

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da
tese defendida por Tania Akiko Anazawa e
aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 31 de janeiro de 1992.



Prof^a Dr^a Isabel Cristina Sales Fontes Jardim

IMOBILIZAÇÃO POR RADIAÇÃO GAMA DE
FASE ESTACIONÁRIA LÍQUIDA SOBRE SUPORTE
DE SÍLICA PARA USO EM CROMATOGRAFIA
LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

TANIA AKIKO ANAZAWA

TESE DE MESTRADO

ORIENTADORA: PROF^a DR^a ISABEL CRISTINA SALES FONTES JARDIM



*Aos meus pais, por todo apoio
e compreensão.*

*Aos meus irmãos Roberto Jaba e Luiz, as
minhas cunhadas Sueli² e aos
meus sobrinhos pela amizade,
colaboração e apoio.*

Dedico esta tese.

Agradecimentos

- À Prof^ª Dr^ª Isabel Cristina Sales Fontes Jardim por sua amizade, dedicação, orientação segura e constante, acompanhando dia a dia o desenvolvimento do trabalho experimental.
- Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins pelas sugestões e pela colaboração nos trabalhos de laboratório.
- À Prof^ª Dr^ª Carol H. Collins pelo esclarecimento das dúvidas.
- Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem pelo auxílio prestado na análise de infra-vermelho.
- Às amigas Helena e Maria Amélia pelo constante apoio, amizade e alegre convivência.
- À Lúcia e Solange pela amizade e pelo auxílio prestado na correção desta tese.
- Ao Joãozinho pelo auxílio prestado no laboratório e pela amizade.
- Ao Walter (Waltinho) pela confecção dos tubos das colunas e demais peças.
- Aos amigos do laboratório Hormesino, Chico, Pancho, Dedé, Marcelo, Sônia, Cláudia, Sérgio, Fátima, Paulo e Rosana pela agradável convivência e pela amizade.
- Ao Pancho, Lúcia, Paulo e Sônia pela ajuda na utilização do microcomputador.
- À Neusa, Sílvia e Rita pela ajuda nas medidas de área superficial.
- Ao meu irmão Roberto Jaba pela digitação e montagem da tese.
- Ao Iveraldo pela execução dos desenhos.
- À IBRAS - CBO pela irradiação do material de recheio utilizado neste trabalho.
- Ao Prof. Arana Varela, UNESP, pelas medidas de porosidade.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.
- Ao Instituto de Química pela oportunidade concedida.
- À todas as pessoas que, de alguma maneira, contribuíram para que este trabalho se realizasse.

Índice

	página
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	x
Resumo	xii
Abstract	xiv
I Introdução	1
I.1 Considerações Gerais Sobre Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	1
I.1.1 CLAE com fase reversa	3
I.1.2 Fase estacionária líquida	4
I.1.3 Suporte cromatográfico	5
I.2 Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas para CLAE	7
I.2.1 Revisão sobre imobilização de fases estacionárias para CLAE, via radiação gama	8
I.3 Radiação Gama	11
I.3.1 Conceitos básicos de radiação	11
I.3.2 Fontes de radiação	12
I.3.3 Interação dos raios gama com a matéria	13
I.3.4 Efeitos da radiação gama em polímeros	16
I.4 Enchimento de Colunas Cromatográficas	17
I.4.1 Métodos de enchimento	20
I.5 Avaliação de Colunas para CLAE	22

	página
II Ojetivos	28
III Parte Experimental	30
III.1 Materiais	30
III.1.1 Reagentes e solventes	30
III.1.1.1 Purificação do tetracloreto de carbono	31
III.1.2 Gases empregados	31
III.1.3 Fase estacionária líquida	31
III.1.4 Suporte cromatográfico	32
III.1.5 Fase estacionária comercial	32
III.1.6 Coluna empregada para CLAE	32
III.1.6.1 Materiais utilizados na confecção de colunas para CLAE	32
III.1.6.2 Confecção e polimento da superfície interna de tubos para colunas cromatográficas	33
III.2 Equipamentos	33
III.3 Preparação do Material de Recheio	34
III.3.1 Escolha da fase estacionária líquida e do suporte	34
III.3.2 Recobrimento do suporte	34
III.3.3 Quantidade de fase estacionária líquida sobre o suporte	35
III.3.4 Selagem das amostras para irradiação	36
III.3.5 Imobilização por irradiação gama	38
III.4 Técnicas Empregadas para Avaliação do Material de Recheio	38
III.4.1 Testes químicos com o material de recheio	38
III.4.1.1 Extração por solventes	38
III.4.1.2 Análise elementar	41

III.4.2	Testes físicos com o material de recheio	41
III.4.2.1	Espectroscopia no infra-vermelho	41
III.4.2.2	Análise termogravimétrica	41
III.4.2.3	Medidas de área superficial (S_{BET})	42
III.4.2.4	Medidas de diâmetro médio e volume específico dos poros	42
III.4.3	Testes Cromatográficos	42
III.4.3.1	Enchimento de colunas	42
III.4.3.1.1	Preparação da bomba de enchimento	42
III.4.3.1.2	Procedimento de enchimento	43
III.4.3.1.3	Escolha do solvente e da concen- tração da suspensão	46
III.4.3.2	Escolha dos componentes da fase móvel e da proporção destes na mistura	46
III.4.3.3	Condicionamento das colunas	47
III.4.3.4	Avaliação das colunas	48
III.4.3.4.1	Cálculos dos parâmetros cromatográficos ..	48
III.4.3.5	Lavagem com solvente em coluna cromatográfica	50
III.4.3.6	Tempo de armazenamento das colunas	50
IV	Resultados e Discussões	51
IV.1	Escolha do Solvente e da Concentração da Suspensão	51
IV.2	Escolha da Quantidade Ideal de Fase Estacionária Líquida sobre Suporte na Preparação do Material de Recheio	53
IV.2.1	Preparação dos materiais de recheio	53

IV.2.2	Testes químicos com os materiais de recheio	
	preparados	54
IV.2.2.1	Extração por solventes	54
IV.2.2.2	Análise elementar	55
IV.2.3	Testes físicos com os materiais de recheio preparados	57
IV.2.3.1	Espectroscopia no infra-vermelho	57
IV.2.3.2	Medidas de área superficial (S_{BET})	58
IV.2.3.3	Medidas de diâmetro médio e volume	
	específico dos poros	61
IV.2.3.4	Relação entre a área superficial específica,	
	o volume específico dos poros e	
	o teor de carbono	62
IV.2.4	Testes Cromatográficos	63
IV.2.4.1	Enchimento de colunas	63
IV.2.4.2	Avaliação das colunas recheadas com	
	material de recheio nas diferentes	
	porcentagens de fase estacionária líquida	65
IV.3	Escolha do Ambiente de Selagem das Amostras para	
	Irradiação	71
IV.4	Técnicas Empregadas para Avaliação do Material de Recheio	
	Irradiado	73
IV.4.1	Testes químicos com o material de recheio	73
IV.4.1.1	Extração por solventes	73
IV.4.1.2	Análise elementar	74

	página
IV.4.2 Testes físicos com o material de recheio	75
IV.4.2.1 Espectroscopia no infra-vermelho	75
IV.4.2.2 Análise termogravimétrica	76
IV.4.2.3 Medidas de área superficial (S_{BET})	80
IV.4.2.4 Medidas de diâmetro médio e volume específico dos poros	80
IV.4.3 Testes Cromatográficos	80
IV.4.3.1 Avaliação das colunas	80
IV.4.3.2 Lavagem com solvente em coluna cromatográfica	89
IV.4.3.3 Tempo de armazenamento das colunas	89
V Conclusões	95
VI Referências Bibliográficas	98
Apêndices	
Apêndice A	107
Apêndice B	132

Lista de Figuras

I.1	Estrutura da sílica gel	6
I.2	Tipos de hidroxilas existentes na superfície da sílica gel	6
I.3	Esquema representativo da vantagem apresentada pela fase imobilizada	8
I.4	Esquema representativo de um polimetiloctilsiloxano imobilizado	9
I.5	Esquemas de decaimento do Cobalto-60 e do Césio-137	14
I.6	Esquema representativo de efeito fotoelétrico, efeito Compton e formação de par	15
I.7	Esquema representativo do entrecruzamento	17
I.8	Tipos de unidades estruturais	19
I.9	Cromatograma com as medidas relacionadas à determinação de parâmetros cromatográficos.	22
I.10	Medida do fator de assimetria (A_s) de um pico, tomada a 10% da altura	26
I.11	Curva da equação de Van Deemter mostrando as contribuições dos vários termos e a velocidade ótima.	27
III.1	Sistema utilizado para selagem de amostras	37
III.2	Esquema básico do irradiador	39
III.3	Esquema da aparelhagem utilizada para a extração	40
III.4	Esquema completo do sistema de enchimento	44
III.5	Esquema detalhado da coluna, do reservatório de suspensão e do reservatório de CCl_4	45
III.6	Cromatograma da mistura I	49
IV.1	Variação da porcentagem de carbono com a porcentagem de fase estacionária líquida	56

IV.2 Espectros no infra-vermelho de: (A) fase estacionária líquida pura (FEL), (B) suporte de sílica, (C) 10% FEL sobre suporte, (D) 20% FEL sobre suporte, (E) 30% FEL sobre suporte, (F) 40% FEL sobre suporte e (G) 50% FEL sobre suporte.	59
IV.3 Gráficos das alturas de banda versus % de FEL: (A) altura da banda do suporte (h) em 3.485 cm^{-1} x % de FEL, (B) altura da banda da fase estacionária líquida (h') em 2.925 cm^{-1} x % de FEL e (C) relação das bandas (h'/h) x % de FEL.	60
IV.4 Efeito do teor de carbono frente à área superficial específica dos materiais de recheio preparados.	63
IV.5 Efeito do teor de carbono frente ao volume dos poros dos materiais de recheio preparados.	64
IV.6 Curva de Van Deemter da coluna recheada com Lichrosorb RP 8	66
IV.7 Cromatogramas das fases estacionárias preparadas:(A) 10% FEL sobre sílica, (B) 20% FEL sobre sílica, (C)30 % FEL sobre sílica, (D) 40% FEL sobre sílica, (E) 50% FEL sobre sílica; mistura I: 1=acetona, 2=benzonitrila, 3=benzeno, 4=tolueno e 5=naftaleno; coluna: $125 \times 3,4\text{ mm}$; fase móvel: MeOH/H ₂ O (70:30); vazão= $0,2\text{ mL.min}^{-1}$; pressão: 0 MPa; velocidade do papel: $0,5\text{ cm.min}^{-1}$; volume injetado: 10 μL e detecção: UV, $\lambda = 254\text{ nm}$	67
IV.8 Cromatogramas das fases estacionárias preparadas: (A) 10% FEL sobre sílica, (B) 20% FEL sobre sílica, (C)40 % FEL sobre sílica, (D) 50% FEL sobre sílica; mistura II: 1=álcool benzílico, 2=benzeno, 3=N,N-dimetilanilina; coluna: $125 \times 3,4\text{ mm}$; fase móvel: MeOH/H ₂ O (70:30); vazão = $0,2\text{ mL.min}^{-1}$; pressão: 0 MPa; velocidade do papel: $0,5\text{ cm.min}^{-1}$; volume injetado: 10 μL e detecção: UV, $\lambda = 254\text{ nm}$	70
IV.9 Espectros no infravermelho de: (A)FEL, (B) suporte, (C) material de recheio com 40% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica, não irradiado e (D) material de recheio com 40% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica, não irradiado e extraído.	77

IV.10	Espectros no infravermelho de: (A) material de recheio irradiado a 40 <i>kGy</i> , (B) material de recheio irradiado a 40 <i>kGy</i> e extraído, (C) material de recheio irradiado a 100 <i>kGy</i> e (D) material de recheio irradiado a 100 <i>kGy</i> e extraído.	78
IV.11	Curvas termogravimétricas de: (A) material de recheio não irradiado, (B) material de recheio irradiado a 40 <i>kGy</i> , (C) material de recheio irradiado a 120 <i>kGy</i> , (D) material de recheio irradiado a 150 <i>kGy</i> e (E) material de recheio irradiado a 200 <i>kGy</i>	79
IV.12	Curvas de Van Deemter de colunas recheadas com materiais de recheio: (A) irradiado a 40 <i>kGy</i> , (B) irradiado a 120 <i>kGy</i> , (C) irradiado a 150 <i>kGy</i> e (D) irradiado a 180 <i>kGy</i>	81
IV.13	Cromatogramas da mistura II: 1= álcool benzílico, 2= benzeno e 3= N,N-dimetilanilina; coluna: 125 x 3,4 <i>mm</i> d.i.; material de recheio: (A) 40 % de polimetiloctilsiloxano sobre sílica não irradiado e (B) 40 % de polimetiloctilsiloxano sobre sílica irradiado a 80 <i>kGy</i> ; fase móvel: MeOH/H ₂ O (70:30); vazão: 0,2 <i>mL.min</i> ⁻¹ ; pressão: 0 <i>MPa</i> ; volume injetado de amostra: 10 <i>μL</i> ; detecção: UV (254 <i>nm</i>); velocidade do papel: 0,5 <i>cm.min</i> ⁻¹ e atenuação: 128 vezes.	83
IV.14	Cromatogramas da mistura I: 1= acetona, 2= benzonitrila, 3=benzeno, 4=tolueno e 5= naftaleno; coluna: (A) 120 x 3,4 <i>mm</i> d.i., material de recheio irradiado a 40 <i>kGy</i> e (B) 125 x 3,4 <i>mm</i> d.i, material de recheio irradiado a 100 <i>kGy</i> ; fase móvel: MeOH/H ₂ O (70:30); vazão: 0,2 <i>mL.min</i> ⁻¹ ; pressão: 0 <i>MPa</i> ; volume injetado de amostra: 10 <i>μL</i> ; detecção: UV (254 <i>nm</i>); velocidade do papel: 0,5 <i>cm.min</i> ⁻¹ e atenuação: 128 vezes.	86
IV.15	Influência da dose de radiação no número de pratos teóricos	88
IV.16	Cromatogramas da mistura I: 1= acetona, 2= benzonitrila, 3=benzeno, 4=tolueno e 5= naftaleno; coluna: (A) 120 x 3,4 <i>mm</i> d.i., Lichrosorb RP 8 e (B) 125 x 3,4 <i>mm</i> d.i, material de recheio irradiado a 120 <i>kGy</i> ; fase móvel: MeOH/H ₂ O (70:30); vazão: 0,2 <i>mL.min</i> ⁻¹ ; pressão: (A) 0,61 <i>MPa</i> e (B) 0 <i>MPa</i> ; volume injetado de amostra: 10 <i>μL</i> ; detecção: UV (254 <i>nm</i>); velocidade do papel: 0,5 <i>cm.min</i> ⁻¹ e atenuação: 128 vezes.	90

IV.17	Variação da eficiência de vários compostos após a lavagem da FE com volumes de FM múltiplos do volume da coluna (1,1 <i>mL</i>).	92
IV.18	Variações na razão de distribuição das massas de compostos, após a lavagem da FE com volumes de FM múltiplos do volume da coluna (1,1 <i>mL</i>). . . .	93

Lista de Tabelas

I.1	Variáveis que afetam o enchimento das colunas	18
I.2	Eficiência de colunas recheadas, disponíveis comercialmente	25
III.1	Composição química dos aços inoxidáveis 316 e 316L	32
III.2	Materiais de recheio preparados para a escolha da quantidade ideal de fase estacionária líquida sobre sílica	36
IV.1	Parâmetros experimentais empregados no enchimento das colunas utilizando a fase comercial Lichrosorb RP8	52
IV.2	Parâmetros cromatográficos obtidos no estudo da influência do solvente de suspensão e de sua concentração no enchimento de colunas com fase estacionária comercial, Lichrosorb RP 8, 10 μ m.	52
IV.3	Porcentagem de FEL extraída dos materiais de recheio preparados.	54
IV.4	Teor de carbono dos materiais de recheio nas diversas proporções de fase estacionária líquida sobre sílica.	55
IV.5	Área superficial específica (S_{BET}) da sílica e dos materiais de recheio nas diferentes proporções de fase estacionária líquida sobre sílica.	61
IV.6	Valores de diâmetro médio e volume específico dos poros da sílica e dos materiais de recheio nas diferentes proporções de fase estacionária líquida sobre sílica.	62
IV.7	Parâmetros experimentais empregados no enchimento das colunas utilizando o material de recheio preparado.	65
IV.8	Influência nos parâmetros cromatográficos da quantidade de fase estacionária líquida sobre suporte de sílica	68
IV.9	Valores de parâmetros cromatográficos calculados para a coluna recheada com 40 e 50% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica	69

IV.10Influência do ambiente de selagem no material de recheio preparado e irradiado a várias doses de radiação	72
IV.11Porcentagens de fase líquida extraídas em relação a quantidade inicial de material de recheio	73
IV.12Porcentagens de fase líquida extraída e imobilizada em relação a fase líquida adsorvida no material de recheio	74
IV.13Teor de carbono dos materiais de recheio não irradiado, irradiado e comercial	75
IV.14Análise termogravimétrica do polimetiloctilsiloxano sobre sílica	76
IV.15Medidas de área superficial específica	80
IV.16Valores de diâmetro médio e volume específico dos poros	82
IV.17Valores de parâmetros cromatográficos obtidos com as colunas recheadas com material de recheio não irradiado e irradiado a 80 <i>kGy</i>	84
IV.18Valores de parâmetros cromatográficos calculados para as colunas recheadas com polimetiloctilsiloxano imobilizado sobre sílica a diferentes doses de radiação gama.	85
IV.19Valores de parâmetros cromatográficos calculados para as colunas recheadas com Lichrosorb RP 8 e com material de recheio preparado e irradiado à 120 <i>kGy</i>	87
IV.20Eficiência e razão de distribuição das massas obtidas no teste de lavagem por solvente da FE de coluna cromatográfica recheada com material de recheio irradiado a 80 <i>kGy</i>	91
IV.21Influência do tempo de armazenamento nas eficiências obtidas para o naltaleno	94

Resumo

Título: Imobilização por Radiação Gama de Fase Estacionária Líquida sobre Suporte de Sílica para Uso em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Autora: Tania Akiko Anazawa

Orientadora: Prof^a Dr^a Isabel Cristina Sales Fontes Jardim

Atualmente, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) está entre as técnicas analíticas mais importantes devido a sua alta capacidade de separação, sensibilidade, rapidez e versatilidade. O sucesso de uma separação cromatográfica, bem como a sua faixa de aplicação é determinado pela escolha da coluna cromatográfica e, portanto, da fase estacionária nela contida. Por sua vez, as fases estacionárias são geralmente importadas e de custo elevado. Com o intuito de minimizar este fator e investigar o processo de imobilização, por meio de radiação gama, uma fase estacionária líquida (polimetiloctilsiloxano) foi imobilizada sobre um suporte (sílica gel), utilizando-se diferentes doses de radiação gama.

Após a irradiação, o material de recheio adquiriu uma maior estabilidade térmica e tornou-se mais resistente a extração com solventes e a lavagem cromatográfica com a fase móvel. Esta última característica permite a recuperação de colunas contaminadas uma vez que torna possível lavá-las sem remover quantidades significativas da fase estacionária líquida imobilizada.

A performance cromatográfica das colunas recheadas com material de recheio irradiado foi superior a obtida com o material de recheio que não foi submetido a radiação gama. Isto se deve, possivelmente aos entrecruzamentos resultantes da irradiação gama, que causaram uma maior blindagem dos grupos silanóis residuais.

As eficiências obtidas com as colunas recheadas com o material de recheio preparado mostraram-se inalteradas com o decorrer do tempo, indicando que, além da irradiação

ter sido eficaz, o método de enchimento utilizado foi muito bom.

A radiação gama mostrou-se um eficiente iniciador de imobilização de fase estacionária líquida, sendo a dose de 120 *kGy* a que resultou nos melhores valores de parâmetros cromatográficos. O custo da fase estacionária preparada foi 90% mais barato que as comerciais, mostrando que se conseguiu desenvolver um método eficiente e econômico de preparação de fase estacionária do tipo reversa para CLAE.

Abstract

Title: Immobilization by Gamma Radiation of Liquid Stationary Phase on a Silica Support for Use in High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Author: Tania Akiko Anazawa

Supervisor: Prof^a Dr^a Isabel Cristina Sales Fontes Jardim

At present, High Performance Liquid Chromatography (HPLC) is among the most important analytical techniques because of its high separation ability, sensitivity, rapidity and versatility. The success of chromatographic separation as well as its range of applicability is determined by the choice of the chromatographic column and, therefore, of the stationary phase there in. This stationary phase is generally imported and of the high cost. With the intent of minimizing this factor and to investigate the process of immobilization, by gamma radiation, a liquid stationary phase (polimethyloctylsiloxane) was immobilized on a support (silica gel) using different gamma radiation doses.

After irradiation, the packing material attained a greater thermal stability and was more resistant to solvent extraction and the chromatographic rinsing with the mobile phase. This last characteristic permits the recuperation of contaminated columns since it is possible to wash them without removing a significative quantity of the immobilized liquid stationary phase.

The chromatographic performance of columns packed with irradiated packing material was superior to that obtained with packing not submitted to irradiation. Possible, this is due to the crosslinking resulting from gamma irradiation, which causes a greater shielding of the residual hydroxyl groups.

The efficiency obtained with the columns packed with the prepared packing material was unaltered during some time, indicating that in addition to the efficiency of the

irradiation, the packing method used was very good.

Gamma radiation was shown to produce efficient immobilization of the liquid stationary phase, a dose of 120 *kGy* being that which resulted in better values of the chromatographic parameters. The cost of the prepared stationary phase is 90% cheaper than commercial phase, showing that an efficient and economical method of stationary phase preparation for reversed phase for HPLC was achieved.

Capítulo I

Introdução

I.1 Considerações Gerais Sobre Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma amostra através da distribuição destes componentes entre duas fases, uma que permanece estacionária e a outra que se move através dela. O desenvolvimento cromatográfico se dá através das diferentes interações dos componentes das amostras com a fase estacionária e, dependendo do tipo de cromatografia, com a fase móvel. Desta forma, cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes¹.

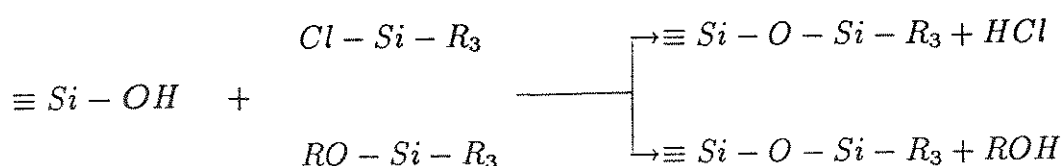
Existem diversas maneiras de realizar o processo cromatográfico, sendo que uma delas, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), vem se destacando cada vez mais devido a sua alta capacidade de separação, sensibilidade, versatilidade e rapidez.

A CLAE geralmente utiliza colunas metálicas recheadas com materiais especialmente preparados, de tamanho de partícula reduzido e uma fase móvel líquida, que elui sob altas pressões.

Uma técnica de CLAE bastante empregada nos dias atuais é a que utiliza fases estacionárias quimicamente ligadas. Nesta técnica, as colunas são preenchidas com materiais de recheio que consistem de pequenas partículas peliculares ou porosas de sílica ou alumina, cujas superfícies encontram-se quimicamente ligadas, por meio de ligação covalente, à fase estacionária líquida. Estas fases propiciaram um grande avanço para CLAE, pois solucionaram o problema de estabilidade das fases estacionárias líquidas utilizadas

em cromatografia líquido-líquido, onde a fase líquida encontra-se apenas mecanicamente adsorvida sobre o suporte, o que implica em uma solubilidade do líquido estacionário nos solventes usados como fase móvel.

As fases quimicamente ligadas podem ser preparadas por quatro tipos de reações, que resultam respectivamente na formação do éster de silicato ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{R}$), ligação silício-nitrogênio ($\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{R}$), ligação silício-carbono ($\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{R}$) e ligação tipo siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R}_3$)¹. Destas, a mais utilizada é a de formação da ligação siloxano, que resulta da reação entre os grupos silanóis da sílica ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) e um organoclorosilano ou organoalcóxissilano, conforme esquematização abaixo:



Estas fases podem ser utilizadas em um intervalo de pH 2 a 8. As reações que produzem fases do tipo siloxano são frequentemente empregadas na preparação de fases ligadas disponíveis comercialmente.

Dependendo da característica do grupo R em ser polar ($-\text{NH}_2$ ou $-\text{CN}$) ou apolar ($-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ou $-\text{C}_6\text{H}_5$), têm-se respectivamente as fases normais ou reversas.

O mecanismo pelo qual se processa a separação quando se utiliza a fase quimicamente ligada é ainda muito discutível, entretanto, acredita-se que ele ocorra tanto por partição, devido a fase estacionária líquida, como por adsorção-dessorção, devido aos grupos ativos remanescentes no suporte. O mecanismo de partição baseia-se na diferença de solubilidade dos componentes da amostra entre os líquidos da Fase Estacionária (FE) e da Fase Móvel (FM). Assim, se o soluto for mais solúvel na FE, ele permanecerá mais tempo retido na coluna, caso contrário, eluirá primeiro. A adsorção consiste na competição entre as moléculas do soluto e da FM pelos sítios ativos do suporte. O componente que tiver maior afinidade pelos grupos ativos terá um tempo de retenção maior.

I.1.1 CLAE com fase reversa

A CLAE com fase reversa é um dos métodos analíticos de separação mais populares. Aproximadamente 70% de todas as separações na CLAE são realizadas com recheios de fase reversa^{2,3}.

Sistemas de fase reversa em cromatografia líquida consistem de uma fase estacionária de menor polaridade, predominantemente lipofílica, e uma fase móvel de maior polaridade, principalmente hidrofílica.

As fases reversas apresentam várias vantagens^{4,5}, tais como:

- a)- O uso de solventes de menor custo e menos tóxicos como H₂O e MeOH; como FM
- b)- Estabilidade das fases estacionárias frente a solventes;
- c)- Não é necessário a pré-saturação da fase móvel com a fase estacionária líquida;
- d)- Pequenas mudanças (regiões de ppm) de teor de água na fase móvel afetam muito pouco a separação;
- e)- O equilíbrio da coluna é conseguido rapidamente após a mudança da fase móvel;
- f)- Técnicas de programação, incluindo eluição por gradiente, podem ser facilmente empregadas;
- g)- Reprodutibilidade dos tempos de retenção e
- h)- Grande aplicabilidade nos problemas de separação.

A desvantagem apresentada por estas fases quando se utiliza a sílica é a não homogeneidade de sua superfície, isto é, a presença de grupos silanóis residuais^{6,7}, que contribuem para o mecanismo de retenção (interação silanofílica) de uma maneira indesejável^{6,8}. Estes grupos silanóis podem interagir fortemente com solutos básicos e adsorvê-los. Muitas vezes, a adsorção pode ser irreversível e os compostos depositados na superfície cromatográfica podem restringir o transporte de massa, bloquear sítios de adsorção e criar sítios ativos não específicos, o que diminui o desempenho da coluna, podendo levá-la até a uma deterioração irreversível. Quando a adsorção é reversível tem-se o problema de picos largos, assimétricos e com cauda, que são difíceis de serem tratados quantitativamente, além de poderem se sobrepor ou interferirem nos picos de solutos, que eluem em tempos similares^{9,10}.

Os grupos silanóis residuais podem ser desativados e, desta forma, sua influência negativa no desempenho cromatográfico pode ser diminuída ou até mesmo eliminada,

através de um tratamento denominado capeamento ("end capping"), que consiste em reagir os grupos —OH com reagentes menos volumosos, tais como trimetilclorosilano (TMCS) ou hexametildisilazano (HMDS).

As colunas com fase reversa têm um vasto campo de aplicações, sendo responsáveis pela resolução de problemas até então, considerados sem solução. Elas são utilizadas nas análises de proteínas, aminoácidos, antibióticos, vitaminas, barbitúricos, ácidos orgânicos e ésteres, compostos poliaromáticos, etc...

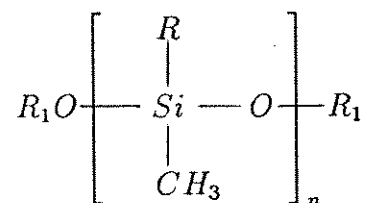
I.1.2 Fase estacionária líquida

Atualmente, existe uma grande variedade de fases estacionárias líquidas, com diferentes polaridades, disponíveis comercialmente. Estas fases apresentam certas vantagens que as tornam muito úteis na resolução de problemas analíticos, tais como a disponibilidade em alto grau de pureza.

A fase estacionária líquida deve apresentar certas características como: baixa viscosidade, solubilidade limitada em relação a fase móvel, seletividade para os componentes a serem separados, baixa volatilidade na temperatura de operação e estabilidade química.

A classe mais comum de fases estacionárias líquidas para cromatografia líquida é constituída de polímeros de silicone ou polisiloxanos. Eles são encontrados em uma faixa extensa de seletividade, de acordo com os grupos substituintes existentes nas diversas estruturas, como por exemplo: polietilmetilsiloxano, polimetiloctilsiloxano, polimetilfenilsiloxano, polimetiloctadecilsiloxano, etc...

Os polimetilalquilsiloxanos apresentam a fórmula geral¹¹:



onde:

R = octil, dodecil, hexadecil ou octadecil

R_1 = trimetilsilil ou dimetilvinilsilil

Os polímeros de siloxanos estão sujeitos a degradação quando submetidos à temperaturas iguais ou superiores a 150°C , entretanto, isto não se constitui em um obstáculo a sua utilização, uma vez que em CLAE por fase reversa normalmente se trabalha à temperatura ambiente.

I.1.3 Suporte cromatográfico

A função do suporte cromatográfico na preparação de materiais de recheio é reter a fase estacionária líquida sob a forma de um filme líquido com a menor espessura possível.

Os suportes devem apresentar como características ideais, uma área superficial elevada para que a fase líquida se distribua ao longo de sua superfície como um filme fino e uniforme, serem quimicamente inertes para não interferirem na separação e resistirem a altas pressões.

Como suporte pode-se utilizar a sílica¹²⁻¹⁴, a alumina¹⁵ e carbono¹⁶. A sílica gel é o suporte mais usado para fase reversa em CLAE^{10,17-23} por ser um sólido rígido, de área superficial grande, mecanicamente estável quando submetido às altas pressões utilizadas no enchimento das colunas e nas separações cromatográficas.

As partículas de sílica gel podem ser obtidas em vários tamanhos, formas e graus de porosidade. Sua superfície é composta de grupos hidroxilas (grupos silanóis), aos quais se encontram ligadas moléculas de água através de diferentes tipos de interação, enquanto o interior do sólido apresenta ligações do tipo siloxano, conforme é mostrado na figura I.1²⁴.

Esses grupos hidroxilas que recobrem a superfície da sílica gel exercem funções importantes nos processos de adsorção. Na figura I.2 são mostrados os tipos de grupos silanóis distribuídos na superfície da sílica gel²⁵⁻²⁷.

Vários estudos foram realizados para determinar a concentração dos grupos silanóis na superfície da sílica gel e os valores encontrados variaram de 4,5 a $8\ \mu\text{moles.m}^{-2}$, à temperatura de 150°C . Entretanto, devido ao impedimento estérico, no máximo, 4 a $5\ \mu\text{moles.m}^{-2}$ destes grupos OH conseguem reagir^{25,28}.

A água adsorvida fisicamente ou ligada por pontes de hidrogênio aos grupos silanóis pode ser removida por aquecimento a $100 - 150^{\circ}\text{C}$, conseguindo-se, desta forma, a

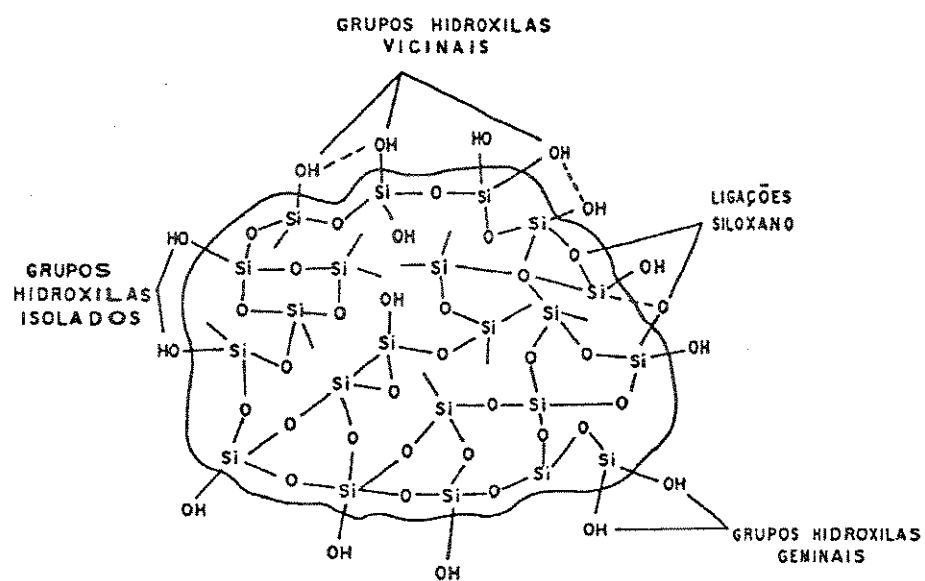


Figura I.1: Estrutura da sílica gel

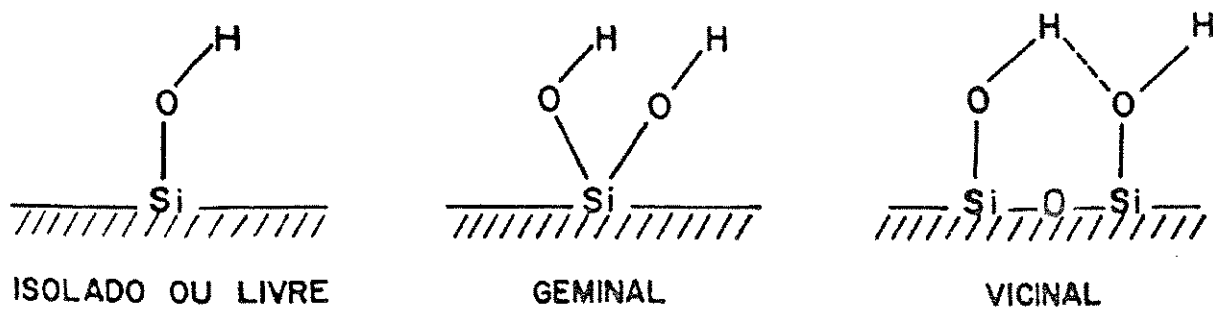


Figura I.2: Tipos de hidroxilas existentes na superfície da sílica gel

ativação da superfície da sílica gel, sem afetar o número de grupos silanóis da superfície. A ativação as temperaturas mais altas reduz a atividade da sílica gel devido à transformação de grupos silanóis^{10,25,26,28}.

I.2 Imobilização de Fases Estacionárias Líquidas para CLAE

O sucesso de uma análise cromatográfica depende da fase estacionária a ser utilizada e das condições experimentais envolvidas.

Na cromatografia líquido-líquido, desenvolvida por Martin e Synge, em 1941, a fase estacionária líquida encontra-se mecanicamente adsorvida sobre um suporte sólido. O maior inconveniente desta técnica é a solubilidade da fase estacionária líquida na fase móvel, com consequente deterioração da coluna e não reprodutibilidade em separações sucessivas¹.

Com o intuito de solucionar o problema de estabilidade, Halász e Sebastian²⁹ introduziram as fases estacionárias quimicamente ligadas (FEQL), que apresentam uma ligação covalente entre a fase estacionária líquida e o suporte.

A seguir, alguns pesquisadores dedicaram-se ao aprimoramento das fases quimicamente ligadas. Surgiram, então, as fases estacionárias imobilizadas também chamadas de fases polimerizadas ou entrecruzadas ou não extraíveis.

O termo imobilização adotado neste texto, é baseado na definição de Grob *et al*³⁰, que se refere ao processo que promove ligações entre as cadeias poliméricas da fase estacionária líquida (entrecruzamento) e ligações destas moléculas ao suporte (preparação de fase ligada). Desta maneira, as fases imobilizadas resultam da combinação das fases quimicamente ligadas e as que são simplesmente entrecruzadas, o que se reflete em uma boa estabilidade para a fase estacionária líquida, cujo efeito pode ser visualizado na figura I.3.

A imobilização de um polimetiloctilsiloxano, por exemplo, se dá segundo o esquema da figura I.4.

O processo de imobilização é iniciado por radicais livres³¹, que podem ser produzidos por agentes químicos como peróxidos, azocompostos e ozônio, por radiação de baixa energia como calor ou por radiação de alta energia como elétrons acelerados ou

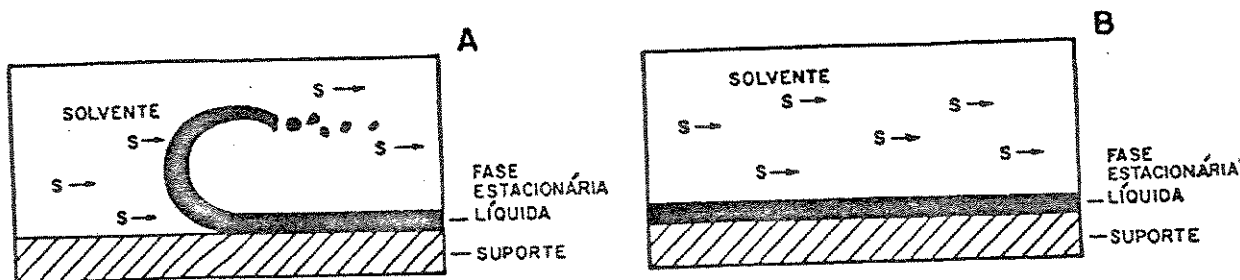


Figura I.3: Esquema representativo da vantagem apresentada pela fase imobilizada (A) fase líquida mecanicamente adsorvida sobre o suporte; (B) fase líquida imobilizada ao suporte

radiação gama de Cobalto-60.

A imobilização de fase estacionária líquida iniciada pela ação de peróxidos^{30,32,33}, azocompostos^{34,35}, elétrons acelerados produzidos por um gerador de Van der Graaf³⁶, ozônio^{37,38}, calor³⁹ e radiação gama de um fonte de Cobalto-60⁴⁰⁻⁵¹ já foi utilizada com sucesso em colunas capilares e recheadas para Cromatografia Gasosa (CG).

Alguns tipos de iniciadores como calor^{52,53}, peróxidos^{52,54} e azocompostos⁵⁴ já foram empregados na imobilização de fases estacionárias líquidas sobre suporte em cromatografia líquida. Entretanto, a utilização da radiação gama do Cobalto-60 para esta mesma finalidade é ainda pouco estudada.

I.2.1 Revisão sobre imobilização de fases estacionárias para CLAE, via radiação gama

O uso de radiação gama no processo de imobilização de fases estacionárias apresenta algumas vantagens, sendo a mais importante delas, a ausência de produtos de decomposição do agente iniciador. Uma outra vantagem é que a radiação gama pode interagir com todas as moléculas presentes, tornando sua utilização mais ampla e resultando em um material de recheio com características mais homogêneas.

Quando a radiação gama incide na matéria, ocorrem processos tais como, excitação eletrônica e ionização. As moléculas excitadas ou ionizadas podem sofrer cisões

ou reagirem com outras espécies, através de radicais livres ou íons⁵⁵ produzindo novas substâncias químicas. Assim, o efeito mais marcante da radiação gama em polímeros pode ser resumido na formação de produtos menores (degradação) ou maiores (entrecruzamento)⁵⁶.

Em 1983, Schomburg *et al*⁵² fizeram uso da radiação gama, do tratamento térmico e de peróxidos para induzir a imobilização de polisiloxanos, além de testarem novos reagentes de silanização. Os pesquisadores verificaram que os métodos de imobilização de fases estacionárias líquidas sobre suporte de sílica foram um sucesso e produziram materiais de recheio com bom desempenho cromatográfico. Os experimentos com peróxidos foram bem sucedidos somente após a silanização com grupos trimetilsilil, pois sem silanização foram observados picos com bandas largas.

Schomburg *et al*⁵⁷ publicaram um trabalho em 1984, onde polibutadienos e polisiloxanos foram imobilizados sobre partículas de sílica de 5 μ m, pré-silanizadas ou não, usando diferentes doses de radiação gama e diversas quantidades de alilmetacrilato, um estabilizador de radicais. Eles observaram que os melhores resultados foram obtidos quando reagiram primeiramente a sílica com trimetilsilenolato, seguido da imobilização, independente da presença ou não do estabilizador de radicais.

Em um outra publicação⁵⁴, este mesmo grupo sintetizou novos tipos de materiais de recheio para CLAE do tipo reversa, recobrindo os suportes com polímeros (como por exemplo, polibutadieno ou polimetiloctadecilsiloxano) e promovendo entrecruzamentos e ligações químicas destes à superfície da sílica ou da alumina. Vários métodos e reagentes para silanização de sílicas, provenientes de diferentes fabricantes, foram investigados e os resultados comparados com outros já publicados. Mais uma vez, a imobilização via radiação gama, como gerador de radicais, mostrou ser eficiente, produzindo colunas de alta qualidade.

Dando continuidade aos trabalhos anteriores, Figge *et al*⁵⁸ utilizaram a radiação gama e o tratamento térmico com peróxido de dicumila para imobilizar polibutadienos, polimetilsiloxanos e cianometilpolisiloxanos sobre sílica. Eles observaram que a imobilização era muito mais eficaz quando o polímero possuía uma concentração baixa de ligações Si—H e conseguiram polaridades específicas ao substituir oligômeros com diferentes grupos polares (como ciano). Os materiais sintetizados apresentaram excelentes

propriedades de sistema de fase reversa, além de mostrarem uma estabilidade alta em relação a perda de fase estacionária em análises com fases móveis extremamente polares.

Em uma tese defendida por George⁴⁸, em 1985, na Universidade de Lowell, EUA, são descritos os resultados da imobilização via radiação gama, de fases estacionárias, apolar e polar sobre suportes para uso em CG. Paralelamente, foi feita uma breve investigação para averiguar a aplicabilidade da radiação gama na preparação de fases estacionárias para CLAE. Foram preparados e submetidos a várias doses de radiação gama, materiais de recheio constituídos de polimetiloctilsiloxano e polimetiloctadecilsiloxano sobre sílica gel. Os resultados mostraram que a radiação gama é um método promissor na produção de materiais de recheio para CLAE, devendo ser portanto, objeto de pesquisas futuras.

I.3 Radiação Gama

I.3.1 Conceitos básicos de radiação

O termo radiação ionizante ou de alta energia compreende todos os tipos de radiações corpusculares ou eletromagnéticas, possuidoras de energia cinética ou quântica maiores que as energias de dissociação das ligações⁵⁶.

A radiação gama nada mais é do que uma radiação eletromagnética, com energia maior do que a do raio X e da luz. Além disso, sua origem é nuclear e não atômica.

A interpretação da radiação eletromagnética em termos de “partículas de luz” ou fótons, permite considerar os raios gama como partícula de carga nula. Justamente por não possuírem carga elétrica é que os raios gama são tão penetrantes (centenas de metros no ar e dezenas de metros no tecido vivo). É devido ao fato dos raios gama possuírem alta energia, grande poder de penetração e capacidade de interagir com as espécies atômicas ou moleculares, que a radiação gama torna-se um catalisador excelente, em forma de energia, para iniciar um processo químico.

Algumas definições de termos de unidades relacionadas à radioatividade são dadas a seguir:

-atividade de fonte: é o número de desintegrações, ou seja, emissões de partículas do núcleo radiotivo, por unidade de tempo. A unidade de atividade comumente utilizada é o Curie (Ci), que é definido como a atividade de um grama de Rádio-226 e é igual a $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo. No entanto, a unidade recomendada pelo Sistema

Internacional de Unidades é o Bequerel (Bq), que é igual a uma desintegração por segundo. Portanto,

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

-*dose de radiação absorvida*: é a energia média depositada pela radiação ionizante, á razão de 1 Joule, unidade de massa, em quilograma. As unidades comumente utilizadas são o *Rad* e o *Gray*(Gy), sendo a última indicada pelo Sistema Internacional de Unidades.

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

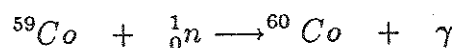
-*taxa de dose*: é a dose de radiação emitida pela fonte em função do tempo, dada em $Gy.s^{-1}$.

I.3.2 Fontes de radiação

As fontes emissoras de raios gama mais encontradas são as que contêm os radionuclídeos Cobalto-60 e Césio-137, que possuem tempos de meia-vida de 5,26 e 30,17 anos, respectivamente. Apesar do tempo de meia-vida do Césio-137 ser maior que o do Cobalto-60, este último é preferido por liberar raios gama mais energéticos⁵⁹.

Os esquemas simplificados de decaimentos do Cobalto-60 e do Césio-137 são mostrados na figura I.5. O Cobalto-60 decai através de dois esquema com probabilidades bem diferenciadas: um em que o decaimento β_1^- é seguido da emissão sucessiva de dois raios gama com energias distintas (1,173 e 1,332 MeV) e o outro em que o decaimento β_2^- é seguido de um único raio gama (1,332 MeV). Tendo em vista a probabilidade altíssima de ocorrência da emissão do β_1^- (99,99%), considera-se ser este o decaimento do Cobalto-60. Por outro lado, a maior probabilidade do Césio-137 é aquela onde após a emissão de um β_1^- é gerado um único raio gama, menos energético (0,66 MeV).

O Cobalto-60 é produzido através do bombeamento do Cobalto-59 com nêutrons térmicos em um reator nuclear, segundo a reação⁶⁰:



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

Existem dois tipos básicos de irradiadores: o primeiro consiste de uma fonte fixa no interior de um poço de chumbo, onde a amostra é inserida, dispondo-se sempre na mesma posição. Neste caso, a dose de radiação absorvida pela amostra depende do tempo de exposição da amostra à fonte e da quantidade de material radioativo. No segundo tipo, a amostra percorre um labirinto em torno da fonte, sendo que a dose de radiação está relacionada, além dos fatores já citados, com a distância entre as amostras e a fonte⁶¹.

I.3.3 Interação dos raios gama com a matéria

Quando uma radiação ionizante incide na matéria, há interação com os elétrons das moléculas. A energia é absorvida e os elétrons são ejetados para produzir íons. A interação dos raios gama com a matéria é fortemente dependente de sua energia e se faz de acordo com três processos de natureza física diferentes: efeito fotoelétrico, efeito Compton e formação de pares.

O efeito fotoelétrico, representado na figura I.6.A, é um processo no qual o fóton incidente, com energia menor do que 0,5 MeV, transfere toda a sua energia para um elétron da camada eletrônica, em uma interação. O elétron ejetado, fotoelétron, tem uma energia igual a diferença entre a energia do raio gama incidente e a energia de ligação do elétron. O resultado deste efeito é a formação de um par de íons, átomo positivo e elétron ejetado.

No efeito Compton, o fóton incidente, com energia entre 0,5 e 1,5 MeV, transfere parte de sua energia ao elétron, assumido estar em repouso, que é ejetado e denominado de elétron de recuo, enquanto que o fóton é defletido através de um ângulo em relação a sua direção original. Este efeito está representado na figura I.6.B.

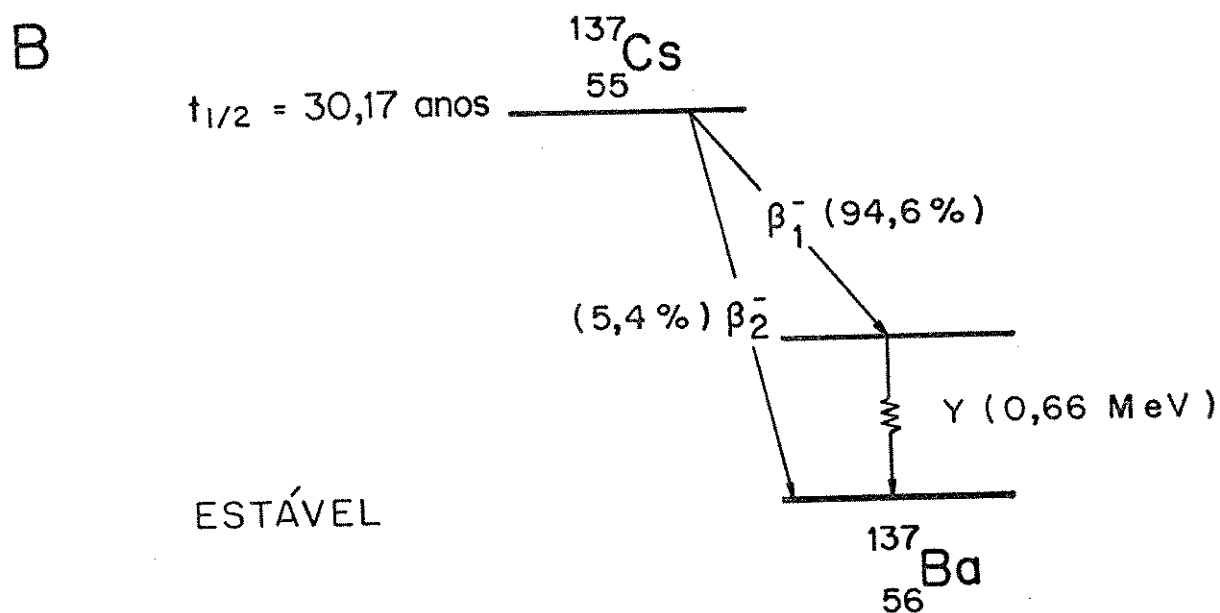
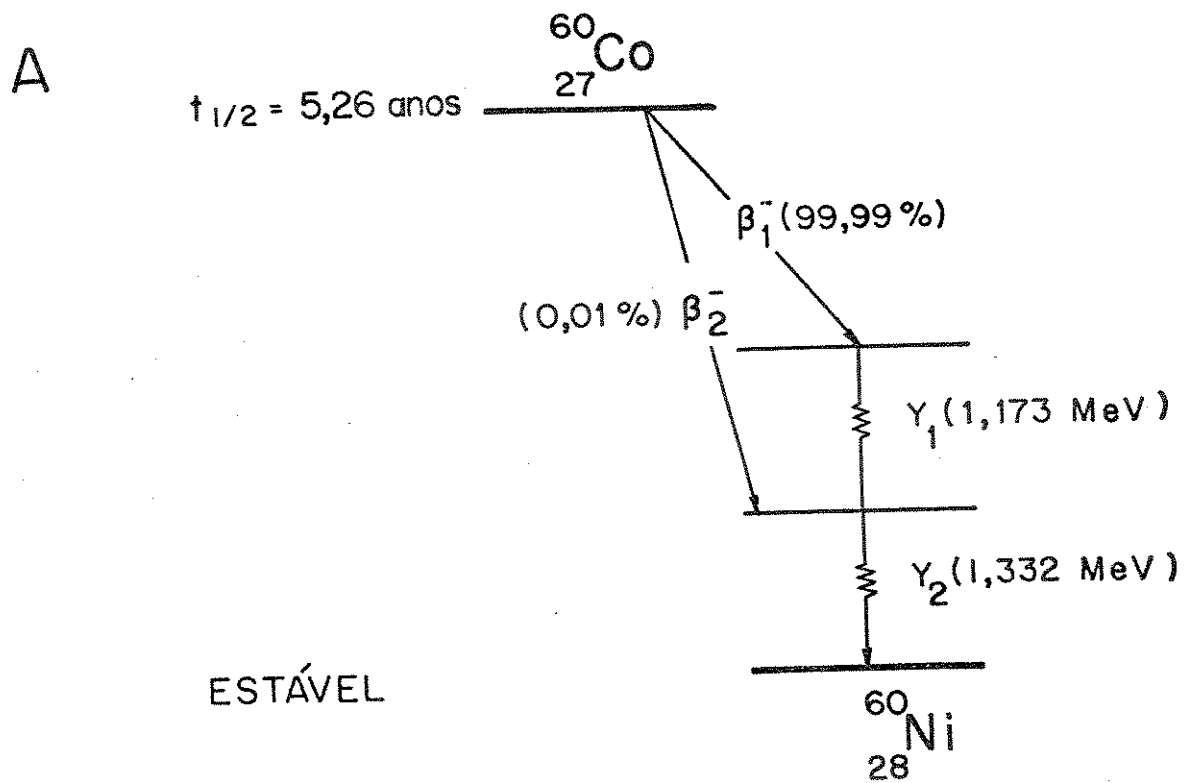


Figura I.5: Esquemas de decaimento do Cobalto-60 (A) e do Césio-137 (B)

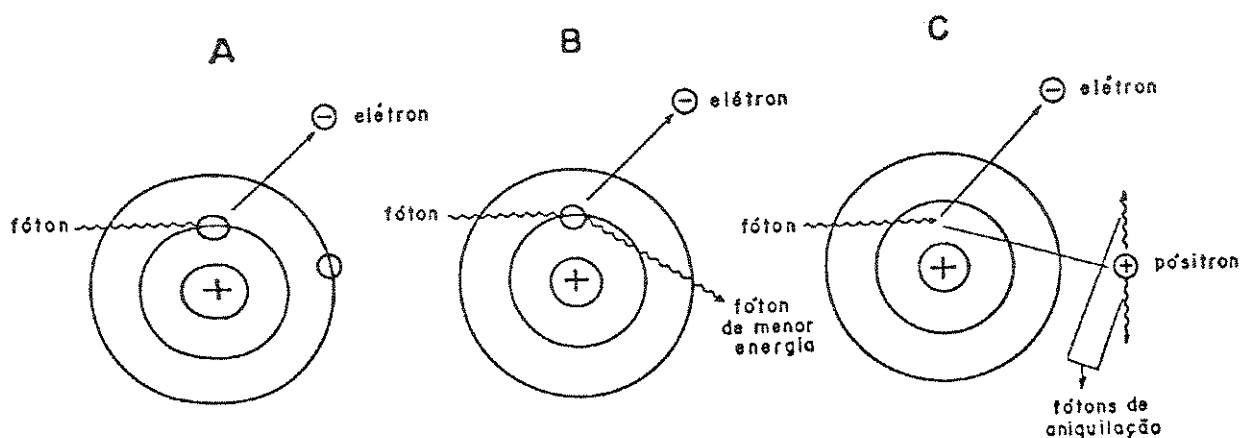
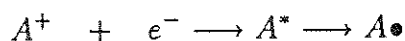
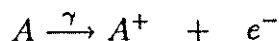


Figura I.6: Esquema representativo de (A) efeito fotoelétrico, (B) efeito Compton e (C) formação de par

O efeito de formação de pares é o resultado da interação dos raios gama com o campo elétrico de um núcleo, produzindo o par pósitron-elétron, que está representado na figura I.6.C. Este é um exemplo da energia sendo convertida em matéria. Para o processo ser possível, a energia do fóton deve ser igual ou superior a 1,02 MeV (a soma das energias de repouso do elétron e pósitron). O pósitron e o elétron perdem energia no meio, conduzindo as mudanças químicas e físicas. O pósitron, ao se chocar com um elétron sofre aniquilação e emite dois raios gama, em sentidos opostos, com energias iguais a 0,51 MeV cada.

Em todos os três casos, os elétrons são ejetados com energia cinética suficiente para induzir ionizações adicionais ou excitações eletrônicas nas moléculas vizinhas. Os íons formados são instáveis e se decompõem e a energia é degradada com a formação de moléculas excitadas e radicais.

Estes processos podem ser representados por:



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

I.3.4 Efeitos da radiação em polímeros

A interação da radiação gama com polímeros produz excitações e ionizações, ambas resultando em radicais livres que podem causar como efeitos principais, a formação de produtos menores (degradação) ou maiores (entrecruzamento).

O entrecruzamento envolve formação de ligações entre as diferentes moléculas do polímero, resultando em um polímero com estrutura tridimensional, com propriedades físicas, tais como solubilidade e fusibilidade modificadas. A intensidade destas modificações está relacionada com o grau de ligações entrecruzadas formadas, que por sua vez, é proporcional à dose de radiação⁶¹.

O mecanismo de entrecruzamento não está devidamente estabelecido, sendo alvo de muitas controvérsias e, provavelmente, varia entre os diferentes tipos de polímeros. No entanto, três principais processos têm sido sugeridos⁶¹:

a)-Clivagem de uma ligação C—H em uma cadeia do polímero seguida da abstração de um segundo átomo de hidrogênio da cadeia vizinha para produzir hidrogênio. Então, as duas cadeias radiculares combinam-se para formar a ligação entrecruzada, conforme está representada na figura I.7;

b)-Migração dos sítios de radicais, produzidos por clivagem da ligação C—H, ao longo das cadeias do polímero até os dois ficarem em posição adjacente para se combinarem e formarem a ligação entrecruzada;

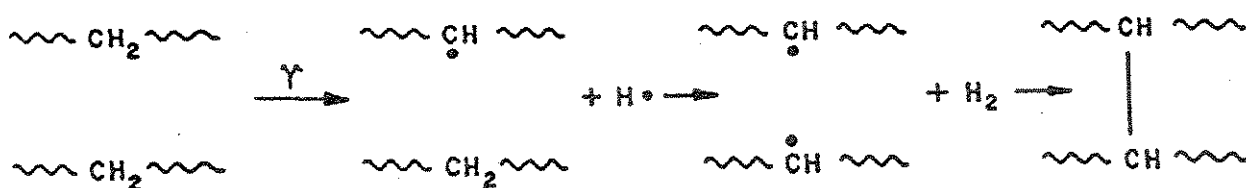


Figura I.7: Esquema representativo do entrecruzamento

c)-Reação de grupos insaturados com átomos de hidrogênio para originarem radicais poliméricos que podem combinar entre si para formarem a ligação entrecruzada.

A degradação de um polímero resulta em mudanças em suas propriedades físicas causadas por reações químicas que envolvem cisões na cadeia de polímeros. Estas reações químicas levam à redução no peso molecular, isto é, à diminuição do comprimento da cadeia⁵⁶.

Uma regra prática é utilizada para saber se ao sofrer a ação da radiação gama, um polímero entrecruza ou degrada. Polímeros contendo estruturas como A e B na figura I.8 tendem a formar ligações entrecruzadas, enquanto aqueles que apresentam estrutura do tipo C sofrem degradação. Entretanto, existem exceções a esta regra, pois são muitos os fatores envolvidos nos processos.

I.4 Enchimento de Colunas Cromatográficas

Até há pouco tempo atrás, poucos usuários faziam o enchimento de suas próprias colunas para CLAE. Muitos pesquisadores concordam que o enchimento de colunas é muito mais arte que ciência.

Na literatura são encontrados diversos métodos de enchimento, o que deixa bem nítido que não há um método universal capaz de produzir colunas sempre com o mesmo nível de qualidade. Esta qualidade depende não apenas de metodologia empregada, mas também do material de enchimento e da habilidade do usuário na técnica. Na tabela I.1 são mostradas as variáveis que afetam o enchimento da coluna⁶².

Tabela I.1: Variáveis que afetam o enchimento das colunas⁶²

<i>Qualidade do suporte</i>
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)
<i>Métodos de preparação da fase estacionária</i>
reagentes de derivatização (mono-, di-, tricloro- ou etoxisilanos)
reação de derivatização (monomérica ou polimérica)
capeamento
<i>Preparação da suspensão</i>
solvente
qualidade do solvente
concentração da suspensão
temperatura da suspensão
<i>Procedimento de enchimento</i>
pressão
enchimento ascendente ou descendente
geometria do reservatório de enchimento
geometria da saída do reservatório de enchimento
<i>Características da coluna</i>
diâmetro interno
comprimento
polimento da parede
porosidade e espessura do filtro

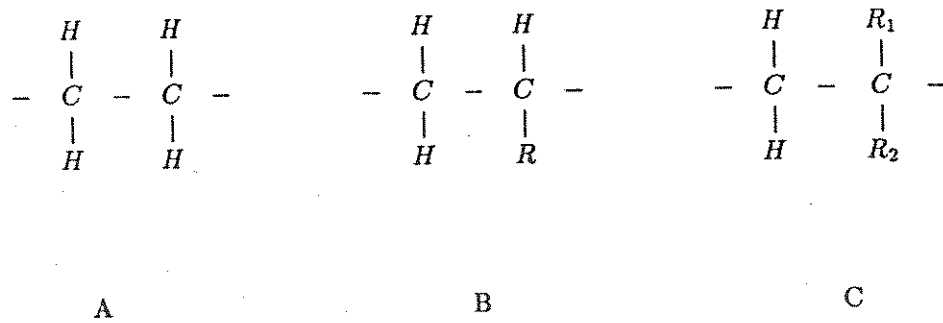


Figura I.8: Tipos de unidades estruturais

Existem principalmente dois fenômenos que devem ser evitados durante o enchimento de colunas, de diâmetros internos de 1–5 mm, com micropartículas⁶³:

a)-*Sedimentação das partículas*

Quando o material de recheio está em suspensão, as partículas tendem a sedimentar de acordo com a equação de Stokes:

$$V_s = \frac{d_p^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_L)}{18 \cdot \eta}$$

onde:

V_s = velocidade de sedimentação (cm.s⁻¹);

d_p = diâmetro da partícula (cm);

g = aceleração da gravidade (cm.s⁻²);

ρ_p = densidade da partícula (g.cm⁻³);

ρ_L = densidade do líquido (g.cm⁻³) e

η = viscosidade do líquido (poise).

Quando a distribuição do tamanho da partícula não for homogênea, pode ocorrer uma sedimentação significativa durante o enchimento, o que resultará em uma diminuição na eficiência da coluna.

b)-Aglomeração de partículas

A medida que o tamanho das partículas diminui, a área superficial aumenta. Forças eletrostáticas na superfície podem causar aglomeração e impedir que as partículas se sedimentem livremente no leito da coluna. Durante o enchimento com velocidade alta, cargas eletrostáticas superficiais podem ser geradas nas partículas à medida em que elas passam através de orifícios estreitos, formando aglomerados, que causam redução na eficiência da coluna. A eficiência da coluna é determinada pelo tamanho dos vários aglomerados bem como pelo diâmetro das partículas mais finas. A presença de aglomerados grandes levará a um decréscimo na eficiência da coluna. Também deve-se evitar o uso de misturas aquosas na preparação das suspensões, uma vez que estas podem provocar o desenvolvimento de cargas negativas na superfície da sílica, favorecendo a formação de aglomerados.

I.4.1 Métodos de enchimento

O enchimento de colunas para CLAE pode ser efetuado a seco ou usando uma suspensão da fase estacionária em um solvente adequado.

a)-Enchimento a seco para sólidos rígidos

O método de enchimento a seco é preferido para recheiar colunas com partículas de diâmetro (d_p) maior do que $20\mu m$. Nesta técnica a coluna é mantida em posição vertical e o material de recheio é adicionado em pequenas porções, enquanto o tubo é vibrado manualmente ou através de um vibrador mecânico, para uma melhor compactação da fase estacionária¹.

b)-Enchimento por suspensão com alta pressão

As colunas empregando partículas com diâmetro menor do que $20\mu m$ devem ser recheadas por este método, pois quanto maior a área superficial, maior será a probabilidade de formação de cargas eletrostáticas no enchimento a seco.

Neste método é preparada uma suspensão do material de enchimento em um líquido adequado (solvente de suspensão). A suspensão, colocada em um reservatório, é forçada a percorrer a coluna por ação de um solvente pressurizado, que se denomina solvente propulsor. Na extremidade oposta à coluna, o material de enchimento é retido por um filtro, acumulando-se até formar o leito da coluna. A pressurização do solvente é

feita por uma bomba pneumática, movida a gás (N_2), que opera a pressão constante.

O solvente de suspensão possui duas funções. Uma delas é impedir a aglomeração de partículas, mantendo-as dispersas através da redução da intensidade das forças eletrostáticas de interação. Algumas vezes, utiliza-se aditivos para neutralizar as cargas na superfície.

A segunda função do solvente é impedir a sedimentação das partículas. Isto pode ser realizado através da escolha do solvente ou da mistura de solventes com densidade aproximadamente igual à das partículas.

As técnicas de enchimento são classificadas de acordo com o solvente empregado na suspensão. As técnicas que podem ser utilizadas são:

1)-*Densidade balanceada*: consiste no emprego de uma mistura de solventes cuja composição é ajustada para ter a mesma densidade das partículas utilizadas no enchimento, impedindo desta forma que a suspensão sedimente. Normalmente usa-se como meio dispersante uma mistura de hidrocarbonetos halogenados de alta densidade, tal como tetrabromoetano e tetracloretileno. Esta técnica apresenta vários inconvenientes como o custo, a alta toxidez dos solventes empregados e a necessidade de remoção de traços de solventes halogenados da coluna, pois os haloalcanos se decompõem facilmente, produzindo haletos, que são prejudiciais a coluna e a instrumentação de CLAE. Com o passar dos anos, as experiências revelaram que esta técnica não produz bons resultados.

2)-*Alta viscosidade*: consiste no uso de um solvente muito viscoso como glicol ou glicerina, que impede a sedimentação das partículas, podendo ou não resultar em colunas excelentes. Este método é consideravelmente mais demorado, de reprodutibilidade baixa, além de exigir o uso de pressões mais elevadas.

3)-*Baixa viscosidade*: a suspensão é feita com solventes de viscosidade baixa como éter ou pentano. Nesta técnica, consegue-se uma velocidade de fluxo alta, o que resulta em um tempo rápido de enchimento.

4)-*Densidade não balanceada*: as suspensões são feitas com solventes como tetracloreto de carbono, acetona, metanol, tetraidrofurano e assim por diante. O procedimento de enchimento é conduzido muito rapidamente para evitar a sedimentação das partículas.

O que se observa é que, mesmo na literatura, existem controvérsias a respeito das técnicas descritas acima, o que leva o usuário a fazer a sua própria adaptação, dependendo

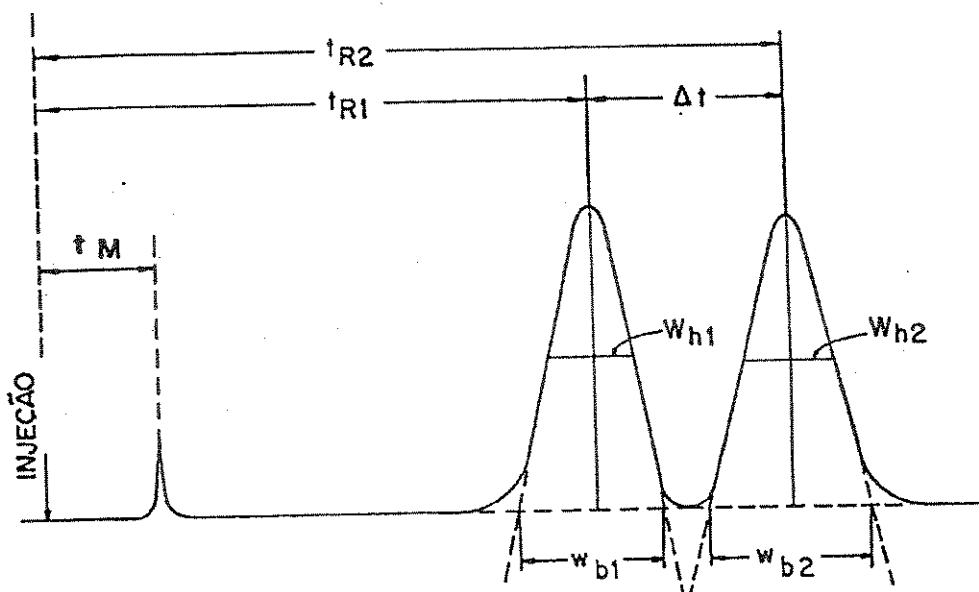


Figura I.9: Cromatograma com as medidas relacionadas à determinação de parâmetros cromatográficos.

do tipo de enchimento a ser realizado.

I.5 Avaliação de Colunas para CLAE

Tanto em análises de rotina como em pesquisa, todas as colunas adquiridas prontas ou preparadas pelo usuário, devem ser testadas cuidadosamente antes de serem usadas. Para isto, são utilizados alguns parâmetros cromatográficos, calculados a partir de medidas feitas nos cromatogramas, como mostra a figura I.9, que indicam a qualidade da coluna.

Denomina-se tempo de retenção de um soluto, t_R , o tempo gasto desde o momento da injeção até a saída do máximo da banda.

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

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

onde

d_R = distância de retenção do soluto;

d_M = distância de retenção de um soluto não retido ou da FM e

f = velocidade do papel do registrador.

Sendo assim, o tempo que o soluto fica retido na fase estacionária, t'_R (tempo de retenção ajustado), é calculado através da expressão (I.2):

$$t'_R = t_R - t_M \quad (I.2)$$

A razão de distribuição das massas, D_m , ou, nos vocabulários mais antigos, fator de capacidade, k' , também pode ser expressa em termos de tempo de retenção. O D_m é determinado pela razão entre os tempos em que as moléculas do soluto ficam retidas na fase estacionária e percorrendo a coluna na fase móvel, de acordo com a expressão (I.3):

$$D_m = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M} \quad (I.3)$$

Valores ideais de D_m variam entre 2 e 10, sendo que valores maiores que 10 significam uma grande retenção do soluto e, conseqüentemente, um longo tempo de análise. Por outro lado, valores de D_m menores que 2 implicam em pouca interação do soluto com a fase estacionária, o que pode ser prejudicial à análise.

A separação entre dois picos adjacentes é dada pela resolução (R_s), que pode ser calculada pela expressão (I.4):

$$R_s = 2 \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{w_{b_1} + w_{b_2}} = 1,177 \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{w_{h_1} + w_{h_2}} \quad (I.4)$$

onde:

t_{R_1} e t_{R_2} = tempos de retenção de dois picos adjacentes envolvidos no cálculo

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 de R_s maiores que 1,5 são considerados ideais, apresentando uma boa separação entre os picos.

Um dos parâmetros utilizados para avaliar a eficiência de uma coluna é o número de pratos teóricos (n). Um prato teórico pode ser considerado equivalente a uma etapa de equilíbrio do soluto entre a fase estacionária e a fase móvel, sendo calculado pela expressão (I.5):

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

O número de pratos teóricos, calculado para um determinado composto teste, está relacionado com as características da coluna. Desta forma, ele varia com o comprimento da coluna, diâmetro das partículas de enchimento, entre outros fatores e torna-se difícil a comparação com colunas de dimensões diferentes. Para tornar esta comparação possível, utiliza-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 descrito na expressão (I.6):

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

A tabela I.2 apresenta os valores limites de eficiência de colunas disponíveis comercialmente, de acordo com o tipo e diâmetro das partículas da FE²⁴. Abaixo deste limite, a coluna deve ser descartada ou recheada novamente, pois sua eficiência é inferior ao valor médio que se conseguiria obter com um coluna similar.

Como a expressão (I.5) só é válida para picos simétricos, sem cauda, em alguns casos o cálculo de n pode não refletir de maneira fiel a eficiência da coluna. Por isso, para uma confiabilidade no valor de n , calcula-se o fator de assimetria (A_s), a 10% da altura do pico, como mostra a figura I.10⁶⁴.

Quando o valor da assimetria excede 1,2, o valor de n aparente da coluna está muito alto⁶⁴. A medida que a assimetria do pico aumenta, aumentam também os erros positivos no cálculo de n . Uma regra geral é, portanto, evitar colunas cujo fator de assimetria esteja acima de 1,2.

Tabela I.2: Eficiência de colunas recheadas, disponíveis comercialmente²⁴

<i>Tipo</i>	<i>Eficiência mínima (pratos/m)</i>
<u>Fase Reversa</u>	
Pelicular (35 μm)	1.000
Porosa (10 μm)	12.000 - 20.000
Porosa (5 μm)	35.000 - 45.000
Porosa (3 μm)	80.000 - 100.000
<u>Troca Iônica</u>	
Pelicular (35 μm)	1.000
Porosa (10 μm)	
aniônica	10.000
catiônica	15.000
sílica	15.000
<u>Fase normal (adsorvente)</u>	
Pelicular (35 - 45 μm)	2.000 - 5.000
Porosa (10 μm)	24.000
Porosa (5 μm)	40.000
<u>Exclusão</u>	
Polímeros (10 μm)	9.000

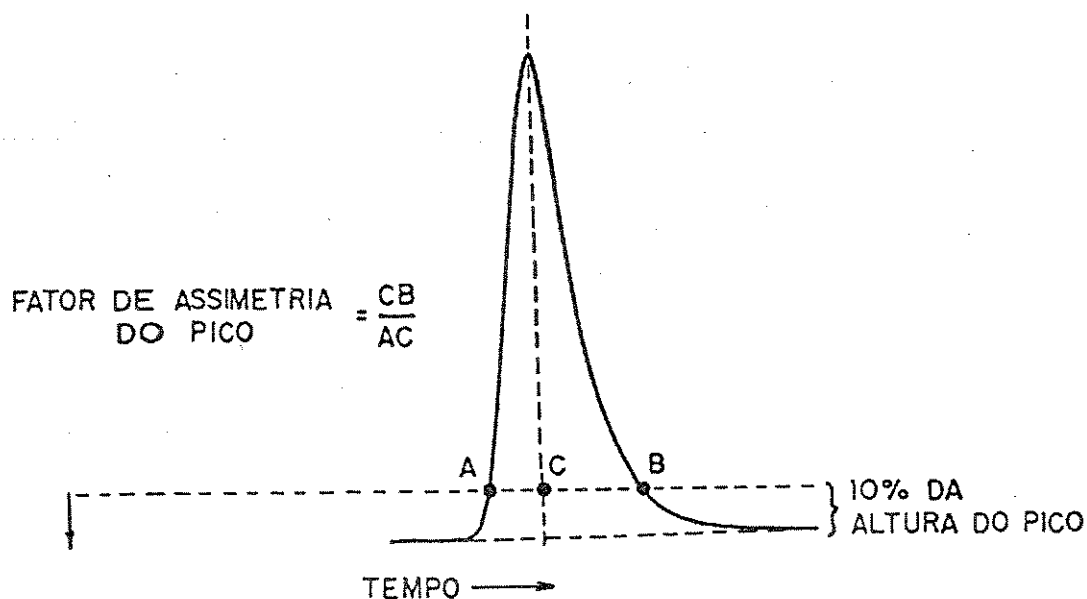


Figura I.10: Medida do fator de assimetria (A_s) de um pico, tomada a 10% da altura

A eficiência de uma coluna, em termos de altura equivalente a um prato teórico, h , pode ser determinada através de outros fatores, descritos pela equação de Van Deemter:

$$h = A + \frac{B}{\mu} + C \cdot \mu \quad (I.7)$$

O termo A, difusão turbilhonar, refere-se ao alargamento dos picos, devido aos diferentes caminhos percorridos pelas moléculas do soluto. Este termo pode ser minimizado, usando-se colunas com diâmetros internos reduzidos, bem recheadas e partículas com tamanho pequeno e uniforme.

O termo B, difusão longitudinal, está relacionado com a difusão molecular do soluto na FM e pode ser minimizado empregando-se altas velocidades lineares da FM. Este termo é mais importante na CG que na CLAE, uma vez que o coeficiente de difusão no líquido é muito menor do que no gás.

O termo C, transferência de massa, está relacionado com a facilidade de transferência das moléculas do soluto da fase estacionária para a fase móvel. Um fator que

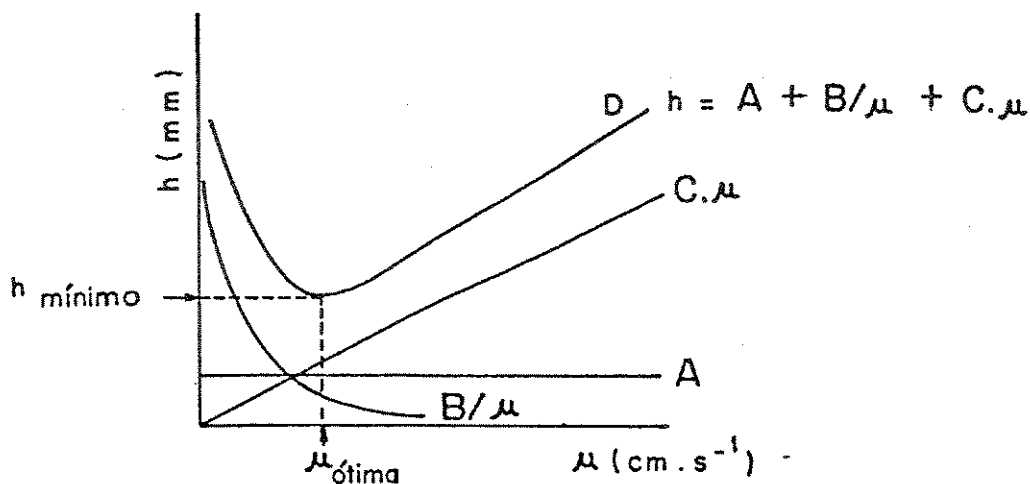


Figura I.11: Curva da equação de Van Deemter mostrando as contribuições dos vários termos e a velocidade ótima. (A) difusão turbilhonar; (B) difusão longitudinal; (C) transferência de massa e (D) h total.

minimiza o termo C é a espessura do filme líquido que recobre as partículas do suporte; quanto maior for a espessura deste filme, maior será o termo C e menor será a eficiência da coluna.

A figura I.11 ilustra uma curva típica da equação de Van Deemter⁶⁵. Uma interpretação prática desta curva é que existe uma vazão (F) ótima, que está diretamente relacionada com a velocidade linear da FM, μ , na qual h terá um valor mínimo e, conseqüentemente, a eficiência do sistema será máxima.

Portanto, para a avaliação do comportamento cromatográfico de uma coluna é necessário analisar todos os parâmetros citados, especificando-se os compostos usados nos cálculos de tais parâmetros.

Capítulo II

Objetivos

Este trabalho originou-se devido a necessidade de desenvolver novos tipos de fases estacionárias e para preencher a grande lacuna que existe na literatura acerca de imobilização de fases estacionárias, por meio de radiação gama, para serem utilizados em CLAE.

Assim sendo, o objetivo principal deste trabalho foi investigar o processo de imobilização, por meio de radiação gama, de uma fase estacionária líquida sobre suporte sólido de sílica, visando desenvolver uma fase estacionária de qualidade semelhante as comerciais, com custo menor, visto que os materiais de recheio de colunas para CLAE são geralmente importados, de difícil aquisição e de custo elevado.

Para alcançar esta meta, o trabalho experimental foi dividido nas seguintes etapas:

- a)-preparação do material de recheio, através do método de evaporação do solvente⁴⁹;
- b)-irradiação das fases preparadas com várias doses de radiação gama;
- c)-enchimento das colunas com o material de recheio preparado, utilizando-se para tal o método por via úmida⁶⁶;
- d)-avaliação das fases estacionárias preparadas com e sem irradiação, através de testes em coluna, envolvendo análises de misturas sintéticas, estabilidade da fase frente a lavagem com solventes e tempo de armazenamento das colunas;
- e)-avaliação através de testes químicos e físicos destas fases estacionárias, tais como, extração por solventes, análise elementar de carbono, espectroscopia no infra-

vermelho, análise termogravimétrica, medidas de área superficial pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e medidas do diâmetro médio e volume específico dos poros.

Capítulo III

Parte Experimental

III.1 Materiais

III.1.1 Reagentes e solventes

- acetato de etila p.a., Merck;
- acetona p.a., Merck;
- ácido acético p.a. , Merck;
- ácido nítrico p.a., Cinética Química;
- ácido sulfúrico p.a., Merck;
- água deionizada, sistema Nanopure, Barnstead;
- álcool benzílico p.a., Carlo Erba;
- benzeno p.a., Carlo Erba;
- cicloexano p.a., Vetec;
- cloreto de cálcio p.a., Carlo Erba;
- clorofórmio p.a., Merck;
- diclorometano p.a., Merck;
- diclorometano para cromatografia, Lichrosolv, Merck;
- N, N-dimetilanilina;
- éter etílico p.a., Nuclear;
- n-hexano p.a., Merck;
- heptano p.a., Aldrich;
- hidróxido de potássio p.a., Nuclear;
- metanol p.a., Merck;

- metanol para cromatografia, Lichrosolv, Merck;
- naftaleno p.a., Carlo Erba;
- tetracloreto de carbono p.a., Merck;
- tolueno p.a., Vetec;
- xileno p.a., Carlo Erba.

III.1.1.1 Purificação do tetracloreto de carbono (CCl_4)

Para purificação do tetracloreto de carbono adotou-se o método descrito por Perrin e Armarego⁶⁷, que consiste em agitar vigorosamente um litro de CCl_4 , por duas horas, com solução saturada de KOH, separar e lavar o CCl_4 com água deionizada. Repetir este tratamento. Em seguida, agitar o CCl_4 com pequenas quantidades de H_2SO_4 concentrado até não haver coloração e lavar com água deionizada. Após a lavagem, secar o CCl_4 com CaCl_2 e destilar.

III.1.2 Gases empregados

- nitrogênio, White Martins e Oxigênio do Brasil;
- oxigênio, White Martins e Oxigênio do Brasil.

III.1.3 Fase estacionária líquida

-polimetiloctilsiloxano, da Petrarch Systems Silanes & Silicones, com as seguintes características:

• viscosidade (em <i>centistokes</i> a 25°C)	600 - 1.000
• peso molecular	6.200
• gravidade específica (a 25°C)	0,91
• índice de refração (a 25°C)	1,445
• tensão superficial (dina/cm)	30,4

Tabela III.1: Composição química dos aços inoxidáveis 316 e 316L⁶⁸

Aço inoxidável	composição química			
	%C	%Cr	%Ni	%Mo
316	0,08 _{Max}	17,0	12,0	2,5
316L	0,03 _{Max}	17,0	12,0	2,5

III.1.4 Suporte cromatográfico

–sílica gel, com diâmetro dos poros de 6 nm e tamanho das partículas de 10 μm , marca Davisil.

III.1.5 Fase estacionária comercial

–Lichrosorb RP 8, tamanho de partículas de 10 μm , marca Merck.

III.1.6 Coluna empregada para CLAE

–comprimento de 125 mm e diâmetro interno de 3,4 mm, confeccionada na UNICAMP e recheada com os materiais preparados e com a fase estacionária comercial.

III.1.6.1 Materiais utilizados na confecção de colunas para CLAE

As colunas são constituídas de um pedaço de tubo de algum material inerte, de diâmetro uniforme e capaz de resistir ao ataque químico de solventes e as altas pressões. Entre os materiais disponíveis para confecção de colunas, o mais usado é o aço inoxidável e entre eles destacam-se o 316 e o 316L, sem costura. Estes são aços inoxidáveis de baixo teor de carbono, ligados ao Cr e Ni, de modo a produzir uma estrutura essencialmente austenítica. O sufixo L significa porcentagens de carbono extrabaixo. Na tabela III.1 se encontra a composição química destes aços⁶⁸.

III.1.6.2 Confeção e polimento da superfície interna de tubos para colunas cromatográficas

Os tubos das colunas cromatográficas utilizados neste trabalho foram confeccionados na oficina mecânica da UNICAMP, a partir de tubos de aço inoxidável 316L sem costura, trafilado, com diâmetro externo de 9,5 *mm* e interno de 3,4 *mm*.

Uma vez prontos, os tubos foram submetidos ao polimento interno, pois a superfície de suas paredes internas exerce influência sobre a fluidez da fase móvel, que afeta a eficiência da coluna^{1,69}. Algumas técnicas de polimento foram utilizadas^{66,70}, mas por serem trabalhosas e demoradas, estas foram alteradas com o decorrer do tempo. Uma técnica mais aperfeiçoada consistiu em fixar na furadeira um fio de aço de diâmetro menor que o do tubo a ser polido e envolvê-lo com bombril e pasta de polimento (Rubbing Compound, nº 7).

Após o polimento, o tubo foi lavado numa sequência de 100 *mL* de ácido nítrico a 20%, detergente, água de torneira, acetona, água destilada e metanol. Depois de seco, os tubos foram observados contra-luz, num ângulo de aproximadamente 45° e girados lentamente. Quando alguma imperfeição foi detectada, o tratamento foi repetido.

III.2 Equipamentos

a)-Cromatógrafo a líquido

- bomba recíproca do tipo pistão cabeça dupla, marca Waters, modelo 510.
- detetor UV/Vis de comprimento de onda variável entre 190 a 700 nm, célula de 14 μ L de volume, marca Waters, modelo 481.
- injetor pneumático SSI×3L, com amostrador de 10 μ L, modelo 02-0240.
- integrador, marca Waters, modelo 740.

b)-Bomba de enchimento de colunas Haskel, com faixa de pressão disponível entre 6,9 a 344,8 *MPa* (1000 a 50.000 *psi*), modelo 51769.

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

d)-Espectrofotômetro de infra-vermelho Perkin Elmer, modelo 1430.

- e)-Espectrofotômetro de infra-vermelho Perkin Elmer, modelo FT-IR 1600.
- f)-Analisador elementar Perkin Elmer, modelo 2400.
- g)-Analisador termogravimétrico Du Pont, modelo 9900, módulo 951.
- h)-Medidor de área superficial Micromeritics, Flow Sorb II, modelo 2300.
- i)-Medidor de porosidade Micromeritics, modelo 9310.
- j)-Linha de vácuo equipada com uma bomba de vácuo Sargent Welch Scientific Co., modelo 1400.
- k)-Ultra-som Sonifier B-12.
- l)-Balança analítica Sartorius, Werke GmbH-Göttingen, sensibilidade: 0,00001 mg.
- m)-Agitador magnético, modelo P. C. - 351.
- n)-Agitador "Roto-Torque" Cole-Parmer Instrument Company, modelo 7637.
- o)-Furadeira de bancada, marca Schulz.
- p)-Microcomputador PC XT, TK EXTENDED.
- q)-Impressora Grafix GS 1000.

III.3 Preparação do Material de Recheio

III.3.1 Escolha da fase estacionária líquida e do suporte

As fases estacionárias C18 são as mais usadas em CLAE com fase reversa, mas atualmente, houve um pequeno decréscimo do seu uso e um aumento na utilização de fases com cadeias de menor comprimento, em particular C8 e fenil. Este aumento é devido a aplicação destas fases na separação de biomoléculas grandes, que interagem fortemente com as fases C18. Em consequência disto, neste trabalho foi escolhida para fase estacionária líquida o polímero polimetiloctilsiloxano, que produz uma fase estacionária reversa do tipo octil, C8.

Como suporte, foi escolhido a sílica gel que resiste as pressões relativamente altas, resultando em enchimento estável e colunas eficientes.

III.3.2 Recobrimento do suporte

Inicialmente foi realizado o teste de solubilidade da fase estacionária líquida, polimetiloctilsiloxano, a fim de selecionar um solvente que solubilizasse a fase líquida

para ser utilizado na preparação do material de recheio. O polimetiloctilsiloxano é solúvel em diclorometano, clorofórmio, éter etílico, xileno, cicloexano, tolueno, heptano e hexano. Escolheu-se o diclorometano, pois este solvente apresenta volatilidade suficiente para ser removido por simples evaporação e também por ter sido usado no trabalho de Ohmacht *et al*⁵³.

A sílica utilizada no preparo do material de recheio foi ativada através de aquecimento a 150°C por 24 horas. Este tratamento teve como finalidade deixar livre os grupos silanóis da superfície da sílica, através da remoção das moléculas de água.

O recobrimento do suporte pela fase líquida foi feito impregnando-se o suporte pelo método da evaporação⁴⁹, sendo utilizado a relação massa/massa.

Este método consistiu em dissolver uma quantidade determinada de fase estacionária líquida em um volume adequado de diclorometano. O suporte sólido, também em quantidade determinada, foi adicionado à solução de fase estacionária líquida. Esta adição foi feita lentamente, sob agitação, para permitir que todas as partículas do suporte ficassem em contacto com a fase líquida dissolvida em diclorometano.

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

III.3.3 Quantidade de fase estacionária líquida sobre o suporte

Com o objetivo de se determinar a quantidade ideal de fase estacionária líquida sobre o suporte, foram preparados e avaliados através de testes químicos, físicos e cromatográficos, materiais de recheio com 10, 20, 30, 40 e 50% de polimetiloctilsiloxano em relação à quantidade de material de recheio preparado.

Na tabela III.2 encontram-se os materiais de recheio com as respectivas massas de polimetiloctilsiloxano e sílica utilizadas na preparação. O volume de diclorometano foi mantido constante em 60 mL.

Determinada a porcentagem ideal, preparou-se o material de recheio para ser irradiado e posteriormente, avaliado.

Tabela III.2: Materiais de recheio preparados para a escolha da quantidade ideal de fase estacionária líquida sobre sílica

Porcentagem de FE líquida sobre suporte*	Quantidade utilizada**	
	polimetiloctilsiloxano (g)	sílica (g)
10	0,4	3,6
20	0,8	3,2
30	1,2	2,8
40	1,6	2,4
50	2,0	2,0

* - em relação ao material de recheio

** - em todas as preparações, o polimetiloctilsiloxano foi dissolvido em 60 mL de diclorometano.

III.3.4 Selagem das amostras para irradiação

Foi preparado o material de recheio empregando-se a proporção fase estacionária líquida/sílica (massa/massa) determinada segundo procedimento descrito no item anterior. Este material foi separado em porções de aproximadamente 3,5 g e colocadas em ampolas de vidro “pyrex”, que foram seladas em condições ambiente, sob vácuo e sob nitrogênio.

Para o método de selagem em condições ambiente, as ampolas contendo a amostra, foram seladas utilizando-se o maçarico.

Para selar as ampolas sob vácuo foi empregada uma torneira com três vias como pode ser visualizada na figura III.1. A ampola contendo o material de recheio foi conectada a torneira, que permitia interligá-la a uma bexiga com nitrogênio e a uma bomba de vácuo. Primeiramente, a amostra foi submetida a vácuo e agitada. Depois foi exposta ao nitrogênio pela manipulação da torneira, conforme o procedimento descrito por Basso⁴⁹. Estas etapas foram repetidas por mais duas vezes, depois do que a ampola foi fechada sob vácuo com a ajuda do maçarico.

Quanto ao método de selagem sob nitrogênio, a amostra foi submetida a atmosfera de nitrogênio, agitada e depois exposta a vácuo. Estas etapas foram repetidas por mais duas vezes e finalmente, a ampola foi fechada sob nitrogênio.

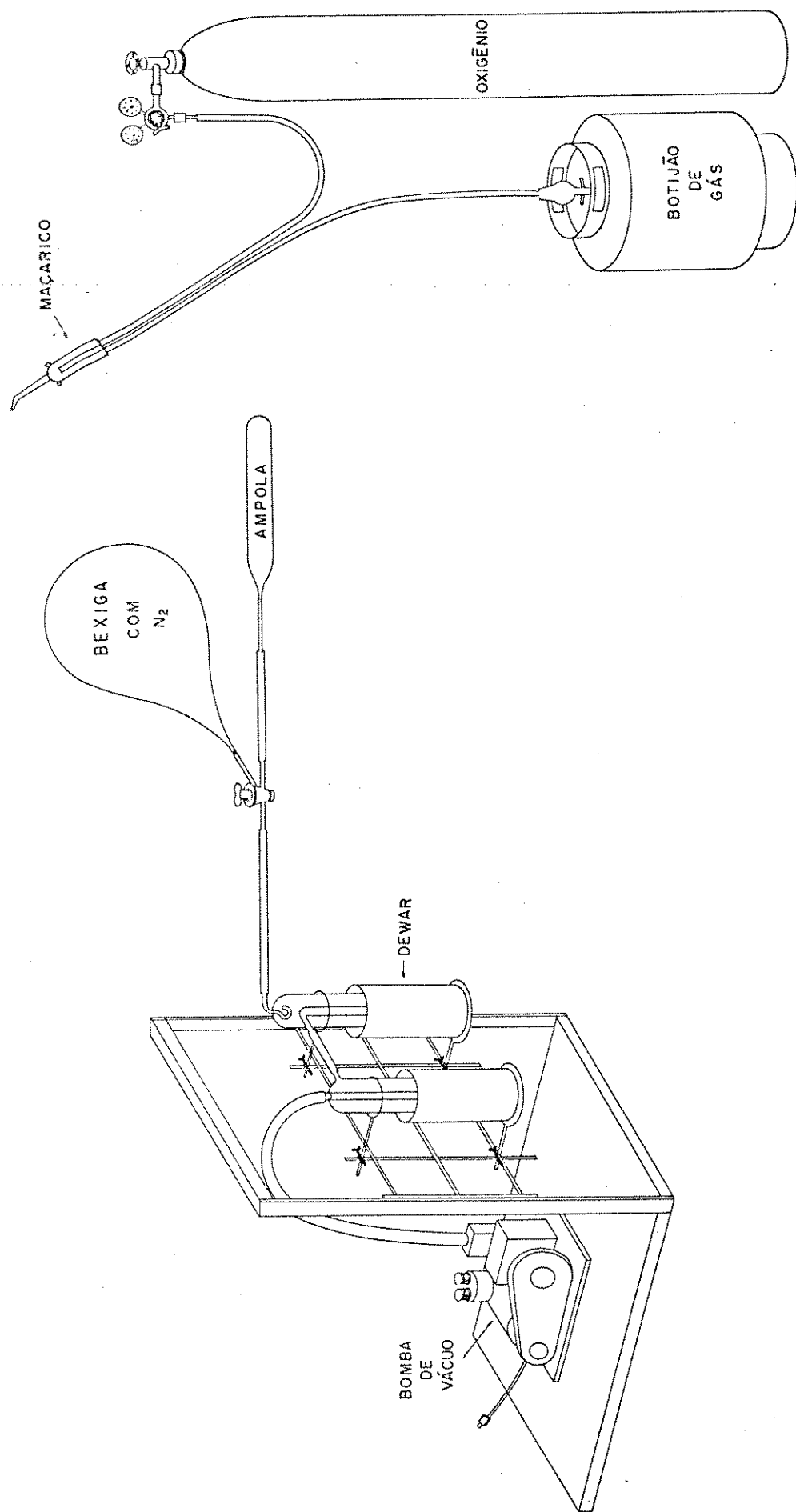


Figura III.1: Sistema utilizado para selagem de amostras

III.3.5 Imobilização por irradiação gama

As amostras seladas foram irradiadas por uma fonte de Cobalto-60. Uma representação esquemática do irradiador empregado é mostrada na figura III.2. A unidade encontra-se instalada em uma câmara ventilada, construída de concreto concentrado com espessura de dois metros sob todos ângulos, possuindo uma piscina com capacidade de trinta e seis mil litros, que é preenchida com água circulante, desmineralizada, para a blindagem da radiação gama, uma vez que nesta piscina fica depositada a fonte radioativa quando a mesma não está em operação. A placa da fonte contém dois módulos e cada módulo contém cinquenta e quatro cilindros. Estes últimos, por sua vez, são constituído por dezesseis tarugos de Cobalto-60, duplamente encapsulados em aço inoxidável⁷¹.

A fonte radioativa ao ser emersa por um sistema pneumático, acionado por controle remoto, posiciona-se aproximadamente no centro geométrico das caixas padronizadas que contêm o material de recheio a ser irradiado.

As amostras são introduzidas no irradiador através de uma esteira de transporte automático e percorrem uma trajetória pré-determinada, em torno das pastilhas de Cobalto-60. Esta trajetória, também chamada de ciclo, é programada para tempos determinados para que as amostras recebam uma dosagem de exposição uniforme em cada um dos seus lados.

As doses de radiação recebidas pelo material de recheio foram: 40, 80, 100, 120, 150, 180 e 200 *kGy*.

III.4 Técnicas Empregadas para Avaliação do Material de Recheio

III.4.1 Testes químicos com o material de recheio

III.4.1.1 Extração por solventes

Com a finalidade de determinar a quantidade de fase estacionária líquida que pode ser removida do suporte, foram feitas extrações com os materiais de recheio antes e depois da imobilização com radiação gama.

CORTE EM PERSPECTIVA

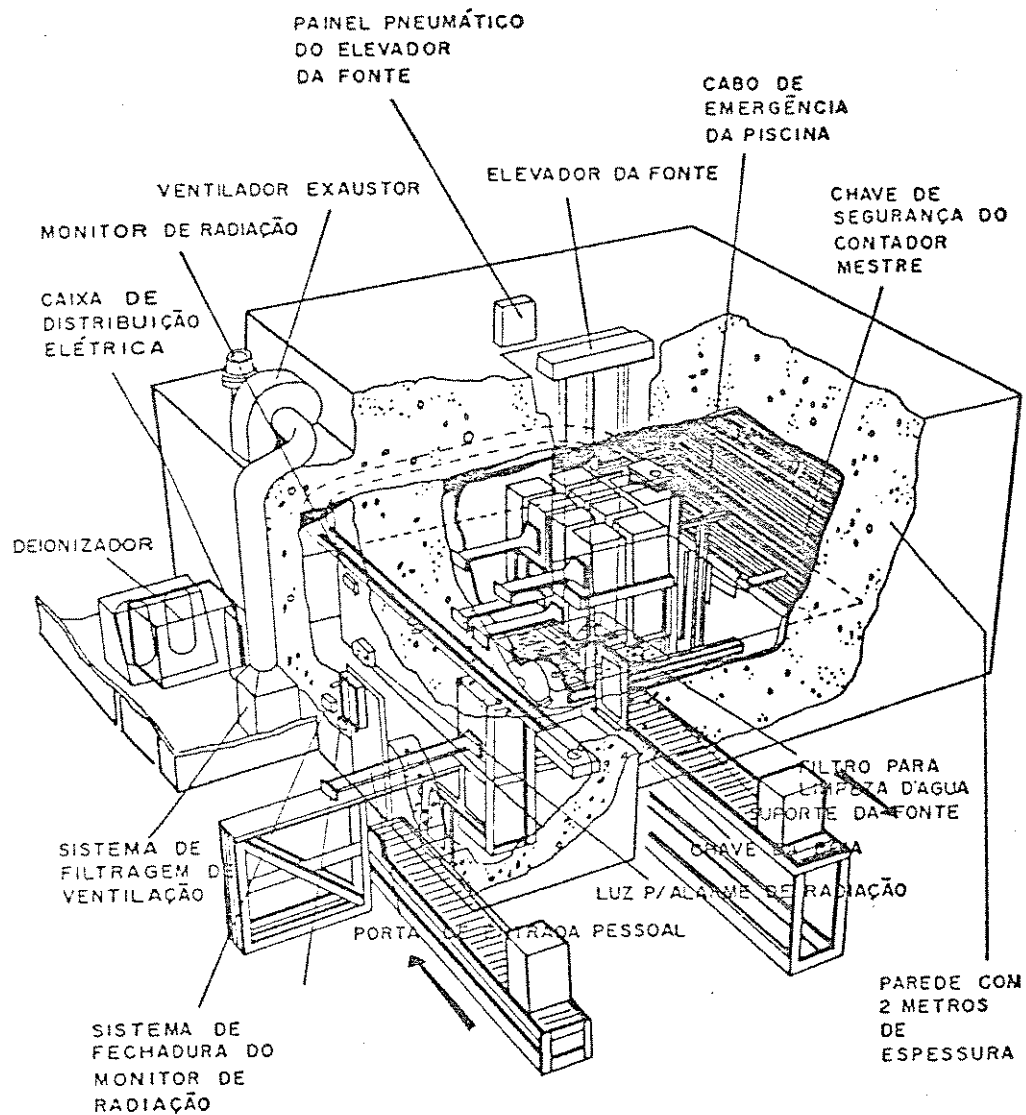


Figura III.2: Esquema básico do irradiador

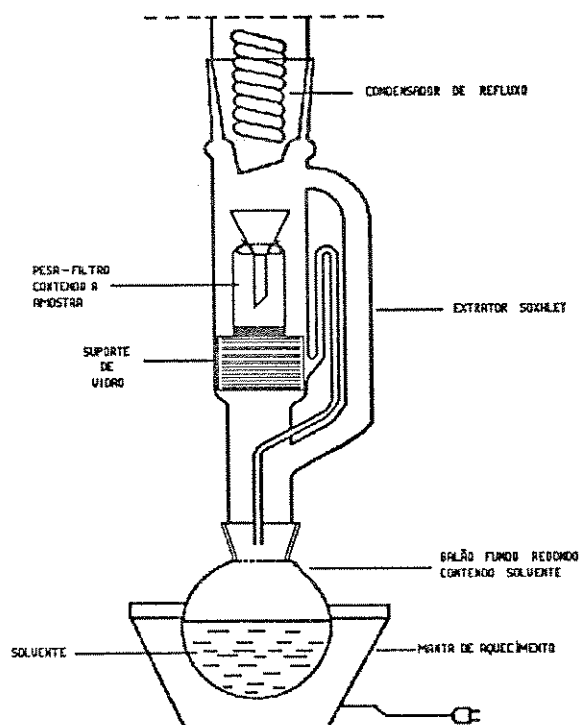


Figura III.3: Esquema da aparelhagem utilizada para a extração

O método adotado para extração consistiu em uma modificação daquele desenvolvido por Sanchez *et al*⁷².

Pesou-se aproximadamente 0,3 g (com precisão de $\pm 0,1$ mg) de material de recheio em um pesa-filtro de 30 mL, que foi levado à estufa para secar até peso constante. Em seguida, o pesa-filtro contendo a amostra foi introduzido no interior de um extrator Soxhlet de 500 mL sobre um suporte de vidro (figura III.3). A fim de se direcionarem as gotas do solvente proveniente do condensador sobre a amostra, colocou-se um funil de vidro com abas que o sustentavam no pesa-filtro.

Após o término da extração, o pesa-filtro foi removido do conjunto e mantido em capela para que o solvente evaporasse. Feito isto, o pesa-filtro com o material de recheio foi levado à estufa, à 100 °C, para secar o material até peso constante.

Foram realizadas extrações com três solventes de polaridades diferentes durante seis horas para cada solvente. A ordem utilizada foi metanol/benzeno/diclorometano.

III.4.1.2 Análise elementar

Amostras dos materiais de recheio não irradiado, irradiado, da fase estacionária comercial e da sílica foram submetidos a análise elementar para determinar o teor total de carbono. O método empregado utiliza a combustão para converter o carbono em CO_2 , que é então, medido em função de sua condutividade térmica.

III.4.2 Testes físicos com o material de recheio

III.4.2.1 Espectroscopia no infra-vermelho

O espectro de absorção da fase estacionária líquida na região do infra-vermelho foi obtido a partir de um filme da amostra em cela de cloreto de sódio. Para obtenção dos espectros do suporte sólido e dos diversos materiais de recheio, as amostras foram prensadas sob a forma de pastilhas de brometo de potássio com concentração 0,5% (massa/massa). Os espectros foram obtidos no intervalo de 4.000 a 600 cm^{-1} .

Foram analisados os materiais de recheio não irradiado e irradiado, antes e depois de serem submetidos a extração por solventes, a fim de verificar a existência ou não da fase estacionária líquida através da presença de determinados grupos funcionais.

III.4.2.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi feita para alguns materiais de recheio não irradiado e irradiado, para verificar a estabilidade térmica adquirida por eles ao serem submetidos a diferentes doses de radiação. Para isso, utilizou-se um analisador térmico onde, através de uma microbalança, obteve-se a porcentagem de perda de massa da amostra com o aumento da temperatura. Neste teste utilizou-se aproximadamente 6 *mg* do material de recheio e a análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio, com velocidade de aquecimento constante de 10°C/min, desde a temperatura 140 até 850°C.

III.4.2.3 Medidas de área superficial específica (S_{BET})

A área superficial específica dá a extensão da superfície do material e é expresso em relação à sua massa (m^2g^{-1}).

Para se obter a medida da área superficial específica dos materiais de recheio não irradiados, irradiados e da sílica foi utilizado o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller), que se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido^{25,28}.

III.4.2.4 Medidas de diâmetro médio e volume específico dos poros

Para se determinar o diâmetro médio dos poros foi usado o método da intrusão de mercúrio.

O volume específico dos poros (V_p) refere-se ao volume devido aos poros presentes em cada grama de material ($mL.g^{-1}$). A determinação do mesmo foi feita pelo método mercúrio-hélio.

As medidas de diâmetro médio e volume específico dos poros foram feitas para os materiais de recheio não irradiados nas diferentes proporções de fase estacionária líquida sobre suporte e para o material irradiado a 100 kGy .

III.4.3 Testes cromatográficos

III.4.3.1 Enchimento de colunas

III.4.3.1.1 Preparação da bomba de enchimento

As colunas foram recheadas usando-se o sistema mostrado na figura III.4, que consiste basicamente de duas partes:

A - coluna, reservatório de suspensão e reservatório de CCl_4 ;

B - bomba de enchimento, Haskel.

Antes de iniciar o enchimento propriamente dito deve-se verificar se o sistema possui vazamentos ou bôlhas de ar. Para isto, montou-se o reservatório de CCl_4 e o de suspensão acoplado à coluna com filtro, como mostrado na figura III.5. O reservatório

de CCl_4 foi conectado à bomba. A seguir, colocou-se metanol filtrado e desgaseificado no reservatório de solvente, em quantidade suficiente para preparação da bomba e enchimento da coluna. Com a válvula de solvente fechada, acionou-se a válvula de controle de pressão do gás até o valor desejado para o enchimento. Feito isto, ligou-se a bomba mantendo a válvula do solvente e a válvula de controle de pressão do gás abertas para verificar possíveis vazamentos e eliminar bolhas de ar no equipamento. Finalizada esta etapa, desligou-se a bomba, retirou-se o filtro da coluna juntamente com o redutor e a conexão, desconectou-se o reservatório de CCl_4 da bomba e retirou-se o metanol contido nos dois reservatórios (suspensão e CCl_4) e na coluna.

A seguir, foi adicionando-se o CCl_4 no seu reservatório e, com auxílio de uma seringa conectada na coluna sem filtro, este CCl_4 foi sendo puxado até que não se percebesse mais traços de metanol saindo com ele.

Depois desconectou-se a coluna e retirou-se do reservatório de suspensão a quantidade de CCl_4 correspondente ao volume utilizado na suspensão, finalizando assim, a etapa de preparação do sistema de enchimento.

III.4.3.1.2 Procedimento de enchimento

Antes de iniciar o enchimento, pesou-se aproximadamente 1,3 mg (com precisão de $\pm 0,1$ mg) de material de recheio (15 a 20% a mais do que o necessário para recheiar a coluna) e colocou-se em um tubo de vidro "pyrex" com rosca. Adicionou-se o solvente de suspensão (CCl_4) e submeteu-se à agitação lenta por uma noite, em um agitador "Roto-Torque".

O procedimento utilizado no enchimento de colunas foi:

a)-Transferiu-se a suspensão contida no tubo para o seu reservatório, que se encontrava parcialmente preenchido com CCl_4 ;

b)-Ao reservatório conectou-se a coluna que possuía um filtro poroso em sua extremidade oposta e inverteu-se o conjunto reservatório-coluna, ficando o mesmo no sentido descendente (de cima para baixo);

c)-Ligou-se a bomba de enchimento, abrindo-se a válvula de gás nitrogênio e a válvula do solvente, já previamente pressurizada, e deixou-se passar 80 mL de solvente propulsor (metanol);

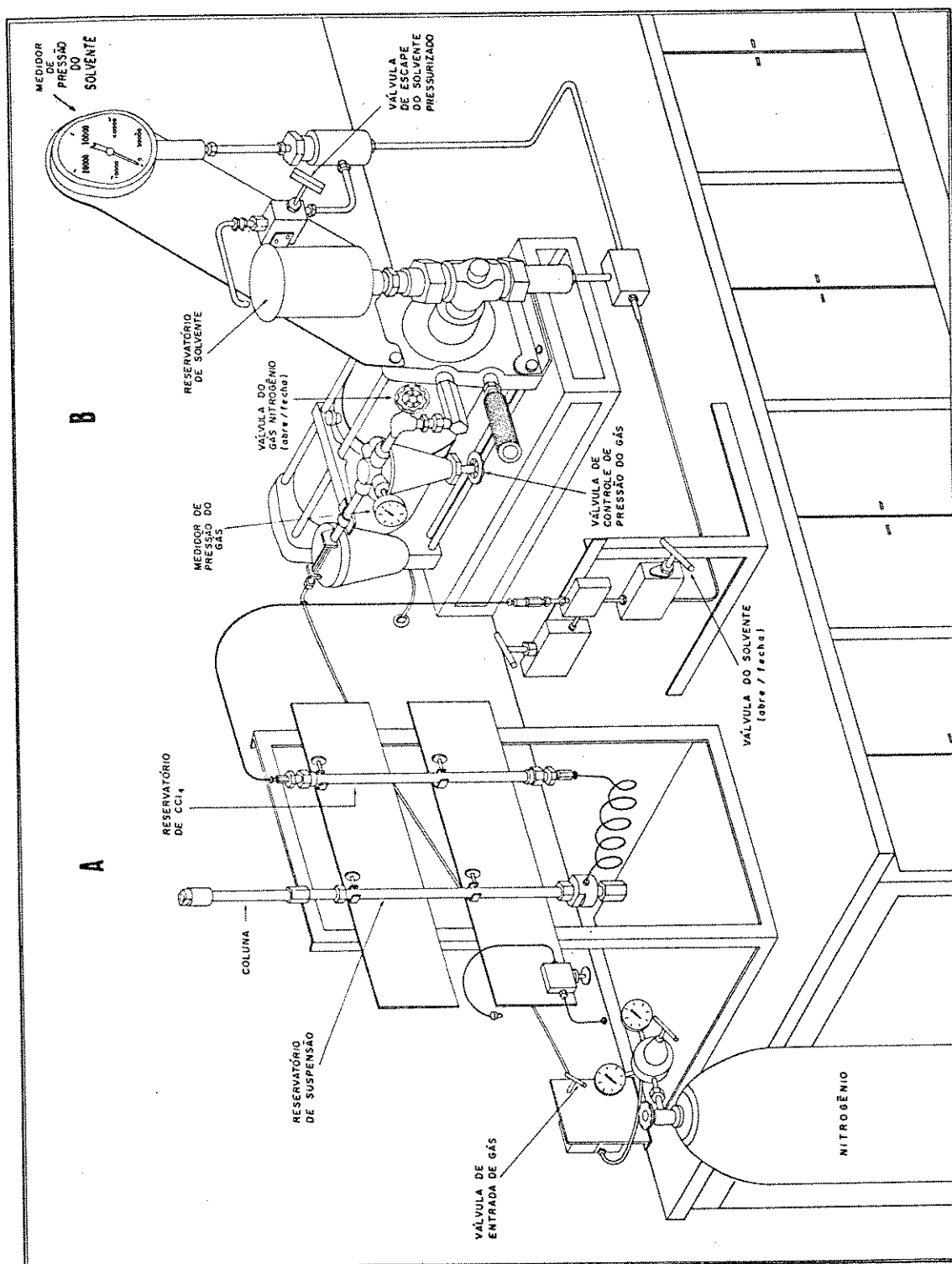


Figura III.4: Esquema completo do sistema de enchimento: A)-Coluna, reservatório de suspensão e reservatório de CCl_4 ; e B)-Bomba de enchimento, Haskel.

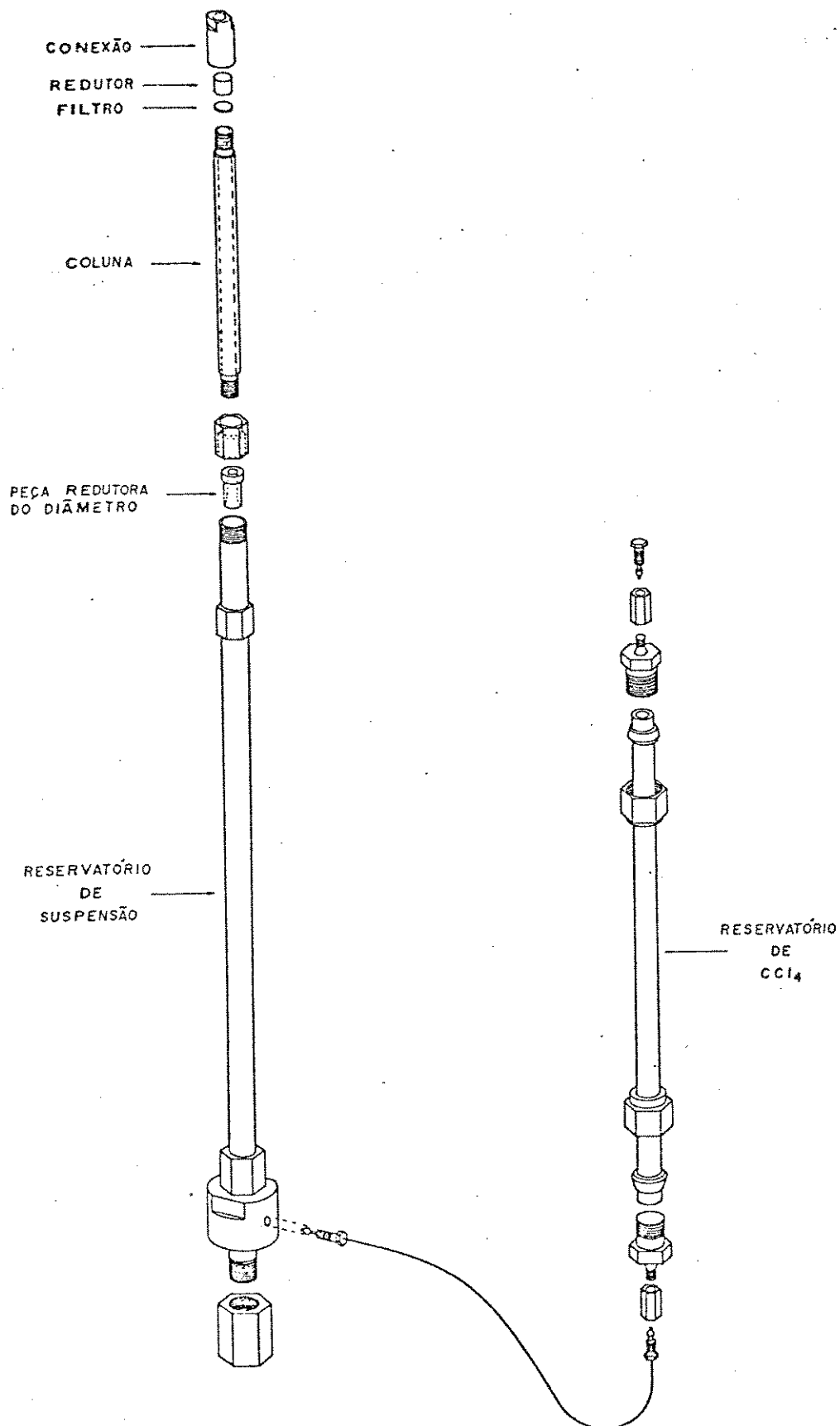


Figura III.5: Esquema detalhado da coluna, do reservatório de suspensão e do reservatório de CCl_4

d)-Desligou-se a bomba fechando as duas válvulas citadas anteriormente. Quando o metanol da coluna parou de gotejar, ligou-se a bomba por vinte segundos. Esta etapa, cuja finalidade foi obter um melhor assentamento da FE, foi repetida por mais três vezes;

e)-Deixou-se a coluna em repouso por vinte minutos para uma completa compactação do leito da coluna;

f)-Desconectou-se a coluna do reservatório. Na extremidade da coluna que estava ligada ao reservatório, adaptou-se um terminal com filtro e fechou-se as duas extremidades;

g)-Para despressurizar a bomba, primeiramente abriu-se a válvula de controle de pressão do gás e depois que a leitura no medidor de pressão se igualasse a zero, abriu-se e logo a seguir, fechou-se a válvula do gás nitrogênio. Depois abriu-se a válvula de escape do solvente pressurizado, fechando-a logo a seguir.

III.4.3.1.3 Escolha do solvente e da concentração da suspensão

Foram realizados testes com dois tipos de solventes de suspensão: o tetracloreto de carbono e uma mistura constituída de metanol/ácido acético (99:1). A função do ácido acético é impedir a aglomeração das partículas de sílica.

As concentrações das suspensões utilizadas foram 10 e 20% (peso/volume).

O objetivo destes testes foi verificar o comportamento das suspensões frente aos solventes mencionados e determinar a concentração de suspensão mais adequada para o enchimento das colunas cromatográficas. Para isso, utilizou-se a fase estacionária comercial Lichrosorb RP 8 e recheou-se colunas à 37,9 MPa (5500 psi) de pressão, de acordo com o procedimento descrito anteriormente (item III.4.3.1.2).

Os materiais de recheio preparados, não irradiados e irradiados, foram utilizados para recheiar as colunas, após a escolha do solvente e da concentração de suspensão.

III.4.3.2 Escolha dos componentes da fase móvel e da proporção destes na mistura

As fases móveis utilizadas em CLAE devem ter como requisitos primários, a alta pureza, solubilizar a amostra, não reagir com a FE, serem compatíveis com o tipo de detector utilizado, terem baixa viscosidade e terem polaridade adequada para permitir

uma separação conveniente dos componentes da amostra. Como requisitos secundários deve ser de baixa toxidez e ser disponível comercialmente a um preço acessível.

Como a fase estacionária preparada é apolar, deve-se selecionar uma FM mais polar para realizar a separação cromatográfica por fase reversa. Entre os solventes orgânicos mais utilizados neste tipo de separação, destacam-se o metanol, acetonitrila e tetraidrofurano.

O metanol foi escolhido como o eluente orgânico em virtude de sua menor toxidez e custo. A fase móvel selecionada consistiu em uma mistura MeOH:H₂O. O metanol utilizado foi de grau HPLC, Lichrosolv e a água foi purificada no sistema Nanopure, da Barnstead.

A proporção metanol/água de 70:30 (volume/volume) foi escolhida tendo como base os trabalhos anteriores deste grupo^{66,73} e também porque separou muito bem a mistura sintética utilizada.

A fase móvel foi filtrada usando-se um filtro especial (Whatman Glass Fiber Paper GF/D, diâmetro dos poros 2,7 μ m)e, antes de ser usada foi desgaseificada no ultrassom por aproximadamente 15 minutos, a uma frequência de 6 Hz, para eliminar gases dissolvidos na FM, que poderiam ser responsáveis pela formação de bolhas na bomba e detector, causando assim, instabilidade na linha de base.

A vazão da FM foi selecionada a partir de uma análise das curvas de Van Deemter feitas para algumas colunas.

III.4.3.3 Condicionamento das colunas

O condicionamento de uma coluna se faz necessário para que ocorra um perfeito equilíbrio entre as fases móvel e estacionária. Caso não haja esse equilíbrio, nota-se uma flutuação na linha de base no sistema de registro ou variações nos tempos de retenção.

Assim, após o enchimento das colunas, estas foram condicionadas com fase móvel metanol/água (70:30), a uma vazão de 0,2 mL/min, pelo menos por quatro horas. Não se deve usar vazões muito altas para reduzir o tempo de condicionamento, pois submeteria as colunas à elevadas pressões, que além de desnecessário, poderia causar danos irreversíveis tanto à coluna quanto ao instrumento.

O condicionamento foi realizado sem acoplar a coluna ao sistema de detecção

para evitar que possíveis partículas penetrassem na célula de detecção, provocando obstruções na tubulação de entrada ou saída do detector, o que por sua vez ocasionaria um aumento da pressão, ou até mesmo a ruptura das janelas da cela do detector.

Para as colunas utilizadas por vários dias consecutivos, cerca de 20 a 30 minutos de condicionamento, antes de iniciar as análises, foram suficientes.

III.4.3.4 Avaliação das colunas

As colunas foram avaliadas através dos parâmetros cromatográficos n , n/m , D_m , R_s , A_s . Para isto, duas misturas orgânicas sintéticas foram utilizadas:

-mistura I: acetona, benzonitrila, benzeno, tolueno e naftaleno.

-mistura II: álcool benzílico, benzeno e N,N-dimetilanilina.

A escolha da mistura I foi baseada em trabalhos anteriores^{66,73}, além de coincidir com misturas empregadas por alguns fabricantes nos testes de suas colunas, o que facilita a comparação com as colunas existentes no mercado.

A mistura II foi usada para se avaliar a interação de grupos silanóis residuais com o soluto básico, que frequentemente produz picos assimétricos, reprodutibilidade ruim dos tempos de retenção e possível adsorção irreversível.

As concentrações dos componentes na mistura teste variaram de coluna para coluna, portanto, não houve uma preocupação quantitativa e sim um interesse em obter altura de picos, de forma a ocupar 60 a 80% da escala total do papel. As misturas testes foram dissolvidas na própria fase móvel, sendo usadas por 3 a 4 semanas e quando não em uso, foram estocadas em frascos bem tampados e guardados em um refrigerador.

III.4.3.4.1 Cálculos dos parâmetros cromatográficos

Dez microlitros de amostra foram injetadas e um exemplo de cromatograma obtido com a mistura I, usando coluna recheada com 40% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica, sem irradiação é mostrado na figura III.6.

Dos cromatogramas corridos com velocidade de papel alta (5 ou 2 *cm/min*), foram retirados os valores de A, B, tempo de retenção (t_R), largura do pico a meia-altura (w_h), sendo estes valores empregados nos cálculos de A_s , n , D_m e R_s . Os cromatogramas foram obtidos em triplicata.

Na mistura I, os cálculos de n , A_s e D_m foram feitos em relação ao naftaleno, que

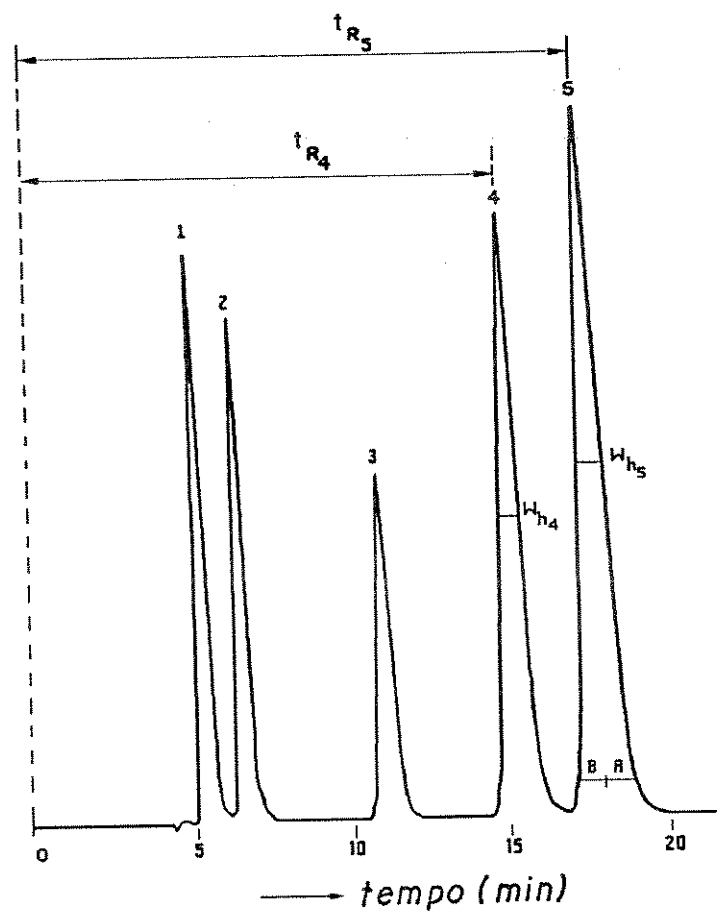


Figura III.6 - Cromatograma da mistura I: 1=acetona, 2=benzonitrila, 3=benzeno, 4=tolueno e 5=naftaleno

Coluna: 125 mm x 3,4 mm

Material de recheio: 40% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica, sem irradiação.

Fase Móvel: MeOH/H₂O (70:30).

Vazão: 0,2 ml/min.

Pressão: 0 psi.

Volume injetado de amostra: 10 μ L.

Deteccção: UV/Vis., $\lambda = 254$ nm.

Velocidade do papel integrador: 0,5 cm/min.

é um soluto com propriedades cromatográficas ideais para caracterizar a coluna. Já para o cálculo de R_s , utilizou-se o tolueno e o naftaleno.

Para a mistura II, os cálculos foram realizados para todos os componentes.

Os cálculos destes parâmetros foram feitos por um microcomputador PC XT, utilizando-se uma planilha eletrônica, cujos valores encontram-se sob a forma de tabelas no apêndice A. Nestas tabelas podem ser encontrados os valores das estimativas dos desvios padrões de n , n/m , D_m , A_s , R_s , ou seja, respectivamente s_n , $s_{n/m}$, s_{D_m} , s_{A_s} e s_{R_s} .

III.4.3.5 Lavagem com solvente em coluna cromatográfica

Com o objetivo de verificar a estabilidade da fase estacionária frente a solvente, a coluna recheada com material de recheio irradiado a 80 kGy foi submetida a este teste.

O método utilizado para a lavagem do material de recheio em coluna cromatográfica baseou-se no procedimento descrito por Ohmacht *et al*⁵³. Primeiramente, a coluna foi avaliada na separação da mistura I, e a seguir, deixou-se passar a mistura de solventes (MeOH/H₂O, 70:30), a uma vazão de 1 mL/min, procedendo-se às novas avaliações da coluna, ainda frente à separação da mistura I, quando completados os volumes correspondentes a 250, 500, 1.000, 1.500, 2.000, 2.500, 3.000, 3.500, 4.000, 4.500 e 5.000 vezes o volume da coluna (1,1 mL). A lavagem com solvente foi feita com a coluna desconectada do detector, para evitar que partículas penetrassem na célula de detecção causando entupimentos ou maiores danos.

Os parâmetros cromatográficos utilizados para avaliar a estabilidade da fase estacionária neste teste, foram o número de pratos teóricos (n) e a razão de distribuição das massas (D_m).

III.4.3.6 Tempo de armazenamento das colunas

As colunas recheadas com os materiais de recheio irradiados e com a fase estacionária comercial foram avaliadas cromatograficamente na separação da mistura I, após diferentes períodos de tempo durante os quais ficaram estocadas em metanol, a fim de verificar alterações na eficiência da coluna.

Capítulo IV

Resultados e Discussões

IV.1 Escolha do Solvente e da Concentração da Suspensão

As colunas foram recheadas conforme procedimento descrito no item III.4.3.1.2. Os parâmetros experimentais empregados no enchimento destas colunas estão listados na tabela IV.1.

Após o enchimento, as colunas foram condicionadas com MeOH/H₂O (70:30), por um período de quatro horas e avaliadas por meio da análise da mistura I. Os resultados obtidos encontram-se na tabela IV.2.

Analizando-se esta tabela, verifica-se que a concentração da FE na suspensão é um fator importante na obtenção de colunas eficientes, pois nota-se que com suspensão concentrada, a eficiência da coluna diminuiu consideravelmente, comparada à de concentração diluída. Nota-se ainda que as colunas recheadas a partir de suspensões diluídas empregando-se MeOH/HAc (99:1) ou CCl₄, como solventes de suspensão, apresentaram número de pratos teóricos similares.

O valor de fator de assimetria (A_s) foi ligeiramente melhor para a coluna que no recheamento usou como solvente de suspensão, o CCl₄ a 10% (m/v).

Observou-se também que as suspensões preparadas com MeOH/HAc (99:1) não se mantiveram estáveis, ocorrendo floculação. Por outro lado, as suspensões utilizando o CCl₄ como solvente de suspensão, demoraram mais para sedimentar. Isto se deve ao fato do CCl₄ conter elementos fortemente eletroativos como o cloro, permitindo que, ou sítios de cargas sejam formados entre as partículas e os reagentes, compensando deste modo

Tabela IV.1: Parâmetros experimentais empregados no enchimento das colunas utilizando a fase comercial Lichrosorb RP8

Parâmetros	Utilizados
Diâmetro das partículas	10 μm
Dimensões das colunas (L x d.i.)	120 x 3,4 mm
Solvente de suspensão	MeOH : HAc (99:1) CCl ₄
Concentração da suspensão	1,3 g/13 mL (10%) 1,3 g/6,5 mL (20%)
Solvente propulsor	MeOH (Lichrosolv)
Pressão de solvente	37,9 MPa (5.500 psi)

Tabela IV.2: Parâmetros cromatográficos obtidos no estudo da influência do solvente de suspensão e de sua concentração no enchimento de colunas com fase estacionária comercial, Lichrosorb RP 8, 10 μm .

Solvente de suspensão	Porcentagem de concentração (m/v)	Parâmetros cromatográficos*		
		n**	n/m** (m ⁻¹)	A _s **
MeOH/HAc (99:1)	10	3.017	25.142	1,21
CCl ₄	10	3.054	25.450	1,07
CCl ₄	20	1.975	16.458	1,52

* - condições de determinação: FM: MeOH/H₂O (70:30), volume de injeção de amostra: 10 μL , detecção: UV (254 nm) e vazão: 0,55 mL.min⁻¹.

** - calculado para o naftaleno.

o efeito de aglomeração e estabilizando a suspensão, ou a carga das partículas da sílica coloidal ligada seja compensada pela força eletroativa do cloro. Portanto, uma suspensão diluída deve aumentar a distância inter-partículas e minimizar os efeitos de formação de aglomerados, enquanto que na suspensão concentrada, estes efeitos devem prevalecer com maior intensidade⁷⁴.

As melhores colunas recheadas foram, então, obtidas com suspensões diluídas, o que concorda com os resultados obtidos por Costa⁷⁴ no estudo sobre a otimização das condições de enchimento de colunas de CLAE.

Webber e McKerrell⁷⁵ também verificaram que o tetracloreto de carbono é o melhor solvente de suspensão, uma vez que a preparação da suspensão é simples, a sedimentação é lenta e a FE da coluna equilibra-se rapidamente com a fase móvel após o enchimento.

Diante disso e como as suspensões da fase estacionária comercial mantiveram-se mais estáveis em CCl_4 do que em MeOH/HAc (99:1), selecionou-se o CCl_4 com concentração 10% (m/v), como o solvente de suspensão para o enchimento das colunas preparadas.

IV.2 Escolha da Quantidade Ideal de Fase Estacionária Líquida sobre Suporte na Preparação do Material de Recheio

IV.2.1 Preparação dos materiais de recheio

Após a evaporação do solvente (diclorometano) dos materiais de recheio preparados, observou-se que o aspecto dos materiais contendo 10, 20 e 30% de fase estacionária líquida (FEL) era de um pó bem solto, devido a maior quantidade de sílica. Para o material com 40% de FEL, notou-se uma pequena formação de grumos, indicando que, possivelmente houve a formação de uma camada de fase líquida sobre a superfície da sílica. Já com o de 50%, formou-se uma maior quantidade de grumos, devido ao aumento da camada de FEL.

Tabela IV.3: Porcentagem de FEL extraída dos materiais de recheio preparados.

%FEL sobre sílica	Massa inicial do M.R. (g)	Massa (g) após extração			% extraída com			%total extraída
		Metanol	Benzeno	Diclorometano	Met.	Benz.	Diclor.	
10	0,32315	0,32261	0,31203	0,30573	0,17	3,27	1,95	5,39
20	0,29875	0,29816	0,26203	0,25608	0,20	12,09	1,99	14,28
30	0,32368	0,32289	0,27569	0,26920	0,24	14,58	2,00	16,82
40	0,31803	0,31696	0,24872	0,24412	0,34	21,46	1,45	23,24
50	0,31322	0,31235	0,23254	0,21862	0,28	25,48	4,44	30,20

IV.2.2 Testes químicos com os materiais de recheio preparados

IV.2.2.1 Extração por solventes

Os resultados obtidos nas extrações por diferentes solventes dos materiais de recheio preparados encontram-se na tabela IV.3.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que quanto maior a quantidade de fase estacionária líquida utilizada no material de recheio, maior a quantidade de fase líquida extraída indicando que, provavelmente, após a irradiação a imobilização será maior.

Nos materiais contendo 30, 40 e 50% de FEL, restaram respectivamente, 13,18; 16,76; e 19,80% de FEL, enquanto que com 10 e 20%, restaram somente 4,61 e 5,72% de FEL. Estas porcentagens restantes podem ser atribuídas à fase estacionária líquida que possivelmente ficaram retidas nos poros da sílica. Sabe-se que um parâmetro importante para as fases apolares é a existência ou não de grupos silanóis residuais após a reação de preparação da fase estacionária. Acredita-se que com uma maior quantidade de fase estacionária líquida há uma maior saturação dos poros da sílica e formação de uma camada de FEL em sua superfície, que blindaria mais os grupos silanóis residuais, diminuindo os centros ativos do suporte, o que é extremamente desejável para uma fase reversa.

Tabela IV.4: Teor de carbono dos materiais de recheio nas diversas proporções de fase estacionária líquida sobre sílica.

%FEL sobre sílica	%C
10	4,81
20	10,75
30	17,67
40	24,24
50	27,95

IV.2.2.2 Análise elementar

O teor de carbono dos materiais de recheio preparados estão na tabela IV.4.

Para facilitar a visualização dos resultados obtidos foi construída a figura IV.1.

Analisando o gráfico da figura IV.1, observa-se um aumento linear da porcentagem de carbono com a quantidade de fase estacionária líquida utilizada na preparação do material de recheio, no intervalo de 10 a 40%. Entretanto, de 40 a 50%, o teor de carbono parece atingir um valor limite, que possivelmente tornará constante a medida que se aumentar a porcentagem de FEL. Isto pode ser atribuído tanto a impedimentos estéricos dos grupos alquil C_8 ligarem com os silanóis do suporte como à não disponibilidade dos grupos hidroxilas para formarem novas ligações. Resultados experimentais similares foram obtidos por Akapo *et al*²³ que durante o processo de produção de fase estacionária quimicamente ligada do tipo C_8 , realizaram medidas do conteúdo de carbono em várias etapas de silanização da sílica gel porosa com n-octildiclorosilano e subsequente hidrólise dos átomos de cloro.

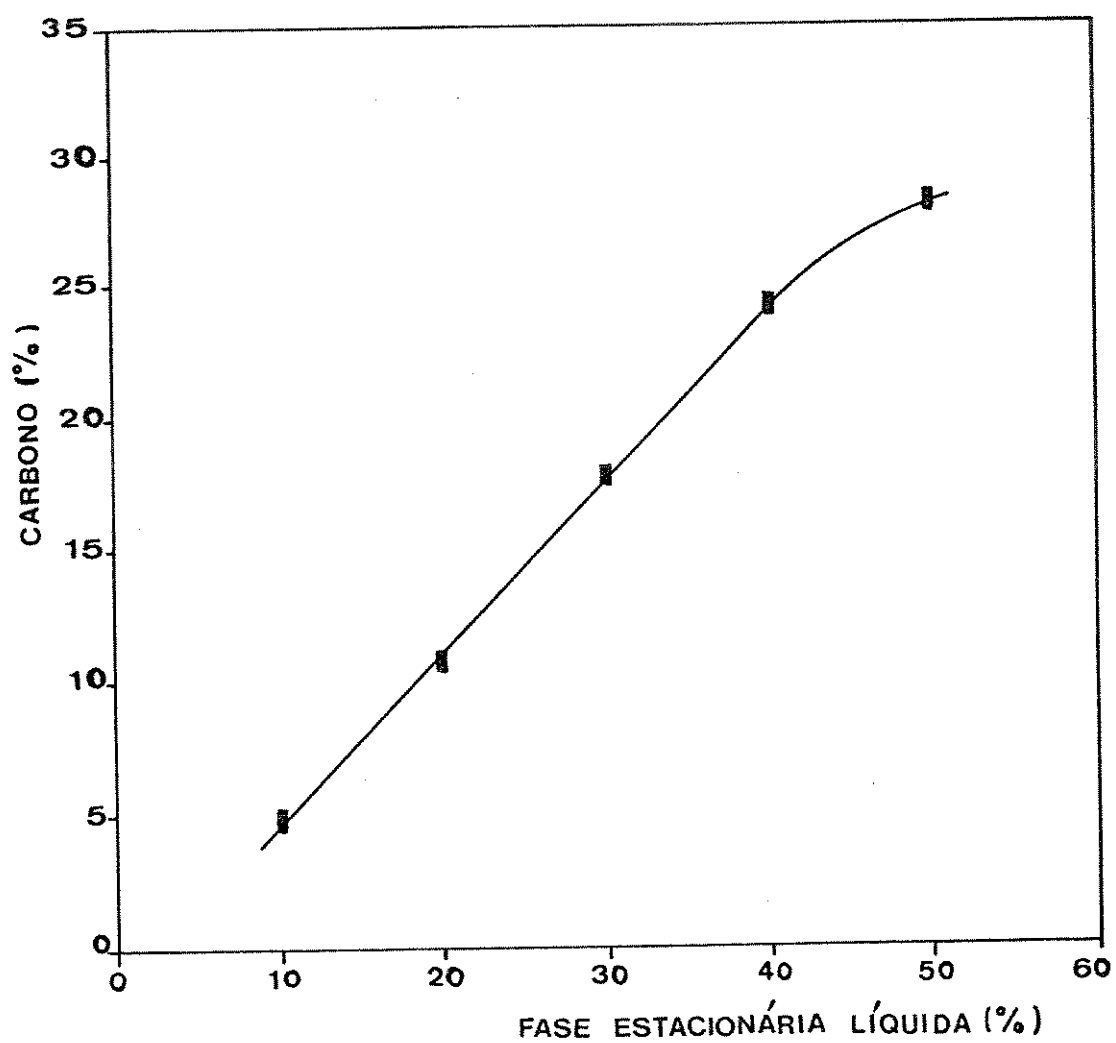


Figura IV.1: Variação da porcentagem de carbono com a porcentagem de fase estacionária líquida

IV.2.3 Testes físicos com os materiais de recheio preparados

IV.2.3.1 Espectroscopia no infra-vermelho

Os espectros de infra-vermelho da fase estacionária líquida, da sílica e dos materiais de recheio preparados podem ser vistos na figura IV.2.

O espectro de infra-vermelho da fase estacionária líquida, polimetiloctilsiloxano, figura IV.2.A, apresentou como bandas principais um triplete em 2.958,0; 2.923,5 e 2.854,6 cm^{-1} , característica dos grupos metilas, uma banda fraca em 1.466,0 cm^{-1} da deformação de C—H, uma banda forte em 1.258,0 cm^{-1} , característica do $\equiv \text{Si—O—}$ e uma banda forte em 1.097,1 – 1.021,3 cm^{-1} dos grupos siloxanos^{76,77}.

O suporte de sílica, figura IV.2.B, apresentou uma banda em 3.484,9 cm^{-1} , que pode ser proveniente tanto das vibrações de grupos hidroxilas ligados por pontes de hidrogênio à água fisicamente adsorvida como das de grupos hidroxilas geminais²⁵, uma banda fraca em 1.640,1 cm^{-1} da deformação vibracional da água molecular⁷⁸, uma banda forte em 1.094,2 proveniente dos siloxanos ($\equiv \text{Si—O—Si}\equiv$)^{76,77}, um ombro em 973,5 cm^{-1} dos grupos silanóis livres⁷⁸ e uma banda fraca em 799,1 cm^{-1} , característica dos grupos silanóis⁷⁶.

Basicamente, os espectros dos materiais de recheio preparados, figura IV.2.C-G, apresentaram uma banda na região de 3.500 cm^{-1} , característica do suporte, um triplete na região de 2.900 cm^{-1} , característica dos grupos metilas do polimetiloctilsiloxano, uma banda forte em 1.094 cm^{-1} dos grupos siloxanos ($\equiv \text{Si—O—Si}\equiv$), constituinte de ambos, suporte e fase estacionária líquida e um ombro em 973,0 cm^{-1} dos grupos silanóis livres do suporte. Estes espectros indicam que nos materiais de recheio preparados, a fase estacionária líquida encontra-se adsorvida sobre o suporte.

Para uma melhor avaliação destes espectros, foram construídos os gráficos de altura das bandas e relação das alturas da bandas versus porcentagem de fase estacionária líquida (figura IV.3). As medidas de altura das bandas (h_1 = altura em relação a linha de base na horizontal; h_2 = altura a partir da média entre as linhas de base horizontal e inclinada, h_3 = altura em relação a linha de base inclinada) foram feitas para as bandas de 3.485 e 2.925 cm^{-1} dos espectros dos materiais de recheio, como pode ser visualizado

no apêndice B. Os valores das medidas de altura das bandas encontram-se nas tabelas B.1 a B.3 no apêndice B.

Pode-se notar que nos espectros C-G, que conforme aumentou a porcentagem de fase estacionária líquida sobre o suporte, o ombro próximo a 1.260 cm^{-1} , característica da fase estacionária líquida, também aumentou.

Os espectros da figura IV.2.B-G mostram um ombro em $973,5\text{ cm}^{-1}$, característica dos grupos Si—OH do suporte, cuja intensidade diminuiu a medida que se aumentou a porcentagem de fase estacionária líquida sobre o suporte até 40%. Isto indica que a 40% deve ter ocorrido uma saturação dos poros do suporte e deposição sobre ele de uma camada de polimetioctilsiloxano diminuindo assim, quantidades de grupos silanóis expostos, que atuariam como sítios ativos polares, o que é indesejável em fases reversas. Com 50% de FEL deve ter apenas ocorrido um aumento da espessura da camada líquida sobre o suporte. Estas observações são apoiadas pelos gráficos da figura IV.2. Na figura IV.2.A, verifica-se que a intensidade da banda em 3.485 cm^{-1} diminuiu até 40% quando então, permaneceu praticamente constante, mostrando uma redução na quantidade de grupos OH. Notou-se algumas anomalias como em h_1 a 20% e h_3 a 30%, que se deve provavelmente a trituração da amostra.

Observando-se a figura IV.2.B, nota-se que conforme aumentou-se a porcentagem de FEL, aumentou-se altura da banda da fase líquida até chegar praticamente a um patamar.

Fazendo a relação das alturas das bandas (h'/h), figura IV.3.C, para os três métodos citados acima, notou-se que quando se atingiu 40% de FEL, houve uma saturação da superfície do suporte.

IV.2.3.2 Medidas de área superficial específica (S_{BET})

Os resultados obtidos na determinação de área superficial específica (S_{BET}) são mostrados na tabela IV.5.

Analisando os resultados da tabela IV.5, verificou-se que ocorreu uma diminuição na área superficial específica conforme aumentou-se a quantidade de fase estacionária líquida sobre a sílica até 40%, quando então, a área permaneceu praticamente constante. Esta redução é explicada pelo recobrimento dos poros da sílica gel pelo polimetioctilsil-

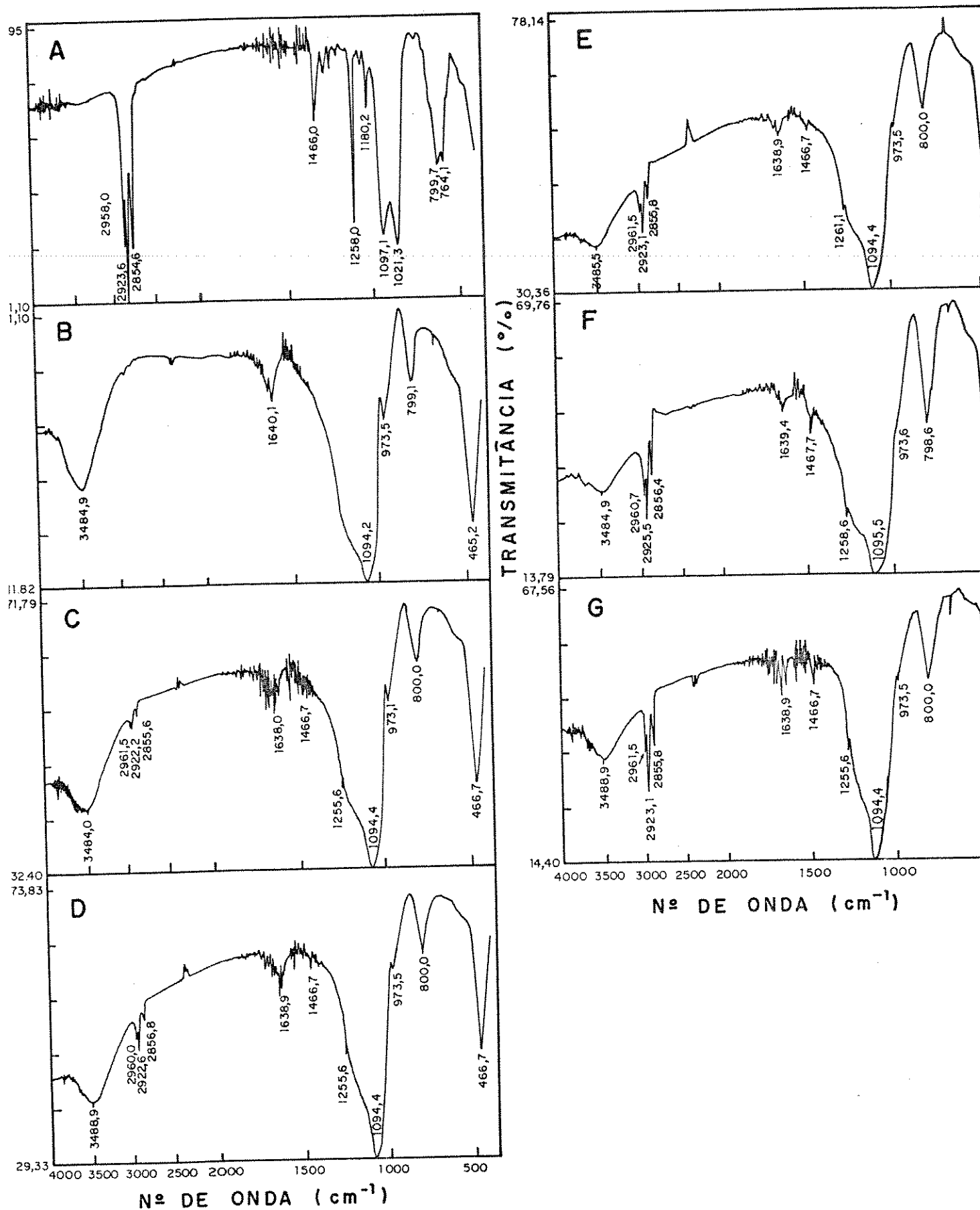


Figura IV.2: Espectros no infra-vermelho de: (A) fase estacionária líquida pura (FEL), (B) suporte de sílica, (C) 10% FEL sobre suporte, (D) 20% FEL sobre suporte, (E) 30% FEL sobre suporte, (F) 40% FEL sobre suporte e (G) 50% FEL sobre suporte.

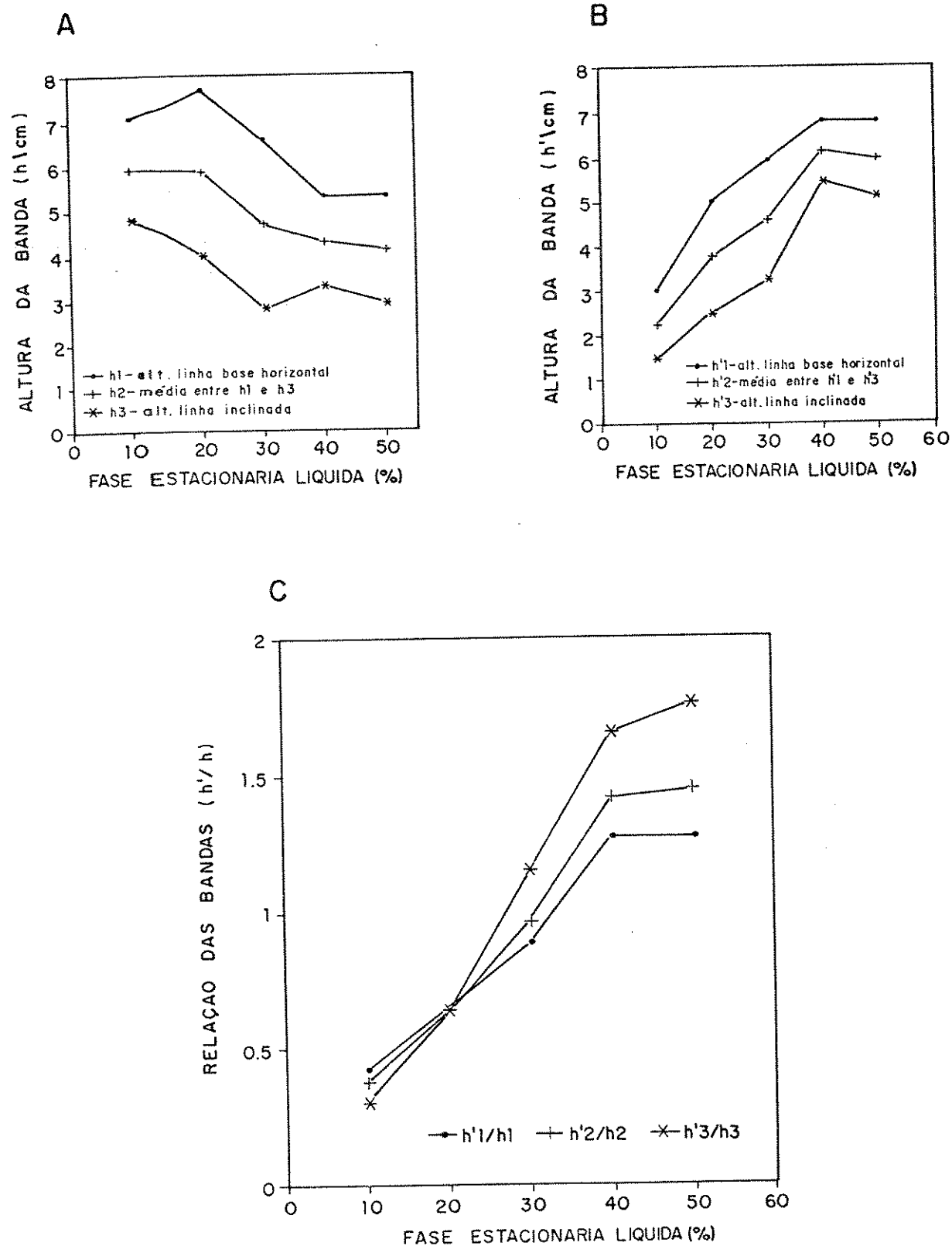


Figura IV.3: Gráficos das alturas de banda versus % de FEL: (A) altura da banda do suporte (h) em 3.485 cm^{-1} x % de FEL, (B) altura da banda da fase estacionária líquida (h') em 2.925 cm^{-1} x % de FEL e (C) relação das bandas (h'/h) x % de FEL.

Tabela IV.5: Área superficial específica (S_{BET}) da sílica e dos materiais de recheio nas diferentes proporções de fase estacionária líquida sobre sílica.

Amostra	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$
Sílica pura	387 ± 2
10% FEL sobre sílica	327 ± 2
20% FEL sobre sílica	324 ± 4
30% FEL sobre sílica	$68,3 \pm 0,5$
40% FEL sobre sílica	$3,26 \pm 0,08$
50% FEL sobre sílica	$2,13 \pm 0,07$

loxano, impedindo dessa forma o acesso das moléculas de nitrogênio durante as medidas de área. Assim, com 40% de FEL, tem-se uma camada de fase líquida recobrindo praticamente toda a superfície do suporte de sílica.

IV.2.3.3 Medidas de diâmetro médio e volume específico dos poros

A tabela IV.6 apresenta os resultados obtidos na determinação do diâmetro médio e volume específico dos poros da sílica pura e dos materiais de recheio com várias porcentagens de FEL.

Encontra-se em literaturas^{16,18} que o diâmetro médio dos poros da sílica para ser utilizado em CLAE deve estar entre 6 e 10 nm e o volume específico dos poros entre 0,5 e 1,5 mL.g⁻¹. Nota-se então que a sílica utilizada na preparação do material de recheio encontra-se dentro destes intervalos, tanto para o diâmetro médio como para o volume específico dos poros.

Verifica-se que conforme aumentou-se a porcentagem de FEL sobre sílica, o volume específico dos poros diminuiu até cerca de 65% devido ao seu recobrimento pela fase líquida, reduzindo então, a penetração do mercúrio. Consequentemente, o diâmetro médio aumentou, pois os poros ficaram mais inchados.

Tabela IV.6: Valores de diâmetro médio e volume específico dos poros da sílica e dos materiais de recheio nas diferentes proporções de fase estacionária líquida sobre sílica.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	Volume específico (mL.g ⁻¹)
Sílica pura	9,9	1,24
10% FEL sobre sílica	10,2	1,08
30% FEL sobre sílica	10,5	0,84
40% FEL sobre sílica	10,8	0,56
50% FEL sobre sílica	12,5	0,43

IV.2.3.4 Relação entre a área superficial específica, o volume específico dos poros e o teor de carbono

Com os dados das tabelas IV.4 e IV.5, IV.4 e IV.6, construíram-se respectivamente os gráficos das figuras IV.4 e IV.5, para correlacionar a porcentagem de carbono com as medidas de área de superfície e volume específico dos poros da sílica, a fim de determinar a melhor porcentagem de fase líquida a ser adotada na preparação do material de recheio. Através destes gráficos, observa-se que de um modo geral, a área superficial e o volume dos poros diminuíram com o aumento do teor de carbono até 40% de FEL, após o qual se atingiu um patamar para a área superficial, enquanto que o volume dos poros continuou a diminuir de uma maneira linear.

O efeito da modificação da superfície sobre a área superficial específica tornou-se mínimo quando 40% de FEL recobriu a matriz da sílica, indicando que se deve ter formado uma camada densa de fase líquida que, certamente, fornecem uma blindagem maior aos grupos silanóis, sendo que um número significativo deles devem ter permanecido no suporte, devido a fatores estéricos. Com 50% de FEL sobre sílica, possivelmente ocorreu apenas um aumento na espessura na camada de recobrimento, o que pode ser indesejável cromatograficamente. Portanto, pelas características do material preparado,

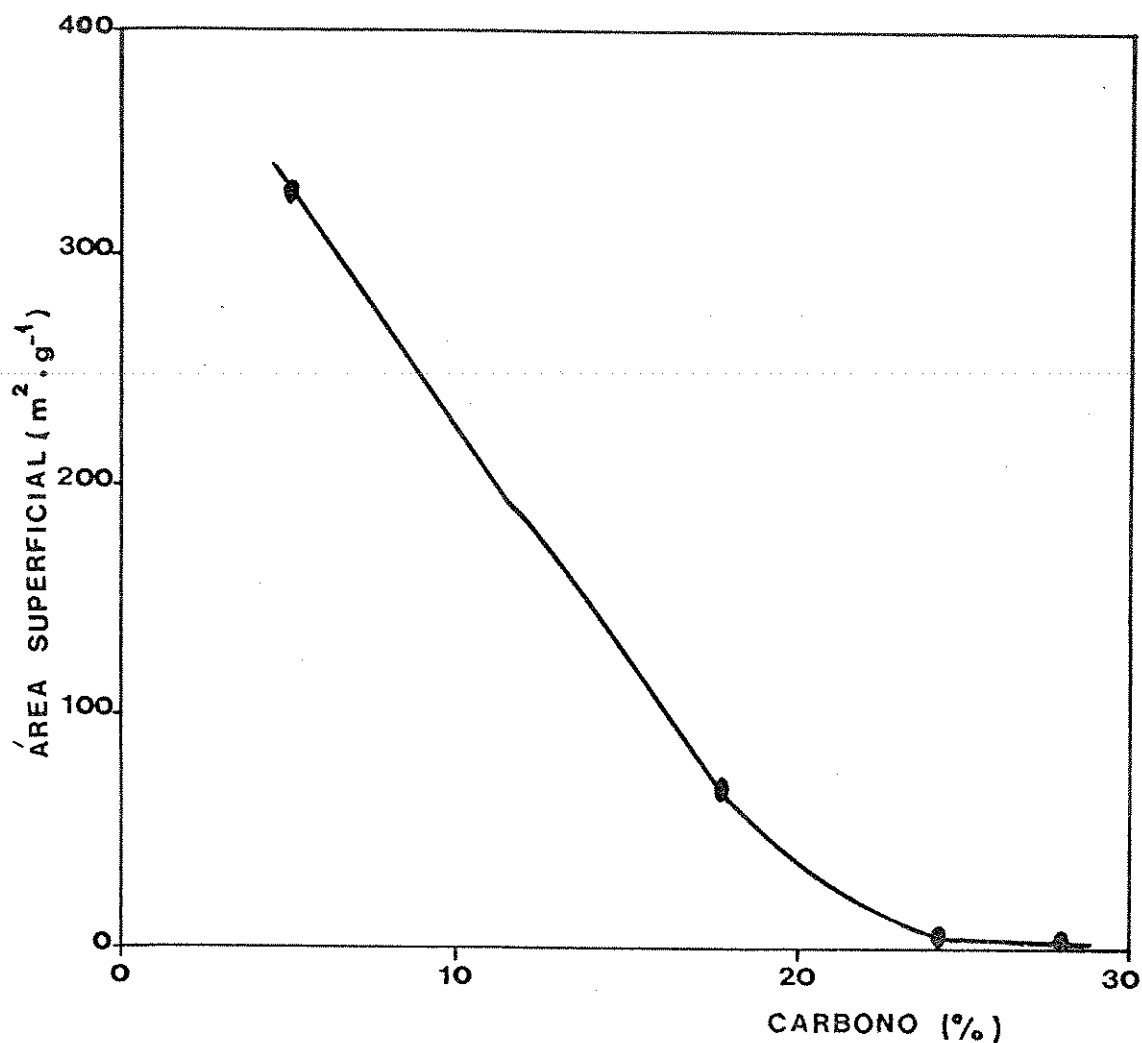


Figura IV.4: Efeito do teor de carbono frente à área superficial específica dos materiais de recheio preparados.

a melhor porcentagem de polimetiloctilsiloxano a ser utilizada é de 40, sendo que esta decisão também deverá ter o apoio de estudos cromatográficos.

IV.2.4 Testes cromatográficos

IV.2.4.1 Enchimento das colunas

Durante a preparação da suspensão dos materiais de recheio para o enchimento, notou-se que as suspensões dos materiais com 10, 20 e 30% de fase estacionária líquida apresentaram aspecto floculoso, esbranquiçado e tempo de sedimentação rápido, enquanto

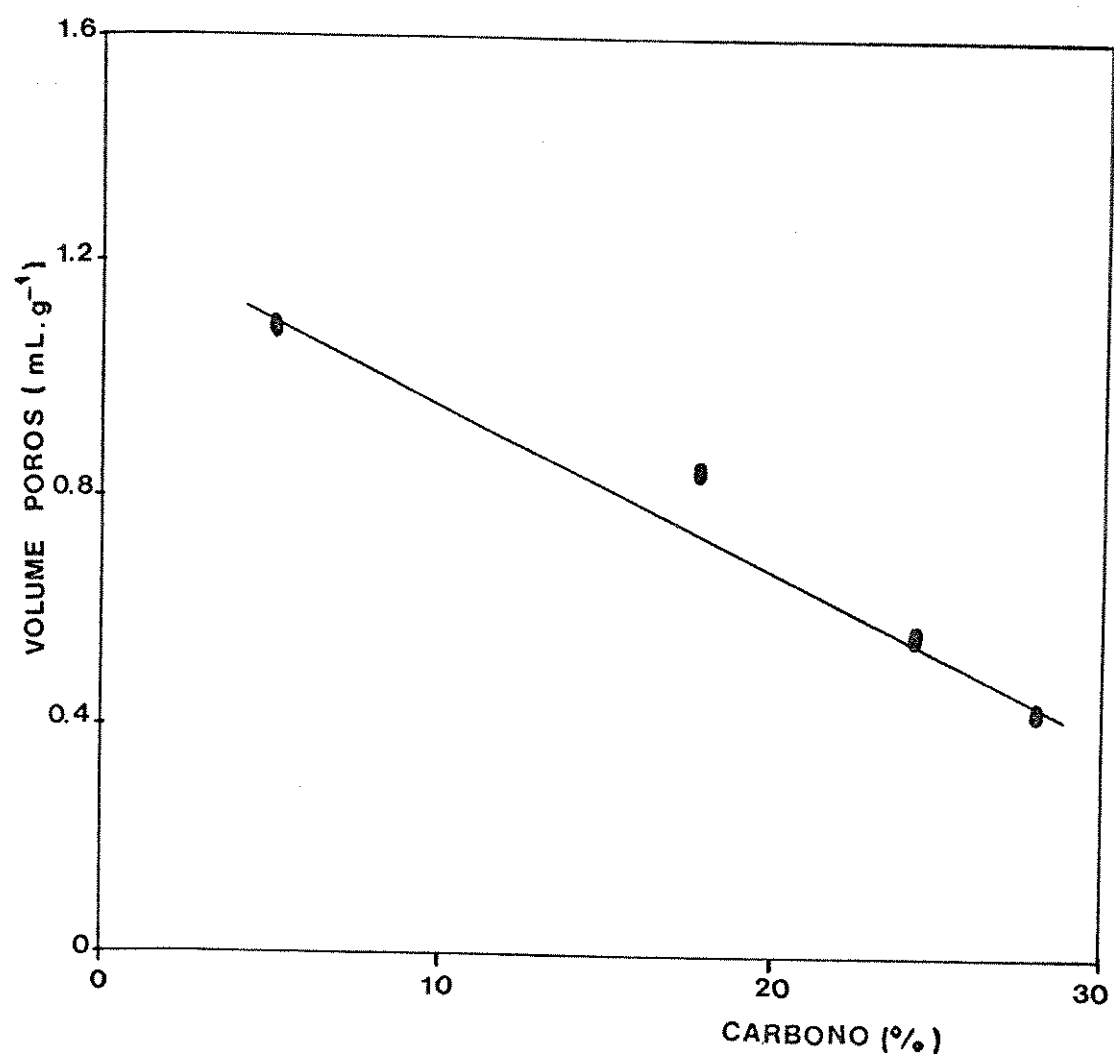


Figura IV.5: Efeito do teor de carbono frente ao volume dos poros dos materiais de recheio preparados.

Tabela IV.7: Parâmetros experimentais empregados no enchimento das colunas utilizando o material de recheio preparado.

Parâmetros	Utilizados
Diâmetro das partículas	10 μm
Dimensões da coluna (L x d.i.)	125 x 3,4 mm
Suspensão	1,3 g/13 mL CCl ₄
Solvente propulsor	MeOH (Lichrosolv)
Pressão do solvente	37,9 MPa (5500 psi)

que com 40 e 50%, o aspecto era transparente e com o tempo de sedimentação mais lento.

Os parâmetros experimentais empregados no enchimento das colunas encontram-se na tabela IV.7.

IV.2.4.2 Avaliação das colunas recheadas com material de recheio nas diferentes porcentagens de fase estacionária líquida

As misturas orgânicas sintéticas (item III.4.3.4) foram analisadas nas colunas recheadas com os materiais de recheio preparados, usando-se uma vazão ótima da FM de 0,2 mL.min⁻¹, que foi a obtida para a fase estacionária comercial, Lichrosorb RP 8 (figura IV.6), afim de se ter as mesmas condições para comparações. Os cromatogramas obtidos com a mistura I são mostrados na figura IV.7.

Os resultados obtidos nos cálculos dos parâmetros cromatográficos referentes à mistura I, encontram-se na tabela IV.8.

Na tabela IV.8, observa-se que a quantidade de fase estacionária líquida sobre a sílica afetou todos os parâmetros cromatográficos analisados. Quanto maior a quantidade de polimetiloctilsiloxano, maior a eficiência das colunas, que pode ser visualizada na figura IV.7.

Os valores de D_m mostraram que as separações conseguidas para os compos-

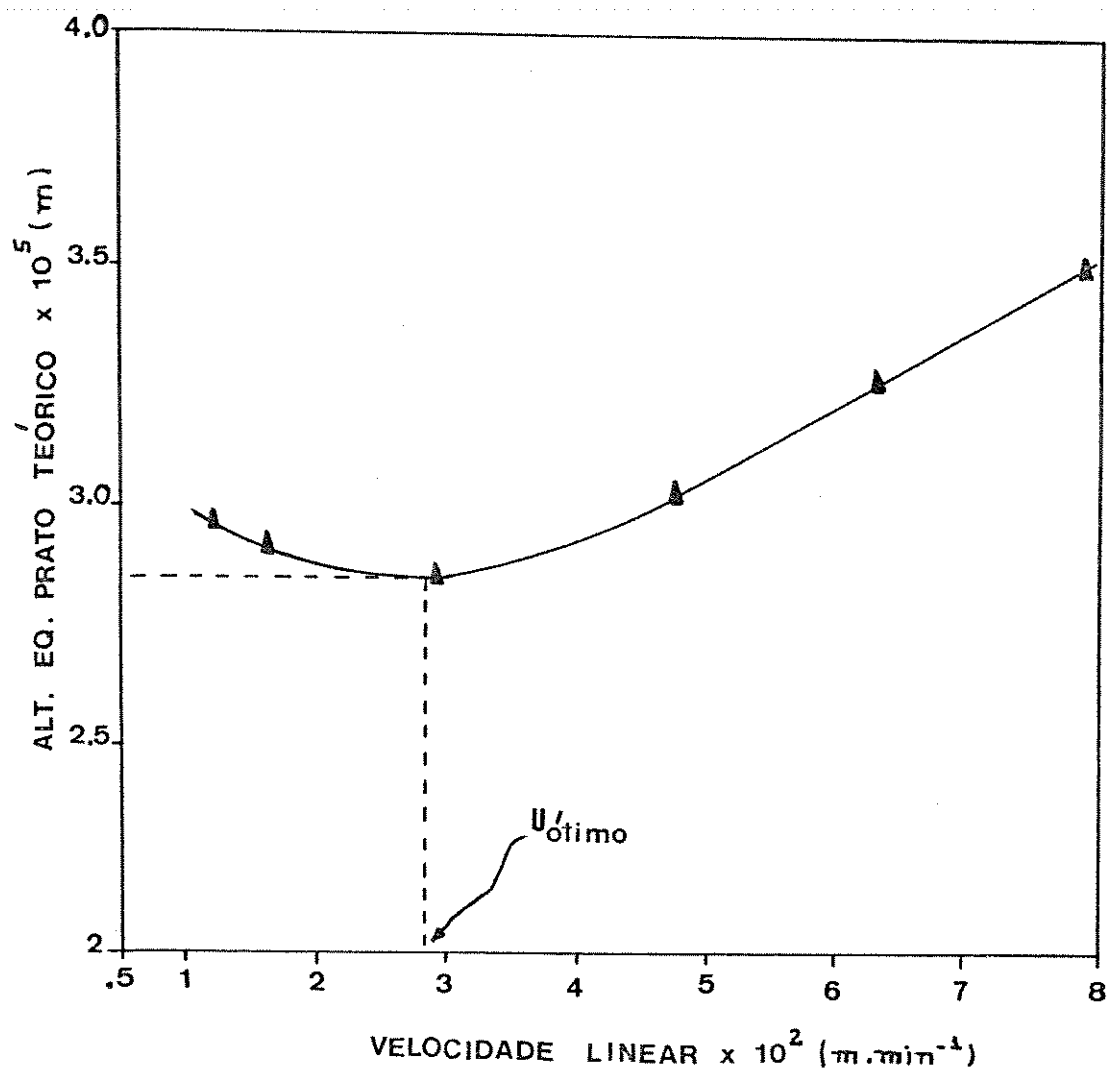


Figura IV.6: Curva de Van Deemter da coluna recheada com Lichrosorb RP 8

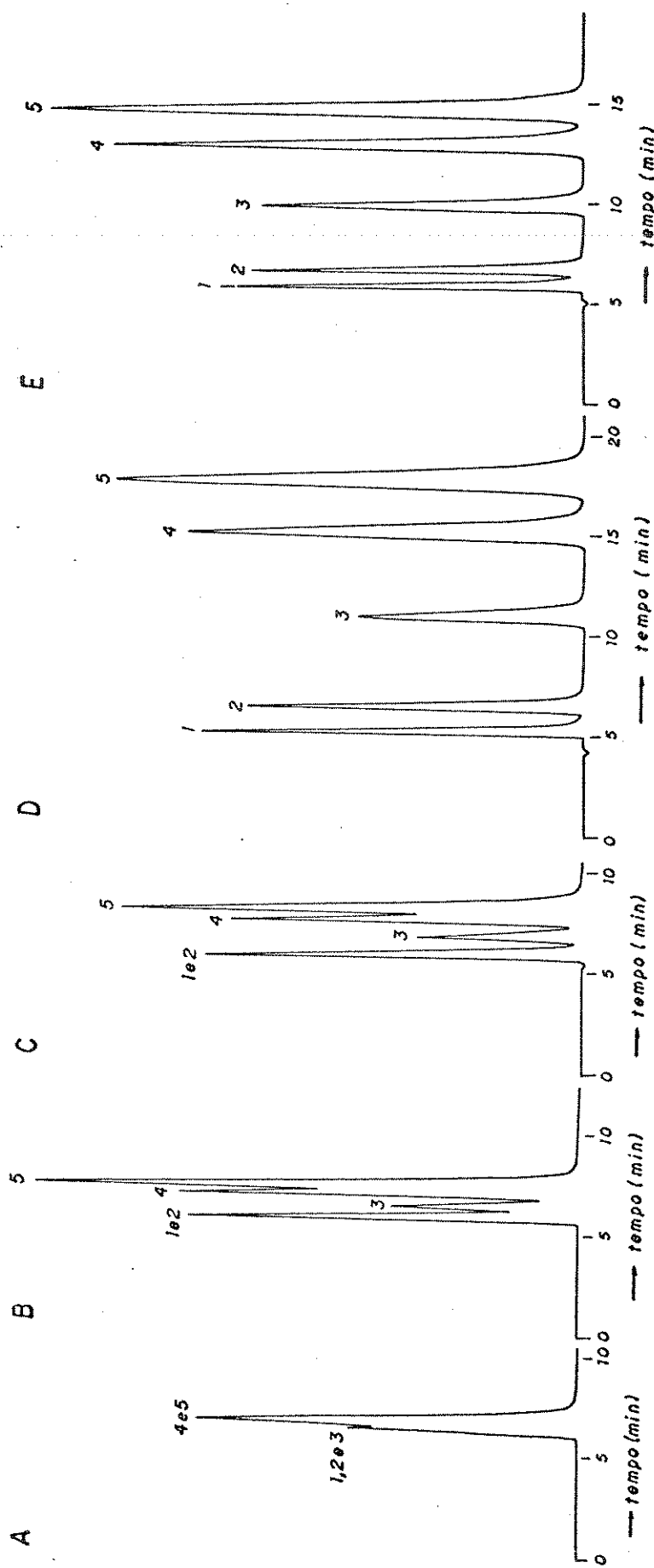


Figura IV.7: Cromatogramas das fases estacionárias preparadas: (A) 10% FEL sobre sílica, (B) 20% FEL sobre sílica, (C) 30 % FEL sobre sílica, (D) 40% FEL sobre sílica, (E) 50% FEL sobre sílica; mistura I: 1=acetona, 2=benzotriila, 3=benzeno, 4=tolueno e 5=naf-taleno; coluna: 125x3,4 mm; fase móvel: MeOH/H₂O (70:30); vazão= 0,2 mL.min⁻¹; pressão: 0 MPa; velocidade do papel: 0,5 cm.min⁻¹; volume injetado: 10 µL e detecção: UV, λ= 254 nm.

Tabela IV.8: Influência nos parâmetros cromatográficos da quantidade de fase estacionária líquida sobre suporte de sílica

%FEL sobre sílica	Parâmetros cromatográficos*				
	n**	n/m** (m ⁻¹)	D _m **	A _s **	R _s ***
10	1.122±27	8.974±218	0,15±0,00	0,83±0,04	-
20	2.120±109	16.958±876	0,40±0,00	1,4±0,1	0,8±0,1
30	2.395±9	19.163±69	0,58±0,00	1,7±0,2	0,83±0,01
40	3.120±123	24.960±982	3,26±0,03	1,9±0,5	2,19±0,02
50	3.892±82	31.135±659	1,98±0,01	1,58±0,02	2,05±0,01

* - condições de determinação: FM: MeOH/H₂O (70:30), volume de injeção de amostra: 10 µL, detecção: UV (254 nm) e vazão: 0,2 mL.min⁻¹.

** - calculado para o naftaleno.

*** - calculado para o par tolueno-naftaleno.

tos com as colunas recheadas com os materiais de recheio com 10, 20 e 30% de líquido estacionário foram ruins, devido a pouca interação do soluto com a fase estacionária, prejudicando a análise. Com 40 e 50% de fase estacionária líquida, os valores de D_m foram razoáveis, devido a interações adequadas dos componentes da mistura, tanto com a FM como com a FE (D_m entre 2 e 10).

Na literatura⁶⁴, o limite inferior de assimetria é de 0,7 e o superior é de 1,2 podendo em alguns casos aceitar o valor de 1,6; fora deste intervalo, a coluna não é considerada boa. Os valores encontrados para o fator de assimetria, de um modo geral, não estão dentro do intervalo (0,7 – 1,2), mostrando a existência de grupos silanóis residuais.

Quanto aos valores de R_s, observa-se, conjuntamente com a figura IV.7, que a coluna recheada com o material de recheio com 10% de FEL não conseguiu separar os compostos tolueno e naftaleno, que saíram em tempos similares, o mesmo acontecendo para os compostos acetona, benzonitrila e benzeno. Conforme aumentou-se a porcentagem de FEL sobre a sílica, notou-se que foi ocorrendo uma melhor resolução dos compostos citados, alcançando uma separação bem distinta em 40%, tendo a seguir, com 50%, uma

Tabela IV.9: Valores de parâmetros cromatográficos calculados para a coluna recheada com 40 e 50% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica

%FEL sobre sílica	Composto	Parâmetros cromatográficos*				
		n	n/m (m^{-1})	D_m	A_s	R_s
40	álcool benzílico	1.700±110	13.598±878	0,40±0,00	2,33±0,08	7,4±0,1 2,09±0,01
	benzeno	2.669±4	21.352±33	1,66±0,00	1,78±0,05	
	N,N-dimetilanilina	2.586±3	20.689±24	2,14±0,00	1,98±0,04	
50	álcool benzílico	2.725±109	21.797±874	0,27±0,01	2,1±0,2	6,32±0,09 1,65±0,01
	benzeno	3.480±202	27.842±1618	1,00±0,01	1,6±0,1	
	N,N-dimetilanilina	3.634±96	29.072±767	1,24±0,01	1,7±0,1	

* - condições de determinação: FM: MeOH/H₂O (70:30), volume de injeção de amostra: 10 μ L, detecção: UV (254 nm) e vazão: 0,2 mL.min⁻¹.

ligeira perda de resolução para a acetona-benzonitrila e tolueno-naftaleno.

A figura IV.8 mostra os cromatogramas obtidos na separação da mistura II, álcool benzílico, benzeno e N,N-dimetilanilina.

Analisando-se os cromatogramas A e B, nota-se que os três componentes da mistura II não foram resolvidos. Já no cromatograma C, onde se usou uma coluna recheada com fase estacionária com 40% de FEL, os compostos apresentaram-se muito bem separados, enquanto que em D, com 50% de FEL, começou a haver uma pequena perda de resolução.

A tabela IV.9 mostra os resultados obtidos na avaliação da coluna recheada com 40 e 50% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica. Analisando-se esta tabela, verifica-se que valores altos foram obtidos para o fator de assimetria, o que confirma, qualitativamente, a presença de silanóis residuais e o aumento da espessura do filme de fase líquida. Também observa-se que a eficiência da coluna recheada com material de recheio com 50% de FEL sobre sílica foi superior a obtida com o material de recheio com 40% de FEL. Entretanto, verifica-se uma perda de resolução entre benzeno e N,N-dimetilanilina, o que levou a descartar a escolha desta porcentagem.

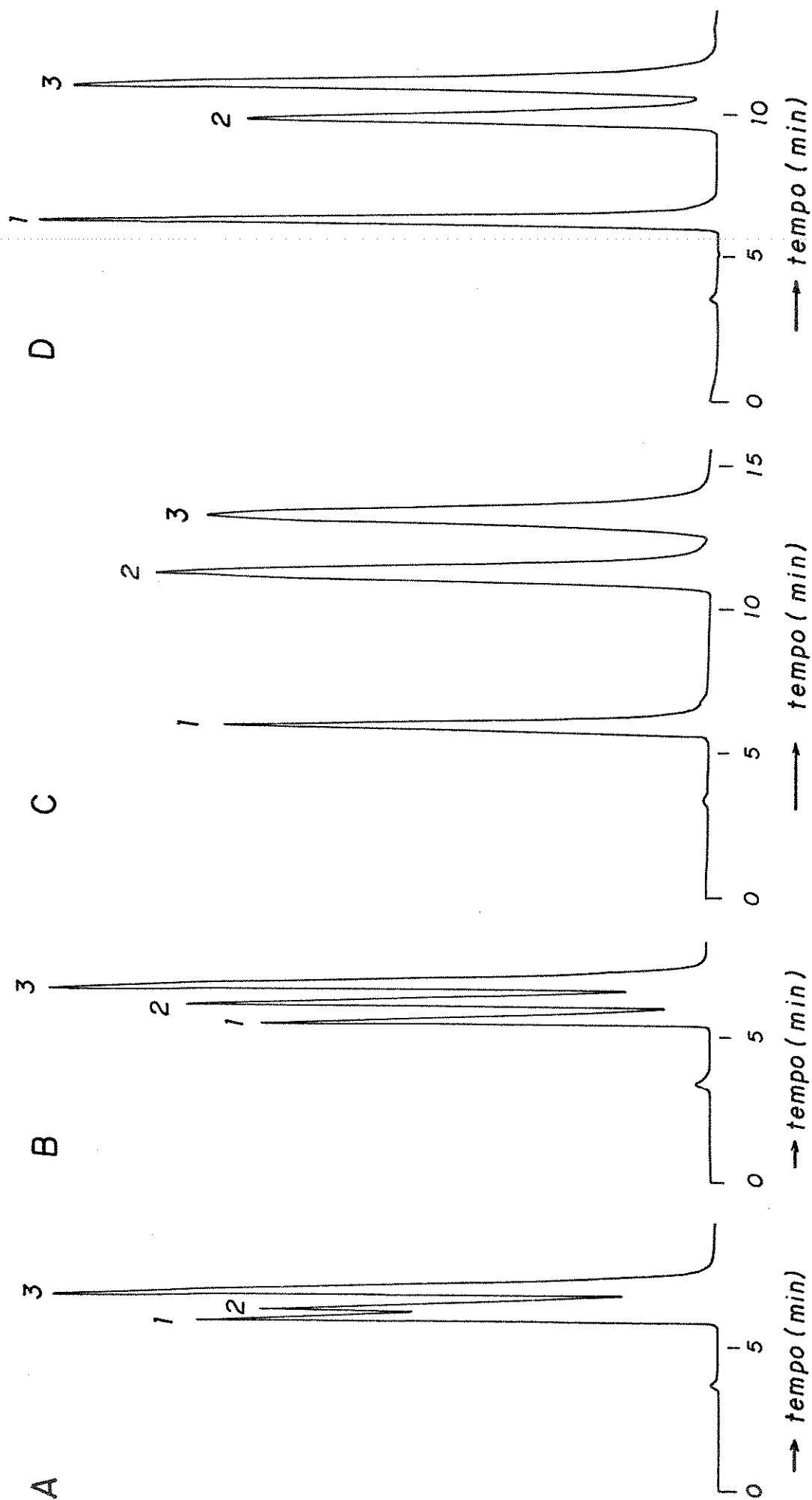


Figura IV.8: Cromatogramas das fases estacionárias preparadas: (A) 10% FEL sobre sílica, (B) 20% FEL sobre sílica, (C) 40 % FEL sobre sílica, (D) 50% FEL sobre sílica; mistura II: 1=álcool benzílico, 2=benzeno, 3=N,N-dimetilanilina; coluna: 125x3,4 mm; fase móvel: MeOH/H₂O (70:30); vazão = 0,2 mL.min⁻¹; pressão: 0 MPa; velocidade do papel: 0,5 cm.min⁻¹; volume injetado: 10 µL e detecção: UV, λ= 254 nm.

Portanto, após uma análise dos resultados obtidos nos testes realizados, escolheu-se o material de recheio com 40% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica, pois acredita-se que esta quantidade é suficiente para penetrar nos poros da sílica, cobrir praticamente toda a sua superfície, resultando em uma melhor blindagem dos grupos silanóis residuais, o que não aconteceu com as fases estacionárias que continham 10, 20 e 30% de fase estacionária líquida, com as quais não se conseguiu a separação dos compostos da amostra e, consequentemente, obtiveram-se colunas com eficiências baixas. A avaliação cromatográfica, medidas de área superficial específica e espectroscopia no infra-vermelho foram de suma importância na escolha da melhor porcentagem de fase estacionária líquida sobre sílica, pois indicaram, respectivamente, que a melhor resolução das misturas analisadas, a maior cobertura do suporte e a melhor blindagem dos grupos silanóis residuais foram obtidas quando se utilizou 40% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica. Esta porcentagem foi utilizada na preparação do material de recheio para o estudo da imobilização por radiação gama.

IV.3 Escolha do Ambiente de Selagem das Amostras para Irradiação

Após estabelecida a melhor porcentagem de FEL sobre a sílica, preparou-se o material de recheio em quantidade suficiente para ser utilizado durante todo o trabalho experimental. De forma análoga ao que foi descrito no item III.3.2, foram utilizados 24 g de polimetiloctilsiloxano dissolvidos em 400 mL de diclorometano (Lichrosolv) e 36 g de sílica.

Para verificar a influência do ambiente de selagem do material de recheio preparado, rechearam-se diversas colunas com as fases estacionárias seladas em condições ambiente, a vácuo e nitrogênio, e irradiadas em várias doses. Estas colunas foram analisadas quanto ao número de pratos teóricos por metro e a assimetria, obtidas ao injetar a mistura I. Os resultados encontram-se na tabela IV.10.

Analizando os dados da tabela IV.10, verifica-se que as eficiências obtidas para as colunas recheadas com as FE seladas em condições ambiente e sob atmosfera de nitrogênio foram bastante similares. Já para as fases seladas sob vácuo e irradiadas a 40 e 50 kGy, observou-se uma pequena queda na eficiência, por isso não se prosseguiu com este estudo

Tabela IV.10: Influência do ambiente de selagem no material de recheio preparado e irradiado a várias doses de radiação

Dose de radiação (kGy)	Ambiente		Condições de selagem			
	n/m * (m ⁻¹)	A _s *	Nitrogênio		Vácuo	
			n/m * (m ⁻¹)	A _s *	n/m * (m ⁻¹)	A _s *
40	26.967±871	1,24±0,08	24.459±4	1,17±0,00	24.281±8	1,22±0,01
50	30.968±839	1,06±0,04	30.974±556	1,17±0,02	28.320±70	1,14±0,06
80	32.037±423	1,14±0,00	31.613±119	1,14±0,05	–	–
100	33.197±586	1,06±0,05	32.144±524	1,11±0,04	–	–

* - condições de determinação: FM: MeOH/H₂O (70:30), volume de injeção de amostra: 10 µL, detecção: UV (254 nm) e vazão: 0,2 mL.min⁻¹. Cálculos feitos para o naftaleno.

para as doses de 80 e 100 kGy. A presença de gases como oxigênio e nitrogênio no ambiente de irradiação parece favorecer a formação de radicais e, conseqüentemente, o entrecruzamento, melhorando assim, a qualidade da fase preparada.

Assim, diante dos valores bastante próximos de eficiências obtidas com as FE seladas em condições ambiente e nitrogênio e devido às facilidades e menor custo da selagem em condições ambiente, ela foi a adotada no fechamento das ampolas enviadas para irradiação.

Tabela IV.11: Porcentagens de fase líquida extraídas em relação a quantidade inicial de material de recheio

Dose kGy	Massa inicial (g)	Massa (g) após extração			% extraída com			%total extraída
		Metanol	Benzeno	Diclorometano	Met.	Benz.	Diclor.	
0	0,31803	0,31696	0,24872	0,24412	0,34	21,46	1,45	23,25
40	0,30351	0,30214	0,26657	0,26204	0,45	11,72	1,49	13,66
50	0,29721	0,29592	0,26581	0,26191	0,43	10,13	1,31	11,87
80	0,29436	0,29338	0,27213	0,26962	0,33	7,22	0,85	8,40
100	0,29648	0,29546	0,27213	0,26912	0,34	7,87	1,02	9,23
120	0,31092	0,30971	0,28316	0,28057	0,39	8,54	0,83	9,76
150	0,30080	0,29914	0,27263	0,26972	0,55	8,81	0,97	10,33
180	0,29926	0,29769	0,27135	0,26907	0,52	8,80	0,76	10,08
200	0,29565	0,29407	0,26768	0,26483	0,53	8,93	0,96	10,42

IV.4 Técnicas Empregadas para Avaliação do Material de Recheio Irradiado

IV.4.1 Testes químicos com o material de recheio

IV.4.1.1 Extração por solventes

Os valores da massa (em grama) dos materiais de recheio, utilizados na extração por solventes, com suas respectivas doses de radiação, bem como a porcentagem de fase estacionária líquida extraída podem ser encontrados na tabela IV.11.

Como 23,25% é o total de FEL presente no material de recheio, a porcentagem de FEL extraída com cada um dos solventes utilizados para a extração em relação a fase líquida adsorvida no material preparado e as porcentagens de fase estacionária imobilizadas são mostradas na tabela IV.12.

Observa-se na tabela IV.11, que existe uma pequena porção polar no material de recheio, que é extraída com metanol. Esta parte polar extraída sofreu uma variação muito pequena com a dose de radiação absorvida. Usando-se um solvente com polaridade intermediária, nota-se que com a irradiação houve um decréscimo na quantidade de fase

Tabela IV.12: Porcentagens de fase líquida extraída e imobilizada em relação a fase líquida adsorvida no material de recheio

Dose <i>kGy</i>	% extraída com			%total extraída	%total imobilizada
	Metanol	Benzeno	Diclorometano		
0	1,46	92,30	6,24	100,00	0,00
40	1,94	50,41	6,41	58,76	41,24
50	1,85	43,57	5,63	51,05	48,95
80	1,42	31,05	3,66	36,13	63,87
100	1,46	33,85	4,39	39,70	60,30
120	1,68	36,73	3,57	41,98	58,02
150	2,37	37,89	4,17	44,43	55,57
180	2,24	37,85	3,27	43,36	56,64
200	2,28	38,41	4,13	44,82	55,18

líquida extraída em relação ao material de recheio não irradiado, sendo que nas doses de 120 – 200 *kGy* esta porcentagem ficou praticamente constante. Finalmente, quando se usou o diclorometano, o solvente utilizado na preparação da fase, conseguiu-se extrair uma quantidade constante e pequena de fase estacionária líquida.

Os resultados da porcentagem extraída em relação à quantidade de fase líquida no material de recheio (tabela IV.12) mostram que, enquanto a fase líquida contida no material de recheio não irradiado foi totalmente extraída pelos solventes empregados, a fase líquida contida no material de recheio irradiado mostrou-se mais resistente à extração. Este decréscimo da quantidade de fase líquida extraída indica que houve imobilização do polimetiloctilsiloxano provocada pela radiação gama.

IV.4.1.2 Análise elementar

A tabela IV.13 apresenta o teor de carbono obtido pela análise elementar para os materiais de recheio não irradiado, irradiado e comercial.

Como pode-se observar, as diferentes doses de radiação gama praticamente não alteraram a camada de hidrocarbonetos do material de recheio.

Tabela IV.13: Teor de carbono dos materiais de recheio não irradiado, irradiado e comercial

Material de recheio	C (%)
0 <i>kGy</i>	24,24
40 <i>kGy</i>	24,42
100 <i>kGy</i>	23,14
120 <i>kGy</i>	22,07
200 <i>kGy</i>	24,28
Lichrosorb RP 8	12,19

O teor de carbono da fase comercial é aproximadamente a metade do teor da fase preparada. Esta diferença talvez possa ser atribuída às características da sílica utilizada, pois acredita-se que quanto maior a área superficial do suporte maior a quantidade de fase líquida necessária para recobri-lo e, conseqüentemente, maior o conteúdo de carbono.

IV.4.2 Testes físicos com o material de recheio

IV.4.2.1 Espectroscopia no infra-vermelho

As bandas contidas nos espectros obtidos com os materiais de recheio encontram-se tabeladas no apêndice B.

Na figura IV.9 estão apresentados os espectros da fase estacionária líquida, IV.9.A, do suporte, IV.9.B, do material de recheio não irradiado antes, IV.9.C e após a extração por solventes, IV.9.D. As atribuições das bandas já foram feitas no item IV.2.3.1. Observa-se que no material de recheio submetido a extração por solventes, a intensidade da banda característica dos grupos metilas (região de 2.900 cm^{-1}) da fase estacionária líquida diminuiu e o ombro em 1.250 cm^{-1} , também característico da fase estacionária líquida, desapareceu. Isto nos leva a concluir que a fase líquida contida no material de

Tabela IV.14: Análise termogravimétrica do polimetiloctilsiloxano sobre sílica

Dose (<i>kGy</i>)	%Perda de massa	ΔT (%C) de perda
0	26,00	279,74 – 474,78
40	26,24	279,78 – 467,17
100	26,27	338,11 – 517,16
120	26,07	321,98 – 514,64
200	27,08	341,35 – 518,12

recheio não irradiado é extraída facilmente.

Entretanto, para o material de recheio irradiado a uma dose baixa, 40 *kGy*, e extraído (figura IV.10.B), a banda característica dos grupos metilas também diminuiu, mas o ombro em 1.250 cm^{-1} permaneceu, porém, com menor intensidade. Aplicando-se uma dose maior, 100 *kGy* (figura IV.10.D), percebe-se nitidamente que a fase estacionária líquida foi menos extraída em relação ao material irradiado a 40 *kGy*. Portanto, mesmo após a extração por diferentes solventes, o polimetiloctilsiloxano ainda está presente no material de recheio irradiado, como prova da imobilização.

IV.4.2.2 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas estão representadas sob a forma de um gráfico de porcentagem de massa em função da temperatura, como mostra a figura IV.11. A partir destas curvas, foram retirados os dados de porcentagem de perda de massa e a faixa de temperatura na qual houve a perda, cujos valores encontram-se na tabela IV.14.

Através da análise da tabela IV.14, nota-se que a temperatura inicial de perda de fase estacionária líquida geralmente aumentou com a dose de radiação.

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

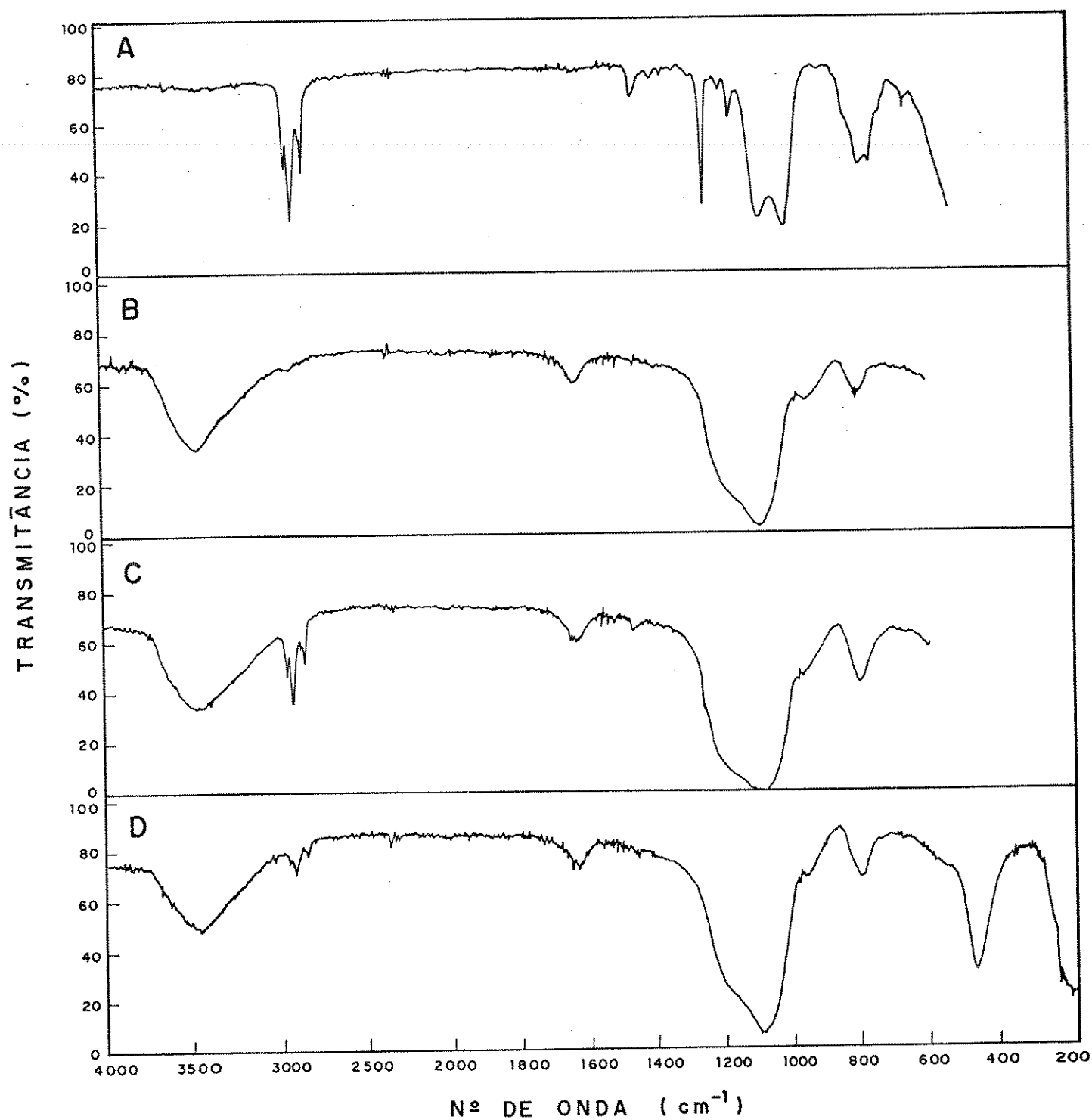


Figura IV.9: Espectros no infravermelho de: (A) FEL, (B) suporte, (C) material de recheio com 40% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica, não irradiado e (D) material de recheio com 40% de polimetiloctilsiloxano sobre sílica, não irradiado e extraído.

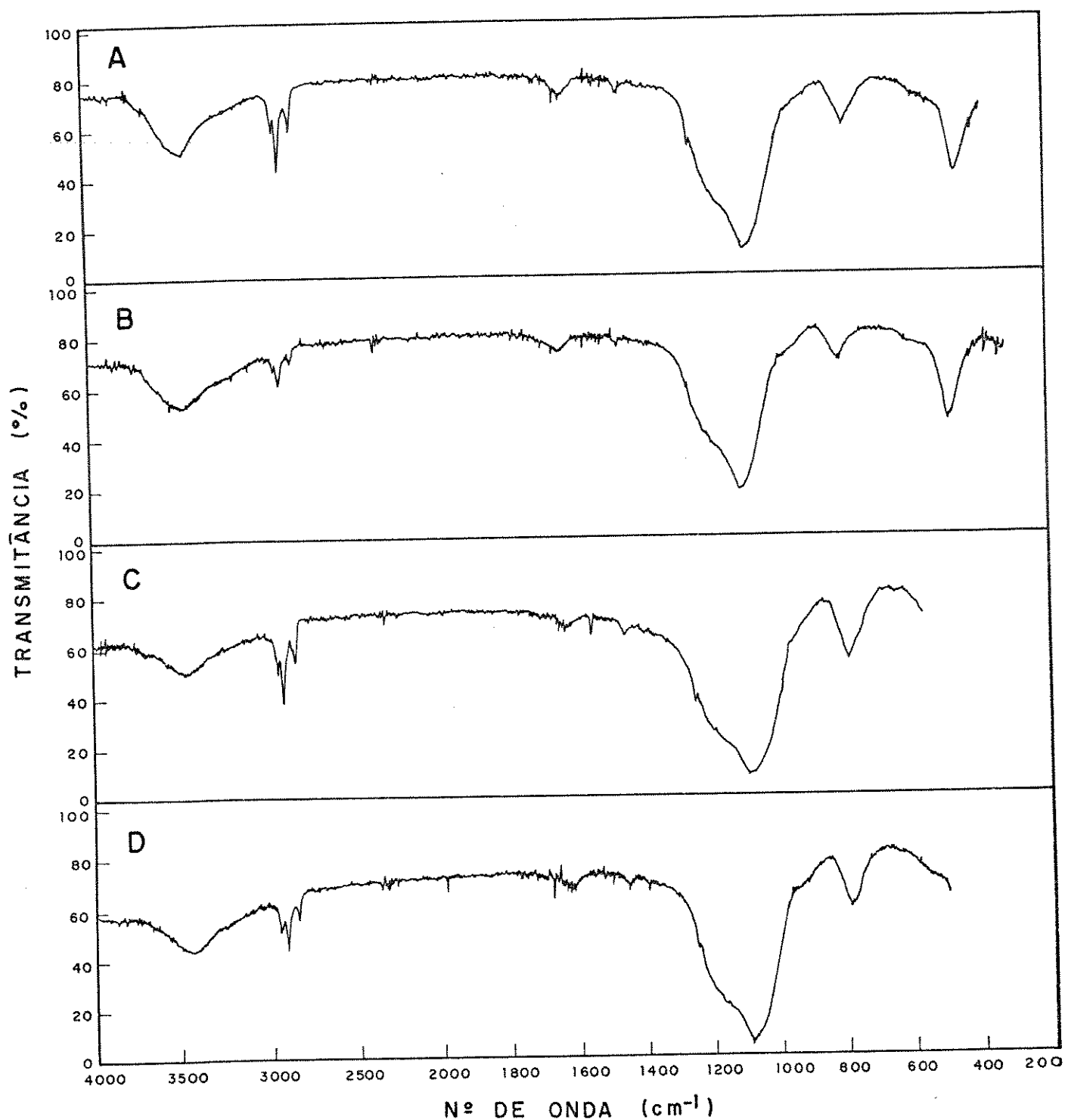


Figura IV.10: Espectros no infravermelho de: (A) material de recheio irradiado a 40 *kGy*, (B) material de recheio irradiado a 40 *kGy* e extraído, (C) material de recheio irradiado a 100 *kGy* e (D) material de recheio irradiado a 100 *kGy* e extraído.

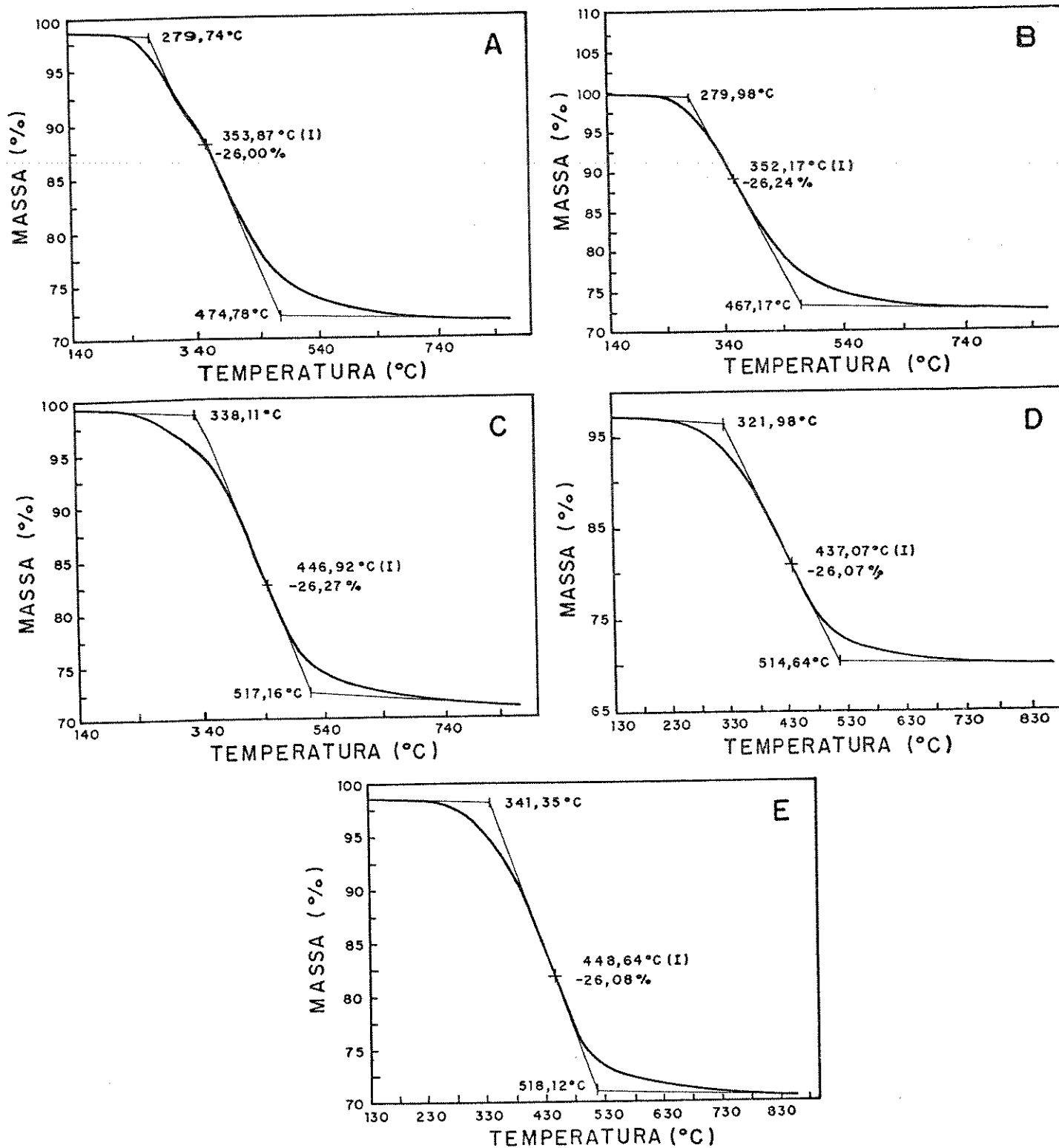


Figura IV.11: Curvas termogravimétricas de: (A) material de recheio não irradiado, (B) material de recheio irradiado a 40 *kGy*, (C) material de recheio irradiado a 120 *kGy*, (D) material de recheio irradiado a 150 *kGy* e (E) material de recheio irradiado a 200 *kGy*.

Tabela IV.15: Medidas de área superficial específica

Amostra	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$
Sílica	387 ± 2
material de recheio não irradiado	$3,26 \pm 0,08$
material de recheio irradiado a 100 kGy	$1,9 \pm 0,2$

IV.4.2.3 Medidas de área superficial (S_{BET})

A tabela IV.15 apresenta os resultados obtidos nas medidas de área superficial específica.

Analisando-se esta tabela, observa-se que após o recobrimento da superfície da sílica gel com o polimetiloctilsiloxano, ocorreu uma diminuição na área superficial específica. Nota-se também, que houve um decréscimo da área superficial do material de recheio não irradiado para o irradiado, que pode ser atribuído a um maior entrecruzamento da FEL, o que torna mais eficiente o recobrimento da superfície da sílica, após a radiação gama.

IV.4.2.4 Medidas de diâmetro médio e volume específico dos poros.

Como mostra a tabela IV.16, o diâmetro médio e o volume específico dos poros do suporte não sofreram modificações após a irradiação, indicando que a quantidade de FEL nos poros manteve-se constante.

IV.4.3 Testes cromatográficos

IV.4.3.1 Avaliação das colunas

Para a otimização da vazão da FM a ser empregada nas análises cromatográficas, foram realizados testes em diferentes vazões, obtendo-se as curvas de $h \times \mu$, que são mostradas na figura IV.12.

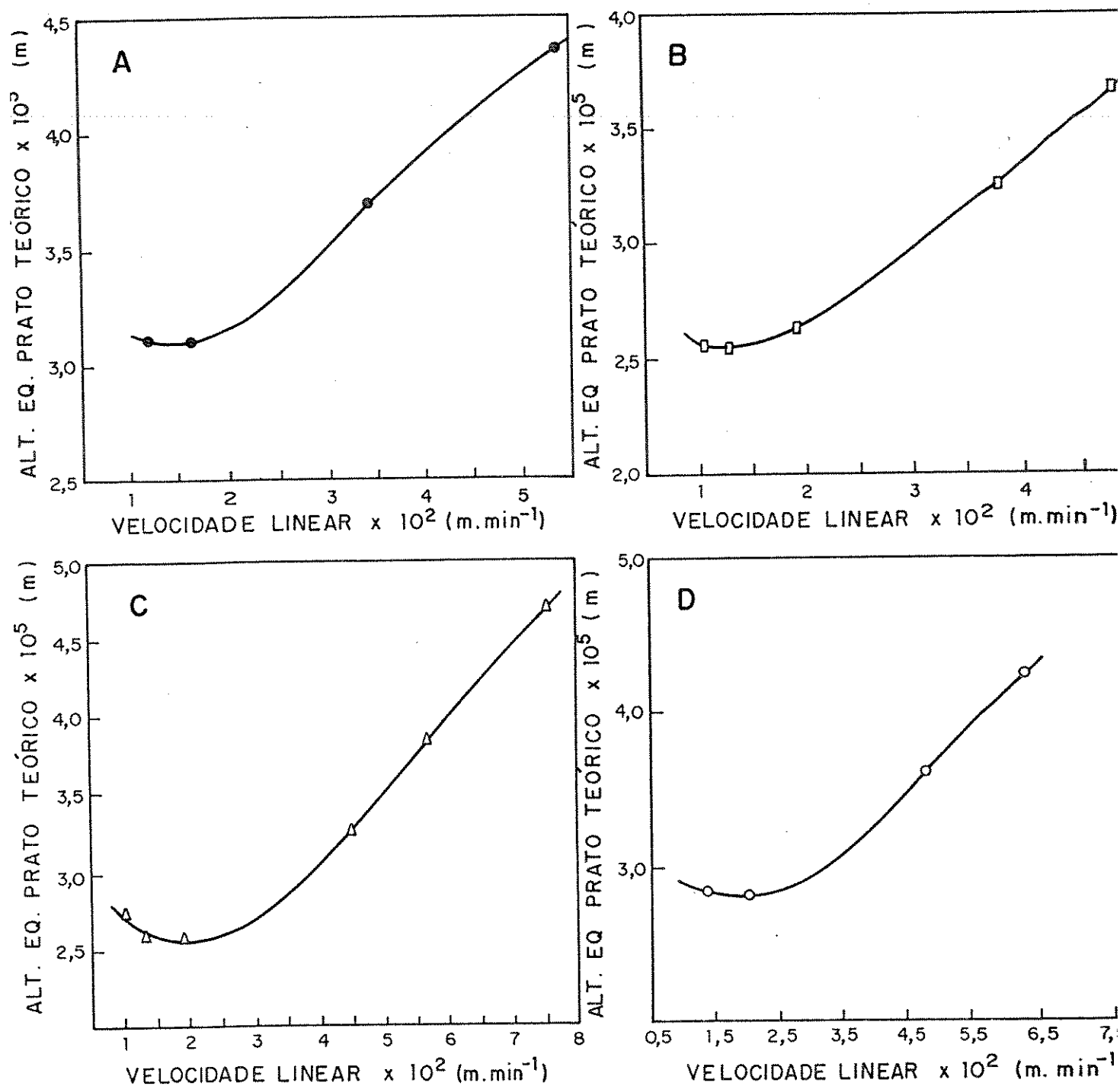


Figura IV.12: Curvas de Van Deemter de colunas recheadas com materiais de recheio: (A) irradiado a 40 kGy, (B) irradiado a 120 kGy, (C) irradiado a 150 kGy e (D) irradiado a 180 kGy

Tabela IV.16: Valores de diâmetro médio e volume específico dos poros

Material de recheio	Diâmetro médio (nm)	Volume específico ($mL.g^{-1}$)
não irradiado	10,8	0,56
irradiado a 100 kGy	11,1	0,58

Apesar da vazão ótima ser de $0,1 mL.min^{-1}$ (mínimo da curva da equação de Van Deemter), foi preferível usar a vazão ótima encontrada para a coluna recheada com fase estacionária comercial Lichrosorb RP 8 ($0,2 mL.min^{-1}$), para se ter análises mais rápidas, uma vez que na vazão de $0,1 mL.min^{-1}$ o tempo de análise foi de 33–42 minutos, enquanto que com $0,2 mL.min^{-1}$ foi de 14–18 minutos. Também, a eficiência das colunas na vazão de $0,1 mL.min^{-1}$ não se alterou significativamente.

A tabela IV.17 apresenta os resultados obtidos na análise da mistura II (item III.4.3.4) injetada nas colunas recheadas com o material de recheio não irradiado e irradiado à 80kGy. Os cromatogramas obtidos são mostrados na figura IV.13.

Comparando-se os cromatogramas e os dados obtidos, nota-se que após a irradiação ocorreu um aumento na eficiência da coluna e uma redução no fator de assimetria dos picos. As diminuições na assimetria, além de tornarem o seu valor aceitável, uma vez que na literatura⁶⁴ considera-se o limite superior como sendo 1,6, indicaram um maior bloqueio de grupos silanóis residuais, causado pelo entrecruzamento promovido pela radiação gama. É importante observar que esta redução foi mais marcante para o composto polar, álcool benzílico e composto básico. Observa-se que a fase estacionária preparada tem características bastante apolares, pois o composto polar, praticamente não fica retido na coluna, apresentando um D_m de 0,40. O composto apolar, benzeno, teve uma retenção razoável e eluiu antes do composto básico.

A mistura orgânica sintética I (item III.4.3.4) foi analisada tanto em colunas contendo os materiais de recheio irradiados a diferentes doses, como em coluna com material de recheio não irradiado, a fim de estabelecer uma comparação entre elas. Os valores dos parâmetros cromatográficos calculados para as colunas estudadas encontram-se na

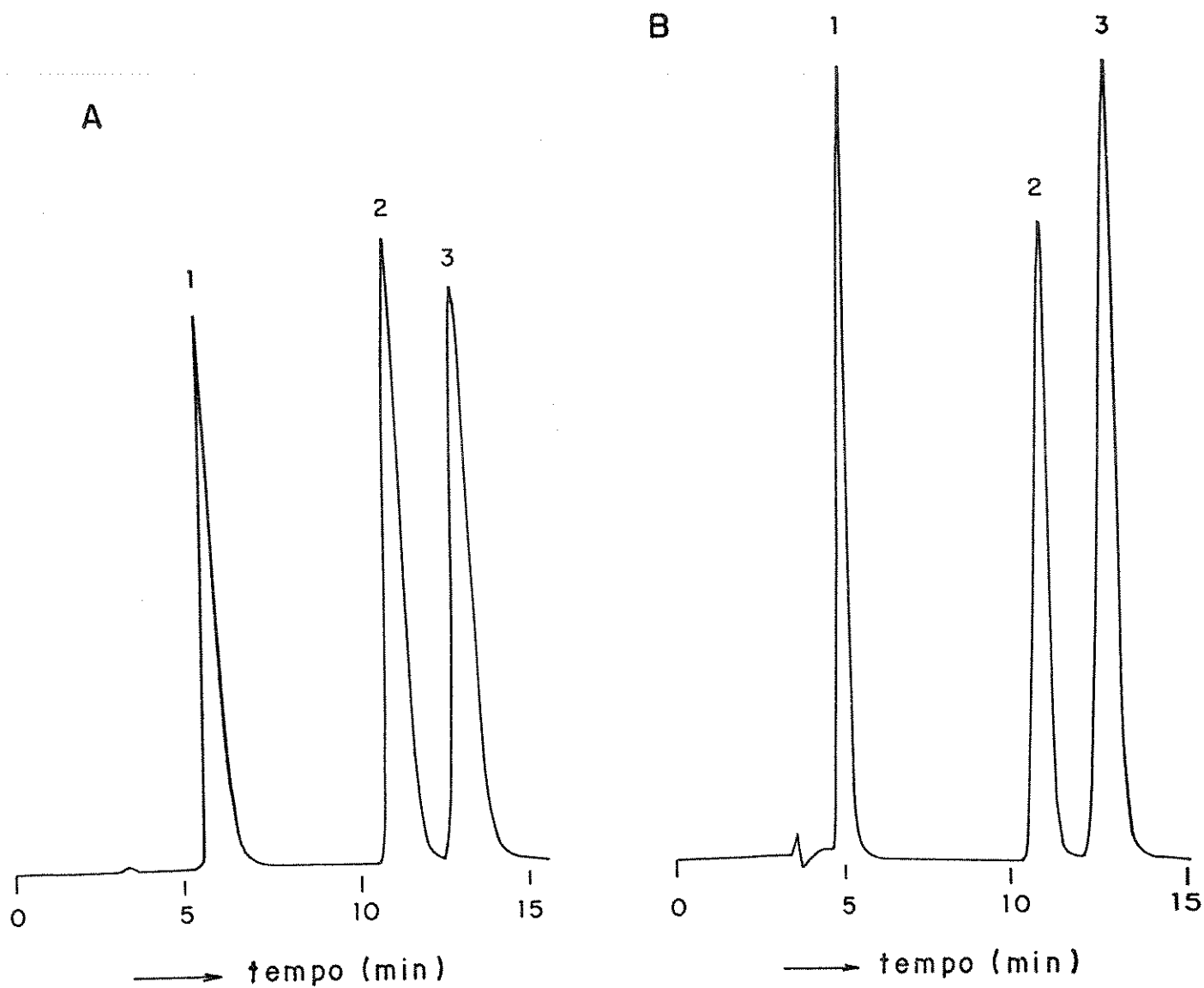


Figura IV.13: Cromatogramas da mistura II: 1= álcool benzílico, 2= benzeno e 3= N,N-dimetilanilina; coluna: 125 x 3,4 mm d.i.; material de recheio: (A) 40 % de polimetiloctilsiloxano sobre sílica não irradiado e (B) 40 % de polimetiloctilsiloxano sobre sílica irradiado a 80 kGy; fase móvel: MeOH/H₂O (70:30); vazão: 0,2 mL.min⁻¹; pressão: 0 MPa; volume injetado de amostra: 10 µL; detecção: UV (254 nm); velocidade do papel: 0,5 cm.min⁻¹ e atenuação: 128 vezes.

Tabela IV.17: Valores de parâmetros cromatográficos obtidos com as colunas recheadas com material de recheio não irradiado e irradiado a 80 *kGy*.

Material de Recheio	Composto	Parâmetros cromatográficos*				
		n	n/m (m^{-1})	D_m	A_s	R_s
0 <i>kGy</i>	álcool benzílico	1.700±110	13.598±878	0,40±0,00	2,33±0,08	7,4±0,1
	benzeno	2.669±4	21.352±33	1,66±0,00	1,78±0,05	2,09±0,01
	N, N-dimetilanilina	2.586±3	20.689±24	2,14±0,00	1,98±0,04	
80 <i>kGy</i>	álcool benzílico	1.805±2	14.443±13	0,40±0,00	1,8±0,1	9,85±0,01
	benzeno	3.516±3	28.126±26	2,07±0,00	1,42±0,04	2,32±0,01
	N, N-dimetilanilina	3.331±4	26.648±35	2,60±0,00	1,43±0,06	

* - condições de determinação: FM: MeOH/H₂O (70:30), volume de injeção de amostra: 10 μ L, detecção: UV (254 nm) e vazão: 0,2 mL.min⁻¹.

tabela IV.18.

Exemplos dos cromatogramas obtidos são mostrados na figura IV.14, onde se percebe visualmente a melhora da eficiência do material de recheio irradiado.

Os valores de razão de distribuição das massas, D_m , apresentaram uma característica constante entre 80 e 120 *kGy* e um aumento em doses mais altas. Todos os valores encontrados estão dentro do intervalo 2 a 10, indicando uma boa transferência de massa entre a fase estacionária e fase móvel, uma vez que não há nem grande retenção e nem pouca interação do soluto com a fase estacionária.

As resoluções entre picos adjacentes praticamente não foram alteradas nas colunas com materiais de recheio irradiado entre 80 e 150*kGy*. Percebe-se que em doses baixas ou altas, os valores de resolução foram praticamente iguais ao das colunas recheadas com material não irradiado. Apesar disso, todos os valores de resolução encontrados para as colunas apresentaram uma ótima separação, pois valores de R_s maiores que 1,5 denotam uma boa separação.

Observa-se que após a imobilização da fase estacionária líquida sobre suporte, por radiação gama, as colunas recheadas com estes materiais melhoraram significativa-

Tabela IV.18: Valores de parâmetros cromatográficos calculados para as colunas recheadas com polimetiloctilsiloxano imobilizado sobre sílica a diferentes doses de radiação gama.

Dose de Radiação (kGy)	Parâmetros cromatográficos*				
	n**	n/m** (m ⁻¹)	D _m **	A _s **	R _s ***
0	3.120±123	24.960±982	3,26±0,03	1,9±0,6	2,18±0,03
40	3.236±104	26.967±871	3,60±0,01	1,24±0,08	2,18±0,02
50	3.716±101	30.968±839	4,45±0,01	1,06±0,04	2,42±0,01
80	4.005±53	32.037±423	4,25±0,01	1,14±0,00	2,51±0,01
100	4.150±73	33.197±586	4,25±0,01	1,06±0,05	2,55±0,01
120	4.203±72	33.627±576	4,27±0,01	1,07±0,03	2,53±0,02
150	3.961±64	31.690±515	4,69±0,01	1,08±0,04	2,51±0,02
180	3.507±71	28.058±570	5,0±0,2	1,04±0,04	2,23±0,01
200	3.387±27	27.099±213	5,11±0,04	1,04±0,04	2,23±0,01

* - condições de determinação: FM: MeOH/H₂O (70:30), volume de injeção de amostra: 10 µL, detecção: UV (254 nm) e vazão: 0,2 mL.min⁻¹.

** - calculado para o naftaleno.

*** - calculado para o par tolueno-naftaleno.

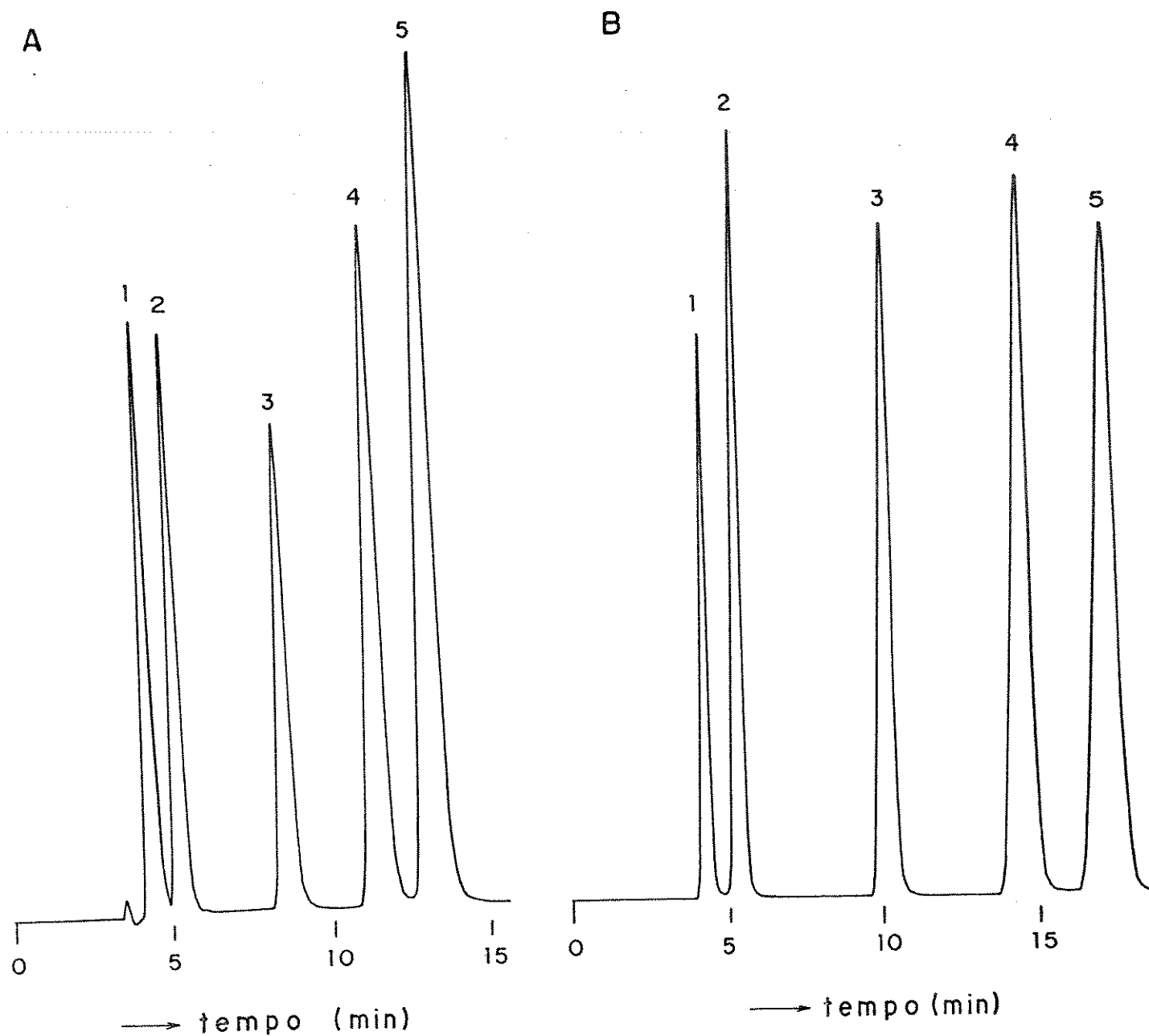


Figura IV.14: Cromatogramas da mistura I: 1= acetona, 2= benzonitrila, 3=benzeno, 4=tolueno e 5= naftaleno; coluna: (A) 120 x 3,4 mm d.i., material de recheio irradiado a 40 kGy e (B) 125 x 3,4 mm d.i., material de recheio irradiado a 100 kGy; fase móvel: MeOH/H₂O (70:30); vazão: 0,2 mL.min⁻¹; pressão: 0 MPa; volume injetado de amostra: 10 µL; detecção: UV (254 nm); velocidade do papel: 0,5cm.min⁻¹ e atenuação: 128 vezes.

Tabela IV.19: Valores de parâmetros cromatográficos calculados para as colunas recheadas com Lichrosorb RP 8 e com material de recheio preparado e irradiado à 120 *kGy*

Coluna	Parâmetros cromatográficos*				
	n^{**}	n/m^{**} (m^{-1})	D_m^{**}	A_s^{**}	R_s^{***}
Lichrosorb RP 8	4.161±78	34.674±651	2,95±0,00	1,05± 0,00	3,44±0,02
120 <i>kGy</i>	4.203±72	33.627±576	4,27±0,01	1,07±0,03	2,53±0,02

* - as dimensões das colunas são de 120x 3,4 *mm* e 125 x 3,4 *mm* para as colunas recheadas com Lichrosorb RP 8 e material de recheio irradiado à 120 *kGy*, respectivamente.

Condições de determinação: FM: MeOH/H₂O (70:30), volume de injeção de amostra: 10 μ L, detecção: UV (254 *nm*) e vazão: 0,2 *mL.min*⁻¹.

** - calculado para o naftaleno.

*** - calculado para o tolueno-naftaleno.

mente quanto à assimetria. Os valores encontrados para estas colunas indicam uma confiabilidade nos cálculos de *n*, pois quando a assimetria for inferior a 0,7 ou exceder 1,2 , aumentam os erros positivos nos cálculos de *n*.

Analisando-se o número de pratos teóricos, pode-se observar que, de um modo geral, as eficiências das colunas com material irradiado foram superiores às aquelas com material não submetido à irradiação. Por outro lado, esse aumento da eficiência não foi diretamente proporcional à dose de radiação absorvida pelo material de recheio.

Para facilitar a visualização dos resultados obtidos, foi construída a figura IV.15, que mostra os valores de *n* em função da dose de radiação absorvida pelo material de recheio. Nota-se que as melhores eficiências foram obtidas na faixa de 80 a aproximadamente 140 *kGy*, atingindo-se um valor máximo a 120 *kGy*. Isto pode ser atribuído ao maior grau de imobilização que ocorreu nesta região, como pode ser confirmado através da porcentagem de imobilização mostrada na tabela IV.12. Por outro lado, as doses de 40, 180 e 200 *kGy* foram prejudiciais ao número de pratos teóricos.

Para avaliar os efeitos da radiação gama na imobilização da fase estacionária líquida sobre o suporte, comparou-se a coluna recheada com fase estacionária comercial, Lichrosorb RP 8, com a recheada com FE irradiada na melhor dose encontrada na tabela IV.18. Os valores dos parâmetros cromatográficos encontram-se na tabela IV.19.

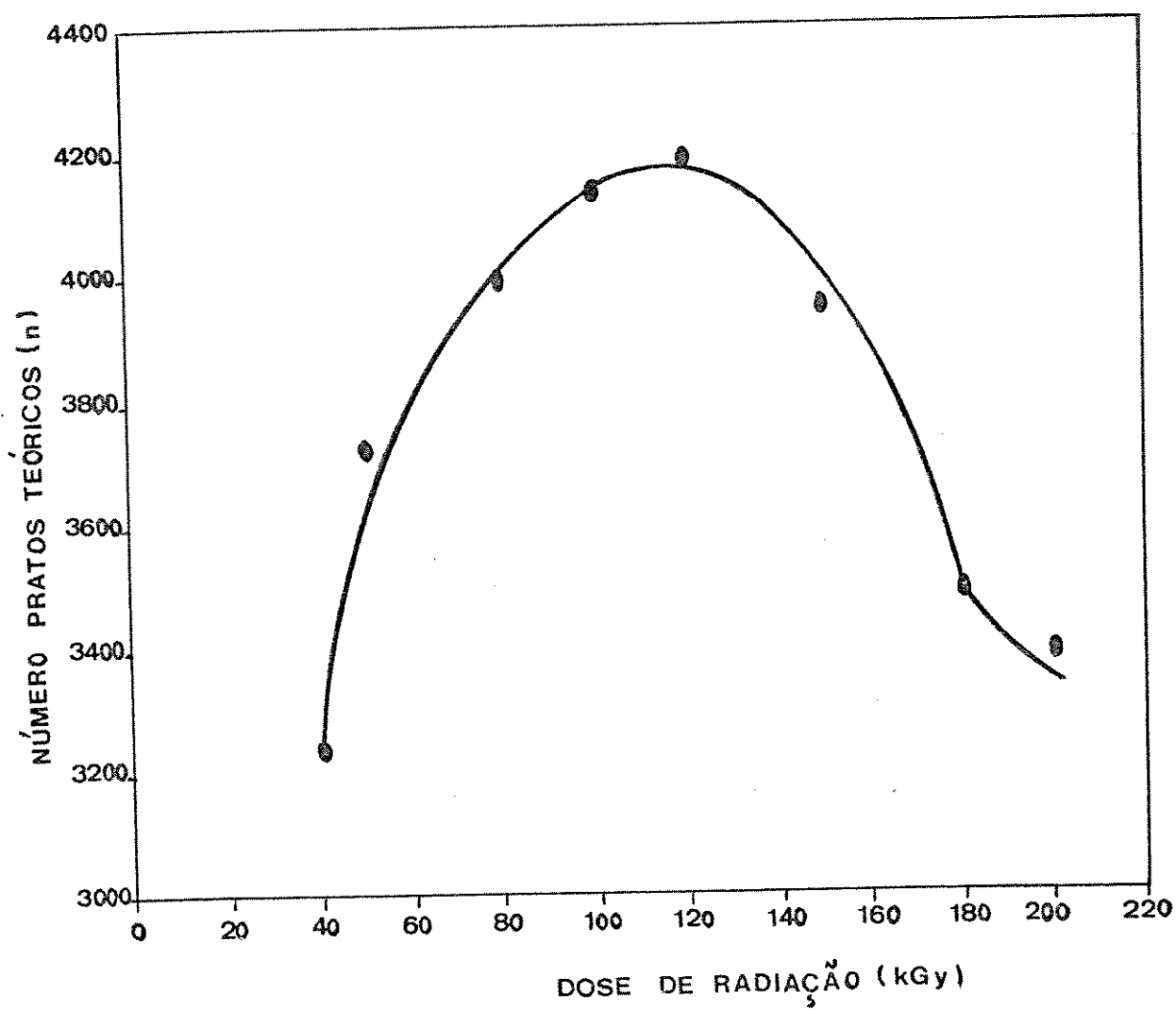


Figura IV.15: Influência da dose de radiação no número de pratos teóricos

Pode-se observar que a coluna recheada com o material de recheio preparado e irradiado à 120 *kGy* alcançou uma eficiência semelhante a da coluna recheada com fase comercial.

A figura IV.16 apresenta os cromatogramas obtidos com estas colunas, nas mesmas condições experimentais, para facilitar a comparação entre as duas colunas. Observa-se que ambas as colunas mostraram uma forma perfeita dos picos, com fatores de assimetria praticamente iguais e com uma boa resolução entre os cinco picos.

Um fator muito relevante no trabalho desenvolvido é que o método de enchimento, utilizando a fase comercial, forneceu colunas com eficiências superiores a encontradas na literatura²⁴ e as disponíveis no mercado⁷⁹.

IV.4.3.2 Lavagem com solvente em coluna cromatográfica

A tabela IV.20 mostra os resultados obtidos para os parâmetros n e D_m , de todos os compostos da mistura I, após a lavagem com volumes de FM múltiplos do volume da coluna cromatográfica, que é de 1,1 *mL*. A vazão da FM foi de 1,0 *mL.min*⁻¹.

Para facilitar a visualização dos resultados obtidos, foram construídas as figuras IV.17 e IV.18. Nota-se que não houveram mudanças apreciáveis nos valores de n e D_m . Pode-se concluir, então, que a fase estacionária preparada é estável frente a mistura de solventes, comprovando assim, ser uma fase de ótima qualidade. Esta conclusão é semelhante à obtida em dois trabalhos da literatura^{53,58}, onde os autores testaram a estabilidade das fases estacionárias preparadas frente a solventes.

IV.4.3.3 Tempo de armazenamento das colunas

As colunas foram avaliadas logo após terem sido recheadas e depois de 6 e 9 meses de armazenamento. A tabela IV.21 apresenta os resultados obtidos nestas avaliações. As colunas recheadas com material de recheio irradiado à 180 e 200 *kGy* não foram analisadas após 9 meses, por não terem completado este tempo quando se encerrou os trabalhos experimentais.

Pode-se notar que as colunas recheadas com material de recheio irradiado à 50, 100 e 120 *kGy* e com a fase comercial apresentaram uma pequena perda da eficiência. Isto

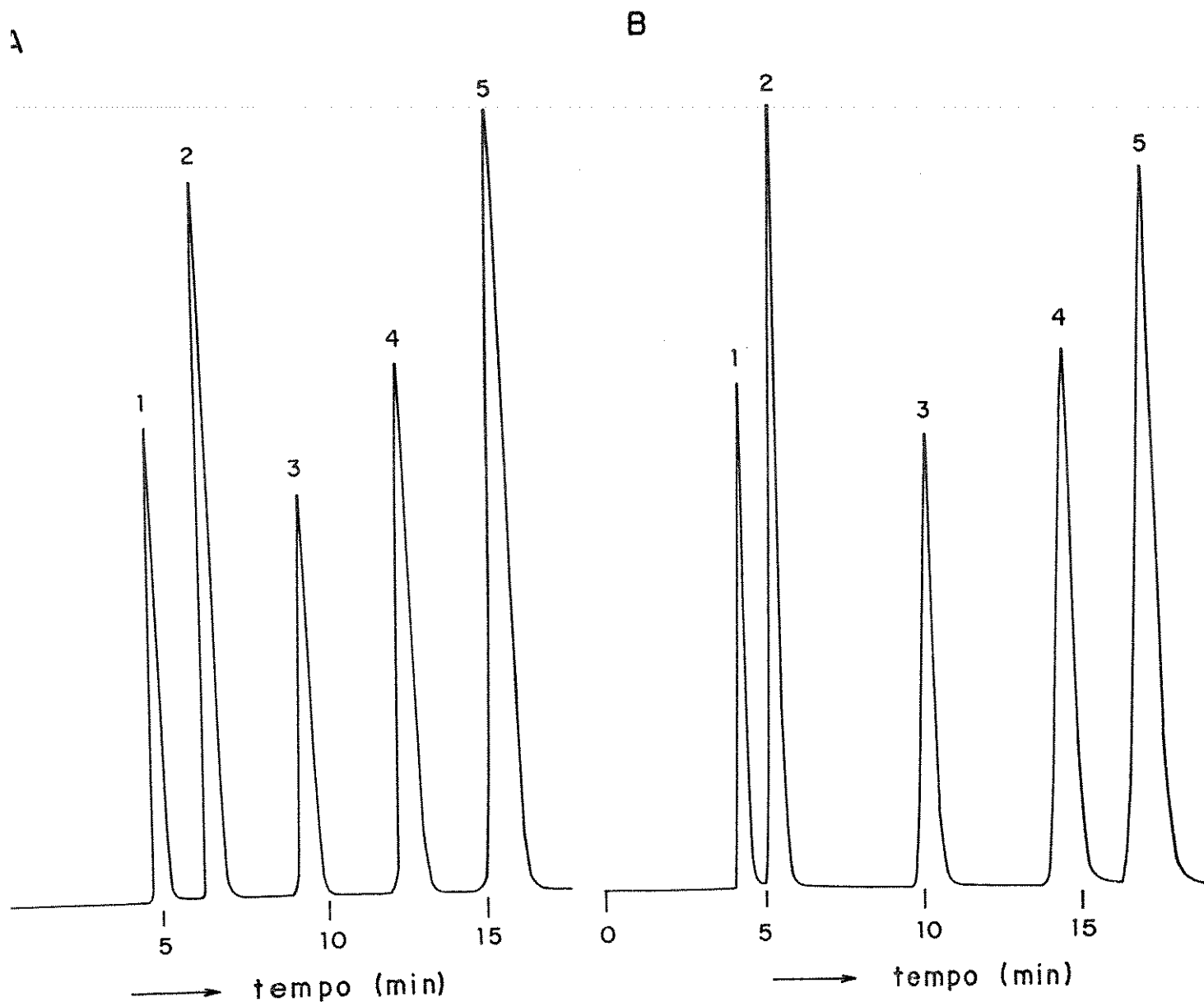


Figura IV.16: Cromatogramas da mistura I: 1= acetona, 2= benzonitrila, 3=benzeno, 4=tolueno e 5= naftaleno; coluna: (A) 120 x 3,4 mm d.i., Lichrosorb RP 8 e (B) 125 x 3,4 mm d.i, material de recheio irradiado a 120 kGy; fase móvel: MeOH/H₂O (70:30); vazão: 0,2 mL.min⁻¹; pressão: (A) 0,61 MPa e (B) 0 MPa; volume injetado de amostra: 10 µL; detecção: UV (254 nm); velocidade do papel: 0,5 cm.min⁻¹ e atenuação: 128 vezes.

Tabela IV.20: Eficiência e razão de distribuição das massas obtidas no teste de lavagem por solvente da FE de coluna cromatográfica recheada com material de recheio irradiado a 80 kGy.

Nº de vezes o volume coluna (mL)	Parâmetros cromato- gráficos	Composto				
		acetona	benzonitrila	benzeno	tolueno	naftaleno
0	n	2.064±101	2.397±95	3.504±84	4.230±17	4.178±21
	D _m	0,25±0,00	0,64±0,00	2,09±0,00	3,45±0,01	4,34±0,01
250	n	2.117±2	2.415±7	3.364±3	4.202±6	4.085±63
	D _m	0,25±0,00	0,62±0,00	2,08±0,00	3,44±0,00	4,30±0,00
500	n	2.115±2	2.383±7	3.288±3	4.111±79	3.997±61
	D _m	0,25±0,00	0,61±0,00	2,04±0,00	3,35±0,00	4,19±0,01
1000	n	2.112±2	2.461±101	3.344±15	4.180±117	4.133±38
	D _m	0,25±0,00	0,62±0,00	2,07±0,01	3,42±0,02	4,28±0,03
1500	n	2.111±2	2.364±14	3.283±21	4.060±10	3.971±38
	D _m	0,25±0,00	0,61±0,00	2,04±0,01	3,36±0,00	4,21±0,02
2000	n	2.113±5	2.377±6	3.320±9	4.087±94	4.040±19
	D _m	0,25±0,00	0,61±0,00	2,07±0,01	3,41±0,02	4,26±0,02
2500	n	2.114±3	2.375±10	3.306±18	4.162±107	4.016±24
	D _m	0,25±0,00	0,61±0,00	2,05±0,01	3,39±0,01	4,24±0,01
3000	n	2.115±2	2.401±1	3.408±11	3.932±61	3.894±85
	D _m	0,25±0,00	0,62±0,00	2,11±0,00	3,50±0,01	4,39±0,01
3500	n	2.128±4	2.396±8	3.356±5	4.045±8	3.943±65
	D _m	0,25±0,00	0,61±0,00	2,07±0,00	3,41±0,01	4,27±0,00
4000	n	2.132±5	2.415±8	3.416±18	3.991±49	3.910±34
	D _m	0,25±0,00	0,62±0,01	2,10±0,01	3,49±0,01	4,38±0,03
4500	n	2.118±3	2.352±6	3.257±2	4.027±10	3.910±11
	D _m	0,25±0,00	0,60±0,00	2,02±0,01	3,33±0,01	4,15±0,02
5000	n	2.131±3	2.333±7	3.135±81	3.895±5	3.855±5
	D _m	0,24±0,00	0,58±0,00	1,97±0,00	3,23±0,001	4,01±0,00

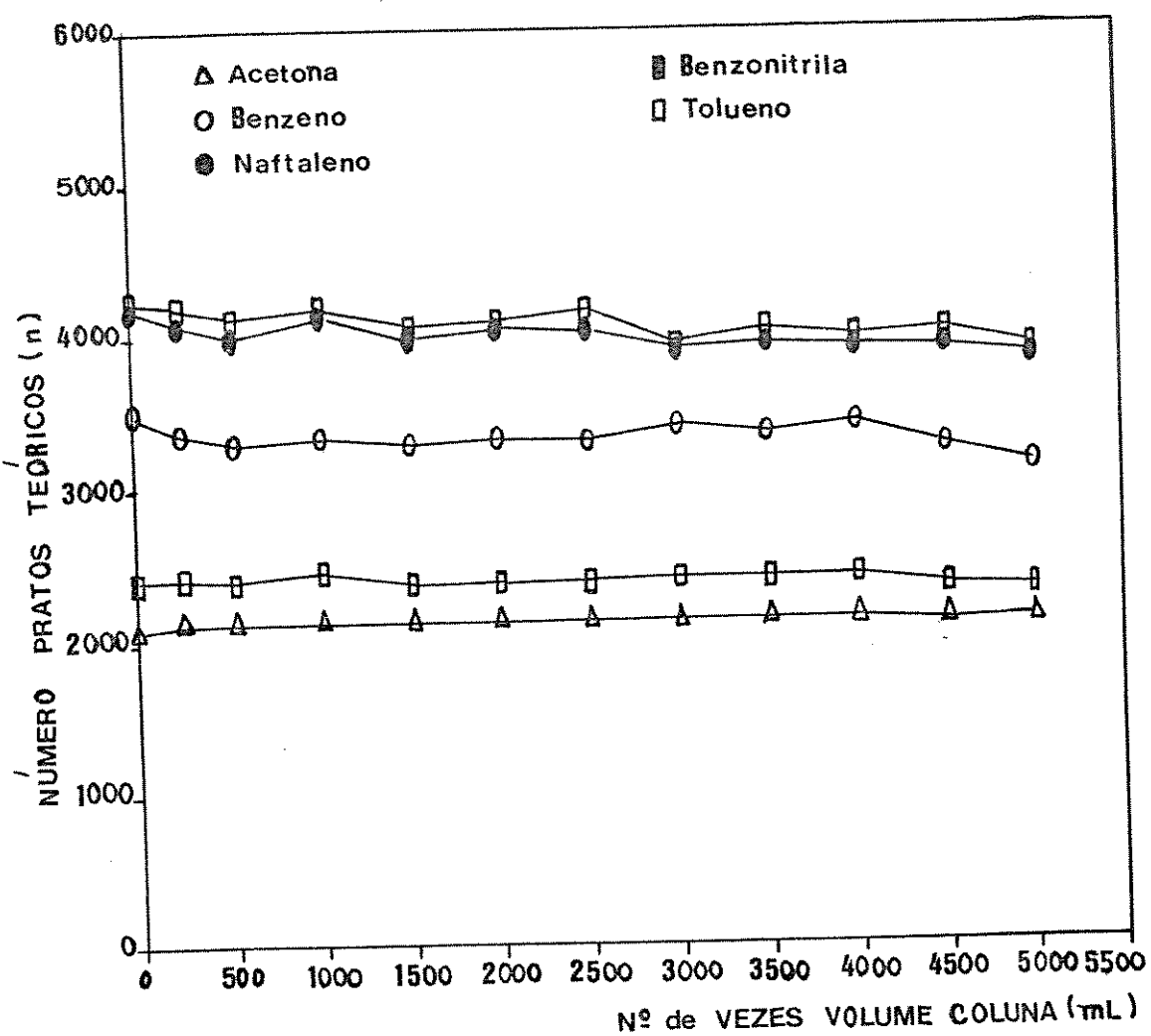


Figura IV.17: Variação da eficiência de vários compostos após a lavagem da FE com volumes de FM múltiplos do volume da coluna (1,1 mL).

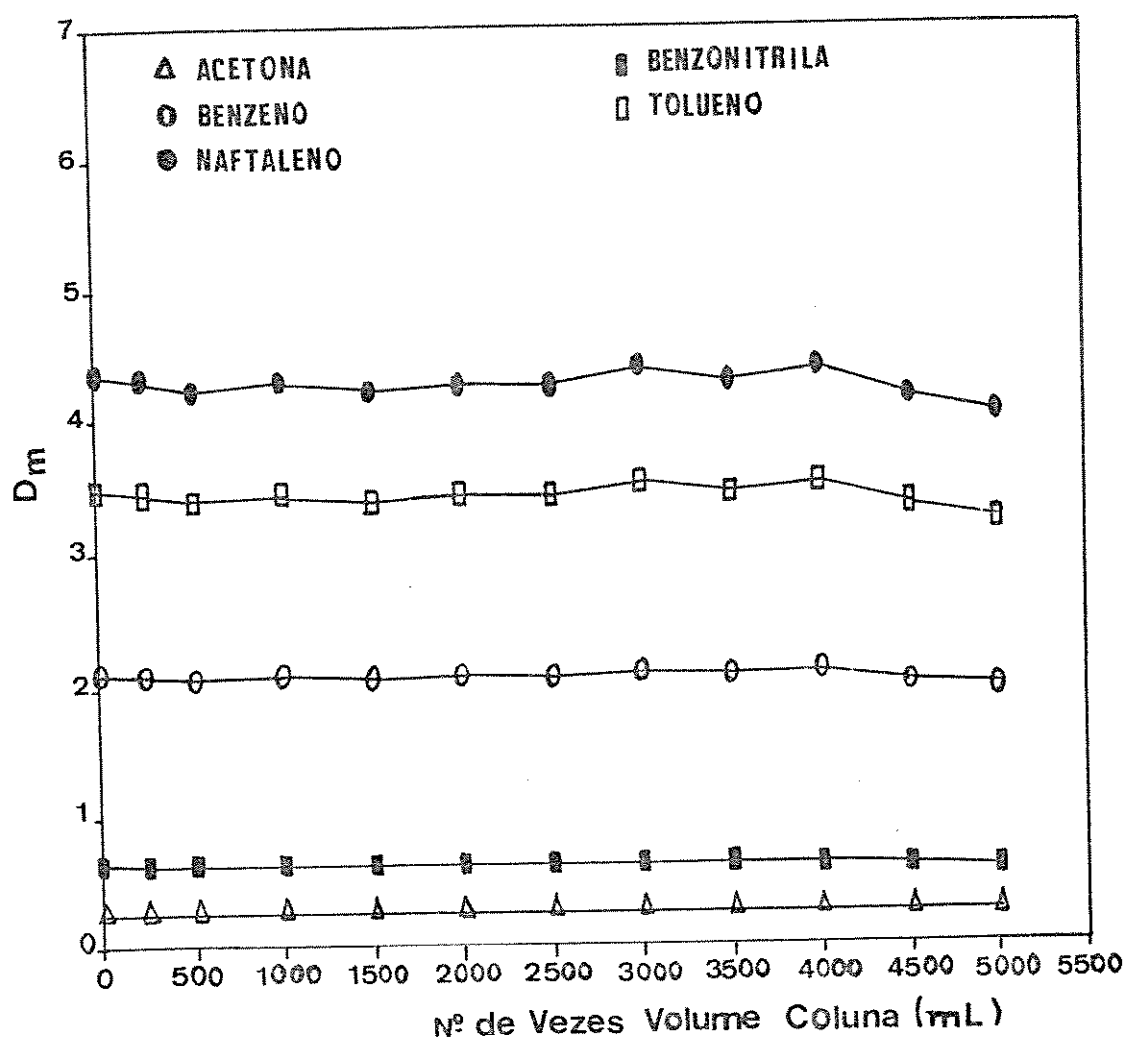


Figura IV.18: Variações na razão de distribuição das massas de compostos, após a lavagem da FE com volumes de FM múltiplos do volume da coluna (1,1 mL.)

Tabela IV.21: Influência do tempo de armazenamento nas eficiências obtidas para o nafeneno

Coluna	Eficiência $(n/m)(m^{-1})$		
	Tempo de armazenamento (meses)		
	0	6	9
Lichrosorb RP 8	34.674±651	33.424±29	30.152±49
40 <i>kGy</i>	26.967±871	28.408±435	26.796±50
50 <i>kGy</i>	30.968±839	26.114±294	26.835±604
80 <i>kGy</i>	32.037±423	32.481±512	32.530±126
100 <i>kGy</i>	33.197±586	28.968±494	28.554±6
120 <i>kGy</i>	33.627±576	30.420±513	26.094±422
150 <i>kGy</i>	31.690±515	31.344±111	31.625±477
180 <i>kGy</i>	28.058±570	27.105±132	–
200 <i>kGy</i>	27.099±213	27.141±55	–

se deve, provavelmente, ao armazenamento inadequado dessas colunas, pois notou-se que ao abrí-las, a fase estacionária apresentava-se seca. Logo, as tampas que vedavam essas colunas não eram adequadas, pois permitiram a evaporação do metanol.

Mas, de uma forma geral, as colunas mantiveram suas eficiências, indicando uma uniformidade no seu enchimento.

Capítulo V

Conclusões

A concentração da suspensão é um dos fatores importantes na obtenção de boas colunas, visto que as melhores eficiências foram obtidas com suspensão diluída (10% m/v). Por outro lado, o solvente de suspensão deve manter a suspensão estável e evitar a floculação. O CCl_4 apresentou estas características sendo, portanto, escolhido.

Através do valor de eficiência obtido com a coluna recheada com a fase comercial, Lichrosorb RP 8, 10 μm (34.674 pratos teóricos por metro), superior às colunas disponíveis comercialmente⁷⁹ e aos valores encontrados na literatura²⁴ e pelo teste de armazenamento, onde se verificou que as colunas após longo tempo de vida continuaram a apresentar picos com excelente simetria e eficiência, conclui-se que foi estabelecido um método muito eficaz de enchimento de colunas, com um tempo de recheio bastante rápido, ao redor de 3 minutos.

Um dos fatores primordiais a ser determinado a priori, ao preparar-se uma fase estacionária imobilizada, é a quantidade de fase estacionária líquida que se deve colocar sobre o suporte. Esta quantidade parece depender das características do mesmo. Testes como infra-vermelho, medidas de área superficial e avaliação cromatográfica auxiliam na decisão da quantidade ideal. Neste trabalho verificou-se que, quando se utilizou 40% de polímero sobre 60% de sílica, uma boa quantidade da fase estacionária líquida penetrou nos poros do suporte e formou uma camada sobre a sua superfície, resultando em um recobrimento de 99%. A relação polímero:sílica foi a mesma que a encontrada por Ohmacht *et al*⁵³ na preparação de fase líquida quimicamente ligada, do tipo reversa, constituída de polimetiloctilsiloxano sobre sílica gel com área superficial de 350 $m^2.g^{-1}$.

A espectroscopia no infra-vermelho mostrou, qualitativamente, através de uma

análise do ombro em $973,5\text{ cm}^{-1}$, característico de grupos silanóis livres, que à medida que se aumentou a quantidade do polímero, ocorreu uma diminuição na intensidade desta banda até 40%, quando então permaneceu constante, indicando que a 40% tem-se uma maior blindagem dos grupos silanóis residuais da sílica, cuja presença é indesejável em fases reversas.

As avaliações cromatográficas feitas com dois tipos de misturas sintéticas também apontaram 40% como a melhor porcentagem de fase estacionária líquida sobre o suporte, por possibilitar a separação de todos os componentes das misturas citadas, o que não ocorreu quando se utilizaram quantidades menores de polímero.

A influência do ambiente de selagem no material de recheio preparado e submetido à irradiação mostrou que a eficiência das colunas recheadas com o material de recheio selado sob vácuo foi menor que os selados em condições ambiente e nitrogênio, as quais apresentaram resultados similares. O método de selagem em condições ambiente foi o escolhido por ser o mais simples, o mais barato e também porque a presença de gases como oxigênio e nitrogênio parece favorecer as reações radicalares responsáveis pela imobilização do polimetiloctilsiloxano, melhorando assim a qualidade da fase preparada.

A imobilização do polimetiloctilsiloxano ocorreu mesmo com dose baixa (40 kGy), fato observado através dos resultados de extração por solventes e confirmado pela análise dos espectros no infra-vermelho, onde a banda característica dos grupos metilas da fase estacionária líquida (região de 2.900 cm^{-1}) também apareceu no espectro do material de recheio que foi submetido à extração. Os espectros dos materiais de recheio irradiado foram similares ao da fase comercial⁸⁰, que apresenta tanto as bandas características da fase líquida como as do suporte.

As fases imobilizadas foram caracterizadas através de análise elementar, onde se verificou que para a fase irradiada na melhor dose, 120 kGy , o conteúdo de carbono foi de aproximadamente 22%, quase o dobro da fase comercial, 12%.

As medidas de área superficial específica mostraram que a irradiação provocou o entrecruzamento da fase estacionária líquida, uma vez que após a irradiação houve uma redução da área superficial do suporte. Essa alteração ocorreu somente na superfície do suporte, pois tanto o volume como o diâmetro dos poros da sílica permaneceram inalteradas após a irradiação. O maior entrecruzamento que conseqüentemente, resulta

em uma maior blindagem dos grupos silanóis residuais da sílica também foi confirmado pela diminuição dos fatores de assimetria, que ocorreu após as várias doses de raios gama a que os materiais de recheio foram submetidos.

De acordo com o teste de termogravimetria verificou-se que o material de recheio irradiado apresentou maior estabilidade térmica que o material de recheio não irradiado.

Uma outra vantagem da imobilização, via radiação gama, é que ela torna o polimetiloctilsiloxano resistente a lavagem com solventes. Desta forma, é possível lavar as colunas quando contaminadas, sem remover quantidades significantes da fase estacionária líquida imobilizada.

As colunas recheadas com material de recheio irradiado mostraram melhoras significativas nos parâmetros cromatográficos, n , D_m , R_s e A_s , quando comparadas com as não irradiadas. Esta melhora de comportamento não foi diretamente proporcional à dose de radiação absorvida pelo material de recheio, mas encontrou-se uma eficiência máxima na dose de 120 kGy , que resultou em uma excelente performance cromatográfica da mistura analisada. Por outro lado, doses altas de radiação podem ser prejudiciais à fase pois pode-se iniciar um processo de degradação no material de recheio, fato também observado por Basso⁴⁹ e Santos⁵¹ no estudo de imobilização, por meio de radiação gama, de fase estacionária para cromatografia gasosa.

Finalmente, a radiação gama mostrou ser um eficiente iniciador de imobilização da fase estacionária estudada pois, além de resultar em colunas eficientes e bastante estáveis, os cálculos demonstraram que com a tecnologia desenvolvida o custo da fase estacionária preparada é 90% mais barato que as disponíveis comercialmente.

Capítulo VI

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. MAJORS, R.E., "Trends in HPLC Column Usage", LC - GC, 6 (1988) 298 - 302.
3. BARTH, H.G.; BARBER, W.E; LOCHMÜLLER, C.H.; MAJORS, R.E. e REGNIER, F.E., "Column Liquid Chromatography", Anal. Chem., 58 (1986) 211R - 250R.
4. ENGELHARDT, H. e AHR, G., "Properties of Chemically Bonded Phases", Chromatographia, 14 (1981) 227 - 233.
5. COLIN, H. e GUIOCHON, G., "Introduction to Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography", J. Chromatogr., 141 (1977) 289 - 312.
6. NAHUM, A. e HORVÁTH. C., "Surface Silanols in Silica-Bonded Hydrocarbonaceous Stationary Phases. I - Dual Retention Mechanism in Reversed-Phase Chromatography", J. Chromatogr., 203 (1981) 53 - 63.
7. MELANDER, W.; STOVEKEN, J. e HORVÁTH, C., "Stationary Phase Effects in Reversed-Phase Chromatography. I - Comparison of Energetics of Retention on Alkyl-Silica Bonded Phases", J. Chromatogr., 199 (1980) 35 - 56.
8. BIJ, K.E.; HORVÁTH, C.; MELANDER, W.R. e NAHUM, A., "Surface Silanols in Silica-Bonded Hydrocarbonaceous Stationary Phases. II - Irregular Retention Behavior an Effect of Silanol Masking", J. Chromatogr., 203 (1981) 65 - 84.

9. STADALIUS, M.A.; BERUS, J.S. e SNYDER, L.R., "Reversed-Phase HPLC of Basic Samples", LC - GC, 6 (1988) 494 - 500.
10. BERTHOD, A., "Silica: Backbone Material of Liquid Chromatographic Column Packings", J. Chromatogr., 549 (1991) 1 - 28.
11. ROTH, M.; NOVÁK, J.; DAVID, P. e NOVOTNY, M., "Thermodynamic Studies Into a Sorption Mechanism Within the Cross-Linked Polysiloxane Stationary Phases", Anal. Chem., 59 (1987) 1490 - 1494.
12. HETEM, M.J.J.; HAAN, J.W. de; CLAESSENS, H.A. e CRAMERS, C.A., "Characterization and Stability of Silanized and Polymer-Coated Octadecyl Reversed Phase", J. Chromatogr., 540 (1991) 53 - 76.
13. ZHOU, N.E.; COLIN, T.M.; KIRKLAND, J.J. e HODGES, R.S., "Comparison of Silica-Based Cyanopropyl and Octyl Reversed-Phase Packings for the Separation of Peptides and Proteins", J. Chromatogr., 548 (1991) 179 - 193.
14. KIRKLAND, J.J.; GLAJCH, 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.
15. HAKY, J.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.
16. BEREK, D. e NOVÁK, I., "Silica Gel and Carbon Column Packings for Use in High Performance Liquid Chromatography", Chromatographia, 30 (1990) 582 - 590.
17. ENGELHARDT, H.; LÖW, H. e GÖTZINGER, W., "Chromatographic Characterization of Silica-Based Reversed Phase", J. Chromatogr., 544 (1991) 371 - 379.
18. NAWROCKI, J. e BUSZEWSKI, B., "Influence of Silica Surface Chemistry and Structure on the Properties, Structure and Coverage of Alkyl-Bonded Phases for High-Performance Liquid Chromatography", J. Chromatogr., 449 (1988) 1 - 24.

19. ASCAH, T.L. e FEIBUSH, B., "Novel, Highly Deactivated Reversed-Phase for Basic Compounds", J. Chromatogr., 506 (1990) 357 - 369.
20. KÖHLER, J.; CHASE, D.B.; FARLEE, R.D.; VEGA, A.J. e KIRKLAND, J.J., "Comprehensive Characterization of Some Silica-Based Stationary Phases for High-Performance Liquid Chromatography", J. Chromatogr., 352 (1986) 275 - 305.
21. SCHOMBURG, G., "Stationary Phases in High Performance Liquid Chromatography", LC - GC, 6 (1988) 36 - 50.
22. EVANS, M.B; DALE, A.D. e LITTLE, C.J., "The Preparation and Evaluation of Superior Bonded Phases for Reversed-Phase, High-Performance Liquid Chromatography", Chromatographia, 13 (1980) 5 - 10.
23. AKAPO, S.O; FURST, A.; KHONG, T.M. e SIMPSON, C.F., "Chromatographic Evaluation of Oligomeric C₈ Reversed Phases for Use in High-Performance Liquid Chromatography", J. Chromatogr., 471 (1989) 283 - 296.
24. POOLE, C.F. e SCHUETTE, S.A., "Contemporary Practice of Chromatography", Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, 1984.
25. UNGER, K.K, "Porous Silica its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography", 3^a edição, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, 1986.
26. OSCIK, J., "Adsorption", John Wiley & Sons, New York, 1982.
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. ILER, R.K., "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
29. HALÁSZ, I. e SEBASTIAN, I., "New Stationary Phase for Chromatography", Angew. Chem., 8 (1969) 453 - 454.
30. 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.

31. MANO, E.B., "Introdução a Polímeros", 2ª edição, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1986.
32. 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.
33. LIPSKY, S.R. e McMURRAY, W.J., "Performance of Different Types of Cross-Linked Methyl Polysiloxane Stationary Phases on Fused-Silica Glass Capillary Columns", *J. Chromatogr.*, 239 (1982) 61 - 69.
34. RICHTER, B.E.; KUEI, J.C.; PARK, N.J.; CROWLEY, S.J.; BRADSHAW, J.S. e LEE, M.L., "Azo Compounds for Free Radical Crosslinking of Polysiloxane Stationary Phases", *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 6 (1983) 371 - 374.
35. GHIJSEN, R.T.; NOOIJGEDACHT, F. e POPPE, H., "The Preparation of Immobilized Polysiloxane Coated on Packings Materials for High-Pressure Gas Chromatography", *Chromatographia*, 22 (1986) 201 - 208.
36. 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.
37. CHUANG, C.H.; SHANFIELD, H. e ZLATKIS, A., "Immobilization of Silicone Stationary Phases on Supports Using Ozone", *Chromatographia*, 23 (1987) 169 - 170.
38. 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.
39. AUE, W.A.; HASTINGS, C.R. e KAPILA, S., "On the Unexpected Behavior of a Common Gas Chromatographic Phase", *J. Chromatogr.*, 77 (1973) 299 - 307.

40. BERTSCH, W.; PRETORIUS, V.; PEARCE, M.; THOMPSON, J.C. e SCHNAUTZ, N.G., "An Improved Method for the Preparation of Immobilized Stationary Phases Using Radiation Induced Polymerization", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun., 5 (1982) 432 - 434.
41. SCHOMBURG, G.; HUSMANN, 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 -Source. Comparison to Crosslinking by Thermal Peroxid Treatment", Chromatographia, 15 (1982) 599 - 610.
42. HUBBALL, J.A.; DiMAURO, P.R.; BARRY, E.F. e CHABOT, G.E., "Behavior of Fused Silica Capillaries Subjected to Gamma Radiation. Part 1: Chromatographic Performance", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun., 6 (1983) 241 - 246.
43. BARRY, E.F.; CHABOT, G.E.; FERIOLLI, P.; HUBBALL, J.A. e RAND, E.M., "Behavior of Fused Silica Capillaries Subjected to Gamma Radiation. Part 2: Physical Aspects", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun., 6 (1983) 300 - 305.
44. VIGH, Gy. e ETLER, O., "Immobilization of Stationary Phase Films by Gamma Radiation. Part 1: Non Polar Phases, Regular and Tick-Film Capillaries", J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun., 7 (1984) 620 - 624.
45. 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.
46. 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.
47. HUBBALL, J.A.; DiMAURO, 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.

48. GEORGE, W.A., "Immobilization of Stationary Phases for Gas Chromatography by Gamma Radiation", Doctoral Thesis, University of Lowell, E.U.A., 1985.
49. BASSO, M.A., "Avaliação da Radiação Gama Como Agente de Algumas Fases Estacionárias Sobre Suportes Para Uso em Cromatografia Gasosa", Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, S.P., 1989.
50. 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 da UNICAMP, Campinas, S.P., 1990.
51. SANTOS, M.J.T.F., "Estudo da Imobilização de SE-30 Sobre Chromosorb W-HP através de Radiação Gama", Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, S.P., 1990.
52. 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.
53. OHMACHT, R.; KELE, M. e MATUS, Z., "Polymer Coated Stationary Phases for Liquid Chromatography", Chromatographia, 28 (1989) 19 - 23.
54. BIEN-VOGELSANG, U.; DEEGE, A.; FIGGE, H.; KÖHLER, J. e SCHOMBURG, G., "Syntheses of Stationary Phases for Reversed-Phase LC Using Silanization and Polymer Coating", Chromatographia, 19 (1984) 170 - 179.
55. SWALLOW, A.J., "Radiation Chemistry - An Introduction", Longman, London, 1973.
56. SCHNABEL, W., "Polymer Degradation, Principles and Practical Applications", Hanser International, Wien, 1981.
57. 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.

58. 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.
59. SPINKS, J.W.T. e WOODS, R.J., "An Introduction to Radiation Chemistry", 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1976.
60. O'DONNELL, J.H. e SANGSTER, D.F., "Principles of Radiation Chemistry", Edward Arnold Publishers Ltd, London, 1970.
61. DENARO, A.R. e JAYSON, G.G., "Fundamentals of Radiation Chemistry", Ann Arbor Science Publishers Inc., London, 1972.
62. VERZELE, M. e DEWAELE, C., "Low-Viscosity Solvent Packing of HPLC Columns Using the "Up-Tube" Packing Procedure", LC - GC, 4 (1986) 614 - 618.
63. MAJORS, R.E., "Slurry Packing Microparticulate Columns", LC, 2 (1984) 502 - 506.
64. SNYDER, L.R. e KIRKLAND, J.J., "Introduction to Modern Liquid Chromatography", 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1979.
65. BRAITHWAITE, A. e SMITH, F.J., "Chromatographic Methods", 4ª edição, Chapman and Hall, London, 1985.
66. LIMA, M.A.F., "Desenvolvimento de Colunas para HPLC e Micro HPLC", Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, S.P., 1988.
67. PERRIN, D.D. e ARMAREGO, W.F.L., "Purification of Laboratory Chemicals", 3ª edição, Pergamon Press p/c, Oxford, 1988.
68. SILVA, A.L.C. e MEI, P.R., "Aços e Ligas Especiais", 2ª edição, Eletrometal S.A. Metais Especiais, Sumaré, S.P., 1988.
69. MAJORS, R.E., "The Role of Column Tubing Internal Surface in HPLC", LC, 3 (1985) 1044 - 1046.

70. CARRARO, F.; SOUZA, J.B.de; COLLINS, K.E. e JARDIM, I.C.S.F., "Polimento Interno de Colunas de Aço Inoxidável Utilizados em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência", *Ciência e Cultura*, Sup.41 (1989) 351.
71. IBRAS-CBO Indústrias Cirúrgicas e Ópticas S.A., Boletim Técnico, s.d. n.p., Campinas.
72. SANCHEZ, E.F.; DOMINGUEZ, J.A.; 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.
73. TRINDADE, M.F.S., "Estudos da Influência da Radiação Gama Sobre Fase Comerciais Utilizadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência", Exame de Qualificação de Área - Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, S.P., 1990.
74. COSTA, P.A., "Otimização das Condições de Enchimento de Colunas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)", Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, S.P., 1990.
75. WEBBER, T.J.N e MCKERRELL, E.H., "Optimisation of Liquid Chromatographic Performance on Columns Packed with Microparticulate Silicas", *J. Chromatogr.*, 122 (1976) 243 - 258.
76. Petrarch Systems Silanes & Silicones, Catálogo, 1989.
77. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. e MORRILL, T.C., "Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos", 3ª edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1979, p. 133.
78. WOOD, D.L. e RABINOVICH, E.M., "Study of Alkoxide Silica Gels by Infrared Spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, 43 (1989), 263 - 267.
79. Alltech Associates, Inc., catálogo ≠ 200, 1989.

80. VAN de VENNE, J.L.M.; RINDT, J.P.M.; COENEN, G.J.M.M. e CRAMERS, C.A.M.G., "Synthesis of a Nonpolar, Chemically Bonded Stationary Phase with Low Residual Hydroxyl Group Content", *Chromatographia*, 13 (1980) 11 - 17.

Apêndices

Apêndice A

Tabelas com os parâmetros cromatográficos calculados.

Tabela A.1- Material de recheio: 10% polimetiloctilsiloxano sobre sílica, mistura I.
L = 0,125 m.

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R	Met.	6,081	6,098	6,095	6,091	0,009
		Naft.	7,011	7,021	7,015	7,016	0,005
	w_h (min)	Naft.	0,50	0,49	0,49	0,49	0,01
	A (cm)	Naft.	2,10	2,10	2,15	2,12	0,03
C A L C U L A D O S	B (cm)	Naft.	2,60	2,60	2,45	2,55	0,09
	n	Naft.	1090	1138	1136	1122	27
	n/m (m^{-1})	Naft.	8722	9107	9092	8974	218
	D_m	Naft.	0,15	0,15	0,15	0,15	0,00
	A_s	Naft.	0,81	0,81	0,88	0,83	0,04

Tabela A.2- Material de recheio: 20% polimetiloctilsiloxano sobre sílica, mistura I.
L = 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
MEDIOS	t_R (min)	Met.	5,448	5,465	5,451	5,455	0,009
		Tol.	7,085	7,081	7,195	7,120	0,065
		Naft.	7,628	7,618	7,615	7,620	0,007
	w_h (min)	Tol.	0,35	0,35	0,35	0,35	0,000
		Naft.	0,39	0,38	0,40	0,39	0,01
	A (cm)	Tol.	1,75	1,95	1,75	1,82	0,12
		Naft.	2,10	2,15	2,10	2,12	0,03
	B (cm)	Tol.	1,40	1,20	1,25	1,28	0,10
		Naft.	1,55	1,40	1,60	1,52	0,10
	CALCULADOS	n	Tol.	2272	2270	2343	2295
Naft.			2121	2229	2010	2120	109
n/m (m^{-1})		Tol.	18178	18157	18746	18360	334
		Naft.	16970	17828	16077	16958	876
D_m		Tol.	0,30	0,40	0,32	0,31	0,01
		Naft.	0,40	0,39	0,40	0,40	0,00
A_s		Tol.	1,25	1,63	1,40	1,43	0,19
		Naft.	1,35	1,54	1,31	1,40	0,12
R_s		T. e N	0,86	0,87	0,66	0,80	0,12

Tabela A.3- Material de recheio: 30% polimetiloctilsiloxano sobre sílica, mistura I.
L = 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	5,261	5,271	5,248	5,260	0,012
		Tol.	7,781	7,761	7,765	7,769	0,011
		Naft.	8,331	8,305	8,305	8,314	0,015
	w_h (min)	Tol.	0,37	0,37	0,37	0,37	0,00
		Naft.	0,40	0,40	0,40	0,40	0,00
	A (cm)	Tol.	1,90	1,95	1,70	1,85	0,13
		Naft.	2,60	2,50	2,50	2,53	0,06
	B (cm)	Tol.	1,15	1,15	1,20	1,17	0,02
		Naft.	1,45	1,35	1,60	1,47	0,13
C A L C U L A D O S	n	Tol.	2452	2440	2442	2445	7
		Naft.	2405	2390	2390	2395	9
	n/m (m ⁻¹)	Tol.	19618	19517	19538	19558	53
		Naft.	19243	19123	19123	19163	69
	D_m	Tol.	0,48	0,47	0,48	0,47	0,00
		Naft.	0,58	0,58	0,58	0,58	0,00
	A_s	Tol.	1,65	1,70	1,42	1,59	0,15
		Naft.	1,79	1,85	1,56	1,74	0,15
	R_s	T. e N	0,84	0,83	0,83	0,83	0,01

Tabela A.4- Material de recheio: 40% polimetiloctilsiloxano sobre sílica, mistura I.
L = 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	4,201	4,218	4,151	4,190	0,035
		Tol.	15,311	15,311	15,301	15,308	0,006
		Naft.	17,868	17,868	17,851	17,862	0,010
	w_h (min)	Tol.	0,62	0,62	0,62	0,62	0,00
		Naft.	0,75	0,77	0,74	0,75	0,02
	A (cm)	Tol.	3,80	3,80	3,85	3,82	0,03
		Naft.	4,65	3,75	4,85	4,42	0,59
	B (cm)	Tol.	2,35	2,40	2,40	2,38	0,03
		Naft.	2,75	2,40	1,90	2,35	0,43
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3382	3382	3377	3380	3
		Naft.	3147	2986	3227	3120	123
	n/m (m ⁻¹)	Tol.	27053	27053	27018	27041	20
		Naft.	25178	23887	25814	24960	982
	D_m	Tol.	2,64	2,63	2,69	2,65	0,03
		Naft.	3,25	3,24	3,30	3,26	0,03
	A_s	Tol.	1,62	1,58	1,60	1,60	0,02
		Naft.	1,69	1,56	2,55	1,94	0,54
	R_s	T. e N	2,20	2,17	2,21	2,19	0,02

Tabela A.5- Material de recheio: 50% polimetiloctilsiloxano sobre sílica, mistura I.
L = 0,125 m

L = 0,125 m							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	4,948	4,981	4,935	4,955	0,024
		Tol.	12,945	12,935	12,948	12,943	0,007
		Naft.	14,748	14,745	14,745	14,746	0,002
	w_h (min)	Tol.	0,48	0,48	0,48	0,48	0,00
		Naft.	0,55	0,56	0,56	0,56	0,01
	A (cm)	Tol.	2,95	3,00	2,95	2,97	0,03
		Naft.	3,45	3,45	3,45	3,45	0,00
	B (cm)	Tol.	1,90	1,85	1,90	1,88	0,03
		Naft.	2,20	2,20	2,15	2,18	0,03
C A L C U L A D O S	n	Tol.	4033	4027	4035	4032	4
		Naft.	3987	3844	3844	3892	82
	n/m (m ⁻¹)	Tol.	32264	32214	32279	32252	34
		Naft.	31896	30754	30754	31135	659
	D_m	Tol.	1,62	1,60	1,62	1,61	0,01
		Naft.	1,98	1,96	1,99	1,98	0,01
	A_s	Tol.	1,55	1,62	1,55	1,58	0,04
		Naft.	1,57	1,57	1,60	1,58	0,02
	R_s	T. e N	2,06	2,05	2,03	2,05	0,01

Tabela A.6- Material de recheio: 40% polimetiloctilsiloxano sobre sílica, mistura II.
L = 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	4,198	4,201	4,205	4,201	0,004
		A.Benz.	5,888	5,895	5,881	5,883	0,007
		Benz.	11,198	11,188	11,181	11,189	0,009
		n, n-dim.	13,178	13,178	13,165	13,174	0,008
	w_h (min)	A.Benz.	0,33	0,35	0,33	0,34	0,01
		Benz.	0,51	0,51	0,51	0,51	0,00
		n, n-dim.	0,61	0,61	0,61	0,61	0,00
	A (cm)	A.Benz.	2,35	2,40	2,35	2,37	0,03
		Benz.	3,15	3,15	3,20	3,17	0,03
		n, n-dim.	4,00	4,00	4,05	4,02	0,03
	B (cm)	A.Benz.	1,00	1,00	1,05	1,02	0,03
		Benz.	1,80	1,80	1,75	1,78	0,03
n, n-dim		2,00	2,00	2,10	2,03	0,06	
C A L C U L A D O S	n	A.Benz.	1765	1573	1761	1700	110
		Benz.	2673	2668	2665	2669	4
		n, n-dim.	2588	2588	2583	2586	3
	n/m (m^{-1})	A.Benz.	14122	12584	14089	13598	878
		Benz	21386	21348	21321	21352	33
		n, n-dim.	20703	20703	20662	20689	24
	D_m	A.Benz	0,40	0,40	0,40	0,40	0,00
		Benz.	1,67	1,66	1,66	1,66	0,00
		n, n-dim	2,14	2,14	2,13	2,14	0,00
	A_s	A.Benz.	2,35	2,40	2,24	2,33	0,08
		Benz.	1,75	1,75	1,83	1,78	0,05
		n, n-dim.	2,00	2,00	1,93	1,98	0,04
R_s	A.B. e B.	7,44	7,24	7,43	7,37	0,11	
	B. e n. n-d	2,08	2,09	2,08	2,09	0,01	

Tabela A.7- Material de recheio: 50% polimetiloctilsiloxano sobre sílica, mistura II.
L = 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	4,948	4,981	4,935	4,955	0,024
		A.Benz.	6,271	6,278	6,285	6,278	0,007
		Benz.	9,921	9,931	9,935	9,929	0,007
		n, n-dim.	11,095	11,038	11,091	11,091	0,004
	w_h (min)	A.Benz.	0,28	0,29	0,28	0,28	0,01
		Benz.	0,41	0,39	0,39	0,40	0,01
		n, n-dim.	0,43	0,43	0,44	0,43	0,01
	A (cm)	A.Benz.	2,05	1,95	1,95	1,98	0,06
		Benz.	2,50	2,35	2,40	2,42	0,08
		n, n-dim.	2,85	2,60	2,75	2,73	0,13
	B (cm)	A.Benz.	0,85	1,00	0,95	0,93	0,08
		Benz.	1,45	1,55	1,50	1,50	0,05
		n, n-dim.	1,65	1,70	1,55	1,63	0,08
C A L C U L A D O S	n	A.Benz.	2781	2599	2794	2725	109
		Benz.	3247	3595	3598	3480	202
		n, n-dim.	3692	3687	3523	3634	96
	n/m (m^{-1})	A.Benz.	22251	20789	22350	21797	874
		Benz.	25974	28764	28787	27842	1618
		n, n-dim.	29533	29496	28186	29072	767
	D_m	A.Benz.	0,27	0,26	0,27	0,27	0,01
		Benz.	1,01	0,99	1,01	1,00	0,01
		n, n-dim.	1,24	1,23	1,25	1,24	0,01
	A_s	A.Benz.	2,41	1,95	2,05	2,14	0,24
		Benz.	1,72	1,52	1,60	1,61	0,10
		n, n-dim.	1,73	1,53	1,77	1,68	0,13
	R_s	A.B. e B.	6,23	6,32	6,41	6,32	0,09
		B. e n, n-d	1,64	1,66	1,64	1,65	0,01

Tabela A.8- Coluna recheada com material de recheio selado em condições ambiente e irradiado a 40 kGy, mistura I.
L = 0,120 m.

L = 0,120 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,205	3,205	3,205	3,205	0,000
		Tol.	12,631	12,655	12,661	12,649	0,016
		Naft.	14,711	14,738	14,748	14,732	0,019
	w_h (min)	Tol.	0,51	0,52	0,52	0,52	0,01
		Naft.	0,61	0,60	0,62	0,61	0,01
	A (cm)	Tol.	2,70	2,55	2,70	2,65	0,09
		Naft.	3,20	3,05	3,25	3,17	0,10
	B (cm)	Tol.	2,15	2,35	2,20	2,23	0,10
		Naft.	2,50	2,65	2,50	2,55	0,09
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3401	3284	3287	3324
Naft.			3225	3346	3138	3236	104
n/m (m^{-1})		Tol.	28344	27368	27394	27702	556
		Naft.	26875	27880	26146	26967	871
D_m		Tol.	2,94	2,95	2,95	2,95	0,00
		Naft.	3,59	3,60	3,60	3,60	0,01
A_s		Tol.	1,26	1,09	1,23	1,19	0,09
		Naft.	1,28	1,15	1,30	1,24	0,08
R_s		T. e N	2,19	2,19	2,15	2,18	0,02

Tabela A.9- Coluna recheada com material de recheio selado sob vácuo e irradiado a 40 kGy, mistura I.
L = 0,120 m.

L = 0,120 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,370	3,370	3,370	3,370	0,000
		Tol.	12,335	12,342	12,335	12,337	0,004
		Naft.	14,211	14,215	14,211	14,212	0,002
	w_h (min)	Tol.	0,53	0,53	0,53	0,53	0,00
		Naft.	0,62	0,62	0,62	0,62	0,00
	A (cm)	Tol.	2,80	2,80	2,75	2,78	0,03
		Naft.	3,20	3,20	3,25	3,22	0,03
	B (cm)	Tol.	2,15	2,20	2,20	2,18	0,03
		Naft.	2,60	2,65	2,65	2,63	0,03
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3004	3007	3004	3005	2
		Naft.	2913	2915	2913	2914	1
	n/m (m^{-1})	Tol.	25029	25058	25029	25039	16
		Naft.	24277	24290	24277	24281	8
	D_m	Tol.	2,66	2,66	2,66	2,66	0,00
		Naft.	3,22	3,22	3,22	3,22	0,00
	A_s	Tol.	1,30	1,27	1,25	1,28	0,03
		Naft.	1,23	1,21	1,23	1,22	0,01
	R_s	T. e N	1,92	1,92	1,92	1,92	0,00

Tabela A.10- Coluna recheada com material de recheio selado sob nitrogênio e irradiado a 40 kGy, mistura I.
L = 0,120 m.

L = 0,120 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,351	3,355	3,351	3,352	0,002
		Tol.	12,371	12,371	12,376	12,373	0,003
		Naft.	14,265	14,263	14,265	14,264	0,001
	w_h (min)	Tol.	0,53	0,53	0,53	0,53	0,00
		Naft.	0,62	0,62	0,62	0,62	0,00
	A (cm)	Tol.	2,40	2,40	2,45	2,42	0,03
		Naft.	3,05	3,05	3,10	3,07	0,03
	B (cm)	Tol.	2,45	2,40	2,45	2,43	0,03
		Naft.	2,60	2,60	2,65	2,62	0,03
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3021	3021	3024	3022	1
		Naft.	2935	2935	2935	2935	0
	n/m (m^{-1})	Tol.	25176	25176	25196	25182	12
		Naft.	24461	24454	24461	24459	4
	D_m	Tol.	2,69	2,69	2,69	2,69	0,00
		Naft.	3,26	3,25	3,26	3,26	0,00
	A_s	Tol.	0,98	1,00	1,00	0,99	0,01
		Naft.	1,17	1,17	1,17	1,17	0,00
	R_s	T. e N	1,94	1,94	1,93	1,94	0,00

Tabela A.11- Coluna recheada com material de recheio selado em condições ambiente e irradiado a 50 kGy, mistura I.
L = 0,120 m.

L = 0,120 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,041	3,041	3,041	3,041	0,000
		Tol.	14,158	14,128	14,118	14,135	0,021
		Naft.	16,605	16,555	16,535	16,565	0,036
	w_h	Tol.	0,54	0,54	0,54	0,54	0,00
		Naft.	0,65	0,64	0,63	0,64	0,01
	A (cm)	Tol.	2,55	2,55	2,60	2,57	0,03
		Naft.	3,05	3,05	3,15	3,08	0,06
	B (cm)	Tol.	2,40	2,50	2,45	2,45	0,05
		Naft.	2,85	3,00	2,85	2,90	0,09
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3812	3796	3790	3799
Naft.			3619	3710	3820	3716	101
n/m (m^{-1})		Tol.	31764	31630	31585	31660	93
		Naft.	30156	30919	31831	30968	839
D_m		Tol.	3,66	3,65	3,64	3,65	0,01
		Naft.	4,46	4,44	4,44	4,45	0,01
A_s		Tol.	1,06	1,02	1,06	1,05	0,02
		Naft.	1,07	1,02	1,11	1,06	0,04
R_s		T. e N	2,42	2,42	2,43	2,42	0,01

Tabela A.12- Coluna recheada com material de recheio selado sob vácuo e irradiado a 50 kGy, mistura I.
L = 0,120 m.

L = 0,120 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,288	3,288	3,285	3,287	0,002
		Tol.	13,201	13,215	13,204	13,207	0,007
		Naft.	15,338	15,371	15,388	15,349	0,019
	w_h (min)	Tol.	0,52	0,52	0,52	0,52	0,00
		Naft.	0,62	0,62	0,62	0,62	0,00
	A (cm)	Tol.	2,35	2,50	2,35	2,40	0,09
		Naft.	2,95	3,15	3,00	3,03	0,10
	B (cm)	Tol.	2,50	2,30	2,50	2,43	0,12
		Naft.	2,70	2,60	2,70	2,67	0,06
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3574	3581	3575	3577
Naft.			3394	3408	3394	3398	8
n/m (m^{-1})		Tol.	29780	29843	29794	29806	33
		Naft.	28280	28401	28280	28320	70
D_m		Tol.	3,01	3,02	3,02	3,02	0,00
		Naft.	3,66	3,67	3,67	3,67	0,01
A_s		Tol.	0,94	1,09	0,94	0,99	0,08
		Naft.	1,09	1,21	1,11	1,14	0,06
R_s		T. e N	2,21	2,23	2,20	2,21	0,01

Tabela A.13- Coluna recheada com material de recheio selado sob nitrogênio e irradiado a 50 kGy, mistura I.
L = 0,120 m.

L = 0,120 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,025	3,027	3,025	3,026	0,001
		Tol.	13,762	13,758	13,762	13,761	0,002
		Naft.	16,135	16,141	16,135	16,137	0,003
	w_h (min)	Tol.	0,53	0,52	0,53	0,53	0,01
		Naft.	0,62	0,63	0,62	0,62	0,01
	A (cm)	Tol.	2,40	2,30	2,40	2,37	0,06
		Naft.	2,95	2,90	2,95	2,93	0,03
	B (cm)	Tol.	2,20	2,30	2,20	2,23	0,06
		Naft.	2,50	2,55	2,50	2,52	0,03
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3739	3882	3739	3786	83
		Naft.	3755	3640	3755	3717	67
	n/m (m ⁻¹)	Tol.	31155	32346	41155	31552	688
		Naft.	31295	30332	31295	30974	556
	D_m	Tol.	3,55	3,55	3,55	3,55	0,00
		Naft.	4,33	4,33	4,33	4,33	0,00
	A_s	Tol.	1,09	1,00	1,09	1,06	0,05
		Naft.	1,18	1,14	1,18	1,17	0,02
	R_s	T. e N	2,43	2,44	2,43	2,43	0,01

Tabela A.14- Coluna recheada com material de recheio selado em condições ambiente e irradiado a 80 kGy, mistura I.
L = 0,125 m.

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,191	3,195	3,191	3,192	0,002
		Tol.	14,288	14,345	14,288	14,307	0,033
		Naft.	16,725	16,801	16,725	16,750	0,044
	w_h	Tol.	0,53	0,52	0,52	0,52	0,01
		Naft.	0,62	0,63	0,62	0,62	0,01
	A (cm)	Tol.	0,95	1,00	1,00	0,98	0,03
		Naft.	1,20	1,20	1,20	1,20	0,00
	B (cm)	Tol.	0,90	0,85	0,85	0,87	0,03
		Naft.	1,05	1,05	1,05	1,05	0,00
C A L C U L A D O S	n	Tol.	4030	4220	4186	4145	101
		Naft.	4035	3944	4035	4005	53
	n/m (m^{-1})	Tol.	32239	33759	33491	33163	811
		Naft.	32281	31549	32281	32037	423
	D_m	Tol.	3,48	3,49	3,48	3,48	0,01
		Naft.	4,24	4,26	4,24	4,25	0,01
	A_s	Tol.	1,06	1,18	1,18	1,14	0,07
		Naft.	1,14	1,14	1,14	1,14	0,00
	R_s	T. e N	2,49	2,51	2,52	2,51	0,01

Tabela A.15- Coluna recheada com material de recheio selado sob nitrogênio e irradiado a 80 kGy, mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R	Met.	3,275	3,275	3,275	3,275	0,000
	(min)	Tol.	13,848	13,886	13,848	13,861	0,022
		Naft.	16,048	14,988	16,016	16,017	0,030
	w_h	Tol.	0,52	0,52	0,52	0,52	0,00
	(min)	Naft.	0,60	0,60	0,60	0,60	0,00
	A	Tol.	1,35	1,20	1,35	1,30	0,09
	(cm)	Naft.	1,45	1,50	1,45	1,47	0,03
	B	Tol.	1,40	1,15	1,15	1,23	0,14
	(cm)	Naft.	1,30	1,25	1,30	1,28	0,03
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3933	3954	3933	3940
		Naft.	3967	3937	3951	3952	15
n/m		Tol.	31460	31633	31460	31518	100
(m ⁻¹)		Naft.	31734	31498	31608	31613	119
D _m		Tol.	3,23	3,24	3,23	3,23	0,01
		Naft.	3,90	3,88	3,89	3,89	0,01
A _s		Tol.	0,96	1,04	1,17	1,06	0,11
		Naft.	1,12	1,20	1,12	1,14	0,05
R _s		T. e N	2,31	2,21	2,28	2,27	0,05

Tabela A.16- Coluna recheada com material de recheio selado em condições ambiente e irradiado a 100 kGy, mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,248	3,252	3,243	3,248	0,005
		Tol.	14,546	14,558	14,548	14,551	0,006
		Naft.	17,042	17,058	17,052	17,051	0,008
	w_h	Tol.	0,53	0,53	0,53	0,53	0,00
		Naft.	0,62	0,63	0,62	0,62	0,01
	A (cm)	Tol.	0,95	1,00	1,30	1,08	0,19
		Naft.	1,25	1,20	1,25	1,23	0,03
	B (cm)	Tol.	1,00	1,00	1,15	1,05	0,09
		Naft.	1,15	1,20	1,15	1,17	0,03
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	4177	4184	4178	4179
Naft.			4189	4065	4194	4150	73
n/m (m ⁻¹)		Tol.	33414	33469	33423	33435	30
		Naft.	33516	32521	33555	33197	586
D_m		Tol.	3,48	3,48	3,49	3,48	0,00
		Naft.	4,25	4,25	4,26	4,25	0,01
A_s		Tol.	0,95	1,00	1,13	1,03	0,09
		Naft.	1,09	1,00	1,09	1,06	0,05
R_s		T. e N	2,55	2,54	2,56	2,55	0,01

Tabela A.17- Coluna recheada com material de recheio selado sob nitrogênio irradiado a 100 kGy, mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,448	3,445	3,448	3,447	0,002
		Tol.	17,691	17,695	17,708	17,698	0,009
		Naft.	20,798	20,818	20,831	20,816	0,017
	w_h (min)	Tol.	0,65	0,65	0,64	0,65	0,01
		Naft.	0,78	0,77	0,77	0,77	0,01
	A (cm)	Tol.	1,10	1,10	1,15	1,12	0,03
		Naft.	1,35	1,35	1,30	1,33	0,03
	B (cm)	Tol.	1,05	1,05	1,05	1,05	0,00
		Naft.	1,25	1,17	1,20	1,21	0,04
C A L C U L A D O S	n	Tol.	4108	4109	4245	4154	79
		Naft.	3942	4053	4058	4018	66
	n/m (m ⁻¹)	Tol.	32860	32875	33960	33232	631
		Naft.	31539	32426	32466	32144	524
	D_m	Tol.	4,13	4,14	4,14	4,13	0,00
		Naft.	5,03	5,04	5,04	5,04	0,01
	A_s	Tol.	1,05	1,05	1,10	1,06	0,03
		Naft.	1,08	1,15	1,08	1,11	0,04
	R_s	T. e N	2,56	2,59	2,61	2,58	0,03

Tabela A.18- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 120 kGy, mistura I.
L = 0,125 m.

D = 5,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,255	3,253	3,259	3,256	0,003
		Tol.	14,672	14,705	14,705	14,694	0,019
		Naft.	17,132	17,175	17,175	17,161	0,025
	w_h	Tol.	0,52	0,52	0,53	0,52	0,01
		Naft.	0,62	0,62	0,63	0,62	0,01
	A (cm)	Tol.	1,05	1,05	1,05	1,05	0,00
		Naft.	1,25	1,20	1,25	1,23	0,03
	B (cm)	Tol.	0,90	1,10	0,90	0,97	0,12
		Naft.	1,15	1,15	1,15	1,15	0,00
C A L C U L A D O S	n	Tol.	4414	4434	4269	4372	91
		Naft.	4234	4255	4121	4203	72
	n/m (m^{-1})	Tol.	35315	35474	34148	34979	724
		Naft.	33871	34041	32969	33627	576
	D_m	Tol.	3,51	3,52	3,51	3,51	0,01
		Naft.	4,26	4,28	4,27	4,27	0,01
	A_s	Tol.	1,17	0,95	1,17	1,10	0,12
		Naft.	1,09	1,04	1,09	1,07	0,03
	R_s	T. e N	2,54	2,55	2,51	2,53	0,02

Tabela A.19- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 150 kGy, mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,161	3,165	3,157	3,161	0,004
		Tol.	15,398	15,401	15,371	15,390	0,017
		Naft.	18,021	18,008	17,958	17,996	0,033
	w_h	Tol.	0,55	0,55	0,55	0,55	0,00
		Naft.	0,67	0,68	0,67	0,67	0,01
	A (cm)	Tol.	1,15	1,15	1,10	1,13	0,03
		Naft.	1,35	1,35	1,35	1,35	0,00
	B (cm)	Tol.	1,00	1,00	0,95	0,98	0,03
		Naft.	1,30	1,20	1,25	1,25	0,05
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	4346	4348	4331	4342
Naft.			4012	3889	3984	3961	64
n/m (m^{-1})		Tol.	34769	34783	34647	34733	75
		Naft.	32092	31110	31868	31690	515
D_m		Tol.	3,87	3,87	3,87	3,87	0,00
		Naft.	4,70	4,69	4,69	4,69	0,01
A_s		Tol.	1,15	1,15	1,16	1,15	0,00
		Naft.	1,04	1,13	1,08	1,08	0,04
R_s		T. e N	2,53	2,49	2,50	2,51	0,02

Tabela A.20- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 180 kGy, mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	2,995	3,118	2,955	3,023	0,085
		Tol.	15,658	15,638	15,765	15,687	0,068
		Naft.	18,161	18,131	18,278	18,190	0,078
	w_h	Tol.	0,60	0,60	0,60	0,60	0,00
		Naft.	0,73	0,72	0,72	0,72	0,01
	A (cm)	Tol.	1,15	1,15	1,15	1,15	0,00
		Naft.	1,40	1,40	1,35	1,38	0,03
	B (cm)	Tol.	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
		Naft.	1,40	1,30	1,30	1,33	0,06
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3776	3767	3828	3790
Naft.			3432	3516	3574	3507	71
n/m (m ⁻¹)		Tol.	30211	30134	30625	30323	264
		Naft.	27455	28130	28588	28058	570
D_m		Tol.	4,23	4,02	4,34	4,19	0,16
		Naft.	5,06	4,81	5,19	5,02	0,19
A_s		Tol.	1,15	1,15	1,15	1,15	0,00
		Naft.	1,00	1,08	1,04	1,04	0,04
R_s		T. e N	2,22	2,22	2,24	2,23	0,01

Tabela A.21- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 200 kGy, mistura I.
L = 0,125 m.

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,015	3,048	3,037	3,033	0,017
		Tol.	15,931	15,891	15,995	15,939	0,052
		Naft.	18,525	18,471	18,615	18,537	0,073
	w_h	Tol.	0,62	0,62	0,63	0,62	0,01
		Naft.	0,75	0,75	0,75	0,75	0,00
	A (cm)	Tol.	1,15	1,15	1,15	1,15	0,00
		Naft.	1,35	1,40	1,15	1,30	0,13
	B (cm)	Tol.	1,00	1,10	1,10	1,07	0,06
		Naft.	1,35	1,30	1,10	1,25	0,13
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3661	3643	3574	3626
Naft.			3383	3363	3416	3387	27
n/m (m^{-1})		Tol.	29288	29141	28594	29008	366
		Naft.	27064	26906	27327	27099	213
D_m		Tol.	4,28	4,21	4,27	4,25	0,04
		Naft.	5,14	5,06	5,13	5,11	0,04
A_s		Tol.	1,15	1,05	1,05	1,08	0,06
		Naft.	1,00	1,08	1,05	1,04	0,04
R_s		T. e N	2,23	2,22	2,23	2,23	0,01

Tabela A.22- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 40 kGy, tempo de armazenamento (6 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,445	3,395	3,261	3,367	0,095
		Tol.	13,218	13,208	13,178	13,201	0,021
		Naft.	15,555	15,548	15,508	15,537	0,025
	w_h	Tol.	0,53	0,52	0,52	0,52	0,01
		Naft.	0,63	0,63	0,62	0,63	0,01
	A (cm)	Tol.	1,05	1,10	1,10	1,08	0,03
		Naft.	1,25	1,25	1,30	1,27	0,03
	B (cm)	Tol.	1,00	0,95	0,95	0,97	0,03
		Naft.	1,20	1,20	1,15	1,18	0,03
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3449	3577	3561	3529
Naft.			3380	3377	3469	3409	52
n/m (m^{-1})		Tol.	28741	29812	29676	29410	583
		Naft.	28170	28144	28910	28408	435
D_m		Tol.	2,84	2,89	3,04	2,92	0,11
		Naft.	3,52	3,58	3,76	3,62	0,12
A_s		Tol.	1,05	1,16	1,16	1,12	0,11
		Naft.	1,04	1,04	1,13	1,07	0,05
R_s		T. e N	2,37	2,39	2,41	2,39	0,02

Tabela A.23- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 40 kGy, tempo de armazenamento (9 meses), mistura I.
L = 0,120 m.

L = 0,120 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,665	3,678	3,671	3,671	0,007
		Tol.	11,471	11,481	11,488	11,480	0,009
		Naft.	13,231	13,248	13,255	13,245	0,012
	w_h	Tol.	0,47	0,47	0,47	0,47	0,00
		Naft.	0,55	0,55	0,55	0,55	0,00
	A (cm)	Tol.	2,65	2,55	2,60	2,60	0,05
		Naft.	3,00	3,00	3,05	3,02	0,03
	B (cm)	Tol.	1,80	1,90	1,75	1,82	0,08
Naft.		2,20	2,15	2,65	2,33	0,28	
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3302	3309	3313	3308	5
		Naft.	3209	3217	3221	3216	6
	n/m (m^{-1})	Tol.	27525	27573	27607	27568	41
		Naft.	26741	26810	26838	26796	50
	D_m	Tol.	2,13	2,12	2,13	2,13	0,00
		Naft.	2,61	2,60	2,61	2,61	0,00
	A_s	Tol.	1,47	1,34	1,49	1,43	0,08
		Naft.	1,36	1,40	1,15	1,30	0,13
	R_s	T. e N	2,03	2,04	2,04	2,04	0,00

Tabela A.24- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 50 kGy, tempo de armazenamento (6 meses), mistura I.
L = 0,120 m.

L = 0,120 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,665	3,675	3,681	3,674	0,008
		Tol.	15,135	15,051	14,995	15,060	0,070
		Naft.	17,935	17,818	17,735	17,829	0,100
	w_h	Tol.	0,63	0,62	0,62	0,62	0,01
		Naft.	0,75	0,75	0,75	0,75	0,00
	A (cm)	Tol.	1,25	1,20	1,15	1,20	0,05
		Naft.	1,50	1,45	1,45	1,47	0,03
	B (cm)	Tol.	1,10	1,15	1,20	1,15	0,05
		Naft.	1,35	1,35	1,35	1,35	0,00
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3200	3268	3243	3237
Naft.			3171	3130	3101	3134	35
n/m (m ⁻¹)		Tol.	26669	27231	27029	26976	285
		Naft.	26424	26080	25838	26114	294
D_m		Tol.	3,13	3,10	3,07	3,10	0,03
		Naft.	3,89	3,85	3,82	3,85	0,04
A_s		Tol.	1,14	1,04	0,96	1,05	0,09
		Naft.	1,11	1,07	1,07	1,09	0,02
R_s		T. e N	2,39	2,38	2,35	2,37	0,02

Tabela A.25- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 50 kGy, tempo de armazenamento (9 meses), mistura I.
L = 0,120 m.

L = 0,120 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,388	3,395	3,395	3,393	0,004
		Tol.	14,248	14,315	14,151	14,238	0,082
		Naft.	16,798	16,808	16,665	16,787	0,117
	w_h	Tol.	0,58	0,60	0,60	0,59	0,01
		Naft.	0,69	0,70	0,70	0,70	0,01
	A (cm)	Tol.	2,90	2,90	2,85	2,88	0,03
		Naft.	3,40	3,35	3,30	3,35	0,05
	B (cm)	Tol.	2,60	2,60	2,65	2,62	0,03
Naft.		3,05	3,15	3,10	3,10	0,05	
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3346	3156	3084	3196	135
		Naft.	3286	3231	3143	3220	72
	n/m (m^{-1})	Tol.	27885	26303	25703	26630	1127
		Naft.	27387	26927	26190	26835	604
	D_m	Tol.	3,21	3,22	3,17	3,20	0,03
		Naft.	3,96	3,98	3,91	3,95	0,04
	A_s	Tol.	1,12	1,12	1,08	1,10	0,02
		Naft.	1,11	1,06	1,06	1,08	0,03
	R_s	T. e N	2,36	2,34	2,28	2,33	0,04

Tabela A.26- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 80 kGy, tempo de armazenamento (6 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

E = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,395	3,235	3,375	3,335	0,087
		Tol.	15,348	15,425	15,438	15,404	0,049
		Naft.	18,138	18,251	18,268	18,219	0,071
	w_h	Tol.	0,55	0,55	0,55	0,55	0,00
		Naft.	0,67	0,68	0,67	0,67	0,01
	A (cm)	Tol.	1,15	1,10	1,10	1,12	0,03
		Naft.	1,30	1,45	1,35	1,37	0,08
	B (cm)	Tol.	0,95	1,00	1,05	1,00	0,05
		Naft.	1,20	1,15	1,25	1,20	0,05
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	4318	4361	4369	4349
Naft.			4064	3994	4122	4060	64
n/m (m^{-1})		Tol.	34544	34891	34950	34795	220
		Naft.	32510	31956	32978	32481	512
D_m		Tol.	3,52	3,77	3,57	3,62	0,13
		Naft.	4,34	4,64	4,41	4,47	0,16
A_s		Tol.	1,21	1,10	1,05	1,12	0,08
		Naft.	1,08	1,26	1,08	1,14	0,10
R_s		T. e N	2,69	2,70	2,73	2,71	0,02

Tabela A.27- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 80 kGy, tempo de armazenamento (9 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,615	3,611	3,615	3,614	0,002
		Tol.	15,875	15,838	15,818	15,844	0,029
		Naft.	18,998	18,931	18,939	18,956	0,037
	w_h	Tol.	0,57	0,57	0,57	0,57	0,00
		Naft.	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
	A (cm)	Tol.	3,00	2,90	2,90	2,93	0,06
		Naft.	3,55	3,65	3,55	3,58	0,06
	B (cm)	Tol.	2,30	2,45	2,50	2,42	0,10
Naft.		2,85	2,85	2,85	2,85	0,00	
C A L C U L A D O S	n	Tol.	4301	4281	4270	4284	16
		Naft.	4084	4056	4059	4066	16
	n/m (m ⁻¹)	Tol.	34409	34249	34162	34273	125
		Naft.	32675	32445	32472	32530	126
	D_m	Tol.	3,39	3,39	3,38	3,38	0,01
		Naft.	4,26	4,24	4,24	4,25	0,01
	A_s	Tol.	1,30	1,18	1,16	1,22	0,08
		Naft.	1,25	1,28	1,25	1,26	0,02
	R_s	T. e N	2,89	2,87	2,89	2,88	0,02

Tabela A.28- Coluna recheada c/material de recheio irradiado a 100 kGy, tempo de armazenamento (6 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,341	3,361	3,325	3,342	0,018
		Tol.	14,741	14,731	14,745	14,739	0,007
		Naft.	17,288	17,275	17,308	17,290	0,017
	w_h	Tol.	0,57	0,58	0,58	0,58	0,01
		Naft.	0,67	0,68	0,68	0,68	0,01
	A (cm)	Tol.	3,00	3,00	3,00	3,00	0,00
		Naft.	3,55	3,20	3,20	3,32	0,20
	B (cm)	Tol.	2,50	2,50	2,50	2,50	0,00
Naft.		2,85	2,65	2,65	2,72	0,12	
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3709	3577	3584	3623	74
		Naft.	3692	3579	3592	3621	62
	n/m (m^{-1})	Tol.	29669	28615	28670	28985	593
		Naft.	29535	28629	28739	28968	494
	D_m	Tol.	3,41	3,38	3,43	3,41	0,03
		Naft.	4,17	4,14	4,21	4,17	0,03
	A_s	Tol.	1,20	1,20	1,20	1,20	0,00
		Naft.	1,25	1,21	1,21	1,22	0,02
	R_s	T. e N	2,42	2,38	2,39	2,40	0,02

Tabela A.29- Coluna recheada c/material de recheio irradiado a 100 kGy, tempo de armazenamento (9 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,581	3,578	3,578	3,579	0,002
		Tol.	14,875	14,871	14,875	14,874	0,002
		Naft.	17,508	17,505	17,505	17,506	0,002
	w_h	Tol.	0,59	0,59	0,59	0,59	0,00
		Naft.	0,69	0,69	0,69	0,69	0,00
	A (cm)	Tol.	3,20	3,15	3,20	3,18	0,03
		Naft.	3,70	3,80	3,75	3,75	0,05
	B (cm)	Tol.	2,50	2,50	2,65	2,55	0,09
		Naft.	3,15	3,00	3,05	3,07	0,08
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3525	3523	3525	3524
Naft.			3570	3569	3569	3569	1
n/m (m^{-1})		Tol.	28197	28182	28197	28192	9
		Naft.	28561	28551	28551	28554	6
D_m		Tol.	3,15	3,16	3,16	3,16	0,00
		Naft.	3,89	3,89	3,89	3,89	0,00
A_s		Tol.	1,28	1,26	1,21	1,25	0,04
		Naft.	1,17	1,27	1,23	1,22	0,05
R_s		T. e N	2,42	2,42	2,42	2,42	0,00

Tabela A.30- Coluna recheada com material de recheio irradiado a 120 kGy, tempo de armazenamento (6 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,691	3,671	3,670	3,677	0,012
		Tol.	14,958	15,028	15,008	14,998	0,036
		Naft.	17,571	17,678	17,645	17,631	0,055
	w_h	Tol.	0,57	0,57	0,58	0,57	0,01
		Naft.	0,67	0,67	0,68	0,67	0,01
	A (cm)	Tol.	1,15	1,10	1,30	1,18	0,10
		Naft.	1,30	1,30	1,30	1,30	0,00
	B (cm)	Tol.	1,00	1,00	1,10	1,03	0,06
Naft.		1,30	1,20	1,10	1,20	0,10	
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3819	3854	3713	3795	74
		Naft.	3814	3860	3734	3803	64
	n/m (m^{-1})	Tol.	30548	30835	29702	30362	589
		Naft.	30509	30882	29869	30420	513
	D_m	Tol.	3,05	3,09	3,09	3,08	0,02
		Naft.	3,76	3,82	3,81	3,79	0,03
	A_s	Tol.	1,15	1,10	1,18	1,14	0,04
		Naft.	1,00	1,08	1,18	1,09	0,09
	R_s	T. e N	2,48	2,52	2,46	2,49	0,03

Tabela A.31- Coluna recheada c/material de recheio irradiado a 120 kGy, tempo de armazenamento (9 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,461	3,468	3,475	3,468	0,007
		Tol.	15,075	15,095	15,125	15,098	0,025
		Naft.	17,765	17,781	17,808	17,785	0,022
	w_h	Tol.	0,62	0,63	0,62	0,62	0,01
		Naft.	0,73	0,74	0,73	0,73	0,01
	A (cm)	Tol.	3,00	3,50	3,50	3,33	0,29
		Naft.	4,10	4,15	4,10	4,12	0,03
	B (cm)	Tol.	2,50	2,45	2,55	2,50	0,05
Naft.		2,95	2,95	3,05	2,98	0,06	
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3278	3183	3300	3254	62
		Naft.	3284	3201	3300	3262	53
	n/m (m^{-1})	Tol.	26225	25467	26400	26031	496
		Naft.	26271	25612	26398	26094	422
	D_m	Tol.	3,36	3,35	3,35	3,35	0,00
		Naft.	4,13	4,13	4,12	4,13	0,00
	A_s	Tol.	1,20	1,43	1,37	1,33	0,12
		Naft.	1,39	1,41	1,34	1,38	0,03
	R_s	T. e N	2,35	2,31	2,34	2,33	0,02

Tabela A.32- Coluna recheada c/material de recheio irradiado a 150 kGy, tempo de armazenamento (6 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,141	3,288	3,138	3,189	0,086
		Tol.	15,835	15,815	15,801	15,817	0,017
		Naft.	18,645	18,591	18,585	18,607	0,033
	w_h	Tol.	0,60	0,60	0,60	0,60	0,00
		Naft.	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
	A (cm)	Tol.	1,10	1,25	1,20	1,18	0,08
		Naft.	1,45	1,50	1,40	1,45	0,05
	B (cm)	Tol.	1,20	1,10	1,10	1,13	0,06
		Naft.	1,30	1,25	1,30	1,28	0,03
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3862	3852	3846	3853
Naft.			3934	3911	3909	3918	14
n/m (m ⁻¹)		Tol.	30898	30820	30765	30827	67
		Naft.	31472	31290	31269	31344	111
D_m		Tol.	4,04	3,81	4,04	3,96	0,13
		Naft.	4,94	4,65	4,92	4,84	0,16
A_s		Tol.	0,92	1,14	1,09	1,05	0,12
		Naft.	1,12	1,20	1,08	1,13	0,06
R_s		T. e N	2,54	2,51	2,52	2,53	0,02

Tabela A.33- Coluna recheada c/material de recheio irradiado a 150 kGy, tempo de armazenamento (9 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

D = 5,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,421	3,418	3,425	3,421	0,004
		Tol.	16,301	16,298	16,305	16,301	0,004
		Naft.	19,305	19,311	19,321	19,312	0,008
	w_h	Tol.	0,60	0,60	0,60	0,60	0,00
		Naft.	0,72	0,72	0,73	0,72	0,01
	A (cm)	Tol.	1,25	1,15	1,25	1,22	0,06
		Naft.	1,45	1,55	1,45	1,48	0,06
	B (cm)	Tol.	1,00	0,95	1,00	0,98	0,03
		Naft.	1,20	1,15	1,15	1,17	0,03
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	4093	4091	4095	4093
Naft.			3986	3989	3884	3953	60
n/m (m ⁻¹)		Tol.	32743	32731	32759	32744	14
		Naft.	31891	31911	31075	31625	477
D_m		Tol.	3,76	3,77	3,76	3,76	0,00
		Naft.	4,64	4,65	4,64	4,64	0,00
A_s		Tol.	1,25	1,21	1,25	1,24	0,02
		Naft.	1,21	1,35	1,26	1,27	0,07
R_s		T. e N	2,68	2,69	2,67	2,68	0,01

Tabela A.34- Coluna recheada c/material de recheio irradiado a 180 kGy, tempo de armazenamento (6 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,255	3,245	3,235	3,245	0,010
		Tol.	16,198	16,221	16,268	16,229	0,036
		Naft.	18,995	19,021	19,085	19,034	0,046
	w_h	Tol.	0,66	0,66	0,66	0,66	0,00
		Naft.	0,77	0,77	0,77	0,77	0,00
	A (cm)	Tol.	3,75	3,55	3,75	3,68	0,12
		Naft.	4,25	4,25	4,20	4,23	0,03
	B (cm)	Tol.	2,65	2,80	2,65	2,70	0,09
		Naft.	3,10	3,25	3,30	3,22	0,10
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3340	3349	3369	3353	15
		Naft.	3374	3384	3406	3388	16
	n/m (m^{-1})	Tol.	26719	26795	26951	26822	118
		Naft.	26995	27069	27252	27105	132
	D_m	Tol.	3,98	4,00	4,03	4,00	0,03
		Naft.	4,84	4,86	4,90	4,87	0,03
	A_s	Tol.	1,42	1,27	1,42	1,37	0,09
		Naft.	1,37	1,31	1,27	1,32	0,05
	R_s	T. e N	2,30	2,30	2,32	2,31	0,01

Tabela A.35- Coluna recheada c/material de recheio irradiado a 200 kGy, tempo de armazenamento (6 meses), mistura I.
L = 0,125 m.

L = 0,125 m.							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,191	3,205	3,198	3,198	0,007
		Tol.	15,921	15,948	15,951	15,940	0,017
		Naft.	18,531	18,555	18,568	18,551	0,019
	w_h	Tol.	0,62	0,62	0,62	0,62	0,00
		Naft.	0,75	0,75	0,75	0,75	0,00
	A (cm)	Tol.	3,00	3,00	3,10	3,03	0,06
		Naft.	3,65	3,55	3,55	3,58	0,06
	B (cm)	Tol.	2,75	2,65	2,60	2,67	0,08
Naft.		3,25	3,25	3,25	3,25	0,00	
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3656	3669	3670	3665	8
		Naft.	3385	3394	3399	3393	7
	n/m (m^{-1})	Tol.	29252	29351	29362	29321	61
		Naft.	27081	27151	27189	27141	55
	D_m	Tol.	3,99	3,98	3,99	3,98	0,01
		Naft.	4,81	4,79	4,81	4,80	0,01
	A_s	Tol.	1,09	1,13	1,19	1,14	0,05
		Naft.	1,12	1,09	1,09	1,10	0,02
	R_s	T. e N	2,24	2,24	2,25	2,24	0,00

Tabela A.36- Coluna recheada com material de recheio Lichrosorb RP 8, mistura I.
L= 0,120 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,971	3,971	3,972	3,971	0,001
		Tol.	12,655	12,645	12,645	12,648	0,006
		Naft.	15,715	15,695	15,702	15,704	0,010
	w_h	Tol.	0,47	0,48	0,47	0,47	0,01
		Naft.	0,58	0,57	0,57	0,57	0,01
	A (cm)	Tol.	0,90	0,90	0,90	0,90	0,00
		Naft.	1,10	1,10	1,10	1,10	0,00
	B (cm)	Tol.	0,90	0,90	0,90	0,90	0,00
		Naft.	1,05	1,05	1,05	1,05	0,00
C A L C U L A D O S	n	Tol.	4020	3848	4014	3961	97
		Naft.	4071	4204	4208	4161	78
	n/m (m^{-1})	Tol.	33500	32068	33447	33005	812
		Naft.	33923	35034	35066	34674	651
	D_m	Tol.	2,19	2,18	2,18	2,18	0,00
		Naft.	2,96	2,95	2,95	2,95	0,00
	A_s	Tol.	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
		Naft.	1,05	1,05	1,05	1,05	0,00
	R_s	T. e N	3,43	3,42	3,46	3,44	0,02

Tabela A.37- Coluna recheada com material de recheio Lichrosorb RP 8, teste de armazenamento (6 meses), mistura I.
L= 0,120 m

L= 0,120 m							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	4,121	4,145	4,161	4,142	0,020
		Tol.	12,818	12,821	12,818	12,819	0,002
		Naft.	15,875	15,868	15,861	15,868	0,007
	w_h	Tol.	0,48	0,48	0,48	0,48	0,00
		Naft.	0,59	0,59	0,59	0,59	0,00
	A (cm)	Tol.	2,45	2,55	2,95	2,65	0,26
		Naft.	2,95	3,00	3,00	2,98	0,03
	B (cm)	Tol.	2,20	2,05	2,60	2,28	0,28
Naft.		2,60	2,65	2,60	2,62	0,03	
C A L C U L A D O S	n	Tol.	3954	3956	3954	3955	1
		Naft.	4014	4011	4007	4011	4
	n/m (m^{-1})	Tol.	32952	32967	32952	32957	9
		Naft.	33454	33424	33395	33424	29
	D_m	Tol.	2,11	2,09	2,08	2,09	0,02
		Naft.	2,85	2,83	2,81	2,83	0,02
	A_s	Tol.	1,11	1,24	1,13	1,16	0,07
		Naft.	1,13	1,13	1,15	1,14	0,01
	R_s	T. e N	3,36	3,35	3,35	3,35	0,01

Tabela A.38- Coluna recheada com material de recheio Lichrosorb RP 8, teste de armazenamento (9 meses), mistura I.
L= 0,120 m

L= 6,120 m							
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	4,315	4,315	4,325	4,318	0,006
		Tol.	12,418	12,421	12,428	12,422	0,005
		Naft.	15,318	15,321	15,341	15,327	0,013
	w_h	Tol.	0,49	0,49	0,49	0,49	0,00
		Naft.	0,60	0,60	0,60	0,60	0,00
	A (cm)	Tol.	2,65	2,70	2,70	2,68	0,03
		Naft.	3,15	3,20	3,20	3,18	0,03
	B (cm)	Tol.	2,05	2,05	2,10	2,07	0,03
		Naft.	2,55	2,55	2,50	2,53	0,03
	C A L C U L A D O S	n	Tol.	3561	3563	3567	3564
Naft.			3614	3616	3625	3618	6
n/m (m ⁻¹)		Tol.	29678	29692	29726	29699	25
		Naft.	30118	30130	30208	30152	49
D_m		Tol.	1,88	1,88	1,87	1,88	0,00
		Naft.	2,55	2,55	2,55	2,55	0,00
A_s		Tol.	1,29	1,32	1,29	1,30	0,02
		Naft.	1,24	1,25	1,28	1,26	0,02
R_s		T. e N	3,13	3,13	4,15	3,14	0,01

Tabela A.39- Teste de lavagem da coluna (0 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,601	3,601	3,601	3,601	0,000
		Acet.	4,498	4,501	4,498	4,499	0,002
		Benzo.	5,885	5,891	5,891	5,889	0,003
		Benze.	11,128	11,145	11,155	11,143	0,014
		Tol.	15,985	16,028	16,048	16,020	0,032
		Naft.	19,161	19,225	19,255	19,214	0,048
	w_h (min)	Acet.	0,24	0,23	0,23	0,23	0,01
		Benzo.	0,28	0,28	0,29	0,28	0,01
		Benze.	0,44	0,44	0,45	0,44	0,01
		Tol.	0,58	0,58	0,58	0,58	0,00
		Naft.	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
C A L C U L A D O S	n	Acet.	1948	2124	2121	2064	101
		Benzo.	2450	2455	2288	2397	95
		Benze.	3547	3558	3407	3504	84
		Tol.	4212	4235	4245	4230	17
		Naft.	4155	4183	4196	4178	21
	D_m	Acet.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,63	0,64	0,64	0,64	0,00
		Benze.	2,09	2,09	2,10	2,09	0,00
		Tol.	3,44	3,45	3,46	3,45	0,01
		Naft.	4,32	4,34	4,35	4,34	0,01

Tabela A.40- Teste de lavagem da coluna (250 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,605	3,595	3,598	3,599	0,005
		Acet.	4,495	4,495	4,491	4,494	0,002
		Benzo.	5,851	5,835	5,845	5,844	0,008
		Benze.	11,088	11,085	11,078	11,084	0,005
		Tol.	15,978	15,955	15,968	15,967	0,012
		Naft.	19,101	19,081	19,088	19,090	0,010
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,00
		Benze.	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tol.	0,58	0,58	0,58	0,58	0,00
		Naft.	0,71	0,70	0,70	0,70	0,01
C A L C U L A D O S	n	Acet.	2118	2118	2114	2117	2
		Benzo.	2421	2408	2416	2415	7
		Benze.	3367	3365	3360	3364	3
		Tol.	4208	4196	4203	4202	6
		Naft.	4013	4120	4123	4085	63
	D_m	Acet.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,62	0,62	0,62	0,62	0,00
		Benze.	2,08	2,08	2,08	2,08	0,00
		Tol.	3,43	3,44	3,44	3,44	0,00
		Naft.	4,30	4,31	4,31	4,30	0,00

Tabela A.41- Teste de lavagem da coluna (500 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,605	3,608	3,605	3,606	0,002
		Acet.	4,491	4,491	4,495	4,492	0,002
		Benzo.	5,808	5,811	5,795	5,805	0,009
		Benze.	10,955	10,965	10,955	10,958	0,006
		Tol.	15,691	15,698	15,711	15,700	0,010
		Naft.	18,688	18,701	18,721	18,703	0,017
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,00
		Benze.	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tol.	0,57	0,58	0,58	0,58	0,01
		Naft.	0,69	0,70	0,70	0,70	0,01
C A L C U L A D O S	n	Acet.	2114	2114	2118	2115	2
		Benzo.	2386	2388	2375	2383	7
		Benze.	3286	3292	3286	3288	3
		Tol.	4202	4062	4069	4111	79
		Naft.	4068	3958	3966	3997	61
	D_m	Acet.	0,25	0,24	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,61	0,61	0,61	0,61	0,00
		Benze.	2,04	2,04	2,04	2,04	0,00
		Tol.	3,35	3,35	3,36	3,35	0,00
		Naft.	4,18	4,18	4,19	4,19	0,01

Tabela A.42- Teste de lavagem da coluna (1.000 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,601	3,601	3,595	3,599	0,003
		Acet.	4,488	4,488	4,491	4,489	0,002
		Benzo.	5,821	5,831	5,825	5,826	0,005
		Benze.	11,021	11,065	11,065	11,050	0,025
		Tol.	15,858	15,945	15,961	15,921	0,055
		Naft.	18,935	19,038	19,085	19,019	0,077
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,27	0,28	0,28	0,28	0,01
		Benze.	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tol.	0,57	0,58	0,59	0,58	0,01
		Naft.	0,69	0,70	0,70	0,70	0,01
C A L C U L A D O S	n	Acet.	2111	2111	2114	2112	2
		Benzo.	2577	2405	2400	2461	101
		Benze.	3326	3353	3353	3344	15
		Tol.	4292	4191	4058	4180	117
		Naft.	4176	4102	4122	4133	38
	D_m	Acet.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,62	0,62	0,62	0,62	0,00
		Benze.	2,06	2,07	2,08	2,07	0,01
		Tol.	3,40	3,43	3,44	3,42	0,02
		Naft.	4,26	4,29	4,31	4,28	0,03

Tabela A.43- Teste de lavagem da coluna (1.500 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,598	3,598	3,601	3,599	0,002
		Acet.	4,481	4,485	4,498	4,488	0,009
		Benzo.	5,768	5,775	5,801	5,781	0,017
		Benze.	10,928	10,931	10,991	10,950	0,036
		Tol.	15,685	15,681	15,717	15,694	0,020
		Naft.	18,681	18,681	18,838	18,733	0,091
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,00
		Benze.	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tol.	0,58	0,58	0,58	0,58	0,00
		Naft.	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
C A L C U L A D O S	n	Acet.	2105	2108	2121	2111	8
		Benzo.	2353	2359	2380	2364	14
		Benze.	3270	3272	3308	3283	21
		Tol.	4055	4053	4072	4060	10
		Naft.	3949	3949	4016	3971	38
	D_M	Acet.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,60	0,61	0,61	0,61	0,00
		Benze.	2,04	2,04	2,05	2,04	0,01
		Tol.	3,36	3,36	3,36	3,36	0,00
		Naft.	4,19	4,19	4,23	4,21	0,02

Tabela A.44- Teste de lavagem da coluna (2.000 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,583	3,591	3,595	3,590	0,006
		Acet.	4,485	4,495	4,488	4,489	0,005
		Benzo.	5,795	5,805	5,791	5,797	0,007
		Benze.	11,021	11,018	10,995	11,011	0,014
		Tol.	15,861	15,841	15,805	15,836	0,028
		Naft.	18,938	18,898	18,848	18,895	0,045
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,00
		Benze.	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tol.	0,58	0,58	0,59	0,58	0,01
		Naft.	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
C A L C U L A D O S	n	Acet.	2108	2118	2111	2113	5
		Benzo.	2375	2383	2372	2377	6
		Benze.	3326	3324	3310	3320	9
		Tol.	4147	4136	3979	4087	94
		Naft.	4059	4041	4020	4040	19
	D_m	Acet.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,62	0,62	0,61	0,61	0,00
		Benze.	2,08	2,07	2,06	2,07	0,01
		Tol.	3,43	3,41	3,40	3,41	0,02
		Naft.	4,29	4,26	4,24	4,26	0,02

Tabela A.45- Teste de lavagem da coluna (2.500 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,601	3,598	3,595	3,598	0,003
		Acet.	4,495	4,488	4,491	4,491	0,004
		Benzo.	5,808	5,785	5,791	5,795	0,012
		Benze.	11,021	10,965	10,978	10,988	0,029
		Tol.	15,845	15,778	15,765	15,796	0,043
		Naft.	18,901	18,821	18,795	18,839	0,055
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,00
		Benze.	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tol.	0,57	0,58	0,58	0,58	0,01
		Naft.	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
C A L C U L A D O S	n	Acet.	2118	2111	2114	2114	3
		Benzo.	2386	2367	2372	2375	10
		Benze.	3326	3292	3300	3306	18
		Tol.	4285	4103	4097	4162	107
		Naft.	4043	4009	3998	4016	24
	D_m	Acet.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,61	0,61	0,61	0,61	0,00
		Benze.	2,06	2,05	2,05	2,05	0,01
		Tol.	3,40	3,39	3,39	3,39	0,01
		Naft.	4,25	4,23	4,23	4,24	0,01

Tabela A.46- Teste de lavagem da coluna (3.000 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,591	3,591	3,591	3,591	0,000
		Acet.	4,491	4,495	4,491	4,492	0,002
		Benzo.	5,825	5,828	5,828	5,827	0,002
		Benze.	11,141	11,151	11,175	11,156	0,017
		Tol.	16,118	16,151	16,191	16,153	0,037
		Naft.	19,291	19,335	19,398	19,341	0,054
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,00
		Benze.	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tol.	0,60	0,61	0,61	0,61	0,01
		Naft.	0,72	0,73	0,74	0,73	0,01
C A L C U L A D O S	n	Acet.	2114	2118	2114	2115	2
		Benzo.	2400	2402	2402	2401	1
		Benze.	3399	3405	3420	3408	11
		Tol.	4001	3887	3907	3932	61
		Naft.	3981	3890	3810	3894	85
	D_m	Acet.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,62	0,62	0,62	0,62	0,00
		Benze.	2,10	2,11	2,11	2,11	0,00
		Tol.	3,49	3,50	3,51	3,50	0,01
		Naft.	4,37	4,38	4,40	4,39	0,01

Tabela A.47- Teste de lavagem da coluna (3.500 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,611	3,615	3,608	3,611	0,004
		Acet.	4,508	4,508	4,501	4,506	0,004
		Benzo.	5,811	5,831	5,818	5,820	0,010
		Benze.	11,071	11,078	11,061	11,070	0,009
		Tol.	15,928	15,955	15,925	15,936	0,017
		Naft.	19,018	19,045	19,001	19,021	0,022
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,00
		Benze.	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tol.	0,59	0,59	0,59	0,59	0,00
		Naft.	0,72	0,71	0,71	0,71	0,01
C A L C U L A D O S		Acet.	2130	2130	2124	2128	4
		Benzo.	2388	2404	2394	2396	8
		Benze.	3356	3360	3350	3356	5
		Tol.	4041	4055	4040	4045	8
		Naft.	3869	3990	3971	3943	65
		Acet.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,61	0,61	0,61	0,61	0,00
		Benze.	2,07	2,06	2,07	2,07	0,00
		Tol.	3,41	3,41	3,41	3,41	0,00
		Naft.	4,27	4,27	4,27	4,27	0,00

Tabela A.48- Teste de lavagem da coluna (4.000 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,605	3,608	3,595	3,603	0,007
		Acet.	4,515	4,505	4,511	4,510	0,005
		Benzo.	5,841	5,835	5,855	5,844	0,010
		Benze.	11,145	11,161	11,201	11,169	0,029
		Tol.	16,141	16,165	16,248	16,185	0,056
		Naft.	19,315	19,358	19,478	19,384	0,084
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,00
		Benze.	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tol.	0,60	0,60	0,61	0,60	0,01
		Naft.	0,73	0,73	0,73	0,73	0,00
C A L C U L A D O S		Acet.	2137	2127	2133	2132	5
		Benzo.	2413	2408	2425	2415	8
		Benze.	3401	3411	3436	3416	18
		Tol.	4013	4025	3934	3991	49
		Naft.	3882	3899	3948	3910	34
		Acet.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,62	0,62	0,63	0,62	0,01
		Benze.	2,09	2,09	2,12	2,10	0,01
		Tol.	3,48	3,48	3,52	3,49	0,02
		Naft.	4,36	4,37	4,42	4,38	0,03

Tabela A.49- Teste de lavagem da coluna (4.500 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

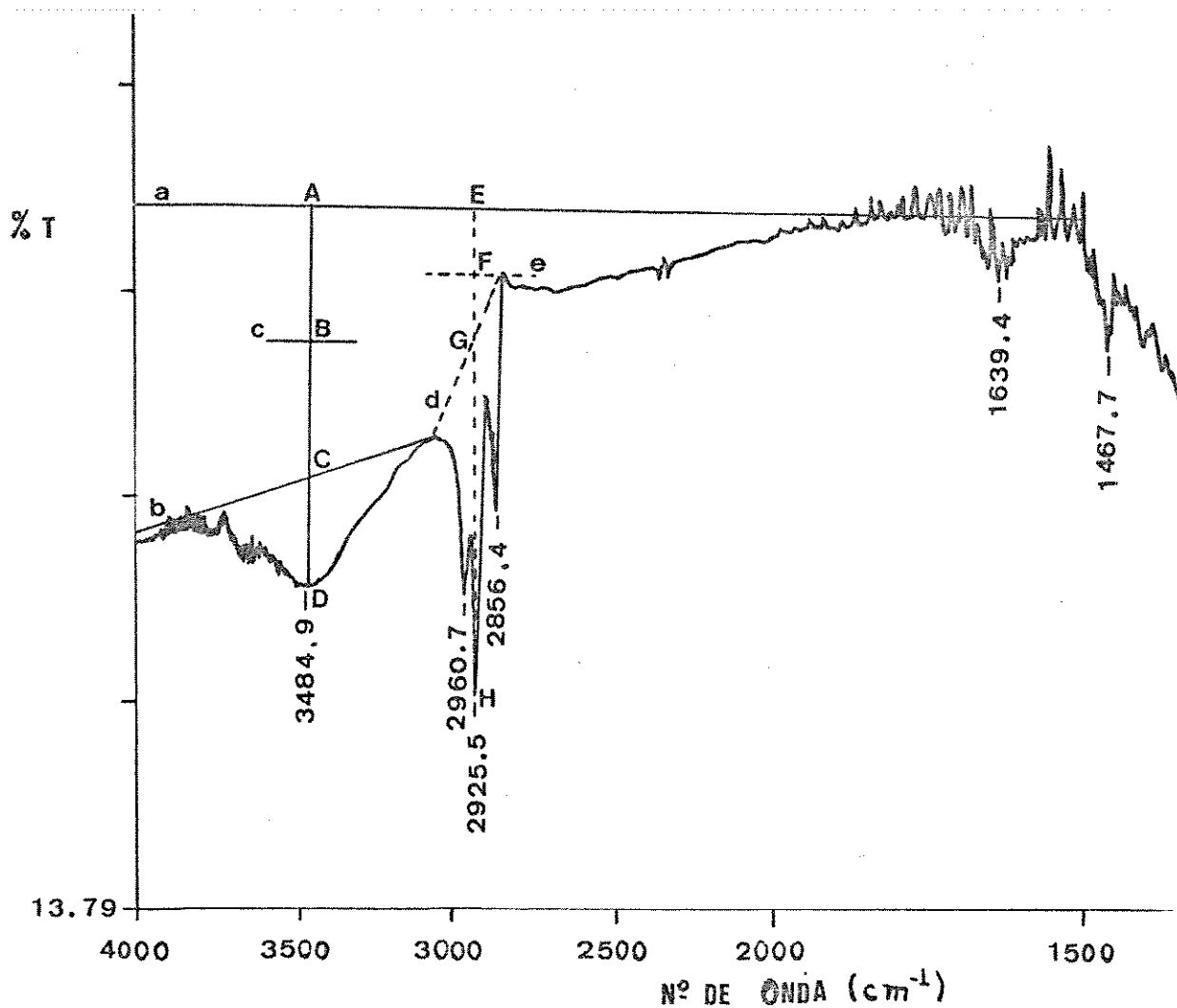
	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,618	3,608	3,601	3,609	0,009
		Acet.	4,495	4,498	4,491	4,495	0,004
		Benzo.	5,771	5,771	5,758	5,767	0,008
		Benze.	10,901	10,908	10,908	10,906	0,004
		Tol.	15,615	15,625	15,651	15,630	0,019
		Naft.	18,561	18,585	18,615	18,587	0,027
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,00
		Benze.	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00
		Tol.	0,58	0,58	0,58	0,58	0,00
		Naft.	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
C A L C U L A D O S		Acet.	2118	2121	2114	2118	3
		Benzo.	2356	2356	2345	2352	6
		Benze.	3254	3258	3258	3257	2
		Tol.	4019	4024	4038	4027	10
		Naft.	3899	3909	3921	3910	11
		Acet.	0,24	0,25	0,25	0,25	0,00
		Benzo.	0,60	0,60	0,60	0,60	0,00
		Benze.	2,01	2,02	2,03	2,02	0,01
		Tol.	3,32	3,33	3,35	3,33	0,02
		Naft.	4,13	4,15	4,17	4,15	0,02

Tabela A.50- Teste de lavagem da coluna (5.000 x volume coluna), mistura I.
L= 0,125 m

	Parâmetros	Composto	Cromat.1	Cromat.2	Cromat.3	Média	Desvio
M E D I D O S	t_R (min)	Met.	3,631	3,631	3,628	3,630	0,002
		Acet.	4,511	4,511	4,505	4,509	0,003
		Benzo.	5,751	5,735	5,745	5,744	0,008
		Benze.	10,788	10,771	10,775	10,778	0,009
		Tol.	15,385	15,368	15,365	15,373	0,011
		Naft.	18,201	18,198	18,181	18,193	0,011
	w_h (min)	Acet.	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00
		Benzo.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,00
		Benze.	0,45	0,45	0,46	0,45	0,01
		Tol.	0,58	0,58	0,58	0,58	0,00
		Naft.	0,69	0,69	0,69	0,69	0,00
C A L C U L A D O S		Acet.	2133	2133	2127	2131	3
		Benzo.	2339	2326	2334	2333	7
		Benze.	3187	3177	3042	3135	81
		Tol.	3902	3893	3891	3895	5
		Naft.	3858	3857	3850	3855	5
		Acet.	0,24	0,24	0,24	0,24	0,00
		Benzo.	0,58	0,58	0,58	0,58	0,00
		Benze.	1,97	1,97	1,97	1,97	0,00
		Tol.	3,24	3,23	3,24	3,23	0,00
		Naft.	4,01	4,01	4,01	4,01	0,00

Apêndice B

Medidas de altura das bandas (3.485 e 2.925 cm^{-1}) dos materiais de recheio preparado nas diferentes proporções de fase estacionária líquida sobre o suporte.



a= linha de base horizontal para o cálculo em relação as bandas de 3.485 e 2.925 cm^{-1} .

b= linha de base inclinada para a banda de 3.485 cm^{-1} .

c= linha de base média para a banda de 3.485 cm^{-1} .

d= linha de base inclinada para a banda de 2.925 cm^{-1} .

e= linha de base média para a banda de 2.925 cm^{-1} .

$h_1 = AD$

$h'_1 = EH$

$h_2 = BD$

$h'_2 = FH$

$h_3 = CD$

$h'_3 = GH$

Tabela B.1 - Medidas de alturas da banda a 3.485 cm^{-1} (h) versus porcentagem de fase estacionária líquida sobre sílica.

% FEL sobre sílica	h(cm)		
	h ₁	h ₂	h ₃
10	7,10	5,95	4,80
20	7,70	5,90	4,00
30	6,60	4,70	2,80
40	5,30	4,30	3,30
50	5,30	4,10	2,90

Tabela B.2 - Medidas de alturas da banda a 2.925 cm^{-1} (h') versus porcentagem de fase estacionária líquida sobre sílica.

% FEL sobre sílica	h(cm)		
	h' ₁	h' ₂	h' ₃
10	3,00	2,22	1,45
20	5,00	3,75	2,50
30	5,90	4,58	3,25
40	6,80	6,12	5,45
50	6,80	5,95	5,10

Tabela B.3 - Medidas de alturas das bandas (h'/h) versus porcentagem de fase estacionária líquida sobre sílica

%FEL sobre sílica	h'/h		
	h' ₁ /h ₁	h' ₂ /h ₂	h' ₃ /h ₃
10	0,42	0,37	0,30
20	0,65	0,64	0,63
30	0,89	0,97	1,16
40	1,28	1,42	1,65
50	1,28	1,45	1,76

Regiões de Absorção Mostradas nos Espectros do Material de Recheio Estudado

Material de Recheio	Nº de onda (cm^{-1})/Grupo Característico					
	3.500 $\equiv \text{Si-OH}$	2.900 CH_2, CH_3	1.600 $\text{H}_2\text{O}/\equiv \text{Si-OH}$	1.250 $\equiv \text{Si-O-}$	1.100 $\equiv \text{Si-O-Si}\equiv$	973 $\equiv \text{Si-OH}$
0 kGy	x	x	x	x	x	x
0 kGy/extraído	x	x	x		x	x
40 kGy	x	x	x	x	x	x
40 kGy/extraído	x	x	x	x	x	x
50 kGy	x	x	x	x	x	x
50 kGy/extraído	x	x	x	x	x	x
80 kGy	x	x	x	x	x	x
80 kGy/extraído	x	x	x	x	x	x
100 kGy	x	x	x	x	x	x
100 kGy/extraído	x	x	x	x	x	x
120 kGy	x	x	x	x	x	x
120 kGy/extraído	x	x	x	x	x	x
150 kGy	x	x	x	x	x	x
150 kGy/extraído	x	x	x	x	x	x
180 kGy	x	x	x	x	x	x
180 kGy/extraído	x	x	x	x	x	x
200 kGy	x	x	x	x	x	x
200 kGy/extraído	x	x	x	x	x	x