

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Maria de Fátima Severo Trindade e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 12 de junho de 1992



Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO GAMA SOBRE UMA FASE
ESTACIONÁRIA USADA EM COLUNAS
MICROBORE PARA CLAE

MARIA DE FÁTIMA SEVERO TRINDADE *n736*
TESE DE DOUTORADO

PROF.^a DR.^a CAROL HOLLINGWORTH COLLINS
ORIENTADORA *L. Castro*

"Pai Nosso que estais no Céu, em mim e em toda a parte, recebei meu humilde agradecimento pela força para superar as dificuldades e porque Eu Sou".

Aos meus pais Manoel e Maria Amélia, pela vida,
amor e exemplo.

Aos meus sogros David e Margot, por tudo de bom
que me deram sempre.

Ao meu marido e companheiro David pela compreen
são, amor, carinho e paciência.

A Fernando, David Neto, Estêvão e Livia, meus
filhos, minha continuidade, por existirem,
por serem.

Dedico esta tese.

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Carol Collins, pela orientação, confiança, apoio e presença amiga.

Ao Prof. Dr. Kenneth Collins pela colaboração, participação e amizade.

À Prof.^a Dr.^a Isabel Jardim, amiga-irmã, sempre junto e presente em todos estes anos, pela força, colaboração e discussões sempre proveitosas.

À Prof.^a Dr.^a Solange Cadore, querida amiga, pela presença calma e constante, pela força.

À Tânia, amiga prestativa e carinhosa, pela imensa colaboração e apoio.

À Graça, Raimunda, Rosa, Maria José e Manoel meus irmãos, pela força e coragem que sempre me incentivaram a ir adiante.

Às minhas cunhadas Lia, Léa e Lae e a meu cunhado Dario pela torcida confiante.

Ao Antônio, amigo sempre presente, pela alegre companhia durante todo o curso.

Aos Prof.^s Dr.^s Antônio Luiz Pires Valente, João Carlos de Andrade e Walter Martins pela amizade e discussões.

À Isiclélia amiga presente na última parte deste trabalho pelos momentos alegres e descontraídos.

Ao Waltinho pela confecção dos tubos das colunas e demais peças.

Ao Joãozinho pela amizade e auxílio prestado no laboratório.

Aos amigos de laboratório Martha, Eliana, Lúcia, Cida, Priscila, Chico, Dedê, Sérgio, Fátima, Paulo, Rosana, Ileana, Pancho, Hormesino, Cláudia, Luís, Zuin, Emerson, Sônia, Carminha e Keila pela alegre convivência.

À Tereza e Gladys pela amizade e incentivo.

Ao Severino, Luís, Gouveia, Edésio e Geraldo pela amizade e companheirismo.

À Anna e Marcelo pelo auxílio na confecção das tabelas e gráficos.

Ao Patrício, Lorena, Efraim, Iraídes e Alice pelo relacionamento amigo.

À Sílvia pelo serviço de datilografia e ao Iveraldo pela execução dos desenhos.

À IBRAS-CBO pela irradiação das colunas cromatográficas.

Ao programa PICD-Capes pela ajuda financeira.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba pela oportunidade concedida.

Ao Instituto de Química da UNICAMP por tornar possível este trabalho.

A todos vocês que de alguma maneira contribuíram para que este trabalho se realizasse e me ensinaram muito sobre o viver.

RESUMO

Título: Influência da Radiação Gama sobre uma Fase Estacionária Usada em Colunas Microbore para CLAE.

Autora: Maria de Fátima Severo Trindade

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

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) é, atualmente, uma das técnicas analíticas mais empregadas na separação e identificação de um grande número de compostos, devido a sua versatilidade, alta capacidade de separação, sensibilidade e eficiência.

Apesar de sua grande faixa de aplicação, o alto custo dos materiais de recheio disponíveis comercialmente, e da manutenção operacional de todo o sistema cromatográfico limitam a aplicação desta técnica.

Desse modo, foram desenvolvidas colunas cromatográficas do tipo microbore, com dimensões 125 x 2 mm que apresentam uma grande vantagem frente as colunas convencionais (250 x 4,6 mm), no que diz respeito à quantidade de material de recheio necessário ao enchimento e ao consumo de fase móvel.

Além disso, na tentativa de se obter colunas mais estáveis com um tempo de vida útil maior, as colunas, depois de recheadas, foram submetidas à radiação gama em diferentes ambientes, e doses de irradiação.

As colunas não irradiadas mostraram bom desempenho cromatográfico e boa reprodutibilidade com o tempo de armazenamento.

Por outro lado, as colunas irradiadas mostraram diferentes comportamentos de acordo com o ambiente de irradiação e da dose empregada.

As colunas preparadas com fase estacionária que sofreu extração antes do enchimento mostraram, na sua maioria, melhoras no desempenho cromatográfico após a irradiação. Para colunas recheadas com fase estacionária que não foi submetida à extração, irradiadas a uma dose de 40 kGy, o melhor ambiente de irradiação foi o nitrogênio, provavelmente devido à formação de ligações entrecruzadas que resulta em recobrimento de grupos silanóis da superfície da sílica.

À dose de 60 kGy os melhores resultados foram obtidos com o material irradiado em hexano, enquanto que o metanol mostrou ser o ambiente mais indicado para a irradiação a 100 kGy. No entanto, os efeitos observados, alteraram-se de acordo com o tempo de armazenamento das colunas.

Isto indica que os processos induzidos pela radiação gama, uma vez iniciados, podem se prolongar ou não, modificando as características cromatográficas dos materiais de recheio, de acordo com a dose e o ambiente de irradiação.

ABSTRACT

Title: Influence of Gamma Radiation on an HPLC Stationary Phase Used in Microbore Columns.

Author: Maria de Fátima Severo Trindade

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

High performance liquid chromatography (HPLC) is actually one of the most used analytical techniques for the separation and identification of a large number of compounds, due to its versatility, its high capacity for separations, its sensitivity and its efficiency.

In spite of its wide range of applications, the high cost of commercially available packing materials and the costs of maintaining the chromatographic system in operation limit its application.

Thus, microbore type chromatographic columns (125 x 2 mm) were developed which present a great advantage, compared to conventional (250 x 4,6 mm) columns, both with respect to the amount of packing material required to fill the column and to the consumption of mobile phase.

In addition, in an attempt to obtain more stable columns, with longer useful lives, the columns, once packed, were submitted to different doses of gamma radiation under different environmental conditions.

The columns which were not irradiated showed good chromatographic behavior and good reproductibility after storage.

On the other hand, the columns which were submitted to radiation treatments show behaviors which depend on the radiation dose and the environmental conditions.

Most of the columns prepared with stationary phase which had been extracted before packing showed better chromatographic behavior after irradiation. For columns packed with unextracted phase and irradiated to 40 kGy, nitrogen was the best atmosphere, probably since it permits formation of crosslinking bonds which help cover the residual silanols of the silica support. With a dose of 60 kGy, the best results were obtained with columns irradiated under hexano while at 100 kGy the best irradiation conditions were in methanol. However, the observed effects are altered with the time of storage.

This suggest that the process initiated by the gamma radiation may have long term effects, modifying the chromatographic characteristics of the packing material, varying with both dose and the irradiation conditions.

ÍNDICE

PÁGINA

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	03
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
3.1. Considerações Gerais sobre a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	05
3.2. Fases Estacionárias Empregadas na CLAE.....	07
3.2.1. Fases Estacionárias para a Cromatografia Líquida com Fase Ligada (CLFL).....	08
3.2.1.1. Cromatografia Líquida com Fase Reversa (CLFR).....	11
3.2.1.2. Mecanismo de Separação em CLFR....	13
3.3. Fases Estacionárias Imobilizadas.....	14
3.3.1. Fases Estacionárias Imobilizadas para Cromatografia Líquida.....	17
3.3.2. Radiação Gama como Iniciador de Imobilização em CLAE.....	19
3.4. Radiação Gama.....	21
3.4.1. Fontes de Radiação.....	21
3.4.2. Algumas Definições Relacionadas à Radiação e à Radioatividade.....	23
3.4.3. Interação dos Raios Gama com a Matéria.....	24
3.4.4. Efeitos da Radiação Gama em Polímeros.....	26

PÁGINA

3.4.4.1. Formação de Ligações Entrecruzadas	27
3.4.4.2. Degradação.....	29
3.5. Micro Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (micro-CLAE).....	30
3.5.1. Colunas Microbore.....	31
3.5.2. Efeitos Extra-Colunas.....	32
3.6. Enchimento de Colunas.....	34
3.6.1. Fatores Envolvidos no Enchimento de Colunas	34
3.6.2. Métodos de Enchimento.....	35
3.7. Avaliação de Colunas.....	41
CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL.....	49
4.1. Materiais.....	49
4.1.1. Reagentes e Solventes.....	49
4.1.2. Gás Empregado.....	50
4.1.3. Fases Estacionárias.....	50
4.1.4. Fases Móveis.....	50
4.1.5. Colunas Empregadas para CLAE.....	51
4.1.5.1. Materiais Empregados na Confecção de Colunas para CLAE.....	52
4.1.5.2. Polimento da Superfície Interna dos Tubos para Colunas.....	52
4.1.5.3. Modelos Testados.....	53
4.2. Equipamentos.....	55
4.2.1. Cromatógrafo a Líquido.....	55
4.2.2. Bomba de Enchimento de Colunas.....	56
4.2.3. Fonte de Cobalto-60.....	57
4.2.4. Outros Equipamentos.....	57

PÁGINA

4.3. Preparação das Colunas.....	58
4.3.1. Escolha do Solvente e da Concentração da <u>Sus</u> <u>pensão</u>	58
4.3.2. Procedimento de Enchimento.....	58
4.3.3. Condicionamento das Colunas.....	65
4.4. Preparação das Colunas para Irradiação.....	67
4.4.1. Ambientes de Irradiação.....	67
4.4.2. Irradiação com Raios Gama.....	68
4.5. Técnicas Empregadas para Avaliação do Material de Recheio.....	69
4.5.1. Teste Químico com o Material de Recheio - <u>Ex</u> <u>tração</u> por Solvente.....	69
4.5.2. Testes Físicos com o Material de Recheio...	71
4.5.2.1. Espectroscopia no Infravermelho...	71
4.5.2.2. Análise Termogravimétrica.....	71
4.5.3. Testes Cromatográficos.....	71
4.5.3.1. Avaliação das Colunas.....	71
4.5.3.2. Avaliação do Tempo de Armazenamen- to das Colunas.....	74
4.5.3.3. Avaliação do Efeito da Lavagem com Solvente em Coluna Cromatográfica.	74
4.6. Sistema de Fluxo Complementar.....	74
4.7. Efeito da Vazão da Fase Móvel.....	76
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
5.1. Definição do Solvente e da Concentração da <u>Suspen</u> <u>são</u> de Enchimento.....	78
5.2. Caracterização do Material de Recheio.....	83

5.2.1. Teste Químico com o Material de Recheio - Ex	
tração por Solventes.....	84
5.2.2. Testes Físicos com o Material de Recheio...	85
5.2.2.1. Espectroscopia no Infravermelho...	85
5.2.2.2. Análise Termogravimétrica.....	86
5.3. Enchimento das Colunas.....	87
5.4. Testes Cromatográficos das Colunas Recheadas.....	88
5.5. Irradiação <i>in situ</i> das Colunas Recheadas.....	93
5.6. Testes Cromatográficos das Colunas Após Irradiação	94
5.6.1. Avaliação Inicial das Colunas.....	94
5.6.1.1. Influência da Dose de Radiação nos	
Parâmetros Cromatográficos.....	95
5.6.1.2. Influência do Ambiente de Irradia-	
ção nos Parâmetros Cromatográficos	97
5.6.2. Avaliação das Colunas Irradiadas e Não Irra	
diadas Após Armazenamento.....	99
5.6.2.1. Tempo de Armazenamento das Colunas	
Irradiadas.....	100
5.6.2.2. Tempo de Armazenamento das Colunas	
Não Irradiadas.....	105
5.6.3. Avaliação do Efeito da Lavagem com Solvente	
em Coluna Cromatográfica.....	109
5.7. Caracterização do Material de Recheio Após Irradia	
ção.....	109
5.7.1. Teste Químico com o Material de Recheio Após	
Irradiação - Extração por Solventes.....	109
5.7.2. Testes Físicos com o Material de Recheio	
Após Irradiação.....	112

PÁGINA

5.7.2.1. Espectroscopia no Infravermelho...	112
5.7.2.2. Análise Termogravimétrica.....	117
5.8. Sistema de Fluxo Complementar.....	119
5.9. Efeito da Vazão da Fase Móvel.....	122
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
APÊNDICE A - TABELAS COM OS PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS CAL CULADOS.....	143
APÊNDICE B - REGIÕES DE ABSORÇÃO MOSTRADAS NOS ESPECTROS DOS MATERIAIS DE RECHEIO ESTUDADOS.....	177
APÊNDICE C - TABELAS COM OS TESTES DE LAVAGEM COM AS COLU- NAS 11 (60-N) E 15 NÃO IRRADIADA.....	178

ÍNDICE DE TABELAS

PÁGINA

Tabela 1 - Variáveis que afetam o enchimento de colunas...	36
Tabela 2 - Densidades e viscosidades de líquidos para suspensão a 20°C.....	40
Tabela 3 - Influência do solvente de suspensão no enchimento de colunas com fase estacionária reversa....	79
Tabela 4 - Parâmetros experimentais empregados no enchimento das colunas A a H.....	80
Tabela 5 - Parâmetros cromatográficos obtidos na avaliação das colunas A a H à vazão ótima; FM: MeOH / H ₂ O; soluto de referência: naftaleno.....	81
Tabela 6 - Eficiência de colunas recheadas disponíveis comercialmente.....	82
Tabela 7 - Porcentagens de material extraído da fase estacionária Spherisorb ODS-2,5 µm recuperada e nova.....	84
Tabela 8 - Análise termogravimétrica do material de recheio extraído e não extraído.....	87
Tabela 9 - Parâmetros experimentais empregados no enchimento das colunas 1 a 15.....	88
Tabela 10 - Material de recheio empregado no enchimento das colunas 1 a 15.....	89

PÁGINA

Tabela 11 - Valores de parâmetros cromatográficos obtidos na avaliação das colunas 1 a 15 a uma vazão de 0,12 mL.min ⁻¹	90
Tabela 12 - Colunas irradiadas em diferentes ambientes e doses.....	93
Tabela 13 - Valores de parâmetros cromatográficos obtidos na avaliação das colunas após irradiação.....	94
Tabela 14 - Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento das colunas irradiadas.....	101
Tabela 15 - Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento da coluna 13, irradiada a 40-N, mistura 2, F = 0,30 mL.min ⁻¹	103
Tabela 16 - Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento da coluna 13, irradiada a 40-N, mistura 3, F = 0,30 mL.min ⁻¹	105
Tabela 17 - Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento da coluna 2, não irradiada, mistura 1, F = 0,30 mL.min ⁻¹	106
Tabela 18 - Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento da coluna 15, não irradiada, mistura 2, F = 0,30 mL.min ⁻¹	107
Tabela 19 - Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento da coluna 15, não irradiada, mistura 3, F = 0,30 mL.min ⁻¹	107

PÁGINA

Tabela 20 - Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos no teste de lavagem por solvente da fase estacionária em coluna cromatográfica (mistura 1), $F = 0,30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$	110
Tabela 21 - Porcentagens de fase estacionária líquida extraída do material de recheio, retirado das colunas, após 7 meses de armazenamento.....	111
Tabela 22 - Análise termogravimétrica do material retirado das colunas.....	117
Tabela 23 - Medidas das vazões das colunas microbore (CM) e de resistência (R).....	120
Tabela 24 - Valores dos parâmetros cromatográficos medidos nos testes do sistema de fluxo complementar; soluto referência: naftaleno.....	122
Tabela 25 - Valores dos parâmetros cromatográficos em diferentes sistemas. Soluto referência: naftaleno..	123
Tabela 26 - Área dos picos do tolueno (A_1) e naftaleno (A_2) obtidos a 6 diferentes vazões. Coluna 125 x 2 mm; FE: ODS-2 (5 μm); FM: MeOH/ H_2O (70:30); detecção UV-Vis; λ : 254 nm.....	124

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1 - Tipos de grupos hidroxilas (silanóis) presentes na superfície de sílica gel amorfa.....	09
Figura 2 - Estrutura de fase ligada ODS/TMS.....	12
Figura 3 - Esquema representativo de um polimetiloctadecil siloxano imobilizado. (A) Ligações químicas com o suporte; (B) Ligações entre o suporte e o filme líquido e entre as cadeias do filme líquido.	15
Figura 4 - Esquemas de decaimento do Cobalto-60 (A) e do Césio-137 (B).....	22
Figura 5 - Esquema representativo do efeito fotoelétrico..	24
Figura 6 - Esquema representativo do efeito Compton.....	25
Figura 7 - Esquema representativo da produção de pares....	26
Figura 8 - Esquema representativo do mecanismo de entrecruzamento.....	28
Figura 9 - Tipos de unidades estruturais.....	30
Figura 10 - Elementos importantes na consideração dos efeitos extra-colunas.....	33
Figura 11 - Cromatograma com as medidas relacionadas à determinação de parâmetros cromatográficos.....	42
Figura 12 - Cálculo do fator de assimetria do pico.....	45

Figura 13 - Curva da equação de Van Deemter mostrando a contribuição dos termos e a velocidade linear ótima.....	48
Figura 14 - Modelos de colunas testados: (a) modelo com anilhas; (b) modelo com roscas.....	54
Figura 15 - Esquema da bomba de enchimento de colunas Shandon.....	59
Figura 16 - Esquema detalhado da coluna, do reservatório de suspensão e do reservatório de CCl_4	63
Figura 17 - Esquema completo do sistema de enchimento: A) Coluna, reservatório de suspensão e reservatório de CCl_4 ; B) Bomba de enchimento Haskel.....	66
Figura 18 - Esquema básico do irradiador.....	68
Figura 19 - Aparelhagem usada para extrações.....	70
Figura 20 - Cromatograma da mistura I: 1 = acetona; 2 = benzonitrila; 3 = benzeno; 4 = tolueno e 5 = naftaleno.....	73
Figura 21 - Esquema representativo do sistema de fluxo complementar.....	77
Figura 22 - Espectros no infravermelho dos materiais de recheio: (A) não extraído, (B) extraído.....	85
Figura 23 - Termogramas dos materiais de recheio: (A) não extraído, (B) extraído.....	87

PÁGINA

Figura 24 - Curvas de Van Deemter das colunas 2 (A), 13 (B), 4 (C) e 11 (D).....	91
Figura 25 - Cromatogramas das Colunas 4 e 15.....	92
Figura 26 - Curvas de Van Deemter da coluna 3 antes (A) e depois da irradiação (B).....	96
Figura 27 - Cromatogramas da coluna 3 antes (A) e depois da irradiação (B).....	98
Figura 28 - Coluna 7 em diferentes tempos de armazenamento: (A) após enchimento; (B) após irradiação (3 meses); (C) após irradiação (22 meses).....	104
Figura 29 - Cromatogramas da coluna 15 com as misturas 1 (A), mistura 2 (B) e mistura 3 (C). $F = 0,30 \text{ mL.min}^{-1}$..	108
Figura 30 - Espectros de infravermelho dos materiais retirados das colunas 3, 4, 5 e 8 após 7 meses de armazenamento.....	113
Figura 31 - Espectros de infravermelho dos materiais de recheio retirados das colunas 9, 12 e 14 após 7 meses de armazenamento.....	114
Figura 32 - Espectros de infravermelho do material de recheio retirado das colunas 7 ((a) e (b)), 10 e 13, após 24 meses de armazenamento.....	116
Figura 33 - Termogramas do material de recheio retirado das colunas 3, 4, 5 e 8.....	118

PÁGINA

- Figura 34 - Termogramas do material de recheio retirado das
colunas 9, 12 e 14..... 119
- Figura 35 - Cromatogramas obtidos com o sistema de fluxo com
plementar (A) Sistema I; (B) Sistema II; (C) Sis
tema III. $F = 0,20 \text{ mL.min}^{-1}$ 121

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ocupa um lugar extremamente importante entre as técnicas analíticas, e muitas das separações encontradas na literatura - separação de compostos biológicos, orgânicos e inorgânicos - são realizados por CLAE, devido a sua grande versatilidade, rapidez e sensibilidade.

A alta capacidade de separação desta técnica e a sua grande faixa de aplicação são determinadas principalmente por uma escolha adequada da coluna cromatográfica, o que inclui a fase estacionária, e das condições experimentais aplicadas, especialmente as que afetam a fase móvel¹.

Neste sentido, a definição da fase estacionária mais apropriada para uma separação é o fator determinante do sucesso de uma análise cromatográfica e, por isso, é objeto de um número cada vez maior de pesquisas.

As fases estacionárias mais fáceis de serem encontradas comercialmente para CLAE são as fases reversas, que apresentam polaridade inferior à da fase móvel. São obtidas, em sua maioria, por reação dos grupos silanóis ativos da superfície da sílica gel, com grupos orgânicos apolares^{2, 3}.

Estas fases, no entanto, apresentam um sério inconveniente relacionado com a presença de grupos silanóis residuais⁴, que podem interagir com solutos básicos, adsorvendo-os, algumas vezes de maneira irreversível, levando a um comprometimento do desempenho e até a uma deterioração da coluna, diminuindo seu tempo de vida útil.

Outro tipo de fase estacionária é a fase imobilizada que, por sua vez, apresenta ligações entrecruzadas entre as cadeias do líquido estacionário e ligações destas com o suporte⁵. Elas são obtidas depois que os materiais de recheio são submetidos à ação de um agente imobilizador como peróxido, azocomposto, ozônio, calor, elétrons acelerados ou radiação gama. Estes agentes produzem radicais livres nos compostos expostos a seus efeitos que então iniciam o processo de imobilização⁶.

A imobilização promovida pela radiação gama tem sido bem investigada em colunas capilares para Cromatografia Gasosa⁷⁻¹⁵. Em colunas recheadas, os poucos materiais testados mostraram resultados bem interessantes¹⁶⁻¹⁹.

Na CLAE, o emprego de fases imobilizadas encontra-se ainda muito pouco explorado para colunas capilares²⁰ e no tocante a colunas recheadas, esta lacuna se faz muito grande.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS DO TRABALHO

Apesar de todas as vantagens apresentadas pela CLAE, o alto custo dos materiais de recheio disponíveis comercialmente, tanto mais caros quanto maior a seletividade desejada, e a exigência de uma manutenção operacional contínua do sistema cromatográfico (colunas, fase móvel, instrumentação) se constituem em fatores limitantes à aplicação desta técnica.

O nosso objetivo principal foi desenvolver colunas cromatográficas para CLAE, com dimensões mais reduzidas que as convencionais - colunas microbore - que possibilitam uma grande economia tanto em relação à quantidade de fase estacionária, necessária ao enchimento das colunas cromatográficas, quanto ao volume de fase móvel gasto na análise.

Na tentativa de obter fases estacionárias de melhor qualidade e estabilidade, prolongando o tempo de vida útil da coluna, depois de recheadas, as colunas foram submetidas à radiação gama de uma fonte de Cobalto-60 e os efeitos produzidos na fase estacionária foram investigados.

Para alcançar os objetivos do trabalho foram realizadas as seguintes etapas:

1. Preparação das colunas vazias;
2. Enchimento das colunas;
3. Avaliação das colunas através de testes em coluna com misturas sintéticas;
4. Irradiação das colunas preparadas com diferentes doses de radiação gama;

5. Avaliação das colunas irradiadas através de testes em coluna;
6. Análise da fase estacionária, irradiada ou não, através de testes químicos e físicos como extração por solventes, espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica.

Para possibilitar a completa execução destas tarefas, paralelamente foram estudados o uso de sistemas cromatográficos convencionais com as colunas microbore, e o efeito da variação da vazão quando diferentes sistemas são utilizados.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Considerações Gerais sobre a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida é um método físico-químico de separação e purificação dos componentes de uma mistura. As substâncias distribuem-se diferencialmente entre a fase móvel líquida e a fase estacionária que pode ser um sólido ou um líquido sobre suporte sólido.

Na cromatografia líquida clássica, o método cromatográfico compreende um processo moroso, em que a fase móvel flui, por efeito da força gravitacional, através de uma coluna de vidro, recheada com partículas (150 a 250 μm) de sílica, alumina ou resina.

Para alcançar melhores desempenhos no método cromatográfico seria necessário modificar os conceitos até então envolvidos na Cromatografia.

Em 1941, Martin e Synge²¹ introduziram a cromatografia líquido-líquido ou cromatografia por partição. Em seu trabalho, desenvolveram o conceito de altura equivalente a um prato teórico, que passou a ser usado posteriormente, como medida da eficiência de uma coluna cromatográfica. Sugeriram o uso de recheios de partículas de pequena dimensão, para que maiores velocidades de difusão das moléculas do soluto fossem atingidas e assim análises mais rápidas fossem obtidas.

Os fundamentos teóricos da cromatografia líquida moder

na, estabelecidos por Martin e Synge²¹ e elaborados por Giddings²² indicavam a necessidade de inovações em áreas como preparação de materiais de recheio, construção de bombas de alta pressão e detectores adequados ao uso de pequenas partículas que certamente causariam grandes quedas de pressão através do comprimento da coluna.

A primeira aparelhagem para CLAE foi construída por Horváth et al.²³. Ao mesmo tempo, recheios microparticulados foram sendo desenvolvidos, de modo que a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), conhecida também como de alta pressão, de alta performance, de alto desempenho e de alta resolução foi firmemente estabelecida.

Na CLAE, o eluente é bombeado para a coluna sob alta pressão (até 400 bar) e a uma vazão de fase móvel controlada. Uma pequena quantidade de amostra é introduzida através de uma válvula de injeção ou microseringa, sendo arrastada pela fase móvel até a coluna.

As colunas usadas em CLAE são colunas fechadas, reaproveitáveis, geralmente metálicas, que empregam recheios especiais de partículas pequenas. O efluente ao sair da coluna chega ao detector e um sinal, proporcional à concentração do soluto é enviado ao registrador ou integrador, usualmente, de modo contínuo.

O processo cromatográfico ocorre como resultado de repetidas etapas de sorção/dessorção e/ou partição durante o movimento dos componentes da amostra, ao longo da coluna contendo a fase estacionária. A separação é devida às diferenças nos coeficientes de distribuição dos componentes individuais da amostra entre a fase estacionária e a fase móvel²⁴.

3.2. Fases Estacionárias Empregadas na CLAE

Na cromatografia líquido-sólido (CLS) as fases estacionárias sólidas, na sua maioria, se limitam aos adsorventes alumina e sílica. Empregam-se partículas de tamanho que variam de 5 a 40 μm , as maiores podendo ser peliculares ou porosas e as menores totalmente porosas¹.

As fases estacionárias líquidas para a cromatografia líquido-líquido (CLL) normalmente apresentam sérios problemas de solubilização no solvente ou mistura de solventes usada como fase móvel, o que exige o uso de uma pré-coluna recheada com a mesma fase estacionária, a fim de saturar a fase móvel com a fase estacionária reduzindo assim a solubilização desta fase. Quando suportadas, ficam retidas mecanicamente (adsorvidas) ao suporte o que impossibilita o uso de altas vazões do solvente e de gradientes de eluição. Além disso, o emprego de temperaturas mais altas, o que às vezes é necessário quando se empregam solventes viscosos como fase móvel, não é possível. Só valores baixos de eficiências são obtidos, devido à não homogênea e fina espessura do filme de fase líquida estacionária sobre o suporte.

Em 1966 foram introduzidas por Abel et al.²⁵ as fases estacionárias quimicamente ligadas. Eles descreveram a obtenção de uma fase não polar, preparada pela reação de hexadeciltriclorosilano com Celite 545, com características cromatográficas superiores às encontradas.

Estas fases, inicialmente desenvolvidas para cromatografia gasosa, encontraram ampla aplicação na cromatografia líquida²⁶.

3.2.1. Fases Estacionárias para a Cromatografia Líquida com Fase Ligada (CLFL)

Na cromatografia líquida com fase ligada as fases estacionárias líquidas são retidas ao suporte por ligações químicas, o que lhes confere maior estabilidade térmica e mecânica, eliminando as desvantagens ou inconvenientes que a CLL apresenta.

A introdução deste tipo de fase permitiu uma abertura fantástica ao desenvolvimento de novos materiais para CLAE.

Os suportes utilizados na CLFL devem apresentar características especiais como uma alta força mecânica, de modo a não sofrer quebras nem deformações quando submetidas a altas pressões, área superficial grande para permitir uma distribuição homogênea da fase líquida na sua superfície, ter muitos grupos ativos na superfície que possam ser quimicamente modificados para dar ao material de recheio propriedades específicas e ser quimicamente inerte para não interferir no processo de separação²⁷.

Os suportes mais usados são a sílica²⁸⁻³⁰, a alumina³¹ e o carbono poroso³².

A sílica gel é, preferencialmente, o material inorgânico que serve como suporte básico na formação das fases ligadas na CLFL. É um sólido rígido, mecanicamente estável, com uma alta concentração de grupos $\equiv\text{Si-OH}$ na sua superfície, susceptível a formar ligações químicas com diferentes compostos orgânicos e organosilanos. Pode ser encontrada macro ou microparticulada, em diferentes formas, esférica e irregular, sendo a esférica preferida, e com porosidades variadas⁴.

Sua superfície é considerada como sendo coberta por uma monocamada de grupos silanóis, distribuídos irregularmente, alguns dos quais ligados a moléculas de água de modo não estequiométrico (Figura 1).

Os diversos tipos de grupos hidroxilas diferem em sua reatividade química e adsorção.

Uma grande variedade de métodos pode ser usada para determinar a concentração dos grupos presentes na superfície da sílica^{33, 34}. Os valores mais encontrados referem-se a uma concentração de grupos silanóis da ordem de $8 \pm 1,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ³⁵, embora sejam mencionados valores menores para diferentes sílicas.

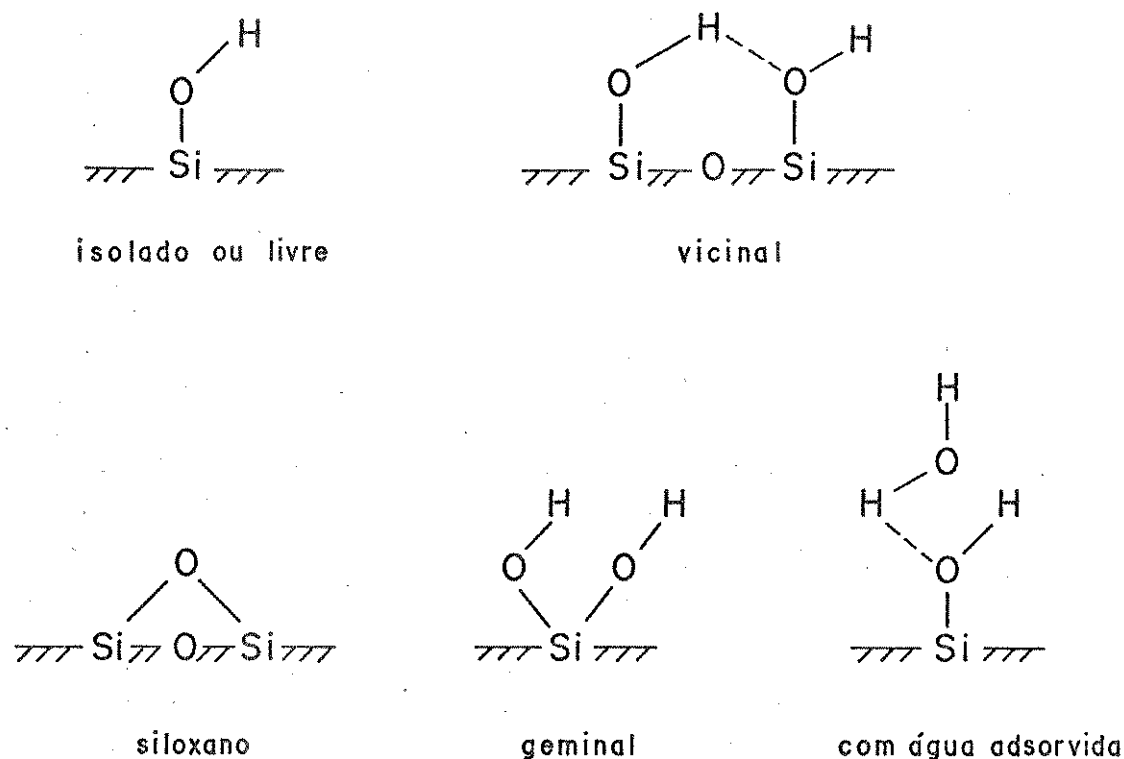
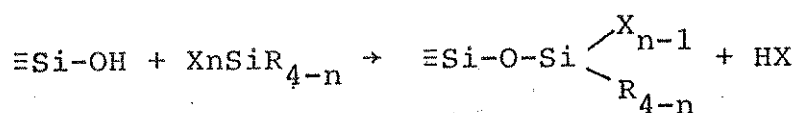


Figura 1. Tipos de grupos hidroxilas (silanóis) presentes na superfície de sílica gel amorfa.

Para aumentar a quantidade de grupos silanóis livres (considerados por muitos autores os mais reativos), maximizando o número de ligações que podem ser levadas a termo na superfície da sílica, é necessário submetê-la a um processo de ativação ou desidratação. Isto se faz aquecendo a sílica a uma temperatura de desidratação de 150°C, que é suficiente para remover a água de hidratação fisicamente adsorvida³⁷.

As fases ligadas podem ser preparadas através de quatro tipos de reações que originam fases com características diferentes, das quais as mais usadas e mais disponíveis comercialmente são as fases tipo siloxano. São preparadas por reação do grupo silanol do suporte com um organosilano halogenado ou um organoalcóxissilano que pode ser mono (XSiR_3), di (X_2SiR_2) ou trifuncional (X_3SiR), de acordo com o esquema abaixo:



onde X = halogênio ou grupo alcóxido

As fases ligadas tipo siloxano são as mais estáveis hidroliticamente em um intervalo de pH 2 a 8².

De acordo com a polaridade do grupo R ligado, obtêm-se dois tipos de fases estacionárias: fase estacionária normal ou polar, quando R é um alquil com um grupo $-\text{NH}_2$ ou $-\text{CN}$, e fase estacionária reversa ou apolar, quando R é um hidrocarboneto alquil ou aril, sem grupos quimicamente ativos. Os grupos alquil mais populares são n-octil e n-octadecil, mas cadeias pequenas tais como metil e n-butil são muito utilizadas. Grupos fenil ou metil-fenil também são encontrados.

3.2.1.1. Cromatografia Líquida com Fase Reversa (CLFR)

A cromatografia líquida com fase reversa foi introduzida em 1950 por Howard e Martin³⁸. Entretanto, a não disponibilidade de adsorventes apropriados fez com que só com a introdução das fases quimicamente ligadas, que possibilitam modificações do suporte, a cromatografia com fase reversa começasse a se desenvolver.

É possível variar em uma grande faixa a seletividade da separação de diversas misturas, desde íons simples a biopolímeros, e até separações especiais como a análise de enantiômeros, podem ser resolvidos por meio da CLFR. É devido a seu caráter extremamente versátil e a sua aparente simplicidade que bem mais de dois terços de todas as análises que empregam a CLAE são do tipo fase reversa.

Muitas das vantagens que as fases reversas apresentam podem ser atribuídas à sílica, o material de partida preferido para a preparação destas fases. Sua grande reatividade, que permite inúmeras modificações na sua superfície é, no entanto, responsável pelos problemas encontrados com o uso destas fases.

Os diferentes grupos silanóis na sua superfície, como visto na Figura 1, têm atividades físico-químicas próprias, que afetam diferentemente os resultados cromatográficos³⁹.

As reações de derivatização nunca são completas, isto é, nem toda a população de grupos silanóis reage, e alguns são mais susceptíveis que outros. A máxima densidade de ligações obtida é de ordem de $\sim 4,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$ (aproximadamente 50% do total dos silanóis presentes) e, por isso, é importante considerar as características indesejáveis resultantes da presença dos silanóis residuais.

Os grupos silanóis residuais têm caráter ácido interagindo fortemente com solutos básicos, gerando sítios de interação silanofílica que produzem baixas eficiências e picos assimétricos.

Para reduzir a concentração dos silanóis residuais da sílica ligada, eliminando alguns dos problemas comumente atribuídos a estes sítios ativos, uma reação terminal, denominada capeamento ("end-capping") com pequenas moléculas de silanos, trimetilclorosilano (TMCS) ou hexametildisilazano (HMDS), é recomendada (ver Figura 2)⁴⁰.

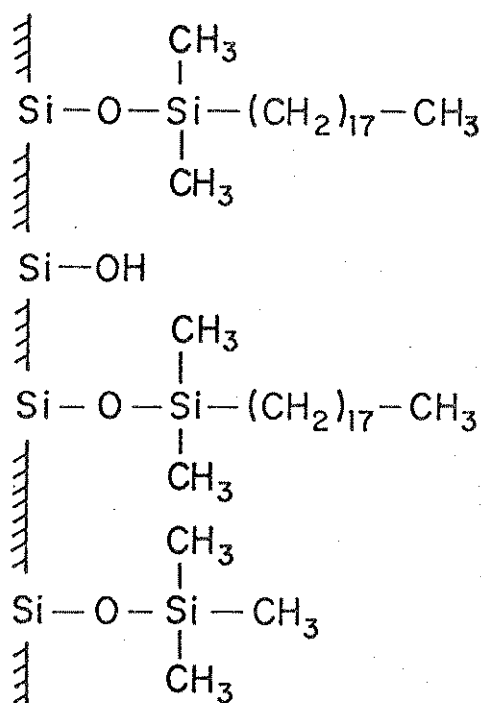


Figura 2. Estrutura de fase ligada octadecil/trimetilclorosilano (ODM/TMS).

A produção de sílicas para fases reversas reproduzíveis é muito difícil de ser obtida devido a uma compreensão incompleta das relações das propriedades da sílica, do tipo e das condições da reação efetuada, das características da superfície modificada e do seu comportamento cromatográfico.

Isto explica o fato de que mesmo partindo da mesma sílica é extremamente difícil encontrar separações idênticas em duas fases reversas comerciais, por exemplo C18.

3.2.1.2. Mecanismo de Separação em CLFR

O processo de retenção na CLFR é intrigante e por isso alvo de muitas pesquisas. Isto se deve principalmente, à sua complexidade comparada à cromatografia de fase normal.

Na CLFR é grande o número de variáveis envolvidas numa separação. A concentração de sítios ativos polares e não polares na superfície da sílica varia muito, bem como os diversos tipos de cadeias ligadas de comprimentos variados, o que confere às fases estacionárias reversas uma heterogeneidade intrínseca. Isto promove uma série de interações gerais e específicas, difíceis de padronizar.

Por outro lado, a adsorção seletiva de um ou mais constituintes da fase móvel na fase ligada e a variação da porcentagem da fase líquida sobre suporte, resulta em uma pobre definição da composição da fase estacionária.

Some-se a estes fatos a solvatação da fase estacionária, e tem-se mais um agravante na definição do mecanismo de separação. O solvente adsorvido não vai apresentar, como é de se esperar, uma composição idêntica à da fase móvel, e deve mudar, variando a composição da fase móvel⁴¹.

Então, adsorção na superfície ativa exposta da fase ligada ou partição numa fase estacionária composta de cadeias ligadas associadas com moléculas do componente orgânico da fase móvel, se constitui no mecanismo de retenção dominante.

É possível que ambos, partição e adsorção ocorram alternadamente ou simultaneamente, dependendo do ambiente do solvente²⁴.

3.3. Fases Estacionárias Imobilizadas

As fases imobilizadas foram introduzidas em 1973 por Aue et al.⁴² numa tentativa de obter uma fase estacionária para CG, que combinasse a grande habilidade para formar ligações dos silicones, com as propriedades cromatográficas de vários polietilenoglicóis. A fase obtida mostrou-se altamente resistente às extrações e com desempenho cromatográfico excelente.

Estas fases apresentam ligações entre as cadeias de fase estacionária líquida (entrecruzamento) e ligações destas moléculas com o suporte⁵ (Figura 3). Possuem assim, características das fases ligadas e das simplesmente entrecruzadas, o que confere uma alta estabilidade ao filme da fase estacionária.

O processo de imobilização de fases no suporte (ou nas paredes da coluna) é iniciado por radicais livres. Os radicais livres podem ser produzidos por radiação de baixa energia como o calor, por agentes químicos como peróxidos, azocompostos e ozônio ou por radiação de alta energia como elétrons acelerados ou radiação gama⁶.

O emprego do calor^{43, 44}, dos peróxidos⁴⁵⁻⁴⁷, azocompostos^{48, 49}, ozônio^{50, 51}, elétrons acelerados produzidos por um acelerador de van der Graaf⁵² e radiação gama de uma fonte de

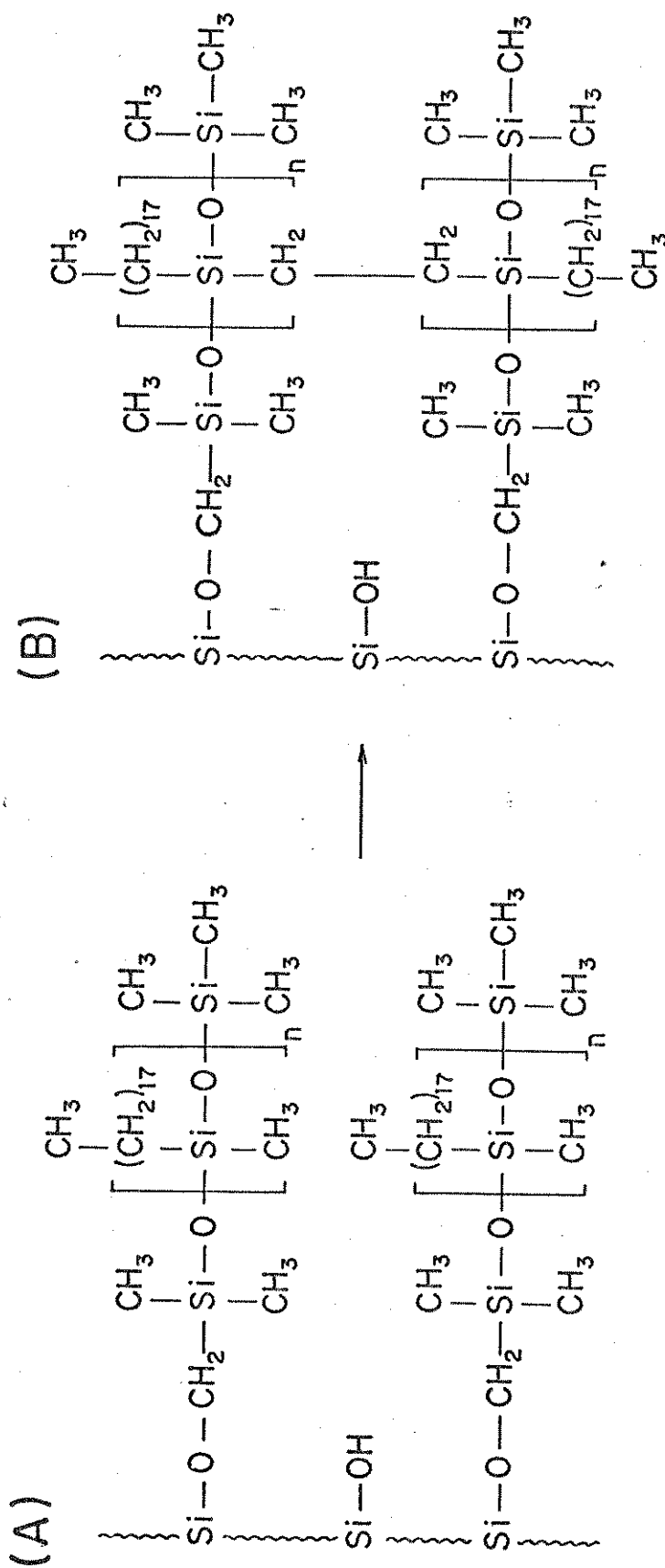
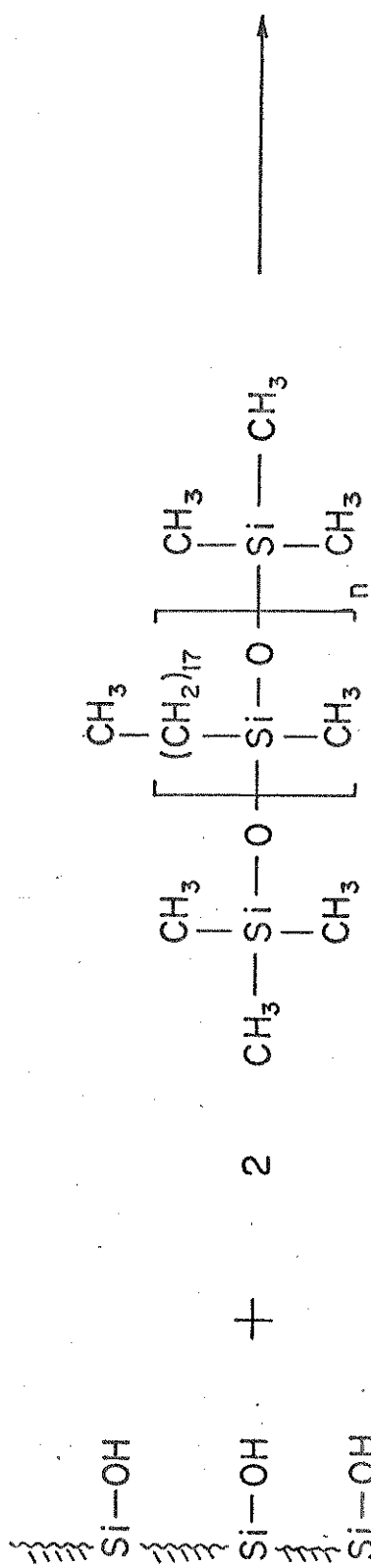
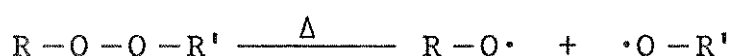


Figura 3. Esquema representativo de um polimetiloctadeciloxano imobilizado. (A) Ligações químicas com o suporte; (B) Ligações entre o suporte e o filme líquido e entre as cadeias do filme líquido.

Cobalto-60⁷⁻¹⁹, como iniciadores da imobilização de fases estacionárias tem sido bem investigado, com resultados excelentes para as colunas capilares usadas em cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR).

A imobilização via agentes químicos pode ser entendida de acordo com o tipo do agente empregado.

Os peróxidos produzem radicais livres por efeito da temperatura ou por decomposição sob a ação da luz ultravioleta⁶:



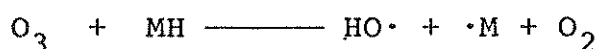
Apesar de levar à formação de produtos indesejáveis, podendo alterar a polaridade da coluna, seu grande emprego deve-se a sua qualidade de agente iniciador muito eficiente no processo de imobilização.

Os azocompostos produzem radicais livres de acordo com o esquema abaixo, podendo ser usados como iniciadores:



Entretanto, os azocompostos são relativamente instáveis na presença de luz, o que dificulta o seu manuseio.

O ozônio também pode atuar como agente de entrecruzamento (ver equação abaixo), porém tem uma baixa difusão, baixo poder de penetração na maioria dos silicones, atingindo apenas uma camada superficial, o que responde, talvez, por sua pouca aplicação⁶.



O calor, como radiação de baixa energia, causa colisões bimoleculares que podem gerar decomposição da molécula em radicais livres, podendo agir como iniciador de imobilização.



A iniciação pela ação de elétrons acelerados tem o inconveniente de apresentar, como se trata de elétrons, um baixo poder de penetração nos materiais irradiados, que devem apresentar imobilização, apenas superficialmente.



Por outro lado, a radiação gama tem um alto poder de penetração, interagindo com todas as moléculas do material, podendo levar a formação de radicais⁶.

Dentre os agentes iniciadores de imobilização de filmes líquidos de fase estacionária, o uso da radiação gama apresenta algumas vantagens, como a não necessidade do uso de altas temperaturas e da adição de nenhum outro reagente químico e, principalmente, a ausência de produtos indesejáveis que normalmente são formados pela decomposição do agente iniciador.

3.3.1. Fases Estacionárias Imobilizadas para Cromatografia Líquida

O uso de fases imobilizadas na cromatografia gasosa, desde a sua introdução, obteve um grande desenvolvimento, tanto em colunas capilares como em colunas recheadas, usando os diferentes tipos de iniciadores.

Todavia, as primeiras publicações que tratam de imobilização de fases estacionárias para CLAE datam de 1983.

Takeuchi et al.⁵³ utilizaram o peróxido de benzoíla em solução de n-pentano para imobilizar polissiloxanos numa coluna capilar de fase reversa, pré-tratada com solução de hidróxido de sódio. Eles utilizaram esta coluna na separação de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e ftalatos. A imobilização permitiu a separação dos ftalatos utilizando um gradiente de fase móvel, resultando em eficiências semelhantes às obtidas com colunas capilares de fase ligada octadecil (ODS).

Em 1986, Farbrot et al.⁵⁴ desenvolveram uma fase imobilizada para coluna capilar de sílica, produzida por cobertura estatística com gomas de silicone (PS-255 e SE-54), seguido de entrecruzamento. À solução de n-pentano adicionaram peróxido de dicumila e as fases obtidas após imobilização, mostraram excelentes resultados sem deterioração da coluna, mesmo após extensivo uso em CLFR.

Van Berkel et al.⁵⁵ imobilizaram várias fases siloxano OV-101, OV-1, SE-30, PS-255 para colunas de fase reversa, usando peróxido em solução de n-butano e n-pentano. Os resultados obtidos com a fase PS-255 e uma mistura de PS-255/OV-101 mostraram-se excelentes. A cobertura com n-butano se apresentou mais favorável à formação de filmes delgados do que com n-pentano.

O uso de peróxidos como iniciadores também foi testado por Ohmacht et al.⁵⁶. Eles prepararam fases estacionárias de polimetiloctilsiloxano em sílica gel. Estudaram a influência das condições das reações na retenção e eficiência dos solutos testes. As colunas mais efetivas continham fases poliméricas preparadas a 400°C. As fases imobilizadas de octilmetilsiloxano mostraram-se estáveis em eluentes ácidos e básicos.

3.3.2. Radiação Gama como Iniciador de Imobilização em CLAE

Em 1983, Schomburg et al.⁵⁷ prepararam materiais para CLFR por reação da sílica com alquilsilanos e imobilização de polissiloxanos induzida por radiação gama, peróxidos e tratamento térmico. Verificaram que os métodos de imobilização de fases, tanto por ligação química, como por entrecruzamento de vários tipos de siloxanos oligômeros, produzem fases com boa cobertura dos grupos silanóis e camadas de várias espessuras. O uso da radiação gama, peróxidos e calor como iniciadores do processo de imobilização conduz a materiais de recheio de excelentes desempenhos cromatográficos.

No ano seguinte, Schomburg⁵⁸ e seu grupo sintetizaram fases estacionárias que foram imobilizadas com entrecruzamento via radiação gama de polibutadienos, polimetilsiloxanos e polimetiloctadecilsiloxanos. A sílica foi pré-silanizada e foram usadas doses de 30, 50 e 100 kGy de uma fonte de Cobalto-60. A irradiação foi conduzida com e sem alilmetacrilato, um estabilizador de radicais, para avaliar as condições ótimas de entrecruzamento. Eles observaram que os melhores resultados foram obtidos quando reagiram primeiramente a sílica com trimetilsililenoato, seguida de imobilização, independente da presença ou não do estabilizador de radicais.

Ainda em 1984, em outra publicação⁵⁹, o mesmo grupo obteve novos materiais para fase reversa, aperfeiçoando o uso do sililenoato como agente de silanização, com diferentes tipos de sílica. A imobilização de polibutadienos e polimetiloctadecilsiloxano foi conduzida pelo uso do azo-t-butano e peróxido de dicumila, como iniciadores radicalares, embora tenham obtido imobilização em algumas fases, apenas por efeito da temperatura. A alu-

mina foi também empregada na tentativa de obter um material de fase reversa por imobilização dos oligômeros via radiação gama e decomposição térmica do peróxido de dicumila. As fases obtidas a partir da alumina mostraram ter boa estabilidade a valores altos de pH.

Figge et al.⁶⁰, continuando o trabalho iniciado pelo grupo, imobilizaram polibutadienos, polimetilsiloxano e cianometilpolissiloxano empregando radiação gama e tratamento térmico com azo-t-octano ou peróxido de dicumila. Eles verificaram que uma pequena concentração de grupos Si-H remanescentes mostrou ser benéfica, porque levou a um entrecruzamento mais fácil e eficiente, devido à baixa energia necessária para formar radicais na ligação Si-H. Também verificaram a possibilidade de sintetizar alquilpolissiloxanos com um comprimento conveniente de cadeia, substituindo grupos funcionais e imobilizando-os por entrecruzamento. A imobilização resultou em excelentes materiais para fase reversa, com grande estabilidade em relação à perda de fase estacionária quando eluentes altamente polares ou extremamente apolares são usados.

George¹⁶, em sua tese de doutorado, também empregou a radiação gama na imobilização de polimetiloctilsiloxano e polimetiloctadecilsiloxano sobre a sílica. O material foi submetido a várias doses de radiação, e os resultados apontaram para a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre o uso da radiação gama na produção de novos materiais de recheio para CLAE.

Em 1992, Anazawa⁶¹ imobilizou polimetiloctilsiloxano em sílica, usando a radiação gama como iniciador de radicais. Empregou várias doses de radiação, sendo a de 120 kGy a que produziu maior eficiência. O material obtido mostrou possuir boa estabilidade térmica e resistência à lavagem com solventes.

3.4. Radiação Gama

Os raios gama são radiações eletromagnéticas provenientes de desintegrações nucleares. A elevada energia associada à radiação gama lhe confere um grande poder de penetração e uma alta habilidade em interagir com espécies atômicas ou moleculares⁶².

Quando uma radiação ionizante incide na matéria, processos como excitação eletrônica e ionização são iniciados e mudanças químicas são produzidas no sistema irradiado.

Esses processos resultam da interação do campo eletromagnético da radiação ionizante incidente com os elétrons do material irradiado. As moléculas excitadas ou ionizadas produzidas podem sofrer processos químicos, como cisão, ou reagir com outras espécies através de radicais livres ou íons, ocasionando mudanças permanentes e formando novas entidades químicas.

3.4.1. Fontes de Radiação

As fontes emissoras de radiação gama mais disponíveis são as que contêm Cobalto-60 e Césio-137. Entre eles, o Cobalto-60 envolve a emissão de raios gama mais energéticos, sendo por isto mais encontrado que o Césio-137, apesar deste último apresentar um tempo de meia-vida maior⁶³.

Os esquemas de decaimento do ^{60}Co e ^{137}Cs são mostrados na Figura 4.

O Cobalto-60 é produzido através do bombardeamento do Cobalto-59 com nêutrons térmicos em um reator nuclear conforme a reação:



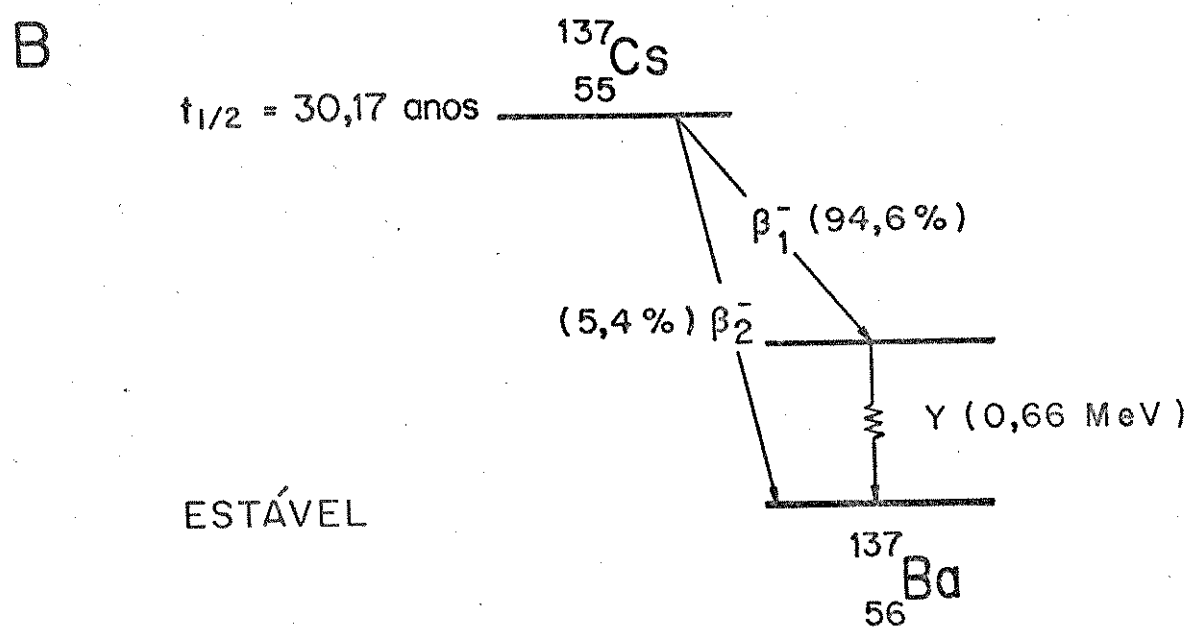
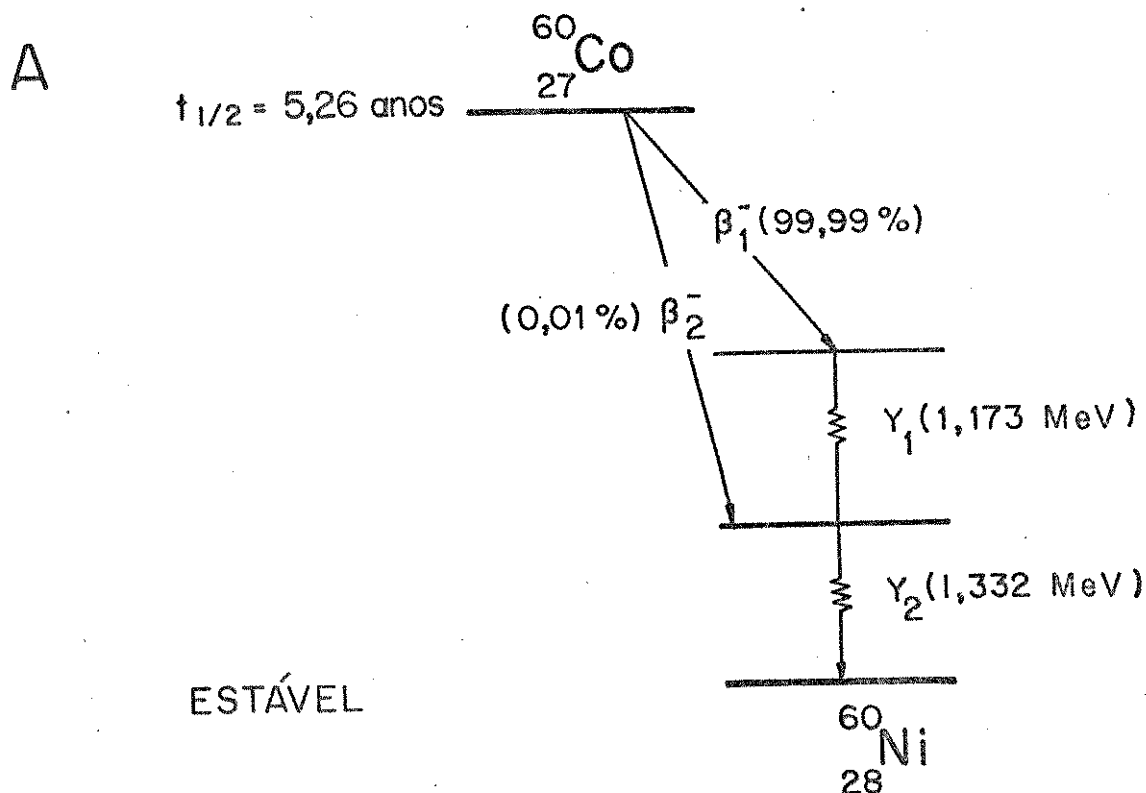


Figura 4. Esquemas de decaimento do Cobalto-60 (A) e do Césio-137 (B).

Pode ser irradiado na forma de pastilhas ou placas que são posteriormente colocadas no interior do irradiador gama.

A radioatividade da fonte emissora de raios gama depende do número de pastilhas de Cobalto-60 que ela possui e do número de átomos de Cobalto-60 em cada placa. A dose total depende do tempo de irradiação em uma dada taxa de dose, que por sua vez depende da distância entre a amostra a ser irradiada e a fonte de Cobalto-60⁶⁴.

Alguns irradiadores possuem a fonte fixa e a dose de radiação absorvida pelo material depende principalmente da radioatividade da fonte e do tempo de exposição. Em outros, a amostra se desloca em labirintos ao redor da fonte e, nestes casos, a dose total de radiação absorvida depende não só da fonte e do tempo de exposição, mas, também, da distância da amostra à fonte.

3.4.2. Algumas Definições Relacionadas à Radiação e à Radioatividade

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

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps} = 2,703 \times 10^{-11} \text{ Ci}$$

A dose de radiação absorvida é a energia média depositada pela radiação ionizante, à razão de 1 Joule por unidade de

massa, em quilograma. As unidades comumente utilizadas são o Rad e o Gray, sendo esta última recomendada pelo Sistema Internacional de Unidades.

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

A taxa de dose é a dose de radiação emitida pela fonte, em função do tempo. Sua unidade é o Gy.s^{-1} .

3.4.3. Interação dos Raios Gama com a Matéria

Quando um raio gama com baixa energia (menor que 0,5 MeV) incide na matéria, ele pode ser completamente absorvido por transferência de toda a sua energia a um elétron orbital no átomo, que é ejetado⁶⁴.

Este processo se chama efeito fotoelétrico (Figura 5) e como resultado há formação de um par de íons (átomo positivo e elétron ejetado).

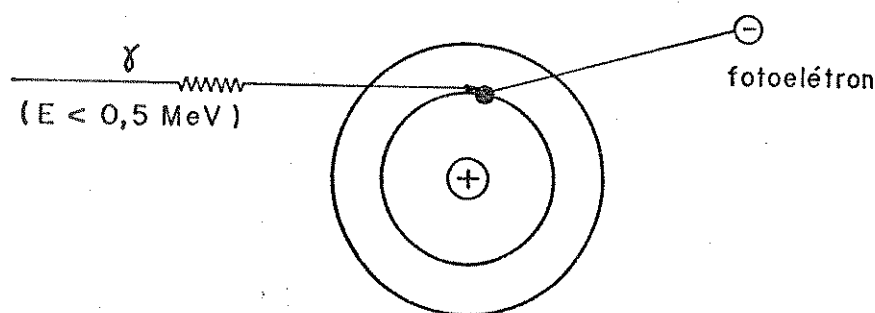


Figura 5. Esquema representativo do efeito fotoelétrico.

Um outro efeito que pode ocorrer é o efeito Compton (Figura 6). Neste caso, a energia do fóton, da ordem de 0,5 a 1,5 MeV é superior à energia do elétron no átomo. Quando o raio gama incide sobre o elétron, só uma parte de sua energia é transferida ao elétron que é ejetado e o raio é defletido e sai com energia menor. Também, nesse caso, há formação de pares de íons.

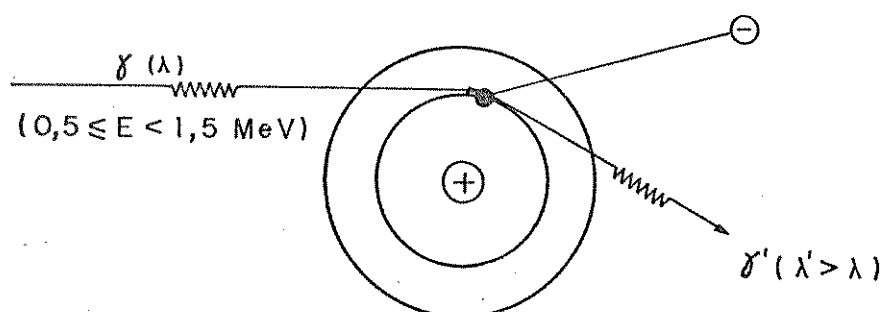


Figura 6. Esquema representativo do efeito Compton.

Se o raio gama incidente na matéria tem energia igual ou superior a 1,02 MeV o fenômeno que vai ocorrer é a **produção de pares de íons** (Figura 7). O raio gama interage com o campo de força nuclear e tem sua energia convertida em duas partículas, pósitron e elétron. O pósitron ao se chocar com um elétron sofre aniquilação e emite dois raios gama de energias iguais a 0,51 MeV em sentidos opostos.

A importância destes três efeitos depende não só da energia do fóton incidente, mas também do número atômico do núcleo e da densidade eletrônica do sistema irradiado. Em todos os três casos, elétrons secundários são ejetados com energia cinética su

ficiente para induzir ionizações adicionais ou excitações eletrônicas nas moléculas vizinhas⁶⁵.

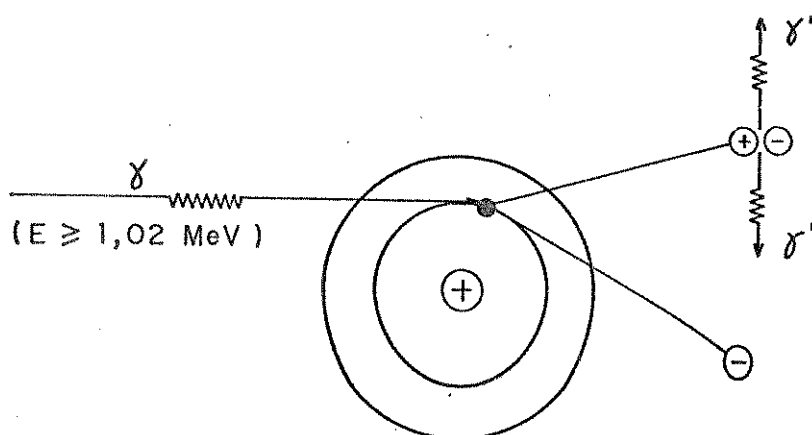


Figura 7. Esquema representativo da produção de pares.

A quantidade de energia ionizante absorvida pela matéria pode ser medida diretamente e pode ser expressa em termos do valor G. O valor G indica o número de espécies ativas produzidas quando 100 eV de energia é absorvida. Este valor independe da forma da radiação de alta energia empregada, mas varia consideravelmente com o material irradiado.

3.4.4. Efeitos da Radiação Gama em Polímeros

Em 1952 Charlesby⁶⁶ observou que quando a radiação incidia em um polímero ele era convertido em um polímero tipo rede, insolúvel, com ligações entrecruzadas. Tornou-se aparente, a partir daí, que a irradiação controlada podia conduzir modificações benéficas nas propriedades de muitos polímeros.

O efeito da radiação gama em polímeros inclui a forma-

ção de produtos gasosos, a redução de insaturações e a produção de novas insaturações⁶⁵.

No entanto, os efeitos mais importantes, que conduzem às maiores alterações nas propriedades de um polímero, são a formação de ligações entrecruzadas e a degradação.

O entrecruzamento e a degradação de polímeros, promovidos pela radiação gama, oferecem algumas vantagens. A radiação gama apresenta a habilidade para promover mudanças de modo repro dutível e quantitativo, sem a introdução de reagentes químicos e com completo controle da temperatura, das condições do meio e aditivos. Isto é muito importante, pois a resposta de polímeros à irradiação é afetada pela presença de outras substâncias.

Além de todos estes fatores considerados a utilidade e o poder das fontes e o seu baixo custo, comparado com tratamentos químicos, estimula o seu emprego.

É possível assim, através do emprego da radiação, conduzir o processo de acordo com o objetivo, principalmente no estado sólido, onde alterações químicas importantes podem ser induzidas em um material manufaturado.

3.4.4.1. Formação de Ligações Entrecruzadas

O entrecruzamento envolve a formação de novas ligações químicas entre moléculas individuais de um polímero levando a um aumento no tamanho molecular e a estruturas, algumas vezes tridi mensionais, com propriedades físicas características.

Quando ocorre entrecruzamento entre as moléculas de um polímero, a sua solubilidade, fusibilidade e propriedades mecânicas são alteradas. A intensidade destas alterações relacionam-se, principalmente, com o grau de ligações entrecruzadas formadas,

que é proporcional à dose de radiação⁶⁶.

O mecanismo envolvido na formação de ligações entrecruzadas não está devidamente estabelecido, sendo alvo de muitas controvérsias. Provavelmente varia entre os diferentes tipos de polímeros⁶⁵.

Alguns processos são, em geral, sugeridos:

1. Clivagem de uma ligação C-H por irradiação, com remoção de um átomo de H de uma cadeia, levando à formação de um sítio radicalar na molécula. O átomo de hidrogênio produzido abstrai outro átomo de hidrogênio da cadeia vizinha. Os dois macrorradicais formados, adjacentes, se recombinam formando uma ligação intermolecular, conforme a Figura 8.

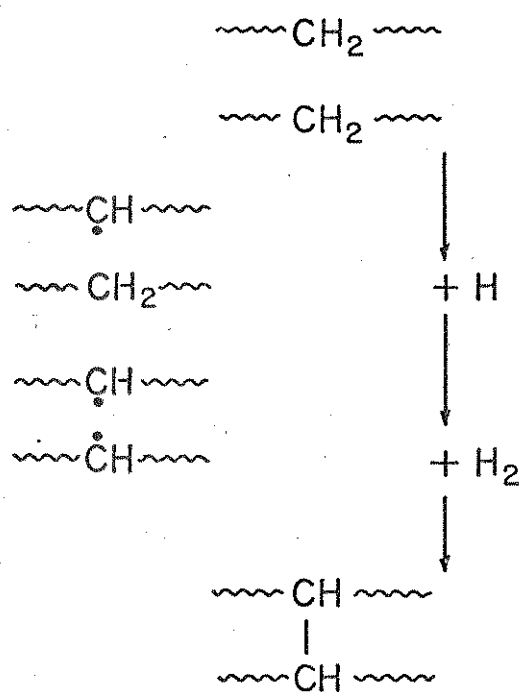


Figura 8. Esquema representativo do mecanismo do entrecruzamento.

2. Migração de sítios de radicais produzidos por cisão C-H, ao longo das cadeias do polímero até os dois ficarem adjacentes, quando então, se combinam para formar a ligação entrecruzada.

3. Reação de grupos insaturados com átomos de hidrogênio para formar radicais poliméricos, os quais se combinam posteriormente.

Nenhum destes processos é devidamente confirmado, no entanto, a dimerização de radicais livres adjacentes encontra uma boa aceitação entre os estudiosos.

3.4.4.2. Degradação

A degradação de um polímero se refere a mudanças nas propriedades físicas causadas por reações químicas que envolvem cisões no esqueleto do polímero. Em polímeros lineares, estas reações químicas levam a redução na massa molecular, isto é, à diminuição do comprimento da cadeia⁶⁷.

O número de cisões é proporcional à dose e estas cisões ocorrem ao acaso.

Um mesmo polímero pode sofrer reações de entrecruzamento e degradação quando exposto à radiação de alta energia. Estes dois tipos de reações não são necessariamente opostos e ambos podem ocorrer em um polímero, dependendo das condições.

Como regra prática, pode-se dizer que os polímeros contendo estruturas como I e II (ver Figura 9) tendem a formar ligações entrecruzadas, enquanto aqueles que contêm a estrutura III em suas unidades estruturais sofrem degradação.

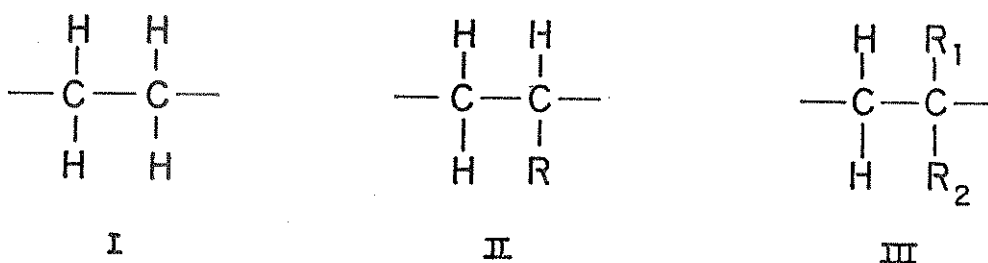


Figura 9. Tipos de unidades estruturais.

3.5. Micro Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (micro-CLAE)

As colunas analíticas convencionais comumente empregadas em CLAE apresentam 15 a 30 cm de comprimento e 4 a 5 mm de diâmetro interno, sendo que as mais usadas possuem di 4,6 mm.

O interesse no desenvolvimento e aplicação de colunas cromatográficas com dimensões reduzidas para CLAE tem sido, nos últimos anos, objeto de um grande número de investigações.

A miniaturização é freqüentemente desejada para melhorar o desempenho e a versatilidade das colunas empregadas e minimizar os custos de um bom sistema cromatográfico.

A introdução de colunas capilares para CG por Golay⁶⁸ em 1957 foi o primeiro passo para que se buscasse uma redução nas dimensões das colunas.

Na Cromatografia Líquida a diminuição do tamanho da partícula de recheio se constituiu em uma etapa importante no desenvolvimento da CLAE. Entretanto, esforços consistentes para o decréscimo do diâmetro interno das colunas só puderam ser traçados na década de setenta.

3.5.1. Colunas Microbore

Ishii et al.⁶⁹ começaram seu trabalho empregando tubos de politetrafluoroetileno (PTFE) com d.i. 0,5 mm, para a análise de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e se referiram a sua pesquisa como "micro-CLAE".

Colunas de aço inoxidável com d.i. 1 mm, usadas pelos grupos de Horváth²³ e Scott⁷⁰, foram chamadas de "microbore".

Embora existam muitas ambigüidades dos termos para descrever as dimensões das microcolunas na cromatografia líquida, o termo microbore corresponde, neste texto, às colunas que apresentam d.i. 1 a 2 mm recheadas com partículas de 3 a 10 μ m e comprimento variando de 10 a 30 cm. O termo microcolunas refere-se a todas as colunas não convencionais, isto é, de dimensões reduzidas, inclusive as colunas microbore, as de tubo aberto e capilares, assumindo um sentido amplo e geral.

A diminuição das dimensões da coluna possibilita uma grande economia de fase estacionária, proporcionando o uso de fases exóticas e seletivas e uma redução drástica no consumo de fases móveis (entre 80 e 90%), o que é particularmente importante quando se utilizam solventes com alto grau de pureza e aditivos caros para melhorar a seletividade da separação⁷¹.

Além disso, o emprego de colunas com menor diâmetro proporciona um aumento na sensibilidade de massa, isto é, uma melhora no limite de detecção, que é especialmente favorável na análise de traços e de amostras biomédicas.

A possibilidade de interfaceamento com novos detectores e acoplamento com um espectrômetro de massas também se constitui em características importantes das microcolunas.

Para utilizar as potencialidades das microcolunas, o

sistema cromatográfico, incluindo injetor, bomba e detector, deve ter um nível maior de desempenho. As dificuldades iniciais com uma instrumentação adequada às colunas de diâmetro reduzido limitaram, durante algum tempo, um maior desenvolvimento nesta área.

No entanto, novas válvulas de injeção que suportam maiores pressões na injeção de pequenos volumes e microbombas com alto controle de pequenas vazões da fase móvel foram sendo obtidas, a partir de aperfeiçoamentos na aparelhagem existente. Detectores sensíveis à massa, dependentes da concentração da amostra tais como os espectrofotômetros UV-visível, fluorimétrico e eletroquímico empregando microcelas com volumes de 0,5 a 5 μL , adequadas ao uso com microcolunas, foram desenvolvidos.

3.5.2. Efeitos Extra-Colunas

Quando uma banda cromatográfica de uma amostra passa através de uma coluna cromatográfica, ela gradualmente emerge assumindo um perfil Gaussiano. Isto ocorre porque as moléculas da amostra não caminham com a mesma velocidade. Entretanto, quanto maior o tempo que um componente permanece na coluna, maior o alargamento de sua banda devido à difusão no solvente, interações com as partículas da coluna e outras características do sistema.

É normal pensar que o espalhamento da banda cromatográfica ocorre apenas dentro da coluna quando, na realidade, todo o sistema cromatográfico participa neste efeito, principalmente quando colunas com dimensões reduzidas são empregadas⁷².

O uso de colunas microbore implica na obtenção de picos individuais com menor volume. A habilidade de um componente particular em um sistema cromatográfico permitir que se observe as vantagens totais do uso de pequenas colunas tornou-se muito

importante, devido à influência dos efeitos extra-coluna, que contribuem fortemente para o alargamento das bandas e suas respectivas caudas.

As contribuições das variâncias extra-coluna, do injetor ao detector são os efeitos mais importantes que afetam os primeiros picos eluídos⁷³.

As variâncias são aditivas e podem ser deduzidas considerando-se a contribuição de cada componente do sistema, conforme Figura 10.

A soma das variâncias pode ser representada por:

$$\sigma_T^2 = \sigma_C^2 + \sigma_S^2 = \sigma_C^2 + \sigma_I^2 + \sigma_{TC}^2 + \sigma_D^2$$

onde σ_T^2 = variância total

σ_C^2 = variância da coluna

σ_S^2 = variância do sistema

σ_I^2 = variância do injetor

σ_{TC}^2 = variância dos tubos conectores

σ_D^2 = variância do detector

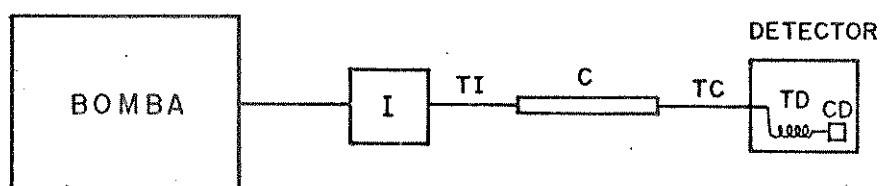


Figura 10. Elementos importantes na consideração dos efeitos extra-colunas.

Para que a variância total fique dentro da faixa teórica, é necessário otimizar todo o sistema. Dessa maneira, o uso de um microinjetor, mantido o mais próximo possível da coluna e de uma microcela no detector, ajudam a eliminar estes fatores que podem contribuir intensamente para o alargamento do pico cromatográfico. É importante observar também os tubos conectores que de vem ter comprimento e diâmetro interno os menores possíveis. Todas estas modificações no sistema são viáveis uma vez que já existem peças disponíveis comercialmente.

3.6. Enchimento de Colunas

3.6.1. Fatores Envolvidos no Enchimento de Colunas

A finalidade dos vários métodos de enchimento de colunas em CLAE é obter colunas estáveis, altamente eficientes e reprodutíveis, mantendo o mesmo nível de sensibilidade e separação.

Freqüentemente, resultados obtidos com um tipo de fase estacionária são generalizados e apresentados como adequados para todos os materiais. Todavia, procedimentos desenvolvidos para recheios com adsorventes polares, como a sílica gel, não levam aos mesmos resultados se se emprega uma sílica recoberta com uma fase apolar, como octadecilsilano, posteriormente capeada. Assim, deve-se observar diferentes procedimentos, não só para partículas que diferem em polaridade, mas também para tamanhos distintos de partículas do mesmo material ou de diferentes fabricantes.

O que se verifica é um grande número de usuários tentando recheiar suas próprias colunas e, como consequência, um gran

de número de "técnicas" de enchimento.

É fácil compreender então, a inexistência de um método amplo e universal para o enchimento de colunas.

Considerando o número de variáveis envolvidas na preparação de boas colunas recheadas (Tabela 1), e o fato de que estas variáveis interagem entre si, é essencial otimizá-las tanto quanto possível, observando os demais parâmetros experimentais que poderão levar à obtenção de uma coluna com bom desempenho cromatográfico⁷⁴.

3.6.2. Métodos de Enchimento

A escolha do método de enchimento de uma coluna depende principalmente do tipo e tamanho da partícula de fase estacionária.

A - Método por Via Seca

É o método preferido quando se utilizam partículas rígidas com diâmetro superior a 20 μm . Consiste em, mantendo a coluna em posição vertical, adicionar pequenas e sucessivas porções do material e através de vibração manual ou mecânica compactar adequadamente a fase estacionária.

B - Método por Via Úmida

Também considerado método de enchimento por suspensão com alta pressão, aplica-se a partículas de recheio com diâmetro menor que 20 μm , que podem apresentar cargas eletrostáticas na superfície se recheadas pelo método anterior¹.

Tabela 1. Variáveis que afetam o enchimento de colunas⁷⁴.

1. Características das partículas de recheio

a) Qualidade do suporte

- tamanho da partícula
- distribuição do tamanho da partícula
- tamanho do poro
- distribuição do tamanho do poro
- densidade da partícula
- forma da partícula (esférica ou irregular)

b) Preparação da fase estacionária

- reagentes de derivatização (mono-, di-, tricloro ou etoxisilanos)
- reação de derivatização (monomérica ou polimérica)
- capeamento ("end capping")

2. Preparação da suspensão

- solvente
- qualidade do solvente
- concentração da suspensão
- temperatura da suspensão

3. Procedimento de enchimento

- pressão
- enchimento ascendente ou descendente
- geometria do reservatório de enchimento
- geometria da saída do reservatório de enchimento

4. Características da coluna

- diâmetro interno
 - comprimento
 - polimento das paredes do tubo
 - porosidade e espessura do filtro
-
-

Este método envolve o acoplamento da coluna a ser recheada a um reservatório que contém uma suspensão ("slurry") da fase estacionária em um solvente adequado. O conjunto reservatório e coluna é conectado a uma bomba pneumática movida a gás (N_2) de alta pressão, que força a suspensão do reservatório para a coluna através de um solvente propulsor, sob pressão constante. A suspensão é retida na coluna por um conjunto terminal e filtro colocado na outra extremidade da coluna.

Quando se empregam micropartículas no enchimento de colunas com diâmetro interno variando de 1 a 5 mm há dois fenômenos que devem ser verificados e evitados⁷⁵:

a) Sedimentação das Partículas

As partículas de recheio para CLAE não são monodispersas, isto é, não se apresentam homogeneamente distribuídas na suspensão. A velocidade de sedimentação das partículas de recheio em uma suspensão é dada pela equação de Stokes:

$$v_s = \frac{d_p^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_L)}{18 \eta} \quad (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

onde: d_p = diâmetro da partícula (cm)

g = aceleração da gravidade ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$)

ρ_p = densidade da partícula ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

ρ_L = densidade do líquido ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

η = viscosidade do líquido (poise)

Se ocorrer uma segregação durante o enchimento da coluna em função de uma distribuição irregular do tamanho da partícula, fenômenos de sedimentação estarão presentes e contribuirão significativamente para um decréscimo na eficiência da coluna.

b) Aglomeração das Partículas

Quando o diâmetro de uma partícula diminui, aumenta a sua área superficial. Isto leva a uma alta razão energia de superfície/massa que dão origem a forças eletrostáticas na superfície, que podem, por sua vez, conduzir a fenômenos de aglomeração evitando a formação de leitos regulares do material de recheio. Além disso, durante o enchimento feito a uma alta velocidade de impacto, cargas eletrostáticas podem ser criadas nas partículas e aglomerados também poderão ser originados, influenciando negativamente na eficiência da coluna. Recomenda-se não empregar solventes aquosos na suspensão pois a sílica gel pode desenvolver cargas negativas na sua superfície favorecendo a formação de aglomerados indesejáveis.

São vários os solventes usados como solvente de suspensão e da sua escolha depende, em grande parte, o sucesso do enchimento.

O solvente escolhido deve evitar que fenômenos de aglomeração e sedimentação ocorram durante o enchimento da coluna. Desse modo, deve facilitar a dispersão das partículas de recheio, eliminando ou reduzindo as forças eletrostáticas de superfície e apresentar uma densidade aproximada ao material de recheio.

Dependendo do tipo do solvente, as técnicas de enchimento por via úmida podem ser classificadas em:

1. Densidade Balanceada

Nesta técnica emprega-se uma mistura de solventes com composição ajustada a uma densidade comparável à densidade da fase estacionária, evitando-se, dessa forma, a sedimentação das partículas. Os solventes normalmente utilizados são hidrocarbonetos halogenados de alta densidade^{76, 77}, altamente tóxicos e de cus-

to elevado, além de exigir cuidados extras com sua decomposição, que leva a produtos especialmente prejudiciais à fase estacionária e à instrumentação. Atualmente, esta técnica encontra muito pouca aplicação devido principalmente ao desenvolvimento de novos materiais de recheio, com forma esférica, que apresentam maior qualidade.

2. Alta Viscosidade

Consiste no uso de solventes altamente viscosos, como polietilenoglicol e ciclohexanol (ver Tabela 2) que previnem a sedimentação, mas apresentam, por outro lado, uma alta resistência ao fluxo através da coluna, o que exige altas pressões e um tempo relativamente longo para o enchimento.

3. Baixa Viscosidade

Envolve o uso de solventes de baixa viscosidade, como éter ou pentano e permite enchimentos rápidos⁷⁸.

4. Densidade Não-Balanceada

Tetracloroeto de carbono, acetona, metanol e tetraidrofurano são alguns dos solventes usados nesta técnica. É necessário que o enchimento proceda rapidamente para que não ocorra sedimentação das partículas⁷⁹⁻⁸².

Além dessas técnicas, encontram-se referências ao emprego de soluções diluídas de amônia⁸³ como solvente de suspensão para a sílica não modificada e ao uso de ácidos orgânicos⁸⁴ como solvente, minimizando as forças eletrostáticas.

Na verdade, o que se observa é uma grande controvérsia e o emprego de uma mistura de técnicas, nem sempre com êxito, o que faz cada usuário estabelecer por si mesmo a técnica adequada

Tabela 2. Densidades e viscosidades de líquidos para suspensão a 20°C.

Solvente	Densidade (g.cm ⁻³)	Viscosidade (cP)
acetonitrila	0,78	0,37
benzeno	0,88	0,65
ciclohexanol	0,96	68
1,2 dibromoetano	2,18	1,72
dioxano	1,03	1,52
etilenoglicol	1,61	19,9
iodeto de metila	2,28	0,5
1,1,2,2-tetracloroetano	1,60	1,8
tetracloroetileno	1,62	0,88
tetracloreto de carbono	1,59	0,97
1,1,2,2-tetrabromoetano	2,97	-
tetraidrofurano	0,88	0,55
metanol	0,80	0,60
acetona	0,82	0,32
n-pentano	0,63	0,23
isopropanol	0,79	2,30

para sua partícula de recheio.

Inúmeras contradições são encontradas quando se estuda qual a melhor concentração para a suspensão. Alguns apontam o uso de altas concentrações como o mais indicado^{74, 85}; outros consideram que altas concentrações devem ser evitadas⁸⁶. As concentrações variam numa faixa de 1 - 30% m/v.

Outro ponto de contradição é o que se refere ao sentido do enchimento, isto é, a posição do reservatório de suspensão com relação à coluna, se ascendente, descendente ou se deve ser colocado em ambas as posições, cada uma durante um tempo definido. Por outro lado, a geometria do reservatório de suspensão parece ter influência no desempenho da coluna⁸⁷.

A grande controvérsia sobre os fatores envolvidos no enchimento das colunas para CLAE demonstra a grande interação entre as variáveis e a dificuldade de se comparar técnicas e de obter colunas reprodutíveis.

3.7. Avaliação de Colunas

Depois de preparada uma coluna, é conveniente testá-la previamente antes de usá-la, quer em análises de rotina, quer em pesquisa. O mesmo deve ser feito se a coluna foi adquirida pronta do fabricante, até mesmo para confirmar os dados que acompanham a coluna.

Esta avaliação do desempenho da coluna é feita através de alguns parâmetros cromatográficos, que podem ser calculados a partir do cromatograma obtido com amostras conhecidas, como mostra a Figura 11.

O tempo de retenção de um soluto, t_R , é o tempo que o soluto gasta para percorrer o sistema cromatográfico, desde a

sua injeção até sua detecção.

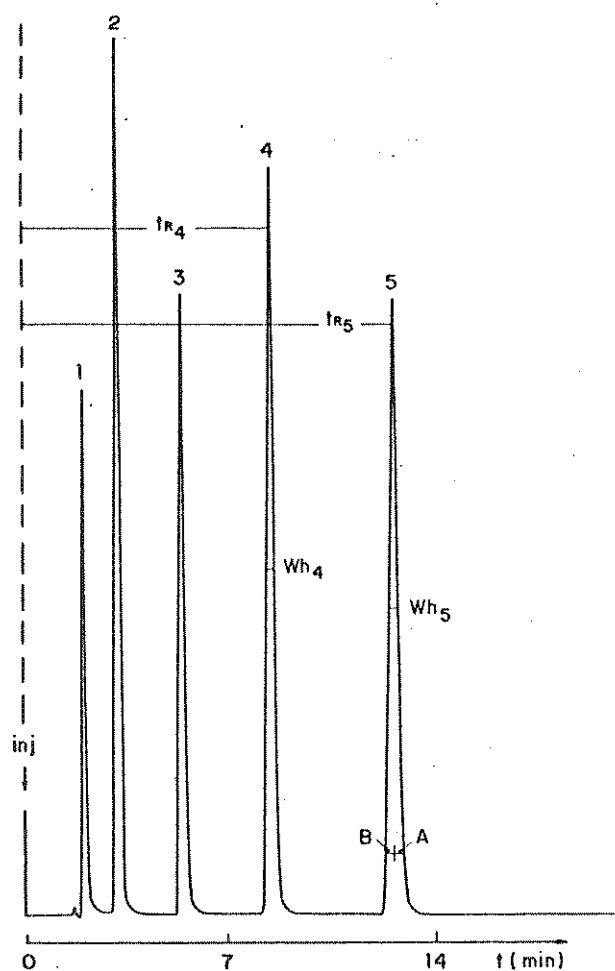


Figura 11. Cromatograma com as medidas relacionadas à determinação de parâmetros cromatográficos.

O tempo de retenção de um soluto e o tempo de retenção de um soluto não retido, isto é, o tempo de retenção da fase móvel, t_M , são determinados diretamente do cromatograma se o sistema possui um integrador eletrônico, ou a partir da expressão (1) se o sistema utiliza um registrador potenciométrico.

$$t_R = \frac{d_R}{f}$$

e

$$t_M = \frac{d_M}{f}$$

(1)

onde: f = velocidade do papel registrador

d_R = distância de retenção do soluto

d_M = distância de retenção de um soluto não retido ou da fase móvel.

Desse modo, pode-se calcular o tempo de retenção ajustado (tempo que o soluto fica retido na fase estacionária), t_R' , através da expressão (2):

$$t_R' = t_R - t_M \quad (2)$$

Outro parâmetro que também diz respeito à retenção de um soluto é a razão de distribuição das massas, D_m , que é determinada pela razão dos tempos que as moléculas do soluto ficam retidas na fase estacionária e percorrendo a coluna com a fase móvel, de acordo com a expressão (3):

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

É importante que D_m assuma valores entre 2 e 10. Valores maiores que 10 traduzem uma grande interação do soluto com a fase estacionária e por consequência, um longo tempo de análise. Valores menores que 2 mostram uma pequena interação do soluto com a fase estacionária que pode ser prejudicial à análise.

A resolução, R_S , refere-se à separação entre dois picos adjacentes e pode ser obtida pela expressão (4):

$$R_S = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{b1} + w_{b2}} = 1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h1} + w_{h2}} \quad (4)$$

onde t_{R_2} e t_{R_1} = tempo de retenção dos picos dos solutos 2 e 1
respectivamente adjacentes

w_{b_1} e w_{b_2} = largura dos picos na base

w_{h_1} e w_{h_2} = largura dos picos a meia-altura.

Valores acima de 1,5 são ideais para R_s , indicando uma boa separação entre os picos.

O parâmetro mais utilizado para indicar a eficiência de uma coluna é o **número de pratos teóricos, n**. Um prato teórico é equivalente a uma etapa de equilíbrio do soluto entre a fase estacionária e a fase móvel e é calculada pela expressão (5):

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

O número de pratos teóricos representa a habilidade de uma dada coluna em produzir picos estreitos e boas separações. No entanto, a expressão (5) só é válida para picos simétricos. Para bandas assimétricas aumenta o erro no cálculo do valor de n e a eficiência não pode ser expressa por este valor. É necessário então, calcular o **fator de assimetria do pico, A_s** , a 10% da altura do pico como mostra a Figura 12. O valor de A_s deve ficar no intervalo de 0,9 a 1,2. No entanto, valores $\leq 1,4^{88}$ são considerados muito bons para colunas de fase reversa com partículas de 5 μm e embora menos desejáveis, valores de 1,6 são admitidos⁸⁹.

Como o número de pratos teóricos para um dado soluto teste relaciona-se com as características da coluna sob exame, é difícil usar este parâmetro para comparar colunas diferentes. Para isto, emprega-se a **altura equivalente a um prato teórico, h**,

que é a razão entre o comprimento da coluna (L) e o número de pratos teóricos, conforme a expressão (6):

$$h = \frac{L}{n} \quad (6)$$

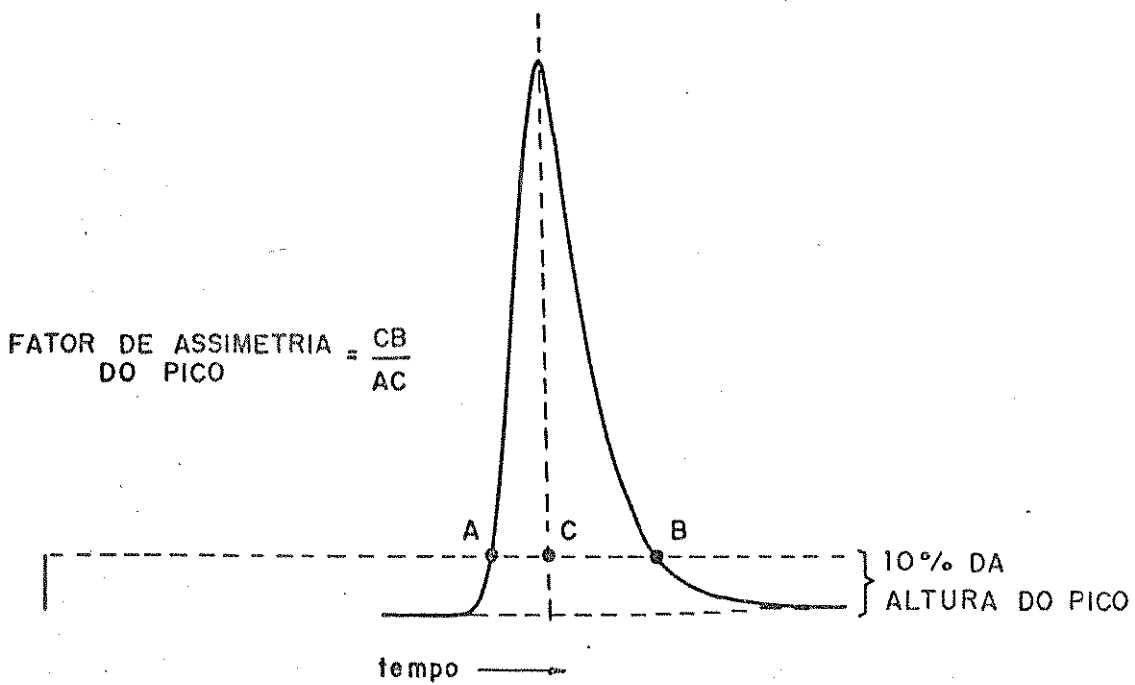


Figura 12. Cálculo do fator de assimetria do pico.

A eficiência de uma coluna, expressa pela altura equivalente a um prato teórico, pode ser determinada também pela equação de Van Deemter,

$$h = A + \frac{B}{u} + C_u \quad (7)$$

onde u é a velocidade linear da fase móvel, obtida pela equação

$$u = \frac{L}{t_M} \quad (8)$$

A teoria cinética de Van Deemter considera os fatores que contribuem para o alargamento da banda cromatográfica (aumentam h) em colunas recheadas.

O termo A descreve a difusão turbilhonar que existe quando as moléculas do soluto percorrem diferentes caminhos dentro da coluna, gerando um gradiente de concentração e um espalhamento longitudinal da banda. Para que este efeito seja mínimo é necessário empregar colunas com diâmetro interno reduzido e partículas de recheio esféricas e pequenas que produzem um recheio uniforme.

O termo B refere-se ao alargamento da banda devido à difusão molecular do soluto na fase móvel, que é mínimo quando se empregam altas velocidades lineares. Como o coeficiente de difusão em gases é mais significativo que em líquidos, este termo assume maior importância na CG.

O alargamento da banda devido à dificuldade de transferência de massa entre a fase móvel e a fase estacionária é descrito pelo termo C, que pode ser escrito como a soma da contribuição dos fatores C_M e C_S . Assim,

$$C = C_M + C_S = \frac{w \cdot d_p^2}{D_M} + \frac{K \cdot d_f^2}{D_S} \quad (9)$$

onde: C_M = contribuição da fase móvel à transferência de massa

C_S = contribuição da fase estacionária à transferência de

massa

w = fator de enchimento

d_p = diâmetro médio das partículas do suporte

D_M = coeficiente de difusão do soluto na fase móvel

d_f = espessura do filme líquido

D_S = coeficiente de difusão do soluto no líquido de fase estacionária

A resistência à transferência de massa na fase móvel é mais difícil de ser calculada devido ao fato de que exige um conhecimento exato do fluxo de fase móvel, o que só é perfeitamente conhecido nas colunas capilares.

O alargamento devido ao termo C_s resulta de uma baixa transferência de massa e altas velocidades da fase móvel. Filmes delgados de fase estacionária produzem altas velocidades de transferência de massa, diminuindo a influência negativa de um alto valor de C .

A Figura 13 mostra uma curva típica da equação de Van Deemter. Ao menor valor de h corresponde uma velocidade linear ótima, u_{ot} , que equivale ao valor máximo de eficiência da coluna⁹⁰.

Na caracterização cromatográfica de uma coluna deve-se portanto, analisar os parâmetros envolvidos, calculados com referência a compostos especificados, para que se possa decidir sobre a eficiência da coluna.

Os compostos mais utilizados para especificar a eficiência de uma coluna são o tolueno e o naftaleno.

Entretanto, a injeção de compostos com grupo amino para testar a presença de grupos ácidos ou de compostos ácidos para verificar o caráter básico do material de recheio também é recomendado.

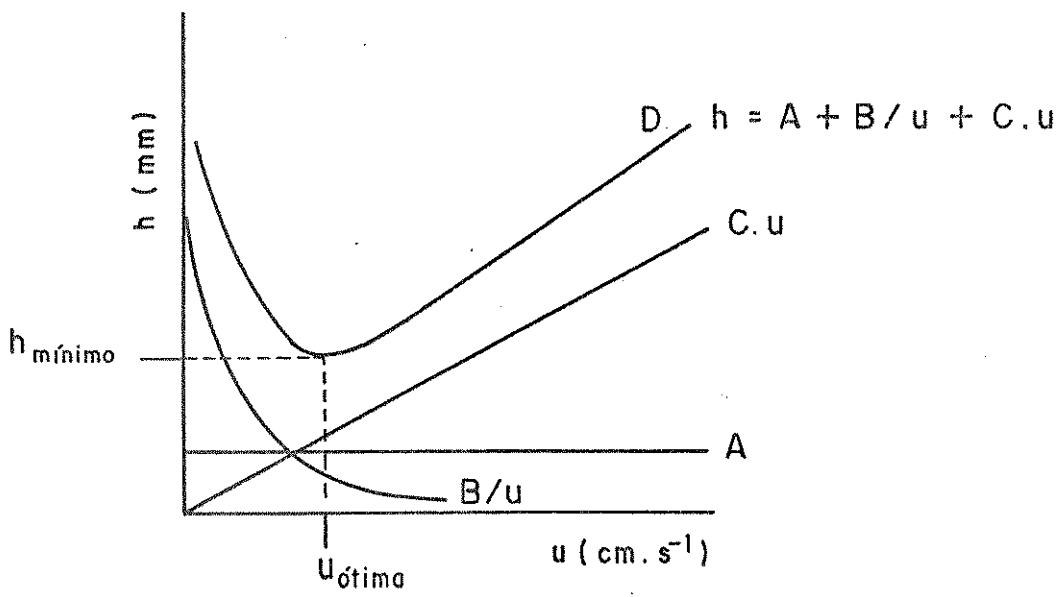


Figura 13. Curva da equação de Van Deemter mostrando a contribuição dos termos e a velocidade linear ótima.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

4.1.1. Reagentes e Solventes^{*}

acetona, p.a., Merck;

ácido nítrico, p.a., Cinética Química;

água deionizada, Sistema Nanopure, Barnstead;

álcool isopropílico, p.a., Merck;

anilina, p.a., Grupo Química;

benzeno, p.a., Merck;

benzonitrila, p.a., Carlo Erba;

clorofórmio, p.a., Merck;

fenantreno, p.a., Aldrich;

fluoreno, p.a., Aldrich;

n-hexano, p.a., Merck;

metanol, p.a., Merck;

metanol para cromatografia, Lichrosolv, Merck;

naftaleno, p.a., Carlo Erba;

tetrabromoetano, p.a., Merck;

tetracloroeto de carbono, p.a., Merck.

^{*} Todos os solventes foram purificados de acordo com o método citado na literatura⁹¹.

4.1.2. Gás Empregado

Nitrogênio, White Martins e Oxigênio do Brasil.

4.1.3. Fases Estacionárias

As fases estacionárias utilizadas foram do tipo fase ligada com grupos octadecilsiloxanos ligados à sílica.

As primeiras colunas testadas foram recheadas com Li-chrosorb RP 18, com partículas irregulares de 5 μ m, marca Merck.

Posteriormente, foi adotado o emprego da fase Spheri-sorb ODS-2, com partículas esféricas de 5 μ m, marca Phase Separation.

4.1.4. Fases Móveis

Os solventes orgânicos mais empregados como componentes da fase móvel em CLFR são metanol, acetonitrila e tetraidrofurano. Misturas binárias de água com um ou mais desses modificadores orgânicos são comumente encontradas, tanto em eluições isocráticas como em eluições por gradiente.

As misturas de fases móveis são preparadas volume/volume. Assim sendo, cada componente deve ser medido individualmente e a seguir misturados, para evitar que fenômenos como contração de volume ocorram quando solventes que apresentam fortes interações por ponte de hidrogênio são misturados.

Os solventes, mesmo os que se apresentam com grau cromatográfico, devem ser filtrados antes do uso para prevenir contaminação por partículas de impurezas. O mesmo cuidado deve ser observado com a água usada na cromatografia, que deve passar por

eficientes processos de purificação.

As misturas metanol/água são preferidas como fase móvel na CLFR por produzirem separações satisfatórias para uma grande variedade de solutos, além do fato de que o metanol apresenta uma baixa toxicidade e é o mais barato e de mais fácil manuseio entre os solventes de uso comum⁹².

Depois de devidamente misturados os solventes, e antes do uso, é conveniente submeter a fase móvel a uma desgaseificação. A desgaseificação é freqüentemente necessária para eliminar gases dissolvidos na fase móvel, que são responsáveis pela formação de bolhas na bomba e no detector cromatográfico, levando a uma instabilidade na linha de base.

A fase móvel empregada neste trabalho foi uma mistura de metanol e água, 70:30. O metanol utilizado foi de grau HPLC, Lichrosolv e a água purificada no sistema Nanopure, da Barnstead. A proporção metanol/água usada foi escolhida baseando-se em um trabalho anterior⁹³ e porque proporcionou uma boa separação das misturas testes usadas para avaliar as colunas.

A fase móvel foi filtrada com um filtro especial (Whatman Glass Fiber Paper GF/D, com diâmetro de poro de 2,7 μ m) e, antes do uso, foi desgaseificada no ultra-som (Branson Sonifier, B-12) por aproximadamente 15 minutos, a uma freqüência de 12 KHz.

4.1.5. Colunas Empregadas para CLAE

Os tubos das colunas cromatográficas empregadas foram fabricados no Instituto de Química - UNICAMP, com dimensões 125 x 2 mm, e as colunas recheadas com as fases estacionárias comerciais já citadas (seção 4.1.3.).

4.1.5.1. Materiais Empregados na Confeção de Colunas para CLAE

As colunas cromatográficas para CLAE devem ser confeccionadas com materiais inertes, com diâmetro uniforme e resistentes ao ataque químico das fases empregadas e às altas pressões. Entre os materiais disponíveis, o aço inoxidável é, sem dúvida, o mais popularmente usado.

Os tubos das colunas, anilhas, conectores e terminais foram confeccionados na oficina mecânica do Instituto de Química - UNICAMP. Os tubos foram obtidos partindo do aço inoxidável 316 L sem costura, com diâmetro externo de 6,35 mm e interno de 2 mm, com comprimento de 125 mm.

4.1.5.2. Polimento da Superfície Interna dos Tubos para Colunas

O polimento da superfície interna dos tubos e seu efeito no desempenho cromatográfico da coluna ainda é alvo de estudos, principalmente em colunas microbore para CLAE.

Entretanto, para as colunas com d.i. ≤ 2 mm e partículas de recheio esféricas de 5 μ m, recomenda-se o uso de tubos perfeitamente polidos, para que a fluidez da fase móvel não possa ser prejudicada^{1, 94}.

No polimento dos tubos das colunas, usou-se uma modificação da técnica empregada por Lima⁹³. Os tubos foram preliminarmente limpos, com limpador de cachimbo, de diâmetro adequado ao do tubo. Depois sofreram a ação de um forte abrasivo (SiO_2) umedecido colocado sobre um barbante e de um limpador de cachimbo para eliminar micropartículas presentes. O uso de ambos limpadores foi feito com movimento de vai-e-vem repetidos várias vezes. Em seguida, os tubos foram novamente limpos e submetidos a um

tratamento idêntico ao citado usando carborundum em pó e, por último, pasta de polimento (Du Pont Rubbing Compound, nº 7). Foi feito um polimento final com o limpador de cachimbo seco.

Nos últimos tubos preparados, a técnica de polimento usada foi a de Anazawa⁶¹, embora tenham sido encontradas dificuldades devido ao diâmetro reduzido do tubo (2 mm).

Após o polimento, o tubo foi lavado com 100 mL de ácido nítrico a 20%, detergente, água de torneira, acetona, água destilada e metanol. Depois de secos, foram observados contra-luz, num ângulo de aproximadamente 45º e girados lentamente. Quando se detectou alguma imperfeição, repetiu-se o tratamento até que superfícies perfeitamente polidas fossem obtidas.

4.1.5.3. Modelos Testados

Os modelos de coluna testados são mostrados na Figura 14.

O primeiro modelo (Figura 14(a)) consiste de um tubo com as especificações já mencionadas (seção 4.1.5.1) e um sistema de terminais contendo anilha, filtro poroso de aço inoxidável ("frit") que evita a perda do recheio, conectores e terminais. O "frit" deve apresentar diâmetro compatível com a peça onde vai ser inserido e o diâmetro do poro menor que o das partículas de recheio.

Todas estas peças devem se encaixar com precisão para que não haja volume morto nem vazamento e para que o conjunto possa suportar o uso de altas pressões sem quebra das anilhas e conseqüente danificação de filtros e conexões, durante o enchimento e testes posteriores.

Vários tipos de anilhas e terminais foram fabricados e



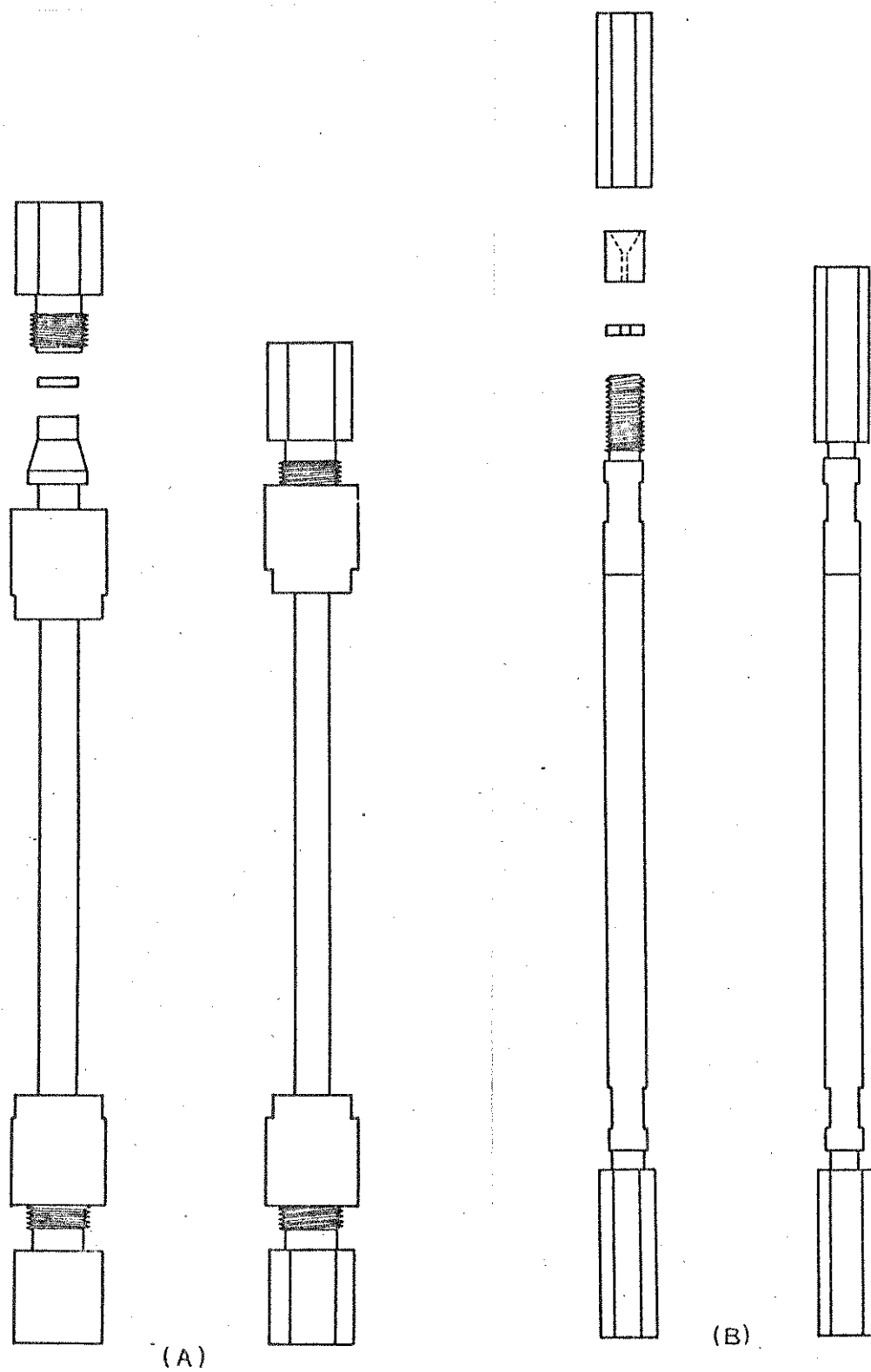


Figura 14. Modelos de colunas testados: (a) modelo com anilhas;
(b) modelo com roscas.

modificados, mas bons resultados não foram obtidos. Poucos conjuntos montados mostraram perfeito encaixe e resistiram à pressão de enchimento. Problemas adicionais com as colunas recheadas foram verificados ao fazer a sua conexão com o injetor e/ou detector, pois nenhum terminal encontrado comercialmente encaixava adequadamente com os conectores terminais das colunas.

Todas essas dificuldades levaram ao desenvolvimento de um novo tipo de coluna, mais simples e mais eficiente, com roscas nas extremidades do tubo, conforme Figura 14(b). Com o uso deste novo desenho de tubos para colunas, os problemas citados anteriormente foram sanados.

4.2. Equipamentos

4.2.1. Cromatógrafo a Líquido

Vários sistemas cromatográficos foram empregados em função da quebra de alguns módulos e disponibilidade operacional de outros.

Sistema I

- injetor Rheodyne, modelo 7413, com amostrador de 1 μ L.
- μ LC-500 Micro Flow Pump - série 1240-018, tipo seringa, capacidade 50 mL, marca ISCO.
- detector espectrofotométrico UV-Vis, Lambda Max, modelo 481, comprimento de onda variável (190 a 700 nm), adaptado com microcela de 1 μ L de volume, marca Waters.
- registrador potenciométrico ECB, modelo 027711 RP101.

Sistema II

- injetor SSI3XL com amostrador de 1 μ L, modelo 02-0240.
- HPLC Pump, modelo 510, recíproca, tipo pistão cabeça dupla, marca Waters, com divisor de fluxo.
- detector espectrofotométrico UV-Vis, Lambda Max, modelo 481, comprimento de onda variável (190 a 700 nm), adaptado com microcela de 1 μ L de volume, marca Waters.
- registrador potenciométrico Sargent - Welch, modelo DSRG.

Sistema III

- injetor SSI3XL com sistema de injeção automático (pneumático), com amostrador de 1 μ L, modelo 02-0240.
- μ LC-500 Micro Flow Pump - série 1240-018, tipo seringa, capacidade 50 mL, marca ISCO.
- detector espectrofotométrico UV-Vis, Lambda Max, modelo 481, comprimento de onda variável (190 a 700 nm), adaptado com microcela de 1 μ L de volume, marca Waters.
- registrador potenciométrico Sargent - Welch, modelo DSRG.

4.2.2. Bomba de Enchimento de Colunas

- Shandon, modelo HDLCRR-025, com faixa de pressão disponível de 3,4 a 69,0 MPa (500 a 10.000 psi).
- Haskel, modelo 51769, com faixa de pressão disponível de 6,9 a 344,9 MPa (1.000 a 50.000 psi).

4.2.3. Fonte de Cobalto-60

- fonte de Cobalto-60 JS 6300, tipo industrial, fabricado pela AECL (Atomic Energy of Canada Limited), instalada na IBRAS-CBO - Indústria Cirúrgica e Ótica S.A. (Campinas-SP).

4.2.4. Outros Equipamentos

- espectrofotômetro de infravermelho Perkin Elmer, modelo 1430.

- espectrofotômetro de infravermelho Perkin Elmer, modelo FT-IR 1600.

- analisador termogravimétrico Du Pont, modelo 9900, módulo 951.

- ultra-som, Branson Sonifier, B-12.

- agitador magnético, modelo PC-351.

- agitador "Roto-Torque", Cole-Palmer Instrument Company, modelo 7637.

- furadeira de bancada, marca Schulz.

- balança analítica Sartorius, Werke GmbH-Göttinger, sensibilidade: 0,00001 mg.

- microcomputador PC XT; TK EXTENDED.

- impressora Grafix GS 1000.

4.3. Preparação das Colunas

4.3.1. Escolha do Solvente e da Concentração da Suspensão

Inicialmente, a suspensão foi preparada com 0,35 g da fase Lichrosorb RP-18 5 μ m em 5 mL de uma mistura de tetrabromoetano/acetona (60:40) (concentração 7% (m/v)).

Suspensões diluídas também foram usadas com metanol e misturas de tetracloreto de carbono/metanol/acetona (57:3:40) e de tetracloreto de carbono/acetona (60:40).

Numa etapa posterior, outros solventes foram testados: tetracloreto de carbono/isopropanol (95:5) e tetracloreto de carbono em concentrações aproximadamente 20% (m/v).

O solvente definido como solvente de suspensão de enchimento foi o tetracloreto de carbono e a concentração da suspensão foi estabelecida em 0,35 g de fase estacionária para 1,5 mL de solvente (CCl_4).

O solvente propulsor, em todos os casos foi o metanol. A escolha deveu-se não só a fatores econômicos mas também pelo fato do metanol ser um dos componentes da fase móvel.

4.3.2. Procedimento de Enchimento

Nas primeiras colunas recheadas foram empregadas suspensões diluídas (7 a 10% (m/v)) da fase estacionária Lichrosorb RP-18 5 μ m e foram testados muitos solventes de suspensão (seção 4.3.1.).

A bomba Shandon (Figura 15) utilizada para o enchimento das colunas do modelo 1 (Figura 14(a)) foi inicialmente testada em todas as conexões, deixando-se percolar metanol (solvente

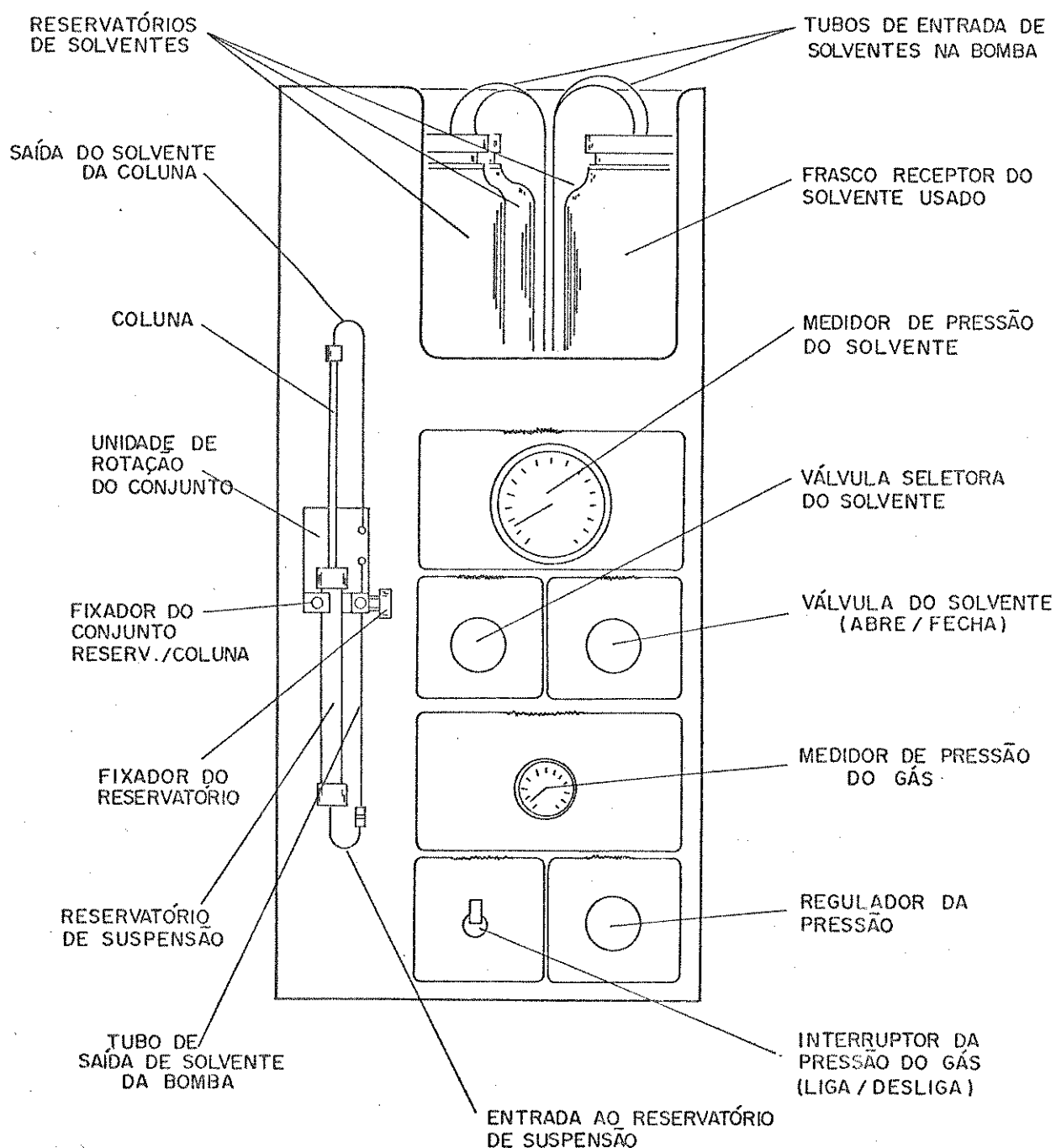


Figura 15. Esquema da bomba de enchimento de colunas Shandon.

propulsor), filtrado e desgaseificado, por todo o sistema de enchimento, sob pressão de 28 MPa (4000 psi) com a coluna vazia, mas com o filtro. Assim se verificou a existência de possíveis vazamentos e eliminaram-se as bolhas de ar nas tubulações.

A partir daí, desconectou-se a entrada do reservatório de suspensão, de onde se retirou uma quantidade de solvente um pouco maior que o volume da suspensão de enchimento. A suspensão preparada foi submetida à agitação em ultra-som por 3 minutos a uma frequência de 6 KHz e foi imediatamente transferida, através de um funil de vidro, ao reservatório de suspensão, de aproximadamente 25 mL de capacidade. Conectou-se a entrada do reservatório de suspensão à bomba que foi ligada, com a válvula do solvente aberta, e imediatamente ocorreu a pressurização do solvente propulsor, impulsionando a suspensão que penetrou na coluna.

O enchimento foi feito nos dois sentidos. O fluxo ascendente inicial do solvente, com a coluna acima do reservatório, permite um leito mais homogêneo, pois evita sedimentação das partículas maiores. Quando a vazão ficou constante, inverteu-se a posição da coluna através de um dispositivo da própria bomba e deixou-se passar mais solvente através da coluna. Desligou-se a bomba e quando a pressão voltou a zero, desconectou-se a coluna da bomba, adaptou-se o terminal com filtro e fez-se o condicionamento da coluna.

O uso de suspensões concentradas levou a modificações importantes no procedimento de enchimento.

De início, foi construído um reservatório de suspensão menor, com dimensões 120 x 7 mm e aproximadamente 4,5 mL de capacidade, que permitiu o uso de menores volumes de suspensão.

A bomba de enchimento utilizada passou a ser a bomba Haskel que apresenta uma faixa maior de pressão estável.

A suspensão de enchimento consistiu de uma mistura de tetracloreto de carbono/isopropanol (95:5) com uma concentração em torno de 20% (m/v) e foi preparada em um tubo de vidro "pyrex" com roscas. Depois de pronta, o tubo de vidro contendo a suspensão foi colocado em um agitador "Roto-Torque" e agitado lentamente por uma noite e só retirado no momento da sua transferência para o reservatório, na ocasião do enchimento.

Com o sistema pressurizado, lavou-se toda a linha, inclusive a coluna com filtro, com o metanol. Em seguida, com o auxílio de uma seringa, passou-se tetracloreto de carbono no conjunto reservatório de suspensão e coluna sem filtro, lavando-se exaustivamente até não se perceber traços de metanol. O conjunto permaneceu com o tetracloreto de carbono até a adição da suspensão. O tubo contendo a suspensão foi então retirado do agitador e a suspensão foi transferida para o reservatório de suspensão, lentamente, à medida que o tetracloreto de carbono era retirado através da seringa. Terminada a transferência, completou-se o volume do reservatório com o tetracloreto de carbono, conectou-se a bomba ao sistema e o conjunto foi girado para colocar o terminal com filtro na coluna. Voltou-se o conjunto à posição original e ligou-se a bomba, dando início a passagem do metanol, abrindo-se a válvula do solvente. Foram percolados 25 mL de metanol a uma pressão de 34,5 MPa (5000 psi) num fluxo descendente, adotado para todos os enchimentos a partir de então.

Depois que o metanol parou de gotejar, foram dados pulsos de pressão, abrindo-se a válvula de pressão por 20 segundos, depois fechando-a até parar o gotejamento. Esse processo foi repetido por três vezes, correspondendo a 4 pulsos. A coluna foi deixada em repouso por 20 minutos até que foi desconectada do reservatório, quando então se colocou o terminal com filtro na ou-

tra extremidade e a coluna foi levada a condicionar.

Depois que a coluna foi retirada, lavou-se o reservatório ligando-se a bomba e recolhendo as possíveis partículas de fase estacionária ainda presentes. A seguir, despressurizou-se a bomba que foi desligada.

Foram sendo feitas modificações no sistema, à medida que surgiram problemas e as colunas iam sendo avaliadas.

A pressurização do sistema passou a ser feita antes da adição da suspensão, de modo que quando a bomba era ligada, a pressão já estava a 41,4 MPa (6000 psi) e permanecia assim até o final do processo.

O enchimento à pressão de 70 MPa (10000 psi) foi testado, mas não levou a bons resultados, principalmente devido ao excedente de pressão para os conectores do sistema.

Foram testados também diferentes maneiras de transferir a suspensão para o reservatório: através de uma pipeta de plástico ("spritzer") ou funil de vidro adaptado ao reservatório por um anel de "PEEK" (polyetheretherketone), com um ângulo suave para evitar turbulência na suspensão.

A seringa passou a ser empregada apenas para lavar o conjunto reservatório e coluna com o CCl_4 , que passou a ser usado puro como solvente de suspensão. Por outro lado, decidiu-se incorporar ao sistema de enchimento um reservatório adicional, preenchido com o tetracloreto de carbono, que foi colocado entre o reservatório de suspensão e a bomba, criando uma barreira maior entre a suspensão e o metanol, que mesmo pressurizada não entrava em contato de imediato com a suspensão (Figura 16).

O procedimento final de enchimento foi estabelecido depois de várias tentativas e de muitos enchimentos e consistiu nas seguintes etapas:

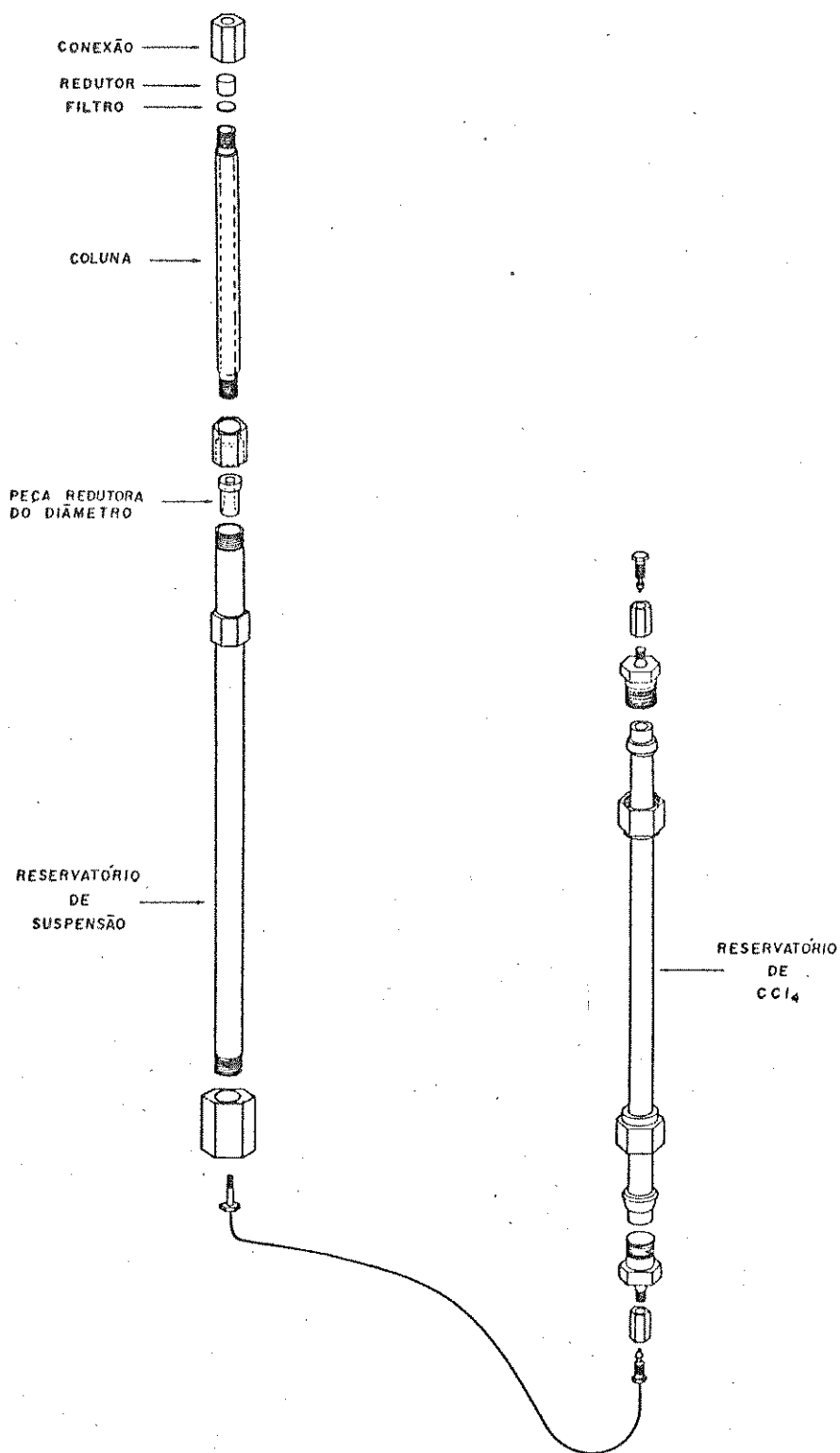


Figura 16. Esquema detalhado da coluna, do reservatório de suspensão e do reservatório de CCl_4 .

A - Preparação da Bomba

Ligou-se o sistema, reservatório de suspensão, coluna com filtro na saída e reservatório de CCl_4 , à bomba. À pressão do enchimento 34,5 MPa (5000 psi), percolou-se o solvente propulsor metanol, verificando os possíveis vazamentos e retirando o ar da tubulação.

Depois disso, desligada a bomba, desconectou-se o reservatório de tetracloreto de carbono da bomba e retirou-se o metanol da linha. Introduziu-se então o tetracloreto de carbono no seu reservatório para lavar exaustivamente a linha com este solvente, usando uma seringa conectada à coluna sem filtro, até não existir mais traços de metanol no sistema.

Feito isto, retirou-se uma quantidade de tetracloreto de carbono do reservatório de suspensão correspondente a um volume um pouco maior do que aquele da suspensão.

B - Preparação da Suspensão e Enchimento da Coluna

A suspensão foi preparada a partir de 0,35 g de fase estacionária suspensos em 1,5 mL de CCl_4 , em um tubo "pyrex" com roscas, que depois de fechado foi colocado em um agitador "Roto-Torque" por uma noite, conforme explicado no item 4.3.1.

A fase estacionária utilizada no recheio foi obtida, em parte, do esvaziamento de colunas recheadas durante os testes preliminares e, antes de serem reusadas, foram lavadas com metanol e submetidas à extração com hexano e acetona. Também foi utilizada fase estacionária nova.

Depois de preparada e devidamente agitada e com o sistema já pronto e pressurizado a 34,5 MPa (5000 psi), a suspensão

foi transferida do tubo para o reservatório, através de um filtro de 10 μ m, e o volume completado com o CCl_4 .

Conectou-se ao reservatório de solvente a coluna com filtro e o conjunto foi girado em 180°.

A partir daí, ligou-se a bomba de enchimento e 25 mL de metanol foram percolados em um fluxo descendente. Quando o metanol parou de gotejar, foram aplicados quatro pulsos de pressão de 20 segundos cada um.

A coluna permaneceu por mais 20 minutos conectada para que ocorresse uma melhor acomodação das partículas no leito da coluna.

Desconectou-se a coluna do reservatório, o terminal com filtro foi adaptado à outra extremidade e a coluna foi levada ao condicionamento.

O reservatório foi lavado, o sistema despressurizado e a bomba desligada.

Um esquema do sistema de enchimento é mostrado na Figura 17.

4.3.3. Condicionamento das Colunas

Depois de recheada, a coluna deve ser submetida a um condicionamento para permitir um perfeito equilíbrio entre as fases móvel e estacionária. Este condicionamento pode ser feito diretamente com a fase móvel, quando esta apresenta polaridade similar a do solvente propulsor do enchimento ou gradual, variando-se a polaridade dos solventes até atingir a polaridade da fase móvel.

O tempo de condicionamento varia de coluna para coluna mas, de um modo geral, não se deve tentar abreviar o condiciona-

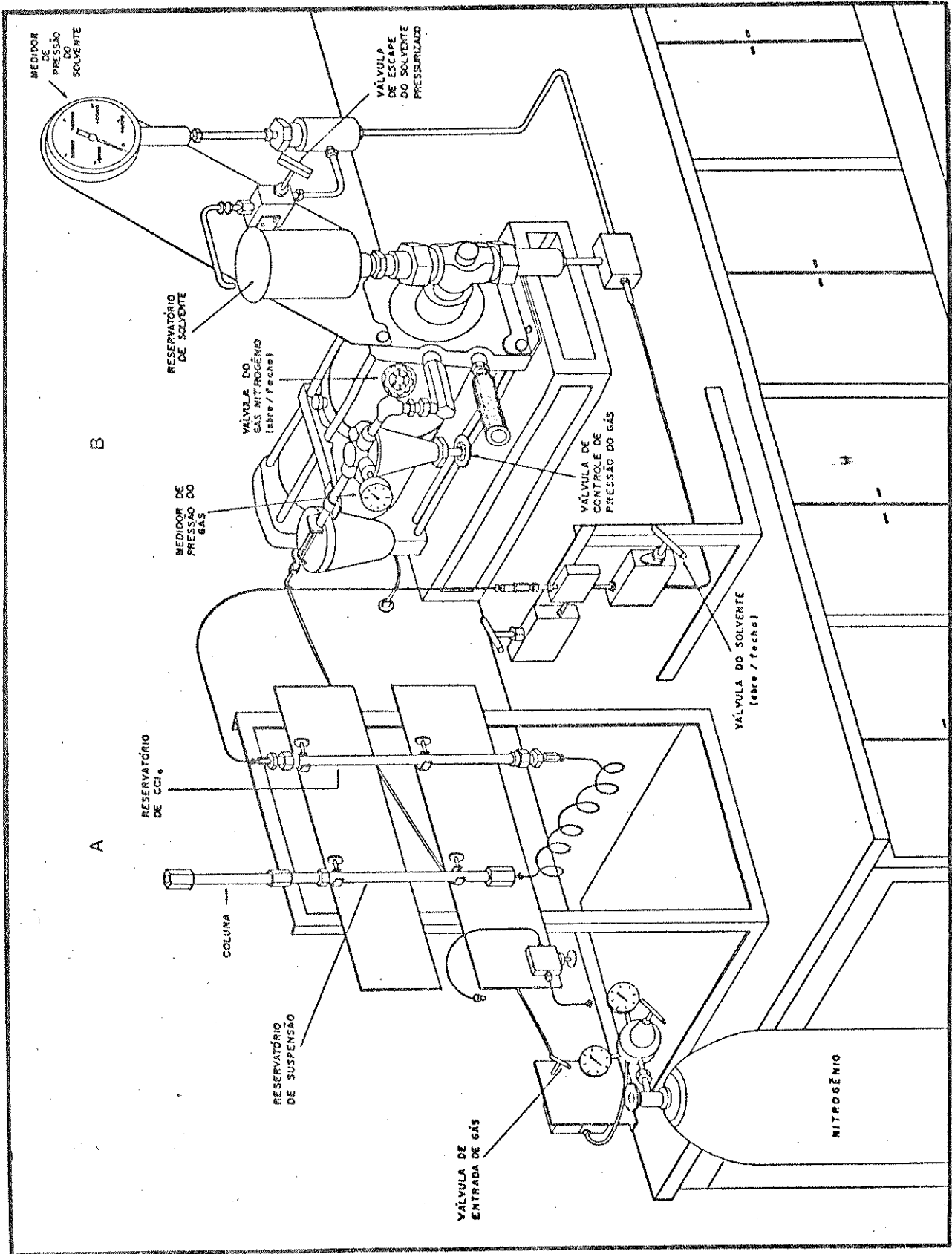


Figura 17. Esquema completo do sistema de enchimento: A) Coluna, reservatório de suspensão e reservatório de CCl_4 ; B) Bomba de enchimento Haskel.

mento empregando uma vazão mais alta de fase móvel, em função do aumento de pressão que pode ser crucial à coluna. O que se deve observar é o volume de fase móvel empregado no condicionamento necessário para que ocorra o equilíbrio, que pode ser visualizado pela estabilização da linha de base.

As colunas foram condicionadas com 30 mL de fase móvel a uma vazão de $0,1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Durante o condicionamento as colunas não foram conectadas ao sistema de detecção, para evitar que partículas, porventura existentes nos terminais da coluna, obstruíssem os tubos de entrada ou que penetrassem na cela do detector. Além disso, foi possível a reciclagem do solvente de condicionamento.

4.4. Preparação das Colunas para Irradiação

4.4.1. Ambientes de Irradiação

Depois de recheadas e avaliadas cromatograficamente, as colunas foram preparadas para irradiação.

Os ambientes escolhidos para a irradiação foram nitrogênio, hexano e metanol.

Passou-se o nitrogênio pela coluna através de um adaptador simples, numa vazão de aproximadamente 1 MPa (145 psi) durante, no máximo, cinco minutos, tempo suficiente para retirar todo o solvente presente na coluna.

As colunas que foram irradiadas em hexano foram submetidas a uma passagem gradual da fase móvel através de um condicionamento com 25 mL de metanol, 25 mL de clorofórmio e posteriormente, 25 mL de hexano, a uma vazão de $0,1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Àquelas irradiadas em metanol passaram por um condicio

namento direto da fase móvel com 25 mL de metanol.

4.4.2. Irradiação com Raios Gama

Depois de prontas, as colunas foram fechadas e levadas a irradiar em uma fonte de Cobalto-60, cujo esquema é mostrado na Figura 18.

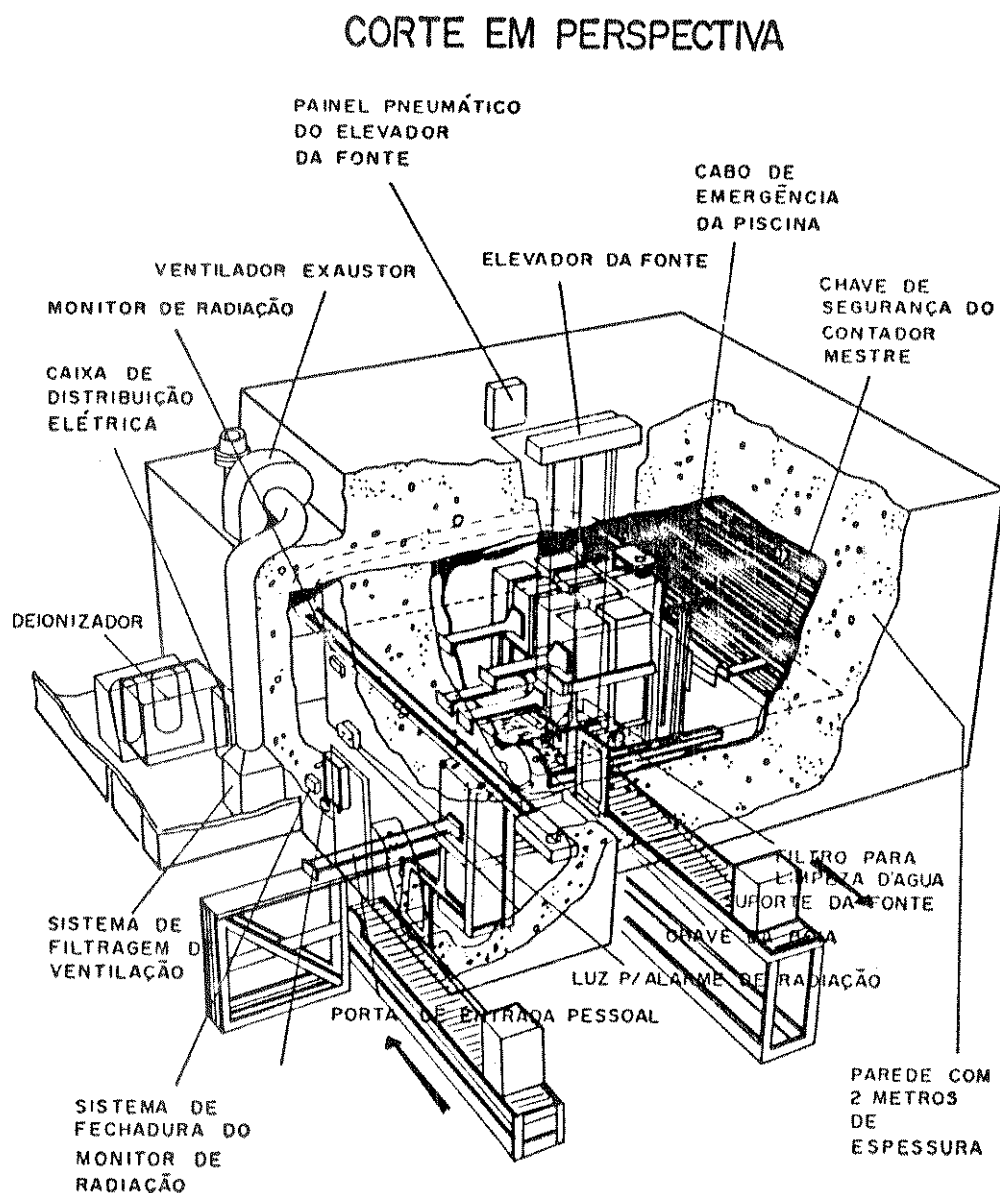


Figura 18. Esquema básico do irradiador.

O irradiador encontra-se instalado em uma câmara de concreto com espessura de dois metros, que blindará a radiação gama emitida pelo Cobalto-60 quando ele está em operação. Neste caso, as pastilhas de Co-60, que ficam na parte central do irradiador, encapsuladas em aço inoxidável, são erguidas verticalmente, por controle remoto, e os raios gama incidem nas amostras. Quando o irradiador não está em operação, as cápsulas ficam mergulhadas em uma piscina dotada de um sistema de circulação de água desmineralizada, proporcionando uma perfeita blindagem da fonte radioativa.

As colunas foram inicialmente irradiadas a 40 e 100 kGy nos três ambientes. Posteriormente, outras colunas foram irradiadas a uma dose intermediária de 60 kGy.

4.5. Técnicas Empregadas para Avaliação do Material de Recheio

4.5.1. Teste Químico com o Material de Recheio - Extração por Solvente

As fases estacionárias, antes do enchimento das colunas, foram submetidas a uma extração por solventes. O método seguido foi uma modificação do método desenvolvido por Sanchez et al.⁹⁵.

Pesou-se aproximadamente 0,3 g de fase estacionária em um pesa-filtro que foi colocado no interior de um aparelho Soxhlet de 500 mL de capacidade em um suporte de vidro (Figura 19). Um funil de vidro foi colocado acima de um suporte de arame fixado no pesa-filtro para direcionar as gotas do solvente provenientes do condensador para a fase em extração.

Os solventes utilizados para a extração foram n-hexano

e depois acetona que apresentam diferentes polaridades. O tempo de extração foi de seis horas para cada solvente.

Depois de cada extração, o pesa-filtro foi deixado em capela para que se procedesse a evaporação do solvente. Quando todo o solvente foi evaporado, o pesa-filtro foi então levado, dentro de um bēquer coberto com uma placa de Petri, para o forno de um cromatógrafo a gás a 80°C por uma noite para secar.

Depois de seca a fase, o pesa-filtro foi resfriado em dessecador e pesado. O processo foi repetido até massa constante.

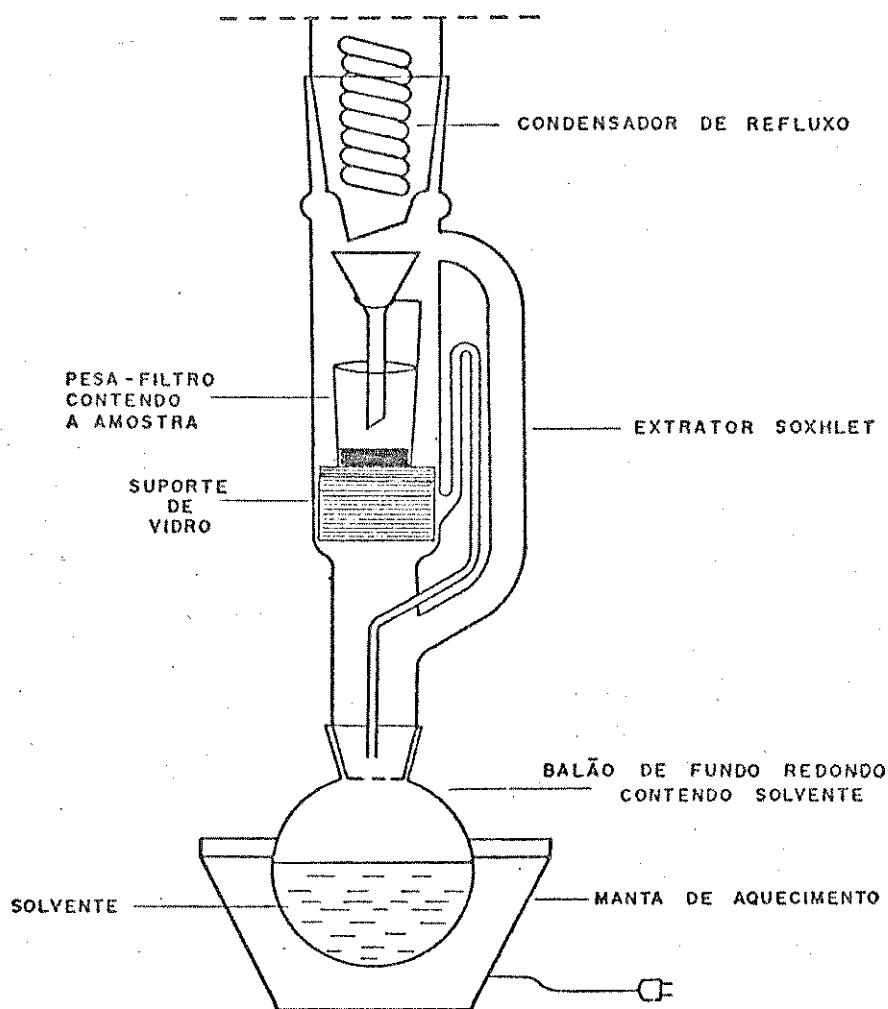


Figura 19. Aparelhagem usada para extrações.

Após os testes cromatográficos, foram realizadas novas extrações com o material de recheio retirado das colunas irradiadas e não irradiadas, seguindo o mesmo procedimento.

4.5.2. Testes Físicos com o Material de Recheio

4.5.2.1. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção das fases estacionárias foram analisados em pastilhas de brometo de potássio com concentração de 0,5% (m/m).

Os materiais de recheio submetidos a estes testes físicos foram obtidos por esvaziamento das colunas, algumas depois de irradiadas e testadas cromatograficamente.

4.5.2.2. Análise Termogravimétrica

Foi utilizado aproximadamente 5 mg de material de recheio retirado das colunas para se verificar a estabilidade térmica adquirida pelo material ao ser submetido a diferentes doses e em diferentes ambientes de irradiação.

Neste teste, utilizou-se uma termobalança sob atmosfera de nitrogênio com um aquecimento programado de 10°C/min, para medir a porcentagem de perda de massa da amostra com o calor.

4.5.3. Testes Cromatográficos

4.5.3.1. Avaliação das Colunas

As colunas foram avaliadas cromatograficamente empregando uma mistura sintética contendo os compostos acetona, benzo

nitrila, benzeno, tolueno e naftaleno (mistura 1).

Para investigar a presença de grupos silanóis na superfície do suporte foi injetada uma mistura composta por anilina, tolueno e naftaleno, em colunas irradiadas e não irradiadas (mistura 3).

Uma outra mistura constituída por naftaleno, fluoreno e fenantreno foi testada com o intuito de verificar uma possível polimerização das fases estacionárias irradiadas (mistura III).

O volume de amostra injetado foi sempre 1 μ L. As concentrações dos componentes nas misturas testes variaram de coluna para coluna, observando-se apenas a altura relativa dos picos entre si e em relação à escala do papel, de modo que ocupassem no máximo 80% da escala total do papel. A partir de uma mistura concentrada, foram feitas as diluições adequadas seguindo o método de tentativa e erro.

Foram feitas injeções utilizando 10 valores de vazões diferentes, variando de 0,06 a 0,60 mL.min⁻¹.

Os cromatogramas foram obtidos em duplicata, utilizando uma velocidade de papel suficientemente rápida para que nenhuma das medidas da largura a meia altura para o pico do naftaleno (composto mais retido) fosse inferior a 20 mm, para reduzir os erros relacionados às medidas feitas com a régua¹⁷.

Foram calculados n , n/m , D_m , R_s e As_{10} , conforme as expressões apresentadas na seção 3.7.

As medidas dos valores de A e B (no cálculo de As_{10}), d_R , w_h e d_M foram feitas em relação ao naftaleno (Figura 20), sobretudo especialmente indicado na avaliação cromatográfica de colunas para CLFR, enquanto que para o cálculo de R_s as medidas foram tomadas em relação ao tolueno e naftaleno.

Quando a coluna foi avaliada em relação ao tempo de ar

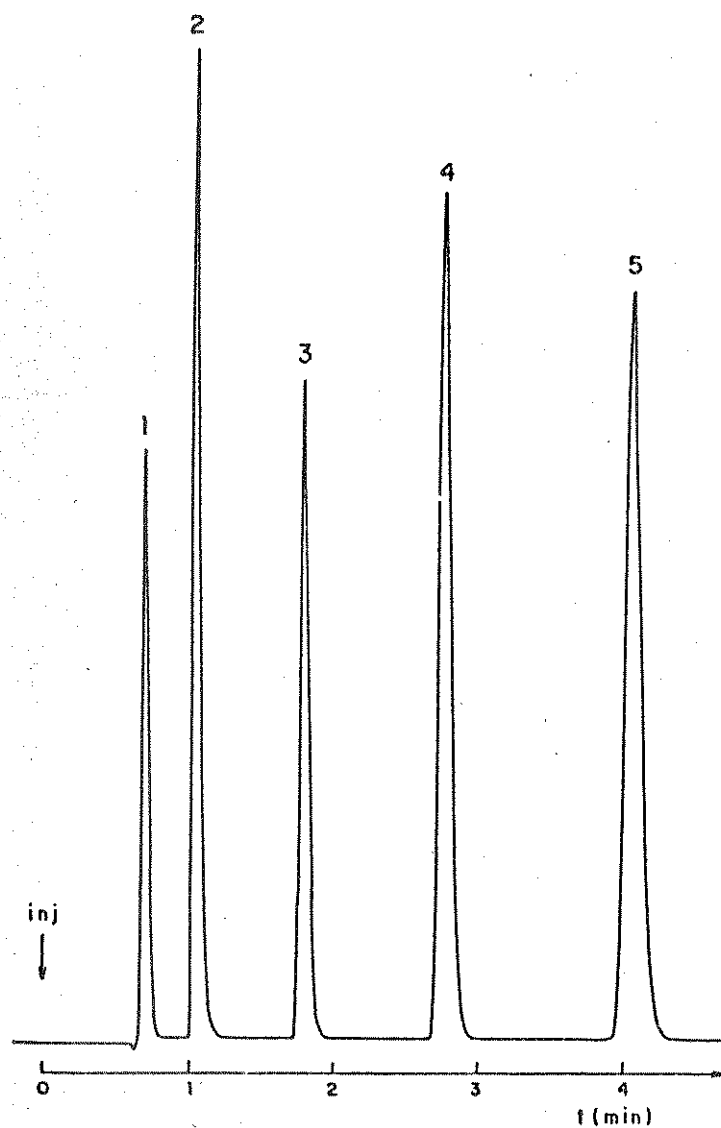


Figura 20. Cromatograma da mistura I:

1 = acetona; 2 = benzonitrila; 3 = benzeno; 4 = tolueno e 5 = naftaleno

Coluna: 125 x 2 mm

FE: Spherisorb ODS-2, 5 μm

EM: MeOH/H₂O; (70:30)

F = 0,40 mL.min⁻¹; f = 0,508 cm.min⁻¹

P = 660 psi

Volume injetado de amostra: 1 μL

Detecção: UV/Vis.; λ = 254 nm

mazenamento e efeito da radiação gama, os cálculos foram realizados para todos os componentes da amostra.

Para efetuar os cálculos empregou-se um microcomputador tipo PC XT, utilizando-se uma planilha eletrônica.

4.5.3.2. Avaliação do Tempo de Armazenamento das Colunas

As colunas recheadas, irradiadas e não irradiadas foram avaliadas cromatograficamente após diferentes tempos de estocagem em metanol. Foi investigada a variação da eficiência das colunas depois de cada período de armazenamento, empregando-se a mistura I.

4.5.3.3. Avaliação do Efeito da Lavagem com Solvente em Coluna Cromatográfica

Foram escolhidas duas colunas, uma irradiada e outra não irradiada, para se verificar o comportamento da fase estacionária, em relação a sua estabilidade frente ao solvente.

Nestes testes, as colunas foram avaliadas inicialmente e após lavagem com volumes de fase móvel MeOH/H₂O, 70:30, de 100, 350, 500 e 1000 vezes o volume da coluna (0,39 mL).

4.6. Sistema de Fluxo Complementar

Durante o desenvolvimento do trabalho surgiram muitos problemas com os diversos módulos do sistema cromatográfico. Devido à dificuldade de um conserto rápido dos instrumentos, desenvolveu-se um sistema cromatográfico que, mesmo empregando módulos não adequados para as colunas microbore, conduzisse a resultados

que não envolvessem perdas consideráveis no desempenho cromatográfico das colunas.

O sistema de fluxo complementar montado introduz, a partir de uma conexão em "T", um fluxo adicional após a saída da coluna microbore, acoplado, a seguir, a um detector UV/Vis com volume de cela de 15 μL (macrocela) (ver Figura 21).

Foram testadas vazões complementares de até 1,00 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ com vazões de coluna microbore de 0,25 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ em três sistemas diferentes, descritos a seguir:

Sistema 1 - Sistema Micro-CLAE

- coluna microbore 125 x 2 mm recheada com Spherisorb ODS-2, 5 μm .
- injetor Rheodyne modelo 7413, amostrador de 1 μL .
- bomba LC; marca ISCO.
- detector espectrofotométrico UV/Vis, microcela de 1 μL , marca Waters.
- registrador potenciométrico, marca Sargent-Welch.

Sistema 2 - Sistema de Fluxo-Complementar

- coluna A: coluna microbore 125 x 2 mm recheada com Spherisorb ODS-2, 5 μm .
- coluna R: coluna de resistência 125 x 4,6 mm recheada com Lichrosorb RP-18, 10 μm .
- conexões em "T".
- injetor SSI modelo 0290, amostrador 10 μL .
- bomba Waters modelo 510.
- detector espectrofotométrico UV/Vis, com macrocela 10 μL , marca Waters.

- registrador potenciométrico, marca Sargent-Welch.

Sistema 3 - Sistema Macro-CLAE

- coluna microbore 125 x 2 mm recheada com Spherisorb ODS-2, 5 μm .
- injetor SSI, modelo 0290, amostrador de 10 μL .
- bomba Waters, modelo 510.
- detector espectrofotométrico UV/Vis, com macrocela 10 μL , marca Waters.
- registrador potenciométrico, marca Sargent-Welch.

Os parâmetros cromatográficos foram calculados para o naftaleno. Diferentes colunas foram empregadas nos testes.

4.7. Efeito da Vazão da Fase Móvel

Mudanças na vazão da fase móvel modificam o tempo de retenção dos compostos sob análise e como consequência a altura dos picos. Para fins quantitativos é preferível então, usar a área dos picos, considerando esta medida independente da vazão da fase móvel, fato comprovado com detectores sensíveis à velocidade do fluxo de massa.

No entanto, na CLAE, os detectores, na sua maioria, respondem à concentração e não ao fluxo de massa. Sendo assim, foi investigado o efeito da vazão da fase móvel na área dos picos em CLFR empregando colunas microbore e um detector UV/Vis.

Foram utilizadas seis diferentes vazões de fase móvel variando de 0,06 a 0,18 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e os cálculos foram feitos para os solutos tolueno e naftaleno. A concentração da amostra e a velocidade do papel registrador foram mantidas constantes em todos os cromatogramas.

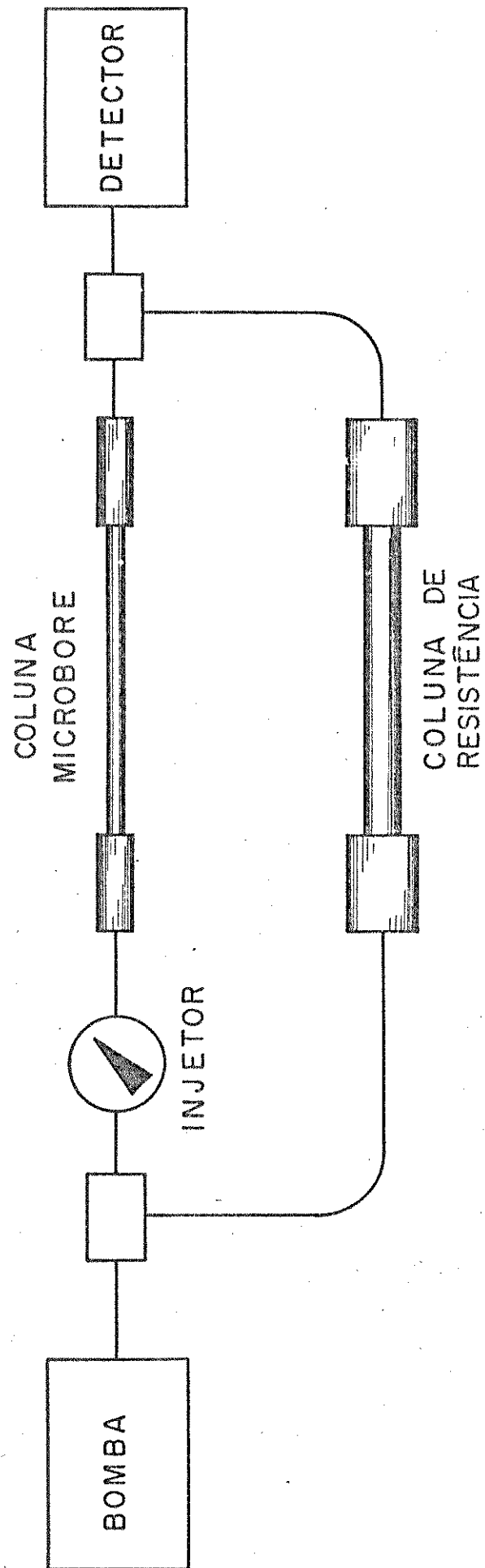


Figura 21. Esquema representativo do sistema de fluxo complementar.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Definição do Solvente e da Concentração da Suspensão de Enchimento

O emprego do $C_2H_4Br_4/C_3H_6O$ (60:40) como mistura solvente no enchimento das primeiras colunas foi logo abandonado devido à oxidação do brometo que emprestava uma coloração amarela à fase estacionária impossibilitando a sua posterior recuperação.

O metanol foi utilizado como solvente de suspensão mas, com este solvente não foram obtidas suspensões com as partículas de recheio de 5 μm empregadas no enchimento das colunas, senão por poucos segundos. Dessa maneira, e como os resultados indicavam (Tabela 3), este solvente não se apresentou apropriado para o enchimento das colunas.

Tentou-se então uma mistura de $CCl_4/MeOH/C_3H_6$ (57:3:40) e CCl_4/C_3H_6O (60:40), mas as colunas recheadas com suspensões diluídas (7-10% (m/v)) desses solventes apresentaram baixas eficiências e assimetrias altas, conforme os dados da Tabela 3.

À medida que se testavam os solventes mais adequados, definia-se também o modelo da coluna, a solução teste a ser empregada e o sistema cromatográfico.

Com o uso do tetracloreto de carbono-isopropanol (CCl_4 -i-PrOH) como solvente de suspensão, os resultados foram animadores. O modelo de coluna então empregado foi o modelo 2, com rosca, conforme Figura 14. Neste modelo, os problemas com a existência de volumes mortos na coluna foram eliminados e, dessa forma, o método de enchimento pode ser testado com segurança.

Tabela 3. Influência do solvente de suspensão no enchimento de colunas com fase estacionária reversa.

Solvente de Suspensão	Parâmetros Cromatográficos [*]		
	n	n/m	As
CCl ₄ /MeOH/C ₃ H ₆ O	1580	12650	1,52
CCl ₄ /C ₃ H ₆ O	2050	16400	1,40
MeOH	2200	17600	1,42
CCl ₄ /i-PrOH	2600	19676	1,15

* Soluto de referência: naftaleno
FM: MeOH/H₂O (70:30)

As colunas foram recheadas com a fase estacionária ODS-2, 5 µm, a bomba de enchimento utilizada foi a Hasckel e, durante a avaliação das colunas, o sistema cromatográfico III foi adotado como o sistema a ser empregado durante o restante do trabalho. Os parâmetros experimentais utilizados no enchimento desta série de colunas estão listados na Tabela 4.

A mistura de solventes de suspensão utilizada, CCl₄/i-PrOH, produziu uma suspensão estável por um período de tempo superior ao tempo de enchimento das colunas e os resultados obtidos, que refletem os problemas encontrados durante o procedimento, são mostrados na Tabela 5.

No enchimento da primeira coluna, A, ocorreram vazamentos na linha da bomba, não sendo possível determinar a vazão correta de enchimento e o volume total percolado. Apesar destas di-

ficuldades, os resultados, como se pode ver, apresentaram uma eficiência melhor que as obtidas até então e um valor de assimetria próximo a 1,2, considerado excelente.

Tabela 4. Parâmetros experimentais empregados no enchimento das colunas A a H.

Material de recheio	Spherisorb ODS-2
Diâmetro das partículas	5 μ m
Dimensões das colunas (modelo 2)	125 x 2 mm
Solvente de suspensão	CCl ₄ /i-PrOH (95:5)
Concentração da suspensão	0,4 g/2 mL (20%) 0,35 g/1,5 mL (23%)
Solvente propulsor	MeOH (Lichrosolv)
Pressão de enchimento	34,5 - 41,4 MPa (5000 - 6000 psi)

Com a coluna B, foram observadas partículas escuras de pois do enchimento da coluna e durante a lavagem do sistema, o que levou a retirada de uma peça em T que continha pontos de solda, e que poderiam estar sendo atacadas pelo solvente da suspensão. Não se tinha o conhecimento da presença ou não dessas partículas estranhas na fase dentro da coluna até o esvaziamento da mesma depois de testada.

Embora toda a linha tenha sido lavada exaustivamente com o metanol, ainda se observou a presença de partículas escuras no excesso de fase retirada durante a lavagem, depois de se

recheiar a coluna C.

Tabela 5. Parâmetros cromatográficos obtidos na avaliação das colunas A a H à vazão ótima; FM: MeOH/H₂O (70:30); soluto referência: naftaleno.

Coluna	n	n/m (m ⁻¹)	As ₁₀	D _m
A	2500	20000	1,23	5,82
B	1640	13120	1,39	5,99
C	3170	25360	1,31	5,15
D	8370	66960	1,38	5,34
E	6800	54400	1,90	5,62
F	6030	48240	1,49	5,14
G	5560	44480	1,57	5,33
H	4200	33600	1,48	5,20

As colunas D, E, F e G mostraram boa eficiência, acima dos valores limites das colunas disponíveis comercialmente, de acordo com o tipo e diâmetro da partícula de recheio, conforme Tabela 6. Entretanto, os picos mostraram-se ainda muito assimétricos.

Com a coluna H, verificou-se que a fase foi alterada por ataque do CCl₄ à tampa interna do frasco onde foi preparada a suspensão.

Em todos os enchimentos, verificou-se durante a lavagem do sistema, depois de recheadas as colunas, que o excesso de

fase mostrava-se como aglomerados. Para se observar o efeito do contato da suspensão com o solvente propulsor metanol, adicionou-se algumas gotas do álcool ao tubo que continha a suspensão de fase estacionária. Verificou-se uma imediata floculação das partículas de fase estacionária, fato que determinou, a partir de então, o uso do tetracloreto de carbono puro como solvente de suspensão.

Tabela 6. Eficiência de colunas recheadas disponíveis comercialmente⁹⁶.

Tipo	Eficiência mínima (n/m)
Fase reversa	
Pelicular (35 μ m)	1000
Porosa (10 μ m)	12000 - 20000
Porosa (5 μ m)	35000 - 45000
Porosa (3 μ m)	80000 - 100000
Troca Iônica	
Pelicular (35 μ m)	1000
Porosa	
aniônica	10000
catiônica	15000
sílica	15000
Fase Normal	
Pelicular (35 - 45 μ m)	2000 - 5000
Porosa (10 μ m)	24000
Porosa (5 μ m)	40000
Exclusão	
Polímeros (10 μ m)	9000

Uma outra modificação no procedimento de enchimento foi a introdução de um reservatório de CCl_4 entre o reservatório de suspensão e a bomba de enchimento. Evitava-se assim, que o metanol entrasse em contato imediato com a suspensão e introduzia-se mais dois filtros ao sistema.

As suspensões usando o CCl_4 como solvente de suspensão com partículas de 5 μm são estáveis por um longo período de tempo. O tetracloreto de carbono é um solvente pouco polar, compatível com a fase estacionária apolar, compensando o efeito de aglomeração de partículas similares, o que confere uma maior estabilidade às suspensões preparadas com este solvente. São suspensões fáceis de serem preparadas e, como o CCl_4 é menos polar que a fase móvel, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (70:30) permite um equilíbrio rápido entre as fases móvel e estacionária durante o condicionamento^{83, 85}.

As suspensões concentradas de CCl_4 com partículas da fase estacionária mostraram bons resultados e concentrações da ordem de 20% foram empregadas, utilizando-se 0,35 g de fase estacionária em 1,5 mL de CCl_4 no enchimento de colunas com dimensões de 125 x 2 mm e volume de 0,39 mL.

5.2. Caracterização do Material de Recheio

Os materiais de recheio empregados no enchimento de colunas anteriores, inclusive os que apresentaram partículas escuras nos resíduos, foram recuperados para serem utilizados em outros enchimentos.

Antes de serem novamente empregadas as partículas de fase foram lavadas cuidadosamente com metanol, retirando-se a seguir todas as partículas estranhas visíveis presentes na fase. Depois desse tratamento inicial a fase foi submetida à extração por solventes.

5.2.1. Teste Químico com o Material de Recheio - Extração por Solventes

As fases estacionárias foram submetidas à extração para que partículas apolares retidas fossem retiradas e também, impurezas polares, possivelmente presentes, fossem eliminadas. Tentou-se, desse modo, recuperar o máximo possível as características iniciais deste material.

Para fins de comparação uma porção de fase estacionária nova também foi submetida à extração, com os mesmos solventes.

Os resultados obtidos nas extrações por diferentes solventes das fases estacionárias encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Porcentagens de material extraído da fase estacionária Spherisorb ODS-2,5 μ m recuperada e nova.

FE	Massa inicial (g)	Massa após extração		% extração com		% total extraída
		hexano	acetona	hexano	acetona	
Recuperada	6,60864	6,43417	6,09766	2,64	5,23	7,87
Nova	0,25897	0,25824	0,25792	0,28	0,12	0,40

Observando-se os resultados obtidos com a fase estacionária recuperada verificou-se que uma grande quantidade de material adsorvido, possivelmente durante o período de manuseio da fase, foi extraída.

5.2.2. Testes Físicos com o Material de Recheio

5.2.2.1. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho da fase recuperada e extraída e da fase estacionária nova são mostrados na Figura 22.

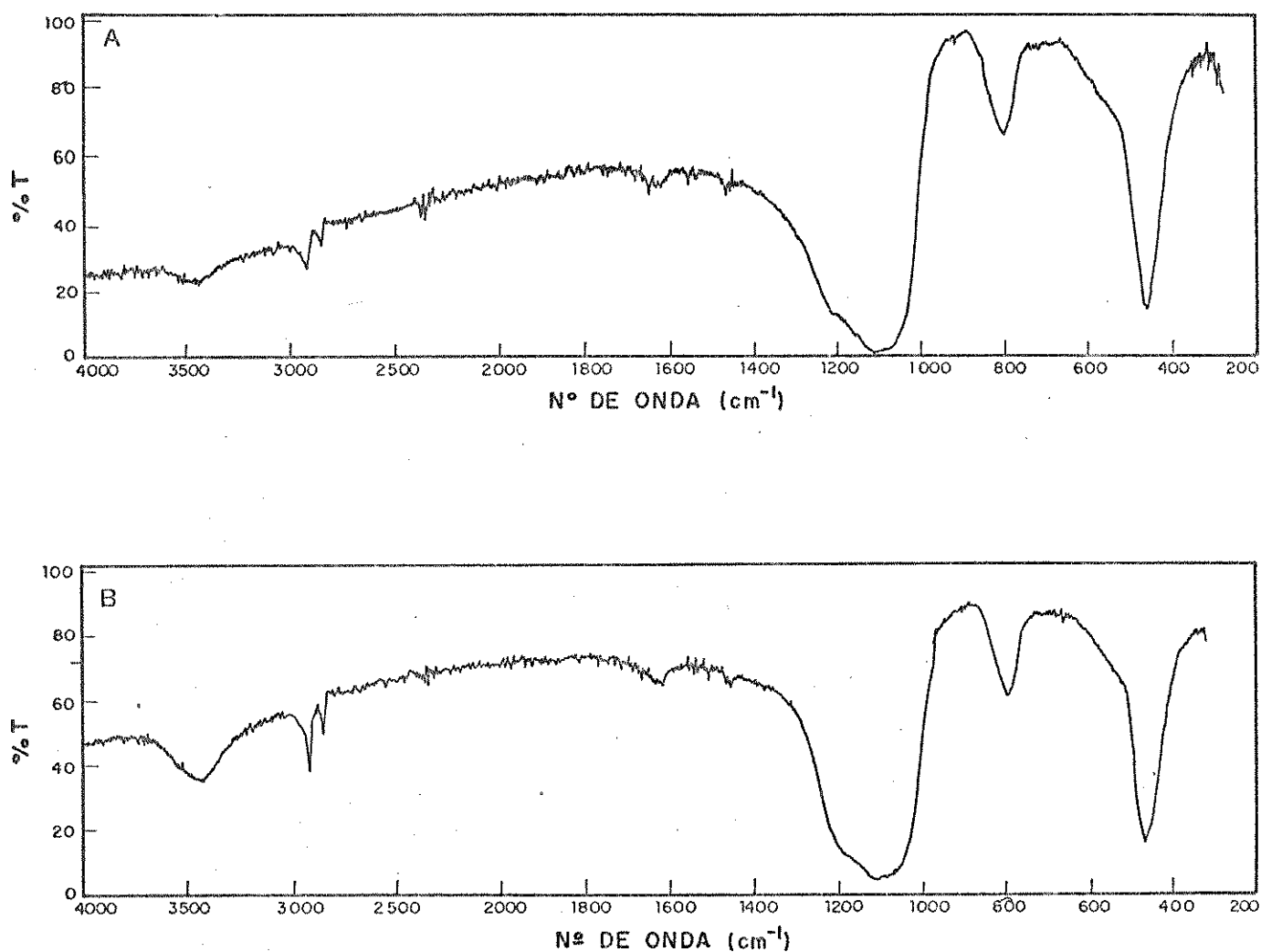


Figura 22. Espectros no infravermelho dos materiais de recheio:
(A) não extraído, (B) extraído.

Como pode ser visto, os espectros do material de recheio apresentaram basicamente uma banda na região de 3500 cm^{-1} , característica dos grupos silanóis do suporte, a sílica, um du-

plete na região $2800 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ característico do estiramento dos grupos CH_3 e CH_2 do grupo octadecil quimicamente ligado à sílica, uma banda forte em 1100 cm^{-1} dos grupos siloxanos (Si-O-Si) constituintes do suporte e da ligação entre suporte e o grupo orgânico e uma banda a 800 cm^{-1} característica dos grupos Si-CH_3 da fase ligada⁹⁷.

Observando o espectro da fase submetida à extração (Figura 22(B)) verificou-se uma banda mais intensa em 3500 cm^{-1} característica dos silanóis do suporte, em relação à fase não extraída. Pode-se concluir então que a extração expôs os grupos de silanóis da superfície da sílica, o que alterou as características deste material de recheio, apesar de que a extração por solventes não deve induzir quebras de ligações siloxanos (Si-O-Si).

5.2.2.2. Análise Termogravimétrica

Os dados retirados dos termogramas (Figura 23) para os dois materiais de recheio encontram-se na Tabela 8. Nestes gráficos vê-se a variação da massa em função da temperatura e pode-se observar um aumento na temperatura inicial de perda de massa para o material de recheio submetido à extração, indicando que esta fase, após extração, apresenta uma maior resistência à perda de massa por efeito da temperatura. Entretanto, a porcentagem de perda de massa é praticamente a mesma, tanto para a fase submetida à extração, como para a que não sofreu extração, indicando que a extração não removeu uma quantidade significativa dos grupos orgânicos ligados à sílica.

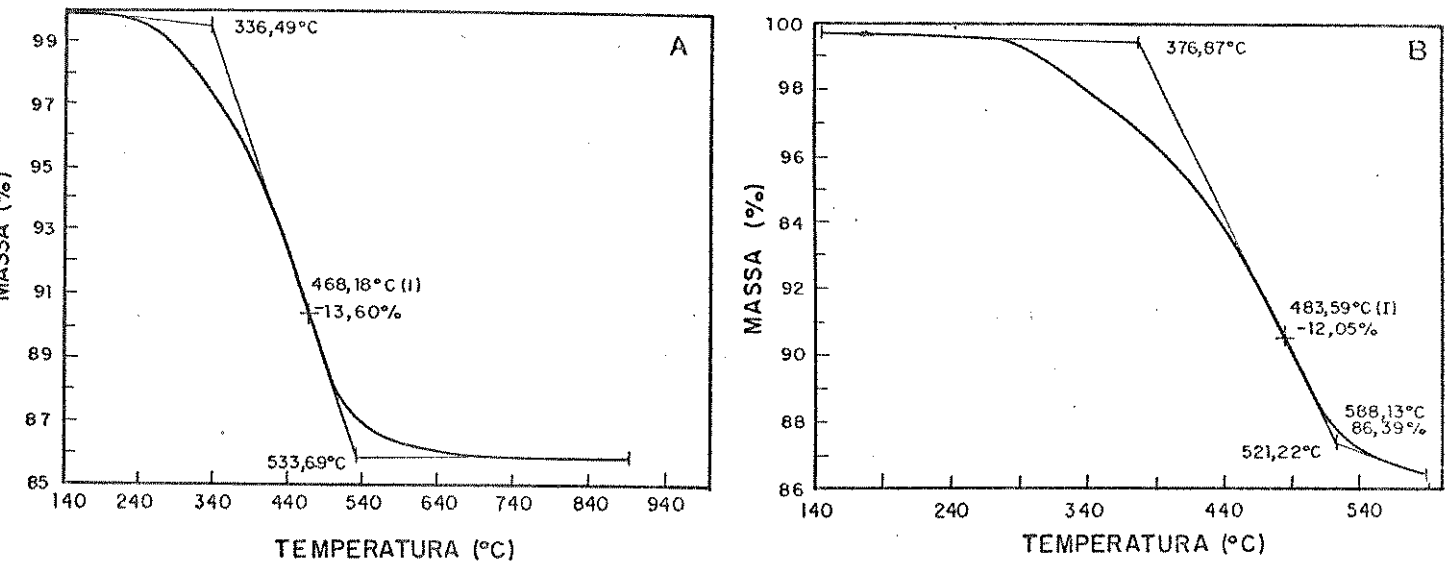


Figura 23. Termogramas dos materiais de recheio: (A) não extraído, (B) extraído.

Tabela 8. Análise termogravimétrica do material de recheio extraído e não extraído.

Material de Recheio	% Perda de Massa	ΔT (°C) de Perda
Extraído	13,61	376,87 - 588,13
Não-extraído	13,60	336,49 - 533,69

5.3. Enchimento das Colunas

Definidos o solvente, a concentração da suspensão de enchimento e depois de tratado o material de recheio, foram recheadas 15 colunas de acordo com o procedimento final descrito no item 4.3.2. e observando-se os parâmetros experimentais esquematizados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros experimentais empregados no enchimento das colunas 1 a 15.

Material de recheio	Spherisorb ODS-2 nova sem extrair e recuperada e <u>ex</u> traída
Diâmetro das partículas	5 μm
Dimensões das colunas (modelo 2)	125 x 2 mm
Solvente de suspensão	CCl_4
Concentração da suspensão	~20% (m/v)
Solvente propulsor	MeOH
Pressão de enchimento	34,5 MPa

O material de recheio empregado no enchimento das colunas está discriminado na Tabela 10.

5.4. Testes Cromatográficos das Colunas Recheadas

As colunas depois de recheadas foram condicionadas com fase móvel MeOH/H₂O (70:30) e depois avaliadas em vazões que variaram de 0,06 a 0,6 mL.min⁻¹ para determinar a vazão ótima de operação e verificar o desempenho das colunas a vazões altas de operação para suas dimensões, o que implica em pressões de teste da ordem de 24,14 MPa (3500 psi).

Foram obtidas as curvas de $h \times u$, curvas de Van Deemter, mostradas na Figura 24.

Tabela 10. Material de recheio empregado no enchimento das colunas 1 a 15.

Coluna	Material de recheio (Spherisorb ODS-2, 5 μ m)
1	recuperado e extraído
2	recuperado, lavado, sem extração
3	recuperado e extraído
4	recuperado e extraído
5	recuperado e extraído
6	recuperado e extraído
7	recuperado e extraído
8	recuperado e extraído
9	recuperado e extraído
10	recuperado e extraído
11	recuperado e extraído
12	novo e sem extração
13	novo e sem extração
14	novo e sem extração
15	novo e sem extração

A vazão ótima das colunas ficou entre 0,09 a 0,12 mL.
min⁻¹. A Tabela 11 mostra os resultados obtidos na análise da
mistura 1 com as colunas 1 a 15.

Pode-se verificar que as colunas recheadas com material de recheio extraído apresentaram, com algumas exceções, valores altos para a As₁₀, fato que não se observa com as colunas recheadas com o material não extraído. Isto se deve provavelmente aos efeitos da exposição dos grupos silanóis promovida pela extração, conforme visto na análise dos espectros de infravermelho das fases.

As colunas mostraram-se, de modo geral, eficientes e nenhum problema de resolução foi verificado para a mistura sinté

tica I utilizada (acetona, benzeno, benzonitrila, tolueno e naftaleno), em nenhuma das colunas.

Tabela 11. Valores de parâmetros cromatográficos obtidos na avaliação das colunas 1 a 15 a uma vazão de $0,12 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Coluna	n [*]	n/m [*] (m^{-1})	Dm [*]	As ₁₀ [*]	Rs ^{**}
1	4440	35520	5,70	1,51	6,25
2	9100	72800	5,56	1,09	9,25
3	7140	57100	5,59	1,40	7,22
4	7560	60500	5,19	1,27	7,25
5	7600	60800	5,01	1,50	7,10
6	4800	38400	5,29	1,02	6,05
7	5260	42100	5,41	1,21	6,02
8	6470	51800	5,24	1,30	6,77
9	7560	60500	5,53	1,23	7,60
10	6050	48400	5,87	1,20	6,93
11	7300	58400	5,36	1,18	7,65
12	6460	51700	5,67	1,19	7,64
13	5900	47000	5,09	1,09	6,43
14	7700	62000	5,64	1,17	8,30
15	10450	83600	5,63	1,13	9,59

* Soluto de referência: naftaleno

** Solutos de referência: tolueno e naftaleno

Os valores da razão de distribuição das massas mantiveram-se em torno de 5 mostrando uma boa transferência de massa entre as fases estacionária e móvel.

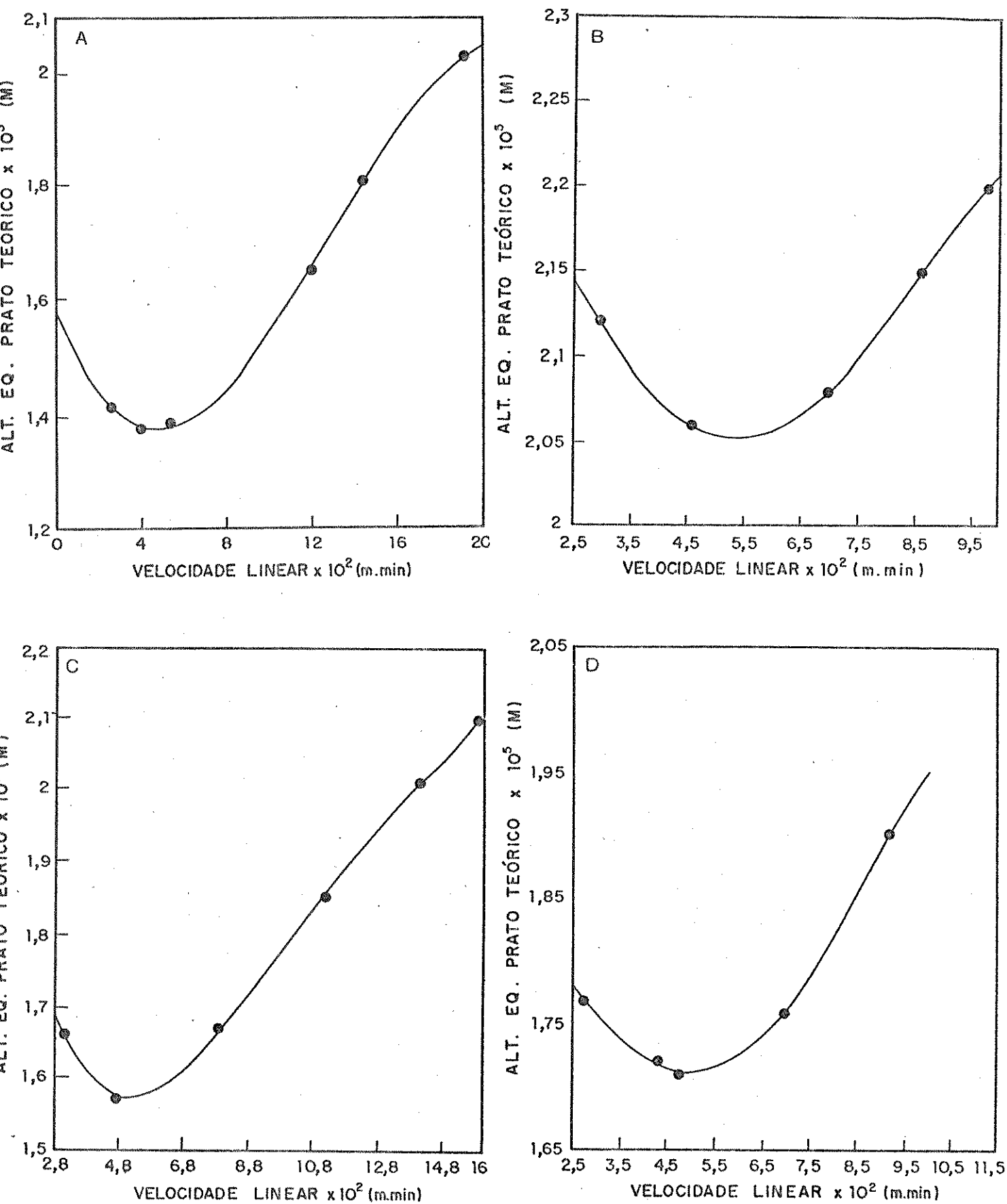


Figura 24. Curvas de Van Deemter das colunas 2(A), 13(B), 4(C) e 11(D).

Cromatogramas das colunas 4 e 15 são mostrados na Figura 25.

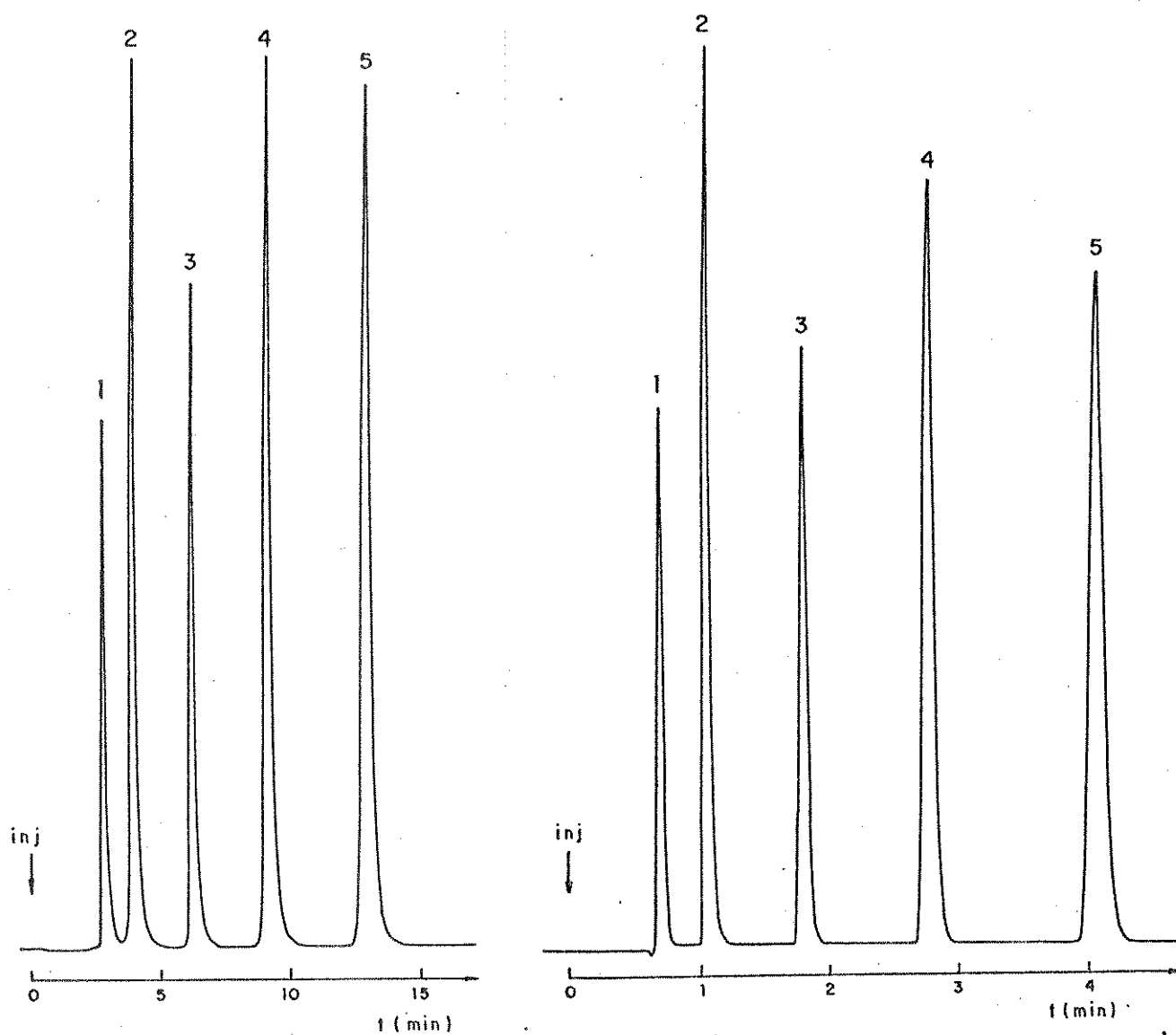


Figura 25. Cromatogramas das Colunas 4 e 15. Coluna 4: $F = 0,12 \text{ mL.min}^{-1}$, $P = 470 \text{ psi}$, $f = 0,508 \text{ cm.min}^{-1}$, FM = MeOH/ H_2O (70:30). Coluna 15: $F = 0,40 \text{ mL.min}^{-1}$, $P = 2190 \text{ psi}$, $f = 2,54 \text{ cm.min}^{-1}$, FM = MeOH/ H_2O (70:30). Mistura 1: 1 = Acetona, 2 = Benzonitrila, 3 = Benzeno, 4 = Tolueno, 5 - Naftaleno.

A vazão de $0,12 \text{ mL.min}^{-1}$ foi a escolhida para apresentar os cálculos mostrados nas tabelas apresentadas no Apêndice A.

5.5. Irradiação *in situ* das Colunas Recheadas

Antes de serem irradiadas, todas as colunas foram novamente avaliadas cromatograficamente. Depois disso foram condicionadas em metanol e preparadas para serem irradiadas conforme descrito no item 4.4.1.

As colunas escolhidas para serem irradiadas não deveriam, de início, apresentar parâmetros cromatográficos muito diferentes e, por isso, as colunas 2 e 15, que apresentavam valores de eficiências fora da média, não foram submetidas aos efeitos da radiação gama.

As colunas foram irradiadas em diferentes ambientes e em três doses de radiação. Na Tabela 12 estão listados as doses e ambientes de irradiação de cada coluna.

Tabela 12. Colunas irradiadas em diferentes ambientes e doses.

Coluna	Ambiente Irradiação	Dose de Irradiação (kGy)	Símbolo
3	hexano	40	3(40-H)
4	nitrogênio	40	4(40-N)
5	hexano	100	5(100-H)
6	hexano	60	6(60-H)
7	metanol	60	7(60-M)
8	metanol	100	8(100-M)
9	nitrogênio	100	9(100-N)
10	metanol	40	10(40-M)
11	nitrogênio	60	11(60-N)
12	hexano	40	12(40-H)
13	nitrogênio	40	13(40-N)
14	metanol	40	14(40-M)

5.6. Testes Cromatográficos das Colunas Após Irradiação

5.6.1. Avaliação Inicial das Colunas

Após a irradiação as colunas foram mais uma vez testadas em seus parâmetros cromatográficos. Os resultados dos testes estão sumarizados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de parâmetros cromatográficos obtidos na avaliação das colunas após irradiação.

Coluna	n [*]	n/m [*] (m ⁻¹)	Dm [*]	As ₁₀ [*]	Rs ^{**}
3(40-H)	8200	63400	5,64	1,25	8,23
4(40-N)	7860	62800	5,80	1,18	8,39
5(100-H)	7210	57690	5,79	1,52	7,74
6(60-H)	5550	44400	5,82	1,01	7,19
7(60-M)	5700	46000	5,70	1,18	7,20
8(100-M)	5200	41400	5,75	1,22	6,68
9(100-N)	5200	41600	4,70	1,45	6,44
10(40-M)	8000	64000	5,80	1,04	8,45
11(60-N)	5300	42200	6,15	1,16	6,50
12(40-H)	5100	40600	5,17	1,20	6,96
13(40-N)	6090	55200	6,66	1,00	8,31
14(40-M)	4100	32600	5,78	1,31	5,93

* Soluto de referência: naftaleno

** Solutos de referência: tolueno e naftaleno

5.6.1.1. Influência da Dose de Radiação nos Parâmetros Cromatográficos

As colunas irradiadas a uma dose de 40 kGy foram as colunas 3, 4 e 10, recheadas com material de recheio que sofreu extração, e as colunas 12, 13 e 14, recheadas com material de recheio não extraído.

Comparando-se os resultados obtidos com as colunas 3, 4 e 10 antes (Tabela 11) e após irradiação (Tabela 13) verificou-se uma redução da assimetria em todos os casos após a irradiação das colunas nos três diferentes ambientes de irradiação, respectivamente, hexano, nitrogênio e metanol. Esta melhora na simetria dos picos deveu-se provavelmente à formação de ligações entrecruzadas promovidas pela formação de radicais livres no material, induzida pela radiação gama, que bloqueou os grupos silanóis residuais da superfície da sílica, suporte da fase estacionária.

A eficiência das colunas 3, 4 e 10 apresentou-se maior conforme pode ser visto nas curvas de Van Deemter (Figura 26) da coluna 3 antes e depois da irradiação. Este aumento na eficiência, combinado com a diminuição da assimetria, conferiu às colunas características excelentes.

A resolução dos picos da mistura 1 nestas colunas apresentou-se numa faixa excelente e os valores de D_m não sofreram alterações consideráveis nesta dose de radiação, 40 kGy.

Os maiores efeitos foram sentidos, sem dúvida, pela coluna 10, irradiada em metanol, que apresentou melhoras significativas em seus parâmetros cromatográficos nos testes realizados logo após a irradiação das colunas.

Com as colunas 12, 13 e 14 os efeitos foram diversos e dependentes do ambiente de irradiação.

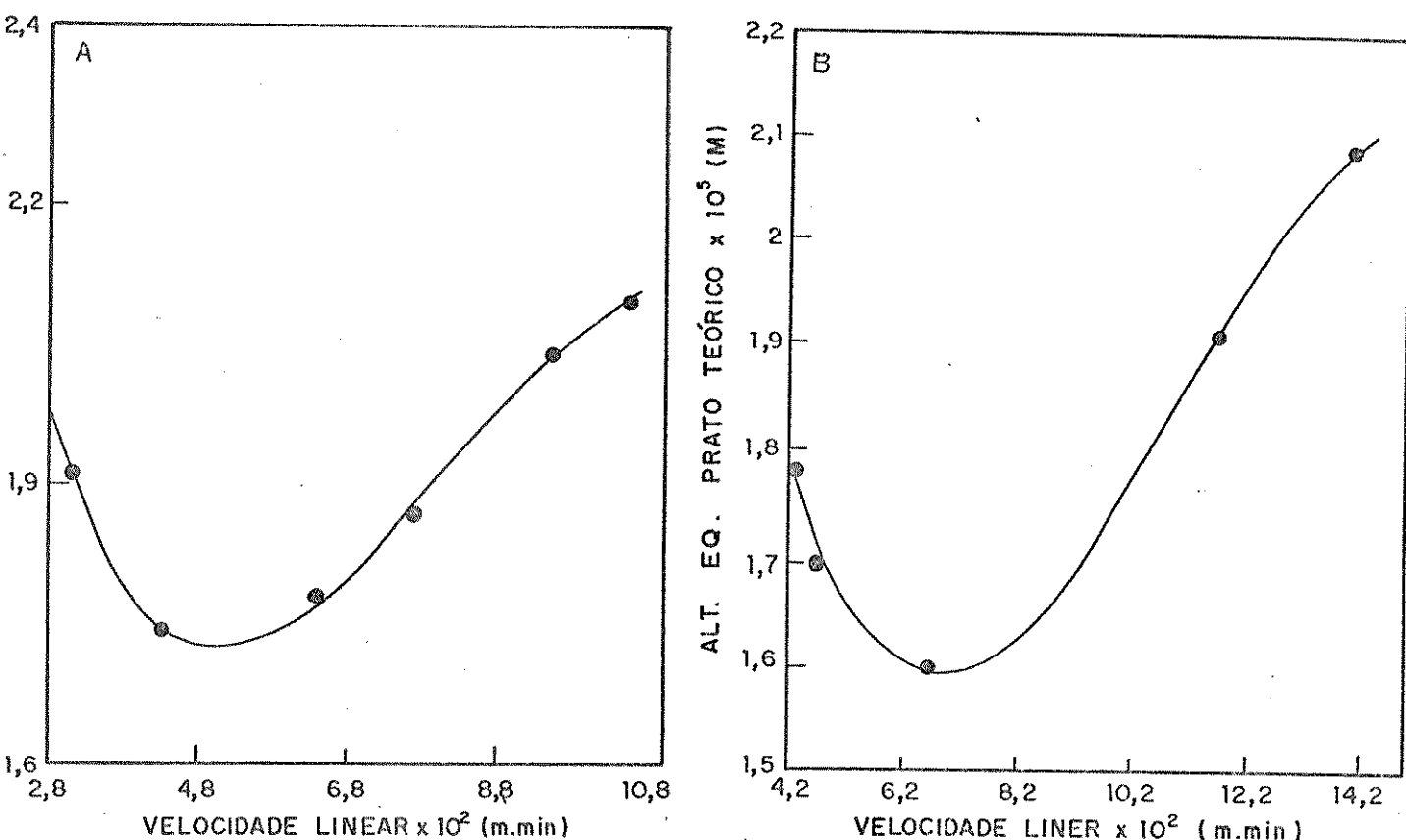


Figura 26. Curvas de Van Deemter da coluna 3 antes (A) e depois da irradiação (B). $F = 0,12 \text{ mL.min}^{-1}$, $f = 0,508 \text{ cm.} \cdot \text{min}^{-1}$, $P = 350 \text{ psi}$, FM = MeOH/H₂O (70:30), Mistura 1.

A coluna 12, irradiada em hexano e a coluna 14, irradiada em metanol, apresentaram, de imediato, uma queda considerável na eficiência e, no caso da coluna 14, um aumento na assimetria do pico. Já a coluna 13 apresentou uma eficiência e assimetria semelhante a anterior à irradiação, porém com um valor acentuadamente maior para D_m , indicando um processo de difusão mais lento do soluto na fase estacionária, o que pode ser entendido como a formação de ligações entrecruzadas no material.

A uma dose de 60 kGy foram irradiadas as colunas 6, 7 e 11 em hexano, metanol e nitrogênio respectivamente.

As colunas 6 e 7 não mostraram variações acentuadas nos

parâmetros cromatográficos o que não foi verificado com a coluna 11 que apresentou uma queda sensível na eficiência, porém sem afetar os demais parâmetros.

As colunas 5, 8 e 9 foram submetidas a uma dose de 100 kGy de radiação gama. Os efeitos da radiação foram sentidos sobretudo pela coluna 9, irradiada em nitrogênio, cuja eficiência diminuiu e a assimetria aumentou depois da irradiação.

5.6.1.2. Influência do Ambiente de Irradiação nos Parâmetros Cromatográficos

Das colunas irradiadas em metanol, a coluna 14, recheada com material novo, que não sofreu extração, apresentou efeitos mais significativos, com grande perda na eficiência e aumento na assimetria.

O metanol é um composto suscetível de produzir os radicais $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\cdot\text{OCH}_3$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{H}$ e $\cdot\text{OH}$, os quais podem iniciar a produção de novos radicais ou participar de reações terminais, onde dois radicais se combinam. Talvez esta última reação tenha impedido os entrecruzamentos desejados e produzido uma fase com mais grupos polares na cadeia orgânica. Por outro lado, este efeito não se reproduziu nas outras colunas irradiadas em metanol.

A coluna 10, irradiada a 40 kGy, a 7 com uma dose de 60 kGy e a 8 irradiada a 100 kGy apresentaram melhoras nas características cromatográficas, imediatamente após a sua irradiação.

Em hexano, as colunas irradiadas foram as 3, 5, 6 e 12. Não se verificou variação acentuada nos parâmetros cromatográficos com nenhuma das colunas a não ser com a coluna 3, cuja simetria e eficiência aumentou, emprestando à coluna características cromatográficas muito boas (Figura 27).

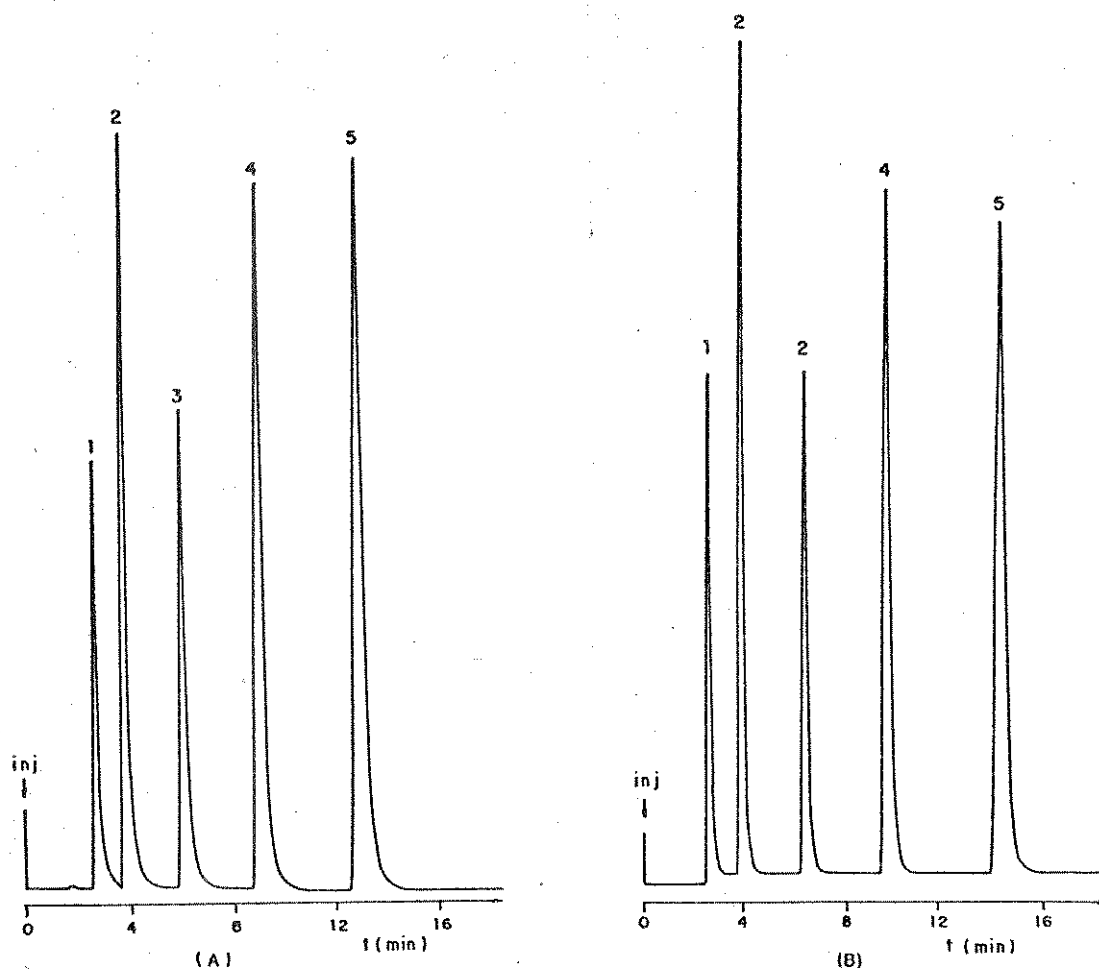


Figura 27. Cromatogramas da coluna 3 antes (A) e depois da irradiação (B).

Nas colunas irradiadas em nitrogênio, 9 e 11, foram observados decréscimos na eficiência e um aumento na assimetria do pico no caso da coluna 9. É interessante notar que para esta coluna houve também diminuição na resolução entre os picos do tolueno e naftaleno e no valor de D_m , para o naftaleno.

5.6.2. Avaliação das Colunas Irradiadas e Não Irradiadas Após Armazenamento

As colunas foram avaliadas depois de diferentes tempos de armazenamento. Nos intervalos entre estes testes elas foram guardadas em metanol, depois de condicionadas neste solvente.

As colunas irradiadas, em sua maioria, foram testadas depois do enchimento, antes da irradiação com 3 meses de armazenamento, depois da irradiação e com 5 meses depois de irradiadas.

Algumas colunas que sofreram irradiação ainda foram avaliadas depois de um tempo de armazenamento de 22 meses após a irradiação.

As colunas que não foram irradiadas também foram avaliadas após diferentes tempos de armazenamento.

As misturas 2 e 3 citadas na secção 4.5.3.1. foram injetadas nas colunas após períodos de armazenamento de 7 e 24 meses. Com isto, procurou-se verificar se as fases estacionárias apresentavam características de polimerização, por efeito da radiação gama, através da análise da ordem de eluição e da vazão de distribuição das massas dos componentes das misturas.

A avaliação das colunas em diferentes períodos de armazenamento foi de grande utilidade, pois pode-se acompanhar os efeitos induzidos pela radiação gama a longo prazo, além de ser possível testar o sistema de armazenamento das colunas que se mostrou, em alguns casos, ineficiente e inadequado.

A avaliação das colunas, após o enchimento, antes da irradiação, depois de irradiadas, com 7 e 24 meses de armazenamento estão nas tabelas do Apêndice A.

5.6.2.1. Tempo de Armazenamento das Colunas Irradiadas

A Tabela 14 sumariza os resultados obtidos com as colunas após diferentes tempos de armazenamento.

A coluna 3, irradiada em hexano a 40 kGy, apresentou, depois de 7 meses, uma queda considerável na eficiência e aumento na assimetria, o que indica uma queda no desempenho cromatográfico desta coluna, embora quando pós-irradiada tenha mostrado uma melhora sensível dos parâmetros cromatográficos.

Com a coluna 6, irradiada em hexano a uma dose de 60 kGy, o tempo de armazenamento não alterou a eficiência da coluna. No entanto, com a coluna 5, irradiada a uma dose de 100 kGy em hexano, os efeitos causados por este ambiente de irradiação foram desastrosos. A diminuição da assimetria do pico cromatográfico verificado com esta coluna é decorrência principalmente da defor^{ma}ção que os picos apresentaram (cauda frontal), à medida que os valores de n caíram significativamente.

O hexano tem seis átomos de carbono que podem modificar as características da fase, por adição de grupamentos menores de carbono às cadeias de octadecilsiloxano. Os resultados parecem indicar que os efeitos se intensificam, afetando a longo prazo o desempenho da coluna por modificação da estrutura molecular da fase estacionária.

Estes efeitos verificados com o hexano, parecem depender da dose de irradiação, visto que com a dose de 60 kGy, as alterações parecem mais ordenadas, pois não foram verificadas, com a coluna 6, mudanças significativas, mesmo depois de 24 meses de armazenamento, embora a diminuição de D_m aponte para uma menor interação do soluto com a fase estacionária. É provável que estes processos observados possam ser mais intensamente verificados com

Tabela 14. Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento das colunas irradiadas.

Coluna	Parâmetros Cromatográficos	Tempo de Armazenamento (meses)				
		0	3	3*	7	24
3 (40-H)	n	7140	7700	8200	5800	-
	Dm	5,59	5,83	5,64	5,24	-
	As ₁₀	1,40	1,37	1,25	1,97	-
4 (40-N)	n	7600	9300	7800	5900	-
	Dm	5,19	5,82	5,80	5,21	-
	As ₁₀	1,27	1,33	1,18	1,92	-
5 (100-H)	n	7600	8900	7210	2300	-
	Dm	5,01	5,67	5,79	5,30	-
	As ₁₀	1,50	1,45	1,52	1,44	-
6 (60-H)	n	4800	4700	5500	5300	5067
	Dm	5,29	5,25	5,82	5,57	3,79
	As ₁₀	1,02	1,19	1,01	1,32	1,36
7 (60-M)	n	5300	4700	5700	6300	447
	Dm	5,41	5,75	5,65	5,47	14,06
	As ₁₀	1,21	1,27	1,18	1,19	1,11
8 (100-M)	n	6500	7300	5200	5100	-
	Dm	5,24	5,70	5,75	5,75	-
	As ₁₀	1,30	1,25	1,22	1,23	-
9 (100-N)	n	7600	7300	-	5200	-
	Dm	5,53	6,06	-	4,70	-
	As ₁₀	1,23	1,04	-	1,45	-
10 (40-M)	n	6000	6300	8000	-	3100
	Dm	5,87	5,69	5,80	-	4,60
	As ₁₀	1,20	1,10	1,04	-	1,37
11 (60-N)	n	7300	8200	5300	-	5400
	Dm	5,36	5,71	6,15	-	3,81
	As ₁₀	1,18	1,06	1,16	-	1,14
12 (40-H)	n	6500	6500	5100	-	-
	Dm	5,67	5,23	5,71	-	-
	As ₁₀	1,19	1,22	1,20	-	-
13 (40-N)	n	5900	7176	6900	-	2300
	Dm	5,09	5,62	6,66	-	4,02
	As ₁₀	1,09	1,29	1,00	-	1,40
14 (40-M)	n	7700	5400	4100	-	-
	Dm	5,64	5,41	5,78	-	-
	As ₁₀	1,17	2,07	1,31	-	-

3 = avaliação da coluna sem irradiação após 3 meses de armazenamento.

3* = avaliação da coluna irradiada após 3 meses de armazenamento.

Soluto de referência: naftaleno

um tempo maior de armazenamento.

As colunas 4 e 13, ambas irradiadas em nitrogênio a 40 kGy, mostraram efeitos idênticos, queda da eficiência e simetria da coluna, embora em intensidades diferentes depois de 7 meses de armazenamento. A coluna 13, recheada com material de recheio novo, sem extrair, apresentou maior sensibilidade, sofrendo uma queda considerável no seu desempenho.

A coluna 11, entretanto, apresentou comportamento diverso. Logo depois da irradiação, a avaliação feita mostrou uma queda na eficiência que pode ser atribuída ao armazenamento inadequado desta coluna ou a uma secagem excessiva da fase estacionária com o fluxo de N_2 , pois verificou-se uma perda de fase quando da retirada dos conectores. Esta fase perdida pode ter alterado a eficiência da coluna. Esta perda de eficiência, contudo, não sofreu mais alterações com um tempo maior de armazenamento.

A dose de 100 kGy neste ambiente de irradiação, nitrogênio, coluna 9, também não levou a bons resultados.

De um modo geral, alterações na estrutura do suporte da fase eram esperadas como resultado da irradiação em nitrogênio. Parece que os processos de formação de ligações entrecruzadas só superaram as alterações na superfície da sílica com uma dose de 60 kGy.

Em metanol, as colunas irradiadas com 40 kGy não mostraram bons resultados, com perdas na eficiência e simetria dos picos.

Com a dose de 60 kGy, coluna 7, os resultados foram surpreendentes, mostrando que os efeitos iniciados pela radiação gama podem se prolongar e modificar completamente as características do material irradiado. É interessante notar que mesmo apresentando uma eficiência em torno de 400 pratos teóricos, depois

de 24 meses de armazenamento, a coluna 7 separou a mistura 1, conforme pode-se observar na Figura 28 (C). O alto valor de D_m mostra uma forte interação do soluto com a fase estacionária e os picos, a uma maior velocidade de papel, apresentaram platôs, indicando problemas com a transferência de massa entre a fase estacionária e a fase móvel.

Contrariamente aos outros ambientes de irradiação, a dose de 100 kGy, em metanol, mostrou, dentro do período de 7 meses, uma coluna estável, sem variações na eficiência e assimetria.

Os testes com as misturas 2 e 3 foram realizados com a coluna 13 após 7 e 24 meses de armazenamento.

Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15. Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento da coluna 13, irradiada a 40-N, mistura 2, $F = 0,30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Parâmetros* Cromatográficos	Tempo de armazenamento (meses)	
	7	24
n	6100	3140
D_m	14,94	10,48
As_{10}	1,00	1,43
Rs	3,04	2,50

* Solute de referência: fenantreno

Analisando o cromatograma obtido, a ordem de eluição dos componentes das misturas analisadas não sofreu alteração com o período de armazenamento. As modificações sentidas na eficiên-

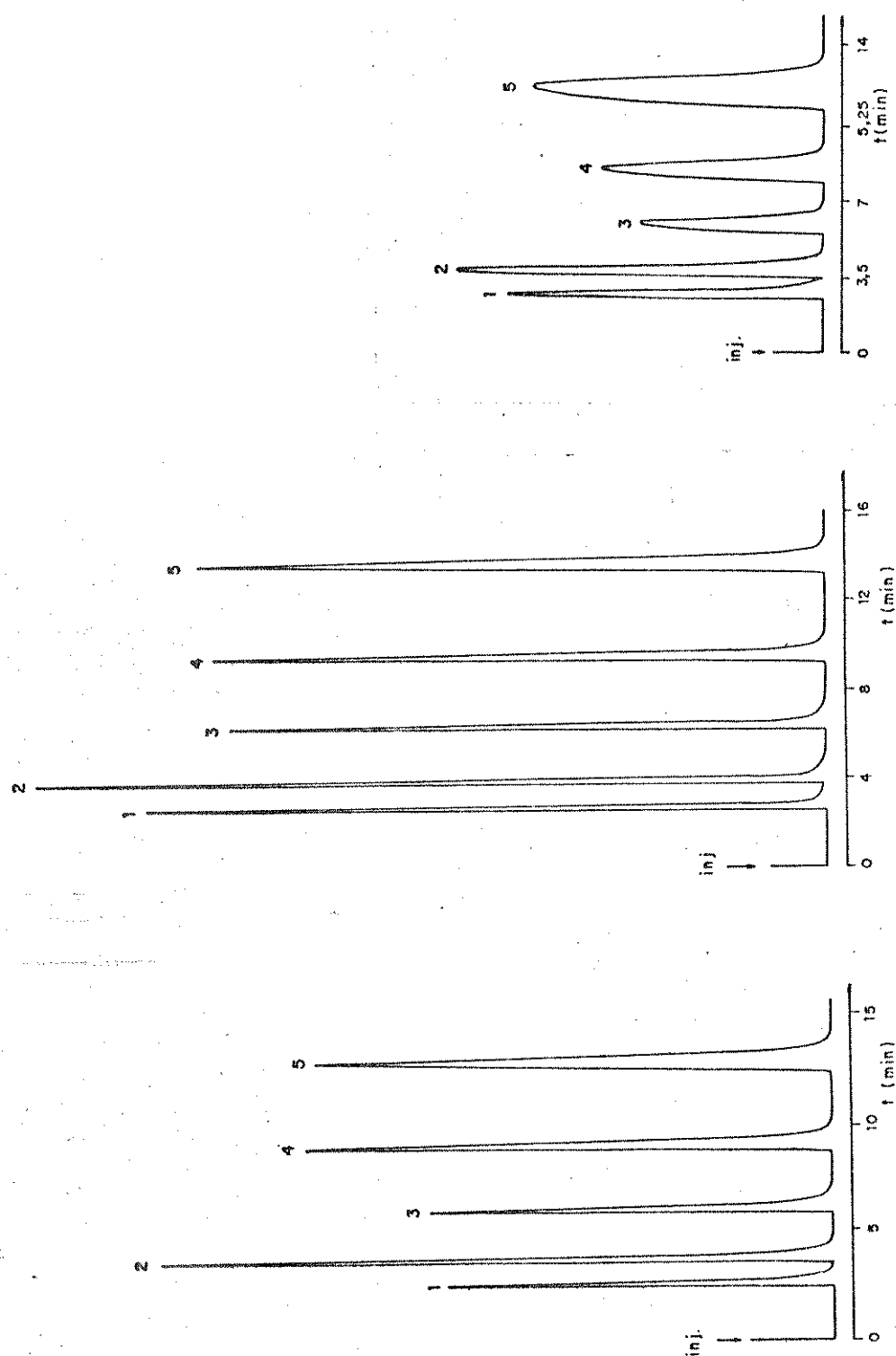


Figura 28. Coluna 7 em diferentes tempos de armazenamento: (A) após enchimento; (B) após irradiação (3 meses); (C) após irradiação (22 meses).

cia e assimetria da coluna são um reflexo da queda no desempenho cromatográfico da coluna depois de um período de 7 meses. Mais uma vez pode-se verificar a influência da exposição do material de recheio à radiação gama, após um tempo superior ao convencionalmente utilizado para os testes, quando resultados não esperados foram encontrados.

Tabela 16. Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento da coluna 13, irradiada a 40-N, mistura 3, $F = 0,30 \text{ mL.min}^{-1}$.

Parâmetros* Cromatográficos	Tempo de armazenamento (meses)	
	7	24
n	5100	2078
Dm	4,66	3,67
As ₁₀	1,15	1,11
Rs	6,35	3,59

* Solute de referência: naftaleno

5.6.2.2. Tempo de Armazenamento das Colunas Não Irradiadas

As colunas não irradiadas, avaliadas quanto ao tempo de armazenamento e testadas com as misturas 2 e 3, foram as colunas 2 e 15 respectivamente.

Observando os dados da Tabela 17 pode-se verificar que a coluna 2 não mostrou alterações significativas nos seus parâmetros cromatográficos durante 7 e 24 meses de armazenamento. A queda na eficiência entre as primeira e segunda avaliações provavelmente deve-se a perda de fase das extremidades da coluna quando

armazenada, o que só foi verificado depois dos testes. A coluna foi completada com material de recheio e foi armazenada em metanol nos intervalos das avaliações.

Na última avaliação, depois de 24 meses, também se verificou a perda de fase, que dessa vez foi repostada, com cuidado, antes dos testes.

Os bons resultados nos testes demonstram que um bom método de enchimento de colunas foi desenvolvido, com a coluna apresentando um longo tempo de vida útil.

Tabela 17. Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento da coluna 2, não irradiada, mistura 1, $F = 0,30 \text{ mL.min}^{-1}$.

Parâmetros* Cromatográficos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	3	7	24
n	9100	7100	6600	6300
Dm	5,56	5,47	5,69	5,51
As ₁₀	1,09	1,46	1,25	1,37
Rs	9,25	7,43	6,39	6,47

* Sóluto de referência: naftaleno

A coluna 15 foi testada nos períodos de 7 e 24 meses com as misturas 2 e 3. É possível observar nas Tabelas 18 e 19 uma regularidade no desempenho cromatográfico da coluna depois de 24 meses de armazenamento.

Comparando os parâmetros cromatográficos dessa coluna depois do enchimento (Tabela 11) e os dados atuais, verificou-se uma queda de eficiência causada principalmente por problemas ou-

tros do que o armazenamento da coluna. O sistema de vedação apresentou-se ineficiente, o que provocou a secura da fase nas extremidades do tubo e conseqüente perda. Esta fase foi repostada e quando a coluna foi analisada, decorridos os 24 meses de armazenamento, nova reposição se fez necessária, porém, desta vez utilizou-se a fase em CCl_4 e não em metanol como tinha sido feito anteriormente, depois dos testes efetuados no período de 7 meses.

Tabela 18. Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento da coluna 15, não irradiada, mistura 2, $F = 0,30 \text{ mL.min}^{-1}$.

Parâmetros * Cromatográficos	Tempo de armazenamento (meses)	
	7	24
n	7100	6800
Dm	14,78	13,11
As	1,03	1,01
Rs	3,12	2,93

* Soluto de referência: fenantreno

Tabela 19. Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos nos testes de armazenamento da coluna 15, não irradiada, mistura 3, $F = 0,30 \text{ mL.min}^{-1}$.

Parâmetros * Cromatográficos	Tempo de armazenamento (meses)	
	7	24
n	6000	6100
Dm	4,79	4,61
As	1,12	1,07
Rs	6,55	7,96

* Soluto de referência: naftaleno

Os cromatogramas da coluna 15 com as três misturas utilizadas nos testes são mostrados na Figura 29.

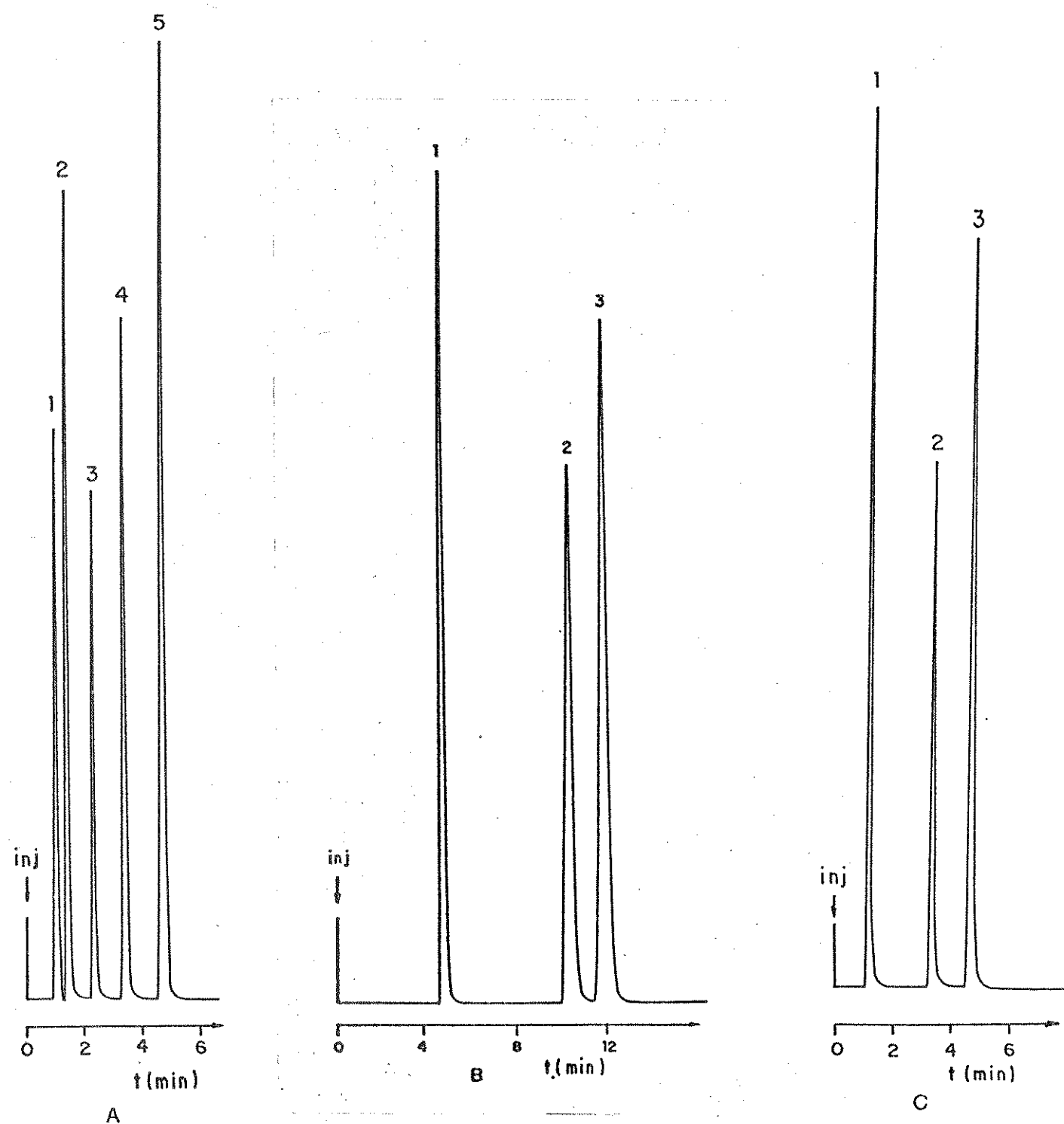


Figura 29. Cromatogramas da coluna 15 com as misturas 1 (A), mistura 2 (B) e mistura 3 (C). $F = 0,30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, após armazenamento de 24 meses.

5.6.3. Avaliação do Efeito da Lavagem com Solvente em Coluna Cromatográfica

Os testes de lavagem com solventes foram realizados com duas colunas, uma irradiada em nitrogênio a uma dose de 60 kGy, coluna 11, e a coluna 15, não irradiada.

Estes testes foram feitos depois de um tempo de armazenamento de 24 meses. Os parâmetros cromatográficos foram obtidos a uma vazão de $0,30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, após a lavagem com volumes múltiplos do volume da coluna, à mesma vazão.

Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 20. Observando-se os resultados, verifica-se que as colunas apresentaram boa estabilidade frente a mistura de solventes, o que caracteriza um bom material de recheio e método de enchimento. É útil lembrar que as colunas foram, antes destes testes, lavadas com volumes grandes de solventes, pois foram condicionadas e avaliadas muitas vezes e que, além disso, foram testadas num período de tempo de armazenamento considerável.

5.7. Caracterização do Material de Recheio Após Irradiação

5.7.1. Teste Químico com o Material de Recheio Após Irradiação - Extração por Solventes

As colunas 3, 4, 5, 8, 9, 12, 14, depois dos testes com 7 meses de armazenamento foram esvaziadas e o material de recheio submetido à extração por solventes, hexano e acetona. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 21.

Observando estes resultados, verifica-se que a coluna 3, que apresentou depois de 7 meses uma queda no desempenho da coluna, mostrou uma pequena porcentagem extraída, indicando tal-

Tabela 20. Valores dos parâmetros cromatográficos obtidos no teste de lavagem por solvente da fase estacionária em coluna cromatográfica (mistura 1), $F = 0,30 \text{ mL.min}^{-1}$.

Coluna	Nº vezes o volume coluna (mL)	Parâmetros Cromatográficos	Composto				
			Acetona	Benzonitrila	Benzeno	Tolueno	Naftaleno
15	0	n	1100	1800	3900	5000	7100
		Dm	0,18	0,78	1,89	3,11	5,05
		As ₁₀	1,17	1,25	1,11	1,27	1,00
	100	n	1000	1600	3600	6100	7200
		Dm	0,16	0,67	1,78	3,05	4,70
		As ₁₀	1,18	1,24	1,30	1,30	1,00
	350	n	1000	1600	4500	6300	7500
		Dm	0,19	0,68	1,81	3,17	4,90
		As ₁₀	1,07	1,05	1,12	1,21	1,04
	500	n	1000	1600	3600	6500	7300
		Dm	0,16	0,66	1,77	3,13	4,90
		As ₁₀	1,21	1,25	1,38	1,25	1,07
	1000	n	1000	1600	4100	6000	7200
		Dm	0,14	0,64	1,73	3,08	4,80
		As ₁₀	1,42	1,20	1,24	1,25	1,24
11	0	n	900	1100	2100	3500	4600
		Dm	0,19	0,67	1,52	2,55	4,09
		As ₁₀	1,10	1,05	1,44	1,04	1,00
	100	n	919	1118	2188	3300	5000
		Dm	0,19	0,64	1,53	2,53	4,21
		As ₁₀	1,16	1,05	1,08	1,04	1,03
	350	n	900	1300	2160	3400	5000
		Dm	0,16	0,65	1,49	2,56	4,17
		As ₁₀	1,24	1,11	1,25	1,15	1,12
	500	n	600	900	1800	2800	4500
		Dm	0,16	0,65	1,49	2,50	4,06
		As ₁₀	1,30	1,08	1,17	1,23	1,15
	1000	n	700	1000	1800	3000	4200
		Dm	0,21	0,71	1,54	2,58	4,15
		As ₁₀	1,30	1,24	1,39	1,23	1,14

vez a formação de um material, após a irradiação em hexano a 40 kGy, mais resistente a extrações embora com características cromatográficas reduzidas, comparadas com a avaliação inicial. O material irradiado em metanol, a esta mesma dose, retirado da coluna 14 apresenta também uma resistência à extração comparado com os demais irradiados a esta mesma dose.

Tabela 21. Porcentagens de fase estacionária líquida extraída do material de recheio, retirado das colunas, após 7 meses de armazenamento.

Coluna	Massa Inicial (g)	Massa (g) após extração (g)		% extraída com		% total extraída
		hexano	acetona	hexano	acetona	
3(40-H)	0,23769	0,23744	0,23650	0,11	0,40	0,51
4(40-N)	0,25255	0,25088	0,24634	0,66	1,80	2,46
12(40-H)	0,24957	0,24909	0,24485	0,19	1,70	1,89
14(40-M)	0,24349	0,24301	0,24100	0,20	0,82	1,02
5(100-H)	0,24323	0,24194	0,23685	0,53	2,09	2,62
8(100-M)	0,24534	0,24473	0,23986	0,25	1,98	2,23
9(100-N)	0,24488	0,24299	0,24035	0,77	1,08	1,85

Comparando-se as colunas 3 e 12, ambas irradiadas em hexano, vê-se que o material não extraído da coluna 12 que sofreu poucas alterações por efeito da irradiação, mostrou uma porcentagem extraída bem superior à da coluna 3, provavelmente referente as moléculas de hexano que não foram anexadas às moléculas de fase líquida, mas que devem ter contribuído apenas para aumentar a espessura da fase.

Com as colunas irradiadas com uma dose de 100 kGy observou-se que o material irradiado em hexano mostrou uma deterioração acentuada da coluna neste período de tempo. Uma grande porcentagem de matéria foi extraída indicando que se formou um material não estável facilmente extraído pelos solventes utilizados.

5.7.2. Testes Físicos com o Material de Recheio Após Irradiação

5.7.2.1. Espectroscopia no Infravermelho

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

Os espectros de infravermelho dos materiais retirados das colunas após 7 meses de armazenamento são mostrados nas Figuras 30 e 31. Os materiais retirados das colunas 7, 10 e 13 após 24 meses de armazenamento são mostrados na Figura 32.

Analizando as colunas irradiadas em hexano, verificou-se para a coluna 3 uma diminuição significativa da assimetria depois da irradiação, refletida na eficiência, o que foi comprovado quando se analisou o espectro de IV desta coluna que apresentou a banda dos grupos silanóis menos intensa, indicando uma cobertura mais eficiente dos grupos silanóis livres da superfície da sílica comparado com o material de partida. Com a coluna 12, também irradiada em hexano na mesma dose, este efeito pode ser visualizado de forma mais intensa e neste material, que não sofreu extração, a formação de ligações entrecruzadas deve ter levado a uma cobertura dos grupos silanóis residuais ainda mais eficiente, embora, como indica o resultado da extração, não se tenha formado um material mais estável frente a solventes.

A dose de 100 kGy (coluna 5) para o ambiente hexano no

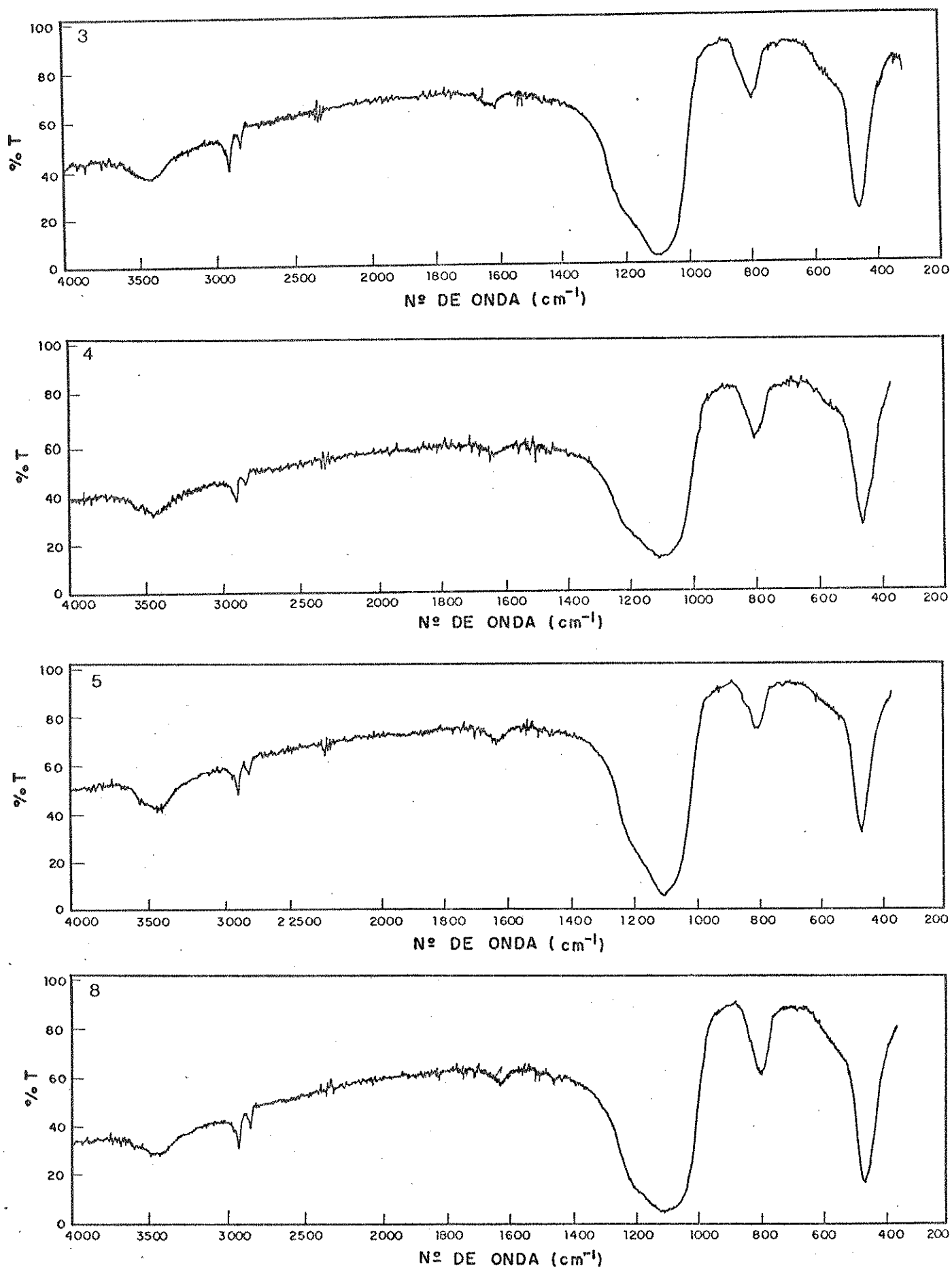


Figura 30. Espectros de infravermelho dos materiais retirados das colunas 3, 4, 5 e 8 após 7 meses de armazenamento.

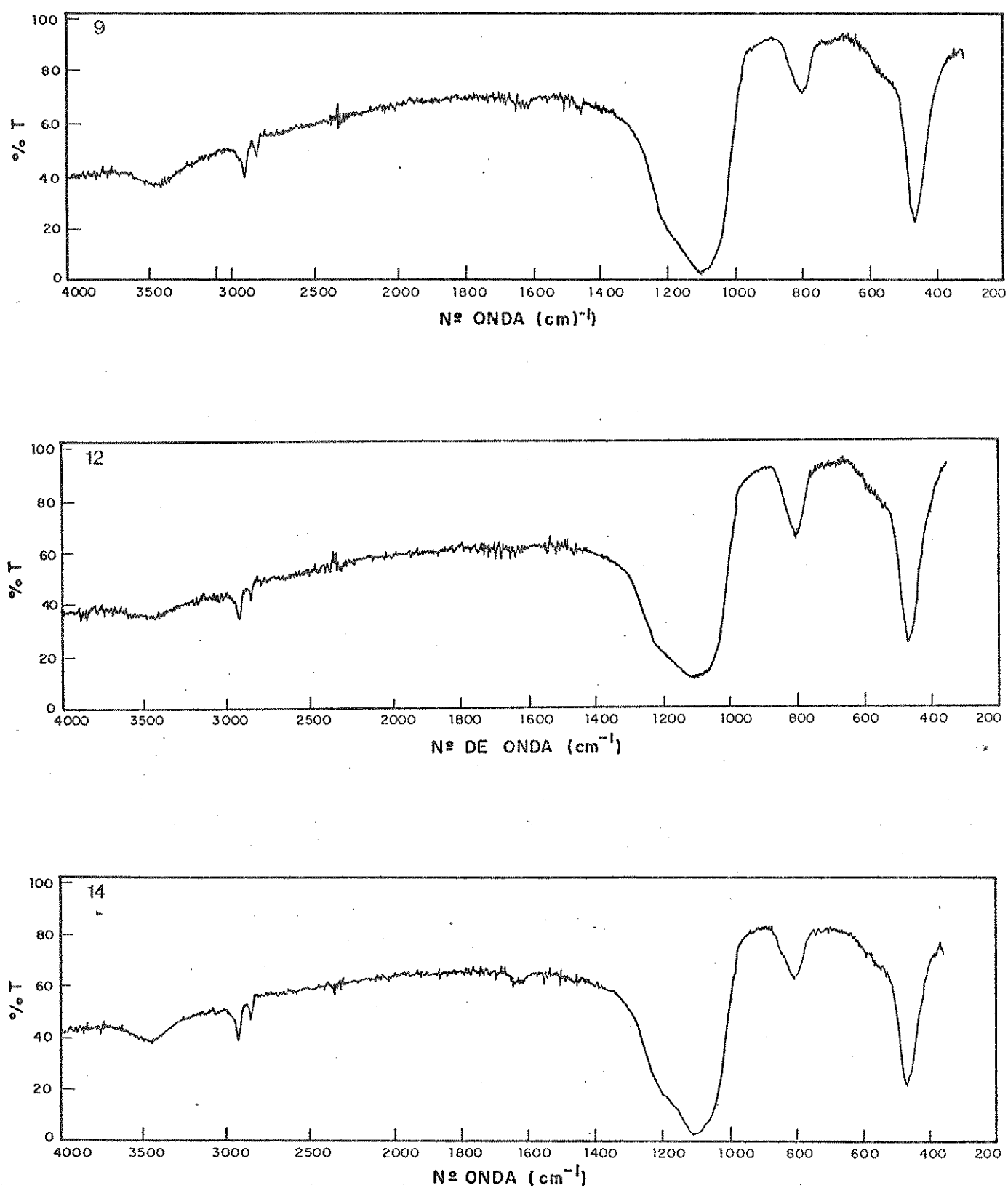


Figura 31. Espectros de infravermelho dos materiais de recheio retirados das colunas 9, 12 e 14 após 7 meses de armazenamento.

entanto, parece ter levado a um processo danoso à coluna, pois seu espectro no IV apresentou uma banda intensa a 3500 cm^{-1} , característica dos grupos Si-OH que permaneceram expostos, o que explica a assimetria acentuada da coluna. O material produzido deveria apresentar uma fase estacionária com características diversas da original, visto ter-se mostrado instável frente a solventes como pode ser observado na Tabela 21.

Tanto os espectros das colunas irradiadas em metanol (8 e 14) como em nitrogênio (4 e 9) nas doses de 40 e 100 kGy não apresentaram muitas informações para o esclarecimento dos efeitos produzidos pelas doses de irradiação nos respectivos ambientes.

Os espectros de infravermelho dos materiais de recheio depois de 24 meses de armazenamento mostraram, especialmente para a coluna 13, uma banda muito forte em $3461,8\text{ cm}^{-1}$ característica dos grupos Si-OH do suporte, que expostos respondem pela assimetria da coluna. Estes efeitos foram mais sentidos com esta coluna irradiada em nitrogênio, agente que provavelmente levou a alterações marcantes no material de suporte. Com a coluna 10, irradiada em metanol, apesar dos dados cromatográficos mostrarem uma deterioração da coluna depois deste período, o espectro de infravermelho do material retirado não trouxe maiores informações para os fenômenos ocorridos.

A coluna 7, que mostrou fortes sinais de degradação nos testes cromatográficos, apresentou um espectro diverso dos outros materiais, com o pico relativo aos grupos silanóis praticamente ausente. O aspecto do material retirado da coluna foi semelhante a uma liga, que depois de seco quebrou-se em vários pedaços. Provavelmente um processo de degradação já havia sido iniciado no material.

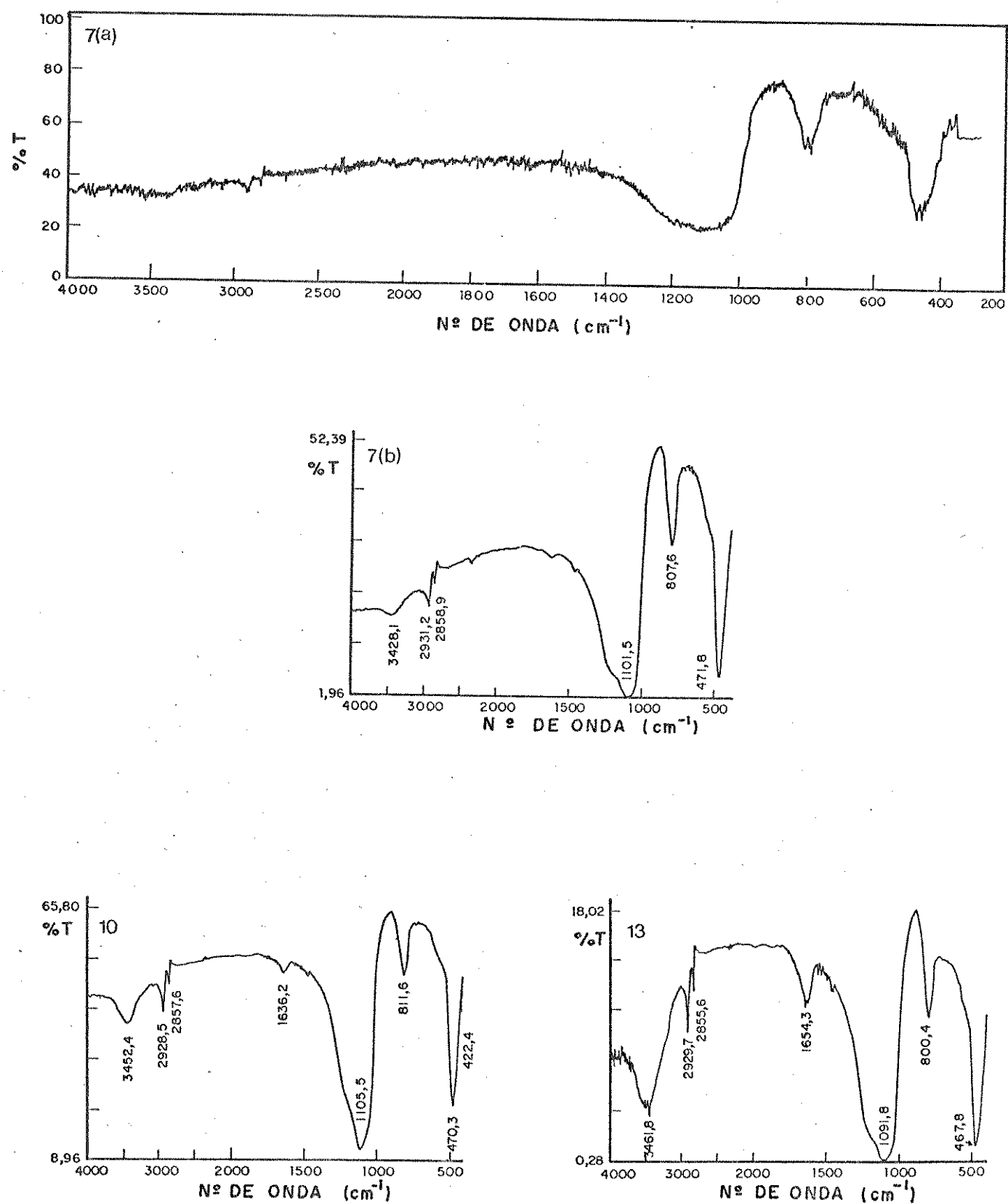


Figura 32. Espectros de infravermelho do material de recheio retirado das colunas 7((a) e (b)), 10 e 13, após 24 meses de armazenamento.

5.7.2.2. Análise Termogravimétrica

Os dados obtidos com os termogramas dos materiais de recheio (Figuras 33 e 34) retirados das colunas estão dispostos na Tabela 22.

Tabela 22. Análise termogravimétrica do material retirado das colunas.

Coluna	% perda de massa	ΔT (°C) de perda
3 (40-H)	10,05	268,61
4 (40-N)	11,27	260,89
12 (40-H)	14,12	157,65
14 (40-M)	18,16	223,03
5 (100-H)	11,50	145,62
8 (100-M)	12,50	156,14
9 (100-N)	10,64	127,16

A menor perda de massa ocorreu para a coluna 3, o que concordou com o resultado da extração realizada com o respectivo material. Analisando o termograma, observou-se dois intervalos de perda de massa em temperaturas diferentes o que evidencia a existência de um novo material menos estável que o material de partida (ver Figura 23) embora resistente à extração por solventes. A dose de 40 kGy em hexano deve ter levado a alterações no material de recheio não homogêneas, o que pode ter resultado em uma deterioração da coluna num período maior de armazenamento (7 meses).

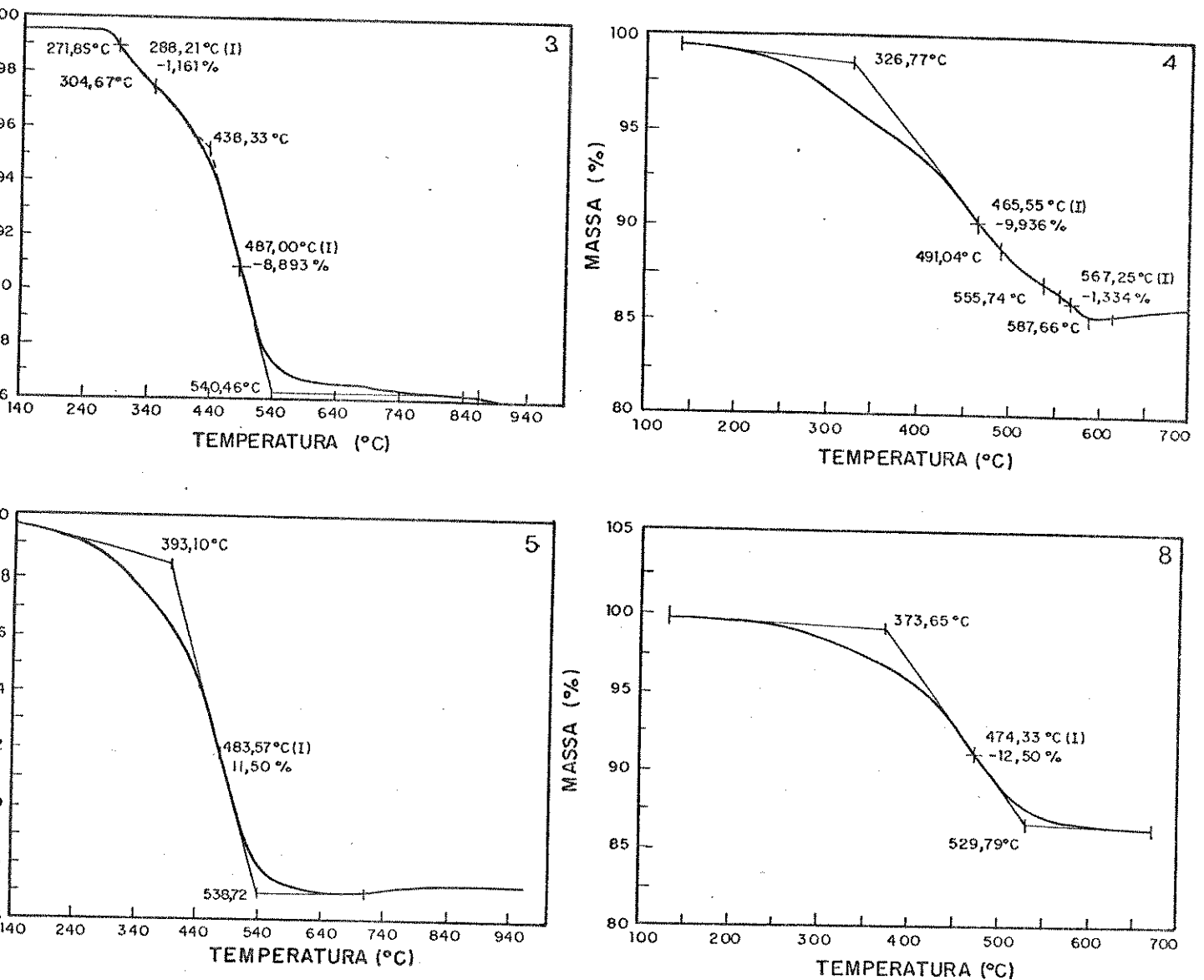


Figura 33. Termogramas do material de recheio retirado das colunas 3, 4, 5 e 8.

Por outro lado, a maior perda de massa coube ao material retirado da coluna 14, não extraído, irradiado em metanol com 40 kGy de radiação gama. Observando-se a temperatura inicial de perda de massa para esta coluna (278,54°C), vê-se que o material formado depois da irradiação realmente mostrou ser muito pouco estável frente à temperatura, porém relativamente resistente a extrações.

Nas colunas irradiadas a uma dose de 100 kGy, o material mais estável parece ter sido retirado da coluna 9, irradiada

do em nitrogênio.

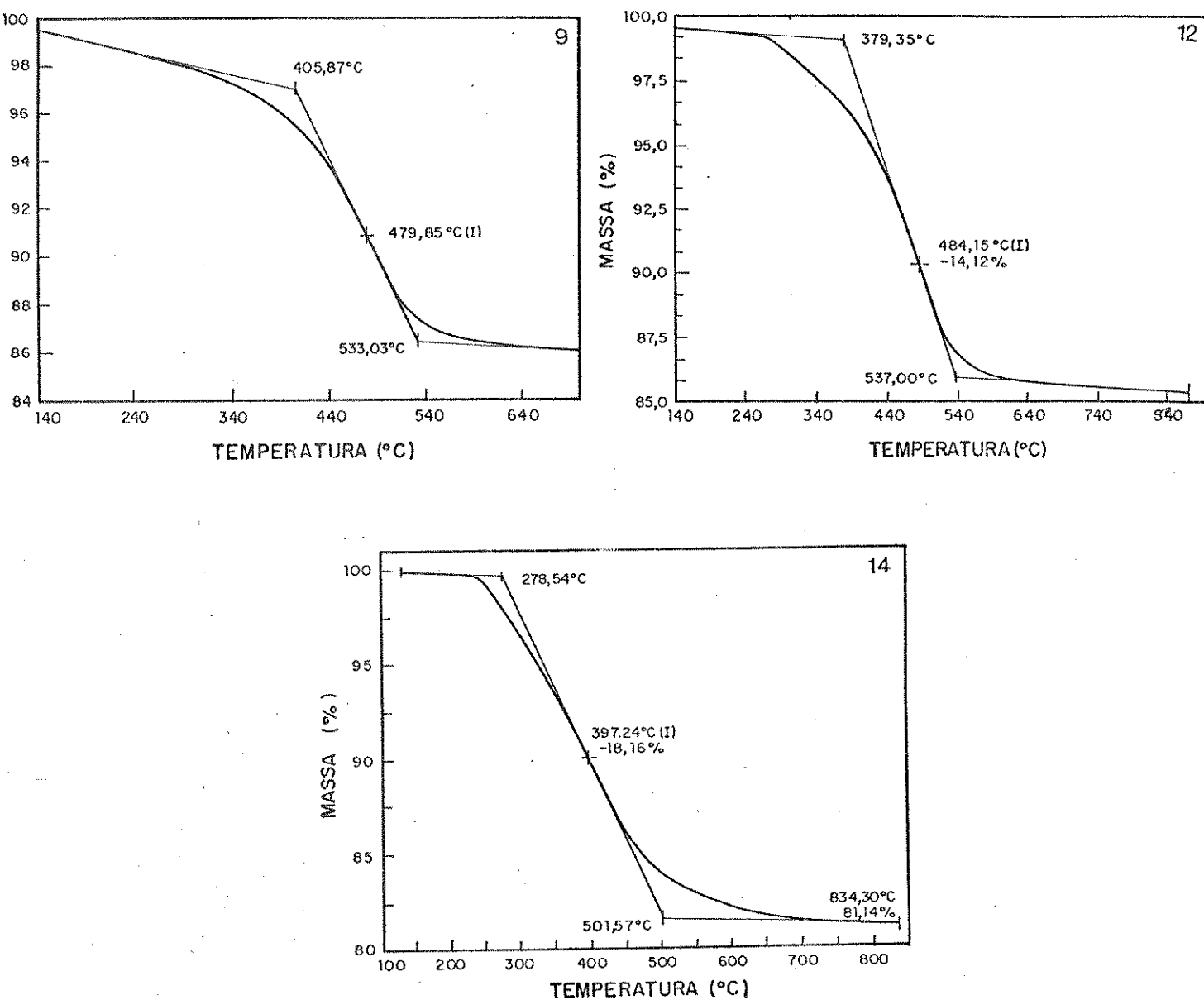


Figura 34. Termogramas do material de recheio retirado das colunas 9, 12 e 14.

5.8. Sistema de Fluxo Complementar

Para testar o sistema de fluxo complementar foram utilizadas duas diferentes colunas e três sistemas distintos de avaliação cromatográfica foram empregados (item 4.6).

O sistema de fluxo complementar consistiu em, a partir

de uma conexão em "T" colocada na saída da bomba, dividir o fluxo adequado a colunas macrobore entre as colunas microbore e de resistência, empregada para facilitar o controle da divisão de fluxo. Na saída das colunas colocou-se outra conexão em "T", observando-se para que não fossem introduzidos volumes mortos consideráveis à saída da coluna microbore, de modo a não aumentar a dispersão do sistema.

As vazões da coluna microbore e de resistência foram medidas a partir de diferentes vazões da bomba, de acordo com a Tabela 23.

Tabela 23. Medidas das vazões das colunas microbore (CM) e de resistência (R).

F_{bomba} (mL.min ⁻¹)	F_{CM} (mL.min ⁻¹)	F_{R} (mL.min ⁻¹)	% F_{CM}	% F_{R}
0,40	0,10	0,30	25	75
0,60	0,15	0,45	25	75
0,80	0,20	0,60	25	75
1,00	0,25	0,75	25	75

Os parâmetros cromatográficos obtidos com a primeira coluna testada são mostrados na Tabela 24. Como pode ser observado, para maiores vazões a diferença entre as eficiências obtidas para a coluna nos sistemas I e II foi pequena, o que mostra um bom desempenho do sistema. Exemplos de cromatogramas desta coluna são mostrados na Figura 35.

A segunda coluna utilizada nos testes teve seus parâme

tros calculados dispostos na Tabela 25. Verifica-se também que o sistema desenvolvido apresentou vantagens sobre o sistema macro-CLAE e mesmo para colunas muito eficientes ele não mostrou perdas consideráveis no cálculo dos parâmetros cromatográficos.

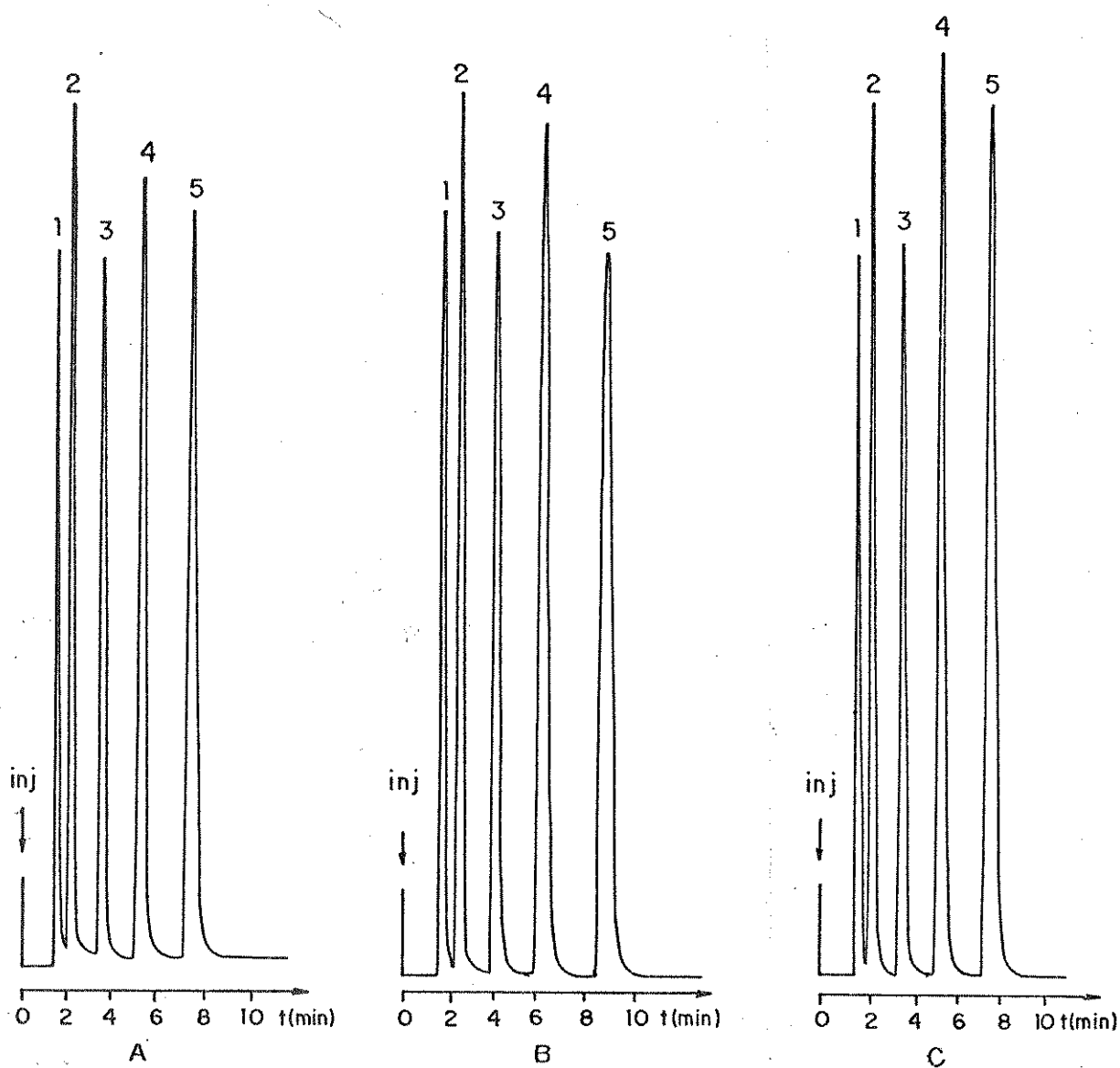


Figura 35. Cromatogramas obtidos com o sistema de fluxo complementar (A) Sistema I; (B) Sistema II; (C) Sistema III. $F = 0,20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; Mistura 1 = 1) acetona; 2) benzonitrila; 3) benzeno; 4) tolueno e 5) naftaleno.

Tabela 24. Valores dos parâmetros cromatográficos medidos nos testes do sistema de fluxo complementar; soluto referência: naftaleno.

Sistemas	F (mL.min ⁻¹)	Parâmetros cromatográficos		
		n	n/m(m ⁻¹)	As ₁₀
1	0,10	3690	29530	1,49
2		2870	22990	1,50
3		2730	21830	1,51
1	0,15	3530	28270	1,50
2		2790	22340	1,50
3		2470	19720	1,50
1	0,20	3090	24740	1,40
2		2640	21160	1,50
3		2390	19090	1,50
1	0,25	3000	24000	1,40
2		2760	22040	1,40
3		2220	17760	1,50

5.9. Efeito da Vazão da Fase Móvel

Para analisar os efeitos da variação da área dos picos com a vazão foram obtidos cromatogramas a seis vazões diferentes, porém com a mesma velocidade de papel, empregando um detector espectrofotométrico UV-Vis, sensível à concentração do soluto, operando em 254 nm.

Os resultados são mostrados na Tabela 26.

Embora a razão das áreas não tenha apresentado variação muito grande, pode-se observar que as áreas dos picos varia-

Tabela 25. Valores dos parâmetros cromatográficos em diferentes sistemas. Soluto referência: naftaleno.

Sistemas	F (mL.min ⁻¹)	Parâmetros cromatográficos		
		n	n/m(m ⁻¹)	As ₁₀
1	0,10	7140	57120	1,25
2		6740	53920	1,30
3		6840	54720	1,33
1	0,15	6640	53120	1,27
2		6520	52160	1,33
3		6350	50800	1,33
1	0,20	5590	44720	1,27
2		5210	41680	1,32
3		5060	40480	1,31
1	0,25	5210	41680	1,29
2		4990	39920	1,32
3		4650	37200	1,31

ram com a mudança da vazão da fase móvel, o que parece indicar que a faixa de variação da vazão da fase móvel é uma variável que deve ser considerada quando se estuda a quantificação na CLAE.

Tabela 26. Área dos picos do tolueno (A_1) e naftaleno (A_2) obtidas a 6 diferentes vazões. Coluna 125 x 2 mm; FE: ODS-2 (5 μm); FM: MeOH/H₂O (70:30); detecção UV-Vis; λ : 254 nm.

F (mL.min ⁻¹)	A_1 (cm ⁻²)	A_2 (cm ⁻²)	A_1/A_2	n_1/m (m ⁻¹)	n_2/m (m ⁻¹)
0,06	41,02	48,03	0,85	60784	70352
0,09	24,88	30,74	0,81	66816	72352
0,10	21,76	27,36	0,80	66864	74648
0,12	16,73	22,30	0,75	65632	72048
0,15	14,89	17,99	0,83	62744	70976
0,18	11,98	15,12	0,79	62472	65624

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Na preparação de colunas microbore é importante considerar, em primeiro lugar, a geometria da coluna e, em particular, dos terminais, para que não sejam introduzidos volumes mortos, que prejudicam o desempenho cromatográfico da coluna, afetando negativamente sua eficiência e assimetria.

O solvente para a preparação das suspensões é um parâmetro que deve ser considerado com atenção para que boas colunas sejam obtidas. Ele deve permitir que durante o enchimento não haja sedimentação das partículas de fase estacionária que devem permanecer suspensas durante um período pelo menos igual ao tempo gasto para que as colunas sejam recheadas. O CCl_4 fornece suspensões muito estáveis com as partículas de fase de 5 μm utilizadas e, por isso, foi o solvente escolhido para as suspensões de enchimento.

A concentração da suspensão é outro parâmetro que, embora permita muitas discussões, determina em grande extensão o desempenho cromatográfico da coluna. Suspensões concentradas de CCl_4 propiciaram excelentes resultados, e colunas bem eficientes foram obtidas.

O bom desempenho das colunas depois de diferentes tempos de armazenamento e principalmente depois de 24 meses, indicam que um excelente método de enchimento de colunas foi desenvolvido. O teste de lavagem com solventes confirma o bom desempenho do método de enchimento.

Além disso, as colunas preparadas mostraram eficientes separações frente as misturas analisadas. Nenhum problema de re-

solução, em nenhuma circunstância, foi observado.

O estudo dos efeitos da radiação gama nas colunas recheadas mostrou que a intensidade e qualidade destes efeitos dependem da dose e do ambiente de irradiação. Uma outra variável introduzida foi o tratamento da fase estacionária. Estas variáveis juntas diversificaram os efeitos e dificultaram a sua análise.

As colunas recheadas com material de recheio extraído apresentaram alterações diferentes daquelas exibidas pelo material de recheio não extraído.

De um modo geral, logo depois de irradiadas, observou-se que as assimetrias dos picos das colunas preparadas com material extraído, diminuíram, o que parece indicar a formação de ligações entrecruzadas entre as cadeias de fase ligada, bloqueando, conseqüentemente, os grupos silanóis expostos da superfície da sílica, conforme indicado no espectro de infravermelho desse material. A espectroscopia no infravermelho mostrou uma menor intensidade da banda destes grupos da superfície do suporte.

O ambiente mais adequado para as colunas recheadas com material não extraído irradiados a 40 kGy foi o nitrogênio. Isto foi verificado porém, para um prazo de três meses.

Os resultados indicaram o ambiente de hexano, o mais adequado para a irradiação a dose de 60 kGy, enquanto que com dose de 100 kGy o melhor meio foi o metanol.

Os resultados das análises termogravimétricas dos materiais retirados das colunas revelaram a formação de alguns materiais mais estáveis frente a variação de temperatura, o que não implica em materiais de bom desempenho cromatográfico.

As extrações apontam para resultados controversos: materiais resistentes à extração porém não estáveis à variação de temperatura.

Efeitos benéficos verificados no prazo de 7 meses de armazenamento mostraram-se danosos à coluna depois de um período maior de armazenamento.

Na verdade, a diversidade dos efeitos verificados e suas alterações com o tempo mostraram que estes processos apresentam-se como um campo muito vasto de pesquisa. Verificou-se que os efeitos dos processos iniciados pela radiação gama, a longo prazo, são indeterminados e indefinidos, principalmente quando muitas variáveis estão envolvidas.

A irradiação das colunas não levou necessariamente a um aumento da vida útil da coluna, contudo, é necessário que outros dados sejam adicionados para que se possa concluir algo mais definitivo sobre o tema.

Um outro fato interessante analisado durante o desenvolvimento deste trabalho diz respeito a reposição da fase estacionária no topo da coluna, quando se fizer necessário. A repositição é muito útil e não causa danos à coluna quando se usa uma fase estacionária no solvente empregado na suspensão de enchimento.

A utilização de sistemas cromatográficos convencionais, mais comuns aos laboratórios, na avaliação de micro colunas, pode ser tentada utilizando um sistema de fluxo complementar, que sem introduzir erros consideráveis resultantes da maior dispersão do sistema, apresenta eficiências mais próximas das encontradas com o sistema micro-CLAE ideal.

Finalmente, foi realizada um pequeno estudo sobre a variação da área dos picos com a vazão da fase móvel nos sistemas para CLAE, com detectores sensíveis à concentração, de uso comum como é o caso dos espectrofotômetros, UV-Vis.

O método de quantificação comumente empregado em CLAE

é o método de calibração externa, que relaciona área do pico cromatográfico com concentração.

Os resultados obtidos contudo, mostraram que com este tipo de detector utilizado, a área dos picos variou significativamente com a vazão de fase móvel o que indica que é importante considerar fatores como tipo de detector e variação da vazão de fase móvel, quando se fizer necessária a quantificação em CLAE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Collins, C.H.; Braga, G.L. e Bonato, P.S., coordenadores, "Introdução a Métodos Cromatográficos", 4ª Edição, Editora da UNICAMP, Campinas, 1990.
2. Colin, H. e Guiochom G., "Introduction to Reversed Phase High-Performance Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, 141 (1977) 289-312.
3. Schomburg, G., "Stationary Phases in High Performance Liquid Chromatography", *LC-GC*, 6(1988) 36-50.
4. Nawrocki, J., "Silica Surface Controversies, Strong Adsorption Sites, their Blockage and Removal, Part II", *Chromatographia*, 31(1991) 193-205.
5. Grob, K. e Grob. G., "Capillary Columns with Immobilized Stationary Phases, 3- The Basic Influence of Vinyl Groups", *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 4(1981) 491-494.
6. Mano, E.B., "Introdução a Polímeros", Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1985.
7. Schomburg, G.; Husman, H.; Ruthe, S. e Herraiz, M., "Crosslinking of Alkylpolysiloxane Films on Various Types of Glass Surfaces Including Fused Silica Using γ -Radiation of a ^{60}Co Cobalt-Source. Comparison to Crosslinking by Thermal Peroxide Treatment", *Chromatographia* 15(1982) 599-610.

8. Bertsch, W.; Pretorius, V.; Pearce, M.; Thompson, J. C. e Schnaretz, N.G., "An Improved Method for the Preparation of Immobilized Stationary Phases Using Radiation Induced Polymerization", *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 5(1982) 432-434.
9. Barry, E.F.; Hubball, J.A.; Di Mauro, P.R. e Chabot, G.E., "IFSOT Columns for High Resolution CG", *Am. Lab.*, 5(1983) 84-88.
10. Hubball, J.A.; Di Mauro, P.; Barry, E.F. e Chabot, G.E., "Behavior of Fused Silica Capillaries Subjected to Gamma Radiation, Part I: Chromatographic Performance", *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 6(1983) 241-246.
11. Vigh, Gy. e Etler, O., "Immobilization of Stationary Phase Films by Gamma Radiation, Part 1: Nonpolar Phases, Regular and Thick-Film Capillaries", *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 7(1984) 620-624.
12. Hubbal, J.A.; Di Mauro, P.R.; Barry, E.F.; Lyons, E. A. e George, W.A., "Developments in Crosslinking of Stationary Phases for Capillary Gas Chromatography by Cobalt-60 Gamma Radiation", *J. Chromatogr. Sci.*, 22(1984) 185-191.
13. Tatar, V.; Popl, M.; Matucha, M. e Pesek, M., "Immobilization of Polysiloxane Films in Capillary Columns by Radiation Induced Cross-Linking", *J. Chromatogr.*, 328(1985) 337-341.

14. Etler, O. e Vigh, Gy., "Immobilization of Stationary Phase Films by Gamma Radiation, Part 2: Medium-Polarity OV-1701 Vi Phase", *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 7(1984) 700-702.
15. Etler, O. e Vigh, Gy., "Immobilization of Stationary Phase Films by Gamma Radiation, Part 3: Polyethylene Glycol-Type Phases", *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 8(1985) 42-44.
16. George, W.A., "Immobilization of Stationary Phases for Gas Chromatography by Gamma Radiation", Doctoral Thesis, University of Lowell, E.U.A., 1985.
17. Basso, M.A., "Avaliação da Radiação Gama como Agente de Imobilização de Algumas Fases Estacionárias sobre Suporte para Uso em Cromatografia Gasosa", Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, SP, 1989.
18. Facchin, I., "Avaliação do Comportamento das Fases Estacionárias DC-200 e DC-QF-1 sobre Chromosorb-W Silanizado Submetidas à Radiação Gama", Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, SP, 1990.
19. Santos, M.J.T.F., "Estudo da Imobilização de SE-30 sobre Chromosorb W-HP através da Radiação Gama", Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, SP, 1990.

20. Folestad, S.; Josefsson, B. e Larsson, M., "Performance and Preparation of Immobilized Polysiloxane Stationary Phases in 5-55 μ m ID Open-Tubular Fused-Silica Columns for Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, 391(1987) 347-372.
21. Martin, A.J.P. e Synge, R.L.M., "A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases, 1. A Theory of Chromatography, 2. Application to the Micro-Determination of the Higher Monoamino-Acids in Proteins, *Biochem. J.*, 35(1941) 1358-1368.
22. Giddings, J.C., "Liquid Chromatography with Operating Conditions Analogous to Those of Gas Chromatography", *Anal. Chem.*, 35(1963) 2215-2216.
23. Horváth, C.; Preiss, B. e Lipsky, S.R., "Fast Liquid Chromatography: An Investigation of Operating Parameters and the Separation of Nucleotides on Pellicular Ion Exchangers", *Anal. Chem.*, 39(1967) 1422-1428.
24. Poole, C.F. e Poole, S.K., "Chromatography Today", Elsevier Science Publishers, B.V., Amsterdam, 1991.
25. Abel, E.W.; Pollard, F.H.; Uden, P.C. e Nickless, G., "A New Gas-Liquid Chromatographic Phase", *J. Chromatogr.*, 22 (1966) 23-28.
26. Unger, K.K.; Becker, N. e Roumeliots, P., "Recent Developments in the Evaluation of Chemically Bonded Silica Packings for Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, 125(1976) 115-127.

27. Van den Driest, P.J.; Ritchie, H.J. e Rose, S., "Octadecyl Bonded Phases on Silica Gel Supports", *LC-GC*, 6(1988) 124-132.
28. Sander, L.C. e Wise, G.A., "Synthesis and Characterization of Polymeric C₁₈ Stationary Phases for Liquid Chromatography", *Anal. Chem.*, 56(1984) 504-510.
29. Kirkland, J.J.; Alajch, J.L. e Farlee, R.D., "Synthesis and Characterization of Highly Stable Bonded Phases for High Performance Liquid Chromatography Column Packings", *Anal. Chem.*, 61(1989) 2-11.
30. Buszewski, B.; Schmid, J.; Albert, K. e Bayer, E., "Chemically Bonded Phases for the Reversed Phase High Performance Liquid Chromatographic Separation of Basic Substances", *J. Chromatogr.*, 552(1991) 415-427.
31. Haky, J.E. e Vemulapalli, S. e Wieserman, L.F., "Comparison of Octadecyl-Bonded Alumina and Silica of Reversed Phase High-Performance Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.* 505 (1990) 307-318.
32. Tanaka, N.; Tanigawa, T.; Kimata, K.; Hosoya, K. e Araki, T., "Selectivity of Carbon Packing Materials in Comparison with Octadecylsilyl and Pyrenylethylsilyl Silica Gels in Reversed Phase Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, 549 (1991) 29-41.

33. Unger, K.K., "Porous Silica", Elsevier, Amsterdam, 1979.
34. Albert, K. e Bayer, E., "Characterization of Bonded Phases by Solid-State NMR Spectroscopy", *J. Chromatogr.*, 544(1991) 345-370.
35. Snyder, L.R. e Poppe, H., "Mechanism of Solute Retention in Liquid-Solid Chromatography and the Role of the Mobile Phase in Affecting Separation, Competition versus "Sorption", *J. Chromatogr.*, 184(1980) 363-413.
36. Köhler, J.; Chase, D.B.; Farler, R.D.; Vega, A.J. e Kirkland, J.T., "Comprehensive Characterization of Some Silica-Based Stationary Phases for High-Performance Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, 352(1986) 275-305.
37. Gilpin, R.K. e Burke, M.F., "Role of Tri and Dimethylsilanes in Tailoring Chromatographic Adsorbents", *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1383-1389.
38. Howard, G.A. e Martin, J.P., "Separation of the C₁₂ - C₁₈ Fats Acids", *J. Biochem.*, 56(1950) 539.
39. Staroverov, S.M. e Fadeev, A. Yu., "Apparent Simplicity of Reversed Stationary Phases for High Performance Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, 544 (1991) 77-98.
40. Welsch, T.; Frank, H. e Vigh, G., "Silanol Effects in Reversed-Phase Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, 506 (1990) 97-108.

41. Horváth, C., "Reversed-Phase Chromatography Contributions of Physicochemical Phenomena to Retention in RPC", *LC*, 1 (1984) 552-558.
42. Aue, W.A.; Hastings, C.R. e Kapila, S., "On the unexpected Behavior of a Common Gas Chromatographic Phase", *J. Chromatogr.*, 77(1973) 209-307.
43. Petsev, N.D.; Perov, G.I.; Alexandrova, M.D. e Dimitrov, Chi., "Modification of Supports with Liquid Phase by Thermal Treatment in a Closed System", *Chromatographia*, 20(1985) 228-230.
44. Welsch, T. e Teichmann, U., "The Thermal Immobilization of Hydroxy-Terminated Silicone Phases in High-Temperature - Silylated Glass Capillaries. A Study of Reaction Mechanisms", *J. High Resol. Chromatogr.*, 14(1991) 153-159.
45. Grob, K.; Grob, G. e Grob, K. Jr., "Capillary Columns with Immobilized-Stationary Phases, I - A New Simple Preparation Procedure", *J. Chromatogr.*, 211(1981) 243-246.
46. Ghaoui, L.; Shanfield, H. e Zlatkis, A., "The Preparation of Analytically Stable, Immobilized Stationary Phase Coatings on Columns Packing Materials", *Chromatographia*, 18 (1984) 11-14.
47. Gawdzik, J., "Column Packings with Immobilized Polysiloxane Phases for Gas Chromatography", *Chromatographia*, 31(1991) 258-262.

48. Richter, B.E.; Kuei, J.C.; Castle, L.W.; Jones, B.A.; Bradshaw, J.S. e Lee, M.L., "Non-extractable Cyanopropyl Polysiloxane Stationary Phases for Capillary Chromatography", *Chromatographia*, 17(1983) 570-573.
49. Bengård, A. e Blomberg, L.G., "Evaluation of an Immobilized Cyanosilicone, 60-CN, as a Stationary Phase for Capillary Gas Chromatography", *J. Chromatogr.*, 395 (1987) 125-144.
50. Buijten, J.; Blomberg, L.; Hoffmann, S.; Markides, K. e Wännman, T., "Ozone Initiated in situ Cross-Linking of Non-Polar and Medium-Polar Silicone Stationary Phases for Capillary Gas Chromatography", *J. Chromatogr.*, 289(1984) 143-156.
51. Chuang, C.H.; Shanfield, H. e Zlatkis, A., "Immobilization of Silicone Stationary Phases on Supports Using Ozone", *Chromatographia*, 23(1987) 169-170.
52. Markides, K.; Blomberg, L.; Buijten, J. e Wännman, T., "Cyanosilicones as Stationary Phases in Gas Chromatography, II Gum and Rubber Phases on Fused Silica", *J. Chromatogr.*, 267 (1983) 29-38.
53. Takeuchi, T.; Kitamura, H.; Spitzer, T. e Ishii, D., "Use of Crosslinked Polysiloxane Stationary Phases in Open-Tubular Capillary Liquid Chromatography", *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 6(1983) 666-668.

54. Farbrot, A.; Folestad, S. e Larsson, M., "Polymerized Stationary Phases in 12 to 50 μ m Open Tubular Fused Silica Columns for LC and GC", *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 9(1986) 117-119.
55. Berkel, van O.; Poppe, H. e Kraak, J.C., "The Application of Immobilized Liquids for Open Tubular Liquid Chromatography", *Chromatographia*, 24(1987) 739-744.
56. Ohmacht, R.; Kele, M. e Matus, Z., "Polymer Coated Stationary Phases for Liquid Chromatography", *Chromatographia*, 28 (1989) 19-23.
57. Schomburg, G.; Deege, A.; Köhler, J. e Bien-Vogelsang, U., "Immobilization of Stationary Liquids in Reversed-and Normal- Phase Liquid Chromatography - Production and Testing of Materials for Bonded - Phase Chromatography", *J. Chromatogr.*, 282(1983) 27-39.
58. Schomburg, G.; Köhler, J.; Figge, H.; Deege, A. e Bien-Vogelsang, U., "Immobilization of Stationary Liquids on Silica Particles by γ -Radiation", *Chromatographia*, 18(1984) 265-274.
59. Bien-Vogelsang, U.; Deege, A.; Figge, H.; Köhler, J. e Schomburg, G.; "Synthesis of Stationary Phases for Reversed Phase LC Using silanization and Polymer Coating", *Chromatographia*, 19(1984) 170-179.

60. Figge, H.; Deege, A.; Köhler, J. e Schomburg, G., "Stationary Phases for Reversed-Phase Liquid Chromatography-Coating of Silica by Polymers of Various Polarities", *J. Chromatogr.*, 351(1986) 393-408.
61. Anazawa, T.A., "Imobilização por Radiação Gama de Fase Estacionária Líquida sobre Suporte de Sílica para uso em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)", Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, SP, 1992.
62. Swallow, A.J., "Radiation Chemistry - An Introduction", Longman, London, 1973.
63. Hughes, G., "Radiation Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1973.
64. Denaro, A.R. e Jayson, G.G., "Fundamentals of Radiation Chemistry", Ann Arbor Science Publishers Inc., London, 1972.
65. O'Donnell, J.H. e Sangster, D.F., "Principles of Radiation Chemistry", Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1970.
66. Charlesby, A., "Crosslinking and Degradation of Polymers", *Radiat. Phys. Chem.*, 18(1981) 59-66.
67. Schnabel, W., "Polymer Degradation, Principles and Practical Applications", Hanser International, Wien, 1981.

68. Golay, M.J.E., "Vapor Phase Chromatography and the Telegrapher's Equation", *Anal. Chem.*, 29(1957) 928-932.
69. Ishii, D.; Asai, K.; Hibi, K.; Tonokuchi, T. e Nagaya, M., "A Study of Micro-High-Performance Liquid Chromatography-1. Development of Technique for Miniaturization of High-Performance Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, 144(1977) 157-168.
70. Scolt, R.P.W. e Kucera, P., "The Exclusion Properties of Some Commercially Available Silica Gels", *J. Chromatogr.*, 125(1976) 251-263.
71. Novotny, M., "Microcolumns in Liquid Chromatography", *Anal. Chem.*, 53(1981) 1294 A - 1308 A.
72. Ishii, D., "Introduction to Microscale High-Performance Liquid Chromatography", V.C.H. Publishers Inc., 1988.
73. Dolan, J.W., "Extracolumn Effects", *LC-GC*, 10(1990) 20-25.
74. Verzele, M. e Dewaele, C., "Low-Viscosity Solvent Packing of HPLC Columns Using the "Up-Tube" Packing Procedure", *LC-GC*, 4(1986) 614-618.
75. Majors, R.E., "Slurry Packing Microparticulate Columns", *LC*, 2(1984) 502-506.
76. Majors, R.E., "High-Performance Liquid Chromatography on Small Particle Silica Gel", *Anal. Chem.*, 44(1972) 1722-1726.

77. Asshauer, J. e Halász, I., "Reproducibility and Efficiency of Columns Packed with 10 μ m Silica in Liquid Chromatography", *J. Chromatogr. Sci.*, 12(1974) 139-147.
78. Menet, H.; Gareel, P.; Caude, M. e Rosset, R., "Packing and Performance of Microbore Columns for Adsorption and Partition Chromatography", *Chromatographia*, 18(1984) 73-80.
79. Meyer, R.F. e Hartwick, R.A., "Efficient Packing of Small Particle Microbore Columns", *Anal. Chem.*, 56(1984) 2211-2214.
80. Reed, G.D. e Loscombe, C.R., "An Investigation into the Use of Semi-Microbore Reversed Phase 3 μ m Columns in HPLC", *Chromatographia*, 18(1984) 695-697.
81. Welling, P.; Poppe, H. e Kraak, J.C., "Preparation on Efficient and Stable Reversed-Phase Microbore Columns for High-Performance Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, 321(1985) 450-457.
82. Shelly, D.C. e Edkins, T.J., "Contribution to the Packing of Liquid Chromatographic Microcolumns", *J. Chromatogr.*, 411(1987) 185-199.
83. Webber, T.J.N. e Mc Kerrell, E.H., "Optimisation of Liquid Chromatographic Performance on Columns Packed with Microparticulate Silicas", *J. Chromatogr.*, 122(1976) 243-258.

84. Liao, J.C. e Ponzo, J.L., "Packing High-Performance Liquid Chromatography Columns Using Organic Acids as Slurry Solvents", *J. Chromatogr. Sci.*, 20(1982) 14-18.
85. Bar, D.; Caude, M. e Rosset, R., "Remplissage des Colonnes de Microparticules de Silice Poreuse Destinées à la Chromatographie en Phase Liquide Rapide", *Analusis*, 4 (1976) 108-114.
86. Bristow, P.A.; Brittain, P.N.; Riley, C.M. e Williamson, B. F., "Upward Slurry Packing of Liquid Chromatography Columns", *J. Chromatogr.*, 131(1977) 57-64.
87. Costa, P.A., "Otimização das Condições de Enchimento de Colunas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE", Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, SP, 1990.
88. Cooke, N.H.C. e Olsen, K., "Some Modern Concepts in Reversed Phase Liquid Chromatography on Chemically Bonded Alkyl Stationary Phases", *J. Chromatogr. Sci.*, 18(1980) 512-524.
89. Snyder, L.R. e Kirkland, J.J., "Introduction to Modern Liquid Chromatography", 2ª Edição, John Wiley & Sons, New York, 1979.
90. Braithwaite, A. e Smith, F.J., "Chromatographic Methods", 4ª Edição, Chapman and Hall, London, 1985.
91. Perrin, D.D. e Armarego, W.F.L., "Purification of Laboratory Chemicals", 3ª Edição, Pergamon Press p/c, Oxford, 1988.

92. Dolan, J.W., "Mobile Phase Preparation", *LC*, 2(1984) 582-587.
93. Lima, M.A.F., "Desenvolvimento de Colunas para HPLC e Micro HPLC", Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, SP, 1988.
94. Majors, R.E., "The Role of Column Tubing Internal Surface in HPLC", *LC*, 3(1985) 1044-1046.
95. Sanchez, E.F.; Dominguez, J.A.G., Muñoz, J.G. e Molera, M.J., "Determination of the Liquid Loading in Gas Chromatographic Packings by an Extraction Method", *J. Chromatogr.*, 299(1984) 151-158.
96. Poole, C.F. e Schuette, S.A., "Contemporary Practice of Chromatography", Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, 1984.
97. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C. e Moniel, T.C., "Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos", 3ª Edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1979.

APÊNDICE A

TABELAS COM OS PARÂMETROS CROMATOGRAFICOS CALCULADOS

Tabela A2 - Coluna 2: Material de recheio lavado, não irradiado

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s					
tr (min)	Metanol	2,41	2,41	2,41	0,00
	Acetona	2,63	2,62	2,63	0,00
	Benzonitrila	4,02	4,00	4,01	0,01
	Benzeno	6,85	6,79	6,82	0,03
	Tolueno	10,60	10,47	10,54	0,07
wh (min)	Naftaleno	15,87	15,73	15,80	0,07
	Acetona	0,14	0,14	0,14	0,00
	Benzonitrila	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzeno	0,20	0,20	0,20	0,00
	Tolueno	0,28	0,28	0,28	0,00
A (cm)	Naftaleno	0,39	0,39	0,39	0,00
	Acetona	0,75	0,75	0,75	0,00
	Benzonitrila	0,90	0,90	0,90	0,00
	Benzeno	1,05	1,00	1,03	0,02
	Tolueno	1,45	1,45	1,45	0,00
B (cm)	Naftaleno	2,05	2,00	2,03	0,03
	Acetona	0,65	0,65	0,65	0,00
	Benzonitrila	0,80	0,80	0,80	0,00
	Benzeno	0,90	0,85	0,88	0,02
	Tolueno	1,25	1,20	1,23	0,02
c a l c u l a d o s					
n	Acetona	1957	1942	1949	7
	Benzonitrila	3500	3485	3483	17
	Benzeno	6505	6391	6448	57
	Tolueno	7947	7753	7850	97
	Naftaleno	9182	9020	9101	81
n/m (m ⁻¹)	Acetona	15655	15536	15595	59
	Benzonitrila	28003	27725	27864	139
	Benzeno	52037	51129	51583	454
	Tolueno	63575	62025	62800	775
	Naftaleno	73454	72164	72809	645
Dm	Acetona	0,09	0,09	0,09	0,00
	Benzonitrila	0,67	0,66	0,66	0,00
	Benzeno	1,84	1,82	1,83	0,01
	Tolueno	3,40	3,34	3,37	0,03
	Naftaleno	5,59	5,53	5,55	0,03
As	Acetona	1,15	1,15	1,15	0,00
	Benzonitrila	1,13	1,13	1,13	0,00
	Benzeno	1,17	1,18	1,17	0,00
	Tolueno	1,16	1,21	1,18	0,02
	Naftaleno	1,11	1,08	1,09	0,01
Rs	Tol - Naftal	9,26	9,24	9,25	0,01

Tabela A1 - Coluna 1: Material de recheio extraído, não irradiado

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s					
tr (min)	Metanol	2,07	2,07	2,07	0,00
	Acetona	2,56	2,58	2,57	0,01
	Benzonitrila	3,79	3,82	3,81	0,03
	Benzeno	6,16	6,20	6,18	0,02
	Tolueno	9,45	9,47	9,46	0,01
wh (min)	Naftaleno	13,85	13,86	13,87	0,01
	Acetona	0,15	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,21	0,21	0,21	0,00
	Benzeno	0,26	0,27	0,27	0,00
	Tolueno	0,34	0,34	0,34	0,00
A (cm)	Naftaleno	0,49	0,49	0,49	0,00
	Acetona	1,05	1,05	1,05	0,00
	Benzonitrila	1,20	1,20	1,20	0,00
	Benzeno	1,50	1,50	1,50	0,00
	Tolueno	1,90	1,90	1,90	0,00
B (cm)	Naftaleno	2,85	2,80	2,83	0,02
	Acetona	0,85	0,85	0,85	0,00
	Benzonitrila	1,00	1,00	1,00	0,00
	Benzeno	1,15	1,15	1,15	0,00
	Tolueno	1,55	1,58	1,58	0,02
c a l c u l a d o s					
n	Acetona	1615	1640	1628	13
	Benzonitrila	1806	1854	1830	24
	Benzeno	3113	2924	3018	94
	Tolueno	4284	4302	4293	9
	Naftaleno	4430	4469	4450	10
n/m (m ⁻¹)	Acetona	12921	13123	13022	101
	Benzonitrila	14449	14833	14641	192
	Benzeno	24900	23391	24146	755
	Tolueno	34289	34414	34341	73
	Naftaleno	35440	35594	35517	77
Dm	Acetona	0,24	0,25	0,24	0,00
	Benzonitrila	0,83	0,86	0,84	0,01
	Benzeno	1,93	2,00	1,99	0,01
	Tolueno	3,57	3,57	3,57	0,00
	Naftaleno	5,69	5,71	5,70	0,01
As	Acetona	1,24	1,24	1,24	0,00
	Benzonitrila	1,20	1,20	1,20	0,00
	Benzeno	1,30	1,30	1,30	0,00
	Tolueno	1,23	1,19	1,21	0,02
	Naftaleno	1,50	1,51	1,51	0,01
Rs	Tol - Naftal	6,24	6,25	6,25	0,01

Tabela A4 - Coluna 2: Material de recheio lavado, não irradiado, armazenado 7 meses
mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
medidos	tR (min)	2,53	2,53	2,53	0,00
		3,39	3,39	3,39	0,00
		5,01	5,02	5,02	0,00
		7,83	7,83	7,83	0,00
		12,26	12,25	12,25	0,00
calculados	Acetona	0,16	0,19	0,16	0,00
	Benzonitrila	0,21	0,21	0,21	0,00
	Benzeno	0,28	0,28	0,28	0,00
	Tolueno	0,37	0,37	0,37	0,00
	Naftaleno	0,49	0,49	0,49	0,00
A (cm)	Acetona	0,95	1,00	0,98	0,03
	Benzonitrila	1,10	1,29	1,15	0,05
	Benzeno	1,30	1,40	1,40	0,10
	Tolueno	2,00	1,95	1,98	0,02
	Naftaleno	2,80	2,80	2,80	0,00
B (cm)	Acetona	0,75	0,75	0,75	0,00
	Benzonitrila	1,10	1,00	1,05	0,05
	Benzeno	1,30	1,25	1,25	0,05
	Tolueno	1,60	1,60	1,60	0,00
	Naftaleno	2,20	2,30	2,25	0,05
n	Acetona	2489	2489	2489	0
	Benzonitrila	3153	3159	3162	6
	Benzeno	4336	4336	4336	0
	Tolueno	6083	6078	6083	5
	Naftaleno	6596	6635	6616	20
n/m (m ⁻¹)	Acetona	19914	19914	19914	0
	Benzonitrila	25248	25349	25299	50
	Benzeno	34690	34690	34690	0
	Tolueno	48704	48625	48665	40
	Naftaleno	52768	53081	52925	156
Dm	Acetona	0,34	0,34	0,34	0,00
	Benzonitrila	0,98	0,98	0,98	0,00
	Benzeno	2,09	2,09	2,09	0,00
	Tolueno	3,85	3,84	3,84	0,00
	Naftaleno	5,53	5,70	5,63	0,01
As	Acetona	1,27	1,33	1,30	0,03
	Benzonitrila	1,00	1,29	1,10	0,10
	Benzeno	1,00	1,25	1,13	0,13
	Tolueno	1,25	1,22	1,23	0,02
	Naftaleno	1,27	1,22	1,25	0,03
Rs	Tol - Naftal	6,35	6,43	6,39	0,04

Tabela A3 - Coluna 2: Material de recheio lavado, não irradiado, armazenado 3 meses.
mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
medidos	tR (min)	2,09	2,10	2,10	0,00
		2,68	2,68	2,68	0,00
		3,88	3,88	3,88	0,00
		6,30	6,32	6,31	0,01
		9,39	9,40	9,40	0,00
calculados	Acetona	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzonitrila	0,18	0,17	0,18	0,00
	Benzeno	0,23	0,24	0,24	0,00
	Tolueno	0,28	0,28	0,28	0,00
	Naftaleno	0,38	0,38	0,38	0,00
A (cm)	Acetona	1,45	1,45	1,45	0,00
	Benzonitrila	1,55	1,50	1,53	0,02
	Benzeno	1,70	1,70	1,70	0,00
	Tolueno	2,00	2,05	2,03	0,02
	Naftaleno	2,50	2,55	2,53	0,03
B (cm)	Acetona	1,45	1,45	1,45	0,00
	Benzonitrila	1,55	1,50	1,53	0,02
	Benzeno	1,05	1,05	1,05	0,00
	Tolueno	1,30	1,35	1,33	0,02
	Naftaleno	1,70	1,75	1,73	0,02
n	Acetona	1556	1556	1556	0
	Benzonitrila	2576	2588	2582	156
	Benzeno	4160	3845	4003	153
	Tolueno	6236	6249	6243	7
	Naftaleno	7040	7092	7061	21
n/m (m ⁻¹)	Acetona	12446	12446	12446	0
	Benzonitrila	20612	23108	21850	1248
	Benzeno	33283	30761	32022	1261
	Tolueno	49869	49936	49942	53
	Naftaleno	56320	56553	56437	167
Dm	Acetona	0,28	0,28	0,28	0,00
	Benzonitrila	0,86	0,85	0,85	0,00
	Benzeno	2,01	2,01	2,01	0,00
	Tolueno	3,49	3,48	3,48	0,01
	Naftaleno	5,46	5,47	5,47	0,01
As	Acetona	1,00	1,00	1,00	0,00
	Benzonitrila	1,00	1,00	1,00	0,00
	Benzeno	1,62	1,62	1,62	0,00
	Tolueno	1,54	1,52	1,53	0,01
	Naftaleno	1,47	1,48	1,48	0,01
Rs	Tol - Naftal	7,40	7,45	7,43	0,03

Tabela A5 - Coluna 2: Material de recheio lavado, não irradiado, armazenado 24 meses
mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio	
m e d i d o s	tR (min)	Metanol	2,46	2,46	2,46	0,00
		Acetona	3,41	3,41	3,41	0,00
		Benzonitrila	4,80	4,78	4,79	0,01
		Benzeno	7,78	7,78	7,78	0,00
		Tolueno	11,38	11,42	11,40	0,02
	wh (min)	Naftaleno	16,02	16,02	16,02	0,00
		Acetona	0,18	0,18	0,18	0,00
		Benzonitrila	0,22	0,22	0,22	0,00
		Benzeno	0,28	0,28	0,28	0,00
		Tolueno	0,36	0,37	0,37	0,01
A (cm)	Naftaleno	0,43	0,47	0,48	0,01	
	Acetona	1,75	1,75	1,75	0,00	
	Benzonitrila	1,80	1,80	1,80	0,00	
	Benzeno	2,10	2,10	2,10	0,00	
	Tolueno	2,60	2,65	2,63	0,03	
B (cm)	Naftaleno	3,00	2,95	2,98	0,02	
	Acetona	0,90	0,90	0,90	0,00	
	Benzonitrila	1,10	1,10	1,10	0,00	
	Benzeno	1,15	1,15	1,15	0,00	
	Tolueno	1,50	1,55	1,53	0,02	
c a l c u l a d o s	n	Naftaleno	2,20	2,15	2,18	0,02
		Acetona	1990	1990	1990	0
		Benzonitrila	2640	2618	2628	11
		Benzeno	4281	4281	4281	0
		Tolueno	5541	5282	5412	129
	n/m (m ⁻¹)	Naftaleno	6177	6442	6309	133
		Acetona	15920	15920	15920	0
		Benzonitrila	21117	20941	21029	88
		Benzeno	34248	34248	34248	0
		Tolueno	44327	42259	43293	1034
Dm	Naftaleno	43412	51537	50475	1063	
	Acetona	0,39	0,39	0,39	0,00	
	Benzonitrila	0,95	0,94	0,95	0,00	
	Benzeno	2,16	2,16	2,16	0,00	
	Tolueno	3,63	3,64	3,63	0,01	
As	Naftaleno	5,51	5,51	5,51	0,00	
	Acetona	1,94	1,94	1,94	0,00	
	Benzonitrila	1,64	1,64	1,64	0,00	
	Benzeno	1,83	1,83	1,83	0,00	
	Tolueno	1,73	1,71	1,72	0,01	
Rs	Naftaleno	1,36	1,37	1,37	0,00	
	Tol - Naftal	6,50	6,45	6,47	0,03	

Tabela A6 - Coluna 2: Material de recheio lavado, não irradiado, armazenado 24 meses
mistura 2

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
tR (min)	Metanol	1,05	1,05	1,05	0,00
	Naftaleno	5,63	5,65	5,64	0,01
	Fluoreno	12,80	12,80	12,80	0,00
	Fenantreno	14,94	14,96	14,95	0,01
	Naftaleno	0,17	0,17	0,17	0,00
wh (min)	Fluoreno	0,37	0,36	0,37	0,00
	Fenantreno	0,43	0,43	0,43	0,00
	Naftaleno	1,15	1,20	1,18	0,02
A (cm)	Fluoreno	2,05	2,00	2,03	0,03
	Fenantreno	2,20	2,20	2,20	0,00
	Naftaleno	0,90	0,90	0,90	0,00
B (cm)	Fluoreno	1,70	1,65	1,68	0,02
	Fenantreno	2,00	2,00	2,00	0,00
	Naftaleno	6082	6125	6103	22
n	Fluoreno	6636	7010	6823	187
	Fenantreno	6694	6712	6703	9
	Naftaleno	48553	48999	48926	173
n/m (m ⁻¹)	Fluoreno	53099	56090	54586	1485
	Fenantreno	53550	53693	53621	72
	Naftaleno	4,36	4,38	4,37	0,01
Dm	Fluoreno	11,19	11,19	11,19	0,00
	Fenantreno	13,23	13,25	13,24	0,01
	Naftaleno	1,23	1,33	1,31	0,03
As	Fluoreno	1,21	1,21	1,21	0,00
	Fenantreno	1,10	1,10	1,10	0,00
	Naftaleno	3,15	3,22	3,18	0,03
Rs	Fenant-Fluor				

Tabela A8 - Col. 3: Mater. de rech. extraído, não irradiado, mist. 1

Parâmetros		Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s		tR (min)				
		Metanol	1,96	1,96	1,96	0,00
		Acetona	2,56	2,59	2,58	0,01
		Benzonitrila	3,70	3,74	3,72	0,02
		Benzeno	6,04	6,02	6,03	0,01
c a l c u l a d o s	m e d i d o s	Tolueno	9,02	8,96	8,99	0,03
		Naftaleno	12,96	12,87	12,92	0,04
		Acetona	0,18	0,17	0,18	0,00
		Benzonitrila	0,21	0,21	0,21	0,00
		Benzeno	0,23	0,23	0,23	0,00
	c a l c u l a d o s	Tolueno	0,28	0,28	0,28	0,00
		Naftaleno	0,36	0,36	0,36	0,00
		Acetona	1,60	1,50	1,55	0,05
		Benzonitrila	1,60	1,70	1,65	0,05
		Benzeno	1,70	1,80	1,75	0,05
c a l c u l a d o s	m e d i d o s	Tolueno	2,10	2,00	2,05	0,05
		Naftaleno	2,40	2,35	2,38	0,03
		Acetona	0,85	0,75	0,80	0,05
		Benzonitrila	0,90	0,90	0,90	0,00
		Benzeno	1,00	1,00	1,00	0,00
	c a l c u l a d o s	Tolueno	1,25	1,20	1,23	0,02
		Naftaleno	1,70	1,70	1,70	0,00
		Acetona	1287	1287	1284	83
		Benzonitrila	1721	1759	1740	19
		Benzeno	3824	3799	3811	13
c a l c u l a d o s	m e d i d o s	Tolueno	5754	5876	5716	38
		Naftaleno	7186	7097	7137	50
		Acetona	8973	10297	9635	662
		Benzonitrila	13771	14070	13920	150
		Benzeno	36592	36390	36491	101
	c a l c u l a d o s	Tolueno	48035	45425	46730	335
		Naftaleno	57491	56695	57093	398
		Acetona	0,31	0,32	0,31	0,01
		Benzonitrila	0,89	0,91	0,90	0,01
		Benzeno	2,08	2,07	2,08	0,01
c a l c u l a d o s	m e d i d o s	Tolueno	3,50	3,57	3,59	0,02
		Naftaleno	5,61	5,57	5,59	0,02
		Acetona	1,88	2,00	1,94	0,06
		Benzonitrila	1,78	1,89	1,83	0,06
		Benzeno	1,70	1,80	1,75	0,05
	c a l c u l a d o s	Tolueno	1,88	1,67	1,67	0,01
		Naftaleno	1,41	1,38	1,40	0,01
		Tol - Naftal	7,25	7,19	7,22	0,03

Tabela A7 - Coluna 2: Material de recheio lavado, não irradiado, armazenado 24 meses
mistura 3

Parâmetros		Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s		tR (min)				
		Metanol	0,88	0,88	0,88	0,00
		Anilina	1,30	1,32	1,31	0,01
		Tolueno	3,60	3,64	3,62	0,02
		Naftaleno	5,19	5,24	5,22	0,02
c a l c u l a d o s	m e d i d o s	Anilina	0,15	0,15	0,15	0,00
		Tolueno	0,12	0,12	0,12	0,00
		Naftaleno	0,16	0,15	0,16	0,00
		Anilina	1,40	1,35	1,38	0,03
		Tolueno	0,75	0,70	0,73	0,03
	c a l c u l a d o s	Naftaleno	0,95	0,95	0,95	0,00
		Anilina	0,80	0,80	0,80	0,00
		Tolueno	0,70	0,70	0,70	0,00
		Naftaleno	0,90	0,90	0,90	0,00
		Anilina	416	429	423	6
c a l c u l a d o s	m e d i d o s	Tolueno	4931	5102	5045	56
		Naftaleno	5834	6767	6301	466
		Anilina	3332	3435	3384	52
		Tolueno	39324	40316	40370	445
		Naftaleno	46875	54134	50405	3729
	c a l c u l a d o s	Anilina	0,48	0,50	0,49	0,01
		Tolueno	3,09	3,14	3,11	0,02
		Naftaleno	4,90	4,95	4,93	0,03
		Anilina	1,75	1,69	1,72	0,03
		Tolueno	1,07	1,00	1,04	0,04
c a l c u l a d o s	m e d i d o s	Naftaleno	1,06	1,06	1,06	0,00
		Naftal-Toluen	6,63	6,97	6,83	0,15

Tabela A10 - Col. 3: Mater. de rech. extraído, irradi. em hexano, dose 40 KGy, mist. 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d a s	tr (min)	2,14 2,55 3,79 6,35 9,70 14,27	2,14 2,52 3,74 6,27 9,62 14,14	2,14 2,54 3,77 6,31 9,66 14,21	0,00 0,01 0,02 0,04 0,04 0,06
	wh (min)	0,13 0,17 0,21 0,28 0,37	0,13 0,17 0,20 0,28 0,37	0,13 0,17 0,21 0,28 0,37	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00
	A (cm)	0,80 1,05 1,35 1,60 2,15	0,95 1,05 1,35 1,60 2,10	0,93 1,05 1,35 1,60 2,13	0,02 0,00 0,00 0,00 0,03
	B (cm)	0,65 0,75 0,85 1,25 1,70	0,70 0,85 0,95 1,20 1,70	0,68 0,80 0,95 1,23 1,70	0,02 0,05 0,00 0,02 0,00
		Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno
c a l c u l a d o s					
	n	2134 2756 5070 6555 8248	2054 2654 5450 6545 8098	2109 2720 5260 6500 8173	25 36 190 55 75
	n/m (m ⁻¹)	17068 22048 40560 53238 65984	16669 21470 43598 52363 64767	16968 21769 42079 52800 65395	200 289 1519 437 598
	Dm	0,19 0,77 1,97 3,53 5,67	0,18 0,75 1,93 3,50 5,61	0,18 0,76 1,95 3,51 5,64	0,01 0,01 0,02 0,02 0,03
	As	1,38 1,40 1,42 1,28 1,26	1,36 1,24 1,42 1,33 1,24	1,37 1,32 1,42 1,31 1,25	0,01 0,01 0,00 0,03 0,01
	Rs	8,26	8,18	8,23	0,05
		Tol - Naftal			

Tabela A9 - Col. 3: Mater. de rech. extraído, não irradi., armazenado 3 meses, mist. 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d a s	tr (min)	2,07 2,52 3,78 6,32 9,63 14,11	2,07 2,54 3,78 6,30 9,64 14,15	2,07 2,53 3,78 6,31 9,64 14,13	0,00 0,01 0,00 0,01 0,00 0,02
	wh (min)	0,15 0,18 0,22 0,29 0,38	0,15 0,18 0,22 0,29 0,38	0,15 0,18 0,22 0,29 0,38	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00
	A (cm)	1,10 1,25 1,50 1,70 2,30	1,10 1,25 1,55 1,75 2,30	1,10 1,25 1,53 1,73 2,30	0,00 0,00 0,02 0,02 0,00
	B (cm)	0,70 0,80 0,90 1,25 1,70	0,70 0,80 0,90 1,30 1,55	0,70 0,80 0,93 1,28 1,68	0,00 0,00 0,02 0,02 0,02
		Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno
c a l c u l a d o s					
	n	1565 2445 4576 6539 7645	1590 2445 4547 6127 7659	1577 2445 4562 6343 7667	12 0 14 216 22
	n/m (m ⁻¹)	12520 19563 36508 52472 61162	12720 19563 36377 43017 61509	12620 19563 36493 50745 61335	100 0 116 1727 174
	Dm	0,22 0,83 2,05 3,65 5,62	0,23 0,83 2,04 3,65 5,84	0,22 0,83 2,05 3,65 5,63	0,00 0,00 0,00 0,00 0,01
	As	1,57 1,56 1,58 1,36 1,35	1,57 1,56 1,72 1,35 1,39	1,57 1,56 1,65 1,35 1,37	0,00 0,00 0,07 0,01 0,02
	Rs	7,89	7,92	7,96	0,03
		Tol - Naftal			

Tabela A12 - Coluna 4: Material de recheio extraído, não irradiado

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tr (min)	2,02	2,04	2,03	0,01
	Acetona	2,53	2,52	2,53	0,00
	Benzonitrila	3,64	3,62	3,63	0,01
	Benzeno	5,94	5,94	5,94	0,00
	Tolueno	8,79	8,81	8,80	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	12,51	12,61	12,56	0,05
	Acetona	0,15	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,18	0,19	0,19	0,01
	Benzeno	0,22	0,21	0,22	0,01
	Tolueno	0,27	0,27	0,27	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,34	0,34	0,34	0,00
	Acetona	1,25	1,25	1,25	0,00
	Benzonitrila	1,35	1,35	1,35	0,00
	Benzeno	1,50	1,55	1,53	0,02
	Tolueno	1,75	1,75	1,75	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	2,00	2,00	2,00	0,00
	Acetona	0,75	0,70	0,73	0,03
	Benzonitrila	0,80	0,75	0,78	0,03
	Benzeno	0,95	0,95	0,95	0,00
	Tolueno	1,20	1,15	1,18	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	1,55	1,60	1,58	0,02
	Acetona	1577	1565	1571	6
	Benzonitrila	2268	2013	2140	127
	Benzeno	4042	4436	4239	197
	Tolueno	5877	5917	5897	20
m e d i d o s	Naftaleno	7507	7627	7567	60
	Acetona	12620	12520	12570	50
	Benzonitrila	19141	19103	19122	1019
	Benzeno	32338	35492	33915	1577
	Tolueno	47016	47337	47176	161
m e d i d o s	Naftaleno	60055	61019	60537	482
	Acetona	0,25	0,24	0,24	0,01
	Benzonitrila	0,80	0,77	0,79	0,01
	Benzeno	1,94	1,91	1,93	0,01
	Tolueno	3,35	3,32	3,34	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	5,19	5,18	5,19	0,01
	Acetona	1,57	1,79	1,73	0,06
	Benzonitrila	1,69	1,80	1,74	0,06
	Benzeno	1,58	1,63	1,61	0,03
	Tolueno	1,46	1,52	1,49	0,03
m e d i d o s	Naftaleno	1,29	1,25	1,27	0,02
	Tol - Naftal	7,18	7,31	7,25	0,07

Tabela A11 - Col. 3: Mater. de rech. extraído, irradi. em hexano, dose 40 Kgy, armazenado 7 meses, mist. 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tr (min)	2,21	2,15	2,18	0,03
	Acetona	2,66	2,59	2,63	0,07
	Benzonitrila	3,84	3,56	3,70	0,14
	Benzeno	6,25	6,87	6,06	0,19
	Tolueno	9,30	9,18	9,05	0,12
m e d i d o s	Naftaleno	13,63	13,54	13,51	0,07
	Acetona	0,15	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,19	0,19	0,19	0,00
	Benzeno	0,25	0,26	0,25	0,00
	Tolueno	0,31	0,30	0,31	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,42	0,42	0,42	0,00
	Acetona	1,65	1,55	1,60	0,05
	Benzonitrila	1,80	1,80	1,80	0,00
	Benzeno	2,20	2,15	2,18	0,02
	Tolueno	2,60	2,60	2,60	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	3,20	3,20	3,20	0,00
	Acetona	0,65	0,60	0,63	0,02
	Benzonitrila	0,80	0,75	0,78	0,03
	Benzeno	1,00	1,05	1,03	0,02
	Tolueno	1,20	1,25	1,23	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	1,65	1,60	1,63	0,02
	Acetona	1744	1565	1654	89
	Benzonitrila	2265	1947	2106	159
	Benzeno	3466	2826	3146	320
	Tolueno	4991	5045	5018	28
m e d i d o s	Naftaleno	5893	5753	5823	60
	Acetona	13950	12320	13235	715
	Benzonitrila	18120	15573	16846	1273
	Benzeno	27725	22611	25168	2557
	Tolueno	39924	40369	40145	222
m e d i d o s	Naftaleno	47061	46103	46582	479
	Acetona	0,20	0,17	0,19	0,02
	Benzonitrila	0,74	0,65	0,70	0,04
	Benzeno	1,83	1,73	1,78	0,05
	Tolueno	3,21	3,21	3,21	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	5,19	5,30	5,24	0,05
	Acetona	2,54	2,75	2,64	0,11
	Benzonitrila	2,25	2,40	2,33	0,07
	Benzeno	2,20	2,05	2,12	0,08
	Tolueno	2,17	2,08	2,12	0,04
m e d i d o s	Naftaleno	1,94	2,00	1,97	0,03
	Tol - Naftal	7,06	7,34	7,20	0,14

Tabela A13 - Col. 4: Mater. de rech. extraído, não irradiado, armazenado 3 meses, mist. 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	2,07	2,07	2,07	0,00
	Metanol	2,07	2,07	2,07	0,00
	Acetona	2,50	2,53	2,52	0,01
	Benzonitrila	3,74	3,75	3,75	0,01
	Benzeno	6,26	6,32	6,29	0,03
	Tolueno	9,59	9,64	9,62	0,03
m e d i d o s	Naftaleno	14,12	14,10	14,11	0,01
	Acetona	0,12	0,11	0,12	0,00
	Benzonitrila	0,15	0,14	0,15	0,00
	Benzeno	0,19	0,19	0,19	0,00
	Tolueno	0,26	0,26	0,26	0,00
	Naftaleno	0,34	0,35	0,35	0,00
m e d i d o s	Acetona	0,95	0,90	0,93	0,02
	Benzonitrila	1,00	1,00	1,00	0,00
	Benzeno	1,25	1,30	1,28	0,02
	Tolueno	1,45	1,50	1,48	0,02
	Naftaleno	2,05	2,15	2,10	0,05
	Acetona	0,60	0,55	0,58	0,02
m e d i d o s	Benzonitrila	0,60	0,70	0,75	0,05
	Benzeno	0,90	0,90	0,90	0,00
	Tolueno	1,20	1,20	1,20	0,00
	Naftaleno	1,50	1,55	1,53	0,02
	Acetona	2,407	2,333	2,370	263
	Benzonitrila	3,447	3,978	3,713	266
c a l c u l a d o s	Benzeno	6,019	6,135	6,077	58
	Tolueno	7,544	7,623	7,583	39
	Naftaleno	9,563	8,999	9,281	282
	Acetona	19,253	23,466	21,360	2105
	Benzonitrila	27,577	31,827	29,702	2125
	Benzeno	48,154	49,982	48,618	464
c a l c u l a d o s	Tolueno	60,351	60,962	60,666	315
	Naftaleno	76,507	71,994	74,250	2257
	Acetona	0,21	0,22	0,21	0,01
	Benzonitrila	0,81	0,81	0,81	0,00
	Benzeno	2,02	2,05	2,04	0,01
	Tolueno	3,63	3,66	3,64	0,01
c a l c u l a d o s	Naftaleno	5,82	5,81	5,82	0,00
	Acetona	1,58	1,64	1,61	0,03
	Benzonitrila	1,25	1,43	1,34	0,09
	Benzeno	1,39	1,44	1,42	0,03
	Tolueno	1,21	1,25	1,23	0,02
	Naftaleno	1,23	1,39	1,33	0,05
Rs	Tol - Naftal	8,89	8,61	8,75	0,14

Tabela A14 - Col. 4: Mater. de rech. extraído, irradiado em hexano, dose 100 Kgy

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	2,21	2,22	2,22	0,00
	Metanol	2,21	2,22	2,22	0,00
	Acetona	2,53	2,54	2,54	0,00
	Benzonitrila	3,83	3,86	3,85	0,01
	Benzeno	6,53	6,55	6,54	0,01
	Tolueno	10,09	10,11	10,10	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	15,04	15,07	15,05	0,01
	Acetona	0,15	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,19	0,18	0,19	0,00
	Benzeno	0,23	0,23	0,23	0,00
	Tolueno	0,30	0,29	0,30	0,00
	Naftaleno	0,40	0,40	0,40	0,00
m e d i d o s	Acetona	1,10	1,10	1,10	0,00
	Benzonitrila	1,20	1,20	1,20	0,00
	Benzeno	1,40	1,45	1,43	0,02
	Tolueno	1,75	1,70	1,73	0,02
	Naftaleno	2,15	2,20	2,18	0,02
	Acetona	0,70	0,65	0,68	0,02
m e d i d o s	Benzonitrila	0,85	0,90	0,88	0,02
	Benzeno	1,00	1,00	1,00	0,00
	Tolueno	1,35	1,30	1,33	0,02
	Naftaleno	1,90	1,80	1,85	0,05
	Acetona	1577	1590	1584	6
	Benzonitrila	2253	2350	2402	143
c a l c u l a d o s	Benzeno	4470	4457	4463	14
	Tolueno	6273	6739	6506	233
	Naftaleno	7839	7871	7855	16
	Acetona	12620	12720	12670	50
	Benzonitrila	16025	20400	18212	1187
	Benzeno	35757	35976	35867	110
c a l c u l a d o s	Tolueno	50180	53914	52047	1857
	Naftaleno	62714	62965	62840	125
	Acetona	0,14	0,14	0,14	0,00
	Benzonitrila	0,73	0,74	0,74	0,00
	Benzeno	1,95	1,95	1,95	0,00
	Tolueno	3,57	3,55	3,56	0,01
c a l c u l a d o s	Naftaleno	5,61	5,79	5,80	0,01
	Acetona	1,57	1,63	1,63	0,06
	Benzonitrila	1,41	1,33	1,37	0,04
	Benzeno	1,40	1,45	1,43	0,02
	Tolueno	1,30	1,31	1,30	0,01
	Naftaleno	1,13	1,22	1,18	0,05
Rs	Tol - Naftal	8,32	8,46	8,39	0,07

Tabela A15 - Col. 4: Material de recheio extraído, irradiado em hexano, dose 100 KGy armazenado 7 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tr (min)	2,21 2,66 3,84 6,25 9,34 13,68	2,21 2,66 3,84 6,25 9,41 13,78	2,21 2,66 3,89 6,25 9,38 13,73	0,00 0,00 0,05 0,00 0,03 0,05
	wh (min)	0,15 0,19 0,25 0,31 0,42	0,15 0,18 0,25 0,31 0,42	0,15 0,19 0,25 0,31 0,42	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00
	A (cm)	1,65 1,80 2,20 2,60 3,20	1,65 1,80 2,15 2,60 3,15	1,65 1,80 2,18 2,60 3,18	0,00 0,00 0,02 0,00 0,02
	B (cm)	0,65 0,80 1,00 1,20 1,65	0,65 0,80 1,00 1,20 1,65	0,65 0,80 1,00 1,20 1,65	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00
	n	1744 2265 3466 5034 5863	1744 2657 3466 5109 5969	1744 2461 3466 5071 5926	0 195 0 38 43
c a l c u l a d o s	n/m (m ⁻¹)	13950 18120 27725 40268 47061	13950 21254 27725 40874 47752	13950 19687 27725 40571 47407	0 1567 0 303 345
	Dm	0,20 0,74 1,83 3,23 5,19	0,20 0,78 1,83 3,26 5,24	0,20 0,76 1,83 3,24 5,21	0,00 0,02 0,00 0,02 0,02
	As	2,54 2,25 2,20 2,17 1,94	2,54 2,25 2,15 2,17 1,91	2,54 2,25 2,18 2,17 1,92	0,00 0,00 0,02 0,00 0,02
	Rs	7,00	7,05	7,02	0,02
	Tol - Naftal				

Tabela A15 - Col. 5: Mater. de recheio extraído, não irradiado, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tr (min)	2,33 2,62 4,07 6,56 9,77 13,85	2,29 2,77 4,07 6,52 9,72 13,81	2,31 2,80 4,03 6,54 9,75 13,89	0,02 0,03 0,04 0,02 0,02 0,07
	wh (min)	0,19 0,22 0,24 0,31 0,38	0,19 0,22 0,25 0,31 0,37	0,19 0,22 0,25 0,31 0,38	0,00 0,00 0,01 0,00 0,00
	A (cm)	1,60 1,85 2,00 2,10 2,55	1,55 1,75 2,00 2,20 2,70	1,58 1,80 2,00 2,15 2,63	0,02 0,05 0,00 0,05 0,03
	B (cm)	0,85 1,00 1,05 1,40 1,80	0,80 1,00 1,10 1,30 1,70	0,83 1,00 1,08 1,35 1,75	0,02 0,00 0,02 0,05 0,05
	n	1221 1898 4143 5508 7473	1179 1924 3772 5451 7725	1200 1861 3957 5490 7593	21 37 188 28 126
c a l c u l a d o s	n/m (m ⁻¹)	9772 15182 33142 44061 59782	9429 14591 30172 43611 61798	9600 14887 31657 43835 60790	172 295 1485 225 1008
	Dm	0,21 0,75 3,19 4,99	0,21 0,74 3,24 5,03	0,21 0,74 3,22 5,01	0,00 0,00 0,02 0,02
	As	1,68 1,85 1,90 1,50 1,42	1,84 1,75 1,82 1,69 1,59	1,91 1,80 1,86 1,80 1,50	0,03 0,05 0,04 0,10 0,09
	Rs	7,13	7,08	7,10	0,03
	Tol - Naftal				

Tabela A17 - Col. 5: Mater. de recheio extraído, não irradiado, armazenado 3 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	2,13 2,52 3,78 6,32 9,67 14,18	2,13 2,54 3,74 6,33 9,69 14,23	2,13 2,53 3,75 6,33 9,68 14,21	0,00 0,01 0,02 0,01 0,01 0,02
	wh (min)	0,12 0,15 0,20 0,26 0,36	0,12 0,15 0,20 0,26 0,35	0,12 0,15 0,20 0,26 0,36	0,00 0,00 0,00 0,00 0,01
	A (cm)	0,95 1,00 1,30 1,70 2,20	0,90 1,00 1,30 1,70 2,30	0,93 1,00 1,30 1,70 2,25	0,02 0,00 0,00 0,00 0,05
	B (cm)	0,60 0,75 0,90 1,05 1,50	0,60 0,75 0,90 1,10 1,60	0,60 0,75 0,90 1,08 1,55	0,00 0,00 0,00 0,02 0,05
	n	2445 3521 5537 7670 8603	2484 3447 5555 7702 9166	2485 3454 5546 7836 8894	19 37 9 16 281
c a l c u l a d o s	n/m (m ⁻¹)	19563 28170 44296 61362 68824	19875 27877 44336 61616 73327	19719 27874 44356 61489 71076	156 297 70 127 2252
	Dm	0,18 0,77 1,97 3,54 5,66	0,19 0,76 1,97 3,55 5,68	0,19 0,77 1,97 3,54 5,67	0,00 0,00 0,00 0,00 0,01
	As	1,58 1,33 1,44 1,62 1,47	1,50 1,33 1,44 1,55 1,44	1,54 1,33 1,44 1,58 1,45	0,04 0,00 0,00 0,04 0,01
	Rs	8,56	8,76	8,66	0,10
	Tol - Naftal				

Tabela A18 - Col. 5: Material de recheio extraído, irradiado em hexano, dose 100 KGy, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	2,13 2,60 3,86 6,40 9,77 14,43	2,12 2,58 3,87 6,43 9,81 14,42	2,13 2,59 3,87 6,42 9,79 14,43	0,00 0,01 0,00 0,02 0,02 0,00
	wh (min)	0,14 0,20 0,24 0,31 0,40	0,15 0,20 0,24 0,30 0,40	0,15 0,20 0,24 0,31 0,40	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00
	A (cm)	1,25 1,40 1,70 2,10 2,50	1,30 1,50 1,75 2,15 2,50	1,28 1,45 1,73 2,13 2,50	0,02 0,05 0,02 0,03 0,00
	B (cm)	0,70 0,90 0,93 1,20 1,60	0,70 0,95 0,93 1,20 1,70	0,70 0,93 0,93 1,20 1,65	0,00 0,02 0,02 0,00 0,05
	n	1912 2085 3943 5508 7216	1640 2075 3980 5929 7206	1776 2071 3982 5718 7211	136 5 19 211 5
c a l c u l a d o s	n/m (m ⁻¹)	15300 16524 31545 44061 57730	13123 16509 31841 47434 57650	14212 16567 31593 45748 57690	1083 43 148 1686 40
	Dm	0,22 0,81 2,00 3,59 5,77	0,22 0,83 2,03 3,63 5,80	0,22 0,82 2,02 3,61 5,79	0,00 0,01 0,01 0,02 0,01
	As	1,79 1,56 1,89 1,75 1,56	1,86 1,58 1,84 1,77 1,47	1,82 1,57 1,87 1,77 1,52	0,04 0,01 0,02 0,02 0,05
	Rs	7,73	7,75	7,74	0,01
	Tol - Naftal				

Tabela A19 - Col. 5: Mater. de recheio extraído, irradiado em hexano, dose 100 KGy, armazenado 7 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	2,17 2,53 3,75 6,27 9,35 13,64	2,17 2,52 3,82 6,25 9,39 15,71	2,17 2,60 3,90 6,26 9,37 13,63	0,00 0,02 0,02 0,01 0,02 0,03
	wh (min)	0,19 0,25 0,35 0,43 0,63	0,19 0,25 0,34 0,46 0,67	0,19 0,26 0,35 0,47 0,68	0,00 0,00 0,01 0,01 0,00
	A (cm)	1,50 1,65 2,15 2,60 3,55	1,35 1,60 2,10 2,50 3,50	1,43 1,63 2,13 2,55 3,53	0,08 0,02 0,03 0,05 0,03
	B (cm)	0,80 1,05 1,25 1,65 2,45	0,80 1,10 1,25 1,75 2,45	0,80 1,08 1,25 1,80 2,45	0,00 0,02 0,00 0,05 0,00
	n	1022 1172 1682 2104 2231	1054 1197 1874 2311 2322	1038 1184 1776 2207 2276	16 12 96 103 45
	n/m (m ⁻¹)	8179 9376 13456 16932 17849	8435 9576 14990 18484 18574	8307 9476 14223 17658 18212	128 100 767 826 363
c a l c u l a d o s	Da	0,19 0,74 1,89 3,31 5,29	0,21 0,76 1,88 3,32 5,32	0,20 0,75 1,88 3,32 5,30	0,01 0,01 0,00 0,01 0,02
	As	1,83 1,57 1,72 1,41 1,45	1,69 1,45 1,68 1,43 1,43	1,73 1,51 1,70 1,42 1,44	0,09 0,06 0,02 0,01 0,01
	Rs	4,35	4,50	4,43	0,07
	Tol - Naftal				

Tabela A20 - Col. 6: Mater. de recheio extraído, não irradiado, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	2,05 2,51 3,64 6,00 9,02 12,99	2,07 2,52 3,66 6,00 8,96 12,91	2,06 2,52 3,65 6,00 8,99 12,95	0,01 0,00 0,01 0,00 0,03 0,04
	wh (min)	0,15 0,20 0,27 0,33 0,44	0,16 0,20 0,25 0,33 0,44	0,16 0,20 0,25 0,33 0,44	0,00 0,00 0,01 0,00 0,00
	A (cm)	1,30 1,40 1,75 2,00 2,45	1,30 1,35 1,75 2,00 2,55	1,30 1,33 1,75 2,00 2,50	0,00 0,03 0,00 0,00 0,05
	B (cm)	0,75 0,95 1,25 1,70 2,45	0,75 0,95 1,20 1,70 2,45	0,75 0,95 1,23 1,70 2,45	0,00 0,00 0,02 0,00 0,00
	n	1553 1637 2738 4143 4633	1376 1867 3194 4088 4774	1464 1847 2956 4115 4803	89 10 228 27 30
	n/m (m ⁻¹)	12421 14694 21906 33142 38664	11004 14856 25551 32702 38189	11713 14775 23729 32922 38426	708 81 1823 220 237
c a l c u l a d o s	Da	0,22 0,78 1,93 3,40 5,34	0,22 0,77 1,90 3,33 5,24	0,22 0,77 1,91 3,36 5,29	0,00 0,00 0,01 0,04 0,05
	As	1,73 1,40 1,18 1,00	1,73 1,42 1,46 1,04	1,73 1,45 1,43 1,02	0,00 0,03 0,03 0,02
	Rs	6,07	6,04	6,05	0,02
	Tol - Naftal				

Tabela A21 - Col. 6: Mater. de recheio extraído, não irradiado, armazenado 3 meses, mistura 1

Parâmetros		Cromat 1		Cromat 2		Média	Desvio
Compostos							
m e d i d o s	tR (min)	Metanol	2,09	2,09	2,09	2,09	0,00
		Acetona	2,52	2,54	2,53	2,53	0,01
		Benzonitrila	3,86	3,67	3,67	3,67	0,00
		Benzeno	6,06	6,03	6,05	6,05	0,02
		Tolueno	9,11	9,02	9,07	9,07	0,05
m e d i d o s	wh (min)	Naftaleno	13,15	12,97	13,06	13,06	0,09
		Acetona	0,15	0,15	0,16	0,16	0,00
		Benzonitrila	0,19	0,19	0,19	0,19	0,00
		Benzeno	0,28	0,25	0,26	0,26	0,01
		Tolueno	0,33	0,33	0,33	0,33	0,00
m e d i d o s	A (cm)	Naftaleno	0,46	0,44	0,45	0,45	0,01
		Acetona	1,35	1,30	1,33	1,33	0,02
		Benzonitrila	1,55	1,45	1,50	1,50	0,05
		Benzeno	1,90	1,85	1,88	1,88	0,03
		Tolueno	2,25	2,15	2,20	2,20	0,05
m e d i d o s	B (cm)	Naftaleno	2,95	2,90	2,88	2,88	0,08
		Acetona	0,75	0,75	0,75	0,75	0,00
		Benzonitrila	1,00	0,95	0,98	0,98	0,02
		Benzeno	1,25	1,15	1,20	1,20	0,05
		Tolueno	1,80	1,70	1,75	1,75	0,05
c a l c u l a d o s		Naftaleno	2,50	2,35	2,43	2,43	0,07
	n	Acetona	1565	1397	1481	1481	84
		Benzonitrila	2058	2069	2063	2063	6
		Benzeno	3012	3226	3119	3119	107
		Tolueno	4226	4143	4184	4184	42
c a l c u l a d o s		Naftaleno	4531	4818	4675	4675	143
	n/m (m ⁻¹)	Acetona	12520	11179	11850	11850	670
		Benzonitrila	16481	16551	16506	16506	45
		Benzeno	24099	25808	24953	24953	855
		Tolueno	33807	33142	33474	33474	332
c a l c u l a d o s		Naftaleno	36252	36545	37398	37398	1147
	Dm	Acetona	0,21	0,22	0,21	0,21	0,00
		Benzonitrila	0,75	0,75	0,75	0,75	0,00
		Benzeno	1,90	1,89	1,89	1,89	0,01
		Tolueno	3,36	3,32	3,34	3,34	0,02
c a l c u l a d o s		Naftaleno	5,29	5,21	5,25	5,25	0,04
	As	Acetona	1,80	1,73	1,77	1,77	0,03
		Benzonitrila	1,55	1,53	1,54	1,54	0,01
		Benzeno	1,52	1,51	1,51	1,51	0,04
		Tolueno	1,25	1,26	1,26	1,26	0,01
c a l c u l a d o s		Naftaleno	1,18	1,19	1,19	1,19	0,01
	Rs	Tol - Naftal	6,02	6,04	6,03	6,03	0,01

Tabela A22 - Col. 6: Mater. de rech. extraído, irradi. em hexano, dose 60 Kgy, mist. 1

Parâmetros		Cromat 1		Cromat 2		Média	Desvio
Compostos							
m e d i d o s	tR (min)	Metanol	2,18	2,18	2,18	2,18	0,00
		Acetona	2,52	2,54	2,53	2,53	0,01
		Benzonitrila	3,84	3,88	3,86	3,86	0,02
		Benzeno	6,34	6,48	6,41	6,41	0,07
		Tolueno	9,92	9,98	9,95	9,95	0,03
m e d i d o s	wh (min)	Naftaleno	14,67	14,86	14,87	14,87	0,00
		Acetona	0,13	0,14	0,14	0,14	0,00
		Benzonitrila	0,15	0,15	0,15	0,15	0,00
		Benzeno	0,23	0,22	0,23	0,23	0,00
		Tolueno	0,34	0,33	0,34	0,34	0,01
m e d i d o s	A (cm)	Naftaleno	0,47	0,47	0,47	0,47	0,00
		Acetona	0,80	0,80	0,80	0,80	0,00
		Benzonitrila	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00
		Benzeno	1,50	1,50	1,50	1,50	0,00
		Tolueno	1,90	1,90	1,90	1,90	0,00
m e d i d o s	B (cm)	Naftaleno	2,60	2,60	2,60	2,60	0,00
		Acetona	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
		Benzonitrila	0,90	0,85	0,88	0,88	0,02
		Benzeno	1,20	1,15	1,18	1,18	0,02
		Tolueno	1,80	1,70	1,75	1,75	0,05
c a l c u l a d o s		Naftaleno	2,60	2,55	2,58	2,58	0,02
	n	Acetona	2094	1825	1954	1954	129
		Benzonitrila	3634	3710	3672	3672	38
		Benzeno	4213	4811	4512	4512	289
		Tolueno	4720	5071	4895	4895	176
c a l c u l a d o s		Naftaleno	5550	5543	5547	5547	4
	n/m (m ⁻¹)	Acetona	16689	14902	15635	15635	1034
		Benzonitrila	29072	29681	29376	29376	304
		Benzeno	33707	36485	36096	36096	2389
		Tolueno	37762	40572	39167	39167	1405
c a l c u l a d o s		Naftaleno	44404	44344	44374	44374	30
	Dm	Acetona	0,16	0,17	0,16	0,16	0,00
		Benzonitrila	0,76	0,75	0,77	0,77	0,01
		Benzeno	1,91	1,97	1,94	1,94	0,03
		Tolueno	3,55	3,58	3,56	3,56	0,01
c a l c u l a d o s		Naftaleno	5,82	5,82	5,82	5,82	0,00
	As	Acetona	1,14	1,14	1,14	1,14	0,00
		Benzonitrila	1,06	1,12	1,09	1,09	0,03
		Benzeno	1,25	1,30	1,28	1,28	0,03
		Tolueno	1,06	1,12	1,09	1,09	0,03
c a l c u l a d o s		Naftaleno	1,00	1,02	1,01	1,01	0,01
	Rs	Tol - Naftal	7,19	7,18	7,19	7,19	0,01

Tabela A23 - Col. 7: Mater. de recheio extraído, irradiad. em metanol, dose 60 KGy armazenado 24 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
M e d i d o s	Metanol	0,82	0,82	0,82	0,00
	Acetona	2,60	2,66	2,63	0,03
	Benzonitrila	3,68	3,74	3,71	0,03
	Benzeno	5,77	5,87	5,82	0,05
	Tolueno	8,30	8,45	8,38	0,07
M e d i d o s	Naftaleno	12,30	12,40	12,35	0,05
	Acetona	0,37	0,39	0,38	0,01
	Benzonitrila	0,50	0,50	0,50	0,00
	Benzeno	0,69	0,70	0,70	0,00
	Tolueno	0,95	0,96	0,96	0,00
M e d i d o s	Naftaleno	1,37	1,38	1,38	0,00
	Acetona	2,15	2,20	2,18	0,02
	Benzonitrila	2,60	2,60	2,60	0,00
	Benzeno	2,50	2,55	2,53	0,03
	Tolueno	3,70	3,70	3,70	0,00
M e d i d o s	Naftaleno	4,90	4,95	4,93	0,02
	Acetona	1,10	1,15	1,13	0,03
	Benzonitrila	1,50	1,48	1,49	0,02
	Benzeno	2,10	2,05	2,08	0,02
	Tolueno	3,10	3,10	3,10	0,00
M e d i d o s	Naftaleno	4,40	4,50	4,45	0,05
	Acetona	274	258	266	8
	Benzonitrila	300	310	305	5
	Benzeno	388	390	389	1
	Tolueno	423	430	426	3
M e d i d o s	Naftaleno	447	448	447	0
	Acetona	2190	2064	2127	63
	Benzonitrila	2403	2482	2442	39
	Benzeno	3102	3119	3111	9
	Tolueno	3386	3437	3411	25
M e d i d o s	Naftaleno	3576	3582	3579	3
	Acetona	2,17	2,24	2,21	0,04
	Benzonitrila	3,49	3,56	3,52	0,04
	Benzeno	6,04	6,15	6,10	0,06
	Tolueno	9,12	9,30	9,21	0,09
M e d i d o s	Naftaleno	14,00	14,12	14,06	0,06
	Acetona	1,95	1,91	1,93	0,02
	Benzonitrila	1,73	1,73	1,76	0,03
	Benzeno	1,19	1,24	1,22	0,03
	Tolueno	1,19	1,19	1,19	0,00
M e d i d o s	Naftaleno	1,11	1,10	1,11	0,01
	Tol - Naftal	2,03	1,99	2,01	0,02

Tabela A30 - Col. 8: Mater. de recheio extraído, nao irradiado, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
M e d i d o s	Metanol	2,17	2,21	2,19	0,02
	Acetona	2,61	2,64	2,63	0,01
	Benzonitrila	3,80	3,82	3,82	0,02
	Benzeno	6,33	6,35	6,34	0,01
	Tolueno	9,52	9,59	9,56	0,04
M e d i d o s	Naftaleno	13,53	13,70	13,67	0,03
	Acetona	0,17	0,17	0,17	0,00
	Benzonitrila	0,21	0,20	0,21	0,00
	Benzeno	0,25	0,25	0,25	0,00
	Tolueno	0,31	0,32	0,32	0,01
M e d i d o s	Naftaleno	0,40	0,40	0,40	0,00
	Acetona	1,45	1,45	1,45	0,00
	Benzonitrila	1,65	1,65	1,65	0,00
	Benzeno	1,70	1,60	1,75	0,05
	Tolueno	2,00	2,10	2,05	0,05
M e d i d o s	Naftaleno	2,35	2,40	2,38	0,03
	Acetona	0,75	0,75	0,75	0,00
	Benzonitrila	0,95	0,95	0,95	0,00
	Benzeno	1,10	1,05	1,08	0,02
	Tolueno	1,45	1,40	1,43	0,02
M e d i d o s	Naftaleno	1,85	1,80	1,83	0,02
	Acetona	1307	1337	1322	15
	Benzonitrila	1816	2044	1930	114
	Benzeno	3555	3577	3566	11
	Tolueno	5223	4950	5105	125
M e d i d o s	Naftaleno	6438	6505	6471	33
	Acetona	10456	10698	10577	121
	Benzonitrila	14525	16353	15439	914
	Benzeno	28439	28619	28529	90
	Tolueno	41835	39841	40838	997
M e d i d o s	Naftaleno	51507	52037	51772	285
	Acetona	0,20	0,19	0,20	0,00
	Benzonitrila	0,75	0,74	0,74	0,01
	Benzeno	1,92	1,87	1,90	0,02
	Tolueno	3,39	3,34	3,36	0,02
M e d i d o s	Naftaleno	5,23	5,20	5,24	0,04
	Acetona	1,93	1,93	1,93	0,00
	Benzonitrila	1,74	1,74	1,74	0,00
	Benzeno	1,55	1,71	1,63	0,08
	Tolueno	1,38	1,50	1,44	0,06
M e d i d o s	Naftaleno	1,27	1,33	1,30	0,03
	Tol - Naftal	6,81	6,72	6,77	0,05

Tabela A27 - Col. 7: Mater. de recheio extraído, irrad. em metanol, dose 60 KGy
mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
medida	Metanol	2,11	2,15	2,13	0,02
	Acetona	2,56	2,35	2,45	0,10
	Benzonitrila	3,79	3,58	3,69	0,11
	Benzeno	6,40	6,14	6,27	0,13
	Tolueno	9,69	9,45	9,57	0,12
	Naftaleno	14,35	13,96	14,15	0,19
medida	Acetona	0,14	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,18	0,18	0,18	0,00
	Benzeno	0,23	0,22	0,22	0,01
	Tolueno	0,31	0,31	0,31	0,00
	Naftaleno	0,44	0,44	0,44	0,00
	Acetona	1,05	1,10	1,08	0,02
medida	Benzonitrila	1,20	1,20	1,20	0,00
	Benzeno	1,50	1,35	1,43	0,08
	Tolueno	1,80	1,90	1,85	0,05
	Naftaleno	2,45	2,40	2,43	0,02
	Acetona	0,65	0,70	0,68	0,02
	Benzonitrila	0,85	0,80	0,83	0,02
medida	Benzeno	1,10	1,00	1,05	0,05
	Tolueno	1,60	1,55	1,58	0,02
	Naftaleno	2,00	2,10	2,05	0,05
	Acetona	1954	1361	1608	247
	Benzonitrila	2458	2193	2325	132
	Benzeno	4293	5226	4760	466
medida	Tolueno	5416	5153	5285	133
	Naftaleno	5698	5682	5740	158
	Acetona	14833	10988	12860	1972
	Benzonitrila	19666	17547	18607	1060
	Benzeno	34348	41809	38078	3731
	Tolueno	43343	41222	42282	1060
medida	Naftaleno	47163	44554	45919	1265
	Acetona	0,21	0,09	0,15	0,06
	Benzonitrila	0,80	0,67	0,73	0,07
	Benzeno	2,03	1,86	1,94	0,09
	Tolueno	3,59	3,40	3,49	0,10
	Naftaleno	5,80	5,49	5,65	0,15
medida	Acetona	1,62	1,57	1,59	0,02
	Benzonitrila	1,41	1,50	1,46	0,04
	Benzeno	1,36	1,35	1,35	0,01
	Tolueno	1,13	1,23	1,18	0,05
	Naftaleno	1,23	1,14	1,18	0,04
	Tol - Naftal	7,31	7,03	7,20	0,12

Tabela A28 - Col. 7: Mater. de recheio extraído, irrad. em metanol, dose 60 KGy
armazenado 7 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
medida	Metanol	1,99	2,07	2,03	0,04
	Acetona	2,36	2,61	2,49	0,12
	Benzonitrila	3,51	3,76	3,64	0,12
	Benzeno	6,13	6,19	6,07	0,12
	Tolueno	8,98	9,25	9,12	0,14
	Naftaleno	12,97	13,29	13,13	0,16
medida	Acetona	0,12	0,12	0,12	0,00
	Benzonitrila	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzeno	0,20	0,19	0,20	0,01
	Tolueno	0,28	0,29	0,29	0,00
	Naftaleno	0,39	0,39	0,39	0,00
	Acetona	0,65	0,65	0,65	0,00
medida	Benzonitrila	0,75	0,78	0,76	0,03
	Benzeno	1,05	1,05	1,05	0,00
	Tolueno	1,50	1,50	1,50	0,00
	Naftaleno	2,15	2,20	2,18	0,02
	Acetona	0,60	0,65	0,63	0,02
	Benzonitrila	0,75	0,75	0,75	0,00
medida	Benzeno	0,90	0,90	0,90	0,00
	Tolueno	1,25	1,25	1,25	0,00
	Naftaleno	1,85	1,80	1,83	0,02
	Acetona	2145	2623	2384	239
	Benzonitrila	2869	3062	2965	197
	Benzeno	4903	5393	5148	489
medida	Tolueno	5703	5941	5822	31
	Naftaleno	6133	6439	6286	153
	Acetona	17157	20985	19071	1914
	Benzonitrila	21346	24498	22923	1575
	Benzeno	39261	47083	43172	3911
	Tolueno	45628	45131	45380	243
medida	Naftaleno	49062	51512	50287	1225
	Acetona	0,19	0,26	0,22	0,04
	Benzonitrila	0,76	0,82	0,79	0,03
	Benzeno	1,99	1,99	1,99	0,00
	Tolueno	3,51	3,47	3,49	0,02
	Naftaleno	5,52	5,42	5,47	0,05
medida	Acetona	1,08	1,00	1,04	0,04
	Benzonitrila	1,00	1,07	1,03	0,03
	Benzeno	1,17	1,17	1,17	0,00
	Tolueno	1,20	1,20	1,20	0,00
	Naftaleno	1,16	1,22	1,19	0,03
	Tol - Naftal	7,01	6,99	7,00	0,01

Tabela A25 - Col. 7: Material de recheio extraído, não irradiado, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tr (min)	1,97 2,59 3,65 6,03 8,93 12,62	1,97 2,56 3,65 6,05 8,95 12,64	1,97 2,57 3,65 6,04 8,95 12,63	0,00 0,01 0,00 0,01 0,02 0,01
	wh (min)	0,14 0,17 0,22 0,31 0,41	0,14 0,16 0,22 0,31 0,41	0,14 0,17 0,22 0,31 0,41	0,00 0,01 0,00 0,00 0,00
	A (cm)	1,25 1,35 1,55 2,05 2,45	1,25 1,30 1,55 2,05 2,40	1,25 1,33 1,55 2,05 2,43	0,00 0,02 0,00 0,00 0,02
	B (cm)	0,70 0,90 1,00 1,40 2,00	0,70 0,90 1,00 1,35 2,00	0,70 0,90 1,00 1,38 2,00	0,00 0,00 0,00 0,03 0,00
		Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	15 165 14 15 8
c a l c u l a d o s	n	1883 2556 4166 4601 5254	1854 2686 4193 4632 5270	1869 2721 4190 4617 5262	15 165 14 15 8
	n/m (m ⁻¹)	15065 20449 33326 38810 42028	14833 23085 33547 37058 42162	14939 21767 33437 36934 42095	116 1318 111 124 67
	Dn	0,31 0,85 2,06 3,53 5,41	0,30 0,85 2,07 3,55 5,42	0,30 0,85 2,07 3,54 5,41	0,01 0,01 0,00 0,01 0,01
	As	1,79 1,50 1,55 1,45 1,23	1,79 1,44 1,55 1,52 1,20	1,79 1,47 1,55 1,49 1,21	0,00 0,03 0,00 0,03 0,01
	Rs	6,03	6,02	6,02	0,01
	Tol - Naftal				

Tabela A26 - Col. 7: Material de recheio extraído, não irradiado, armazenado 3 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tr (min)	1,97 2,59 3,75 6,18 9,24 13,25	1,97 2,63 3,77 6,22 9,31 13,34	1,97 2,61 3,76 6,20 9,28 13,30	0,00 0,02 0,01 0,01 0,04 0,05
	wh (min)	0,17 0,19 0,25 0,33 0,46	0,15 0,18 0,25 0,32 0,45	0,16 0,19 0,25 0,33 0,46	0,01 0,00 0,01 0,01 0,00
	A (cm)	1,35 1,55 1,85 2,00 2,75	1,30 1,50 1,80 2,00 2,70	1,33 1,53 1,83 2,00 2,73	0,02 0,02 0,02 0,00 0,02
	B (cm)	0,80 0,95 1,15 1,65 2,20	0,75 0,90 1,05 1,65 2,10	0,78 0,93 1,10 1,65 2,15	0,03 0,02 0,05 0,00 0,05
		Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	Acetona Benzonitrila Benzeno Tolueno Naftaleno	209 136 168 173 136
c a l c u l a d o s	n	1287 2180 3385 4347 4601	1705 2432 3724 4694 4873	1496 2296 3556 4620 4737	209 136 168 173 136
	n/m (m ⁻¹)	10297 17280 27107 34776 36805	13637 19459 29795 37548 38983	11987 18370 28451 36163 37834	1870 1090 1344 1385 1089
	Dn	0,31 0,90 2,14 3,69 5,73	0,34 0,91 2,16 3,73 5,77	0,32 0,91 2,15 3,71 5,75	0,01 0,01 0,01 0,02 0,02
	As	1,69 1,63 1,61 1,21 1,25	1,73 1,67 1,71 1,21 1,29	1,71 1,65 1,66 1,21 1,27	0,02 0,02 0,05 0,00 0,02
	Rs	5,97	6,16	6,07	0,09
	Tol - Naftal				

Tabela A23 - Col. 6: Mater. de recheio extraído, irradi. em hexano, dose 60 KGy, armazenado 7 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d o s	Metanol	2,21	2,21	2,21	0,00
	Acetona	2,56	2,56	2,56	0,00
	Benzonitrila	3,92	3,92	3,92	0,00
	Benzeno	6,47	6,50	6,49	0,01
	Tolueno	9,82	9,82	9,82	0,00
m e d o s	Naftaleno	14,47	14,57	14,52	0,05
	Acetona	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzonitrila	0,20	0,20	0,20	0,00
	Benzeno	0,26	0,26	0,26	0,00
	Tolueno	0,34	0,34	0,34	0,00
m e d o s	Naftaleno	0,47	0,47	0,47	0,00
	Acetona	1,55	1,55	1,55	0,00
	Benzonitrila	1,80	1,80	1,80	0,00
	Benzeno	2,20	2,23	2,23	0,03
	Tolueno	2,35	2,35	2,35	0,00
m e d o s	Naftaleno	3,00	3,03	3,03	0,02
	Acetona	0,70	0,75	0,73	0,03
	Benzonitrila	0,80	0,85	0,83	0,02
	Benzeno	1,15	1,20	1,18	0,02
	Tolueno	1,65	1,65	1,65	0,00
m e d o s	Naftaleno	2,30	2,30	2,30	0,00
	Acetona	1420	1420	1420	0
	Benzonitrila	2130	2130	2130	0
	Benzeno	3434	3466	3450	16
	Tolueno	4626	4626	4626	0
m e d o s	Naftaleno	5256	5329	5292	36
	Acetona	11356	11356	11356	0
	Benzonitrila	17041	17041	17041	0
	Benzeno	27470	27725	27597	128
	Tolueno	37005	37005	37005	0
m e d o s	Naftaleno	42047	42630	42338	292
	Acetona	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzonitrila	0,77	0,77	0,77	0,00
	Benzeno	1,93	1,94	1,93	0,01
	Tolueno	3,44	3,44	3,44	0,00
m e d o s	Naftaleno	5,55	5,59	5,57	0,02
	Acetona	2,21	2,07	2,14	0,07
	Benzonitrila	2,25	2,12	2,18	0,07
	Benzeno	1,91	1,88	1,89	0,02
	Tolueno	1,42	1,42	1,42	0,00
m e d o s	Naftaleno	1,30	1,33	1,32	0,01
	Tol - Naftal	6,76	6,90	6,83	0,07

Tabela A24 - Col. 6: Mater. de recheio extraído, irradi. em hexano, dose 60 KGy, armazenado 24 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d o s	Metanol	2,21	2,21	2,21	0,00
	Acetona	2,53	2,55	2,54	0,01
	Benzonitrila	3,50	3,53	3,52	0,01
	Benzeno	5,32	5,35	5,34	0,02
	Tolueno	7,26	7,53	7,40	0,13
m e d o s	Naftaleno	10,49	10,67	10,58	0,09
	Acetona	0,13	0,13	0,13	0,00
	Benzonitrila	0,15	0,15	0,15	0,00
	Benzeno	0,20	0,21	0,21	0,00
	Tolueno	0,27	0,28	0,28	0,00
m e d o s	Naftaleno	0,35	0,35	0,35	0,00
	Acetona	0,90	1,10	1,00	0,10
	Benzonitrila	1,00	1,15	1,08	0,07
	Benzeno	1,35	1,50	1,43	0,08
	Tolueno	1,70	1,80	1,75	0,05
m e d o s	Naftaleno	2,20	2,30	2,25	0,05
	Acetona	0,70	0,70	0,70	0,00
	Benzonitrila	0,80	0,80	0,80	0,00
	Benzeno	0,90	0,93	0,93	0,02
	Tolueno	1,15	1,25	1,20	0,05
m e d o s	Naftaleno	1,60	1,70	1,65	0,05
	Acetona	2100	2134	2117	17
	Benzonitrila	3019	3071	3045	26
	Benzeno	3923	3599	3761	152
	Tolueno	4009	4010	4010	1
m e d o s	Naftaleno	4981	5153	5067	86
	Acetona	18801	17068	16935	133
	Benzonitrila	24152	24567	24359	208
	Benzeno	31367	28791	30059	1298
	Tolueno	32073	32082	32078	5
m e d o s	Naftaleno	39848	41227	40538	690
	Acetona	0,14	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,58	0,60	0,59	0,01
	Benzeno	1,41	1,42	1,41	0,01
	Tolueno	2,29	2,41	2,35	0,06
m e d o s	Naftaleno	3,75	3,83	3,79	0,04
	Acetona	1,29	1,57	1,43	0,14
	Benzonitrila	1,25	1,44	1,34	0,09
	Benzeno	1,50	1,58	1,54	0,04
	Tolueno	1,46	1,44	1,46	0,02
m e d o s	Naftaleno	1,38	1,35	1,36	0,01
	Tol - Naftal	6,13	5,87	6,00	0,13

Tabela A31 - Col. 8: Mater. de recheio extraído, nao irradiado, armazenado 3 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
medidas	Metanol	2,22	2,21	2,22	0,00
	Acetona	2,57	2,56	2,57	0,00
	Benzonitrila	3,87	3,82	3,85	0,02
	Benzeno	6,59	6,57	6,58	0,01
	Tolueno	10,13	10,13	10,13	0,00
calculados	Naftaleno	14,85	14,85	14,85	0,00
	Acetona	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzonitrila	0,20	0,20	0,20	0,00
	Benzeno	0,24	0,24	0,24	0,00
	Tolueno	0,32	0,31	0,32	0,01
medidas	Naftaleno	0,41	0,41	0,41	0,00
	Acetona	1,15	1,15	1,15	0,00
	Benzonitrila	1,30	1,35	1,33	0,02
	Benzeno	1,50	1,55	1,53	0,02
	Tolueno	1,70	1,75	1,73	0,02
calculados	Naftaleno	2,30	2,25	2,28	0,02
	Acetona	0,75	0,70	0,73	0,03
	Benzonitrila	0,85	0,85	0,85	0,00
	Benzeno	1,05	1,05	1,05	0,00
	Tolueno	1,45	1,40	1,43	0,02
calculados	Naftaleno	1,85	1,80	1,83	0,02
	Acetona	1431	1420	1425	6
	Benzonitrila	2076	2050	2063	27
	Benzeno	4181	4155	4168	13
	Tolueno	5557	5503	5530	176
calculados	Naftaleno	7274	7274	7274	0
	Acetona	11445	11358	11401	44
	Benzonitrila	16509	16193	16396	213
	Benzeno	33446	33243	33344	101
	Tolueno	44454	44275	44364	1410
calculados	Naftaleno	58194	58194	58194	0
	Acetona	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzonitrila	0,74	0,73	0,74	0,01
	Benzeno	1,97	1,97	1,97	0,00
	Tolueno	3,56	3,58	3,57	0,01
calculados	Naftaleno	5,69	5,72	5,70	0,02
	Acetona	1,53	1,64	1,59	0,05
	Benzonitrila	1,53	1,59	1,56	0,03
	Benzeno	1,43	1,48	1,45	0,02
	Tolueno	1,17	1,25	1,21	0,04
calculados	Naftaleno	1,24	1,25	1,25	0,00
	Tol - Naftal	7,61	7,73	7,67	0,06

Tabela A32 - Col. 8: Mater. de recheio extraído, irradiado em metanol, dose 100 KGy, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
medidas	Metanol	2,17	2,13	2,15	0,02
	Acetona	2,58	2,56	2,57	0,01
	Benzonitrila	3,84	3,81	3,83	0,01
	Benzeno	6,45	6,43	6,44	0,01
	Tolueno	9,89	9,78	9,84	0,05
calculados	Naftaleno	14,52	14,51	14,52	0,00
	Acetona	0,18	0,18	0,18	0,00
	Benzonitrila	0,23	0,23	0,23	0,00
	Benzeno	0,27	0,28	0,28	0,00
	Tolueno	0,34	0,36	0,35	0,01
calculados	Naftaleno	0,47	0,49	0,48	0,01
	Acetona	1,20	1,20	1,20	0,00
	Benzonitrila	1,35	1,40	1,38	0,03
	Benzeno	1,70	1,55	1,63	0,07
	Tolueno	1,80	1,90	1,85	0,05
calculados	Naftaleno	2,50	2,60	2,55	0,05
	Acetona	0,80	0,80	0,80	0,00
	Benzonitrila	0,95	0,95	0,95	0,00
	Benzeno	1,15	1,25	1,20	0,05
	Tolueno	1,50	1,60	1,55	0,05
calculados	Naftaleno	2,00	2,20	2,10	0,10
	Acetona	1139	1122	1130	9
	Benzonitrila	1546	1522	1534	12
	Benzeno	3164	2924	3044	120
	Tolueno	4692	4092	4392	360
calculados	Naftaleno	5292	5067	5180	113
	Acetona	9114	8973	9043	70
	Benzonitrila	12365	12173	12269	96
	Benzeno	23315	23394	23354	961
	Tolueno	37534	32739	35137	2398
calculados	Naftaleno	42338	40536	41437	901
	Acetona	0,19	0,20	0,20	0,01
	Benzonitrila	0,77	0,79	0,78	0,01
	Benzeno	1,97	2,02	2,00	0,02
	Tolueno	3,56	3,59	3,57	0,02
calculados	Naftaleno	5,69	5,81	5,75	0,06
	Acetona	1,50	1,50	1,50	0,00
	Benzonitrila	1,42	1,47	1,45	0,03
	Benzeno	1,48	1,24	1,36	0,12
	Tolueno	1,20	1,19	1,19	0,01
calculados	Naftaleno	1,25	1,18	1,22	0,03
	Tol - Naftal	6,73	6,63	6,68	0,05

Tabela A33 - Col. 8: Mater. de recheio extraído, irradiado em metanol, dose 100 KGy, armazenado 7 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	2,19	2,18	2,19	0,01
	Acetona	2,89	2,91	2,90	0,01
	Benzonitrila	4,16	4,21	4,19	0,02
	Benzeno	6,91	6,97	6,94	0,03
	Tolueno	10,30	10,37	10,34	0,03
m e d i d o s	Naftaleno	14,69	14,80	14,75	0,05
	Acetona	0,19	0,19	0,19	0,00
	Benzonitrila	0,23	0,23	0,23	0,00
	Benzeno	0,30	0,29	0,30	0,00
	Tolueno	0,37	0,36	0,37	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,48	0,49	0,49	0,00
	Acetona	1,35	1,35	1,35	0,00
	Benzonitrila	1,50	1,50	1,50	0,00
	Benzeno	1,75	1,75	1,75	0,00
	Tolueno	2,05	2,00	2,03	0,03
m e d i d o s	Naftaleno	2,70	2,60	2,65	0,05
	Acetona	0,90	0,90	0,90	0,00
	Benzonitrila	1,00	1,05	1,03	0,02
	Benzeno	1,30	1,30	1,30	0,00
	Tolueno	1,70	1,65	1,68	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	2,15	2,15	2,15	0,00
	Acetona	1283	1301	1292	9
	Benzonitrila	1814	1858	1836	22
	Benzeno	2942	3203	3072	131
	Tolueno	4297	4601	4449	152
m e d i d o s	Naftaleno	5194	5059	5126	67
	Acetona	10263	10406	10334	71
	Benzonitrila	14512	14863	14687	175
	Benzeno	23535	25625	24580	1045
	Tolueno	34377	36698	36592	1216
m e d i d o s	Naftaleno	41548	40469	41009	540
	Acetona	0,32	0,33	0,33	0,01
	Benzonitrila	0,90	0,93	0,92	0,02
	Benzeno	2,16	2,20	2,18	0,02
	Tolueno	3,70	3,76	3,73	0,03
m e d i d o s	Naftaleno	5,71	5,79	5,75	0,04
	Acetona	1,50	1,50	1,50	0,00
	Benzonitrila	1,50	1,43	1,46	0,04
	Benzeno	1,35	1,35	1,35	0,00
	Tolueno	1,21	1,21	1,21	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	1,26	1,21	1,23	0,02
	Tol - Naftal	6,08	9,13	6,11	0,03

Tabela A34 - Col. 9: Mater. de recheio extraído, não irradiado, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	2,05	2,08	2,07	0,02
	Acetona	2,44	2,56	2,50	0,06
	Benzonitrila	3,66	3,84	3,75	0,09
	Benzeno	6,14	6,40	6,27	0,13
	Tolueno	9,29	9,55	9,42	0,13
m e d i d o s	Naftaleno	13,38	13,58	13,48	0,10
	Acetona	0,15	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,18	0,18	0,18	0,00
	Benzeno	0,22	0,22	0,22	0,00
	Tolueno	0,26	0,28	0,28	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,36	0,37	0,37	0,01
	Acetona	1,25	1,30	1,28	0,02
	Benzonitrila	1,40	1,40	1,40	0,00
	Benzeno	1,60	1,65	1,63	0,03
	Tolueno	1,65	1,65	1,65	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	2,15	2,20	2,18	0,02
	Acetona	0,70	0,70	0,70	0,00
	Benzonitrila	0,80	0,80	0,80	0,00
	Benzeno	1,10	1,05	1,08	0,02
	Tolueno	1,20	1,15	1,18	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	1,75	1,80	1,78	0,02
	Acetona	1467	1615	1541	74
	Benzonitrila	2293	2524	2408	116
	Benzeno	4319	4893	4506	187
	Tolueno	7079	7481	7290	201
m e d i d o s	Naftaleno	7660	7470	7565	95
	Acetona	11738	12921	12329	591
	Benzonitrila	18340	20189	19265	924
	Benzeno	34553	37541	36047	1434
	Tolueno	58634	59948	58241	1607
m e d i d o s	Naftaleno	61277	59757	60517	760
	Acetona	0,19	0,23	0,21	0,02
	Benzonitrila	0,79	0,85	0,82	0,03
	Benzeno	2,00	2,08	2,04	0,04
	Tolueno	3,53	3,59	3,56	0,03
m e d i d o s	Naftaleno	5,53	5,53	5,53	0,00
	Acetona	1,79	1,66	1,82	0,04
	Benzonitrila	1,75	1,75	1,75	0,00
	Benzeno	1,45	1,57	1,51	0,06
	Tolueno	1,33	1,43	1,40	0,03
m e d i d o s	Naftaleno	1,23	1,22	1,23	0,00
	Tol - Naftal	7,76	7,53	7,65	0,12

Tabela A35 - Col. 9: Mater. de recheio extraído, não irradiado, armazenado 3 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1		Cromat 2		Média	Desvio
medidos	tr (min)	Metanol	2,07	2,05	2,06	2,06	0,01
		Acetona	2,46	2,49	2,48	2,48	0,02
		Benzonitrila	3,74	3,76	3,75	3,75	0,01
		Benzeno	6,41	6,40	6,41	6,41	0,00
		Tolueno	9,80	9,87	9,84	9,84	0,01
		Naftaleno	14,57	14,51	14,54	14,54	0,03
calculados	wh (min)	Acetona	0,17	0,17	0,17	0,17	0,00
		Benzonitrila	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00
		Benzeno	0,24	0,22	0,23	0,23	0,01
		Tolueno	0,31	0,30	0,31	0,31	0,00
		Naftaleno	0,40	0,40	0,40	0,40	0,00
	A (cm)	Acetona	1,15	1,15	1,15	1,15	0,00
calculados		Benzonitrila	1,30	1,35	1,33	1,33	0,02
		Benzeno	1,60	1,60	1,60	1,60	0,00
		Tolueno	1,85	1,75	1,80	1,80	0,05
		Naftaleno	2,10	2,05	2,08	2,08	0,02
	B (cm)	Acetona	0,75	0,75	0,75	0,75	0,00
		Benzonitrila	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00
calculados		Benzeno	1,05	1,05	1,05	1,05	0,00
		Tolueno	1,40	1,35	1,38	1,38	0,03
		Naftaleno	2,00	2,00	2,00	2,00	0,00
	n	Acetona	1161	1190	1175	1175	14
		Benzonitrila	1939	1960	1949	1949	10
		Benzeno	3355	4693	4324	4324	369
calculados		Tolueno	5655	6002	5829	5829	173
		Naftaleno	7357	7297	7327	7327	30
	n _m (m ⁻¹)	Acetona	9289	9517	9403	9403	114
		Benzonitrila	15512	15595	15553	15553	83
		Benzeno	31644	37541	34592	34592	2949
		Tolueno	43242	48916	46079	46079	1367
calculados		Naftaleno	58856	58372	58614	58614	242
	D _m	Acetona	0,19	0,21	0,20	0,20	0,01
		Benzonitrila	0,61	0,83	0,72	0,72	0,11
		Benzeno	2,10	2,12	2,11	2,11	0,01
		Tolueno	3,78	3,81	3,80	3,80	0,02
		Naftaleno	6,04	6,08	6,06	6,06	0,02
calculados	A _s	Acetona	1,53	1,53	1,53	1,53	0,00
		Benzonitrila	1,37	1,42	1,39	1,39	0,03
		Benzeno	1,52	1,52	1,52	1,52	0,00
		Tolueno	1,32	1,30	1,31	1,31	0,01
		Naftaleno	1,05	1,03	1,04	1,04	0,01
	R _s	Tol - Naftal	7,74	7,80	7,77	7,77	0,03

Tabela A36 - Col.9: Mater. de recheio extraído, irradiado em nitrogênio, armazenado 7 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1		Cromat 2		Média	Desvio
medidos	tr (min)	Metanol	2,24	2,22	2,23	2,23	0,01
		Acetona	2,56	2,56	2,56	2,56	0,00
		Benzonitrila	3,66	3,64	3,65	3,65	0,01
		Benzeno	5,96	5,96	5,96	5,96	0,00
		Tolueno	8,82	8,78	8,80	8,80	0,02
		Naftaleno	12,70	12,72	12,71	12,71	0,01
calculados	wh (min)	Acetona	0,17	0,18	0,18	0,18	0,00
		Benzonitrila	0,22	0,22	0,22	0,22	0,00
		Benzeno	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		Tolueno	0,30	0,30	0,30	0,30	0,00
		Naftaleno	0,41	0,42	0,42	0,42	0,01
	A (cm)	Acetona	1,60	1,70	1,65	1,65	0,05
calculados		Benzonitrila	1,75	1,80	1,78	1,78	0,02
		Benzeno	1,85	1,90	1,88	1,88	0,02
		Tolueno	2,15	2,15	2,15	2,15	0,00
		Naftaleno	2,65	2,70	2,68	2,68	0,02
	B (cm)	Acetona	0,75	0,75	0,75	0,75	0,00
		Benzonitrila	0,85	0,90	0,88	0,88	0,02
calculados		Benzeno	1,10	1,15	1,13	1,13	0,03
		Tolueno	1,40	1,45	1,43	1,43	0,02
		Naftaleno	1,85	1,85	1,85	1,85	0,00
	n	Acetona	1257	1122	1190	1190	68
		Benzonitrila	1535	1518	1526	1526	8
		Benzeno	3151	3141	3146	3146	5
calculados		Tolueno	4793	4750	4771	4771	22
		Naftaleno	5320	5086	5203	5203	117
	n _m (m ⁻¹)	Acetona	10059	8973	9516	9516	543
		Benzonitrila	12277	12144	12211	12211	67
		Benzeno	23212	25127	25170	25170	42
		Tolueno	38343	37395	38170	38170	173
calculados		Naftaleno	42563	40688	41625	41625	937
	D _m	Acetona	0,14	0,15	0,15	0,15	0,01
		Benzonitrila	0,63	0,64	0,64	0,64	0,00
		Benzeno	1,68	1,68	1,67	1,67	0,01
		Tolueno	2,94	2,95	2,95	2,95	0,01
		Naftaleno	4,67	4,73	4,70	4,70	0,03
calculados	A _s	Acetona	2,13	2,27	2,20	2,20	0,07
		Benzonitrila	2,06	2,00	2,03	2,03	0,03
		Benzeno	1,65	1,65	1,67	1,67	0,01
		Tolueno	1,54	1,48	1,51	1,51	0,03
		Naftaleno	1,43	1,46	1,45	1,45	0,01
	R _s	Tol - Naftal	6,43	6,44	6,44	6,44	0,00

Tabela A37 - Col.10: Mater. de recheio extraído, nao irradiado, mistura 1

Parâmetros		Compostos		Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tr (min)	Metanol		2,03	2,01	2,02	0,01
		Acetona		2,55	2,54	2,53	0,01
		Benzonitrila		3,75	3,78	3,77	0,01
		Benzeno		6,31	6,30	6,31	0,00
		Tolueno		9,57	9,57	9,57	0,00
	wh (min)	Naftaleno		13,86	13,87	13,87	0,01
		Acetona		0,15	0,15	0,15	0,00
		Benzonitrila		0,20	0,20	0,20	0,00
		Benzeno		0,24	0,24	0,24	0,00
		Tolueno		0,31	0,31	0,31	0,00
c a l c u l a d o s	A (cm)	Naftaleno		0,42	0,42	0,42	0,00
		Acetona		1,35	1,35	1,35	0,00
		Benzonitrila		1,50	1,55	1,53	0,02
		Benzeno		1,70	1,70	1,70	0,00
		Tolueno		1,95	1,90	1,93	0,02
	B (cm)	Naftaleno		2,40	2,35	2,35	0,03
		Acetona		0,75	0,75	0,75	0,00
		Benzonitrila		0,95	0,95	0,95	0,00
		Benzeno		1,05	1,05	1,05	0,00
		Tolueno		1,45	1,45	1,45	0,00
c a l c u l a d o s	n	Naftaleno		2,00	1,95	1,95	0,02
		Acetona		1420	1397	1408	11
		Benzonitrila		1949	1981	1965	15
		Benzeno		3333	3321	3327	5
		Tolueno		5284	5284	5284	0
	n/m (m ⁻¹)	Naftaleno		6039	6056	6047	9
		Acetona		11356	11179	11268	88
		Benzonitrila		15395	15346	15721	125
		Benzeno		30654	30567	30615	43
		Tolueno		42276	42276	42276	0
c a l c u l a d o s	Da	Naftaleno		48308	48448	48378	70
		Acetona		0,26	0,26	0,26	0,00
		Benzonitrila		0,85	0,88	0,86	0,02
		Benzeno		2,11	2,13	2,12	0,01
		Tolueno		3,71	3,73	3,74	0,02
	As	Naftaleno		5,83	5,91	5,87	0,04
		Acetona		1,80	1,80	1,80	0,00
		Benzonitrila		1,58	1,63	1,61	0,03
		Benzeno		1,62	1,62	1,62	0,00
		Tolueno		1,34	1,31	1,33	0,02
c a l c u l a d o s	Rs	Naftaleno		1,20	1,21	1,20	0,00
		Tol - Naftal		6,92	6,95	6,93	0,02

Tabela A38 - Col.10: Mater. de recheio extraído, nao irradiado, armazenado 3 meses, mistura 1

Parâmetros		Compostos		Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tr (min)	Metanol		2,25	2,21	2,24	0,02
		Acetona		2,53	2,53	2,53	0,00
		Benzonitrila		3,88	3,89	3,89	0,00
		Benzeno		6,57	6,59	6,58	0,01
		Tolueno		10,12	10,14	10,13	0,01
	wh (min)	Naftaleno		14,87	14,92	14,95	0,03
		Acetona		0,18	0,18	0,18	0,00
		Benzonitrila		0,20	0,20	0,20	0,00
		Benzeno		0,25	0,25	0,25	0,00
		Tolueno		0,34	0,33	0,34	0,01
c a l c u l a d o s	A (cm)	Naftaleno		0,45	0,44	0,45	0,00
		Acetona		1,30	1,25	1,28	0,02
		Benzonitrila		1,40	1,35	1,38	0,03
		Benzeno		1,60	1,55	1,58	0,02
		Tolueno		1,85	1,75	1,80	0,05
	B (cm)	Naftaleno		2,30	2,30	2,30	0,00
		Acetona		0,80	0,75	0,78	0,03
		Benzonitrila		0,90	0,90	0,90	0,00
		Benzeno		1,15	1,15	1,15	0,00
		Tolueno		1,60	1,50	1,55	0,05
c a l c u l a d o s	n	Naftaleno		2,15	2,05	2,10	0,05
		Acetona		1095	1095	1095	0
		Benzonitrila		2087	2098	2092	5
		Benzeno		3630	3853	3841	12
		Tolueno		4913	5235	5074	161
	n/m (m ⁻¹)	Naftaleno		6135	6376	6256	120
		Acetona		8764	8764	8764	0
		Benzonitrila		16695	16781	16733	43
		Benzeno		30637	30824	30730	93
		Tolueno		39300	41883	40592	1291
c a l c u l a d o s	Da	Naftaleno		49092	51006	50049	957
		Acetona		0,12	0,14	0,13	0,01
		Benzonitrila		0,72	0,76	0,74	0,02
		Benzeno		1,91	1,98	1,94	0,04
		Tolueno		3,48	3,59	3,53	0,06
	As	Naftaleno		5,62	5,75	5,69	0,06
		Acetona		1,63	1,67	1,65	0,02
		Benzonitrila		1,56	1,50	1,53	0,03
		Benzeno		1,39	1,35	1,37	0,02
		Tolueno		1,16	1,17	1,16	0,01
c a l c u l a d o s	Rs	Naftaleno		1,07	1,12	1,10	0,03
		Tol - Naftal		7,23	7,31	7,27	0,04

Tabela A39 - Col.10: Mater. de recheio extraído, irradiado em metanol, dose 40 KGy, x

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
t _R (min)	Metanol	2,20	2,22	2,21	0,01
	Acetona	2,54	2,53	2,54	0,00
	Benzonitrila	3,87	3,88	3,88	0,00
	Benzeno	6,55	6,55	6,55	0,00
	Tolueno	10,14	10,14	10,14	0,00
wh (min)	Naftaleno	15,02	15,02	15,02	0,00
	Acetona	0,13	0,13	0,13	0,00
	Benzonitrila	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzeno	0,21	0,20	0,21	0,00
	Tolueno	0,28	0,29	0,28	0,00
A (cm)	Naftaleno	0,40	0,38	0,40	0,01
	Acetona	0,70	0,75	0,73	0,03
	Benzonitrila	0,85	0,85	0,85	0,00
	Benzeno	1,15	1,05	1,10	0,05
	Tolueno	1,45	1,40	1,43	0,02
B (cm)	Naftaleno	2,00	1,95	1,98	0,02
	Acetona	0,60	0,70	0,65	0,05
	Benzonitrila	0,65	0,70	0,68	0,02
	Benzeno	1,00	0,90	0,95	0,05
	Tolueno	1,30	1,30	1,30	0,00
n	Naftaleno	1,90	1,90	1,90	0,00
	Acetona	2117	2100	2108	8
	Benzonitrila	3244	3261	3252	8
	Benzeno	5394	5947	5671	276
	Tolueno	7272	6779	7023	245
n/m (m ⁻¹)	Naftaleno	7818	8225	8022	203
	Acetona	16934	16901	16933	67
	Benzonitrila	25952	26086	26019	67
	Benzeno	43155	47579	45367	2212
	Tolueno	58177	54234	56205	1972
Dm	Naftaleno	62548	55796	64172	1624
	Acetona	0,15	0,14	0,15	0,01
	Benzonitrila	0,76	0,75	0,75	0,01
	Benzeno	1,93	1,95	1,96	0,01
	Tolueno	3,61	3,57	3,59	0,02
As	Naftaleno	5,83	5,77	5,80	0,03
	Acetona	1,17	1,07	1,12	0,05
	Benzonitrila	1,31	1,21	1,26	0,05
	Benzeno	1,15	1,17	1,16	0,01
	Tolueno	1,12	1,08	1,10	0,02
Rs	Naftaleno	1,05	1,03	1,04	0,01
	Tol - Naftal	8,45	8,45	8,45	0,00

Tabela A40 - Col.10: Mater. de recheio extraído, irradiado em metanol, dose 40 kGy, armazenado 24 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Matla	Resvio
m e d i d o s tr (min)	Metanol	2,22	2,22	2,22	0,00
	Acetona	2,63	2,62	2,63	0,00
	Benzonitrila	3,68	3,69	3,68	0,00
	Benzeno	8,05	8,02	8,04	0,01
	Tolueno	8,82	8,90	8,86	0,04
m e d i d o s wh (min)	Naftaleno	12,50	12,38	12,44	0,05
	Acetona	0,17	0,17	0,17	0,00
	Benzonitrila	0,22	0,22	0,22	0,00
	Benzeno	0,30	0,30	0,30	0,00
	Tolueno	0,38	0,38	0,38	0,00
A (cm)	Naftaleno	0,53	0,53	0,53	0,00
	Acetona	1,40	1,40	1,40	0,00
	Benzonitrila	1,55	1,50	1,58	0,02
	Benzeno	1,95	1,90	1,93	0,02
	Tolueno	2,35	2,40	2,38	0,03
B (cm)	Naftaleno	2,95	2,95	2,95	0,00
	Acetona	0,85	0,75	0,80	0,05
	Benzonitrila	1,00	0,95	0,98	0,02
	Benzeno	1,20	1,20	1,20	0,00
	Tolueno	1,55	1,60	1,58	0,02
n	Naftaleno	2,15	2,15	2,15	0,00
	Acetona	1327	1317	1322	5
	Benzonitrila	1552	1552	1552	0
	Benzeno	2253	2233	2244	11
	Tolueno	2987	3042	3014	27
n/m (m ²)	Naftaleno	3084	3025	3055	29
	Acetona	10617	10536	10577	40
	Benzonitrila	12412	12412	12412	0
	Benzeno	18041	17862	17952	89
	Tolueno	23898	24333	24116	218
Dm	Naftaleno	24675	24204	24439	236
	Acetona	0,18	0,18	0,18	0,00
	Benzonitrila	0,66	0,66	0,66	0,00
	Benzeno	1,73	1,71	1,72	0,01
	Tolueno	2,97	3,01	2,99	0,02
As	Naftaleno	4,63	4,58	4,60	0,03
	Acetona	1,65	1,87	1,76	0,11
	Benzonitrila	1,55	1,68	1,62	0,07
	Benzeno	1,63	1,58	1,60	0,02
	Tolueno	1,52	1,50	1,51	0,01
Rs	Naftaleno	1,37	1,37	1,37	0,00
	Tol - Naftal	4,76	4,50	4,63	0,13

Tabela A42 - Col.11: Mater. de recheio extraído, não irradiado, armazenado 3 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Pesq
m e d i d a s	Metanol	2,25	2,22	2,24	0,01
	Acetona	2,59	2,56	2,58	0,01
	Benzonitrila	3,60	3,88	3,84	0,04
	Benzeno	6,61	6,59	6,60	0,01
	Tolueno	10,20	10,20	10,20	0,00
c a l c u l a d o s	Naftaleno	14,99	15,00	15,00	0,00
	Acetona	0,15	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,18	0,18	0,18	0,00
	Benzeno	0,23	0,23	0,23	0,00
	Tolueno	0,29	0,30	0,30	0,00
m e d i d a s	Naftaleno	0,39	0,39	0,39	0,00
	Acetona	1,05	1,05	1,05	0,00
	Benzonitrila	1,15	1,15	1,15	0,00
	Benzeno	1,35	1,40	1,38	0,03
	Tolueno	1,65	1,60	1,63	0,02
c a l c u l a d o s	Naftaleno	2,10	2,10	2,10	0,00
	Acetona	0,75	0,70	0,73	0,03
	Benzonitrila	0,80	0,85	0,83	0,02
	Benzeno	1,05	1,05	1,05	0,00
	Tolueno	1,30	1,35	1,33	0,02
m e d i d a s	Naftaleno	1,95	2,00	1,98	0,02
	Acetona	1653	1615	1634	19
	Benzonitrila	2471	2576	2524	53
	Benzeno	4580	4552	4566	14
	Tolueno	6860	6410	6635	225
c a l c u l a d o s	Naftaleno	8192	8203	8197	5
	Acetona	13225	12921	13073	152
	Benzonitrila	19770	20612	20191	421
	Benzeno	36639	36417	36528	111
	Tolueno	54878	51280	53079	1793
m e d i d a s	Naftaleno	65534	65521	65578	44
	Acetona	0,15	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,69	0,75	0,72	0,03
	Benzeno	1,94	1,97	1,95	0,02
	Tolueno	3,53	3,59	3,56	0,03
c a l c u l a d o s	Naftaleno	5,66	5,76	5,71	0,05
	Acetona	1,40	1,50	1,45	0,05
	Benzonitrila	1,44	1,35	1,40	0,04
	Benzeno	1,29	1,33	1,31	0,02
	Tolueno	1,27	1,19	1,23	0,04
m e d i d a s	Naftaleno	1,03	1,05	1,06	0,01
	Tol - Naftal	8,29	8,19	8,24	0,05

Tabela A41 - Col.11: Mater. de recheio extraído, não irradiado, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d a s	Metanol	2,19	2,26	2,23	0,03
	Acetona	2,40	2,57	2,49	0,08
	Benzonitrila	3,60	3,86	3,73	0,13
	Benzeno	6,16	6,42	6,29	0,13
	Tolueno	8,58	9,70	9,15	0,15
c a l c u l a d o s	Naftaleno	14,00	14,29	14,15	0,15
	Acetona	0,17	0,18	0,18	0,00
	Benzonitrila	0,20	0,20	0,20	0,00
	Benzeno	0,23	0,22	0,23	0,00
	Tolueno	0,30	0,29	0,30	0,00
m e d i d a s	Naftaleno	0,39	0,39	0,39	0,00
	Acetona	1,60	1,50	1,55	0,05
	Benzonitrila	1,50	1,55	1,53	0,02
	Benzeno	1,70	1,68	1,69	0,02
	Tolueno	1,95	1,95	1,95	0,00
c a l c u l a d o s	Naftaleno	2,25	2,30	2,28	0,02
	Acetona	0,75	0,80	0,78	0,03
	Benzonitrila	0,85	0,90	0,88	0,02
	Benzeno	1,05	1,05	1,05	0,00
	Tolueno	1,40	1,35	1,38	0,03
m e d i d a s	Naftaleno	1,95	1,90	1,93	0,02
	Acetona	1105	1130	1118	13
	Benzonitrila	1797	2065	1931	134
	Benzeno	3977	4722	4350	372
	Tolueno	5631	6371	6001	370
c a l c u l a d o s	Naftaleno	7145	7445	7295	150
	Acetona	8841	9043	8942	101
	Benzonitrila	14373	16524	15448	1075
	Benzeno	31820	37776	34798	2978
	Tolueno	45047	50969	48008	2961
m e d i d a s	Naftaleno	57163	59556	58360	1196
	Acetona	0,10	0,14	0,12	0,02
	Benzonitrila	0,64	0,71	0,68	0,03
	Benzeno	1,81	1,84	1,83	0,01
	Tolueno	3,37	3,35	3,36	0,01
c a l c u l a d o s	Naftaleno	5,39	5,32	5,33	0,03
	Acetona	2,13	1,88	2,00	0,13
	Benzonitrila	1,76	1,72	1,74	0,02
	Benzeno	1,62	1,57	1,60	0,02
	Tolueno	1,39	1,44	1,42	0,03
m e d i d a s	Naftaleno	1,15	1,21	1,18	0,03
	Tol - Naftal	7,57	7,72	7,65	0,07

Tabela A43 - Col.11: Mater. de recheio extraído, irradiado em nitrogênio, dose 60 KGy, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	1.93	1.87	1.90	0.03
	Acetona	2.52	2.45	2.49	0.03
	Benzonitrila	3.76	3.68	3.72	0.04
	Benzeno	6.22	6.15	6.19	0.03
	Tolueno	9.47	8.27	9.37	0.10
c a l c u l a d o s	Naftaleno	13.73	13.42	13.58	0.15
	Acetona	0.20	0.17	0.19	0.01
	Benzonitrila	0.22	0.21	0.22	0.01
	Benzeno	0.27	0.26	0.27	0.00
	Tolueno	0.31	0.33	0.32	0.01
m e d i d o s	Naftaleno	0.44	0.44	0.44	0.00
	Acetona	0.95	0.95	0.95	0.00
	Benzonitrila	1.20	1.25	1.23	0.02
	Benzeno	1.50	1.35	1.43	0.08
	Tolueno	1.80	1.80	1.80	0.00
c a l c u l a d o s	Naftaleno	2.40	2.40	2.40	0.00
	Acetona	0.70	0.70	0.70	0.00
	Benzonitrila	0.90	0.80	0.85	0.05
	Benzeno	1.10	1.20	1.15	0.05
	Tolueno	1.50	1.50	1.50	0.00
m e d i d o s	Naftaleno	2.10	2.05	2.08	0.02
	Acetona	890	1152	1016	136
	Benzonitrila	1820	1703	1661	42
	Benzeno	2943	3023	3023	80
	Tolueno	5175	4376	4775	400
c a l c u l a d o s	Naftaleno	5399	5158	5279	121
	Acetona	7043	9214	8128	1085
	Benzonitrila	12568	13822	13290	332
	Benzeno	23542	24820	24181	639
	Tolueno	41397	35004	38201	3196
m e d i d o s	Naftaleno	43194	41266	42230	964
	Acetona	0.31	0.31	0.31	0.00
	Benzonitrila	0.95	0.97	0.96	0.01
	Benzeno	2.22	2.26	2.24	0.03
	Tolueno	3.91	3.96	3.93	0.03
c a l c u l a d o s	Naftaleno	6.11	6.18	6.15	0.03
	Acetona	1.36	1.36	1.36	0.00
	Benzonitrila	1.33	1.56	1.45	0.11
	Benzeno	1.13	1.13	1.24	0.12
	Tolueno	1.20	1.20	1.20	0.00
m e d i d o s	Naftaleno	1.14	1.17	1.18	0.01
	Tol - Naftal	6.69	6.34	6.51	-0.17

Tabela A44 - Col.11: Mater. de recheio extraído, irradiado em nitrogênio, dose 50 KGy, armazenado 24 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	2.23	2.28	2.28	0.00
	Acetona	2.66	2.67	2.67	0.00
	Benzonitrila	3.63	3.70	3.69	0.01
	Benzeno	5.65	5.61	5.63	0.02
	Tolueno	7.74	7.72	7.73	0.01
c a l c u l a d o s	Naftaleno	10.97	10.97	10.97	0.00
	Acetona	0.15	0.16	0.16	0.00
	Benzonitrila	0.18	0.18	0.18	0.00
	Benzeno	0.21	0.21	0.21	0.00
	Tolueno	0.26	0.25	0.26	0.01
m e d i d o s	Naftaleno	0.35	0.35	0.35	0.00
	Acetona	1.25	1.25	1.25	0.00
	Benzonitrila	1.35	1.25	1.30	0.05
	Benzeno	1.55	1.35	1.45	0.10
	Tolueno	1.60	1.55	1.58	0.02
c a l c u l a d o s	Naftaleno	2.05	2.05	2.05	0.00
	Acetona	0.80	0.80	0.80	0.00
	Benzonitrila	0.95	0.90	0.93	0.02
	Benzeno	1.00	0.85	0.93	0.07
	Tolueno	1.25	1.20	1.23	0.02
m e d i d o s	Naftaleno	1.75	1.85	1.80	0.05
	Acetona	1744	1544	1644	100
	Benzonitrila	2318	2343	2330	13
	Benzeno	4014	3957	3986	28
	Tolueno	4914	5288	5101	187
c a l c u l a d o s	Naftaleno	5447	5447	5447	0
	Acetona	13950	12353	13151	738
	Benzonitrila	16541	16743	16642	101
	Benzeno	32111	31658	31884	227
	Tolueno	39312	42301	40806	1494
m e d i d o s	Naftaleno	43578	43578	43578	0
	Acetona	0.17	0.17	0.17	0.00
	Benzonitrila	0.61	0.62	0.62	0.00
	Benzeno	1.43	1.46	1.47	0.01
	Tolueno	2.39	2.39	2.39	0.00
c a l c u l a d o s	Naftaleno	3.81	3.81	3.81	0.00
	Acetona	1.56	1.56	1.56	0.00
	Benzonitrila	1.42	1.39	1.40	0.02
	Benzeno	1.58	1.57	1.57	0.02
	Tolueno	1.28	1.29	1.29	0.01
m e d i d o s	Naftaleno	1.17	1.11	1.14	0.03
	Tol - Naftal	6.23	6.38	6.30	0.07

Tabela A45 - Col.12: Mater. de recheio nao extraiço, nao irradiado, armazenado 3 meses

mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
tr (min)	Metanol	2,08	2,08	2,08	0,00
	Acetona	2,48	2,47	2,47	0,00
	Benzonitrila	3,66	3,60	3,63	0,02
	Benzeno	5,96	5,98	5,97	0,01
	Tolueno	9,01	9,02	9,02	0,00
	Naftaleno	12,95	12,95	12,97	0,02
wh (min)	Acetona	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzonitrila	0,18	0,20	0,19	0,01
	Benzeno	0,22	0,22	0,22	0,00
	Tolueno	0,28	0,28	0,28	0,00
	Naftaleno	0,38	0,38	0,38	0,00
	A (cm)	Acetona	1,40	1,40	1,40
Benzonitrila		1,55	1,55	1,55	0,00
Benzeno		1,70	1,65	1,68	0,02
Tolueno		1,90	1,85	1,88	0,03
Naftaleno		2,25	2,15	2,20	0,05
B (cm)		Acetona	0,75	0,75	0,75
	Benzonitrila	0,65	0,90	0,88	0,02
	Benzeno	0,95	1,00	0,98	0,03
	Tolueno	1,35	1,45	1,40	0,05
	Naftaleno	1,80	1,80	1,80	0,00
	n	Acetona	1311	1321	1316
Benzonitrila		2169	1797	1983	186
Benzeno		4070	4097	4083	14
Tolueno		5742	5754	5748	6
Naftaleno		6440	6479	6455	15
n/m (m ⁻¹)		Acetona	10486	10572	10529
	Benzonitrila	17352	14373	15862	1490
	Benzeno	32557	32775	32666	109
	Tolueno	45933	46035	45984	51
	Naftaleno	51519	51758	51638	119
	Dm	Acetona	0,18	0,19	0,19
Benzonitrila		0,71	0,73	0,72	0,01
Benzeno		1,87	1,88	1,87	0,00
Tolueno		3,33	3,34	3,33	0,00
Naftaleno		5,23	5,24	5,23	0,01
As		Acetona	1,87	1,87	1,87
	Benzonitrila	1,82	1,72	1,77	0,05
	Benzeno	1,79	1,65	1,72	0,07
	Tolueno	1,41	1,28	1,34	0,07
	Naftaleno	1,25	1,19	1,22	0,03
	Rs	Tol - Naftal	7,03	7,06	7,04
c a l c u l a d o s					

Tabela A47 - Col.12: Mater. de recheio nao extraido, irradiado em hexano, dose 40 KGy, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
tR (min)	Metanol	2,32	2,32	2,32	0,00
	Acetona	2,42	2,42	2,42	0,00
	Benzonitrila	3,79	3,78	3,79	0,00
	Benzeno	6,56	6,57	6,57	0,00
	Tolueno	10,35	10,33	10,34	0,01
	Naftaleno	15,57	15,57	15,57	0,00
wh (min)	Acetona	0,18	0,18	0,18	0,00
	Benzonitrila	0,24	0,24	0,24	0,00
	Benzeno	0,28	0,28	0,28	0,00
	Tolueno	0,37	0,37	0,37	0,00
	Naftaleno	0,52	0,51	0,52	0,01
	A (cm)	Acetona	0,90	0,90	0,90
Benzonitrila		1,10	1,05	1,08	0,02
Benzeno		1,45	1,40	1,43	0,02
Tolueno		1,90	1,90	1,90	0,00
Naftaleno		2,70	2,70	2,70	0,00
B (cm)		Acetona	0,70	0,70	0,70
	Benzonitrila	1,00	1,00	1,00	0,00
	Benzeno	1,20	1,20	1,20	0,00
	Tolueno	1,65	1,60	1,63	0,02
	Naftaleno	2,25	2,25	2,25	0,00
	n	Acetona	1002	1002	1002
Benzonitrila		1383	1376	1379	4
Benzeno		3044	3053	3048	5
Tolueno		4339	4322	4331	8
Naftaleno		4971	5168	5070	98
n/m (m ⁻¹)		Acetona	8018	8018	8018
	Benzonitrila	11052	11004	11033	28
	Benzeno	24349	24323	24386	57
	Tolueno	34711	34577	34644	67
	Naftaleno	39771	41346	40558	787
	Dm	Acetona	0,04	0,04	0,04
Benzonitrila		0,63	0,63	0,63	0,00
Benzeno		1,83	1,83	1,83	0,00
Tolueno		3,46	3,45	3,46	0,00
Naftaleno		5,71	5,71	5,71	0,00
As		Acetona	1,29	1,29	1,29
	Benzonitrila	1,10	1,05	1,08	0,02
	Benzeno	1,21	1,17	1,19	0,02
	Tolueno	1,15	1,19	1,17	0,02
	Naftaleno	1,20	1,20	1,20	0,00
	Rs	Tol - Naftal	6,90	7,01	6,98

Tabela A48 - Coluna 12: Material de recheio nao extraido, irradiado em hexano, dose 40 KGy, armazenado 7 meses, mistura 2

Parâmetros		Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s						
tR (min)		Metanol	0,88	0,88	0,88	0,00
		Naftaleno	4,74	4,72	4,73	0,01
		Fluoreno	10,63	10,65	10,64	0,01
		Fenantreno	12,33	12,32	12,33	0,00
wh (min)		Naftaleno	0,20	0,20	0,20	0,00
		Fluoreno	0,38	0,38	0,38	0,00
		Fenantreno	0,44	0,44	0,44	0,00
	A (cm)		Naftaleno	1,35	1,35	1,35
		Fluoreno	2,00	2,00	2,00	0,00
		Fenantreno	2,25	2,25	2,25	0,00
B (cm)			Naftaleno	0,60	0,60	0,60
		Fluoreno	1,65	1,60	1,63	0,02
		Fenantreno	1,95	1,85	1,95	0,00
	=====					
n		Naftaleno	3115	3088	3101	13
		Fluoreno	4339	4355	4347	8
		Fenantreno	4354	4347	4351	4
n/m (m ⁻¹)		Naftaleno	24917	24707	24812	105
		Fluoreno	34713	34944	34778	65
		Fenantreno	34835	34778	34806	28
	Dm		Naftaleno	4,39	4,36	4,38
		Fluoreno	11,08	11,10	11,09	0,01
		Fenantreno	13,01	13,00	13,01	0,01
As		Naftaleno	1,69	1,69	1,69	0,00
		Fluoreno	1,21	1,25	1,23	0,02
		Fenantreno	1,15	1,15	1,15	0,00
Rs		Fenant-Fluor	2,44	2,40	2,42	0,02
c a l c u l a d o s						

Tabela A50 - Col.13: Mater. de recheio nao extraido, nao irradiado, mistura 1

Parâmetros		Compostos		Cromat 1		Cromat 2		Média		Desvio	
m e d i d o s	tR (min)	Metanol		2,03		2,03		2,03		0,00	
		Acetona		2,52		2,50		2,51		0,01	
		Benzonitrila		3,59		3,57		3,58		0,01	
		Benzeno		8,88		8,88		8,88		0,00	
		Tolueno		8,76		8,74		8,75		0,01	
		Naftaleno		12,37		12,34		12,36		0,01	
m e d i d o s	wh (min)	Acetona		0,18		0,18		0,18		0,00	
		Benzonitrila		0,21		0,20		0,21		0,00	
		Benzeno		0,24		0,23		0,24		0,00	
		Tolueno		0,28		0,28		0,28		0,00	
		Naftaleno		0,39		0,37		0,38		0,01	
m e d i d o s	A (cm)	Acetona		1,40		1,45		1,43		0,02	
		Benzonitrila		1,45		1,45		1,45		0,00	
		Benzeno		1,65		1,60		1,63		0,02	
		Tolueno		1,80		1,80		1,80		0,00	
		Naftaleno		2,33		2,15		2,24		0,09	
m e d i d o s	B (cm)	Acetona		0,80		0,80		0,80		0,00	
		Benzonitrila		0,85		0,85		0,85		0,00	
		Benzeno		1,10		1,05		1,08		0,02	
		Tolueno		1,40		1,45		1,43		0,02	
		Naftaleno		2,00		2,10		2,05		0,05	
c a l c u l a d o s	n	Acetona		1087		1070		1078		9	
		Benzonitrila		1621		1767		1634		73	
		Benzeno		3328		3624		3476		148	
		Tolueno		5427		5403		5415		12	
		Naftaleno		5578		6188		5873		295	
c a l c u l a d o s	n/m (m ⁻¹)	Acetona		8685		8557		8626		69	
		Benzonitrila		12954		14134		13549		585	
		Benzeno		26627		28993		27810		1183	
		Tolueno		43419		43320		43320		99	
		Naftaleno		44627		49342		46985		2357	
c a l c u l a d o s	Dn	Acetona		0,24		0,23		0,24		0,00	
		Benzonitrila		0,77		0,76		0,76		0,00	
		Benzeno		1,90		1,90		1,90		0,00	
		Tolueno		3,32		3,31		3,31		0,00	
		Naftaleno		5,09		5,08		5,09		0,01	
c a l c u l a d o s	As	Acetona		1,75		1,81		1,78		0,03	
		Benzonitrila		1,71		1,71		1,71		0,00	
		Benzeno		1,50		1,52		1,51		0,01	
		Tolueno		1,29		1,24		1,26		0,02	
		Naftaleno		1,17		1,02		1,09		0,07	
c a l c u l a d o s	Rs	Tol - Naftal		6,34		6,52		6,43		0,09	

Tabela A49 - Coluna 12: Material de recheio nao extraido, irradiado em hexano, dose 40 KGy, armazenado 7 meses, mistura 3

Parâmetros		Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	Metanol	2,80	2,80	2,80	0,00
		Anilina	1,19	1,19	1,19	0,01
		Tolueno	3,37	3,35	3,36	0,01
		Naftaleno	4,74	4,72	4,73	0,01
m e d i d o s	wh (min)	Anilina	0,16	0,15	0,16	0,00
		Tolueno	0,16	0,16	0,16	0,00
		Naftaleno	0,20	0,20	0,20	0,00
m e d i d o s	A (cm)	Anilina	1,35	1,35	1,35	0,00
		Tolueno	1,00	0,95	0,98	0,02
		Naftaleno	1,20	1,20	1,20	0,00
m e d i d o s	B (cm)	Anilina	0,70	0,70	0,70	0,00
		Tolueno	0,75	0,75	0,75	0,00
		Naftaleno	0,95	0,95	0,95	0,00
c a l c u l a d o s	n	Anilina	302	355	328	27
		Tolueno	2460	2431	2445	15
		Naftaleno	3115	3088	3101	13
	n/m (m ⁻¹)	Anilina	2413	2839	2626	213
		Tolueno	18679	19446	19563	116
		Naftaleno	24917	24707	24812	105
	Da	Anilina	-0,58	-0,57	-0,58	0,00
		Tolueno	0,20	0,20	0,20	0,00
		Naftaleno	0,69	0,69	0,69	0,00
	As	Anilina	1,93	1,93	1,93	0,00
		Tolueno	1,33	1,27	1,30	0,03
		Naftaleno	1,26	1,26	1,26	0,00
Rs	Naftal-Toluen	4,48	4,48	4,48	0,00	

Tabela A51 - Col.13: Mater. de recheio nao extraido, nao irradiado, armazenado 3 meses

mistura 1		Compostos					Cromat 1					Cromat 2					Média		Desvio	
Parâmetros		Compostos					Cromat 1					Cromat 2					Média		Desvio	
m e d i d o s	tr (min)	Metanol	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
c a l c u l a d o s		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzeno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Tolueno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Naftaleno	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Acetona	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.18	0.20	0.22	0.23	0.39	0.00	0.00
		Benzonitrila	2.12	2.61	3.82	6.38	9.66	14.02	0.18											

Tabela A53 - Col.13: Mater. de recheio nao extraído, irradiado em nitrogenio, dose 40 KGy, armazenado 24 meses, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	2,21	2,21	2,21	0,00
	Acetona	2,60	2,60	2,60	0,00
	Benzonitrila	3,65	3,65	3,67	0,01
	Benzeno	5,53	5,57	5,55	0,02
	Tolueno	7,76	7,81	7,79	0,02
c a l c u l a d o s	Naftaleno	11,08	11,12	11,10	0,02
	Acetona	0,23	0,23	0,23	0,00
	Benzonitrila	0,30	0,30	0,30	0,00
	Benzeno	0,33	0,33	0,33	0,00
	Tolueno	0,43	0,43	0,43	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,55	0,55	0,55	0,00
	Acetona	1,50	1,50	1,50	0,00
	Benzonitrila	1,80	1,80	1,80	0,00
	Benzeno	2,10	2,10	2,10	0,00
	Tolueno	2,35	2,35	2,35	0,00
c a l c u l a d o s	Naftaleno	2,95	2,95	2,95	0,00
	Acetona	0,95	0,95	0,95	0,00
	Benzonitrila	1,10	1,10	1,10	0,00
	Benzeno	1,20	1,20	1,20	0,00
	Tolueno	1,50	1,50	1,50	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	2,10	2,10	2,10	0,00
	Acetona	709	709	709	0
	Benzonitrila	825	834	830	5
	Benzeno	1557	1560	1568	11
	Tolueno	1806	1829	1818	12
c a l c u l a d o s	Naftaleno	2250	2267	2259	8
	Acetona	5669	5669	5669	0
	Benzonitrila	5603	5675	5639	36
	Benzeno	12457	12638	12547	90
	Tolueno	14447	14634	14540	93
m e d i d o s	Naftaleno	18003	18133	18068	55
	Acetona	0,18	0,18	0,18	0,00
	Benzonitrila	0,66	0,67	0,66	0,00
	Benzeno	1,50	1,52	1,51	0,01
	Tolueno	2,51	2,53	2,52	0,01
c a l c u l a d o s	Naftaleno	4,01	4,03	4,02	0,01
	Acetona	1,58	1,58	1,58	0,00
	Benzonitrila	1,64	1,64	1,64	0,00
	Benzeno	1,75	1,75	1,75	0,00
	Tolueno	1,57	1,57	1,57	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	1,40	1,40	1,40	0,00
	Tol - Naftal	3,99	3,98	3,98	0,01

Tabela A54 - Coluna 13: Material de recheio nao extraído, irradiado em nitrogenio, dose 40 KGy, armazenado 7 meses, mistura 2

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	0,85	0,85	0,85	0,00
	Naftaleno	4,84	4,94	4,94	0,00
	Fluoreno	11,48	11,48	11,48	0,00
	Fenantreno	13,55	13,54	13,55	0,01
	Naftaleno	0,15	0,15	0,15	0,00
c a l c u l a d o s	Fluoreno	0,39	0,39	0,39	0,00
	Fenantreno	0,41	0,41	0,41	0,00
	Naftaleno	0,95	0,90	0,93	0,02
	Fluoreno	1,90	1,90	1,90	0,00
	Fenantreno	2,20	2,20	2,20	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,75	0,75	0,75	0,00
	Fluoreno	1,90	1,90	1,90	0,00
	Fenantreno	2,20	2,20	2,20	0,00
	Naftaleno	6014	6014	6014	0
	Fluoreno	4805	4805	4805	0
c a l c u l a d o s	Fenantreno	6056	6047	6052	4
	Naftaleno	48113	48113	48113	0
	Fluoreno	38437	38437	38437	0
	Fenantreno	48451	48379	48415	36
	Naftaleno	4,81	4,81	4,81	0,00
m e d i d o s	Fluoreno	12,51	12,51	12,51	0,00
	Fenantreno	14,94	14,93	14,94	0,01
	Naftaleno	1,27	1,20	1,23	0,03
	Fluoreno	1,00	1,00	1,00	0,00
	Fenantreno	1,00	1,00	1,00	0,00
c a l c u l a d o s	Fenant-Fluor	3,05	3,03	3,04	0,01

Tabela A55 - Coluna 13: Material de recheio nao extraído, irradiado em nitrogênio, dose 40 KGy, armazenado 7 meses, mistura 3

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	Metanol	0,86	0,86	0,00
		Anilina	1,26	1,26	0,00
		Tolueno	3,37	3,36	0,01
		Naftaleno	4,88	4,87	0,01
	wh (min)	Anilina	0,17	0,17	0,00
		Tolueno	0,12	0,12	0,00
		Naftaleno	0,16	0,16	0,00
	A (cm)	Anilina	1,40	1,40	0,00
		Tolueno	0,85	0,83	0,02
		Naftaleno	0,95	0,95	0,00
c a l c u l a d o s	B (cm)	Anilina	0,75	0,75	0,00
		Tolueno	0,60	0,60	0,00
		Naftaleno	0,85	0,83	0,02
	n	Anilina	305	305	0
		Tolueno	4373	4347	26
		Naftaleno	5158	5137	21
	n/m (m ⁻¹)	Anilina	2437	2437	0
		Tolueno	34986	34779	207
		Naftaleno	41266	41097	169
	Dm	Anilina	0,47	0,47	0,00
		Tolueno	2,92	2,91	0,01
		Naftaleno	4,67	4,66	0,01
	As	Anilina	1,87	1,87	0,00
		Tolueno	1,42	1,38	0,04
		Naftaleno	1,12	1,15	0,03
Rs	Naftal-Toluen	6,35	6,35	6,35	0,00

Tabela A56 - Coluna 13: Material de recheio nao extraído, irradiado em nitrogênio, dose 40 KGy, armazenado 24 meses, mistura 2

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	Metanol	0,87	0,87	0,00
		Naftaleno	4,04	4,04	0,00
		Fluoreno	8,23	8,34	0,10
		Fenantreno	9,98	9,99	0,01
	wh (min)	Naftaleno	0,22	0,22	0,00
		Fluoreno	0,36	0,36	0,00
		Fenantreno	0,42	0,42	0,00
	A (cm)	Naftaleno	1,00	1,00	0,00
		Fluoreno	2,05	2,10	0,02
		Fenantreno	2,50	2,50	0,00
c a l c u l a d o s	B (cm)	Naftaleno	0,90	0,90	0,00
		Fluoreno	1,50	1,50	0,00
		Fenantreno	1,75	1,75	0,00
	n	Naftaleno	1870	1870	0
		Fluoreno	2898	2973	75
		Fenantreno	3131	3143	6
	n/m (m ⁻¹)	Naftaleno	14959	14959	0
		Fluoreno	23184	24362	599
		Fenantreno	25047	25147	50
	Dm	Naftaleno	3,64	3,64	0,00
		Fluoreno	8,46	8,58	0,12
		Fenantreno	10,47	10,49	0,01
	As	Naftaleno	1,11	1,11	0,00
		Fluoreno	1,37	1,40	0,02
		Fenantreno	1,43	1,43	0,00
Rs	Fenant-Fluor	2,64	2,35	2,50	0,14

Tabela A58 - Col.14: Mater. de recheio nao extraido, nao irradiado, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
tR (min)	Metanol	2,16	2,15	2,16	0,00
	Acetona	2,48	2,48	2,48	0,00
	Benzonitrila	3,75	3,76	3,76	0,01
	Benzeno	6,36	6,40	6,38	0,02
	Tolueno	9,82	9,78	9,80	0,02
wh (min)	Naftaleno	14,35	14,35	14,35	0,00
	Acetona	0,15	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,17	0,17	0,17	0,00
	Benzeno	0,20	0,20	0,20	0,00
	Tolueno	0,26	0,26	0,26	0,00
A (cm)	Naftaleno	0,39	0,39	0,39	0,01
	Acetona	1,15	1,10	1,13	0,03
	Benzonitrila	1,15	1,15	1,15	0,00
	Benzeno	1,45	1,45	1,45	0,00
	Tolueno	1,70	1,65	1,68	0,02
B (cm)	Naftaleno	2,20	2,30	2,20	0,00
	Acetona	0,60	0,70	0,65	0,05
	Benzonitrila	0,80	0,75	0,78	0,03
	Benzeno	0,90	0,90	0,90	0,00
	Tolueno	1,30	1,20	1,25	0,05
n	Naftaleno	1,85	1,90	1,89	0,02
	Acetona	1516	1516	1516	0
	Benzonitrila	2698	2713	2705	7
	Benzeno	5607	5678	5643	35
	Tolueno	7910	7846	7878	32
n/m (m ⁻¹)	Naftaleno	7507	7907	7707	200
	Acetona	12126	12126	12126	0
	Benzonitrila	21585	21700	21643	58
	Benzeno	44859	45425	45142	293
	Tolueno	63280	62766	63023	257
Dn	Naftaleno	60057	63260	61659	1601
	Acetona	0,15	0,15	0,15	0,00
	Benzonitrila	0,74	0,74	0,74	0,00
	Benzeno	1,94	1,96	1,95	0,01
	Tolueno	3,55	3,53	3,54	0,01
As	Naftaleno	5,64	5,64	5,64	0,00
	Acetona	1,92	1,57	1,74	0,17
	Benzonitrila	1,44	1,53	1,49	0,05
	Benzeno	1,61	1,61	1,61	0,00
	Tolueno	1,31	1,38	1,34	0,03
Rs	Naftaleno	1,19	1,16	1,17	0,02
	Tol - Naftal	8,20	8,40	8,30	0,10

Tabela A57 - Coluna 13: Material de recheio nao extraido, irradiado em nitrogenio, dose 40 KGy, armazenado 24 meses, mistura 3

Parâmetros		Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s						
tR (min)		Metanol	0,87	0,87	0,87	0,00
		Anilina	1,26	1,26	1,26	0,00
		Tolueno	2,89	2,89	2,89	0,00
		Naftaleno	4,06	4,07	4,07	0,00
wh (min)		Anilina	0,15	0,15	0,15	0,00
		Tolueno	0,18	0,17	0,18	0,00
		Naftaleno	0,21	0,21	0,21	0,00
A (cm)		Anilina	0,80	0,80	0,80	0,00
		Tolueno	0,85	0,85	0,85	0,00
		Naftaleno	1,00	1,00	1,00	0,00
B (cm)		Anilina	0,65	0,65	0,65	0,00
		Tolueno	0,65	0,65	0,65	0,00
		Naftaleno	0,90	0,90	0,90	0,00
c a l c u l a d o s						
n		Anilina	391	391	391	0
		Tolueno	1429	1603	1516	87
		Naftaleno	2073	2083	2078	5
n/m (m ⁻¹)		Anilina	3130	3130	3130	0
		Tolueno	11435	12820	12128	692
		Naftaleno	16581	16663	16622	41
Dn		Anilina	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tolueno	2,32	2,32	2,32	0,00
		Naftaleno	3,67	3,68	3,67	0,01
As		Anilina	1,23	1,23	1,23	0,00
		Tolueno	1,31	1,31	1,31	0,00
		Naftaleno	1,11	1,11	1,11	0,00
Rs		Naftal-Toluen	3,53	3,65	3,59	0,06

Tabela A53 - Col.14: Mater. de recheio nao extraído, nao irradiado, armazenado 3 meses

mistura 1

Parâmetros		Compostos		Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s		Metanol		2,09	2,09	2,09	0,00
		Acetona		2,56	2,56	2,56	0,00
		Benzonitrila	tR (min)	3,72	3,74	3,73	0,01
		Benzeno		6,16	6,20	6,18	0,02
		Tolueno		9,31	9,37	9,34	0,03
		Naftaleno		13,38	13,42	13,40	0,02
m e d i d o s		Acetona		0,21	0,22	0,22	0,01
		Benzonitrila	wh (min)	0,24	0,24	0,24	0,00
		Benzeno		0,26	0,26	0,26	0,00
		Tolueno		0,32	0,32	0,32	0,00
		Naftaleno		0,43	0,43	0,43	0,00
m e d i d o s		Acetona		1,85	1,85	1,85	0,00
		Benzonitrila	A (cm)	2,05	2,05	2,05	0,00
		Benzeno		2,55	2,50	2,53	0,03
		Tolueno		2,95	2,95	2,95	0,00
		Naftaleno		3,80	3,75	3,78	0,03
m e d i d o s		Acetona		0,80	0,80	0,80	0,00
		Benzonitrila	B (cm)	0,95	0,95	0,95	0,00
		Benzeno		1,00	1,05	1,03	0,02
		Tolueno		1,45	1,45	1,45	0,00
		Naftaleno		1,80	1,85	1,83	0,02
c a l c u l a d o s		Acetona	n	824	751	787	37
		Benzonitrila		1332	1347	1339	7
		Benzeno		3113	3153	3133	20
		Tolueno		4694	4754	4724	30
		Naftaleno		5369	5401	5385	16
c a l c u l a d o s		Acetona		6592	6007	6299	293
		Benzonitrila	n/m (m ⁻¹)	10657	10772	10715	57
		Benzeno		24900	25225	25063	162
		Tolueno		37548	38034	37791	243
		Naftaleno		42950	43203	43079	129
c a l c u l a d o s		Acetona		0,22	0,22	0,22	0,00
		Benzonitrila	Dm	0,78	0,79	0,78	0,00
		Benzeno		1,95	1,97	1,96	0,01
		Tolueno		3,45	3,48	3,47	0,01
		Naftaleno		5,40	5,42	5,41	0,01
c a l c u l a d o s		Acetona		2,31	2,31	2,31	0,00
		Benzonitrila	As	2,16	2,16	2,16	0,00
		Benzeno		2,55	2,58	2,47	0,08
		Tolueno		2,03	2,03	2,03	0,00
		Naftaleno		2,11	2,03	2,07	0,04
		Tol - Naftal	Rs	6,39	6,36	6,37	0,02

Tabela A50 - Col.14: Mater. de recheio nao extraído, irradiado em metanol, dose 60 KGy.

mistura 1

Parâmetros		Compostos		Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s		Metanol		2,20	2,20	2,20	0,00
		Acetona		2,51	2,52	2,52	0,00
		Benzonitrila	tR (min)	3,82	3,82	3,82	0,00
		Benzeno		6,55	6,48	6,52	0,03
		Tolueno		10,10	10,06	10,08	0,02
		Naftaleno		14,95	14,88	14,92	0,03
m e d i d o s		Acetona		0,20	0,20	0,20	0,00
		Benzonitrila	wh (min)	0,26	0,25	0,26	0,01
		Benzeno		0,31	0,31	0,31	0,00
		Tolueno		0,41	0,41	0,41	0,00
		Naftaleno		0,55	0,55	0,55	0,00
m e d i d o s		Acetona		1,20	1,20	1,25	0,05
		Benzonitrila	A (cm)	1,45	1,50	1,48	0,02
		Benzeno		1,60	1,80	1,70	0,10
		Tolueno		2,15	2,30	2,23	0,07
		Naftaleno		2,95	3,00	2,98	0,02
m e d i d o s		Acetona		0,80	0,80	0,80	0,00
		Benzonitrila	B (cm)	1,10	1,10	1,10	0,00
		Benzeno		1,20	1,25	1,23	0,02
		Tolueno		1,65	1,65	1,65	0,00
		Naftaleno		2,30	2,25	2,28	0,02
c a l c u l a d o s		Acetona		873	880	877	3
		Benzonitrila	n	1197	1295	1246	49
		Benzeno		2475	2423	2449	26
		Tolueno		3355	3338	3352	13
		Naftaleno		4097	4059	4078	19
c a l c u l a d o s		Acetona		6987	7043	7015	28
		Benzonitrila	n/m (m ⁻¹)	9576	10557	9956	391
		Benzeno		19804	19383	19593	211
		Tolueno		26919	26707	26813	105
		Naftaleno		32775	32469	32622	153
c a l c u l a d o s		Acetona		0,14	0,15	0,14	0,00
		Benzonitrila	Dm	0,74	0,74	0,74	0,00
		Benzeno		1,98	1,95	1,96	0,02
		Tolueno		3,59	3,57	3,58	0,01
		Naftaleno		5,80	5,76	5,78	0,02
c a l c u l a d o s		Acetona		1,50	1,63	1,56	0,05
		Benzonitrila	As	1,32	1,36	1,34	0,02
		Benzeno		1,33	1,44	1,39	0,05
		Tolueno		1,30	1,39	1,35	0,05
		Naftaleno		1,28	1,33	1,31	0,03
		Tol - Naftal	Rs	5,95	5,91	5,93	0,02

Tabela A51 - Coluna 14: Material de recheio nao extraido, irradiado em metanol, dose 60 KGy, armazenado 7 meses, mistura 2

Parametros		Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Compostos				
	tR (min)	0,87 4,74 10,59 12,26	0,87 4,74 10,57 12,27	0,87 4,74 10,53 12,27	0,00 0,00 0,01 0,00
	wh (min)	0,17 0,34 0,40	0,17 0,34 0,40	0,17 0,34 0,40	0,00 0,00 0,00
	A (cm)	1,05 1,90 2,10	1,10 1,90 2,05	1,08 1,90 2,08	0,02 0,00 0,02
	B (cm)	0,85 1,50 1,90	0,80 1,55 1,85	0,83 1,53 1,83	0,02 0,02 0,02
	n	4311 5379 5209	4311 5359 5218	4311 5369 5213	0 10 4
	n/m (m ⁻¹)	34487 43035 41673	34487 42873 41741	34487 42954 41707	0 81 34
	Dm	4,45 11,17 13,09	4,45 11,15 13,10	4,45 11,16 13,10	0,00 0,01 0,01
	As	1,24 1,27 1,17	1,38 1,23 1,11	1,31 1,25 1,14	0,07 0,02 0,03
	Ra	2,66	2,70	2,68	0,02
c a l c u l a d o s					
c a l c u l a d o s	Compostos				
	tR (min)	0,87 4,74 10,59 12,26	0,87 4,74 10,57 12,27	0,87 4,74 10,53 12,27	0,00 0,00 0,01 0,00
	wh (min)	0,17 0,34 0,40	0,17 0,34 0,40	0,17 0,34 0,40	0,00 0,00 0,00
	A (cm)	1,05 1,90 2,10	1,10 1,90 2,05	1,08 1,90 2,08	0,02 0,00 0,02
	B (cm)	0,85 1,50 1,90	0,80 1,55 1,85	0,83 1,53 1,83	0,02 0,02 0,02
	n	4311 5379 5209	4311 5359 5218	4311 5369 5213	0 10 4
	n/m (m ⁻¹)	34487 43035 41673	34487 42873 41741	34487 42954 41707	0 81 34
	Dm	4,45 11,17 13,09	4,45 11,15 13,10	4,45 11,16 13,10	0,00 0,01 0,01
	As	1,24 1,27 1,17	1,38 1,23 1,11	1,31 1,25 1,14	0,07 0,02 0,03
	Ra	2,66	2,70	2,68	0,02

Tabela A52 - Coluna 14: Material de recheio nao extraido, irradiado em metanol, dose 60 KHv, armazenado 7 meses, mistura 3

Parametros		Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Compostos				
	tR (min)	0,87 1,20 3,31 4,65	0,87 1,20 3,33 4,70	0,87 1,20 3,32 4,68	0,00 0,00 0,01 0,02
	wh (min)	0,15 0,13 0,17	0,15 0,13 0,17	0,15 0,13 0,17	0,00 0,00 0,00
	A (cm)	1,20 0,80 0,90	1,15 0,80 0,85	1,18 0,80 0,88	0,02 0,00 0,02
	B (cm)	0,75 0,50 0,90	0,70 0,65 0,90	0,73 0,63 0,90	0,03 0,02 0,00
	n	355 3595 4149	355 3539 4238	355 3617 4194	0 22 45
	n/m (m ⁻¹)	2839 28758 33189	2839 29107 33907	2839 28932 33548	0 174 359
	Dm	0,35 2,50 4,34	0,38 2,83 4,40	0,38 2,82 4,37	0,00 0,01 0,03
	As	1,60 1,33 1,00	1,64 1,23 0,94	1,62 1,28 0,97	0,02 0,05 0,03
	Ra	5,26	5,37	5,32	0,06
c a l c u l a d o s					
c a l c u l a d o s	Compostos				
	tR (min)	0,87 1,20 3,31 4,65	0,87 1,20 3,33 4,70	0,87 1,20 3,32 4,68	0,00 0,00 0,01 0,02
	wh (min)	0,15 0,13 0,17	0,15 0,13 0,17	0,15 0,13 0,17	0,00 0,00 0,00
	A (cm)	1,20 0,80 0,90	1,15 0,80 0,85	1,18 0,80 0,88	0,02 0,00 0,02
	B (cm)	0,75 0,50 0,90	0,70 0,65 0,90	0,73 0,63 0,90	0,03 0,02 0,00
	n	355 3595 4149	355 3539 4238	355 3617 4194	0 22 45
	n/m (m ⁻¹)	2839 28758 33189	2839 29107 33907	2839 28932 33548	0 174 359
	Dm	0,35 2,50 4,34	0,38 2,83 4,40	0,38 2,82 4,37	0,00 0,01 0,03
	As	1,60 1,33 1,00	1,64 1,23 0,94	1,62 1,28 0,97	0,02 0,05 0,03
	Ra	5,26	5,37	5,32	0,06

Tabela A63 - Col.15: Mater. de recheio nao extraido, nao irradiado, mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	2,16	2,16	2,16	0,00
	Acetona	2,47	2,46	2,47	0,00
	Benzonitrila	3,72	3,72	3,72	0,00
	Benzeno	6,36	6,34	6,35	0,01
	Tolueno	9,77	9,75	9,76	0,01
	Naftaleno	14,33	14,32	14,33	0,00
m e d i d o s	wh (min)	0,12	0,12	0,12	0,00
	Acetona	0,15	0,13	0,14	0,01
	Benzonitrila	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzeno	0,23	0,23	0,23	0,00
	Tolueno	0,33	0,33	0,33	0,00
	Naftaleno	0,60	0,55	0,58	0,02
m e d i d o s	A (cm)	0,75	0,70	0,73	0,03
	Acetona	0,90	0,90	0,90	0,00
	Benzonitrila	1,20	1,15	1,18	0,02
	Benzeno	1,75	1,75	1,75	0,00
	Tolueno	1,60	1,50	1,55	0,05
	Naftaleno	0,60	0,55	0,58	0,02
m e d i d o s	B (cm)	0,75	0,65	0,70	0,05
	Acetona	0,70	0,75	0,73	0,03
	Benzonitrila	1,10	1,10	1,10	0,00
	Benzeno	1,60	1,50	1,55	0,05
	Tolueno	1,60	1,50	1,55	0,05
	Naftaleno	0,60	0,55	0,58	0,02
c a l c u l a d o s	n	2349	2330	2340	9
	Acetona	3410	4540	3975	565
	Benzonitrila	8761	8706	8734	28
	Benzeno	10005	9964	9985	20
	Tolueno	10456	10441	10449	7
c a l c u l a d o s	n/m (m ⁻¹)	18794	18642	18718	76
	Acetona	27283	36324	31893	4520
	Benzonitrila	70092	69851	69972	220
	Benzeno	80043	79716	79880	164
	Tolueno	83648	83531	83590	58
	Naftaleno	0,14	0,14	0,14	0,00
c a l c u l a d o s	Dm	0,72	0,72	0,72	0,00
	Acetona	1,94	1,94	1,94	0,00
	Benzonitrila	3,52	3,51	3,52	0,00
	Benzeno	5,63	5,63	5,63	0,00
	Tolueno	1,00	1,00	1,00	0,00
c a l c u l a d o s	As	1,00	1,08	1,04	0,04
	Acetona	1,29	1,20	1,24	0,04
	Benzonitrila	1,09	1,05	1,07	0,02
	Benzeno	1,09	1,17	1,13	0,04
	Tolueno	9,58	9,61	9,59	0,01
	Naftaleno	9,58	9,61	9,59	0,01
	Tol - Naftal	9,58	9,61	9,59	0,01

Tabela A64 - Col.15: Mater. de recheio nao extraido, nao irradiado, armazenado 24 h.

Parâmetros	Compostos	Cromat 1			Cromat 2			Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	2,20	2,55	3,56	2,20	2,55	2,20	2,20	0,00
		2,55	2,55	5,94	2,55	2,55	2,55	2,55	0,00
		3,56	3,56	8,75	3,58	3,58	3,57	3,57	0,01
		5,94	5,94	12,26	5,91	5,91	5,93	5,93	0,01
		8,75	8,75	12,26	8,74	8,74	8,75	8,75	0,00
	Naftaleno	12,26			12,26		12,26	12,26	0,00
m e d i d o s	wh (min)	0,15	0,17	0,17	0,15	0,15	0,15	0,15	0,00
		0,17	0,17	0,19	0,17	0,17	0,17	0,17	0,00
		0,19	0,19	0,25	0,19	0,19	0,19	0,19	0,00
		0,25	0,25	0,32	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		0,32	0,32	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,01
	Naftaleno	0,32			0,31		0,32	0,32	0,01
m e d i d o s	A (cm)	1,20	1,15	1,25	1,20	1,20	1,20	1,20	0,00
		1,15	1,15	1,35	1,25	1,25	1,20	1,20	0,05
		1,35	1,35	1,50	1,35	1,35	1,30	1,30	0,05
		1,50	1,50	1,90	1,55	1,55	1,53	1,53	0,02
		1,90	1,90	2,00	2,00	2,00	1,95	1,95	0,05
	Naftaleno	1,90			2,00		1,95	1,95	0,05
m e d i d o s	B (cm)	0,75	0,90	0,90	0,85	0,85	0,80	0,80	0,05
		0,90	0,90	1,10	0,95	0,95	0,93	0,93	0,02
		1,10	1,10	1,70	1,20	1,20	1,15	1,15	0,05
		1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	0,00
		Naftaleno	1,70			1,70		1,70	1,70
c a l c u l a d o s	n	1603	2432	5420	1603	2432	1603	1603	0
		2432	2432	6783	2432	2432	2432	2432	14
		6783	6783	8139	6777	6777	6785	6785	8
		8139	8139	8673	8673	8673	8405	8405	267
		Naftaleno	8673			8673		8405	8405
c a l c u l a d o s	n/m (m ⁻¹)	12820	12820	12820	12820	12820	12820	12820	0
		12820	12820	19563	12820	12820	12820	12820	110
		19563	19563	43138	19563	19563	43138	43138	218
		43138	43138	54217	43138	43138	54279	54279	52
		54217	54217	69382	54217	54217	67248	67248	2134
	Naftaleno	69382			69382		67248	67248	2134
c a l c u l a d o s	Dm	0,16	0,62	0,62	0,16	0,16	0,16	0,16	0,00
		0,62	0,62	1,70	0,63	0,63	0,62	0,62	0,00
		1,70	1,70	2,97	1,69	1,69	1,69	1,69	0,01
		2,97	2,97	4,57	2,97	2,97	2,98	2,98	0,00
		Naftaleno	4,57			4,57		4,57	4,57
c a l c u l a d o s	As	1,60	1,28	1,47	1,41	1,41	1,51	1,51	0,09
		1,28	1,28	1,32	1,32	1,32	1,30	1,30	0,02
		1,47	1,47	1,36	1,47	1,47	1,49	1,49	0,01
		1,36	1,36	1,29	1,36	1,36	1,33	1,33	0,04
		Naftaleno	1,12			1,13		1,15	1,15
c a l c u l a d o s	Rs	7,25	7,25	7,40	7,25	7,40	7,32	7,32	0,08
		7,25	7,25	7,40	7,25	7,40	7,32	7,32	0,08
		7,25	7,25	7,40	7,25	7,40	7,32	7,32	0,08
		7,25	7,25	7,40	7,25	7,40	7,32	7,32	0,08
		Naftal	7,25			7,40		7,32	7,32

Tabela A65 - Coluna 15: Mater. de recheio nao extraido, nao irradiado, armazenado 7 meses, mistura 2

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
M e d i d o s	tR (min)	0,85 4,98 11,56 13,41	0,85 5,04 11,57 13,41	0,85 5,01 11,57 13,41	0,00 0,03 0,00 0,00
	wh (min)	0,15 0,32 0,37	0,16 0,32 0,38	0,16 0,32 0,38	0,00 0,00 0,00
	A (cm)	1,00 2,00 2,05	1,00 2,05 2,05	1,00 2,03 2,05	0,00 0,02 0,00
	B (cm)	0,80 1,60 2,00	0,80 1,65 2,00	0,80 1,63 2,00	0,00 0,03 0,00
C a l c u l a d o s	n	6112 7236 7284	5502 7249 5905	5807 7243 7095	305 6 189
	n/m (m ⁻¹)	4895 5780 5820	44016 57891 55244	46456 57941 56757	2440 50 1513
	Dn	4,86 12,60 14,78	4,93 12,61 14,78	4,89 12,61 14,78	0,04 0,01 0,00
	As	1,25 1,25 1,03	1,25 1,24 1,03	1,25 1,25 1,03	0,00 0,00 0,00
	Rs	3,16	3,09	3,12	0,03

Tabela A66 - Coluna 15: Material de recheio nao extraido, nao irradiado, armazenado 7 meses, mistura 3

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
M e d i d o s	tR (min)	0,85 1,18 3,44 4,92	0,85 1,18 3,45 4,92	0,85 1,18 3,45 4,92	0,00 0,00 0,00 0,00
	wh (min)	0,16 0,11 0,15	0,15 0,12 0,15	0,16 0,12 0,15	0,00 0,00 0,00
	A (cm)	1,80 0,75 0,95	1,75 0,75 0,90	1,78 0,75 0,93	0,02 0,00 0,02
	B (cm)	0,65 0,65 0,60	0,70 0,85 0,85	0,68 0,65 0,83	0,02 0,00 0,02
C a l c u l a d o s	n	302 5423 5966	302 4583 5966	302 5003 5966	0 420 0
	n/m (m ⁻¹)	2413 43383 47724	2413 36865 47724	2413 40025 47724	0 3359 0
	Dn	0,39 3,05 4,79	0,39 3,05 4,79	0,39 3,05 4,79	0,00 0,01 0,00
	As	2,77 1,15 1,19	2,50 1,15 1,08	2,63 1,15 1,12	0,13 0,00 0,06
	Rs	6,70	6,41	6,55	0,15

Tabela A67 - Coluna 15: Mater. de recheio nao extraido, nao irradiado, armazenado 24 meses, mistura 2

Parâmetros		Compostos		Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	Metanol	2,07	2,07	2,07	2,07	0,00
		Naftaleno	11,56	11,56	11,56	11,56	0,00
		Fluoreno	25,33	25,34	25,34	25,34	0,00
		Fenantreno	29,21	29,22	29,22	29,22	0,01
	wh (min)	Naftaleno	0,35	0,36	0,36	0,36	0,00
c a l c u l a d o s		Fluoreno	0,73	0,72	0,73	0,73	0,00
		Fenantreno	0,83	0,84	0,84	0,84	0,00
	A (cm)	Naftaleno	2,15	2,10	2,13	2,13	0,03
		Fluoreno	3,65	3,60	3,63	3,63	0,02
		Fenantreno	4,20	4,25	4,23	4,23	0,02
c a l c u l a d o s	B (cm)	Naftaleno	1,70	1,75	1,73	1,73	0,02
		Fluoreno	3,60	3,60	3,60	3,60	0,00
		Fenantreno	4,20	4,20	4,20	4,20	0,00
	n	Naftaleno	5718	5718	5718	5718	0
		Fluoreno	6676	6688	6772	6772	96
c a l c u l a d o s		Fenantreno	6868	6710	6769	6769	79
	n/m (m ⁻¹)	Naftaleno	45741	45741	45741	45741	0
		Fluoreno	53409	54945	54176	54176	769
		Fenantreno	54941	53578	54309	54309	632
	Da	Naftaleno	4,58	4,58	4,56	4,56	0,00
c a l c u l a d o s		Fluoreno	11,24	11,24	11,24	11,24	0,00
		Fenantreno	13,11	13,12	13,11	13,11	0,00
	As	Naftaleno	1,26	1,20	1,23	1,23	0,03
		Fluoreno	1,01	1,00	1,01	1,01	0,01
		Fenantreno	1,00	1,01	1,01	1,01	0,01
c a l c u l a d o s	Rs	Fenant-Fluor	2,93	2,93	2,93	2,93	0,00

Tabela A68 - Coluna 15: Material de recheio nao extraido, nao irradiado, armazenado 24 meses, mistura 3

Parâmetros		Compostos		Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	tR (min)	Metanol	0,83	0,83	0,83	0,83	0,00
		Anilina	1,15	1,15	1,15	1,15	0,00
		Tolueno	2,90	2,80	2,80	2,90	0,00
		Naftaleno	4,66	4,66	4,66	4,66	0,00
	wh (min)	Anilina	0,10	0,11	0,11	0,11	0,00
c a l c u l a d o s		Tolueno	0,11	0,13	0,12	0,12	0,01
		Naftaleno	0,14	0,14	0,14	0,14	0,00
	A (cm)	Anilina	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00
		Tolueno	0,60	0,65	0,63	0,63	0,02
		Naftaleno	0,75	0,75	0,75	0,75	0,00
c a l c u l a d o s	B (cm)	Anilina	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00
		Tolueno	0,60	0,65	0,63	0,63	0,02
		Naftaleno	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
	n	Anilina	733	606	670	670	64
		Tolueno	3854	2759	3307	3307	547
c a l c u l a d o s		Naftaleno	6117	6144	6130	6130	13
	n/m (m ⁻¹)	Anilina	5867	4848	5358	5358	509
		Tolueno	30832	22075	26454	26454	4378
		Naftaleno	48937	48148	49043	49043	105
	Da	Anilina	0,39	0,39	0,39	0,39	0,00
c a l c u l a d o s		Tolueno	2,49	2,49	2,49	2,49	0,00
		Naftaleno	4,60	4,61	4,61	4,61	0,01
	As	Anilina	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
		Tolueno	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
		Naftaleno	1,07	1,07	1,07	1,07	0,00
c a l c u l a d o s	Rs	Naftal-Toluen	6,24	7,67	7,96	7,96	0,28

APÊNDICE B

REGIÕES DE ABSORÇÃO MOSTRADAS NOS ESPECTROS DOS MATERIAIS DE
RECHEIO ESTUDADOS

Material de Recheio	Nº de onda (cm^{-1})/Grupo característico			
	3500 $\equiv\text{Si-OH}$	2900 CH_2, CH_3	1100 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$	800 $\equiv\text{Si-CH}_3$
Extraído	X	X	X	X
Não-extraído	X	X	X	X
3 (40-H)	X	X	X	X
4 (40-N)	X	X	X	X
5 (100-H)	X	X	X	X
7 (60-M)	X	X	X	X
8 (100-M)	X	X	X	X
9 (100-N)	X	X	X	X
10 (40-M)	X	X	X	X
12 (40-H)	X	X	X	X
13 (40-N)	X	X	X	X
14 (40-M)	X	X	X	X

APÊNDICE C

TABELAS COM OS TESTES DE LAVAGEM COM AS COLUNAS 11(60-N) E 15 NÃO IRRADIADAS

Tabela C2 - Col.15: Mater. de recheio nao irradi., teste de lavagem (100 x volume coluna), mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	0,82	0,82	0,82	0,00
	Acetona	0,94	0,96	0,95	0,01
	Benzonitrila	1,38	1,38	1,37	0,01
	Benzeno	2,28	2,30	2,28	0,02
	Tolueno	3,31	3,34	3,33	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	4,63	4,72	4,68	0,04
	Acetona	0,07	0,07	0,07	0,00
	Benzonitrila	0,08	0,08	0,08	0,00
	Benzeno	0,09	0,09	0,09	0,00
	Tolueno	0,10	0,10	0,10	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,13	0,13	0,13	0,00
	Acetona	0,50	0,50	0,50	0,00
	Benzonitrila	0,55	0,50	0,53	0,03
	Benzeno	0,55	0,55	0,55	0,00
	Tolueno	0,65	0,65	0,65	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,75	0,75	0,75	0,00
	Acetona	0,45	0,40	0,43	0,02
	Benzonitrila	0,45	0,40	0,43	0,02
	Benzeno	0,40	0,45	0,43	0,02
	Tolueno	0,50	0,50	0,50	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,75	0,75	0,75	0,00
	Acetona	1000	1043	1021	22
	Benzonitrila	1603	1650	1626	24
	Benzeno	3496	3621	3659	62
	Tolueno	6075	6186	6130	55
m e d i d o s	Naftaleno	7034	7310	7172	138
	Acetona	7999	8343	8171	172
	Benzonitrila	12820	13200	13010	190
	Benzeno	27972	28971	28471	499
	Tolueno	48601	49486	49044	442
m e d i d o s	Naftaleno	56269	58478	57373	1104
	Acetona	0,15	0,17	0,16	0,01
	Benzonitrila	0,66	0,68	0,67	0,01
	Benzeno	1,76	1,80	1,78	0,02
	Tolueno	3,04	3,07	3,05	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	4,65	4,76	4,70	0,05
	Acetona	1,11	1,25	1,10	0,07
	Benzonitrila	1,22	1,25	1,24	0,01
	Benzeno	1,38	1,22	1,30	0,03
	Tolueno	1,30	1,30	1,30	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	1,00	1,00	1,00	0,00
	Tol - Naftal	6,75	7,06	6,91	0,15

Tabela C1 - Col.15: Mater. de recheio nao irradi., teste de lavagem (0 x Volume coluna) mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	0,83	0,83	0,83	0,00
	Acetona	0,98	0,86	0,97	0,01
	Benzonitrila	1,48	1,38	1,43	0,05
	Benzeno	2,40	2,40	2,40	0,00
	Tolueno	3,41	3,44	3,43	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	5,02	5,02	5,02	0,00
	Acetona	0,07	0,07	0,07	0,00
	Benzonitrila	0,08	0,08	0,08	0,00
	Benzeno	0,09	0,09	0,09	0,00
	Tolueno	0,11	0,12	0,12	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,14	0,14	0,14	0,00
	Acetona	0,35	0,30	0,33	0,02
	Benzonitrila	0,50	0,45	0,48	0,02
	Benzeno	0,50	0,55	0,53	0,03
	Tolueno	0,70	0,70	0,70	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,80	0,80	0,80	0,00
	Acetona	0,30	0,35	0,33	0,02
	Benzonitrila	0,40	0,45	0,43	0,02
	Benzeno	0,45	0,50	0,48	0,02
	Tolueno	0,55	0,60	0,58	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	0,80	0,80	0,80	0,00
	Acetona	1087	1043	1065	22
	Benzonitrila	1898	1650	1774	124
	Benzeno	3943	3943	3943	0
	Tolueno	5329	4557	4943	386
m e d i d o s	Naftaleno	7129	7129	7129	0
	Acetona	8695	8343	8519	176
	Benzonitrila	15182	13200	14191	991
	Benzeno	31545	31545	31545	0
	Tolueno	42630	36454	39542	3088
m e d i d o s	Naftaleno	57035	57035	57035	0
	Acetona	0,18	0,16	0,17	0,01
	Benzonitrila	0,78	0,66	0,72	0,06
	Benzeno	1,89	1,89	1,89	0,00
	Tolueno	3,11	3,14	3,13	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	5,05	5,05	5,05	0,00
	Acetona	1,17	0,86	1,01	0,15
	Benzonitrila	1,25	1,00	1,13	0,13
	Benzeno	1,11	1,10	1,11	0,01
	Tolueno	1,27	1,17	1,22	0,05
m e d i d o s	Naftaleno	1,00	1,00	1,00	0,00
	Tol - Naftal	7,58	7,15	7,37	0,21

Tabela C3 - Col.15: Mater. de recheio nao irradi., teste de lavagem
(350 x volume coluna), mistura 1

Parametros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	0,81	0,81	0,81	0,00
	Acetona	0,96	0,96	0,96	0,00
	Benzonitrila	1,36	1,36	1,36	0,00
	Benzeno	2,27	2,28	2,28	0,00
	Tolueno	3,38	3,37	3,38	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	4,78	4,77	4,78	0,00
	Acetona	0,07	0,07	0,07	0,00
	Benzonitrila	0,08	0,08	0,08	0,00
	Benzeno	0,08	0,08	0,08	0,00
	Tolueno	0,10	0,10	0,10	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,13	0,13	0,13	0,00
	Acetona	0,40	0,45	0,43	0,02
	Benzonitrila	0,45	0,55	0,50	0,05
	Benzeno	0,50	0,48	0,49	0,02
	Tolueno	0,60	0,55	0,58	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	0,75	0,70	0,73	0,03
	Acetona	0,35	0,45	0,40	0,05
	Benzonitrila	0,45	0,50	0,48	0,02
	Benzeno	0,45	0,40	0,43	0,02
	Tolueno	0,50	0,45	0,48	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	0,70	0,70	0,70	0,00
	Acetona	1043	1043	1043	0
	Benzonitrila	1603	1603	1603	0
	Benzeno	4465	4504	4484	20
	Tolueno	6335	6237	6316	19
m e d i d o s	Naftaleno	7497	7465	7481	16
	Acetona	8343	8343	8343	0
	Benzonitrila	12620	12620	12620	0
	Benzeno	35716	36031	35874	158
	Tolueno	50679	50379	50529	150
m e d i d o s	Naftaleno	59974	59723	59848	125
	Acetona	0,19	0,19	0,19	0,00
	Benzonitrila	0,68	0,68	0,68	0,00
	Benzeno	1,80	1,81	1,81	0,01
	Tolueno	3,17	3,16	3,17	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	4,90	4,89	4,90	0,01
	Acetona	1,14	1,00	1,07	0,07
	Benzonitrila	1,00	1,10	1,05	0,05
	Benzeno	1,11	1,13	1,12	0,01
	Tolueno	1,20	1,22	1,21	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	1,07	1,00	1,04	0,04
	Tol - Naftal	7,16	7,16	7,16	0,00
c a l c u l a d o s					
Rs					

Tabela C4 - Col.15: Mater. de recheio nao irradi., teste de lavagem
(500 x volume coluna), mistura 1

Parametros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	0,83	0,83	0,83	0,00
	Acetona	0,96	0,96	0,96	0,00
	Benzonitrila	1,38	1,38	1,38	0,00
	Benzeno	2,30	2,30	2,30	0,00
	Tolueno	3,42	3,44	3,43	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	4,90	4,90	4,90	0,00
	Acetona	0,07	0,07	0,07	0,00
	Benzonitrila	0,08	0,08	0,08	0,00
	Benzeno	0,09	0,09	0,09	0,00
	Tolueno	0,10	0,10	0,10	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,14	0,13	0,14	0,00
	Acetona	0,45	0,45	0,45	0,00
	Benzonitrila	0,50	0,50	0,50	0,00
	Benzeno	0,60	0,50	0,55	0,05
	Tolueno	0,60	0,55	0,63	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	0,75	0,75	0,75	0,00
	Acetona	0,40	0,35	0,38	0,03
	Benzonitrila	0,40	0,40	0,40	0,00
	Benzeno	0,40	0,40	0,40	0,00
	Tolueno	0,50	0,50	0,50	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,70	0,70	0,70	0,00
	Acetona	1043	1043	1043	0
	Benzonitrila	1650	1650	1650	0
	Benzeno	3621	3621	3621	0
	Tolueno	6486	6562	6524	38
m e d i d o s	Naftaleno	6793	7878	7335	543
	Acetona	8343	8343	8343	0
	Benzonitrila	13200	13200	13200	0
	Benzeno	26971	26971	26971	0
	Tolueno	51865	52494	52190	304
m e d i d o s	Naftaleno	54341	63023	58682	4341
	Acetona	0,16	0,16	0,16	0,00
	Benzonitrila	0,66	0,66	0,66	0,00
	Benzeno	1,77	1,77	1,77	0,00
	Tolueno	3,12	3,14	3,13	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	4,90	4,90	4,90	0,00
	Acetona	1,13	1,29	1,21	0,08
	Benzonitrila	1,25	1,25	1,25	0,00
	Benzeno	1,50	1,25	1,38	0,12
	Tolueno	1,20	1,30	1,25	0,05
m e d i d o s	Naftaleno	1,07	1,07	1,07	0,00
	Tol - Naftal	7,26	7,47	7,36	0,11
c a l c u l a d o s					
Rs					

Tabela C5 - Col.15: Mater. de recheio nao irradi., teste de lavagem (1000 x volume colunaz), mistura 1

Parametros	Compostos	Cromat 1		Cromat 2		Média	Desvio
m e d i d o s	tr (min)	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,00
	Acetona	0,85	0,86	0,86	0,86	0,86	0,00
	Benzonitrila	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	0,00
	Benzeno	2,26	2,29	2,29	2,29	2,29	0,03
	Tolueno	3,40	3,46	3,46	3,43	3,43	0,03
c a l c u l a d o s	Naftaleno	4,82	4,92	4,92	4,87	4,87	0,05
	Acetona	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,00
	Benzonitrila	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,00
	Benzeno	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,00
	Tolueno	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,00
	Acetona	0,45	0,40	0,40	0,43	0,43	0,02
	Benzonitrila	0,40	0,50	0,50	0,45	0,45	0,05
	Benzeno	0,50	0,55	0,55	0,53	0,53	0,03
	Tolueno	0,60	0,65	0,65	0,63	0,63	0,02
c a l c u l a d o s	Naftaleno	0,75	0,80	0,80	0,78	0,78	0,03
	Acetona	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,00
	Benzonitrila	0,35	0,40	0,40	0,38	0,38	0,03
	Benzeno	0,45	0,40	0,40	0,43	0,43	0,02
	Tolueno	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,60	0,65	0,65	0,63	0,63	0,02
	Acetona	1021	1043	1043	1032	1032	11
	Benzonitrila	1650	1650	1650	1650	1650	0
	Benzeno	4425	3685	3685	4055	4055	370
	Tolueno	6410	5948	5948	5948	5948	462
c a l c u l a d o s	Naftaleno	7623	6848	6848	7235	7235	387
	Acetona	8170	8343	8343	8257	8257	86
	Benzonitrila	13200	13200	13200	13200	13200	0
	Benzeno	36402	29477	29477	32439	32439	2963
	Tolueno	51280	43889	43889	47585	47585	3695
m e d i d o s	Naftaleno	60982	54786	54786	57884	57884	3098
	Acetona	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,01
	Benzonitrila	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,00
	Benzeno	1,69	1,76	1,76	1,73	1,73	0,04
	Tolueno	3,05	3,12	3,12	3,08	3,08	0,04
c a l c u l a d o s	Naftaleno	4,74	4,86	4,86	4,80	4,80	0,06
	Acetona	1,50	1,33	1,33	1,42	1,42	0,08
	Benzonitrila	1,14	1,25	1,25	1,20	1,20	0,05
	Benzeno	1,11	1,38	1,38	1,24	1,24	0,13
	Tolueno	1,20	1,30	1,30	1,25	1,25	0,05
m e d i d o s	Naftaleno	1,25	1,23	1,23	1,24	1,24	0,01
	Tol - Naftal	7,27	6,87	6,87	7,07	7,07	0,20

Tabela C5 - Col.11: Mater. de recheio irradiado em nitrogenio, dose 80 KGy, mistura 1

Parametros	Compostos	Cromat 1		Cromat 2		Média	Desvio
m e d i d o s	tr (min)	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,00
	Acetona	1,02	1,01	1,01	1,02	1,02	0,01
	Benzonitrila	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	0,00
	Benzeno	2,15	2,14	2,14	2,15	2,15	0,01
	Tolueno	3,02	3,01	3,01	3,02	3,02	0,01
c a l c u l a d o s	Naftaleno	4,33	4,32	4,32	4,33	4,33	0,01
	Acetona	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,00
	Benzonitrila	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00
	Benzeno	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,00
	Tolueno	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,00
	Acetona	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,00
	Benzonitrila	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,00
	Benzeno	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,00
	Tolueno	0,70	0,65	0,65	0,68	0,68	0,04
c a l c u l a d o s	Naftaleno	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,00
	Acetona	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00
	Benzonitrila	0,50	0,55	0,55	0,53	0,53	0,04
	Benzeno	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
	Tolueno	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,00
	Acetona	901	894	894	893	893	12
	Benzonitrila	1118	1118	1118	1118	1118	0
	Benzeno	2118	2089	2089	2108	2108	14
	Tolueno	3512	3489	3489	3500	3500	16
c a l c u l a d o s	Naftaleno	4621	4599	4599	4610	4610	15
	Acetona	7211	7071	7071	7141	7141	99
	Benzonitrila	8945	8945	8945	8945	8945	0
	Benzeno	16947	16789	16789	16868	16868	111
	Tolueno	28086	27910	27910	28003	28003	131
m e d i d o s	Naftaleno	36984	36794	36794	36879	36879	121
	Acetona	0,20	0,19	0,19	0,19	0,19	0,01
	Benzonitrila	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,00
	Benzeno	1,53	1,52	1,52	1,52	1,52	0,01
	Tolueno	2,55	2,54	2,54	2,55	2,55	0,01
c a l c u l a d o s	Naftaleno	4,09	4,08	4,08	4,09	4,09	0,01
	Acetona	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	0,00
	Benzonitrila	1,10	1,00	1,00	1,05	1,05	0,07
	Benzeno	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	0,00
	Tolueno	1,08	1,00	1,00	1,04	1,04	0,05
m e d i d o s	Naftaleno	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
	Tol - Naftal	5,71	5,71	5,71	5,71	5,71	0,00

Tabela C7 - Col.11: Mater. de recheio irradiado em nitrogênio, dose 60 KGy, teste de lavagem(100 x Volume coluna), mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	0,87	0,86	0,87	0,00
	Acetona	1,03	1,03	1,03	0,00
	Benzonitrila	1,42	1,42	1,42	0,00
	Benzeno	2,18	2,19	2,19	0,01
	Tolueno	3,05	3,05	3,05	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	4,50	4,52	4,51	0,01
	Acetona	0,08	0,08	0,08	0,00
	Benzonitrila	0,10	0,10	0,10	0,00
	Benzeno	0,11	0,11	0,11	0,00
	Tolueno	0,13	0,12	0,13	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	0,15	0,15	0,15	0,00
	Acetona	0,55	0,55	0,55	0,00
	Benzonitrila	0,50	0,55	0,53	0,03
	Benzeno	0,70	0,70	0,70	0,00
	Tolueno	0,70	0,75	0,73	0,03
m e d i d o s	Naftaleno	0,85	0,85	0,85	0,00
	Acetona	0,50	0,45	0,48	0,02
	Benzonitrila	0,50	0,50	0,50	0,00
	Benzeno	0,65	0,65	0,65	0,00
	Tolueno	0,70	0,70	0,70	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,80	0,85	0,83	0,02
	Acetona	919	919	919	0
	Benzonitrila	1118	1118	1118	0
	Benzeno	2178	2198	2188	0
	Tolueno	3052	3082	3017	255
m e d i d o s	Naftaleno	4991	5035	5013	22
	Acetona	7353	7353	7353	0
	Benzonitrila	8945	8945	8945	0
	Benzeno	17423	17583	17503	0
	Tolueno	24418	28657	26537	2120
m e d i d o s	Naftaleno	39924	40280	40102	178
	Acetona	0,13	0,20	0,19	0,01
	Benzonitrila	0,63	0,65	0,64	0,01
	Benzeno	1,51	1,55	1,53	0,02
	Tolueno	2,51	2,55	2,53	0,02
m e d i d o s	Naftaleno	4,17	4,25	4,21	0,04
	Acetona	1,10	1,22	1,16	0,06
	Benzonitrila	1,00	1,10	1,05	0,05
	Benzeno	1,08	1,08	1,03	0,00
	Tolueno	1,00	1,07	1,04	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	1,06	1,00	1,03	0,03
	Tol - Naftal	6,10	6,25	6,25	0,16

Tabela C8 - Col.11: Mater. de recheio irradiado em nitrogênio, dose 60 KGy, teste de lavagem(350 x Volume coluna), mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	0,87	0,87	0,87	0,00
	Acetona	1,00	1,01	1,01	0,00
	Benzonitrila	1,43	1,44	1,44	0,00
	Benzeno	2,17	2,17	2,17	0,00
	Tolueno	3,10	3,09	3,10	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	4,53	4,47	4,50	0,03
	Acetona	0,08	0,08	0,08	0,00
	Benzonitrila	0,10	0,09	0,10	0,01
	Benzeno	0,11	0,11	0,11	0,00
	Tolueno	0,12	0,13	0,13	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	0,15	0,15	0,15	0,00
	Acetona	0,50	0,55	0,53	0,02
	Benzonitrila	0,55	0,50	0,53	0,03
	Benzeno	0,65	0,60	0,63	0,02
	Tolueno	0,75	0,75	0,75	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,95	1,00	0,98	0,03
	Acetona	0,40	0,45	0,43	0,02
	Benzonitrila	0,45	0,50	0,43	0,02
	Benzeno	0,50	0,50	0,50	0,00
	Tolueno	0,65	0,65	0,65	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	0,90	0,85	0,88	0,02
	Acetona	866	884	875	9
	Benzonitrila	1134	1420	1277	143
	Benzeno	2158	2158	2158	0
	Tolueno	3701	3133	3417	284
m e d i d o s	Naftaleno	5057	4924	4991	67
	Acetona	6931	7071	7001	70
	Benzonitrila	9071	11356	10214	1142
	Benzeno	17263	17263	17263	0
	Tolueno	28604	25062	27333	2271
m e d i d o s	Naftaleno	40458	39393	39925	532
	Acetona	0,15	0,16	0,16	0,01
	Benzonitrila	0,64	0,66	0,65	0,01
	Benzeno	1,49	1,49	1,49	0,00
	Tolueno	2,56	2,55	2,56	0,01
m e d i d o s	Naftaleno	4,21	4,14	4,17	0,03
	Acetona	1,25	1,22	1,24	0,01
	Benzonitrila	1,22	1,00	1,11	0,11
	Benzeno	1,30	1,20	1,25	0,05
	Tolueno	1,15	1,15	1,15	0,00
m e d i d o s	Naftaleno	1,05	1,18	1,12	0,06
	Tol - Naftal	6,23	5,80	6,02	0,22

Tabela C9 - Col.11: Mater. de recheio irradiado em nitrogênio, dose 80 Kgy, teste de lavagem(500 x Volume coluna), mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	0.87	0.37	0.87	0.00
	Acetona	1.02	1.00	1.01	0.01
	Benzonitrila	1.44	1.43	1.44	0.00
	Benzeno	2.17	2.15	2.17	0.01
	Tolueno	3.05	3.04	3.05	0.01
m e d i d o s	Naftaleno	4.43	4.37	4.40	0.03
	Acetona	0.10	0.10	0.10	0.00
	Benzonitrila	0.11	0.11	0.11	0.00
	Benzeno	0.12	0.12	0.12	0.00
	Tolueno	0.14	0.13	0.14	0.00
m e d i d o s	Naftaleno	0.16	0.15	0.16	0.00
	Acetona	0.60	0.60	0.60	0.00
	Benzonitrila	0.65	0.65	0.65	0.00
	Benzeno	0.70	0.70	0.70	0.00
	Tolueno	0.80	0.85	0.83	0.02
m e d i d o s	Naftaleno	1.00	0.95	0.98	0.02
	Acetona	0.55	0.40	0.48	0.08
	Benzonitrila	0.60	0.60	0.60	0.00
	Benzeno	0.60	0.60	0.60	0.00
	Tolueno	0.70	0.65	0.68	0.02
m e d i d o s	Naftaleno	0.90	0.80	0.85	0.05
	Acetona	577	555	566	11
	Benzonitrila	937	937	937	7
	Benzeno	1813	1797	1805	8
	Tolueno	2832	3032	2932	200
m e d i d o s	Naftaleno	4251	4706	4479	228
	Acetona	4615	4436	4526	90
	Benzonitrila	7602	7497	7549	53
	Benzeno	14506	14373	14439	67
	Tolueno	21054	24258	22656	1602
m e d i d o s	Naftaleno	34006	37651	35828	1822
	Acetona	0.17	0.15	0.16	0.01
	Benzonitrila	0.66	0.64	0.65	0.01
	Benzeno	1.49	1.48	1.49	0.01
	Tolueno	2.51	2.49	2.50	0.01
m e d i d o s	Naftaleno	4.09	4.02	4.06	0.03
	Acetona	1.09	1.50	1.30	0.20
	Benzonitrila	1.08	1.08	1.08	0.00
	Benzeno	1.17	1.17	1.17	0.00
	Tolueno	1.14	1.31	1.23	0.08
m e d i d o s	Naftaleno	1.11	1.19	1.15	0.04
	Tol - Naftal	5.41	5.59	5.50	0.09

Tabela C10- Col.11: Mater. de recheio irradiado em nitrogênio, dose 60 Kgy, teste de lavagem(1000 x Volume coluna), mistura 1

Parâmetros	Compostos	Cromat 1	Cromat 2	Média	Desvio
m e d i d o s	Metanol	0.85	0.85	0.85	0.00
	Acetona	1.04	1.02	1.03	0.01
	Benzonitrila	1.46	1.44	1.45	0.01
	Benzeno	2.16	2.16	2.16	0.00
	Tolueno	3.05	3.03	3.04	0.01
m e d i d o s	Naftaleno	4.41	4.35	4.38	0.03
	Acetona	0.09	0.09	0.09	0.00
	Benzonitrila	0.11	0.11	0.11	0.00
	Benzeno	0.12	0.12	0.12	0.00
	Tolueno	0.13	0.13	0.13	0.00
m e d i d o s	Naftaleno	0.16	0.16	0.16	0.00
	Acetona	0.55	0.60	0.58	0.02
	Benzonitrila	0.65	0.65	0.65	0.00
	Benzeno	0.75	0.70	0.73	0.03
	Tolueno	0.80	0.80	0.80	0.00
m e d i d o s	Naftaleno	1.00	1.00	1.00	0.00
	Acetona	0.50	0.40	0.45	0.05
	Benzonitrila	0.55	0.50	0.53	0.03
	Benzeno	0.50	0.55	0.53	0.03
	Tolueno	0.65	0.65	0.65	0.00
m e d i d o s	Naftaleno	0.90	0.85	0.88	0.02
	Acetona	740	712	726	14
	Benzonitrila	977	950	954	13
	Benzeno	1797	1797	1797	0
	Tolueno	3052	3012	3032	20
m e d i d o s	Naftaleno	4212	4099	4156	57
	Acetona	5923	5698	5811	113
	Benzonitrila	7815	7502	7708	106
	Benzeno	14373	14373	14373	0
	Tolueno	24418	24099	24258	160
m e d i d o s	Naftaleno	33700	32789	33245	455
	Acetona	0.22	0.20	0.21	0.01
	Benzonitrila	0.72	0.69	0.71	0.01
	Benzeno	1.54	1.54	1.54	0.00
	Tolueno	2.59	2.56	2.58	0.01
m e d i d o s	Naftaleno	4.19	4.12	4.15	0.04
	Acetona	1.10	1.50	1.30	0.20
	Benzonitrila	1.18	1.30	1.24	0.06
	Benzeno	1.50	1.27	1.39	0.11
	Tolueno	1.23	1.23	1.23	0.00
m e d i d o s	Naftaleno	1.11	1.18	1.14	0.03
	Tol - Naftal	5.52	5.38	5.44	0.08