580	620	3,16	3,24	10,80	11,60	1,23	1,31
			2.4	,02	1,90	590	630	—	—	19,20	20,40	1,27	1,31
		250°/1h	2.1	,12	8,67	480	600	2,83	3,01	3,20	3,40	1,30	1,50
			2.2	,08	5,42	550	630	2,99	3,11	5,90	6,30	1,32	1,48
			2.3	,04	3,27	550	590	3,12	3,20	10,60	11,40	1,34	1,42
			2.4	,03	1,96	590	630	—	—	18,80	20	1,34	1,40
		300°/1h	2.1	,17	9,21	460	580	2,75	2,93	3,20	3,40	1,70	2,10
			2.2	,10	5,56	510	590	2,96	3,08	5,80	6,20	1,60	1,80
			2.3	,06	3,46	550	590	3,09	3,17	10,50	11,10	1,63	1,75
			2.4	,03	1,94	580	600	—	—	18,50	19,70	1,50	1,56
		300°/12h	2.1	,29	11,34	500	660	2,80	3	2,70	2,90	2,30	2,90
			2.2	,16	6,79	530	630	2,88	3	5	5,40	2,10	2,50
			2.3	,10	4,12	520	580	3,07	3,15	8,90	9,50	2,20	2,40
			2.4	,05	2,46	560	600	—	—	16	17	2,07	2,17

Tabela P-22

Material Recheio	T.Col (°C)	Condição Teste	Hist/Comp	tH	tR	wh	De	n	Rs	As10	ΔDn	$\Delta Dn/Dn$ (%)	Δn	$\Delta n/n$ (%)	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)
A-0	110	NORMAL	3.1	,37	1,27	,09	2,39	1058,77	3,84	1,22	,10	4,01	203,93	19,26	,22	5,63
			3.2	,37	2	,13	4,36	1247,63	2,60	1,98	,15	3,46	165,19	13,24	,11	4,08
			3.3	,37	2,70	,18	6,23	1202,67	—	1,31	,20	3,26	115,81	9,63	—	—
			3.4	,37	4,45	—	10,92	—	—	—	,33	3,06	—	—	—	—
			3.5	,37	4,45	—	10,92	—	—	—	,33	3,06	—	—	—	—
		250°/1h	3.1	,37	1,26	,08	2,37	1264,32	3,98	1,94	,10	4,02	267,84	21,18	,23	5,84
			3.2	,37	1,99	,13	4,33	1237,25	2,44	3,50	,15	3,46	163,82	13,24	,10	4,14
			3.3	,37	2,64	,18	6,08	1194,30	—	1,53	,20	3,27	117,14	9,81	—	—
			3.4	,37	4,35	—	10,64	—	—	—	,33	3,07	—	—	—	—
			3.5	,37	4,35	—	10,64	—	—	—	,33	3,07	—	—	—	—
		300°/1h	3.1	,37	1,24	,08	2,31	1222,80	3,82	2,64	,09	4,02	129,52	10,59	,12	3,02
			3.2	,37	1,92	,13	4,14	1271,82	2,39	3,90	,14	3,48	88,63	6,97	,05	2,23
			3.3	,37	2,51	,17	5,72	1283,16	—	1,56	,19	3,29	68,64	5,35	—	—
			3.4	,37	4,13	—	10,06	—	—	—	,31	3,08	—	—	—	—
			3.5	,37	4,13	—	10,06	—	—	—	,31	3,08	—	—	—	—
		300°/12h	3.1	,37	1,13	,08	2,04	1136,40	3,78	2,42	,09	4,19	126,72	11,15	,12	3,27
			3.2	,37	1,76	,12	3,71	1293,85	2,47	2,82	,13	3,56	99,31	7,68	,06	2,34
			3.3	,37	2,34	,16	5,27	1149,81	—	2,04	,18	3,33	62,46	5,43	—	—
			3.4	,37	3,87	—	9,37	—	—	—	,29	3,10	—	—	—	—
			3.5	,37	3,87	—	9,37	—	—	—	,29	3,10	—	—	—	—
		300°/12h + COND.	3.1	,37	1,11	,08	1,97	1086,82	3,93	2,90	,08	4,24	121,19	11,15	,13	3,41
			3.2	,37	1,73	,11	3,63	1457,20	2,58	3,13	,13	3,58	120,57	8,27	,06	2,48
			3.3	,37	2,30	,15	5,17	1235,96	—	1,72	,17	3,34	70,77	5,73	—	—
			3.4	,37	3,78	—	9,11	—	—	—	,28	3,11	—	—	—	—
			3.5	,37	3,78	—	9,11	—	—	—	,28	3,11	—	—	—	—

Tabela P-22 (Continuação)

Material Recheio	T.Col (°C)	Condição Teste	Hist/Comp	$\Delta As10$	$\Delta As10/As10$ (%)	asin	asax	Rsin	Rasax	Dsin	Dasax	Asain	Asaax
A-0	110	NORMAL	3.1	,19	15,19	800	1200	3,60	4	2,30	2,50	1	1,40
			3.2	,22	11,18	1000	1400	2,50	2,70	4,20	4,60	1,80	2,20
			3.3	,10	7,57	1100	1300	—	—	6	6,40	1,20	1,40
			3.4	—	—	—	—	—	—	10,60	11,20	—	—
			3.5	—	—	—	—	—	—	10,60	11,20	—	—
		250°/1h	3.1	,33	17,01	1000	1600	3,80	4,20	2,30	2,50	1,60	2,20
			3.2	,48	13,76	1000	1400	2,30	2,50	4,10	4,50	3	4
			3.3	,12	7,91	1100	1300	—	—	5,90	6,30	1,40	1,60
			3.4	—	—	—	—	—	—	10,30	10,90	—	—
			3.5	—	—	—	—	—	—	10,30	10,90	—	—
		300°/1h	3.1	,26	9,76	1100	1300	3,70	3,90	2,22	2,40	2,30	2,90
			3.2	,29	7,48	1180	1360	2,34	2,44	4	4,20	3,60	4,20
			3.3	,07	4,40	1210	1350	—	—	5,50	5,90	1,49	1,63
			3.4	—	—	—	—	—	—	9,80	10,40	—	—
			3.5	—	—	—	—	—	—	9,80	10,40	—	—
		300°/12h	3.1	,23	9,55	1000	1200	3,70	3,90	1,95	2,13	2,20	2,60
			3.2	,19	6,60	1200	1400	2,41	2,53	3,60	3,80	2,60	3
			3.3	,09	4,53	1090	1210	—	—	5,10	5,50	1,95	2,13
			3.4	—	—	—	—	—	—	9,10	9,70	—	—
			3.5	—	—	—	—	—	—	9,10	9,70	—	—
		300°/12h + COND.	3.1	,32	11,20	1000	1200	3,80	4	1,89	2,05	2,60	3,20
			3.2	,23	7,41	1300	1500	2,52	2,64	3,50	3,70	2,90	3,30
			3.3	,08	4,78	1170	1310	—	—	5	5,40	1,64	1,80
			3.4	—	—	—	—	—	—	8,80	9,40	—	—
			3.5	—	—	—	—	—	—	8,80	9,40	—	—

Tabela B-29

Material	T.Col	Condição	Dist/Comp	IR	IR	wh	Ba	n	Rs	As10	ΔBn	$\Delta Bn/Bn$ (%)	Δn	$\Delta n/n$ (%)	ΔRs	$\Delta Rs/Rs$ (%)
Recheio	(°C)	Teste														
A-26	110	NORMAL	3.1	,36	1,05	,10	1,93	616,20	2,72	1,50	,09	4,43	34,43	8,83	,07	2,58
			3.2	,36	1,63	,15	3,53	656,12	1,58	—	,13	3,73	38,64	5,89	,03	1,75
			3.3	,36	2,16	,24	4,99	447,76	—	—	,17	3,49	16,49	3,68	—	—
			3.4	,36	3,44	—	8,56	—	—	—	,28	3,24	—	—	—	—
			3.5	,36	3,44	—	8,56	—	—	—	,28	3,24	—	—	—	—
		250°/1h	3.1	,36	1,05	,10	1,92	591,46	2,67	1,54	,09	4,43	31,40	8,69	,07	2,54
			3.2	,36	1,63	,15	3,51	636,54	1,27	—	,13	3,74	37,07	5,82	,02	1,85
			3.3	,36	2,04	,23	4,67	423,85	—	—	,16	3,53	16,06	3,79	—	—
			3.4	,36	3,43	—	8,53	—	—	—	,28	3,25	—	—	—	—
			3.5	,36	3,43	—	8,53	—	—	—	,28	3,25	—	—	—	—
		300°/1h	3.1	,36	1,05	,10	1,91	586,77	2,65	2,25	,08	4,44	30,99	8,69	,07	2,48
			3.2	,36	1,63	,16	3,53	588,87	1,43	—	,13	3,73	32,86	3,58	,02	1,74
			3.3	,36	2,12	,24	4,88	425,38	—	—	,17	3,50	15,56	3,66	—	—
			3.4	,36	3,42	—	8,50	—	—	—	,28	3,25	—	—	—	—
			3.5	,36	3,42	—	8,50	—	—	—	,28	3,25	—	—	—	—
		300°/12h	3.1	,36	,93	,09	1,57	566,66	2,60	4,06	,08	4,77	34,62	9,64	,07	2,79
			3.2	,36	1,44	,14	2,99	584,60	1,42	—	,12	3,88	36,89	6,31	,03	1,99
			3.3	,36	1,86	,21	4,16	434,22	—	—	,15	3,61	18,28	4,21	—	—
			3.4	,36	3,00	—	7,34	—	—	—	,24	3,30	—	—	—	—
			3.5	,36	3,00	—	7,34	—	—	—	,24	3,30	—	—	—	—

Tabela B-29 (Continuação)

Material	T.Col	Condição	Dist/Comp	$\Delta As10$	$\Delta As10/As10$ (%)	As_{min}	As_{max}	Rs_{min}	Rs_{max}	Bn_{min}	Bn_{max}	n_{min}	n_{max}
Recheio	(°C)	Teste											
A-26	110	NORMAL	3.1	,11	7,07	570	670	2,65	2,79	1,84	2,02	1,40	1,60
			3.2	—	—	620	700	1,35	1,61	3,40	3,60	—	—
			3.3	—	—	430	470	—	—	4,80	5,20	—	—
			3.4	—	—	—	—	—	—	8,30	8,90	—	—
			3.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		250°/1h	3.1	,10	6,79	540	640	2,60	2,74	1,83	2,01	1,40	1,60
			3.2	—	—	600	680	1,25	1,29	3,40	3,60	—	—
			3.3	—	—	400	440	—	—	4,50	4,90	—	—
			3.4	—	—	—	—	—	—	8,20	8,80	—	—
			3.5	—	—	—	—	—	—	8,20	8,80	—	—
		300°/1h	3.1	,16	7,24	540	640	2,58	2,72	1,83	1,99	2	2,40
			3.2	—	—	560	620	1,41	1,45	3,40	3,60	—	—
			3.3	—	—	400	440	—	—	4,70	5,10	—	—
			3.4	—	—	—	—	—	—	8,20	8,80	—	—
			3.5	—	—	—	—	—	—	8,20	8,80	—	—
		300°/12h	3.1	,42	10,28	520	620	2,53	2,67	1,49	1,65	3,70	4,50
			3.2	—	—	540	620	1,39	1,45	2,90	3,10	—	—
			3.3	—	—	410	450	—	—	4	4,40	—	—
			3.4	—	—	—	—	—	—	7,10	7,50	—	—
			3.5	—	—	—	—	—	—	7,10	7,50	—	—

Tabela B-30

Material	T _{Col}	Condição	Rist/Comp	th	tr	wh	Ru	a	Ru	As10	ΔR_u	$\Delta R_u/R_u$ (%)	Δn	$\Delta n/n$ (%)	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)
Recheio	(°C)	Teste														
A-0	110	NORMAL	4,1	,37	1,27	,08	2,39	1281,12	6,24	1,22	,10	4,01	271,39	21,18	,29	4,71
			4,2	,37	2,68	,18	6,18	1184,92	—	1,31	,20	3,26	114,10	9,63	—	—
			4,3	,37	4,41	—	10,82	—	—	—	,33	3,06	—	—	—	—
			4,4	,37	4,41	—	10,82	—	—	—	,33	3,06	—	—	—	—
		250°1h	4,1	,37	1,25	,08	2,34	1240,98	6,23	2	,09	4,04	262,90	21,18	,30	4,83
			4,2	,37	2,62	,18	6,03	1222,64	—	1,05	,20	3,27	122,18	9,99	—	—
			4,3	,37	4,31	—	10,54	—	—	—	,32	3,07	—	—	—	—
			4,4	,37	4,31	—	10,54	—	—	—	,32	3,07	—	—	—	—
		300°1h	4,1	,37	1,24	,08	2,31	1222,80	6,06	2,15	,09	4,02	129,52	10,59	,15	2,51
			4,2	,37	2,53	,17	5,76	1272,70	—	1,64	,19	3,29	67,40	5,30	—	—
			4,3	,37	4,10	—	9,97	—	—	—	,31	3,08	—	—	—	—
			4,4	,37	4,10	—	9,97	—	—	—	,31	3,08	—	—	—	—
		300°12h	4,1	,37	1,13	,08	2,01	1119,75	5,97	2,11	,08	4,21	124,86	11,15	,16	2,64
			4,2	,37	2,33	,16	5,24	1199,94	—	1,84	,17	3,34	66,90	5,58	—	—
			4,3	,37	3,81	—	9,20	—	—	—	,29	3,11	—	—	—	—
			4,4	,37	3,81	—	9,20	—	—	—	,29	3,11	—	—	—	—
		300°12h + COND.	4,1	,37	1,13	,08	2,04	1136,40	5,84	2,11	,09	4,19	126,72	11,15	,15	2,64
			4,2	,37	2,31	,16	5,19	1182,82	—	1,84	,17	3,34	65,94	5,58	—	—
			4,3	,37	3,78	—	9,12	—	—	—	,28	3,11	—	—	—	—
			4,4	,37	3,78	—	9,12	—	—	—	,28	3,11	—	—	—	—

Tabela B-30 (Continuação)

Material	T _{Col}	Condição	Rist/Comp	$\Delta As10$	$\Delta AS16/As10$ (%)	asin	uasr	Rsa16	Rsa17	Rsa18	Rsa19	Asa16	Asa17
Recheio	(°C)	Teste											
A-0	110	NORMAL	4,1	,19	15,19	1000	1600	5,90	6,50	2,30	2,50	1	1,40
			4,2	,10	7,40	1100	1300	—	—	6	6,40	1,20	1,40
			4,3	—	—	—	—	—	—	10,50	11,10	—	—
			4,4	—	—	—	—	—	—	10,50	11,10	—	—
		250°1h	4,1	,24	11,83	900	1500	5,90	6,50	2,25	2,43	1,80	2,20
			4,2	,07	6,46	1100	1300	—	—	5,80	6,20	,98	1,12
			4,3	—	—	—	—	—	—	10,20	10,80	—	—
			4,4	—	—	—	—	—	—	10,20	10,80	—	—
		300°1h	4,1	,19	8,98	1100	1300	5,90	6,30	2,22	2,40	2	2,40
			4,2	,07	4,27	1200	1340	—	—	5,60	6	1,57	1,71
			4,3	—	—	—	—	—	—	9,70	10,30	—	—
			4,4	—	—	—	—	—	—	9,70	10,30	—	—
		300°12h	4,1	,20	9,29	1000	1200	5,80	6,20	1,93	2,09	1,90	2,30
			4,2	,08	4,53	1130	1270	—	—	5	5,40	1,76	1,92
			4,3	—	—	—	—	—	—	8,90	9,50	—	—
			4,4	—	—	—	—	—	—	8,90	9,50	—	—
		300°12h + COND.	4,1	,20	9,29	1000	1200	5,60	6	1,95	2,13	1,90	2,30
			4,2	,08	4,53	1120	1240	—	—	5	5,40	1,76	1,92
			4,3	—	—	—	—	—	—	8,80	9,40	—	—
			4,4	—	—	—	—	—	—	8,80	9,40	—	—

Tabela B-31

Material	T _{Col}	Condição	Rist/Comp	tR	tR	wh	Bu	n	Rs	As10	ΔB	ΔBn/Bn (%)	Δn	Δn/n (%)	ΔRs	ΔRs/Rs (%)
Recheio	(°C)	Teste														
A-26	110	NORMAL	4,1	,36	1,05	,10	1,92	611,34	3,99	1,80	,09	4,43	54,01	8,83	,08	1,95
			4,2	,36	2,15	,23	4,98	507,09	--	1,41	,17	3,49	19,92	3,93	--	--
			4,3	,36	3,42	--	8,50	--	--	--	,28	3,25	--	--	--	--
			4,4	,36	3,42	--	8,50	--	--	--	,28	3,25	--	--	--	--
	250°/1h		4,1	,36	1,07	,10	1,96	608,48	4,10	1,88	,09	4,40	52,87	8,69	,08	2,00
			4,2	,36	2,17	,22	5,02	564,00	--	1,57	,18	3,48	23,18	4,11	--	--
			4,3	,36	3,47	--	8,65	--	--	--	,28	3,24	--	--	--	--
			4,4	,36	3,47	--	8,65	--	--	--	,28	3,24	--	--	--	--
	300°/1h		4,1	,36	1,05	,10	1,91	558,94	3,98	2,73	,08	4,44	47,41	8,48	,08	1,98
			4,2	,36	2,13	,22	4,90	541,68	--	1,91	,17	3,50	22,26	4,11	--	--
			4,3	,36	3,41	--	8,46	--	--	--	,27	3,25	--	--	--	--
			4,4	,36	3,41	--	8,46	--	--	--	,27	3,25	--	--	--	--
	300°/12h		4,1	,36	,94	,09	1,60	579,99	3,94	4,30	,08	4,74	55,90	9,64	,09	2,24
			4,2	,36	1,89	,19	4,24	536,33	--	2,43	,15	3,59	24,73	4,61	--	--
			4,3	,36	3,02	--	7,40	--	--	--	,24	3,30	--	--	--	--
			4,4	,36	3,02	--	7,40	--	--	--	,24	3,30	--	--	--	--

Tabela B-31 (Continuação)

Material	T _{Col}	Condição	Rist/Comp	ΔAs10	ΔAS10/As10 (%)	mmis	mmis	Rmmis	Rmmis	Bmmis	Bmmis	Asmmis	Asmmis
Recheio	(°C)	Teste											
A-26	110	NORMAL	4,1	,11	6,05	560	660	3,91	4,07	1,83	2,01	1,70	1,90
			4,2	,04	3,05	490	530	--	--	4,80	5,20	1,37	1,45
			4,3	--	--	--	--	--	--	8,20	8,80	--	--
			4,4	--	--	--	--	--	--	8,20	8,80	--	--
	250°/1h		4,1	,13	7,05	560	660	4,02	4,18	1,87	2,05	1,80	2
			4,2	,05	3,25	540	580	--	--	4,80	5,20	1,52	1,62
			4,3	--	--	--	--	--	--	8,30	8,90	--	--
			4,4	--	--	--	--	--	--	8,30	8,90	--	--
	300°/1h		4,1	,21	7,51	510	610	3,90	4,06	1,83	1,99	2,50	2,90
			4,2	,07	3,41	520	560	--	--	4,70	5,10	1,84	1,98
			4,3	--	--	--	--	--	--	8,20	8,80	--	--
			4,4	--	--	--	--	--	--	8,20	8,80	--	--
	300°/12h		4,1	,44	10,25	520	640	3,85	4,03	1,52	1,68	3,90	4,70
			4,2	,10	4,09	520	560	--	--	4	4,40	2,30	2,50
			4,3	--	--	--	--	--	--	7,20	7,60	--	--
			4,4	--	--	--	--	--	--	7,20	7,60	--	--

Table B-32

[illegible]

Tabela B-38 (Domingacao)

[illegible]

Tabela B-33

Material	T.Col	Condição	Hist/Comp	tH	tE	wh	Ba	a	Rs	As10	ΔB_a	$\Delta B_a/B_a$ (%)	Δa	$\Delta a/n$ (%)	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)
Recheio	(°C)	Teste														
B-26	120	NORMAL	2,1	,40	1,57	,22	2,93	289,91	1,78	1,27	,05	1,82	23,68	8,17	,04	2,53
			2,2	,40	2,37	,31	4,94	316,35	1,95	1,40	,08	1,60	17,86	5,65	,03	1,73
			2,3	,40	3,64	,45	8,13	356,84	2,08	1,32	,12	1,48	13,92	3,90	,02	1,17
			2,4	,40	5,63	,68	13,14	386,21	—	1,32	,19	1,42	10,12	2,62	—	—
	250°/1h		2,1	,40	1,57	,22	2,93	289,91	1,76	1,44	,05	1,82	23,68	8,17	,04	2,52
			2,2	,40	2,36	,32	4,93	308,85	1,90	1,70	,08	1,60	17,26	5,59	,03	1,70
			2,3	,40	3,62	,46	8,09	338,48	2,08	1,89	,12	1,48	12,92	3,82	,02	1,16
			2,4	,40	5,63	,68	13,13	385,75	—	1,46	,19	1,42	10,11	2,62	—	—
	300°/1h		2,1	,40	1,75	,30	3,39	188,68	1,36	3,93	,06	1,74	11,15	5,91	,03	1,91
			2,2	,40	2,60	,43	5,53	199,62	1,64	5,25	,09	1,57	8,17	4,09	,02	1,31
			2,3	,40	4,04	,60	9,15	248,83	1,91	4,99	,13	1,46	7,30	2,94	,02	,91
			2,4	,40	6,41	,86	15,10	309,57	—	4,02	,21	1,40	6,38	2,06	—	—

Tabela B-33 (Continuação)

Material	T.Col	Condição	Hist/Comp	$\Delta As10$	$\Delta As10/As10$ (%)	mmis	mmar	Rmmis	Rmmar	Dmmis	Dmmar	Asmmis	Asmmar
Recheio	(°C)	Teste											
B-26	120	NORMAL	2,1	,08	6,42	270	310	1,74	1,82	2,88	2,98	1,19	1,35
			2,2	,06	4,34	300	340	1,92	1,98	4,86	5,02	1,34	1,46
			2,3	,04	3,04	350	370	2,06	2,10	8	8,20	1,28	1,36
			2,4	,03	2,04	380	400	—	—	12,90	13,30	1,29	1,35
	250°/1h		2,1	,09	6,26	270	310	1,72	1,80	2,88	2,98	1,35	1,53
			2,2	,07	4,39	290	330	1,87	1,93	4,85	5,01	1,63	1,77
			2,3	,06	3,19	330	350	2,06	2,10	8	8,20	1,83	1,95
			2,4	,03	1,80	370	390	—	—	12,90	13,30	1,43	1,49
	300°/1h		2,1	,29	7,28	180	200	1,33	1,39	3,33	3,45	3,60	4,20
			2,2	,28	5,39	192	208	1,62	1,66	5,44	5,62	4,90	5,50
			2,3	,19	3,77	242	256	1,89	1,93	9,10	9,30	4,80	5,20
			2,4	,12	2,90	304	316	—	—	14,90	15,30	3,90	4,10

Tabela B-34

Material Recheio	T.Col (°C)	Condição Teste	Hist/Comp	1N	1R	wh	De	n	Rs	As10	ΔDe	$\Delta De/De$ (%)	Δn	$\Delta n/n$ (%)	ΔRs	$\Delta Rs/Rs$ (%)
B-0	80	NORMAL	3,4	,43	3,35	,48	6,72	265,85	--	1,40	,09	1,40	9,74	3,66	--	--
			3,1	,43	5,01	--	10,55	--	--	--	,14	1,33	--	--	--	--
			3,3	,43	5,01	--	10,55	--	--	--	,14	1,33	--	--	--	--
			3,2	,43	6,87	,79	14,84	416,96	2,43	2,89	,19	1,29	9,31	2,23	,01	,61
			3,5	,43	11,29	1,35	25,04	387,47	--	1,28	,31	1,26	5,08	1,31	--	--
		250°/1h	3,4	,43	3,04	,42	6,01	289,87	--	1,13	,09	1,42	12,22	4,21	--	--
			3,1	,43	4,64	--	9,71	--	--	--	,13	1,34	--	--	--	--
			3,3	,43	4,64	--	9,71	--	--	--	,13	1,34	--	--	--	--
			3,2	,43	6,15	,73	13,20	390,41	2,25	2,65	,17	1,30	9,41	2,41	,02	,70
			3,5	,43	9,73	1,14	21,46	403,04	--	1,32	,27	1,26	6,24	1,55	--	--
		300°/1h	3,4	,43	2,60	,36	5,00	291,93	--	1,40	,07	1,47	14,42	4,94	--	--
			3,1	,43	4,05	--	8,35	--	--	--	,11	1,36	--	--	--	--
			3,3	,43	4,05	--	8,35	--	--	--	,11	1,36	--	--	--	--
			3,2	,43	5,53	,71	11,75	332,65	2,12	4,27	,15	1,31	8,25	2,48	,02	,76
			3,5	,43	8,64	1,01	18,94	403,27	--	2,07	,24	1,27	7,04	1,74	--	--
		300°/12h	3,4	,43	4,18	,75	8,65	172,51	,74	--	,12	1,37	8,16	4,73	,02	2,08
			3,1	,43	5,22	,90	11,04	186,30	--	--	,15	1,33	7,34	3,94	--	--
			3,3	,43	6,80	--	14,69	--	--	--	,19	1,30	--	--	--	--
			3,2	,43	8,67	--	19	--	--	--	,24	1,28	--	--	--	--
			3,5	,43	14,47	--	32,38	--	--	--	,40	1,25	--	--	--	--

Tabela B-34 (Continuação)

Material Recheio	T.Col (°C)	Condição Teste	Hist/Comp	$\Delta As10$	$\Delta As10/As10$ (%)	max	max	Rmax	Rmax	Dmax	Dmax	Asmax	Asmax
B-0	80	NORMAL	3,4	,04	3,03	250	270	--	--	6,63	6,81	1,36	1,44
			3,1	--	--	--	--	--	--	10,50	10,70	--	--
			3,3	--	--	--	--	--	--	10,50	10,70	--	--
			3,2	,06	2,21	410	430	2,42	2,44	14,60	15	2,83	2,95
			3,5	,01	1,03	382	392	--	--	24,70	25,30	1,27	1,29
		250°/1h	3,4	,03	3,01	280	300	--	--	5,92	6,10	1,10	1,16
			3,1	--	--	--	--	--	--	9,60	9,80	--	--
			3,3	--	--	--	--	--	--	9,60	9,80	--	--
			3,2	,06	2,43	381	399	2,23	2,27	13	13,40	2,59	2,71
			3,5	,02	1,16	397	409	--	--	21,20	21,80	1,30	1,34
		300°/1h	3,4	,05	3,65	280	300	--	--	4,93	5,07	1,35	1,45
			3,1	--	--	--	--	--	--	8,30	8,50	--	--
			3,3	--	--	--	--	--	--	8,30	8,50	--	--
			3,2	,13	3,11	325	341	2,10	2,14	11,60	12	4,20	4,40
			3,5	,03	1,62	396	410	--	--	18,70	19,10	2,04	2,10
		300°/12h	3,4	--	--	164	180	,72	,76	8,50	8,70	--	--
			3,1	--	--	179	193	--	--	10,80	11,20	--	--
			3,3	--	--	--	--	--	--	14,50	14,90	--	--
			3,2	--	--	--	--	--	--	18,80	19,20	--	--
			3,5	--	--	--	--	--	--	32,80	32,80	--	--

Tabela B-34

Material Recheio	T.Col (°C)	Condicao Teste	Hist/Comp	tH	tR	wh	Ba	a	Rs	As10	ΔB_0	$\Delta B_0/B_0$ (%)	Δa	$\Delta a/a$ (%)	ΔR_s	$\Delta R_s/R_s$ (%)
B-0	100	NORMAL	4,3	,43	1,81	,26	3,18	262,93	--	1,15	,05	1,63	17,68	6,72	--	--
			4,1	,43	2,58	--	4,94	--	--	--	,07	1,47	--	--	--	--
			4,2	,43	2,58	--	4,94	--	--	--	,07	1,47	--	--	--	--
			4,4	,43	5,09	,62	10,75	373,97	--	1,26	,14	1,32	10,67	2,85	--	--
		250°/1h	4,3	,43	1,75	,26	3,05	255,43	--	1,16	,05	1,65	17,51	6,85	--	--
			4,1	,43	2,52	--	4,82	--	--	--	,07	1,48	--	--	--	--
			4,2	,43	2,52	--	4,82	--	--	--	,07	1,48	--	--	--	--
			4,4	,43	5,00	,63	10,55	355,35	--	1,51	,14	1,33	10,06	2,83	--	--
		300°/1h	4,3	,43	1,71	,24	2,95	290,61	--	1,20	,05	1,67	21,73	7,48	--	--
			4,1	,43	2,55	--	4,89	--	--	--	,07	1,47	--	--	--	--
			4,2	,43	2,55	--	4,89	--	--	--	,07	1,47	--	--	--	--
			4,4	,43	5,05	,62	10,65	371,86	--	2,06	,14	1,32	10,67	2,87	--	--
		300°/12h	4,3	,87	2,11	,40	1,43	153,81	--	--	,03	2,22	13,65	8,88	--	--
			4,1	,87	2,70	--	2,12	--	--	--	,04	1,87	--	--	--	--
			4,2	,87	2,70	--	2,12	--	--	--	,04	1,87	--	--	--	--
			4,4	,87	6,73	1,06	6,77	223,74	--	--	,09	1,40	7,48	3,34	--	--

Tabela B-34 (Continuação)

Material Recheio	T.Col (°C)	Condicao Teste	Hist/Comp	Δa_{s10}	$\Delta a_{s10}/a_{s10}$ (%)	a_{s10}	a_{s20}	R_{s10}	R_{s20}	B_{s10}	B_{s20}	A_{s10}	A_{s20}
B-0	100	NORMAL	4,3	,06	5,39	240	280	--	--	3,13	3,23	1,09	1,21
			4,1	--	--	--	--	--	--	4,87	5,01	--	--
			4,2	--	--	--	--	--	--	4,87	5,01	--	--
			4,4	,03	2,27	360	380	--	--	10,70	10,90	1,23	1,29
		250°/1h	4,3	,04	3,81	240	280	--	--	3	3,10	1,12	1,20
			4,1	--	--	--	--	--	--	4,75	4,89	--	--
			4,2	--	--	--	--	--	--	4,75	4,89	--	--
			4,4	,04	2,37	350	370	--	--	10,50	10,70	1,47	1,55
		300°/1h	4,3	,07	5,59	270	310	--	--	2,90	3	1,13	1,27
			4,1	--	--	--	--	--	--	4,82	4,96	--	--
			4,2	--	--	--	--	--	--	4,82	4,96	--	--
			4,4	,05	2,26	360	380	--	--	10,50	10,70	2,01	2,11
		300°/12h	4,3	--	--	140	160	--	--	1,40	1,46	--	--
			4,1	--	--	--	--	--	--	2,08	2,16	--	--
			4,2	--	--	--	--	--	--	2,08	2,16	--	--
			4,4	--	--	217	231	--	--	6,68	6,86	--	--

Tabela B-37

Material	T _{Col}	Condição	Ext/Comp	tH	tR	wh	Bo	n	Rs	As10	ΔBo	ΔBo/Bo (%)	Δn	Δn/n (%)	ΔRs	ΔRs/Rs (%)
Recheio	(°C)	Teste														
B-26	100	NORMAL	4,3	,40	1,60	,23	3,01	267,22	--	1,36	,05	1,80	20,57	7,70	--	--
			4,1	,40	2,35	--	4,90	--	--	--	,08	1,60	--	--	--	--
			4,2	,40	2,35	--	4,90	--	--	--	,08	1,60	--	--	--	--
			4,4	,40	4,65	,58	10,67	351,84	--	1,35	,15	1,44	10,67	3,03	--	--
	250/1h		4,3	,40	1,58	,24	2,97	237,02	--	1,44	,05	1,81	17,37	7,33	--	--
			4,1	,40	2,37	--	4,95	--	--	--	,08	1,60	--	--	--	--
			4,2	,40	2,37	--	4,95	--	--	--	,08	1,60	--	--	--	--
			4,4	,40	4,73	,60	10,86	343,88	--	2,13	,16	1,44	10,14	2,95	--	--
	300/1h		4,3	,40	1,80	,36	3,52	139,92	--	--	,06	1,73	6,94	4,96	--	--
			4,1	,40	2,53	--	5,35	--	--	--	,08	1,58	--	--	--	--
			4,2	,40	2,53	--	5,35	--	--	--	,08	1,58	--	--	--	--
			4,4	,40	5,62	--	13,10	--	--	--	,19	1,42	--	--	--	--

Tabela B-37 (Continuação)

Material	T _{Col}	Condição	Ext/Comp	ΔAs10	ΔRS10/As10 (%)	max	max	Rmin	Rmax	Rmin	Rmax	Asmin	Asmax
Recheio	(°C)	Teste											
B-26	100	NORMAL	4,3	,08	5,97	250	290	--	--	2,96	3,06	1,28	1,44
			4,1	--	--	--	--	--	--	4,82	4,98	--	--
			4,2	--	--	--	--	--	--	4,82	4,98	--	--
			4,4	,03	2,44	340	360	--	--	10,50	10,90	1,32	1,38
	250/1h		4,3	,08	5,70	220	260	--	--	2,92	3,02	1,36	1,58
			4,1	--	--	--	--	--	--	4,87	5,03	--	--
			4,2	--	--	--	--	--	--	4,87	5,03	--	--
			4,4	,06	2,60	330	350	--	--	10,70	11,10	2,07	2,19
	300/1h		4,3	--	--	133	147	--	--	3,46	3,58	--	--
			4,1	--	--	--	--	--	--	5,27	5,43	--	--
			4,2	--	--	--	--	--	--	5,27	5,43	--	--
			4,4	--	--	--	--	--	--	12,90	13,30	--	--