

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Superfícies porosas recobertas com metalocenos:
análise multivariada envolvendo caracterização
com feixes de íons[†]

Cristiano Krug

Dissertação elaborada sob orientação da
Prof.^a Dr.^a Fernanda C. Stedile, apresen-
tada ao Instituto de Física da UFRGS
em preenchimento parcial dos requisitos
à obtenção do título de Mestre em Física.

PORTO ALEGRE
2000

[†]Trabalho parcialmente financiado por CNPq, FINEP e FAPERGS.

AGRADECIMENTOS

É gratificante realizar um trabalho de pesquisa sendo sempre incentivado ao questionamento e concluí-lo tendo chegado a muitas das respostas procuradas. Minha realização torna-se completa diante do caráter desafiador que teve este trabalho e da aceitação que vêm tendo seus resultados. Experimentei o privilégio de atuar numa área com sólidos fundamentos, tanto teóricos quanto experimentais, e tendo à disposição uma infra-estrutura invejável. Sobre essa base, talvez tenha criado um pouco; certamente aprendi muito. Minha gratidão é do tamanho desse aprendizado.

Agradeço à Dr.^a Fernanda Stedile pelo aconselhamento, ao Dr. Israel Baumvol pelo estímulo e ao Dr. João dos Santos pelo desprendimento. Seus exemplos de profissionalismo e de respeito em muito ampliaram e aceleraram meu crescimento. Agradeço também à Dr.^a Tania Salgado pelo estímulo, ao colega Cláudio Radtke pelo exemplo de criatividade, à minha querida Elisa pelo exemplo de determinação e aos demais colegas dos laboratórios com que tive contato, em especial Mônica Haag e Marcelo da Rosa, pelo suporte ao meu trabalho. Estendo os agradecimentos aos amigos Maximiliano Segala, Sandro Hillebrand e Alexandre Macedo. Foi o trabalho (e o suporte emocional) de cada um que tornou possível este estudo na extensão em que é apresentado.

De modo especial, desejo agradecer ao Eng. Agostinho Bulla e aos técnicos Clodomiro Castello, Paulo Borba, Luiz Vieira, André do Prado e Ivo Bello, do Laboratório de Implantação Iônica, pelo suporte e pela boa vontade. Cada resultado aqui apresentado reflete a qualidade de seu trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	viii
Resumo	ix
Abstract	x
1 Introdução	1
2 Técnicas de Análise com Feixes de Íons	5
2.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	5
2.2 Emissão de Raios Gama Induzida por Partículas (PIGE)	15
2.3 Instrumentação	23
3 Matérias-Primas e Técnicas de Preparação e Análise em Catálise	34
3.1 Catalisadores Metalocênicos	34
3.2 Heterogeneização de Metalocenos	38
3.2.1 Sílica como Suporte	39
3.2.2 Imobilização por Enxerto	41
3.3 Análise Elementar Promovida por Plasma	43
4 Planejamento Experimental e Análise de Erro	48
4.1 Técnicas de Análise Multivariada	48
4.1.1 Planos Fatoriais Completos	50
4.1.2 Planos de Plackett-Burman	53
4.2 Análise de Erro	55
5 Procedimento Experimental	60
5.1 Objetivos e Metodologia	60
5.2 Preparação de Sistemas Catalíticos	64
5.3 Caracterização de Sistemas Catalíticos	69

6	Apresentação e Discussão de Resultados Experimentais	75
6.1	Validação da Técnica RBS	75
6.2	Validação da Técnica PIGE	90
6.3	Análise de Efeitos	100
7	Conclusões e Perspectivas	111
	Referências Bibliográficas	113

Lista de Figuras

2.1	Espectro de retroespalhamento Rutherford esquemático para um filme fino AB sobre substrato leve C	6
2.2	Geometria no retroespalhamento Rutherford	7
2.3	Energia do projétil no retroespalhamento Rutherford	11
2.4	Perfilometria em uma amostra AB usando RBS	14
2.5	Níveis de energia para o núcleo do ^{27}Al	17
2.6	Níveis de energia para o núcleo do ^{29}P	18
2.7	Seção de choque em função da energia das partículas incidentes para o espalhamento inelástico $^{27}\text{Al}(p,p_1\gamma)^{27}\text{Al}$	20
2.8	Intensidade absoluta dos raios gama de 844 keV produzidos no espalhamento inelástico $^{27}\text{Al}(p,p_1\gamma)^{27}\text{Al}$ em função da energia dos prótons incidentes	21
2.9	Circuito multiplicador de tensão	26
2.10	Acelerador Tandetron no IF-UFRGS	26
2.11	Seção transversal de um típico detector de barreira de superfície	31
2.12	Funcionamento do analisador de intensidade de pulso (PHA)	32
2.13	Instrumentação para espectroscopia gama	33
2.14	Instrumentação para espectroscopia alfa	33
3.1	Exemplos de metallocenos	35
3.2	Dicloreto de <i>rac</i> -etanobis(indenil)zircônio, <i>rac</i> -(en)(ind) ₂ ZrCl ₂	36
3.3	Alguns monômeros polymerizados pelo <i>rac</i> -(en)(ind) ₂ ZrCl ₂	36
3.4	Estrutura da MAO	38
3.5	Reação de síntese das sílicas pirogênicas	40
3.6	Grupos silanol na superfície da sílica	40
3.7	Conversão de grupos silanol em siloxano por desidratação	41
3.8	Concentração de grupos silanol na superfície da sílica em função da temperatura de ativação	42
3.9	Fixação de um precursor catalítico a um suporte no processo de enxerto	43
3.10	Fonte de plasma indutivamente acoplado	45
5.1	Protocolo de heterogeneização	67
5.2	Sistema de filtração empregado nas preparações	68

5.3	Amostras como submetidas às análises com feixes de íons	70
5.4	Montagem utilizada na análise por RBS	71
5.5	Montagem utilizada na análise por PIGE	73
6.1	Curva de calibração energia versus número de canal para RBS	76
6.2	Espectro completo dos íons He ⁺ espalhados por uma amostra do tipo zirconoceno/organoalumínio/sílica	77
6.3	Seção correspondente a oxigênio, silício e zircônio de um espectro RBS de uma amostra tipo metaloceno/organoalumínio/sílica	79
6.4	Ajuste de um espectro RBS com o programa RUMP	80
6.5	Escalas de profundidade calculadas para o elemento Zr em amostra típica	81
6.6	Comparação entre as concentrações de Zr obtidas por ICP-OES e calculadas para RBS na aproximação de amostra igual a SiO ₂	82
6.7	Análise RBS idealizada de uma amostra tipo zirconoceno/sílica	84
6.8	Seção que evidencia Zr no espectro RBS da figura 6.4	85
6.9	Espectros RBS produzidos por amostras plana e rugosa	88
6.10	Comparação entre as concentrações de Zr fornecidas por RBS e por ICP-OES	89
6.11	Espectro no intervalo 0–2,9 MeV dos raios gama produzidos por prótons de 1,6 MeV incidindo sobre amostra de zirconoceno/organoalumínio/sílica	91
6.12	Espectros no intervalo 0–5 MeV da radiação de fundo em PIGE	92
6.13	Comparação das concentrações de Al fornecidas por PIGE e por ICP-OES na primeira etapa	94
6.14	Espectro no intervalo 0–5,2 MeV dos raios gama produzidos por prótons de 1,7 MeV incidindo sobre amostra de zirconoceno/organoalumínio/sílica	95
6.15	Ajuste de um espectro PIGE obtido com prótons de 1,7 MeV	97
6.16	Comparação entre as concentrações de Al fornecidas por PIGE e por ICP-OES	98
6.17	Concentração de Zr nas amostras da primeira etapa	101
6.18	Diferenças entre as concentrações médias de Zr para os diferentes níveis de cada fator na primeira etapa	101
6.19	Concentração de Al nas amostras da primeira etapa	103
6.20	Diferenças entre as concentrações médias de Al para os diferentes níveis de cada fator na primeira etapa	103
6.21	Concentração de Zr nas amostras da segunda etapa	105
6.22	Gráfico da probabilidade normal dos efeitos sobre a concentração de Zr na segunda etapa	105
6.23	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos do modelo para a concentração de Zr na segunda etapa	106
6.24	Concentração de Al nas amostras da segunda etapa	107

6.25	Gráfico da probabilidade normal dos efeitos sobre a concentração de Al na segunda etapa	108
6.26	Gráfico da probabilidade normal dos resíduos do modelo para concentração de Al na segunda etapa	109

Lista de Tabelas

3.1	Produção de poliolefinas com metalocenos estimada em meados dos anos 90	37
4.1	Matriz de experimentos para um plano fatorial completo de três variáveis em dois níveis	50
4.2	Matriz de experimentos para um plano de Plackett-Burman de oito experimentos	55
4.3	Propagação de erro em cálculos aritméticos	57
5.1	Fatores e níveis empregados na primeira etapa	65
5.2	Condições experimentais na primeira etapa	66
5.3	Fatores e níveis empregados na segunda etapa	69
5.4	Condições experimentais na segunda etapa	70
6.1	Efeitos sobre a concentração de Zr na primeira etapa	102
6.2	Efeitos sobre a concentração de Al na primeira etapa	104
6.3	Efeitos sobre a concentração de Zr na segunda etapa	104
6.4	Efeitos sobre a concentração de Al na segunda etapa	108

RESUMO

Implementaram-se no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS técnicas de análise com feixes de íons para a caracterização composicional de sistemas catalíticos de grande interesse para a produção de polímeros sintéticos, do tipo metaloceno e organoalumínios ancorados à superfície de grãos porosos de óxido de silício (sílica). Especificamente, aplicaram-se espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e emissão gama induzida por partículas (PIGE), respectivamente, à determinação dos teores de zircônio (do metaloceno) e de alumínio imobilizados sobre a sílica. Paralelamente, utilizaram-se técnicas de análise multivariada (planos de Plackett-Burman e fatorial completo de dois níveis) para determinar os efeitos de parâmetros de preparação sobre as características composicionais desses sistemas catalíticos. Conduziram-se os trabalhos em dois estágios: inicialmente, utilizando um plano de Plackett-Burman, estudaram-se os efeitos de (a) seqüência de imobilização (organoalumínios seguidos de metaloceno ou vice-versa); (b) concentração de metaloceno na etapa de ancoragem (1,5 ou 2,5% p/p Zr/SiO₂); (c) concentração de organoalumínios na correspondente etapa de ancoragem (2 ou 4% p/p Al/SiO₂ em trimetilalumínio (TMA) mais 6 ou 12% p/p Al/SiO₂ em metilaluminoxana (MAO)); (d) temperatura (30 ou 80°C); e (e) tempos de tratamento da sílica com metaloceno e com organoalumínios (1 ou 6 h). Verificou-se que a concentração de metaloceno na etapa de ancoragem e o tempo de tratamento do suporte têm efeito sobre o teor de zircônio imobilizado, e que a concentração de MAO e a seqüência de imobilização têm efeito sobre o teor de alumínio imobilizado. Em uma segunda etapa, utilizando um plano fatorial completo, estudaram-se os efeitos de (a) temperatura (30 ou 80°C); (b) concentração de metaloceno (1,5 ou 2,5% p/p Zr/SiO₂); e (c) concentração de MAO (6 ou 12% p/p Al/SiO₂). Nesse caso, verificou-se que as concentrações de metaloceno e de MAO têm efeito sobre o teor de zircônio imobilizado, e que a concentração de MAO e a interação entre as concentrações de metaloceno e de MAO têm efeito sobre o teor de alumínio imobilizado. Compararam-se dados obtidos por RBS e PIGE a resultados da técnica analítica convencionalmente aplicada a catalisadores ancorados. No caso de PIGE, um estudo abrangente das condições de análise levou a considerável evolução a partir do método inicialmente proposto. As técnicas de análise por feixes de íons RBS e PIGE como implementadas a partir deste trabalho vêm sendo satisfatoriamente aplicadas à caracterização dos sistemas catalíticos de interesse, com vantagens sobre os métodos convencionais.

ABSTRACT

Ion beam techniques were implemented at the Ion Implantation Laboratory, Physics Department, UFRGS for the compositional characterization of catalyst systems formed by anchoring metallocene and organoaluminum compounds to the surface of silica grains. Such catalyst systems are of great interest for the production of synthetic polymers. Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and particle-induced gamma-ray emission (PIGE) were applied, respectively, to the quantitation of Zirconium (from the metallocene) and Aluminum immobilized on the support. In parallel, multivariate analysis was used to determine the effects of preparation parameters on compositional aspects of the catalyst systems. This project was conducted in two stages: in the first, a Plackett-Burman design was used to estimate the effects of (a) immobilization sequence (organoaluminum compounds followed by a metallocene or vice-versa); (b) metallocene concentration in the anchoring step (1.5 or 2.5 wt.-% Zr/SiO₂); (c) organoaluminum concentration in the anchoring step (2 or 4 wt.-% Al/SiO₂ as trimethylaluminum (TMA) plus 6 or 12 wt.-% Al/SiO₂ as methylalumoxane (MAO)); (d) temperature (30 or 80°C); and (e) period of support treatment with metallocene or organoaluminum compounds (1 or 6 h). Metallocene concentration in the anchoring step and corresponding period of support treatment showed significant effect on Zirconium final loading, and MAO concentration and immobilization sequence showed significant effect on Aluminum final loading. Also, a full two-level factorial design was used to determine the effects of (a) temperature (30 or 80°C); (b) metallocene concentration (1.5 or 2.5 wt.-% Zr/SiO₂); and (c) MAO concentration (6 or 12 wt.-% Al/SiO₂). In this case, metallocene and MAO concentrations showed effect on the final Zirconium loading, and MAO concentration and interaction between metallocene and MAO concentrations showed effect on the final Aluminum loading. Data obtained by RBS and PIGE were compared to results provided by the analytical technique usually applied to anchored catalysts. Concerning PIGE, a comprehensive study of experimental variables led to significant improvement of the methodology initially proposed. The ion beam techniques RBS and PIGE as implemented in the present work have been successfully applied to the characterization of the catalyst systems of interest, with advantages over the conventional methods.

Capítulo 1

Introdução

As técnicas de análise com feixes de íons são reconhecidas por permitirem caracterização composicional elementar quali e quantitativa cobrindo praticamente toda a classificação periódica. Variando de uma camada atômica a alguns micrômetros, elas amostram exclusivamente a superfície dos materiais. Seletividade, sensibilidade, limite de detecção, precisão e resoluções lateral e longitudinal, de um modo geral, atendem plenamente às necessidades correntes em ciência de materiais. Contribui para a multiplicidade dessas técnicas a grande variedade de interações passíveis de detecção entre um feixe de íons energéticos e a matéria. Consideradas não destrutivas, elas são utilizáveis na caracterização de praticamente qualquer sólido estável sob alto vácuo (tipicamente, 10^{-6} mbar) e sob a energia dissipada pelos processos de interação com o feixe (variável e, até certo ponto, controlável). O uso relativamente restrito de técnicas de análise com feixes de íons frente ao das que utilizam fótons como agentes de interação primários não raro relaciona-se com o custo e a complexidade operacional da instrumentação necessária para produzir feixes de íons com até alguns milhões de elétron-volts de energia e detectar os efeitos por eles produzidos. Contudo, suas características

peculiares aliadas à evolução da instrumentação correspondente vêm fazendo com que se tornem cada vez mais acessíveis e utilizadas.

Desde o trabalho pioneiro de CAIRNS et alii [1], técnicas de análise com feixes de íons têm sido utilizadas na caracterização de catalisadores heterogêneos. As mais usuais são as espectrometrias de espalhamento de íons de muito baixas energias (ISS) e de massas de íons secundários (SIMS); espectrometria de retro-espalhamento Rutherford (RBS), análise por detecção de recuo elástico (ERD) e emissão de raios X (PIXE) ou gama (PIGE) induzidos por partículas também têm sido utilizadas. Por exemplo, aplicou-se PIXE ao estudo da dispersão de cromo na superfície de óxido de alumínio (alumina) [2] e, muito recentemente, à análise da distribuição espacial de um catalisador metaloceno e de um cocatalisador organoalumínio heterogeneizados sobre óxido de silício (sílica) [3]; utilizaram-se a reação nuclear $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ ¹ e os espalhamentos inelásticos $^{27}\text{Al}(p,p'\gamma)^{27}\text{Al}$ e $^{28}\text{Si}(p,p'\gamma)^{28}\text{Si}$, respectivamente, na determinação do perfil de concentração de alumínio e da razão entre alumínio e silício em zeolitas² [4, 5]; empregou-se RBS na determinação da razão entre platina e carbono em um eletrocatalisador [6]; RBS e PIXE permitiram a perfilometria de gálio em zeolitas modificadas [7] e RBS aliada à microscopia de força atômica (AFM) caracterizou cristalitos de platina e ródio sobre alumina [8]. Essas aplicações exemplificam o potencial das técnicas que se valem de feixes de íons na caracterização de catalisadores heterogêneos.

Os metalocenos constituem uma classe de catalisadores descoberta no meio acadêmico e estudada a partir de 1976 [9–12]. Aplicam-se especialmente à síntese de polímeros, agregando vantagens na produção de materiais convencionais e possibilitando a preparação de muitos materiais inteiramente novos. Originalmente,

¹Essa é uma notação compacta para $^{27}\text{Al} + ^1\text{H} \rightarrow ^{28}\text{Si} + \gamma$.

²Zeolitas são aluminosilicatos usados como suporte ou diretamente como catalisadores no refino do petróleo.

reações envolvendo essa classe de catalisadores são realizadas em meio *homogêneo* (ou seja, com reagentes e catalisador das reações químicas em uma única fase, tipicamente líquida) e em presença de grandes quantidades de metilaluminoxana (MAO), um cocatalisador derivado de alumínio. Essas duas características constituem os principais entraves à aplicação dos metalocenos em nível industrial, pois (a) a grande maioria das plantas em operação na síntese comercial de polímeros emprega catálise *heterogênea* e (b) a MAO é um insumo de alto custo. A compatibilização entre a nova classe de catalisadores e o modelo de planta em operação vem sendo objeto de intenso trabalho. Cerca de 2% da produção mundial de polietileno já é baseada em metalocenos, e, com a pesquisa em andamento, espera-se que essa fração alcance 20% dentro de 8 anos [13]. Essa realidade atinge também as empresas do Pólo Petroquímico no Rio Grande do Sul, que devem desenvolver tecnologia na área e desde 1995 têm buscado interação com laboratórios da UFRGS para trabalhos nesse sentido.

Uma abordagem que se tem mostrado promissora consta da *heterogeneização* dos catalisadores metalocênicos, i.e., de seu uso como recobrimento de sólidos inorgânicos insolúveis — dentre os quais o mais utilizado tem sido a sílica. Não raro, o sistema heterogeneizado tem um comportamento significativamente distinto daquele do catalisador original (homogêneo). Incidentalmente no caso dos metalocenos, verificou-se que a modificação do suporte com MAO antes da heterogeneização propriamente dita elimina a necessidade de adição de grande parte desse cocatalisador ao meio reacional. Esses efeitos, contudo, dependem do catalisador utilizado. Não existe protocolo de heterogeneização universalmente aceito, e não se sabe até que ponto os efeitos observados são causados pelo procedimento em si mais que pela natureza dos materiais empregados. Nesse sentido, torna-se desejável um estudo do efeito de alguns parâmetros no processo de heterogeneiza-

ção sobre as propriedades desses sistemas catalíticos. Trabalhos dessa natureza, que envolvem grande número de variáveis, são mais convenientemente realizados aplicando-se técnicas de análise multivariada [14,15], que otimizam o tempo e os custos, além de permitirem a identificação de efeitos de interação (sinergismo), não acessíveis pela abordagem usual (variação sistemática de um fator mantendo os outros constantes).

Esta dissertação aborda a implementação de técnicas de análise com feixes de íons para a caracterização composicional de sistemas catalíticos do tipo metalloceno e organoalumínios ancorados à superfície de grãos porosos de sílica no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Essas técnicas são utilizadas na análise multivariada dos efeitos de uma série de parâmetros de heterogeneização sobre a composição desses catalisadores. No capítulo 2, revisam-se as técnicas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e de emissão de raios gama induzida por partículas (PIGE) tendo em vista a aplicação proposta. Apresentam-se os catalisadores metallocênicos em algum detalhe no capítulo 3 e, no capítulo 4, as técnicas de análise multivariada utilizadas no trabalho. No capítulo 5, descreve-se o procedimento experimental adotado, envolvendo planejamento, preparação e análise dos sistemas catalíticos. No capítulo 6, apresentam-se os resultados das análises, com ênfase na implementação de RBS e PIGE, que têm seus resultados comparados aos fornecidos pela técnica mais usual na caracterização composicional de catalisadores heterogêneos. Por fim, o capítulo 7 traz as conclusões do estudo, indicando ainda perspectivas de trabalho.

Capítulo 2

Técnicas de Análise com Feixes de Íons

Ao atingir um material, um feixe de íons energético pode interagir com os átomos no alvo de muitas diferentes formas, dependendo da natureza e da energia dos íons. As detecções de íons elasticamente espalhados por núcleos atômicos em um alvo e de raios gama produzidos por reações nucleares induzidas com feixes de íons constituem duas técnicas largamente aplicadas na caracterização de materiais. Elas são abordadas a seguir tendo em vista seu uso neste trabalho. Ao final do capítulo, descreve-se a instrumentação básica necessária para a realização dessas análises com feixes de íons.

2.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Essa é provavelmente a mais difundida e mais bem descrita [16] das técnicas de análise com feixes de íons. Informação composicional sobre uma amostra é

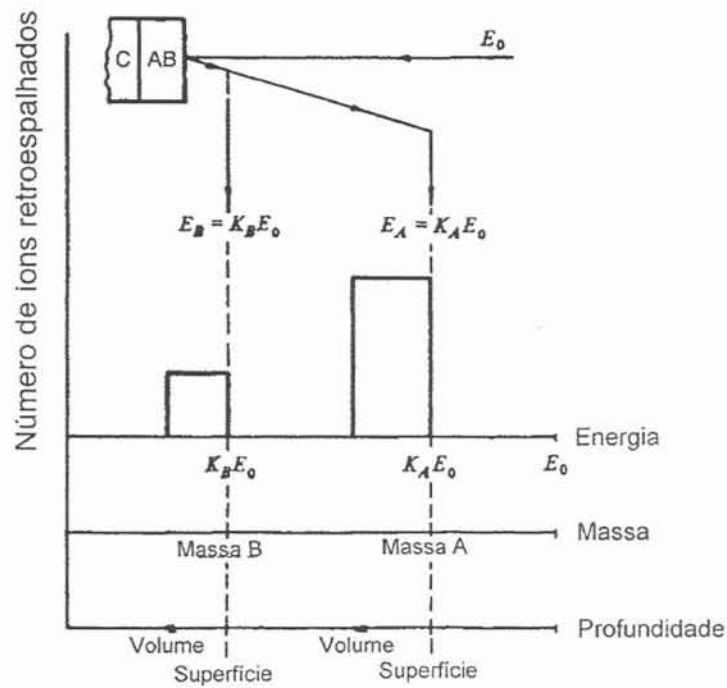


Figura 2.1: Espectro de retroespalhamento Rutherford esquemático para um filme fino AB sobre substrato leve C. Apenas os sinais correspondentes a A e B são mostrados. (Adaptado de [17].)

obtida a partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas por núcleos no alvo (figura 2.1). As bases da RBS são estabelecidas por quatro grandezas físicas: *fator cinemático*; *seção de choque de espalhamento*; *seção de choque de freamento* e *constante de "stragling"* [17].

O *fator cinemático* K confere à RBS a capacidade de realizar análise elementar qualitativa. Ele depende da razão entre as energias do projétil imediatamente depois (E) e antes (E_0) do espalhamento:

$$K = E/E_0. \quad (2.1)$$

Pode-se calcular K considerando as conservações de energia e de momentum na colisão elástica entre duas partículas. Para projétil e alvo de massas nuclídicas

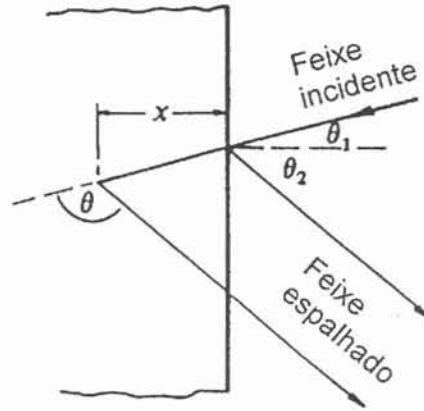


Figura 2.2: Geometria no retroespalhamento Rutherford. (Adaptado de [17].)

respectivamente iguais a M_1 e M_2 e considerando um ângulo de espalhamento θ , definido como na figura 2.2, tem-se [18]:

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (2.2)$$

Conhecendo E_0 e E , determina-se K . Conhecendo K , M_1 e θ , determina-se M_2 . De relevância para a análise de amostras compostas é a resolução em massa da técnica, i.e., a mínima diferença de massa entre dois átomos-alvo para que sinais distintos sejam observados no espectro de projéteis retroespalhados. Essa resolução depende das massas do projétil e dos alvos, da energia dos íons incidentes, do ângulo de espalhamento em que é feita a detecção e da resolução em energia do sistema de detecção. A discriminação em massa é máxima para $\theta = 180^\circ$, razão pela qual elevados ângulos de espalhamento são experimentalmente preferidos. Em geral, utilizam-se feixes de partículas alfa com energia entre 1 e 2 MeV. Com isso, resolução isotópica é obtida para elementos leves até $M_2 \approx 35$ u.¹ Pode-se melhorar a resolução em massa na RBS aumentando a energia e a massa dos

¹Utiliza-se u na expressão de massa nuclidica em substituição a u.m.a., cujo uso não é mais recomendado.

projéteis e melhorando a resolução em energia do sistema de detecção. Contudo, para partículas alfa de energia superior a 2 MeV, é necessário certificar-se de que reações nucleares não estejam sendo induzidas. Íons mais pesados não oferecem vantagens significativas, principalmente devido à degradação da resolução em energia dos detectores.

À *seção de choque de espalhamento*, uma medida da probabilidade de ocorrer espalhamento, deve-se o caráter quantitativo da RBS. Considere-se um número H de partículas espalhadas sobre um detector:

$$H = QNt \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle \Omega, \quad (2.3)$$

em que Q é o número de partículas que atinge a amostra, N é a densidade volumétrica dos átomos-alvo, t é a espessura do alvo e $\langle d\sigma/d\Omega \rangle$ é a seção de choque média de espalhamento sobre o ângulo sólido Ω do detector no ângulo θ em que está posicionado com relação ao feixe. Para pequenos valores de Ω , a média $\langle d\sigma/d\Omega \rangle$ pode ser aproximada por $(d\sigma/d\Omega)_\theta$, a seção de choque de espalhamento, comumente representada por σ . Com isso,

$$H = QNt\sigma\Omega. \quad (2.4)$$

Conhecendo os números de partículas atingindo o alvo Q e o detector H , pode-se determinar o número de átomos por unidade de área na amostra, Nt . Deve-se conhecer o ângulo sólido de detecção Ω , e a seção de choque de espalhamento σ para uma colisão elástica entre dois átomos em que a força de interação é a repulsão eletrostática dos núcleos é dada pela fórmula de Rutherford [18, 19]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \left\{ \frac{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2}} \right\}^2, \quad (2.5)$$

em que E é a energia do projétil imediatamente antes do espalhamento e Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do átomo-alvo, respectivamente. Para a situação usual de $M_1 < M_2$, essa expressão pode ser reescrita:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (2.6)$$

A seção de choque Rutherford é dominada pelo termo $[Z_1 Z_2 e^2 / (4E)]^2$. Por exemplo, a razão entre as contagens obtidas para o mesmo feixe sofrendo espalhamento por zircônio e silício é, aproximadamente,

$$H_{Zr}/H_{Si} = (Z_{Zr}/Z_{Si})^2 = (40/14)^2 \approx 8, \quad (2.7)$$

ilustrando a particular sensibilidade da RBS para elementos pesados. *Essa característica faz com que a técnica seja especialmente adequada para a determinação de metais (pesados) dispersos em matrizes leves.* Note-se também que a seção de choque para o espalhamento é inversamente proporcional ao quadrado da energia dos projéteis imediatamente antes do espalhamento. Um dos aspectos mais importantes da seção de choque Rutherford é que valores absolutos são conhecidos com exatidão melhor que 1%. Portanto, pode-se obter análise quantitativa absoluta se conhecidos os parâmetros θ , E_0 , Ω e mais a dose iônica e a eficiência do detector. Além disso, pode-se obter análise quantitativa relativa com o uso de um único padrão, não necessariamente do mesmo elemento que se deseja quantificar.

A *seção de choque de freamento* permite a realização de perfilometria com RBS. A taxa dE/dx com que uma partícula alfa perde energia na matéria varia tipicamente de 10 a 100 eV \AA^{-1} , dependendo de sua energia. Considerando que as partículas retroespalhadas atravessam espessuras muito finas de material (e, portanto, perdem relativamente pouca energia), a taxa de perda de energia pode

ser considerada constante e igual ao valor correspondente à energia E_0 dos íons no feixe. Essa é chamada aproximação da energia de superfície. Assim, a energia E de um projétil que atravessou a espessura x em uma amostra será dada por:

$$E = E_0 - \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} x. \quad (2.8)$$

No lugar de dE/dx , é comum utilizar-se a *seção de choque de freamento por átomo* ϵ , definida por:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}. \quad (2.9)$$

Valores semi-empíricos encontram-se tabelados para partículas alfa de 0,4 a 4,0 MeV de energia penetrando em todos os materiais formados por elementos puros. Pode-se calcular seções de choque de freamento para amostras compostas aplicando a regra de Bragg, segundo a qual $\epsilon^{A_mB_n}$ para um composto A_mB_n é:

$$\epsilon^{A_mB_n} = m\epsilon^A + n\epsilon^B. \quad (2.10)$$

Uma escala de profundidade em RBS é finalmente obtida considerando-se a diferença na perda de energia total ΔE entre íons retroespalhados na superfície e no volume da amostra (figuras 2.2 e 2.3):

$$\Delta E = K\Delta E_{\text{in}} + \Delta E_{\text{out}} \quad (2.11)$$

$$= x \left(\frac{K}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \right). \quad (2.12)$$

Qualquer diferença de energia ΔE pode ser convertida numa espessura x usando a equação 2.12, válida na aproximação da energia de superfície. Introduzindo a

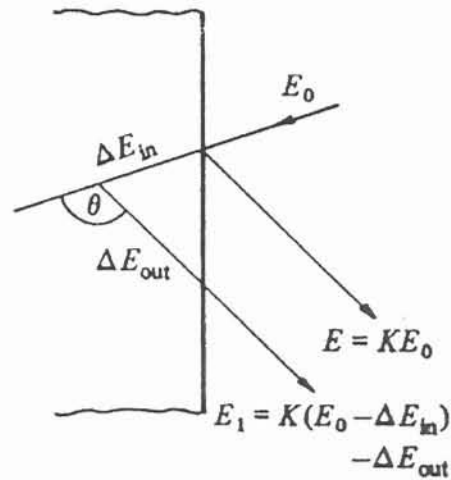


Figura 2.3: Energia do projétil no retroespalhamento Rutherford. (Adaptado de [17].)

seção de choque de freamento, tem-se:

$$\Delta E = Nx \left(\frac{K}{\cos \theta_1} \epsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon(KE_0) \right) \quad (2.13)$$

$$= Nx[\epsilon] \quad (2.14)$$

$$= [S]x, \quad (2.15)$$

em que \$[\epsilon]\$ é o *fator de seção de choque de freamento* e \$[S]\$ é o *fator de perda de energia* no retroespalhamento. Em particular, se \$\Delta E\$ é tomado como a largura em energia de um único canal no analisador que registra o espectro das partículas retroespalhadas (seção 2.3), cada canal passa a corresponder a uma espessura \$\delta x\$ dada por:

$$\delta x = \delta E / (N[\epsilon]) \quad (2.16)$$

$$= \delta E / [S]. \quad (2.17)$$

O “*straggling*” corresponde a flutuações na perda de energia dos projéteis in-

teragindo com a matéria. Trata-se de um efeito estatístico devido à natureza discreta dos eventos em que há perda de energia. Resulta no alargamento da dispersão em energia de um feixe de íons à medida que penetra em uma amostra; em última análise, limita a resolução em massa e profundidade que se pode obter em RBS. Considerar o “straggling” é importante quando se deseja simular com precisão espectros envolvendo espalhamento por átomos abaixo da superfície mais externa de uma amostra. O mais simples dos modelos para o “straggling” é o de Bohr, segundo o qual:

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 Z_2 e^4 Nt, \quad (2.18)$$

em que Ω_B é o “straggling” de Bohr, i.e., o desvio padrão (FWHM/2,335, FWHM correspondendo à largura total à meia altura) da distribuição em energia do feixe de íons.

Condições usuais na RBS são o uso de feixes de H^+ , $^4He^+$, partículas alfa ou outros íons leves com energia de 1 a 3 MeV. A resolução lateral corresponde ao diâmetro do feixe, usualmente entre 0,5 e 4,0 mm. Correntes iônicas típicas vão de 2 a 20 nA, para tempos de análise de 5 a 30 min. A resolução em energia na detecção fica entre 15 e 25 keV. A espessura amostrada é da ordem de alguns micrômetros, com resolução em profundidade entre 20 e 30 nm. A sensibilidade é da ordem de 10^{-2} a 10^{-4} monocamadas para elementos pesados, 10^{-1} a 10^{-2} para os leves. A exatidão típica é de 3 a 5%.

Como aplicação da RBS, considere-se a análise de uma amostra constituída por mistura dos elementos A e B, tendo como objetivo determinar a proporção entre os componentes ao longo da espessura [20]. A partir das equações 2.4 e 2.16, a intensidade H_A^{AB} do sinal correspondente ao elemento A na superfície da

amostra AB no espectro de partículas retroespalhadas é dada por:

$$H_A^{AB} = Q\Omega\sigma_A \frac{\delta E}{[\epsilon]_A^{AB}} \frac{N_A^{AB}}{N^{AB}}, \quad (2.19)$$

com $N^{AB} = N_A^{AB} + N_B^{AB}$. Tomando-se a razão entre os sinais correspondentes aos elementos A e B, o resultado é:

$$\frac{H_A^{AB}}{H_B^{AB}} = \frac{N_A^{AB}}{N_B^{AB}} \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{[\epsilon]_B^{AB}}{[\epsilon]_A^{AB}} \quad (2.20)$$

$$\approx \frac{N_A^{AB}}{N_B^{AB}} \left(\frac{Z_A}{Z_B} \right)^2 \frac{[\epsilon]_B^{AB}}{[\epsilon]_A^{AB}}, \quad (2.21)$$

em que N_A^{AB}/N_B^{AB} corresponde à razão entre as concentrações dos elementos A e B na superfície da amostra. Cálculos de concentrações relativas são vantajosos porque eliminam a necessidade de determinações absolutas para Q e Ω e não são sujeitos a erro devido a instabilidades durante as medições. Estendendo a análise para o volume da mistura,

$$\frac{H_A^{AB}(E_{1A})}{H_B^{AB}(E_{1B})} = \frac{N_A^{AB}(x)}{N_B^{AB}(x)} \frac{\sigma_A(E)}{\sigma_B(E)} \frac{[\epsilon(E)]_B^{AB}}{[\epsilon(E)]_A^{AB}} \quad (2.22)$$

$$\approx \frac{N_A^{AB}(x)}{N_B^{AB}(x)} \left(\frac{Z_A}{Z_B} \right)^2 \frac{[\epsilon(E)]_B^{AB}}{[\epsilon(E)]_A^{AB}}, \quad (2.23)$$

em que a notação é consistente com a figura 2.4.

A razão $[\epsilon(E)]_B^{AB}/[\epsilon(E)]_A^{AB}$ pode ser tomada como unitária dentro de um erro de 10% [17, 20]. A equação 2.22 é uma aproximação no sentido de que não se inclui uma correção devido à variação de δE com a penetração dos íons (efeito do “straggling”). Quando se toma a razão entre dois sinais, essa correção é da ordem de 5% na maioria dos casos [17, 20]. Assim, o perfil das concentrações relativas

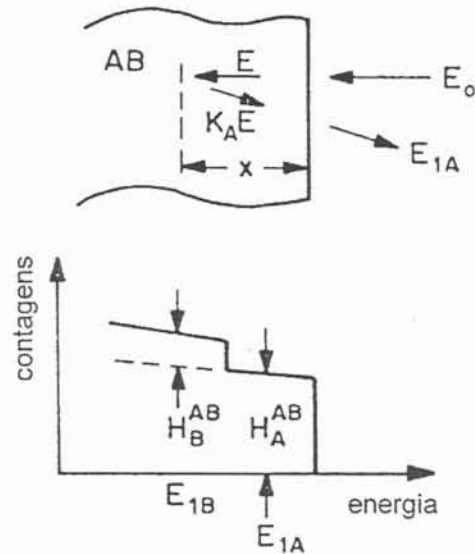


Figura 2.4: Perfilometria em uma amostra AB usando RBS. (Adaptado de [20].)

de A e B na amostra é aproximadamente dado por

$$\frac{N_A^{AB}(x)}{N_B^{AB}(x)} \approx \frac{H_A^{AB}(E_{1A})}{H_B^{AB}(E_{1B})} \left(\frac{Z_B}{Z_A} \right)^2. \quad (2.24)$$

Todos esses efeitos são levados em conta no programa RUMP [21, 22], que constitui uma ferramenta de uso conveniente para a simulação e o ajuste de espectros RBS. Além do tratamento apresentado, o programa automaticamente divide amostras espessas em subcamadas, passando a utilizar o equivalente a sucessivas aproximações da energia de superfície para os cálculos de perda de energia. Finalmente, concentrações relativas são expressas sem a aproximação de unitariedade para a razão entre fatores de seção de choque de freamento. Cálculos isolados de taxa de perda de energia e de alcance iônico (i.e., penetração até atingir o repouso) são convenientemente realizados com o programa TRIM [23].

2.2 Emissão de Raios Gama Induzida por Partículas (PIGE)

Empregando um feixe de íons de natureza e de energia adequadas, pode-se induzir reações nucleares por penetração na barreira eletrostática que provoca o espalhamento Rutherford, chegando ao domínio das interações nucleares de curto alcance. Energias típicas para que projéteis leves (prótons ou dêuterons, por exemplo) reajam com núcleos de número atômico médio (tipicamente, até o ferro, $Z = 26$) são de alguns milhões de elétron-volts. Para elementos pesados, as seções de choque de reação tendem a ser desprezíveis nessas energias, prevalecendo o espalhamento elástico até limites muito elevados.

O mecanismo básico das reações nucleares [24] envolve a formação de um núcleo composto em um estado altamente excitado, que se desintegra ou decai através da emissão de raio gama num intervalo de tempo muito curto. Os possíveis modos de desintegração do núcleo composto são chamados *canais abertos*. Pode-se representar um canal de uma reação nuclear como:



em que a é o núcleo do projétil, X é o núcleo-alvo, b é uma partícula leve emitida (que pode não existir para um dado canal), Y é o núcleo residual e $n\gamma$ representa uma possível cascata de raios gama. Se $n = 0$, nenhum raio gama é emitido; se $n = 1$, o núcleo decai por transição direta do estado excitado para o fundamental; $n > 1$ aplica-se aos casos em que estados excitados intermediários ocorrem com probabilidade finita. Os vários canais abertos para um núcleo instável são convenientemente apresentados em diagramas de energia (figuras 2.5

e 2.6) [25]. Processos do tipo (p,p) representam espalhamento elástico; (p,p'γ), espalhamento inelástico; (p,αγ), reação com desintegração e decaimento. Na notação $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$, p_0 denota emissão de próton com decaimento para o estado fundamental, diferenciando de p_1 em que o decaimento se dá para o primeiro estado excitado do núcleo do ^{17}O .

O balanço energético nos processos nucleares é tal que:

$$E_a + Q = E_b + E_Y + E_\gamma, \quad (2.26)$$

em que E_a , E_b e E_Y são as energias cinéticas das partículas correspondentes, E_γ o total da energia liberada a partir de emissão gama e Q é a energia correspondente à diferença do total das massas de repouso dos núcleos antes e depois da reação. Quando Q é positivo, a reação pode ocorrer para qualquer E_a ; quando é negativo, o canal correspondente é dito fechado, i.e., a reação é impossível a menos que E_a supere um limiar. Como consequência da conservação de energia, um feixe monoenergético de partículas leva a produtos de energia bem definida, correspondendo aos canais de reação e a seus valores Q associados. Esses valores dependem da energia do projétil e do ângulo de detecção através de relações cinemáticas similares à de RBS (equação 2.2) [27].

A determinação do número e da distribuição em energia das partículas geradas em reações nucleares com objetivo analítico dá origem à técnica de *análise por reações nucleares* (NRA); a detecção de raios gama, à *emissão de raios gama induzida por partículas* (PIGE). Assim como RBS, os métodos são considerados não destrutivos. A natureza dos processos nucleares confere a NRA e PIGE uma série de características [28]. São altamente específicas — mesmo isótopos podem ter comportamento completamente distinto frente às reações nucleares, o que não

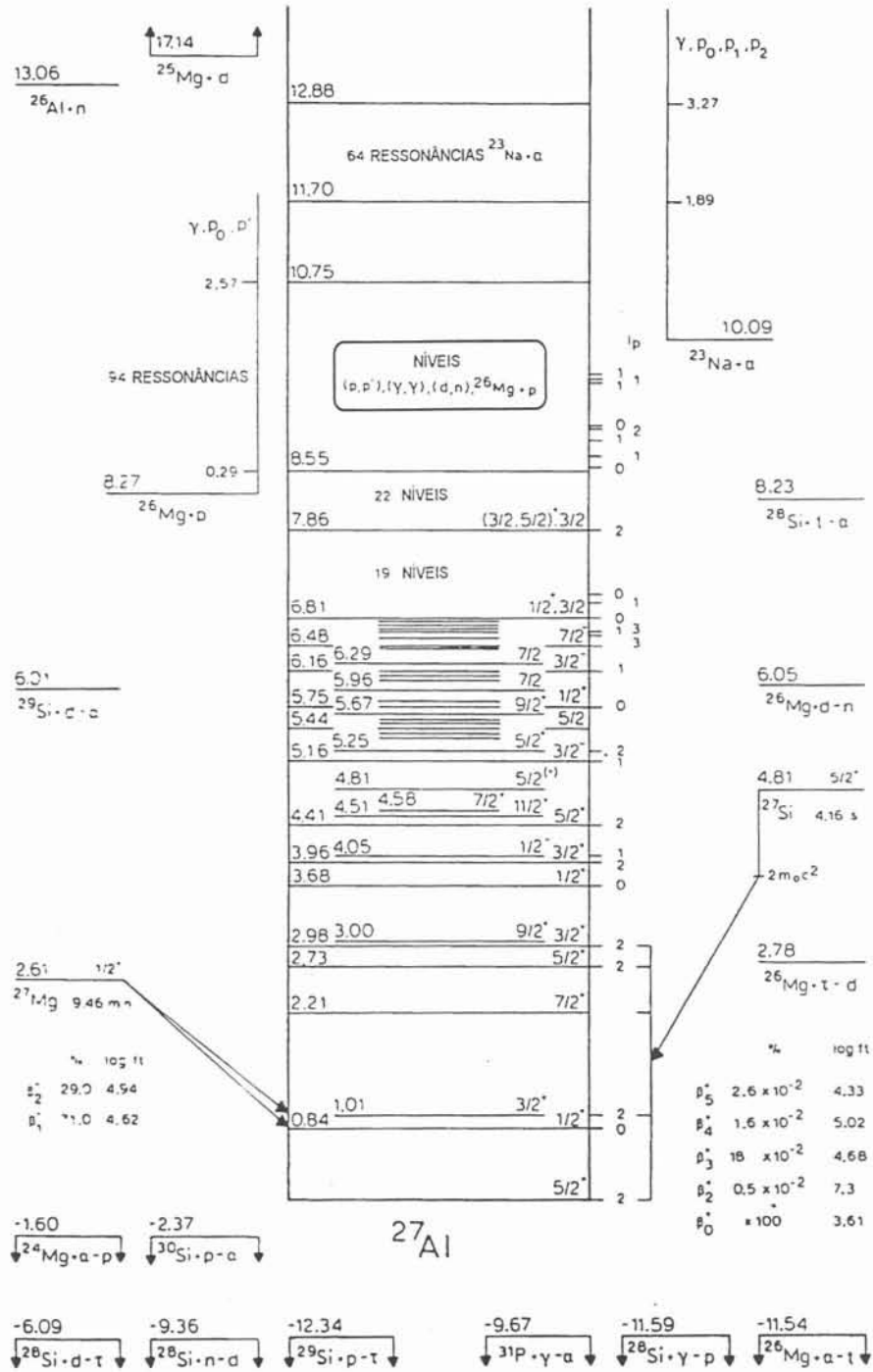


Figura 2.5: Diagrama de níveis de energia para o núcleo do ^{27}Al , incluindo os níveis formados no espalhamento inelástico de prótons (indicação no detalhe). (Adaptado de [26].)

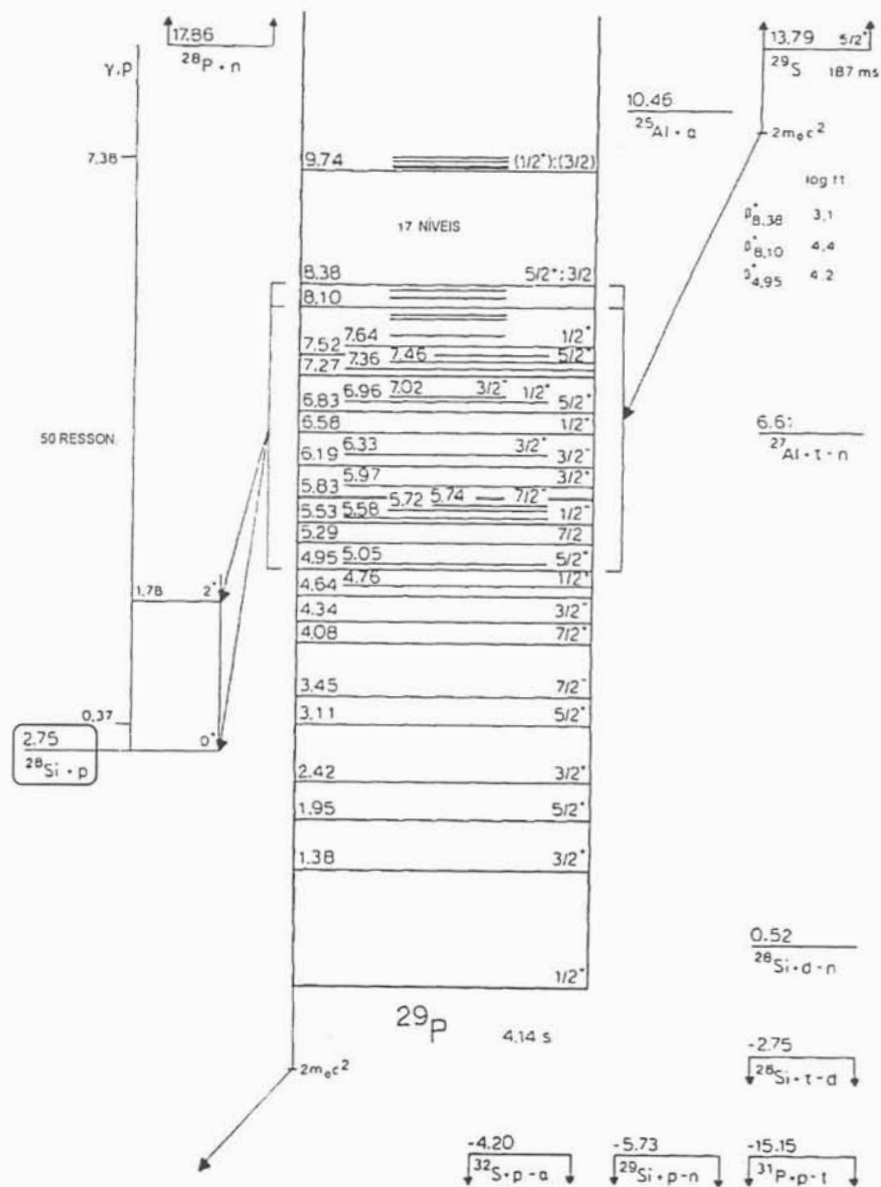


Figura 2.6: Diagrama de níveis de energia para o núcleo do ^{29}P , formado pela reação entre prótons energéticos e o ^{28}Si (indicação no detalhe). (Adaptado de [26].)

ocorre, por exemplo, em RBS — permitindo a realização de análise qualitativa. Além disso, os resultados são quantitativos, tipicamente dentro de 1% de erro, com sensibilidade de até 10^{-12} g de matéria. Contudo [25], as seções de choque para reações nucleares (figura 2.7) não têm valor ou variação com a energia facilmente calculáveis. A interpretação dos espectros em energia, portanto, depende de seções de choque tabeladas ou da comparação direta com padrões. O fato de essas seções de choque somente apresentarem valores significativos para núcleos com $Z < 26$ faz de *NRA* e *PIGE* excelentes técnicas para observar elementos leves, especialmente quando dispersos em matrizes pesadas, complementando assim a técnica de RBS. *NRA* pode ser usada para perfilometria; *PIGE*, somente quando realizada nas proximidades de uma ressonância estreita da curva de seção de choque.² Em *PIGE*, toda a informação analítica está contida na área sob o sinal correspondente ao raio gama gerado em uma dada reação.

Com *PIGE* aplicada a uma amostra espessa,³ o número de raios gama produzidos é proporcional à integral da seção de choque diferencial de zero à energia de incidência (figura 2.8). Desde que o aumento na produção de raios gama supere o aumento da radiação de fundo, a sensibilidade analítica é melhorada com o aumento da energia dos íons [5]. É fundamental que o perfil de concentração do nuclídeo em análise seja o mesmo em diferentes amostras para que os resultados sejam comparáveis. Para perfis distintos, amostras com a mesma concentração média do nuclídeo apresentarão integrais de área diferentes em *PIGE*, dado o efeito de a seção de choque variar com a energia das partículas incidentes. Se a forma dessa variação é conhecida, um perfil até pode ser obtido caso se conheça

²Para que se possa realizar perfilometria, a energia com que um produto é detectado deve estar diretamente relacionada à profundidade na amostra em que foi gerado. Isso só é verificado nos casos em que os produtos são partículas ou quando se faz uso de uma ressonância estreita na curva de seção de choque.

³No contexto, “espessa” significa “mais espessa que o alcance dos íons”.

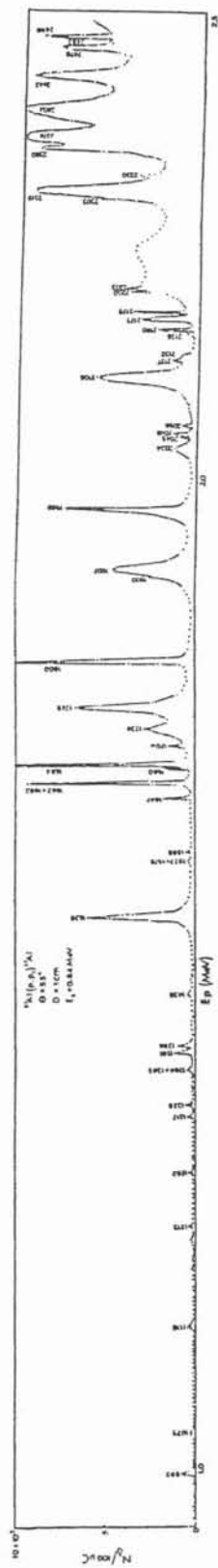


Figura 2.7: Gráfico de seção de choque em função da energia das partículas incidentes para o espalhamento inelástico $^{27}\text{Al}(p,p_1\gamma)^{27}\text{Al}$. (Adaptado de [29].)

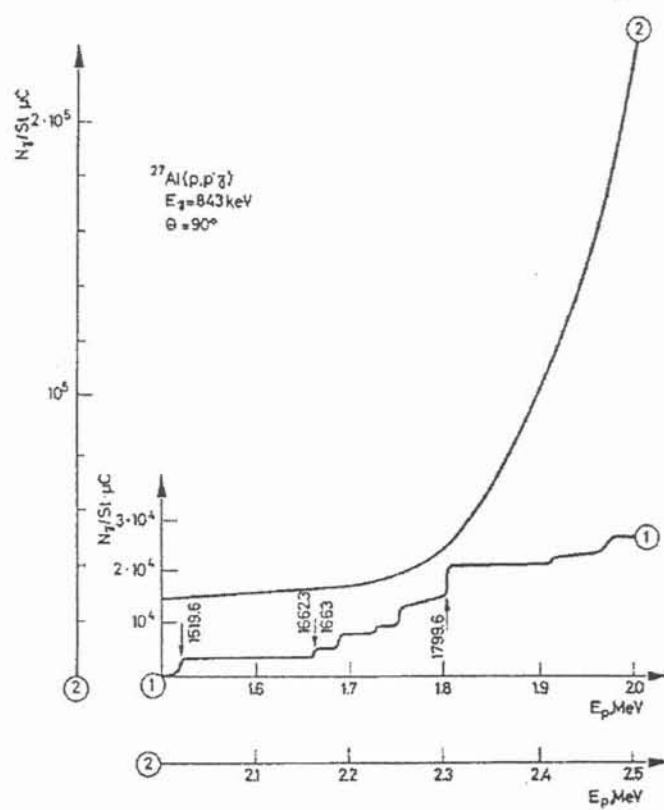


Figura 2.8: Intensidade absoluta dos raios gama de 844 keV produzidos no espalhamento inelástico $^{27}\text{Al}(p,p_1\gamma)^{27}\text{Al}$ em função da energia dos prótons incidentes; observe-se a mudança de escala representada por 1 e 2. (Reproduzido de [30].)

a concentração total do isótopo; por outro lado, é só conhecendo (ou supondo) um perfil que se pode chegar à concentração total.

Considere-se PIGE aplicada a uma amostra homogênea e espessa com o objetivo de determinar a concentração de um dado elemento por comparação com um padrão [5]. O número Y de raios gama detectados em uma análise é:

$$Y = QN \int_0^{E_0} \frac{\sigma(E)dE}{dE/dx}, \quad (2.27)$$

em que Q é o número de partículas que atinge a amostra, N é a densidade volumétrica de átomos-alvo, E_0 é a energia de incidência do feixe, $\sigma(E)$ é a seção de choque para reação e dE/dx é a taxa de perda de energia para os íons penetrando na amostra. Se uma amostra e um padrão têm aproximadamente o mesmo dE/dx , o número relativo de raios gama detectados é proporcional somente à concentração de átomos-alvo e ao número de partículas incidentes. Por comparação da amostra desconhecida (u) com o padrão (K), tem-se:

$$\frac{Y_u}{Y_K} = \frac{Q_u N_u}{Q_K N_K}. \quad (2.28)$$

Se, assim como discutido no exemplo de aplicação da RBS, o que se deseja é a razão entre as concentrações de dois elementos A e B (agora homogeneamente distribuídos em profundidade),

$$\frac{(N_A/N_B)_u}{(N_A/N_B)_K} = \frac{(Y_A/Y_B)_u}{(Y_A/Y_B)_K}. \quad (2.29)$$

Se o que se deseja é a concentração absoluta de A ou B, a integral na equação 2.27

deve ser avaliada ou, alternativamente, aproximada por

$$\int_0^{E_0} \frac{\sigma(E)dE}{dE/dx} \approx \frac{1}{\langle dE/dx \rangle} \int_0^{E_0} \sigma(E)dE. \quad (2.30)$$

Mesmo em materiais simples, contudo, taxas de perda de energia não são conhecidas com menos de 5 a 10% de erro. Um procedimento análogo, porém mais confiável que o uso da equação 2.29, é a comparação de resultados com uma curva de calibração construída a partir de diversos padrões semelhantes às amostras que se deseja analisar.

2.3 Instrumentação

Tanto em RBS quanto em PIGE são necessários íons energéticos para interação com o material em análise e detectores apropriados para os fenômenos produzidos. A instrumentação correspondente consta de fonte e acelerador de íons, câmara de análise incluindo detectores para partículas (RBS) ou raios gama (PIGE) e módulos eletrônicos para aquisição e tratamento de dados. Esses elementos são descritos a seguir.

No sentido mais amplo, um acelerador [31] é um instrumento que modifica a velocidade de uma partícula, seja ela um elétron, pósitron, íon positivo ou negativo (atômico ou molecular), ou ainda uma molécula com momento de dipolo elétrico permanente. Para acelerar partículas carregadas, empregam-se campos elétricos, campos magnéticos ou a combinação dos dois. O método mais simples consiste em submetê-las ao campo elétrico correspondente a uma diferença de potencial produzida por retificação de tensão alternada ou pelo transporte mecânico de cargas (gerador de Van de Graaff). Esse é o princípio dos chamados *aceleradores de corrente direta*, os mais empregados para fins de modificação e

análise de materiais com feixes de íons. Constituem outras classes os aceleradores lineares que operam com microondas (“linacs”) e os aceleradores circulares (como ciclotron, bétatron e síncrotron). Os aceleradores de corrente direta permitem adequado controle do tamanho do feixe (i.e., da área irradiada sobre a amostra) e de sua corrente, com dispersão de energia tipicamente baixa ($\Delta E/E < 1/1000$) em torno de um valor nominal que se pode variar de forma contínua em um intervalo muito amplo. Constituem-se por fonte de íons, terminal de alta voltagem, tubo acelerador com dispositivos para focalização do feixe de íons, câmara de preparação ou análise e equipamentos para detecção dos processos induzidos pelo feixe (caso da aplicação analítica). A partir da fonte, todo o percurso do feixe de íons é realizado em vácuo ($<10^{-5}$ mbar).

Vários são os tipos de fontes de íons [32]. A mais comum é a fonte de plasma, em que um gás ou vapor é ionizado por meio de campos eletromagnéticos na faixa de radiofrequência (seção 3.3) ou ao ser atravessado por corrente elétrica; outro tipo é a fonte de “sputtering”, em que íons são produzidos por transferência de momentum quando da colisão de um feixe primário (geralmente, Cs^+) com um alvo sólido. A fonte de íons envolve ainda campos elétricos e magnéticos para aceleração inicial (até tipicamente 30 keV) e focalização dos íons produzidos, para que se possa introduzi-los no tubo acelerador propriamente dito. Visto que a fonte invariavelmente produz diversos íons diferentes, projetam-se os aceleradores em ângulo e utiliza-se um eletroímã (preferencialmente colocado entre a fonte e o tubo acelerador) para seleção (em razão massa/carga) dos íons a serem acelerados. O tubo acelerador é dividido em seções por meio de anéis metálicos — eletrodos nos quais se distribui a tensão de aceleração. São desenhados para produzir um campo elétrico praticamente uniforme em toda a extensão do tubo, minimizando a ocorrência de descargas e produzindo uma focalização que se mantém durante

toda a aceleração. Essa focalização é ainda controlada por meio de eletroímãs quadrupolares e/ou de eletrodos de varredura. A fim de diminuir o tamanho dos aceleradores, passou-se a envolvê-los em um meio dielétrico melhor que o ar em pressão atmosférica. Utilizam-se, sob pressão, misturas de nitrogênio e dióxido de carbono ou hexafluoreto de enxofre. Outra inovação consta da fabricação de aceleradores “tandem”. Neles, íons que deixam a fonte positivos passam por uma seção de troca de carga (preenchida com vapor de lítio ou outro elemento eletropositivo) e são conduzidos, com carga negativa, ao tubo acelerador, onde são atraídos por um terminal positivo. No caso de os íons produzidos serem originalmente negativos, a troca de carga é suprimida. Junto ao terminal positivo, passam por uma seção contendo um gás ou vapor (normalmente, N_2) ou por uma folha muito delgada de carbono, para que quase todos os íons emergentes tenham perdido elétrons. Com carga positiva, são novamente acelerados, agora por repulsão do terminal. Diferenças de potencial da ordem de vários milhões de volts são obtidas utilizando-se circuitos multiplicadores de voltagem, que multiplicam e retificam a tensão produzida por um transformador (figura 2.9). Seguindo o tubo acelerador, geralmente encontra-se um segundo eletroímã que permite direcionar o feixe de íons para uma de várias estações experimentais, construídas de acordo com a aplicação em modificação ou análise de materiais e, neste caso, ainda de acordo com as espécies a serem detectadas (partículas, raios gama ou raios X). O Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS conta com um acelerador Tandetron 4130 HC (High Voltage Engineering Europa B.V.), equipado com fontes de íons dos tipos sputtering e de plasma, com tecnologia “tandem”, até 3 MV de tensão no terminal e quatro estações experimentais em linhas distintas: PIXE, RBS e NRA, implantação iônica e PIGE (figura 2.10).

Em PIGE, realiza-se a contagem de raios gama, com a necessidade de classi-

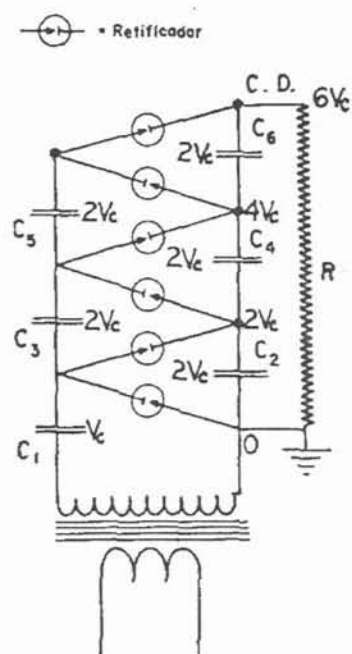


Figura 2.9: Esquema de um circuito multiplicador de tensão. A voltagem no terminal é a soma das voltagens nos capacitores C_2 , C_4 e C_6 , multiplicando por seis a tensão de pico do transformador. (Adaptado de [31].)

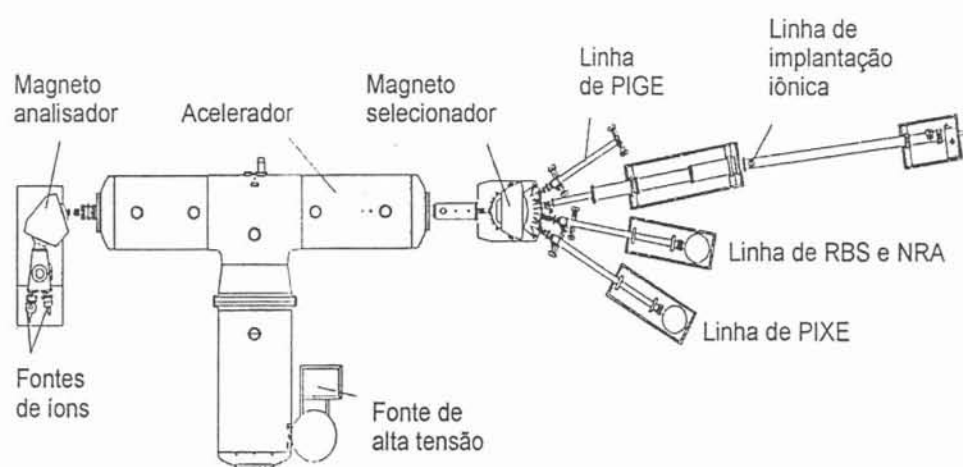


Figura 2.10: Esquema da vista superior do acelerador Tandetron 4130 HC no IF-UFRGS.

ficá-los em energia. Situação semelhante surge em RBS com relação a partículas retroespalhadas. Uma maneira conveniente de obter tal resultado é converter cada sinal original em um pulso de tensão de amplitude proporcional à energia da radiação, o que se faz a partir de detectores. No caso de espectroscopia gama, utilizam-se convenientemente *detectores de cintilação*; na espectroscopia de partículas, *detectores de barreira de superfície*.

Um cintilador é uma substância sólida ou líquida em que a energia da radiação incidente é transferida aos elétrons, sendo depois emitida na forma de luz visível ou ultravioleta. Tratando-se de espectroscopia gama, apenas três dos vários mecanismos de interação da radiação com a matéria têm importância: absorção fotoelétrica (absorção do raio gama com emissão de um elétron), espalhamento Compton (espalhamento inelástico do raio gama acompanhado de emissão eletrônica) e produção de pares elétron-pósitron. A absorção fotoelétrica predomina para raios gama de baixa energia (até algumas centenas de quiloelétron-volts), a produção de pares predomina para raios gama de alta energia (acima de 5–10 MeV) e o espalhamento Compton é o processo mais provável no intervalo entre esses extremos. Os números atômicos Z dos constituintes do meio de interação têm forte influência sobre as probabilidades relativas dessas três interações. A mais notável dessas variações envolve a seção de choque para a absorção fotoelétrica, que varia aproximadamente com $Z^{9/2}$.

Idealmente, um raio gama deposita toda a sua energia E no cintilador promovendo E/e excitações eletrônicas através de uma banda proibida e . No material puro, a emissão de fótons com energia correspondendo exatamente à banda proibida seria atenuada por auto-absorção. Os cintiladores preferidos para espectroscopia gama são cristais inorgânicos contendo elementos pesados nos quais são introduzidas quantidades controladas de impurezas (os chamados ativadores).

Os constituintes pesados favorecem a formação de pares elétron-lacuna, e as impurezas produzem estados eletrônicos na banda proibida, resolvendo o problema da auto-absorção. Após a formação de um par devido à incidência de um raio gama, a lacuna difunde rapidamente até um ativador, ionizando-o, ao passo que o elétron migra através do cristal até encontrar um ativador já ionizado. Nesse ponto o elétron pode ser capturado, criando uma impureza neutra. Se o ativador passa a um estado excitado com transição permitida para o fundamental, sua relaxação ocorrerá muito rapidamente e com alta probabilidade de emissão do fóton correspondente; caso contrário, a relaxação é retardada. Se o ativador é adequadamente escolhido, a transição ocorre no intervalo do ultravioleta-visível. Além do cristal ou líquido cintilador propriamente dito, compõem o detector de cintilação um tubo fotomultiplicador (que converte a radiação luminosa em pulso de corrente elétrica) e um pré-amplificador (em que o pulso de corrente passa a pulso de tensão).

Dois cintiladores inorgânicos comuns são o iodeto de sódio ativado por tálio (NaI(Tl)) e o germanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, também designado simplesmente por BGO). A propriedade mais notável do NaI(Tl) é sua eficiência luminosa. Sua resposta a raios gama é próxima de linear sobre a maior parte do intervalo de energias significativo. Contudo, o cristal é relativamente frágil e muito higroscópico. Além disso, já se detectou até 9% do rendimento luminoso total como resultado de relaxação retardada. O germanato de bismuto tem recebido atenção principalmente porque o elevado número atômico do bismuto ($Z = 83$) leva a uma elevada seção de choque de fotoabsorção. Permite a fabricação de detectores compactos, resistentes e de eficiência final superior à dos de NaI(Tl).

Por várias razões, o espectro detectado a partir de uma fonte gama monoenergética não coincide com o emitido. O *fotopico* corresponde à absorção total

da energia do fóton incidente no cristal, por efeito fotoelétrico. Tem a forma da distribuição normal devido à distribuição de velocidades dos íons no cristal e dos átomos do fotocátodo no momento da interação. A fração da radiação incidente no detector que sofre espalhamento Compton dá origem ao chamado *contínuo Compton*. O sinal aparece como contínuo a energias um pouco inferiores à do fotopico, pois a energia dos raios gama espalhados depende do ângulo de espalhamento, e todos os ângulos de espalhamento ocorrem com probabilidade finita. Um fóton gama pode ainda interagir com o campo elétrico de um núcleo no material absorvente, criando um par elétron/pósitron. Da energia inicial do fóton, 1,022 MeV são consumidos na formação do par, e o restante aparece como a soma das energias cinéticas do elétron e do pósitron. A aniquilação desse pósitron por colisão com um elétron no cintilador dá origem a dois fótons de 0,511 MeV. Se um desses fótons não tem tempo de depositar sua energia no detector até que a eletrônica registre o sinal, surgem um *pico de escape* 0,511 MeV abaixo do fotopico e um *pico de aniquilação* a 0,511 MeV. Se nenhum dos dois fótons deposita sua energia em tempo hábil, surgem um *pico de duplo escape* 1,022 MeV abaixo do fotopico e um pico a 1,022 MeV ou dois picos de aniquilação a 0,511 MeV. *Picos de retroespalhamento* surgem geralmente entre 0,20 e 0,25 MeV quando a radiação gama original sofre espalhamento Compton em algum material próximo ao detector. Dois raios gama penetrando no detector simultaneamente ou dentro do período de resolução aparecem como um *pico soma*, na energia correspondente à soma das energias dos fótons originais. *Raios X característicos* podem ser produzidos na relaxação de átomos que sofreram emissão fotoelétrica por efeito de um raio gama, sendo registrados no espectro. Finalmente, um contínuo de *radiação de freamento* (“Bremsstrahlung”) é registrado devido à emissão de radiação por elétrons energéticos sofrendo deceleração no detector. Em geral, o somatório

desses efeitos é fortemente dependente do tamanho e da razão superfície/volume do detector, bem como da geometria experimental (principalmente, distância da fonte). Não há fórmula simples para a função de resposta de um detector de cintilação. Um espectro experimentalmente obtido constitui-se da soma dos vários fenômenos mencionados *para cada raio gama* com energia distinta que atinge o detector.

Em se tratando de espectroscopia de partículas, o fenômeno físico de importância para efeito de detecção é a produção de pares elétron-lacuna quando um íon atravessa um semicondutor com sua típica estrutura de bandas (i.e., banda proibida de 1 a 5 eV). A grandeza de interesse prático é a energia média dispendida pela partícula carregada para produzir um par elétron-lacuna. Experimentalmente, verifica-se que essa quantidade é largamente independente da energia da radiação incidente. Essa importante simplificação permite a interpretação do número total de pares elétron-lacuna produzido em termos da energia de incidência da radiação, desde que a partícula seja totalmente freada dentro do volume ativo do detector.

Os detectores de barreira de superfície são junções p-n que, sob polarização reversa, permitem a coleta de cargas que são disponibilizadas pela produção de pares elétron-lacuna (antes da incidência da radiação, o número de portadores móveis na zona de depleção é desprezível). Uma desvantagem potencial desses detectores é sua sensibilidade à luz. Os finos contatos superficiais são transparentes, e fótons podem atingir a região ativa. A energia dos fótons de luz visível, de 2 a 4 eV, é superior à energia de banda proibida da maioria dos semicondutores, e pares elétron-lacuna podem, portanto, ser indesejavelmente produzidos. Por isso, utilizam-se detectores de barreira de superfície sempre ao abrigo da luz. A fina janela de entrada também faz o detector sensível a dano por exposição a vapores,

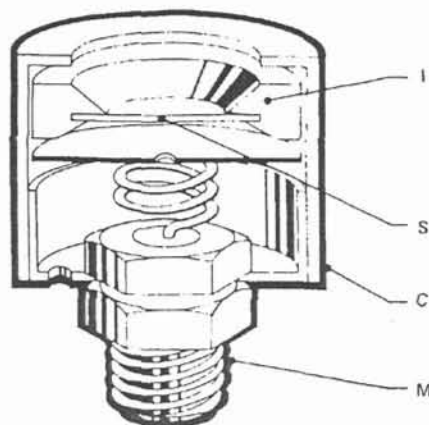


Figura 2.11: Seção transversal de um típico detector de barreira de superfície, constituído por uma lâmina de silício (S) alojada em um anel de cerâmica (I) metalizado. A superfície frontal é conectada ao envólucro (C) e aterrada, enquanto a outra é conectada ao condutor central e ao conector coaxial (M). (Adaptado de [33].)

e nunca deve ser diretamente tocada. Um diagrama de seção transversal para um típico detector de barreira de superfície é mostrado na figura 2.11.

Barreiras de superfície de silício em temperatura ambiente são quase ideais para detecção de partículas alfa e de outros íons leves. A típica resolução em energia é da ordem de 20 keV FWHM. A região sensível (correspondente à camada de depleção na junção p-n) em detectores comuns é limitada a 1 mm ou menos. No caso geral de a depleção do detector ser maior ou igual ao alcance dos íons incidentes, a resposta do detector é muito simples. Para partículas monoenergéticas incidentes, observa-se um único sinal, pois não há processos competitivos que possam espalhar significativamente os íons ou de outro modo levar a deposição parcial de energia. Ao detector acopla-se uma eletrônica adequada para converter em pico de tensão a corrente elétrica inicialmente produzida.

O registro de espectros a partir dos sinais de tensão gerados pelos detectores de cintilação ou de barreira de superfície e dispositivos acoplados faz-se com

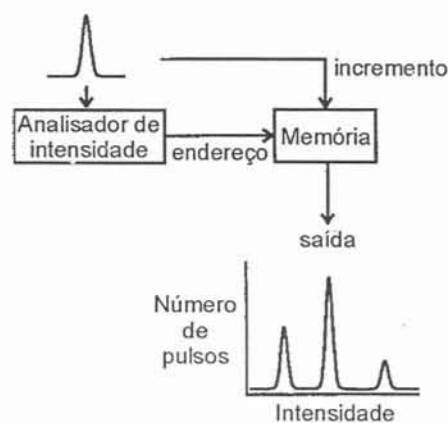


Figura 2.12: Esquema de funcionamento do analisador de intensidade de pulso (PHA). O analisador determina a intensidade de um pulso e seleciona o canal de memória apropriado, incrementando seu conteúdo de uma unidade. (Adaptado de [34].)

um *analisador multicanal* (MCA) no modo de *análise de intensidade de pulso* (PHA). O MCA consta de uma seqüência de registradores; cada pulso de entrada, uma vez digitalizado, é analisado com relação a sua amplitude sob o controle de um discriminador e o canal de memória correspondente tem seu conteúdo incrementado em uma unidade (figura 2.12). Com isso, acumulam-se em um canal específico todos os pulsos de entrada em um dado intervalo de amplitudes. No conjunto dos canais, obtém-se um histograma do número de pulsos em função de suas amplitudes. Uma limitação da técnica é que o intervalo com que pulsos individuais chegam ao analisador não deve ser menor que o necessário para que suas intensidades sejam analisadas e a memória apropriada seja endereçada e incrementada. Quando isso ocorre, dois ou mais pulsos são classificados como um só, de intensidade igual à soma dos que o originaram (caso do pico soma na espectroscopia gama); esse é o “empilhamento” ou “pile-up”.

Apresentam-se esquemas completos para a eletrônica de detecção nas espectroscopias gama e alfa nas figuras 2.13 e 2.14. No primeiro caso, o detector produz

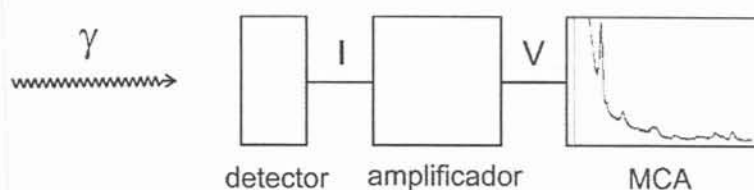


Figura 2.13: Esquema de instrumentação para espectroscopia gama. “I” e “V” referem-se à natureza do sinal transmitido (pulso de corrente elétrica ou tensão, respectivamente).

pulsos de tensão pré-amplificados de intensidade da ordem de milivolts, que passam a décimos de volt na saída do amplificador. Na espectroscopia de partículas, é preciso utilizar o detector dentro da câmara de análise, o que torna inconveniente o acoplamento de um pré-amplificador na mesma peça. O detector produz pulsos de corrente de intensidade da ordem de nanoampéres. O pré-amplificador converte esses sinais em pulsos de tensão de alguns milivolts, que na saída do amplificador chegam, assim como no caso anterior, a décimos de volt.

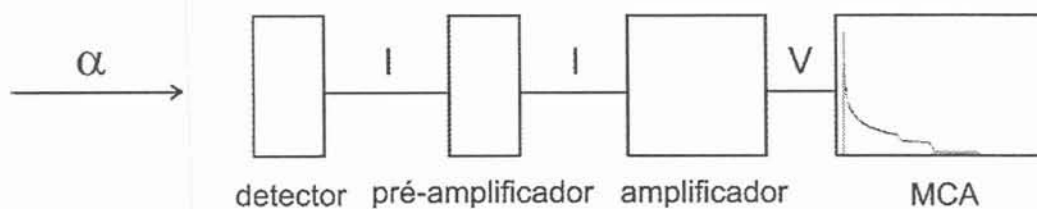


Figura 2.14: Esquema de instrumentação para espectroscopia alfa. “I” e “V” referem-se à natureza do sinal transmitido (pulso de corrente elétrica ou tensão, respectivamente).

Capítulo 3

Matérias-Primas e Técnicas de Preparação e Análise em Catálise

Nesse capítulo, definem-se os metallocenos como classe de compostos químicos, apresentam-se suas vantagens como catalisadores para a produção de polímeros e esclarece-se a necessidade de heterogeneizá-los para que sejam convenientemente aplicados na indústria. A sílica, principal suporte para heterogeneização, é discutida a seguir, assim como o enxerto, técnica aplicada neste trabalho. Por fim, apresenta-se a técnica analítica usualmente aplicada à caracterização composicional de catalisadores heterogêneos, com a qual validam-se aqui resultados obtidos por RBS e PIGE.

3.1 Catalisadores Metalocênicos

Define-se como metalloceno (figura 3.1) todo o composto formado por ligantes tipo ciclopentadienila, substituídos (Ind, ...) ou não (Cp), unidos a um metal de transição do grupo 4, 5 ou 6 da classificação periódica. São também

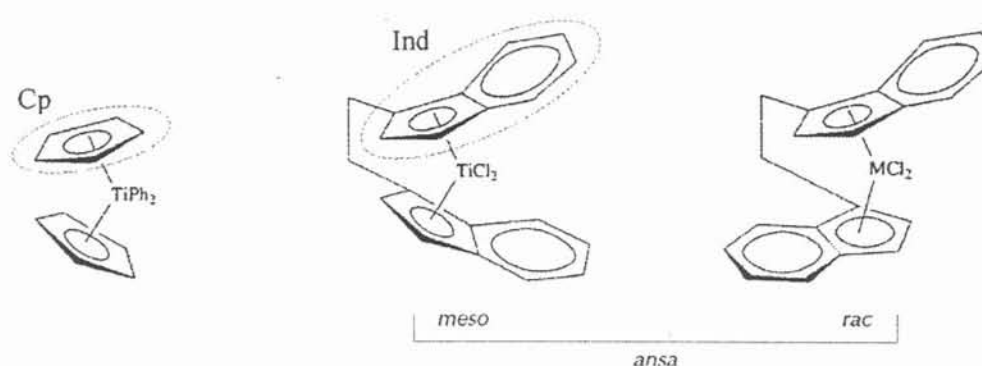


Figura 3.1: Exemplos de metalocenos. Cada vértice nas figuras representa um átomo de carbono; hidrogênios não são mostrados. Os termos *meso* e *rac* referem-se à simetria das estruturas, e *ansa* indica a ligação tipo “ponte” entre os anéis derivados do Cp. (Adaptado de [35].)

designados a partir do metal constituinte, dando origem aos termos “zirconoceno”, “titanoceno” e “hafnoceno”, por exemplo. Desde o final da década de 70, essa classe de compostos tem sido aplicada, junto com cocatalisadores do tipo alquilalumínio, à polimerização de olefinas.¹ Os sistemas formados por precursor catalítico metaloceno aliado a cocatalisador alquilalumínio constituem a quinta geração de catalisadores Ziegler-Natta, também chamada Kaminsky-Sinn ou “single-site” [36].²

Os metalocenos enquanto classe são extremamente versáteis, mas cada catalisador fornece um produto de características bem definidas. Tal especificidade é decorrência da existência de praticamente uma só configuração de centro ativo para polimerização junto ao átomo metálico. O grande trunfo desses catalisadores é permitir a *engenharia molecular*, i.e., que se determine em nível atômico as propriedades macroscópicas do produto a ser formado [36]. As relações estruturais entre catalisador e polímero têm sido empregadas na tentativa de estabelecer

¹Olefinas são compostos que exibem ligação dupla entre carbonos, a partir da qual dá-se a polimerização.

²Essa classificação varia entre diferentes autores.

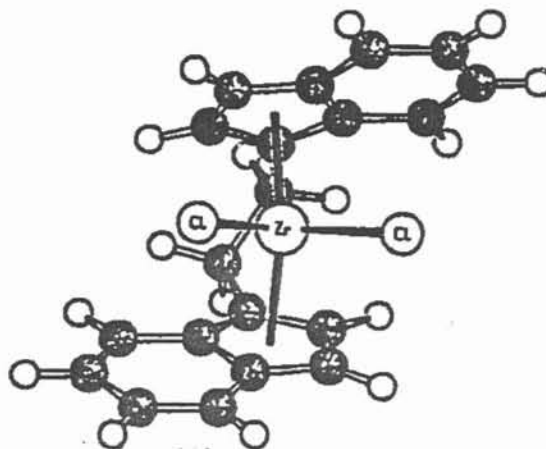


Figura 3.2: Estrutura do dicloreto de *rac*-etanobis(indenil)zircônio, *rac*-(en)(ind)₂ZrCl₂. Os círculos cheios representam carbono; os vazados, hidrogênio. (Reproduzido de [37].)

o mecanismo geral da polimerização por metaloceno, que difere do proposto para os catalisadores Ziegler-Natta convencionais [37]. Até o momento, todos os metalocenos que produzem polímeros de qualidade são de metal de transição do grupo 4 (Ti, Zr, Hf) [38]. Neste trabalho, utiliza-se o metaloceno dicloreto de *rac*-etanobis(indenil)zircônio, *rac*-(en)(ind)₂ZrCl₂ (figura 3.2), que se tem mostrado ativo, sob diferentes condições, nas polimerizações de eteno, propeno, ciclobuteno, ciclopenteno e norborneno (figura 3.3).

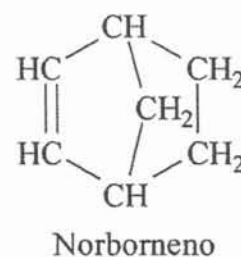
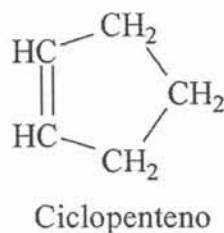
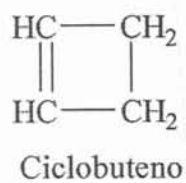
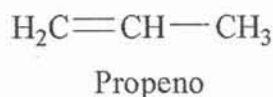
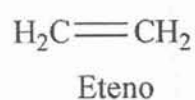


Figura 3.3: Alguns monômeros polimerizados pelo *rac*-(en)(ind)₂ZrCl₂.

Tabela 3.1: Produção de poliolefinas com metallocenos estimada em meados dos anos 90. (Adaptado de [39].)

Polímero	Fabricante	Prod. prevista (10^3 ton ano $^{-1}$)
Polietileno	Dow	50
	Exxon	100
	Mitsui	100
	Mitsubishi	100
	Union Carbide	300
Polipropileno	Mitsui Toatsu	75
	Hoechst	100
	Exxon	100

Dadas as suas qualidades, os sistemas catalíticos metallocênicos vêm sendo progressivamente adotados na indústria de polímeros (tabela 3.1). Contudo, alguns fatores ainda restringem sua aplicação. Um deles é o fato de os metallocenos atuarem em meio homogêneo (geralmente, soluções em tolueno), quando a grande maioria das plantas industriais em atividade opera com sistemas heterogêneos. Isso dificulta a adaptação de tecnologia, forçando a remodelação total ou a construção de plantas novas. Outra decorrência do emprego de catálise homogênea é a falta de controle morfológico sobre o polímero. Os atuais sistemas Ziegler-Natta heterogêneos permitem a obtenção direta de polímeros esferoidais, com granulometria controlada, o que é tecnologicamente importante na aplicação desses materiais. Polímeros obtidos em meio homogêneo exigem processamento adicional após a síntese. Além disso, os metallocenos demandam elevadas quantidades de metilaluminoxana (MAO) para que elevadas atividades sejam observadas. A MAO (figura 3.4) é um organoalumínio caro, perigoso e de síntese difícil, obtido por hidrólise controlada do trimetilalumínio (TMA). Comumente, a MAO é requerida em razões que vão de 800 a 1500 mol de alumínio por mol de metal. Com isso, a atividade de zirconocenos na produção de polietileno é da ordem de

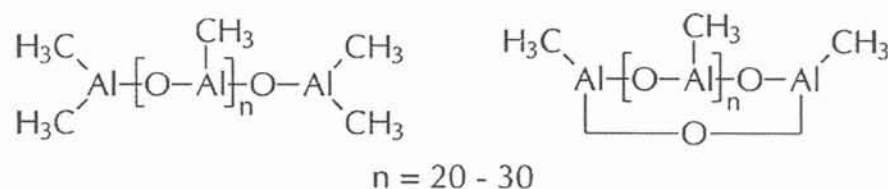


Figura 3.4: Esquemas estruturais da MAO.

$50 \text{ (kg polímero) (g metal)}^{-1} \text{ (atm monômero)}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Os inconvenientes têm levado a uma contínua busca de alternativas aos sistemas metallocênicos originais. Os desafios que se colocam são: (a) tirar o catalisador da fase em que se encontram monômero e polímero — isso deve amenizar o problema da transferência de tecnologia e, dependendo de como for realizado, conferir controle morfológico aos processos; (b) substituir a MAO ou encontrar condições de operação em que as quantidades requeridas sejam drasticamente reduzidas. Superar esses desafios sem perder a especificidade e a atividade dos sistemas metallocênicos é o grande objetivo que atualmente se coloca à pesquisa de catalisadores Ziegler-Natta.

3.2 Heterogeneização de Metallocenos

Os sistemas catalíticos de maneira geral dividem-se em dois grandes grupos: homo e heterogêneos. A catálise homogênea ocorre em fase líquida, com catalisador e reagentes dissolvidos. Já a heterogênea envolve geralmente um catalisador sólido (ou imobilizado sobre um sólido) atuando em meio a um gás ou líquido.

A heterogeneização dos catalisadores metallocênicos por imobilização sobre matrizes sólidas permitiria, em princípio, sua aplicação quase que direta nas plantas industriais em operação. Além disso, possibilitaria o desenvolvimento de novos e modernos processos em emulsão e em fase gasosa, que, por sua vez,

simplificariam operações e reduziriam custos de produção. Numerosos sistemas metalocênicos heterogeneizados vêm sendo propostos em nível experimental, e o que se tem verificado é que unicamente a partir da imobilização são atacados os três grandes problemas dos originais catalisadores Kaminsky-Sinn. Além da heterogeneização em si, existe controle morfológico, e constatou-se diminuição das quantidades de MAO necessárias à ativação dos sistemas ou mesmo completa substituição desse cocatalisador [40–42].

3.2.1 Sílica como Suporte

Uma das características importantes de um sistema heterogeneizado é a natureza do suporte sólido. De maneira geral, são propriedades desejáveis: (a) elevada área específica; (b) fácil acesso a sítios de fixação; (c) inércia química em relação ao meio em que será usado; e (d) resistências mecânica e térmica [43]. Suportes orgânicos (poliestireno, poliamidas, polisiloxanos e celulose) têm sido propostos e testados em nível acadêmico, mas os mais empregados em nível industrial são óxidos inorgânicos, como alumina (Al_2O_3), zeolitas (aluminosilicatos), sílica-alumina, óxido de magnésio (MgO) e sílica (SiO_2). Alumina, zeolitas e sílica-alumina apresentam sítios ácidos de Brønsted e de Lewis,³ podendo perder o requisito de inércia química. O óxido de magnésio, por sua vez, é alcalino. Em se tratando da heterogeneização de metalocenos, a sílica geralmente oferece o melhor conjunto de características [44].

Muitas são as variedades de sílica (óxido de silício amorfo) existentes. As mais importantes para efeito de aplicação em catálise são as sílicas-gel e as sílicas pirogênicas. As primeiras são obtidas por lavagem e dessecação do precipitado

³Um sítio ácido de Brønsted é capaz de doar um próton; um de Lewis, de aceitar um par de elétrons.



Figura 3.5: Reação de síntese das sílicas pirogênicas.

produzido na adição de ácidos minerais a soluções de silicatos alcalinos. Apresentam área específica entre 200 e 800 m² g⁻¹ e poros com diâmetro médio de 2 a 7 nm. As sílicas pirogênicas são obtidas do tetracloreto de silício (SiCl₄), por hidrólise em altas temperaturas (figura 3.5). O óxido assim obtido apresenta área específica entre 100 e 250 m² g⁻¹ e diâmetro médio de poro de 2 a 5 nm. Sua principal vantagem frente às sílicas-gel é a isenção de impurezas alcalinas e metálicas.

A superfície da sílica consiste em grupamentos silanol (Si-OH) e água fisissorvida. A maior parte da água é desorvida por aquecimento do material entre 250 e 350°C, sem afetar os grupamentos silanol, que podem ser dos tipos isolado, geminal ou vicinal (figura 3.6). Com o aumento da temperatura, água é progressivamente eliminada e os grupos silanol são convertidos a siloxano (figura 3.7). As ligações siloxano são consideravelmente reativas, dada a tensão residual nos ângulos formados: 94° entre O-Si-O, contra um normal de 109,5°, e 86° entre Si-O-Si, contra 152°. Esses ângulos retratam uma situação extrema, de formação de um anel de quatro membros, tendo-se demonstrado que até 500°C o que ocorre é a formação de anéis maiores e praticamente não tensionados, à semelhança

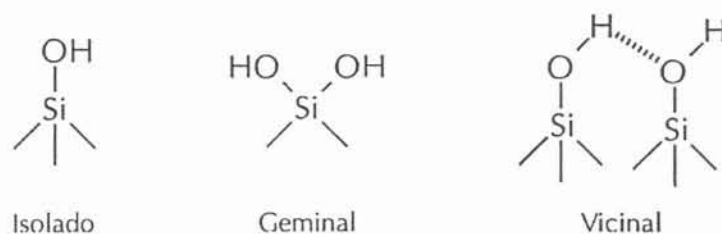


Figura 3.6: Natureza dos grupos silanol na superfície da sílica.

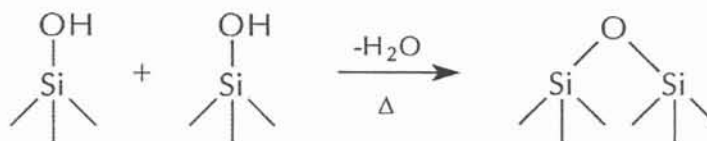


Figura 3.7: Conversão de grupos silanol em siloxano por desidratação.

dos que existem no volume da sílica. Nesse caso, a desidratação é irreversível e a reatividade do suporte fica restrita aos grupos OH das espécies silanol, cuja concentração superficial varia com a temperatura de acordo com a figura 3.8. A eliminação de água por aquecimento em pressão reduzida com a finalidade de expor os grupos silanol é chamada “ativação” da sílica.

3.2.2 Imobilização por Enxerto

Outro parâmetro a ser considerado em se tratando de sistemas suportados é o método de imobilização do precursor catalítico sobre o suporte escolhido [45]. Na deposição por *precipitação*, precipita-se um sal metálico sobre a superfície de um óxido por simples variação de pH numa suspensão. No método da *coprecipitação*, precipitam-se simultaneamente precursor catalítico e suporte, sendo que boa parte do primeiro permanece no volume da solução sólida resultante, sem que possa apresentar atividade, visto que a catálise heterogênea é um fenômeno estritamente de superfície. Por *troca iônica*, depositam-se seletivamente espécies carregadas sobre superfícies passíveis de ionização com carga contrária, simplesmente variando o pH da solução em que se encontra suspenso o suporte. Na *impregnação*, o suporte é tratado com um catalisador em solução e o solvente removido por evaporação, realizando-se a heterogeneização de forma praticamente quantitativa, mas sem controle sobre a variedade de espécies formadas (i.e. tanto podem existir espécies quimicamente ligadas quanto apenas fisissorvidas). Alguns orga-

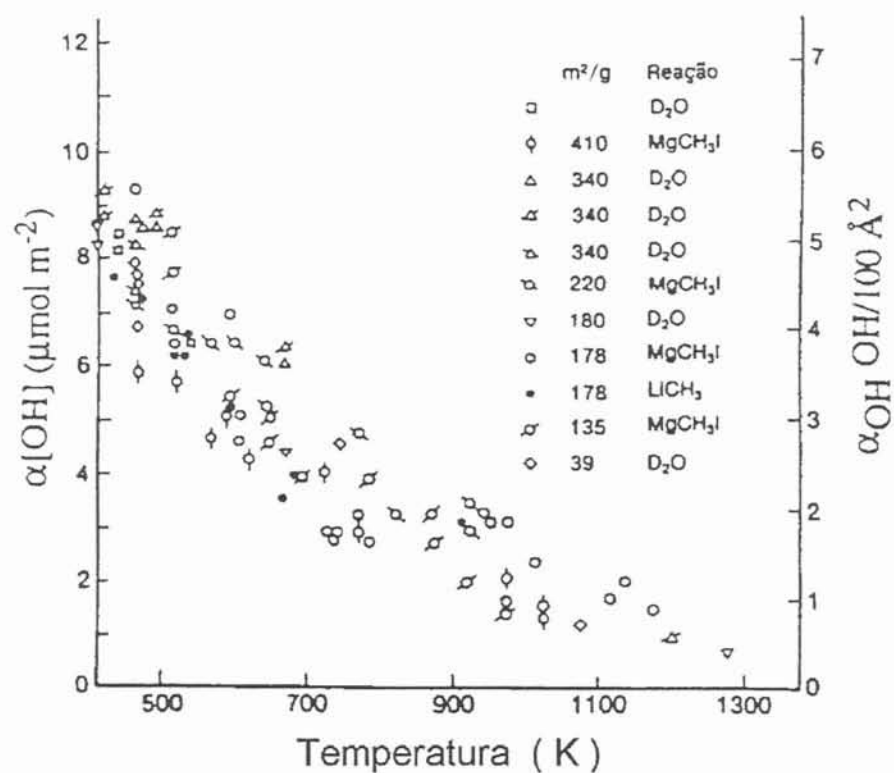


Figura 3.8: Concentração de grupos silanol na superfície da sílica em função da temperatura de ativação. A dispersão nos resultados deve-se ao emprego de diferentes variedades de amostras e de reagentes para dosagem. (Adaptado de [43].)



Figura 3.9: Fixação de um precursor catalítico a um suporte no processo de enxerto. M representa metal; L, ligante estável; X, ligante reativo; e Y, ligante reativo junto ao grupo S na superfície do suporte.

nometálicos voláteis são depositados *a partir do vapor*. Em comparação a esses métodos, o *enxerto* (“grafting”) alia maior controle e maior homogeneidade nos sítios catalíticos formados.

O enxerto consiste na fixação de um precursor catalítico por formação de ligações químicas fortes, covalentes ou de coordenação, com um suporte apresentando grupos funcionais específicos em sua superfície. Na prática, trata-se o suporte sob agitação numa certa temperatura e por um certo tempo com uma solução de um composto que apresente ligantes reativos, esperando a substituição de um deles por um grupo do suporte (figura 3.9). *Em se tratando da imobilização de metallocenos sobre sílica, a reação usualmente observada é entre ligações M-Cl e O-H, formando o produto volátil HCl e ligando o metal à superfície do suporte.* Uma ativação prévia do suporte é importante porque o enxerto deve envolver preferencialmente grupos silanol isolados. Grupos vicinais podem levar à substituição dos dois ligantes reativos, situação em que o catalisador deixa de ser ativo em posteriores reações de polimerização [46]. Depois do tratamento, o sistema é lavado com solvente limpo para remoção do precursor não fixado efetivamente (fisissorvido).

3.3 Análise Elementar Promovida por Plasma

A caracterização de um catalisador heterogêneo envolve uma série de aspectos químicos e físicos, e conseqüentemente, um grande número de técnicas analíti-

cas [47]. Tratando-se de caracterização composicional — mais especificamente, da dosagem de metais — uma técnica tem-se destacado por sua larga aplicação: a espectroscopia de emissão ótica induzida por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Essa seção tem por objetivo apresentar sucintamente as características [48] dessa técnica, tendo em vista seu uso neste trabalho para validação de RBS e PIGE aplicadas à catálise.

Por definição, um plasma é uma mistura gasosa contendo significativa concentração de cátions e de elétrons. Os cátions são capazes de absorver potência suficiente de uma fonte externa para manter uma temperatura em que a ionização é continuada e sustenta o plasma indefinidamente. Temperaturas de até 10000 K são encontradas em plasmas indutivamente acoplados.

A figura 3.10 é uma representação esquemática de uma fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP). Ela consiste em três tubos de quartzo concêntricos, através dos quais flui argônio gasoso. Ionização do argônio em fluxo é iniciada por uma faísca; os cátions resultantes e os elétrons associados interagem com um campo magnético variável (“H” na figura 3.10) produzido por uma espira de indução. Essa interação faz com que cátions e elétrons no domínio da espira movimentem-se de acordo com as trajetórias elípticas apresentadas na figura; aquecimento ohmico é o resultado da resistência dos cátions e elétrons a esse movimento.

Uma amostra introduzida na região quente de um plasma é decomposta em átomos e íons gasosos, num processo chamado *atomização*. Várias são as maneiras de se realizar essa introdução; tipicamente, realiza-se a nebulização pneumática de uma solução líquida do material que se deseja analisar. No processo de atomização, uma fração dos átomos e íons elementares formados sofre excitação eletrônica. Rápida relaxação das espécies excitadas ocorre com emissão de radiação na região do ultravioleta ou do visível, que pode ser detectada e, assim,

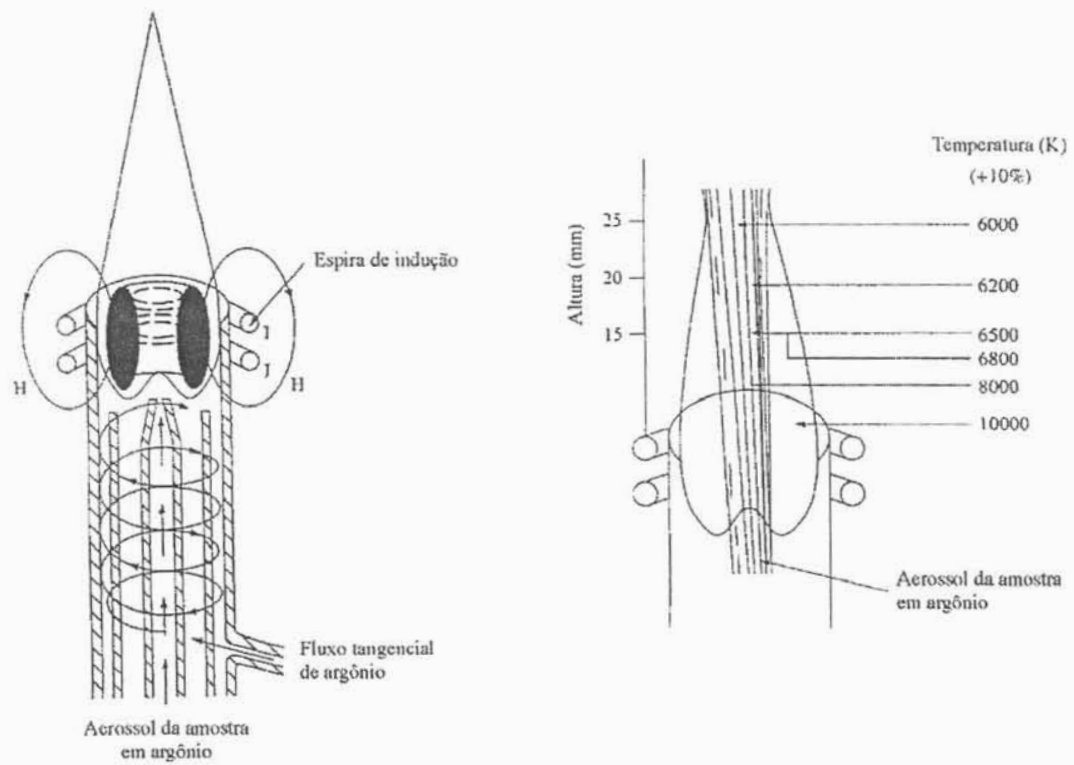


Figura 3.10: Fonte de plasma indutivamente acoplado, incluindo temperaturas típicas. (Adaptado de [48].)

utilizada para análise quali e quantitativa. Os métodos de análise baseados na detecção das linhas emitidas por átomos no estado gasoso são agrupados sob o título de espectroscopia de emissão ótica (OES). O plasma indutivamente acoplado é apenas uma das fontes de excitação eletrônica, sendo que sobre as demais (tipicamente, chama de acetileno e hidrogênio ou forno de grafite aquecido por efeito Joule) apresenta uma série de vantagens. Dentre elas, destacam-se reduzida interferência interelementar, possibilidade de análise multielementar simultânea, capacidade de excitação de elementos com tendência à formação de compostos refratários (dentre os quais encontra-se o zircônio), possibilidade de excitação de não metais e possibilidade de aplicação sobre várias ordens de grandeza de concentração (de mg L^{-1} e menos a g L^{-1}).

Embora existam métodos para introdução de amostras sólidas em plasmas, o mais comum e confiável é a nebulização pneumática. Nesse caso, é preciso ter como amostra uma solução, tipicamente aquosa. O trabalho com amostras sólidas, então, exige uma etapa de solubilização, tipicamente conduzida por decomposição ácida em alta temperatura e pressão. Aquecimento é realizado sobre chama ou em estufa ou, modernamente, empregando microondas [49]. A principal vantagem da decomposição com microondas sobre a convencional é a rapidez. Tipicamente, mesmo amostras consideradas difíceis podem ser decompostas em cinco a dez minutos. Em contraste, o mesmo resultado requer várias horas quando realizado pelo processo convencional. A técnica de microondas, assim, é largamente empregada em associação com a análise elementar promovida por plasma.

Na prática da análise por ICP-OES, constrói-se uma curva de calibração para o metal em análise (intensidade de emissão ótica em um certo comprimento de onda versus concentração) a partir de soluções padrão de concentração exatamente conhecida (geralmente preparadas por pesagem e diluição de sais metálicos está-

veis) e então analisa-se uma solução representativa da amostra, obtendo um valor de concentração (tipicamente expressa em mol L^{-1}). Tendo em vista a massa original de sólido (submetida a solubilização) e prováveis diluições na preparação da solução para análise, calcula-se a concentração do metal na amostra. No caso dos sistemas catalíticos, os resultados finais são tipicamente expressos em percentual mássico, “% p/p” (a quantidade de metal expressa em uma unidade de massa (por exemplo, grama) contida em cem unidades de massa do sistema catalítico). Essa unidade é conveniente para o cálculo da atividade catalítica, que envolve a massa de polímero produzida por uma dada massa de metal; visto que em catálise heterogênea o que se mede são as massas de sistema catalítico introduzido no reator e de polímero retirado, deve-se conhecer a massa de metal em uma dada massa do sistema catalítico.

Capítulo 4

Planejamento Experimental e Análise de Erro

Nesse capítulo, apresenta-se uma introdução às técnicas de análise multivariada, com ênfase nos planos fatorial completo de dois níveis e de Plackett-Burman. A seguir, discutem-se as várias formas de erro a que está sujeito um resultado experimental, incluindo técnicas estatísticas para avaliação de erro aleatório e análise de significância.

4.1 Técnicas de Análise Multivariada

Nos sistemas físicos de um modo geral, é grande o número de variáveis (também chamadas “fatores”) *potencialmente* significativas sobre uma ou mais propriedades. Quais são essas variáveis pode ser claro a partir do sistema em questão, mas não se pode apontar *a priori* as *realmente* significativas. Tradicionalmente, o estabelecimento de uma hierarquia em termos do efeito de diferentes variáveis sobre uma propriedade qualquer de um sistema dá-se pela realização de experi-

mentos em que, sistematicamente, varia-se um fator mantendo todos os outros constantes. Essa abordagem é sem dúvida melhor que qualquer estudo aleatório, mas apresenta dois defeitos importantes: (a) o custo ou o tempo necessário para a avaliação de um número expressivo de variáveis geralmente torna o trabalho impraticável e (b) efeitos de interação entre variáveis não são identificados [50]. Além disso, dependendo de como são escolhidas as condições para os experimentos, pode-se ter o mesmo efeito de gerá-los ao acaso: a flutuação estatística nos resultados impede que se chegue a conclusões consistentes.

Essas dificuldades são convenientemente vencidas por aplicação de técnicas de *análise multivariada* (ou *planejamento experimental estatístico*). Com elas, não há resultado inconsistente, pois todos são utilizados simultaneamente para se chegar a uma única conclusão; além disso, garante-se que esses resultados serão obtidos com um mínimo número de experimentos [51]. A questão que se coloca é como certos parâmetros experimentais (as variáveis independentes ou “fatores”, sejam quali ou quantitativos) afetam os resultados de um experimento (as variáveis dependentes ou “respostas”). Na terminologia estatística, os valores que cada parâmetro assume nos experimentos são chamados “níveis”. Usualmente, codificam-se os níveis reescalando-os de modo a ter associados às condições extremas os valores -1 e +1 (adimensionais). Os valores codificados são agrupados em uma *matriz de experimentos*. É da estrutura dessa matriz que depende o tratamento que se pode dar aos resultados dos experimentos e, portanto, a resposta do estudo quanto aos fatores. Respostas qualitativas são obtidas aplicando-se testes de hipóteses, e quantitativas, supondo-se um modelo e ajustando-o ao sistema em estudo. Sob o modelo escolhido, pode-se calcular o efeito de cada fator sobre uma dada resposta. Ao fim, as equações correspondentes ao modelo podem permitir predições dentro do intervalo experimental estudado.

Tabela 4.1: Matriz de experimentos para um plano fatorial completo de três fatores (A, B e C) em dois níveis (“+” e “-”).

Experimento	Fator						
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Muitas são as técnicas de planejamento experimental existentes, e a bibliografia disponível sobre o assunto é expressiva [14, 15, 52–58]. Entre os métodos mais utilizados estão os planos fatoriais completos e os de Plackett-Burman, abordados a seguir tendo em vista aplicação posterior. O tratamento não é de modo algum exaustivo, e o leitor interessado deve procurar a bibliografia específica, com destaque para os textos de BOX et alli [14] e de MONTGOMERY [15].

4.1.1 Planos Fatoriais Completos

Esses são os planos preferidos para a análise de vários fatores em dois ou três níveis [15]. Os planos fatoriais completos incluem todas as combinações de experimentos que se pode gerar com os fatores e os níveis em estudo. Uma matriz de experimentos para três fatores em dois níveis é apresentada na tabela 4.1. Se k é o número de fatores e l o de níveis, o número n de experimentos é $n = l^k$. Gera-se a primeira coluna intercalando os níveis um a um; a segunda, dois a dois e a terceira, quatro a quatro. As colunas seguintes, correspondentes às interações entre fatores, formam-se pelo produto das anteriores, de acordo com seus nomes.

Em um plano fatorial de dois níveis, o efeito principal E_A de um fator (efeito de primeira ordem) é a diferença entre as médias da resposta y nos experimentos em que o fator assumiu os níveis “+” e “-”:

$$E_A = \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-}. \quad (4.1)$$

Os efeitos de interação entre dois e três fatores (ditos efeitos de segunda e de terceira ordem) são calculados de modo análogo. Cada valor calculado apresenta dois aspectos a considerar: (a) o sinal algébrico indica em que nível o fator produz maiores respostas y e (b) o módulo é indicativo de o quão significativo é o fator, *isolado dos demais*, sobre a propriedade descrita por y . A significância estatística dos resultados pode ser determinada de diversas maneiras. Uma é usar o teste t para avaliar a diferença entre as respostas médias associadas a dois níveis de um fator. Um intervalo de confiança de 95% é geralmente requerido para que se considere um fator como significativo. Outra abordagem é realizar análise de variância (ANOVA). Assim como no teste t , o objetivo da análise de variância é testar diferenças significativas entre médias. Quando se está apenas comparando duas médias de respostas para um único fator, ANOVA e teste t fornecem o mesmo resultado. Em se tratando de análise multivariada, contudo, ANOVA é mais eficiente que múltiplas aplicações do teste t : menos observações são necessárias para que se detecte um efeito significativo e efeitos de interação podem ser detectados. A aplicação de ambos os testes é amplamente descrita e exemplificada na literatura estatística, e tornou-se grandemente simplificada a partir de uma série de programas de computador [59, 60]. Outros métodos para análise de significância, abordados no final do capítulo, são o cálculo do erro padrão nos efeitos e o uso de gráficos de probabilidade normal ou meio-normal [15].

Um modelo para resultados experimentais em função de alguns fatores em estudo pode ser representado pela seguinte equação [61]:

$$y_i = \mathbf{f}(x_i)\mathbf{B} + r_i, \quad (4.2)$$

em que y_i é a resposta medida para o i -ésimo experimento, x_i é um vetor contendo os fatores, \mathbf{f} é um vetor de p funções que modela como a resposta depende de x_i , \mathbf{B} é um vetor de p parâmetros desconhecidos e r_i é o erro experimental. Um modelo linear para os efeitos de dois fatores x_j , juntamente com sua interação, seria:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1(x_1)_i + \beta_2(x_2)_i + \beta_{12}(x_1)_i(x_2)_i + r_i. \quad (4.3)$$

Para variáveis quantitativas, podem-se estimar os parâmetros β na equação 4.3, na forma matricial $\hat{\mathbf{B}}$, operando sobre as matrizes das condições experimentais \mathbf{X} e das respostas \mathbf{Y} , i.e., resolvendo um sistema de equações lineares:

$$\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}(\mathbf{X}'\mathbf{Y}). \quad (4.4)$$

Os parâmetros assim estimados correspondem à metade dos efeitos calculados usando a equação 4.1. A razão para isso é que um parâmetro no modelo indica o efeito da variação de um fator em uma unidade codificada, ao passo que a estimativa de efeito como antes apresentada baseia-se em uma variação de duas unidades (de -1 a +1). A adequação do modelo ao sistema em estudo é avaliada a partir da diferença entre os valores preditos e os encontrados nos pontos experimentais. Gráficos de probabilidade normal dos resíduos e de resíduos versus valores preditos determinam a qualidade do ajuste. Uma avaliação mais rigorosa consiste em incluir na análise um resultado não utilizado na modelagem (por exemplo, numa

combinação de fatores correspondente a 0, 0, 0 em valores codificados).

Os planos fatoriais completos têm a desvantagem de o número de experimentos n necessários para o estudo de k fatores em l níveis aumentar exponencialmente ($n = l^k$). Em compensação, fornecem todos os efeitos principais e de interação. Em muitas aplicações, apenas os efeitos principais são de interesse. Conseqüentemente, à medida que aumenta o número de fatores ou de níveis, o plano fatorial completo torna-se ineficiente em termos da quantidade de informação útil adicionada por experimento. Quando são muitos os fatores ou para estudos preliminares, utilizam-se planos fatoriais *fracionários*.

4.1.2 Planos de Plackett-Burman

Apresentaram-se os planos de Plackett-Burman pela primeira vez em 1946 [62]. Tratam-se de planos fatoriais fracionários, i.e., nos quais nem todas as combinações entre níveis são incluídas. Esses planos não permitem o cálculo de efeitos isolados, sendo utilizados quando interações são sabidamente negligenciáveis ou não são de interesse. Alguns dos efeitos de baixa ordem são misturados (confundidos) com efeitos de ordem superior, ou seja, um efeito calculado corresponde à soma de efeitos de baixa e de alta ordem. Dado que efeitos de alta ordem são geralmente reduzidos, atribui-se o efeito calculado integralmente à baixa ordem. Assim como nos planos fatoriais completos, calculam-se os efeitos pela diferença das médias de resultados obtidos com um fator em diferentes níveis (equação 4.1).

Os fatoriais fracionários são geralmente designados por l^{k-p} , em que l é o número de níveis, k é o número de fatores e p denota o grau de fracionamento ou o número de “geradoras” [15]. Esse conceito torna-se simples ao considerar-se como são construídas as matrizes experimentais para os planos fracionários. Um plano 2^{3-1} avalia 3 fatores em 4 experimentos. Toma-se a matriz para um

plano completo 2^2 e gera-se uma coluna adicional (C) pelo produto das colunas originais (A e B): $C = +AB$ (ou, alternativamente, $C = -AB$). A coluna C (uma coluna) é chamada geradora do plano. Um plano 2^{6-2} , por exemplo, tem duas geradoras. A relação de definição para as geradoras a partir das originais determina uma característica fundamental dos planos fracionários: sua resolução. Um plano tem resolução R se nenhum efeito combinado de p fatores (i.e., de ordem p) é misturado com outro efeito de ordem menor que $R - p$. No exemplo do plano 2^{3-1} , só existem duas geradoras possíveis, ambas formadas pelo produto AB . Assim, o efeito calculado para C é misturado com o efeito de interação AB . O plano é dito de resolução III, e indicado 2^{3-1}_{III} . O plano 2^{6-2} pode ter resolução III ou IV, dependendo de como são definidas as geradoras. Num plano de resolução III, os efeitos principais são preservados sem mistura entre si, mas aparecem confundidos com os efeitos de segunda ordem. Evidentemente, deseja-se que num plano experimental a resolução seja a maior possível.

Os planos de Plackett-Burman constituem uma variação dos fatoriais fracionários. Com eles, k fatores podem ser estudados com apenas $n = k + 1$ experimentos, em que n é múltiplo de 4. Tratam-se de planos de resolução III, que para n potência de 2 são exatamente descritos pela teoria dos planos fatoriais fracionários (incluindo análise de efeitos). Apresenta-se uma matriz experimental correspondente a um plano 2^{7-4}_{III} na tabela 4.2 (seu formato é geralmente padronizado a partir da proposta original de PLACKETT & BURMAN) [63]. As geradoras são: $D = -AC$, $E = ABC$, $F = -AB$ e $G = -BC$.

Tabela 4.2: Matriz de experimentos para um plano de Plackett-Burman de oito experimentos.

Experimento	Fator						
	A	B	C	D	E	F	G
1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
2	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1
3	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
5	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1
7	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

4.2 Análise de Erro

Medições experimentais são sempre afetadas por erro, que pode ser classificado como aleatório (ou indeterminado), sistemático (ou determinado) ou grosseiro [48]. O primeiro faz com que medições repetidas forneçam resultados mais ou menos simetricamente distribuídos em torno de um valor médio. Geralmente, o erro aleatório de uma medição é refletido por sua precisão. O erro sistemático faz com que a média das determinações difira do valor aceito. Reflete-se, portanto, na exatidão de uma medição. Erros grosseiros são de ocorrência ocasional e, numa análise replicada, resultam em valores que discordam fortemente dos demais.

O erro sistemático tem um valor definido, uma causa assinalável e é geralmente reprodutível. Em um procedimento analítico, deve-se a fatores instrumentais, metodológicos e pessoais. Pode ser constante ou proporcional à quantidade em análise, e sua correção geralmente se dá através de calibração. Erros metodológicos são reconhecidos através da análise de amostras padronizadas, do uso de técnicas distintas para confirmar um resultado ou de análises “em branco”, i.e., em que a amostra não contém o material que se deseja quantificar.

O erro aleatório surge quando um sistema de medição é estendido à sua máxima sensibilidade. Esse tipo de erro é causado pelas muitas variáveis incontroláveis que são parte inevitável de toda a medição física. Muitas são as contribuições ao erro aleatório, mas geralmente não podem ser individualmente identificadas ou medidas — seu efeito isolado é muito reduzido. O efeito acumulado, contudo, faz com que medições replicadas flutuem aleatoriamente em torno de um valor médio. Erros aleatórios podem ser avaliados por métodos estatísticos.

Uma aplicação desses métodos consta de verificar se a distribuição resultante de repetidas medições é consistente com predições estatísticas. Outra bem mais significativa é a estimativa da incerteza associada a uma medição realizada uma única vez devido aos efeitos inevitáveis de flutuação estatística. Dada a disponibilidade de um único resultado x , uma variância não pode ser diretamente calculada, mas tem de ser estimada a partir de um modelo estatístico. O mais geral dos modelos estatísticos é a distribuição binomial, aplicável a todos os processos em que a probabilidade de sucesso é constante. Se essa probabilidade é pequena, surge a distribuição de Poisson como simplificação matemática direta. Se o número médio de sucessos é relativamente grande, a simplificação leva à distribuição normal ou Gaussiana. Este é um modelo geral para a função distribuição do número de sucessos em um grande número de tentativas que só podem resultar em sucesso ou fracasso de um evento que tem probabilidade reduzida de ocorrer, desde que o número de sucessos seja superior ou igual a 20 [33]. *Esse modelo é, portanto, adequado à estatística de contagem em experimentos que envolvam retroespalhamento Rutherford ou análise por reações nucleares.* Frente à quantidade de íons que atinge a amostra (número de tentativas), o número de sucessos (sinais coletados no detector) é reduzido (daí a probabilidade reduzida); ainda assim, o número de contagens por canal é significativamente maior que 20.

Tabela 4.3: Propagação de erro em cálculos aritméticos.

Operação algébrica	Exemplo	Desvio padrão
Soma ou subtração	$u = x + y - z$	$\sigma_u = (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2)^{1/2}$
Multiplicação ou divisão por constante	$u = Ax/B$	$\sigma_u = A\sigma_x/B$
Multiplicação ou divisão	$u = xy/z$	$\frac{\sigma_u}{u} = \left[\left(\frac{\sigma_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_z}{z}\right)^2 \right]^{1/2}$

A distribuição normal obtida como simplificação da distribuição de Poisson para o caso de um grande número de sucessos caracteriza-se por um único parâmetro, o valor médio \bar{x} , que é também a variância σ^2 da distribuição [33]. Na aplicação proposta, é preciso supor que o valor medido corresponda ao valor médio e à variância:

$$x = \bar{x} = \sigma^2. \quad (4.5)$$

Convencionalmente, expressa-se o “erro” devido à incerteza em um valor decorrente de uma única medição simplesmente como um desvio padrão σ . Com isso, a expressão do resultado em análise seria $x \pm \sigma$. A partir da forma da curva de distribuição normal, esse intervalo tem 68% de probabilidade de conter o verdadeiro valor médio \bar{x} .

O tratamento aplicado acima é estritamente válido para a estatística de contagem. O erro estatístico envolvido em qualquer valor calculado a partir desse resultado deve levar em conta a *propagação do erro*. Supondo que as quantidades envolvidas em um cálculo são independentes e que os erros a elas associados são reduzidos e simétricos em torno do valor nulo, pode-se obter um resultado geral para o erro esperado em qualquer valor calculado, conhecido como fórmula da propagação de erro. Sua aplicação a alguns casos simples é indicada na tabela 4.3. Para a estimativa da significância dos efeitos calculados com o plane-

jamento experimental estatístico, pode-se, ao invés de utilizar o teste t , ANOVA ou gráficos de probabilidade normal, replicar os experimentos e, a partir da variância observada, calcular o erro padrão nos efeitos. Para m replicações de cada 2^{k-p} experimentos em um plano e se y_{ij} é o resultado medido para a repetição j do experimento i , o erro padrão S no efeito é [15]:

$$S = \left[\frac{1}{m2^{k-p-2}} \frac{1}{2^k(m-1)} \sum_{i=1}^{2^{k-p}} \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \right]^{1/2}. \quad (4.6)$$

No caso específico do plano de Plackett-Burman para oito experimentos realizados em duplicata, a equação 4.6 torna-se

$$S = \frac{1}{8} \left[\sum_{i=1}^8 (y_{i1} - y_{i2})^2 \right]^{1/2}. \quad (4.7)$$

Sem a repetição de pelo menos um experimento em um plano fatorial, não há estimativa de erro interna (ou “erro puro”). Uma abordagem para a análise de um fatorial não replicado é supor que os efeitos de certas interações de alta ordem são negligenciáveis e combinar suas médias quadráticas para estimar o erro. Esse é um apelo ao princípio da escassez dos efeitos de alta ordem [58] — a maioria dos sistemas é dominada por alguns dos efeitos principais e interações de baixa ordem, e a maioria das interações de alta ordem é efetivamente negligenciável.

Ocasionalmente, interações de alta ordem ocorrem. Nesses casos, o uso de uma média quadrática de erro obtida por combinação de interações de alta ordem não é apropriado. Para superar esse problema, DANIEL [64] sugere que se examine um *gráfico da probabilidade normal dos efeitos*. Os efeitos negligenciáveis seguem uma distribuição normal (Gaussiana) com média zero e variância σ^2 , e tendem a cair ao longo de uma linha reta nesse gráfico; efeitos significativos têm média não nula e

desviam-se da linha. Com isso, pode-se especificar um modelo contendo somente aqueles efeitos que são aparentemente significativos, combinando os demais como estimativa de erro [15].

Constrói-se um gráfico de probabilidade normal calculando valores padronizados da distribuição normal (valores z). A probabilidade normal z_j para o j -ésimo valor de N observações é [60]:

$$z_j = \Phi^{-1} \frac{3j - 1}{3N + 1}, \quad (4.8)$$

$$\Phi(z) = \int_{-\infty}^z \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2} du, \quad (4.9)$$

em que Φ^{-1} é a inversa da função de distribuição normal cumulativa [15]. Esses valores z correspondem às ordenadas dos pontos no gráfico. Se os dados observados (colocados como abscissa) seguem a distribuição normal, os pontos resultantes distribuem-se sobre uma linha reta. A procura de efeitos significativos, contudo, não se faz através de um procedimento de ajuste; a reta serve apenas de guia para visualização dos pontos que se desviam do comportamento esperado e é desenhada pelo próprio experimentador. No caso do gráfico de probabilidade normal, a linha deve ser ajustada ao centro do conjunto de pontos, i.e., àqueles cujos efeitos aparecem perto de zero [59].

Capítulo 5

Procedimento Experimental

Nesse capítulo, apresentam-se os objetivos e a metodologia do trabalho realizado. Apresentam-se igualmente os planos experimentais utilizados e detalham-se os procedimentos de preparação e de análise dos sistemas catalíticos, com destaque para a aplicação das técnicas RBS e PIGE.

5.1 Objetivos e Metodologia

Como bem enfatizado nos capítulos anteriores, o desenvolvimento na área dos catalisadores metalocênicos é uma necessidade e requer técnicas analíticas convenientes para caracterização composicional. A proposta principal deste trabalho é testar, nesse sentido, técnicas baseadas em feixes de íons. Dada a natureza das amostras — misturas sólidas de zirconoceno e cocatalisadores organoalumínios sobre sílica —, propõe-se, respectivamente, a utilização de RBS e de PIGE para quantificação do zirconoceno e dos organoalumínios. No primeiro caso, a partir da determinação da concentração relativa entre o metal (pesado) no catalisador e o silício (leve) no suporte. No segundo, por dosagem direta de alumínio.

A utilização das técnicas RBS e PIGE neste trabalho envolve dois aspectos: a possibilidade de aplicá-las às amostras de interesse (uma questão fundamental) e a possibilidade de fazê-lo com a instrumentação disponível nos Laboratórios de Catálise Molecular e de Implantação Iônica da UFRGS (uma questão local). Utiliza-se como abordagem a preparação dos sistemas catalíticos de interesse e sua caracterização composicional empregando tanto feixes de íons como a técnica convencional; por comparação dos resultados, busca-se a validação dos métodos propostos.

Tal validação deveria ser, em princípio, buscada na análise de padrões com concentração conhecida de metal. Em se tratando das amostras de interesse, contudo, é extremamente difícil preparar tais padrões. Ocorre que na heterogeneização do zirconoceno, ainda que por impregnação, dificilmente todo o material acaba imobilizado; é comum haver perda na manipulação ou ainda por adesão às paredes da vidraria e, embora tais perdas sejam pequenas, podem ser significativas tendo em vista as diminutas quantidades de zirconoceno envolvidas em uma preparação. Outro aspecto a considerar é que as soluções de MAO são relativamente instáveis (decompõem-se formando precipitado de óxido de alumínio nos recipientes em que são armazenadas). Por isso, seria preciso dosar o alumínio em solução imediatamente antes de preparar cada padrão. Por outro lado, seria simples preparar padrões contendo Zr, Si e Al misturando massas exatamente conhecidas de sílica, de alumina e de um sal de zircônio, prensar a mistura e realizar análises por RBS e por PIGE, mas não é evidente que uma curva de calibração assim obtida seja aplicável às amostras de interesse. Dadas essas dificuldades e a disponibilidade da técnica de ICP-OES, largamente empregada e de reconhecido mérito na quantificação de metais, decidiu-se validar as técnicas de RBS e PIGE comparando seus resultados aos fornecidos pela técnica usual.

Paralelamente ao estudo da aplicabilidade de RBS e PIGE, buscou-se uma análise dos sistemas catalíticos tipo zirconoceno heterogeneizado sobre sílica modificada com MAO no que diz respeito ao efeito das condições de imobilização sobre sua composição final. O interesse decorre da observação de que, em muitos casos, a imobilização de um metaloceno causa significativas alterações na estrutura e nas propriedades dos polímeros com ele sintetizados. A abordagem geral dos problemas persistentes na aplicação de catalisadores metalocênicos à polimerização de olefinas— as questões de heterogeneidade, necessidade de MAO em grandes quantidades e falta de controle morfológico — encontra-se bem estabelecida: a regra é imobilização pela técnica de enxerto utilizando como suporte a sílica. Contudo, muito embora efeitos de variação de suporte e cocatalisador venham sendo intensivamente estudados, praticamente não se tem notícia de investigações a respeito das condições em que ocorrem as imobilizações. Não existe protocolo de preparação universalmente aceito, e por falta de exploração não se conhece o efeito das variáveis nesse processo. Não se sabe, portanto, quanto do comportamento observado para os diferentes sistemas heterogêneos apresentados na literatura pode estar ligado puramente ao procedimento de imobilização. É nesse sentido que se desenvolveram, aqui, duas etapas de análise multivariada. Na primeira, avaliou-se com base em um plano de Plackett-Burman o efeito isolado de sete variáveis de imobilização sobre os teores de alumínio e de zircônio fixados sobre a sílica. Na segunda, utilizou-se um plano fatorial completo de dois níveis para estudar em detalhe os efeitos de três dessas variáveis e de suas interações.

A metodologia escolhida para a primeira etapa foi o enxerto (seção 3.2.2) de um zirconoceno, o dicloreto de *rac*-etanobis(indenil)zircônio (*rac*-(en)(ind)₂ZrCl₂, figura 3.2), e de uma mistura de cocatalisadores, MAO e TMA, sobre sílica ativada por aquecimento em pressão reduzida. Dado o elevado número de variáveis no

processo, decidiu-se aplicar um plano de Plackett-Burmann. Em oito experimentos, avaliaram-se os efeitos dos seguintes fatores sobre os teores de zircônio e de alumínio resultantes sobre o suporte: (a) seqüência de tratamento do suporte com as soluções do catalisador e dos cocatalisadores; (b) concentração do catalisador em solução; (c) tempo de contato do suporte com essa solução; (d) concentração de MAO na solução dos cocatalisadores; (e) concentração de TMA na mesma solução; (f) tempo de contato do suporte com essa solução e (g) temperatura em que se realizaram os tratamentos do suporte com as soluções do zirconoceno e dos cocatalisadores. Resultados prévios [46, 65–67] sugeriram efeito significativo para as concentrações de zirconoceno e de cocatalisadores e para a seqüência de tratamento do suporte. Realizaram-se todas as preparações em duplicata para uma criteriosa avaliação de erro experimental. Calcularam-se os efeitos das variáveis sobre os teores de zircônio e de alumínio imobilizados, quantificados por RBS (Zr) e por PIGE (Al) e pela técnica de ICP-OES (Zr e Al).

Na segunda etapa, estudou-se o enxerto do *rac*-(en)(ind)₂ZrCl₂ sobre sílica ativada por aquecimento em pressão reduzida e modificada por impregnação com MAO. Nesse caso, aplicou-se um plano fatorial completo de dois níveis ao estudo dos efeitos sobre os teores de zircônio e de alumínio imobilizados de (a) concentração do catalisador em solução; (b) concentração do cocatalisador em solução; e (c) temperatura de tratamento do suporte com as soluções do zirconoceno e do cocatalisador. A escolha desses fatores não se deveu aos resultados da primeira etapa (diferente desta porque se utilizou TMA e heterogeneizaram-se os cocatalisadores por enxerto, não impregnação), mas constituiu outra abordagem a resultados preliminares [46, 65–67]. Calcularam-se os efeitos principais e de interação entre os fatores a partir dos teores de metal quantificados mais uma vez por RBS (Zr) e por PIGE (Al) e pela técnica usual de ICP-OES (Zr e Al).

5.2 Preparação de Sistemas Catalíticos

Prepararam-se todos os sistemas catalíticos no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da UFRGS. Em todos os procedimentos realizados sob atmosfera inerte, empregou-se argônio ultra puro (Air Products) seco através de duas colunas (30 cm de comprimento, 4 cm de diâmetro) de peneira molecular 4A. Removeu-se a água do tolueno utilizado como solvente (Synth, P.A.) primeiramente com cloreto de cálcio e depois com sódio metálico, em refluxo sob argônio. Utilizaram-se MAO (Witco, solução 10% p/p em tolueno, massa molar média 900 g mol^{-1}), TMA (Witco, solução 10% p/p em tolueno) e *rac*-(en)(ind)₂ZrCl₂ (gentilmente cedido pela OPP Petroquímica S/A) sem purificação adicional. Como suporte, empregou-se sílica-gel Davison 948 (grau catalítico, diâmetro médio de partícula $53 \mu\text{m}$, área específica $255 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro médio de poro 248 \AA).

Ativou-se o suporte, um sólido branco, em porções de cerca de 1,5 g a 450°C por 8 h sob 10^{-4} mbar. Após resfriamento natural sob vácuo dinâmico, armazenou-se o material sob argônio seco. Dada a reatividade dos metallocenos frente ao oxigênio e à água, realizaram-se todas as manipulações seguintes sob argônio, usando a técnica de Schlenk [68] e vidraria previamente seca em estufa por um mínimo de 4 h a 130°C , resfriada sob vácuo dinâmico e submetida a pelo menos três seqüências de vácuo/argônio antes da utilização. Prepararam-se soluções em tolueno do catalisador, um sólido alaranjado, sob agitação e dos cocatalisadores, apresentados na forma de soluções incolores, por mistura e diluição prévias à adição sobre o suporte. Submeteram-se agulhas e seringas utilizadas nas transferências de material a secagem em estufa segundo o padrão empregado para a vidraria e resfriamento sob fluxo contínuo de argônio. Prepararam-se todas as soluções imediatamente antes dos processos de imobilização. Os fatores sele-

Tabela 5.1: Fatores e níveis empregados na primeira etapa.

Fator	Nível	
	+1	-1
(A) Seqüência de imobilização ^a	co/ca	ca/co
(B) Temperatura (°C)	80	30
(C) Concentração de metaloceno (% p/p Zr/SiO ₂)	2,5	1,5
(D) Tempo de tratamento com metaloceno (h)	6	1
(E) Concentração de MAO (% p/p Al/SiO ₂)	12	6
(F) Concentração de TMA (% p/p Al/SiO ₂)	4	2
(G) Tempo de tratamento com os cocatalisadores (h)	6	1

^aCo/ca corresponde a cocatalisadores seguidos de catalisador; ca/co, ao contrário.

cionados para a primeira etapa do estudo encontram-se listados na tabela 5.1; escolheram-se os níveis experimentais a partir de resultados previamente obtidos pelo grupo de pesquisa [46, 65–67]. Substituindo fatores e níveis em uma matriz de Plackett-Burman (no caso, a apresentada na tabela 4.2), obteve-se o conjunto de experimentos a realizar (tabela 5.2).

Um protocolo ilustrativo de uma preparação completa é apresentado na figura 5.1. Buscou-se empregar a mesma massa de suporte e o mesmo volume das soluções de catalisador e de cocatalisadores em todos os experimentos, visto que a simples manutenção das razões mássicas não garante igualdade de condições nas diversas preparações caso algum processo ocorra em equilíbrio e o volume entre as fases na suspensão não seja o mesmo. Os elevados volumes de solução de zirconoceno empregados devem-se à reduzida solubilidade do composto. Efetuou-se o controle de temperatura com um banho termostático (Fisher, 801) ligado a cuba de paredes duplas contendo vaselina nos compartimentos interno (estático) e externo (circulante). Dada a relativa volatilidade do tolueno, realizaram-se as imobilizações a 30°C em recipiente fechado e as a 80°C em recipiente provido de condensador, sob fluxo contínuo de argônio. O sistema de filtração emprega-

Tabela 5.2: Condições experimentais na primeira etapa.

Experimento	Seqüência	Temp. (°C)	C _{cat} (% p/p Zr/SiO ₂)	t _{cat} (h)	C _{MAO} (% p/p Al/SiO ₂)	C _{TMA} (% p/p Al/SiO ₂)	t _{cocat} (h)
1	co/ca	80	2,5	1	12	2	1
2	ca/co	80	2,5	6	6	4	1
3	ca/co	30	2,5	6	12	2	6
4	co/ca	30	1,5	6	12	4	1
5	ca/co	80	1,5	1	12	4	6
6	co/ca	30	2,5	1	6	4	6
7	co/ca	80	1,5	6	6	2	6
8	ca/co	30	1,5	1	6	2	1

Estudo de Sistemas Catalíticos tipo $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{TMA}/\text{SiO}_2$
Protocolo de Heterogeneização

5

- ativar sílica Davison 948 (mínimo 8 h, 450 °C, 10^{-4} mbar);
- pesar 1,500 g de sílica em schlenk sob argônio;
- pesar 0,103 g de catalisador em schlenk sob argônio;
- preparar a solução de catalisador com 50 mL de tolueno;
- transferir a solução de catalisador;
- lavar o schlenk do catalisador com 3×2 mL de tolueno;
- promover 1 h de grafting a 80 °C;
- transferir quantitativamente a mistura para o sistema de filtração;
- lavar o catalisador suportado com 10×2 mL de tolueno;
- eliminar o solvente sob vácuo;

- transferir quantitativamente o catalisador suportado para schlenk;
- preparar solução com 3,7 mL de solução de MAO + 2,6 mL da solução de TMA; levar o volume a 20 mL;
- transferir a solução dos cocatalisadores;
- lavar o schlenk dos cocatalisadores com 2×2 mL de tolueno;
- promover 6 h de grafting a 80 °C;
- transferir quantitativamente a mistura para o sistema de filtração;
- lavar o sistema com 10×2 mL de tolueno;
- eliminar o solvente sob vácuo.

Figura 5.1: Exemplo de protocolo de heterogeneização.



Figura 5.2: Sistema de filtração empregado nas preparações.

do nas preparações tem um disco de vidro sinterizado como elemento filtrante e permitiu manipulação sob argônio (figura 5.2).

Conduziram-se todas as preparações ininterruptamente pelo menos até a primeira etapa de eliminação do solvente. As amostras adquiriram coloração alaranjada após tratamento com o catalisador, sem, no entanto, esgotar a coloração da solução residual. Quando do tratamento inicial da sílica com os cocatalisadores, não se observou qualquer alteração de cor; na adição dos cocatalisadores aos sistemas já formados pelo zirconoceno sobre sílica, a solução residual invariavelmente apresentou coloração alaranjada. Armazenaram-se todos os sistemas suportados e livres de solvente sob argônio. Diferentes tonalidades de coloração caracterizaram as amostras correspondentes a experimentos distintos. Realizaram-se todas as preparações em duplicata, empregando ordem aleatória para distribuição do erro experimental.

Na segunda etapa do estudo, empregaram-se os mesmos métodos para ativação do suporte e imobilização do catalisador. Apresentam-se as variáveis estudadas e seus níveis experimentais na tabela 5.3 [46, 65–67]. Assim como antes,

Tabela 5.3: Fatores e níveis empregados na segunda etapa.

Fator	Nível	
	+1	-1
(A) Temperatura (°C)	80	30
(B) Concentração de metaloceno (% p/p Zr/SiO ₂)	2,5	1,5
(C) Concentração de MAO (% p/p Al/SiO ₂)	12	6

obteve-se o conjunto de experimentos correspondente ao plano (tabela 5.4) substituindo fatores e níveis na matriz codificada (tabela 4.1). Em todas as preparações, a modificação da sílica com cocatalisador (exclusivamente MAO, nesses casos por *impregnação* e não *enxerto*) antecedeu o tratamento com metaloceno. Empregaram-se tempos de 1 h para o contato entre as soluções de reagentes e o suporte. Mais uma vez, nenhuma alteração visual acompanhou o tratamento com o cocatalisador. Após a introdução do metaloceno, as amostras adquiriram sua coloração característica, que permaneceu também nas soluções residuais dos tratamentos. Assim como antes, observaram-se claras variações de tonalidade entre as amostras.

5.3 Caracterização de Sistemas Catalíticos

Realizaram-se todas as análises envolvendo feixes de íons utilizando o acelerador Tandetron 4130 HC (High Voltage Engineering Europa B.V.) do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Para tanto, utilizaram-se como amostras pastilhas circulares auto-sustentadas de diâmetro 17 mm e espessura em torno de 1 mm (figura 5.3) obtidas por compactação em prensa hidráulica a 12 MPa (cerca de 120 atm) de cerca de 60 mg dos sólidos granulares obtidos a partir dos experimentos descritos. Realizaram-se RBS e PIGE sobre as mesmas amostras,

Tabela 5.4: Condições experimentais na segunda etapa.

Experimento	Temp. (°C)	C_{cat} (% p/p Zr/SiO ₂)	C_{MAO} (% p/p Al/SiO ₂)
1	30	1,5	6
2	80	1,5	6
3	30	2,5	6
4	80	2,5	6
5	30	1,5	12
6	80	1,5	12
7	30	2,5	12
8	80	2,5	12

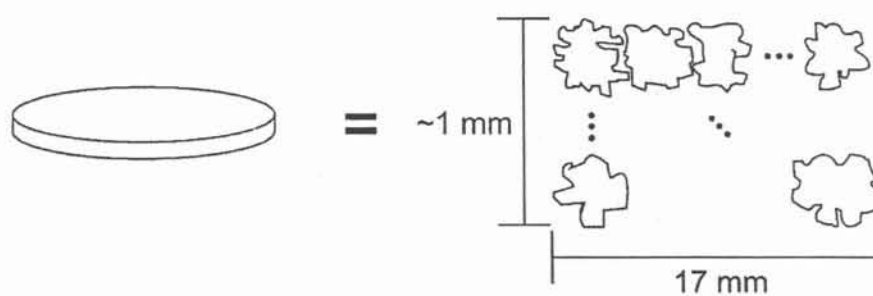


Figura 5.3: Representação das amostras como submetidas às análises com feixes de íons. A pastilha é formada por compactação dos grãos de sílica tratados com metaloceno e organoalumínios.

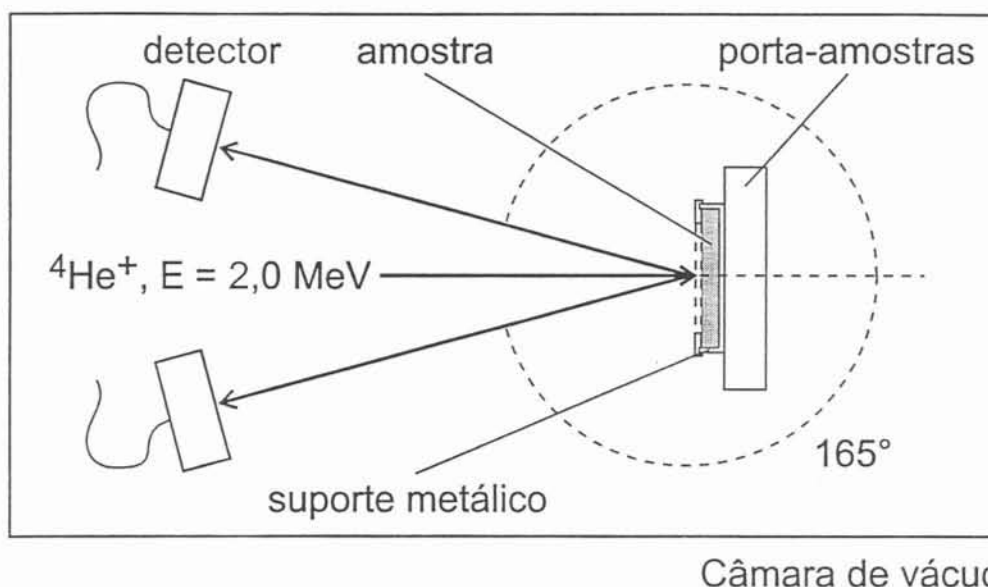


Figura 5.4: Representação esquemática da montagem utilizada na análise por RBS. Colocam-se até quatro amostras em linha no porta-amstras, que se movimenta verticalmente um um plano perpendicular à página.

sem seqüência preferencial, tendo em vista que ambas são não destrutivas. Dado que a sensibilidade tanto da RBS (seção 2.1) como da PIGE (seção 2.2) é restrita à identidade dos elementos presentes em uma amostra, não diferenciando seu estado químico, não houve preocupação com relação à exposição das amostras ao ar ou umidade ambiente, procurando-se apenas evitar umidade excessiva que pudesse comprometer a integridade das pastilhas ou a pressão nas câmaras de análise.

As condições de análise em RBS incluíram feixe de íons ${}^4\text{He}^+$ com energia de 2,0 MeV, incidência normal sobre as amostras e detecção da fração retroespalhada a 165° com relação à direção de incidência (figura 5.4). Utilizaram-se dois detectores de barreira de superfície em posições simétricas. A partir de curvas de calibração energia *versus* número de canal independentes, puderam-se somar os espectros obtidos com os diferentes detectores. Utilizaram-se correntes iônicas da ordem de 20 nA; evitaram-se correntes maiores devido aos efeitos de carregamen-

to das amostras (que pode introduzir distorção considerável nos espectros [69]) e de “empilhamento” (seção 2.3). Colimou-se o feixe de íons em forma circular de diâmetro 2 mm logo antes da câmara de análise. Adaptaram-se as amostras a suportes metálicos especialmente construídos (detalhe na figura 5.4) com tampas plásticas apresentando orifícios centrais de diâmetro 10 mm. Fixaram-se esses suportes ao porta-amostras da câmara de análise utilizando fita adesiva. Determinou-se o correto posicionamento das amostras frente ao feixe a partir da distância medida com relação aos limites do porta-amostras da câmara de análise (figura 5.4). O posicionamento adequado se pôde verificar durante as análises pela forma dos espectros em aquisição e ao final a partir da marca de carbono depositado pelo feixe.¹ Pressões típicas de trabalho na câmara de análise situaram-se na ordem de 10^{-6} mbar, obtidas com auxílio de uma armadilha criogênica preenchida com nitrogênio líquido. Utilizou-se como critério para término da aquisição de dados um número de contagens próximo de 100 no sinal correspondente ao zircônio, ao que corresponderam períodos típicos de 20 min.

As condições de análise para PIGE incluíram feixe de prótons com energia de 1,6 ou 1,7 MeV (para amostras preparadas na primeira e na segunda etapas, respectivamente), com incidência normal e detecção a 0° com relação à incidência do feixe (figura 5.5). Na primeira etapa, utilizou-se um detector de NaI(Tl) $5'' \times 5''$; na segunda, um de BGO $3'' \times 3''$ (EG&G Ortec), sem alterar a geometria do arranjo experimental. Colocou-se o detector a aproximadamente 5 cm das amostras, blindado-o da radiação ambiente (de fundo) com absorvedores de chumbo de aproximadamente 3 cm de espessura nas laterais, acima e abaixo. Nenhuma tentativa se realizou de determinar a eficiência absoluta dos detectores, mas uma comparação aponta o BGO como aproximadamente 3 vezes mais eficiente que o

¹A formação de depósito superficial de carbono, familiar aos usuários de técnicas de análise com feixes de íons, é detalhadamente discutida por HEALY [70].

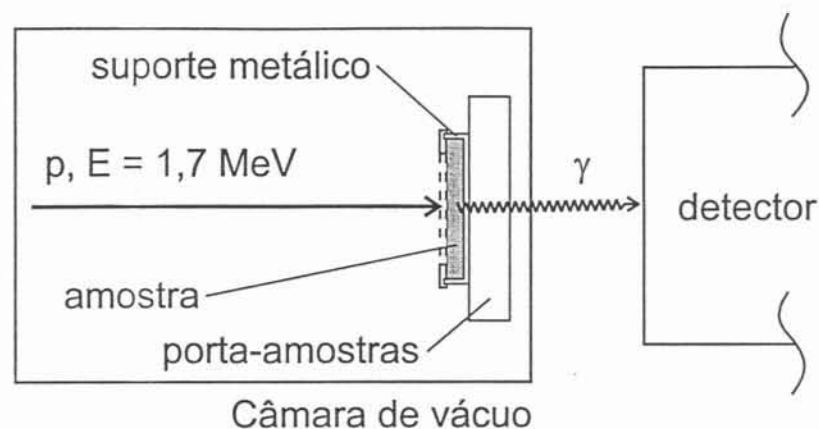


Figura 5.5: Representação esquemática da montagem utilizada na análise por PI-GE. Além do quartzo, colocam-se até duas amostras em linha no porta-amostras, que se movimenta verticalmente no plano da página.

NaI(Tl). Utilizou-se como critério para término das análises um valor de cerca de 1000 contagens no fotopico de interesse, o que se alcançou tipicamente em 10 min com 200 nA de corrente iônica. Num primeiro momento (dados obtidos para o plano de Plackett-Burmann), normalizaram-se as áreas sob o fotopico correspondente a alumínio a partir da carga incidente sobre as amostras, determinada com um integrador de corrente ligado ao porta-amostras da câmara de análise. Depois (dados obtidos para o plano fatorial), realizou-se normalização interna, empregando os fotopicos relativos a alumínio e silício na mesma amostra. Assim como antes, uma armadilha criogênica garantiu pressões de análise em torno de 10^{-6} mbar. O posicionamento das amostras com relação ao feixe de íons se fez com auxílio de um pedaço de quartzo (colocado como vizinho no porta-amostras), que cintila quando atingido por prótons energéticos.

Os fotopicos utilizados na análise foram o de 844 e o 4343 keV originários, respectivamente, do espalhamento inelástico $^{27}\text{Al}(p,p_1\gamma)^{27}\text{Al}$ e da reação nuclear $^{28}\text{Si}(p,\gamma)^{29}\text{P}$. Em ambos os casos, a escolha do fotopico deve-se ao número de raios gama produzidos, maior que o de outros processos nucleares induzidos por prótons

na energia de análise [69]. Para o silício, 1,7 MeV é praticamente o limite inferior em energia para a indução de processos nucleares detectáveis, muito embora a reação tenha Q positivo ($Q = 2747,1 \pm 1,7$ keV [26]).

Para as análises por ICP-OES, decompueram-se massas exatamente conhecidas de cada amostra (cerca de 50 mg) em 20 mL de solução de ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e água 1:1:1 em volume em forno de microondas (CEM, MDS2000), seguindo recomendação do fabricante para dissolução de sílica tendo em vista a determinação de metais residuais. O equipamento permitiu o tratamento simultâneo de até 12 amostras. Após o ataque químico, filtraram-se as soluções obtidas e diluíram-se os filtrados a 50 mL com água deionizada. Essa diluição permitiu que se determinassem zircônio e alumínio simultaneamente, com leituras em torno de 10 e 80 ppm,² respectivamente, para zircônio e alumínio. Esse é um intervalo ideal para análise por ICP-OES, já que as curvas de calibração são, em geral, perfeitamente lineares no intervalo de 1 a 1000 ppm. A realização das análises foi uma colaboração do laboratório químico da Riocell S/A.

²Partes de analito por milhão de partes de solução p/v; por exemplo, miligramas de metal por litro de solução.

Capítulo 6

Apresentação e Discussão de Resultados Experimentais

Nesse capítulo, apresentam-se os resultados obtidos nas análises por RBS e PI-GE, que são então comparados aos fornecidos por ICP-OES buscando a validação das técnicas propostas. A seguir, aplica-se sobre esses resultados o tratamento estatístico possibilitado pelos métodos de Plackett-Burmann e fatorial completo de dois níveis. Com isso, realizam-se algumas inferências acerca dos sistemas catalíticos estudados.

6.1 Validação da Técnica RBS

Apresenta-se na figura 6.1 uma reta de calibração típica para a energia de partículas retroespalhadas *versus* número de canal na detecção. Constrói-se a reta analisando uma série de amostras de composição superficial conhecida; calculando K para os elementos correspondentes, obtém-se a energia relacionada ao número de canal em que aparecem. A reta apresentada baseia-se em um número

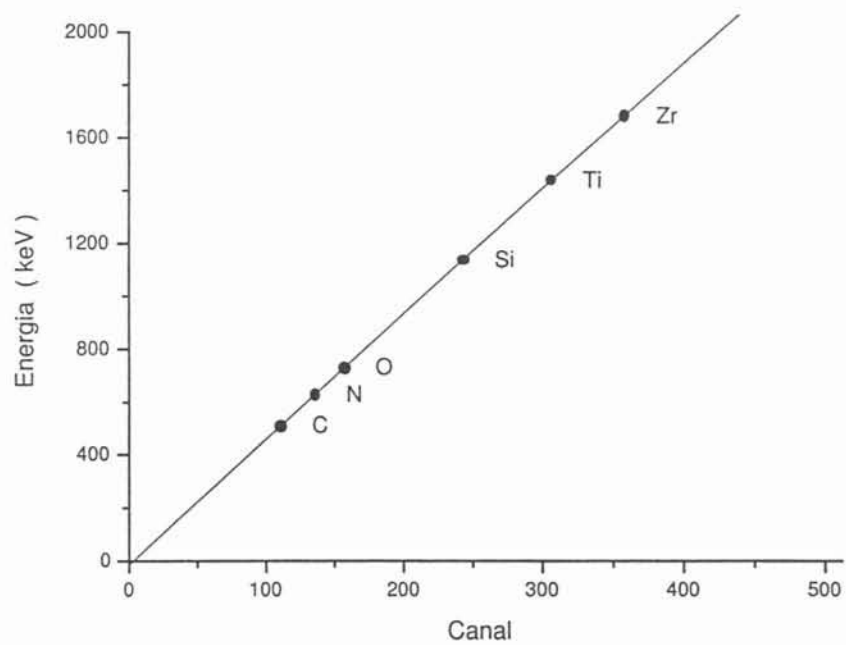


Figura 6.1: Típica curva de calibração energia versus número de canal para RBS.

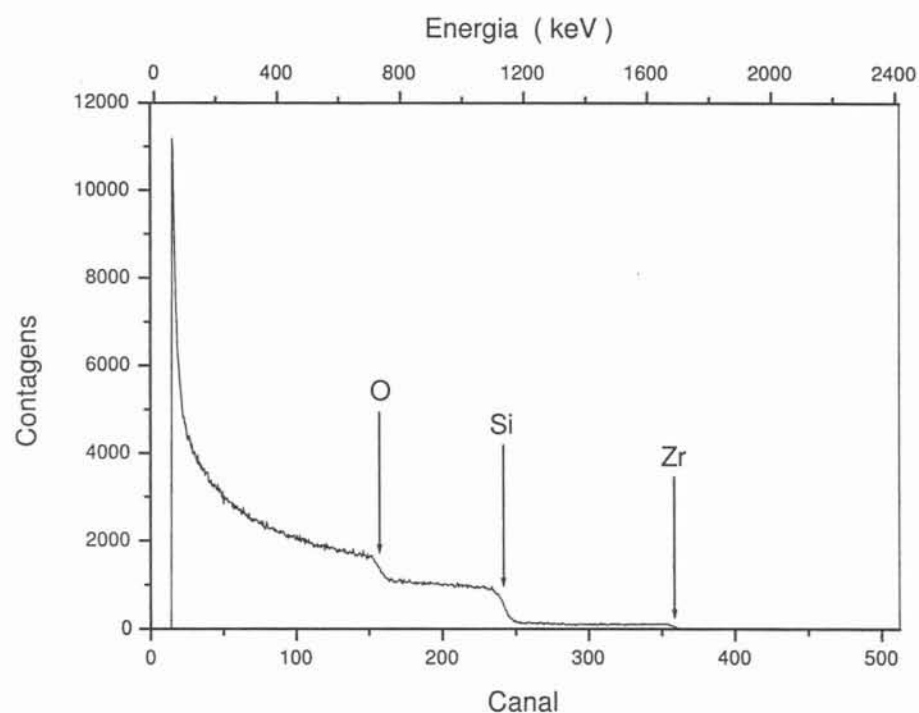


Figura 6.2: Típico espectro completo dos íons He^+ espalhados por uma amostra do tipo metaloceno/organoalumínio/sílica. Encontram-se identificados os sinais correspondentes aos elementos constituintes na superfície.

estatisticamente significativo de pontos, que cobrem um intervalo adequado de energia. A significância do ajuste é melhor que 99,9%. Com base em curvas desse tipo,¹ identificaram-se os elementos presentes nas amostras. Neste trabalho, verificou-se a contaminação de algumas com ferro (provavelmente proveniente do molde utilizado na confecção das pastilhas) e titânio (certamente proveniente da vidraria utilizada nas preparações).

Apresenta-se um típico espectro de íons $^4\text{He}^+$ espalhados por uma amostra composta de zirconoceno, organoalumínio e sílica na figura 6.2. No espectro, so-

¹Tipicamente, levantam-se, para cada detector, duas por período de análise — uma no início e outra no final.

mente são identificáveis os sinais correspondentes a oxigênio (canal 157, 732 keV), silício (canal 243, 1138 keV) e zircônio (canal 358, 1683 keV), embora alumínio, carbono e cloro (além do hidrogênio, que de qualquer forma não é identificado por RBS) também devam estar presentes. A partir de uma reta de calibração como a da figura 6.1, os sinais de superfície desses elementos deveriam aparecer assim: Al no canal 238 (1111 keV), C no canal 111 (512 keV) e Cl no canal 274 (1281 keV). Cloro e alumínio, portanto, contribuem minoritariamente para os sinais atribuídos a silício e a oxigênio; a julgar pela estequiometria do *rac(en)(ind)₂ZrCl₂* e mesmo com uma provável contaminação por exposição ao feixe de íons, o sinal devido a carbono deve ser desprezível frente aos demais, dada a diminuição da seção de choque Rutherford com a diminuição do número atômico do alvo. Também a partir da calibração, os sinais de superfície para elementos vizinhos aos amostrados encontram-se: (a) para o zircônio, estrôncio no canal 356, ítrio no 357, nióbio no 360 e molibdênio no 362; (b) para o silício, magnésio no canal 223, alumínio (discutido acima) no 238, fósforo no 256 e enxofre no 261; (c) para o oxigênio, carbono (discutido acima) no 111, nitrogênio no 136, flúor no 185 e neônio no 195. Esse quadro evidencia bem a diminuição da resolução em massa da RBS com o aumento do número atômico dos alvos.

A figura 6.3 apresenta em maior detalhe a seção do espectro correspondente a oxigênio, silício e zircônio. O erro relativo de origem aleatória (passível de tratamento estatístico) é igual a \sqrt{n}/n , em que n é o número de contagens, caindo abaixo de 10% para mais de 100 contagens e abaixo de 5% para mais de 400 contagens. Os sinais são contínuos, correspondendo a perfis de concentração estendidos (compare-se com os espectros esquemático e experimental de filmes finos nas figuras 2.1 e 6.9(a)). O aumento das contagens na região de baixa energia deve-se ao aumento da seção de choque para o espalhamento (conforme

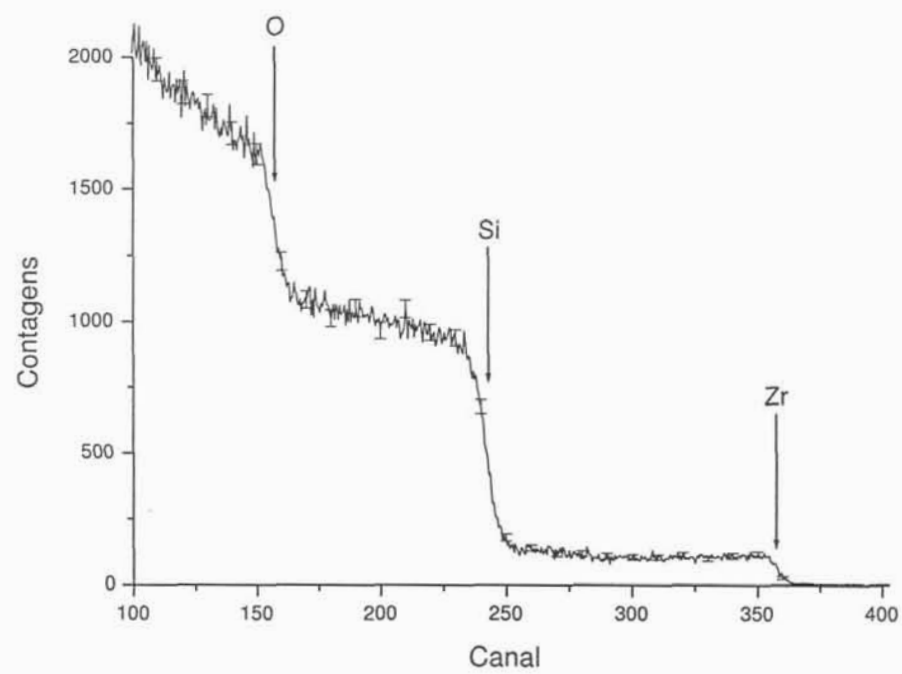


Figura 6.3: Seção correspondente a oxigênio, silício e zircônio de um típico espectro RBS de uma amostra tipo metaloceno/organoalumínio/sílica. As barras de erro indicam mais ou menos um desvio padrão para o número de contagens.

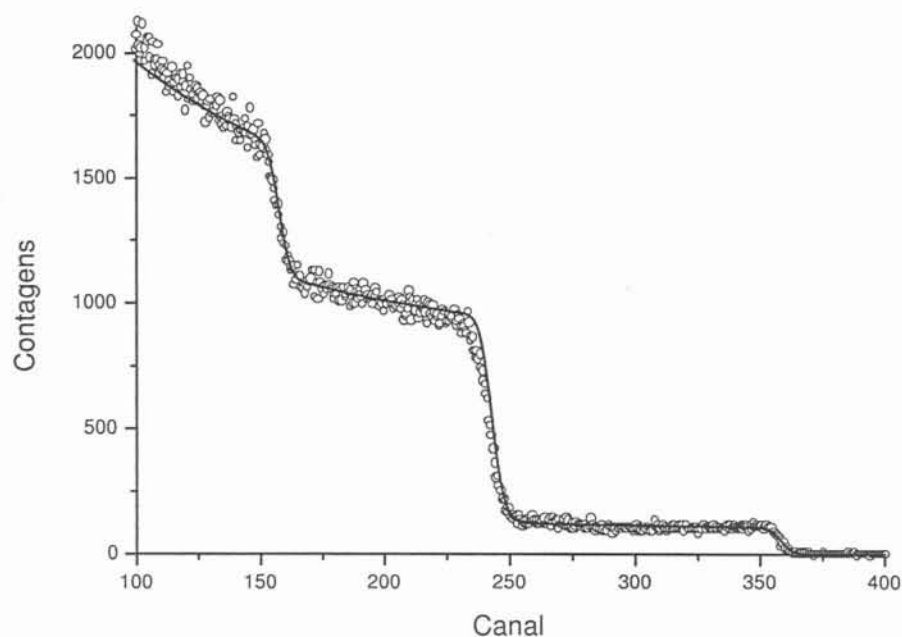


Figura 6.4: Resultado do ajuste de um espectro RBS com o programa RUMP. Os símbolos vazados correspondem aos dados experimentais, e a linha contínua, ao ajuste. Os perfis supostos são do tipo retangular, estendendo-se até além do alcance do feixe. O resultado indica composição $\text{Si}_{1,000}\text{O}_{2,022}\text{Zr}_{0,016}$.

as equações 2.4 e 2.6). Visualmente a partir do espectro não se pode, contudo, afirmar qual é exatamente o tipo dos perfis. Essa informação pode ser obtida por ajuste numérico do espectro experimental, convenientemente realizado com o programa RUMP [21, 22]. A figura 6.4 apresenta um resultado típico. Para o ajuste, supuseram-se perfis retangulares (i.e., de concentração constante), estendidos a até $10 \mu\text{m}$ de espessura, para oxigênio, silício e zircônio. Para efeitos da análise por RBS, isso representa uma amostra semi-infinita, considerando que o alcance calculado para íons $^4\text{He}^+$ de 2 MeV no quartzo (SiO_2 cristalino, densidade $2,32 \text{ g cm}^{-3}$) é $6,35 \mu\text{m}$, com variação (“straggling”) de $0,27 \mu\text{m}$. Embora se espere densidade média menor para as amostras que para o quartzo, a margem é

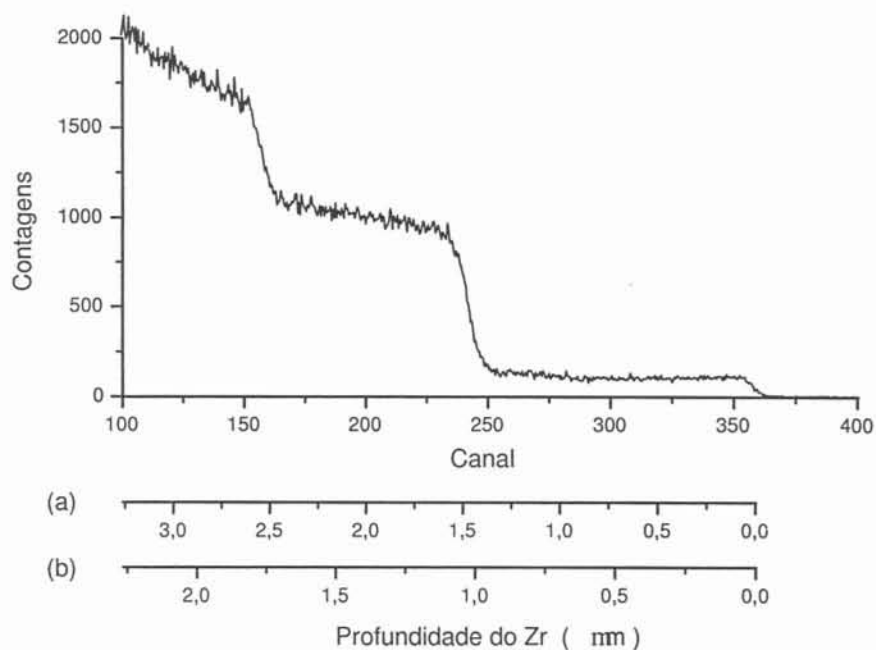


Figura 6.5: Escalas de profundidade ilustrativas calculadas segundo a equação 2.15 para o elemento Zr em amostra típica: (a) $[S] = 375 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$, calculado a partir da largura em energia do sinal RBS de Zr simulado com o programa RUMP para uma amostra de composição $\text{Si}_{1,000}\text{O}_{2,022}\text{Zr}_{0,016}$ e $1 \mu\text{m}$ de espessura; (b) $[S] = 540 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$, calculado na aproximação da energia de superfície (equação 2.12), com dE/dx estimado com o programa TRIM (versão 94) para alvo de quartzo (SiO_2).

significativa. Escalas de profundidade para o sinal do zircônio, calculadas de acordo com a equação 2.15, são apresentadas na figura 6.5. Não se realizou nenhuma tentativa de ajuste com perfil distinto do retangular. O resultado apresentado na figura 6.4 indica composição $\text{Si}_{1,000}\text{O}_{2,022}\text{Zr}_{0,016}$, sendo que o pequeno excesso em oxigênio frente à estequiometria da sílica deve-se provavelmente à presença de MAO e contaminação com umidade. A contribuição dos elementos cloro e alumínio na amostra para os sinais de silício e oxigênio tem o efeito de diminuir a proporção calculada para o zircônio com relação à proporção real. Uma esti-

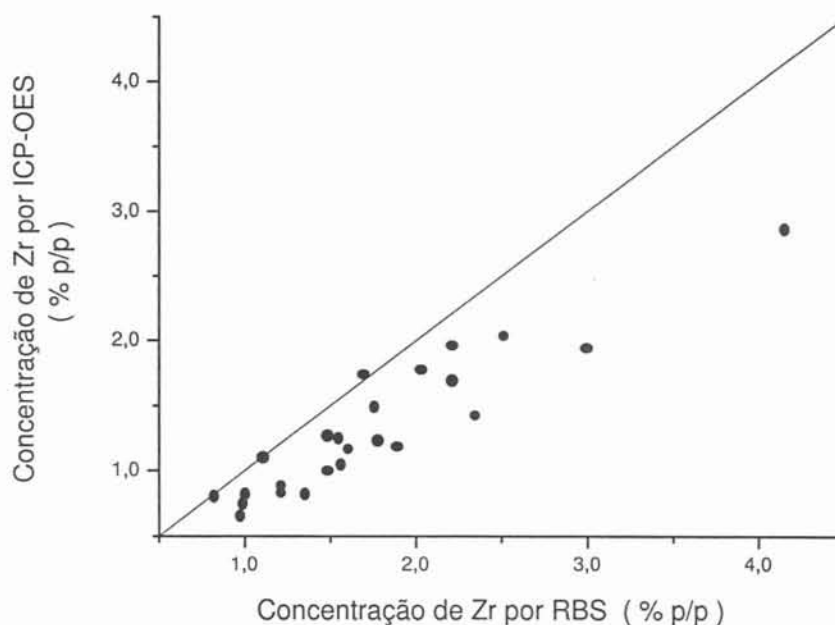


Figura 6.6: Comparação entre as concentrações de Zr obtidas por ICP-OES e calculadas para RBS na aproximação de amostra igual a SiO_2 . Os pontos indicam resultados experimentais; a reta contínua, a correspondência ideal.

mativa desse erro poderia ser obtida a partir da dosagem separada do alumínio (por exemplo, por PIGE).

A composição obtida por RBS fornece a razão molar entre as concentrações de zircônio e de silício (ou, alternativamente, oxigênio). Por ICP-OES obtém-se a massa de metal que compõe uma dada massa da amostra. Comparam-se os resultados fornecidos pelas duas técnicas supondo que o sinal combinado de silício, alumínio e cloro em RBS deve-se integralmente a silício, e que a amostra tem composição SiO_2 . Com isso, converte-se em % p/p uma concentração de zircônio expressa em razão molar Zr/Si multiplicando-a por 1,514 ($= \overline{M}_{\text{Zr}}/\overline{M}_{\text{SiO}_2}$). O resultado obtido para as amostras analisadas neste trabalho é apresentado na figura 6.6. O desvio que se observa é no sentido de concentração por RBS maior

que concentração por ICP-OES. Tal resultado é coerente caso as espécies que contêm alumínio (cujo sinal é considerado indicativo de silício na aproximação realizada) tenham massa molar média superior à das espécies que contêm silício. O silício encontra-se praticamente todo como SiO_2 ($\overline{M}_{\text{SiO}_2} \approx 60 \text{ g mol}^{-1}$); o alumínio, praticamente como AlOCH_3 (figura 3.4, $\overline{M}_{\text{AlOCH}_3} \approx 58 \text{ g mol}^{-1}$). A tendência observada, portanto, contraria a esperada.

Essa análise permite afirmar que as composições obtidas por RBS (no padrão $\text{Si}_{1,000}\text{O}_x\text{Zr}_y$), embora correspondam a bons ajustes dos espectros experimentais (o que se afirma a partir da análise visual do ajuste numérico), são exageradas na concentração de zircônio. Uma razão para isso parece ser simplesmente o fato de que RBS restringe-se à superfície das amostras, ao passo que ICP-OES, como se aplica a amostras dissolvidas, envolve igualmente superfície e volume. A julgar pelo mecanismo aceito para o enxerto (seção 3.2.2), tanto zirconoceno quanto organoaluminios devem ligar-se à superfície dos grãos de sílica. Portanto, a razão molar Zr/Si aí deve ser infinitamente maior que no volume de um grão (onde é nula), e maior também que a média envolvendo volume e superfície. Visto que o alcance calculado para os íons $^4\text{He}^+$ de 2,0 MeV é da ordem de 12% do diâmetro médio de um grão de sílica, analisar uma pastilha de 1 mm de espessura correspondente a um aglomerado de grãos é semelhante a analisar uma monocamada desses grãos.

Se a concentração de zircônio é máxima na superfície e decresce em direção ao volume das amostras, cabe perguntar por que o perfil retangular semi-infinito gera boas simulações dos espectros experimentais. As interfaces entre os grãos formam regiões em que o perfil é longitudinalmente estendido, mas seu efeito é pequeno tendo em vista a largura dessas interfaces quando comparadas ao diâmetro de um grão (figura 6.7). Poder-se-ia considerar que o zircônio efetivamente se

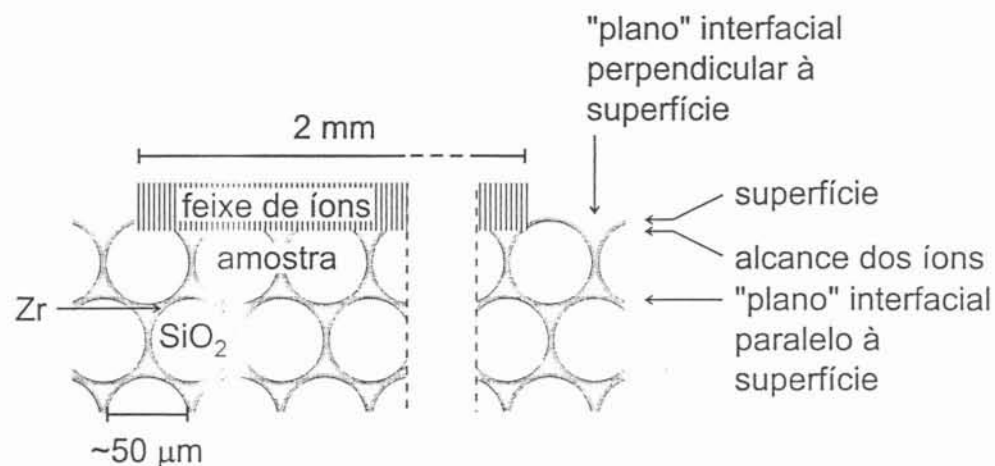


Figura 6.7: Análise RBS idealizada de uma amostra tipo zirconoceno/sílica.

distribui de acordo com um perfil retangular na espessura amostrada por RBS (figura 6.5), passando a apresentar concentração nula depois. Contudo, uma análise detalhada dos espectros RBS na região relativa a zircônio aponta noutra direção. A qualidade dos ajustes obtidos deve-se em parte à consideração do sinal relativo a cloro como sendo de zircônio abaixo da superfície (figura 6.8). Efetivamente, sob a suposição de perfis retangulares semi-infinitos o ajuste dos espectros converge para $\text{Si}_{1,000}\text{O}_x\text{Zr}_y\text{Cl}_{0,000}$. A qualidade dos ajustes nas regiões relativas a silício e oxigênio certamente deve-se à reduzida concentração de outros elementos junto à superfície e ao fato de a superfície representar apenas uma pequena fração da região em que se encontram distribuídos. De acordo com o esquema proposto (figura 6.7), em praticamente toda essa região os perfis desses elementos são efetivamente retangulares semi-infinitos, respeitando a composição SiO_2 .

Antes de considerar possíveis alternativas para o perfil de zircônio inicialmente suposto, deve-se considerar uma característica adicional dos ajustes obtidos. Aquele apresentado na figura 6.4, por exemplo, forneceu como parâmetro numericamente otimizado uma resolução em energia de 40 keV FWHM para os detectores, que é praticamente o dobro do esperado e efetivamente obtido com

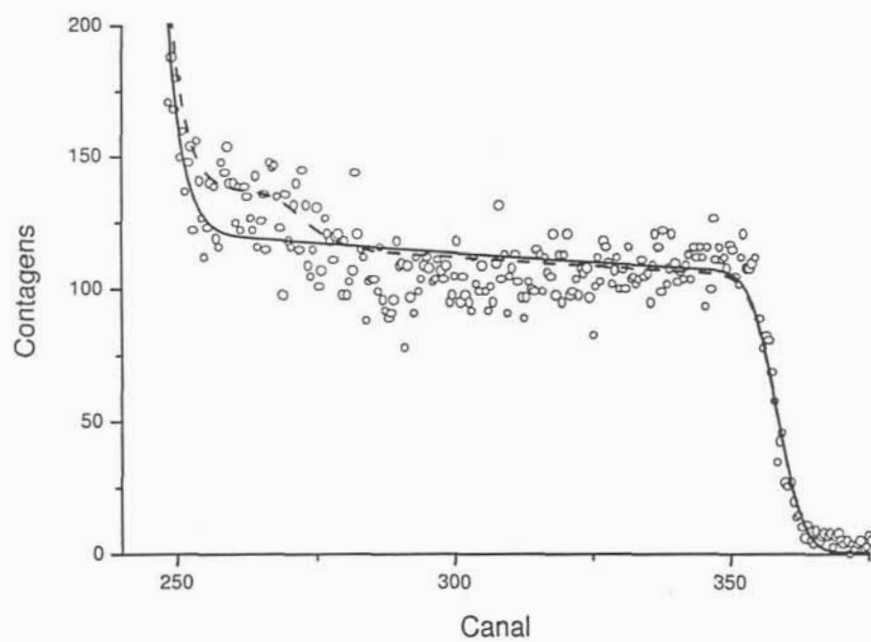


Figura 6.8: Seção que evidencia Zr no espectro RBS da figura 6.4. A linha contínua é resultado do ajuste com o programa RUMP supondo perfis de concentração retangulares e composição $\text{Si}_{1,000}\text{O}_{2,022}\text{Zr}_{0,016}$. Apenas a título de ilustração, a linha tracejada supõe $\text{Si}_{1,000}\text{O}_{2,022}\text{Zr}_{0,016}\text{Cl}_{0,016}$ (a igualdade nas atomicidades de Zr e Cl apóia-se no mecanismo aceito para o enxerto).

base nos padrões utilizados para confecção das curvas de calibração energia *versus* número de canal. Essa aparente degradação da resolução em energia dos detectores é típica de amostras lateralmente inhomogêneas (rugosas), sendo que nesse caso a rugosidade pode ser atribuída aos poros da sílica-gel e possivelmente a interstícios entre grãos nas pastilhas utilizadas como amostras. Identificada a rugosidade como característica das amostras analisadas, mostra-se a seguir que não há significado físico para perfis de concentração supostos para o zircônio.

Toda a análise apresentada a partir dos espectros RBS se realizou utilizando a teoria clássica do espalhamento Rutherford, i.e., *sob a suposição de que a amostra se trata de um filme lateralmente homogêneo*. Como expresso por BAGLIN et alli [71], já se considerou virtualmente impossível o uso de técnicas usuais de análise com feixes de íons para caracterizar superfícies como as de catalisadores suportados. Com amostras rugosas, parte dos átomos na superfície não é exposta ao feixe e parte dos íons espalhados não atinge o detector, em ambos os casos devido ao bloqueio por irregularidades. Tomando como base espectros fornecidos por amostras planas, a rugosidade superficial traduz-se em (a) redução na intensidade dos sinais e (b) alargamento, principalmente em direção a baixas energias [72–74]. O alargamento dos sinais a partir do ponto em que aparecem (energias correspondentes ao espalhamento por átomos na superfície) é responsável pela aparente degradação do sistema de detecção. Considerações sobre redução de intensidade e alargamento nas regiões de baixa energia dependem de comparação com padrões planos de mesma composição, não disponíveis para as amostras sob consideração. De qualquer forma, esses dois efeitos certamente também se fazem presentes.

A respeito do tratamento de amostras rugosas de acordo com a teoria clássica do retroespalhamento, CAMPISANO et alli [75] verificaram que se pode ajustar o espectro RBS de chumbo distribuído em ilhas sobre um substrato plano de silício

supondo um filme lateralmente homogêneo em que o metal tem um perfil do tipo função erro complementar (o perfil característico de difusão). Diferenciou-se a amostra rugosa da plana com esse perfil variando o ângulo de incidência do feixe de íons; no recobrimento formado por ilhas, embora os sinais de chumbo e silício continuem aparecendo a partir da energia correspondente ao retroespalhamento na superfície (que concorda com o perfil de difusão), existe um decréscimo relativo no número de partículas espalhadas pelo silício (figura 6.9). Recentemente, JOSEK et alli [73] criaram um modelo que permite a determinação da rugosidade (distribuição de altura das ilhas superficiais) a partir de espectros RBS. Esse modelo, contudo, só é aplicável a filmes rugosos sobre substratos planos, o que não corresponde às amostras em análise neste trabalho.

Apesar de todas essas considerações, uma relação entre as concentrações de zircônio obtidas por RBS e por ICP-OES parece aparente na figura 6.6. A fim de testar essa hipótese, submeteram-se os dados a um procedimento de ajuste (figura 6.10). A equação obtida no ajuste é:

$$C_{\text{OES}} = 0,16500 + 1,00625C_{\text{RBS}}, \quad (6.1)$$

com coeficiente de correlação r igual a 0,92991 — maior, portanto, que $r_{0,001}$ tabelado [76] para 22 graus de liberdade (24 pontos experimentais menos 2 parâmetros de ajuste). Portanto, pode-se afirmar com 99,9% de confiança que existe relação entre C_{RBS} e C_{OES} . O valor de 0,86473 para r^2 indica a proporção da variabilidade nos dados explicada pelo modelo [15], ou seja, nesse caso, aproximadamente 86% da variabilidade em C_{OES} é explicada pela relação linear com C_{RBS} . As linhas pontilhadas no gráfico indicam uma estimativa dos limites de dispersão dos dados em torno da linha ao nível de confiança de 95%, i.e., espera-

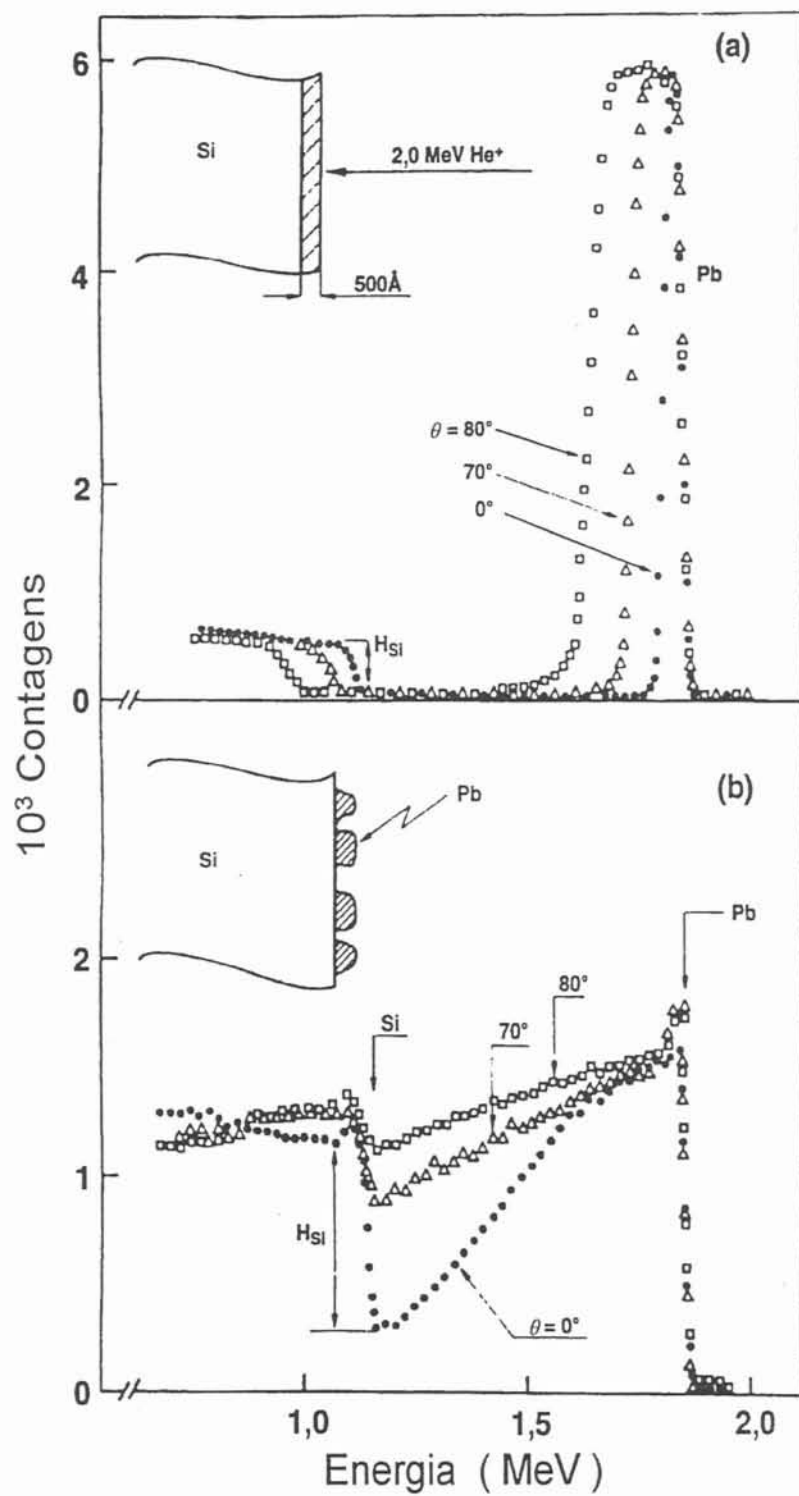


Figura 6.9: Comparação dos espectros RBS produzidos por amostras plana e rugosa. (Adaptado de [69].)

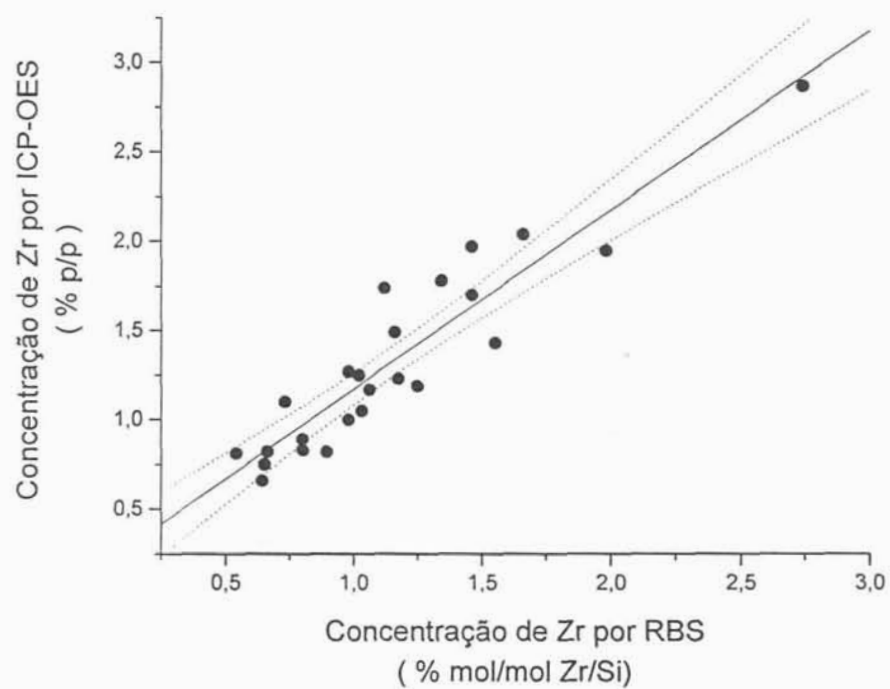


Figura 6.10: Comparação entre as concentrações de Zr fornecidas por RBS e por ICP-OES. Os pontos indicam resultados experimentais; a reta contínua, o resultado de um ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados; as linhas pontilhadas, os limites superior e inferior do ajuste para um nível de confiança de 95%.

se que resultados futuros situem-se entre essas linhas em 95% dos casos. Elas afastam-se da reta calculada em proporção à distância do valor médio de todos os pontos considerados no ajuste.

Para fins de validação da técnica de RBS na determinação do teor de zircônio immobilizado sobre sílica, considera-se, nesta dissertação, válida a equação 6.1, tomando C_{OES} como concentração real. O coeficiente linear indica um limite de detecção de zircônio por RBS 0,16% p/p acima do obtido por OES. Empregaram-se concentrações de zircônio assim calculadas a partir dos resultados de RBS na análise estatística dos planejamentos experimentais utilizados. O erro experimental associado tanto aos resultados de RBS quanto aos de ICP-OES reflete-se na dispersão dos dados submetidos ao procedimento de ajuste, e é devidamente contabilizado a partir dos limites para um dado nível de confiança, a exemplo da figura 6.10.

6.2 Validação da Técnica PIGE

A figura 6.11 apresenta o espectro gama obtido com um feixe de prótons de 1,6 MeV incidindo em amostra de zirconoceno e organoalumínio sobre sílica. Encontram-se destacados os fotopicos relativos aos raios gama de 844 e 1779 keV produzidos, respectivamente, pelo espalhamento inelástico $^{27}\text{Al}(p,p_1\gamma)^{27}\text{Al}$ e pela reação nuclear $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$. Além deles, são visíveis o pico de aniquilação a 511 keV (que se sobressai de um fundo crescente) e pelo menos mais quatro picos (acima do canal 400) não identificados na figura e que não se puderam assinalar a qualquer isótopo natural de Si, O, Al, C ou Cl. A título de comparação, espectros da radiação de fundo em diversas situações são apresentados na figura 6.12.

Frente ao alcance de prótons de até 1,7 MeV no quartzo, calculado como 32,6

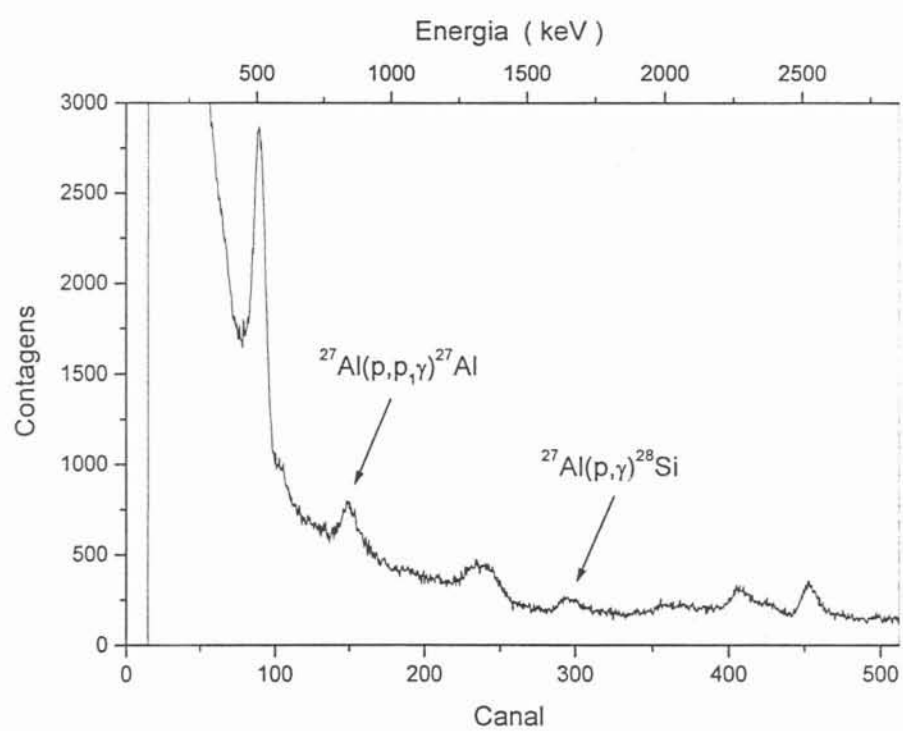


Figura 6.11: Espectro no intervalo 0–2,9 MeV dos raios gama produzidos por prótons de 1,6 MeV incidindo sobre amostra de zirconoceno/organoalumínio/sílica.

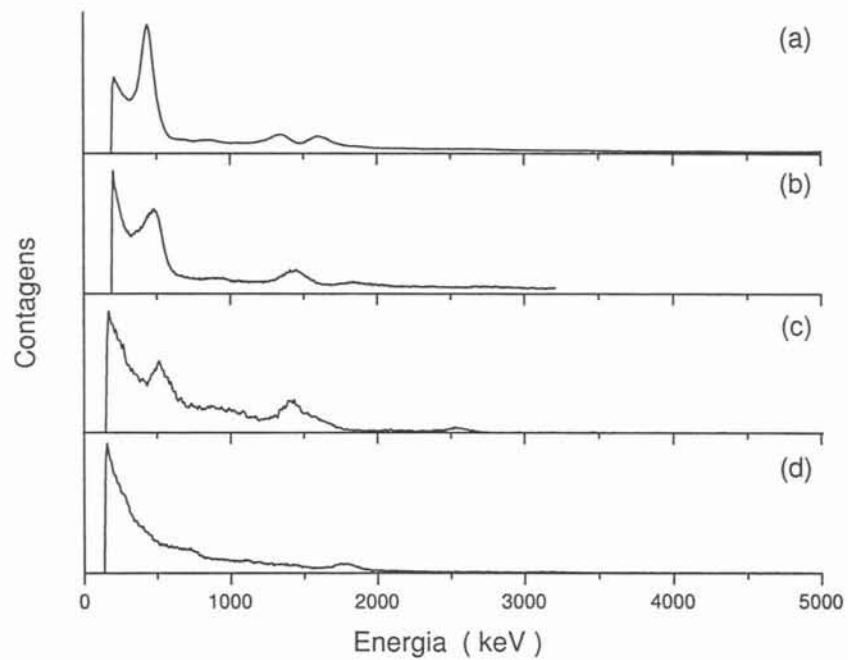


Figura 6.12: Espectros no intervalo 0–5 MeV da radiação de fundo em PIGE: (a) detector BGO blindado com Pb, com feixe de H^+ de 1 MeV incidindo sobre porta-amostras de aço inoxidável; (b) idem sem blindagem; (c) idem sem blindagem e sem feixe de íons; (d) detector NaI(Tl) blindado com Pb, sem feixe de íons.

$\pm 1,3 \mu\text{m}$ com o programa TRIM (versão 94) [23], mesmo um único grão de suporte é espesso (diâmetro médio de partícula $53 \mu\text{m}$), qualificando-se para análise nos termos da seção 2.2. Busca-se comparar os resultados entre si, logo supõem-se perfis de alumínio idênticos nas diferentes amostras (não necessariamente retangulares ou semi-infinitos); desde que os perfis sejam efetivamente idênticos, é irrelevante se todo o alumínio se encontra na região superficial amostrada pelo feixe ou não. Os resultados brutos obtidos com PIGE na primeira etapa correspondem às áreas calculadas sob o fotopico a 844 keV, normalizadas pelo número de íons incidentes nas amostras. Calcularam-se essas áreas através do ajuste de curvas Gaussianas pelo método dos mínimos quadrados, com subtração de fundo linear, como de praxe [33]. A figura 6.13 apresenta uma comparação entre os resultados brutos fornecidos por PIGE e concentrações de alumínio obtidas por ICP-OES para as amostras da primeira etapa.

De acordo com o gráfico, não existe relação única aparente. *Tendo em vista esse resultado, toda a análise estatística que envolve a dosagem de alumínio para as amostras da primeira etapa é realizada com os dados de ICP-OES.* A discrepância entre as técnicas é muito grande para ser decorrente do cálculo de áreas nos espectros PIGE. O insucesso tampouco parece provocado por uma limitação intrínseca da técnica. Deve-se mais provavelmente a erro na determinação do número de íons incidentes sobre as amostras, que se baseia na integração da corrente iônica que atinge o porta-amostras da câmara de análise e, portanto, deve sofrer com o efeito isolante da sílica.

Numa tentativa de obter normalização interna, aumentou-se a energia do feixe de prótons para 1,7 MeV. Como já colocado, nessa energia induz-se reação detectável tanto com ^{27}Al quanto com ^{28}Si . A figura 6.14 mostra o espectro gama obtido nessa nova condição com uma amostra preparada na segunda etapa. Mais

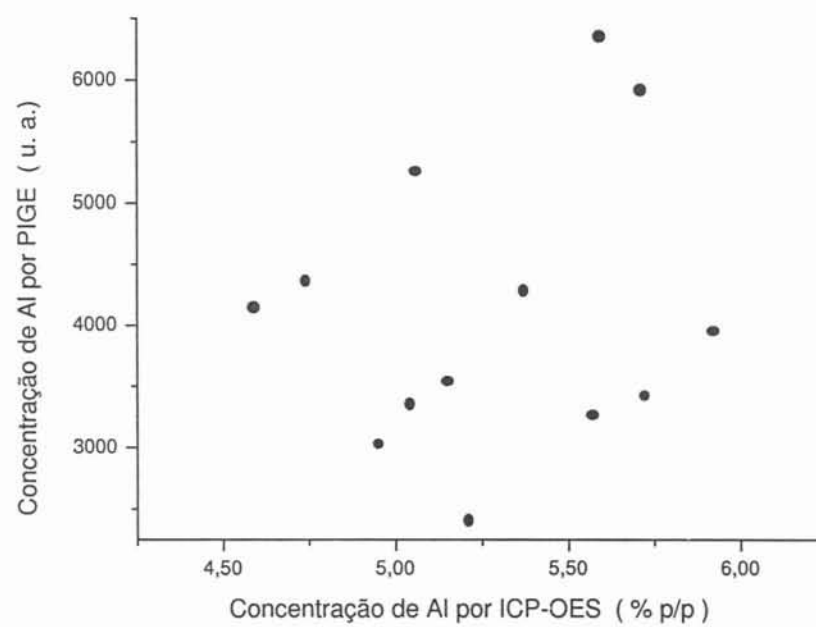


Figura 6.13: Comparação das concentrações de Al fornecidas por PIGE e por ICP-OES na primeira etapa.

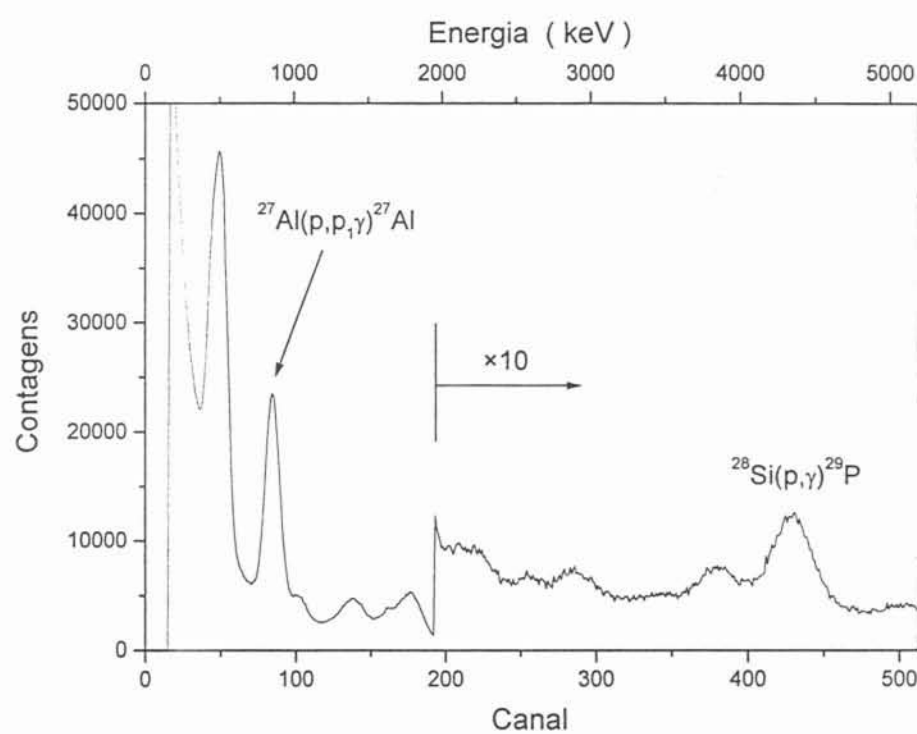


Figura 6.14: Espectro no intervalo 0–5,2 MeV dos raios gama produzidos por prótons de 1,7 MeV incidindo sobre amostra de zirconoceno/organoalumínio/sílica. O espectro a partir de 2 MeV encontra-se multiplicado por 10 para melhor visualização dos picos.

uma vez, são visíveis o pico de aniquilação e o devido a espalhamento inelástico pelo ^{27}Al . Também se identificam um pico a 4343 keV, produzido por raios gama provenientes da reação nuclear $^{28}\text{Si}(p,\gamma)^{29}\text{P}$, e outro a 3832 keV, um pico de escape correspondente à mesma reação provavelmente superposto a um pico soma observado para padrões contendo cloro e devido às reações $^{37}\text{Cl}(p,\gamma_{2-1})^{38}\text{Ar}$ ($E_\gamma = 1642$ keV) e $^{35}\text{Cl}(p,\gamma_{2-1})^{36}\text{Ar}$ ($E_\gamma = 2208$ keV). Os isótopos ^{37}Cl e ^{35}Cl têm abundância natural respectivamente igual a 24 e 76%.

Os resultados primários da análise com PIGE são as áreas sob os picos a 844 e a 4343 keV. A figura 6.15 mostra típicos resultados do ajuste com Gaussianas e subtração de fundo linear dos picos a 844, 3832 e 4343 keV para uma amostra da segunda etapa. Embora os dois picos de alta energia correspondam a ^{28}Si , utilizaram-se apenas as áreas correspondentes ao mais intenso, buscando evitar um possível erro devido ao sinal produzido por cloro. A partir do tratamento indicado, pôde-se empregar o sinal devido a ^{28}Si como normalização interna para a determinação de ^{27}Al . Visto que a concentração daquele isótopo é a mesma em todas as amostras, trabalhar com razões entre as áreas dos picos torna desnecessário controlar o número de íons incidentes.

Na figura 6.16, comparam-se os resultados de PIGE e de ICP-OES na dosagem de alumínio para as amostras da segunda etapa. A equação obtida no ajuste é:

$$C_{\text{OES}} = 0,57163 + 0,55610C_{\text{PIGE}}, \quad (6.2)$$

com coeficiente de correlação r igual a 0,96475 — maior, portanto, que $r_{0,001}$ tabelado [76] para 6 graus de liberdade (8 pontos experimentais menos 2 parâmetros de ajuste). Pode-se, com isso, afirmar com 99,9% de confiança que existe relação entre C_{PIGE} e C_{OES} . O valor de 0,93074 para r^2 indica que aproximadamente 93%

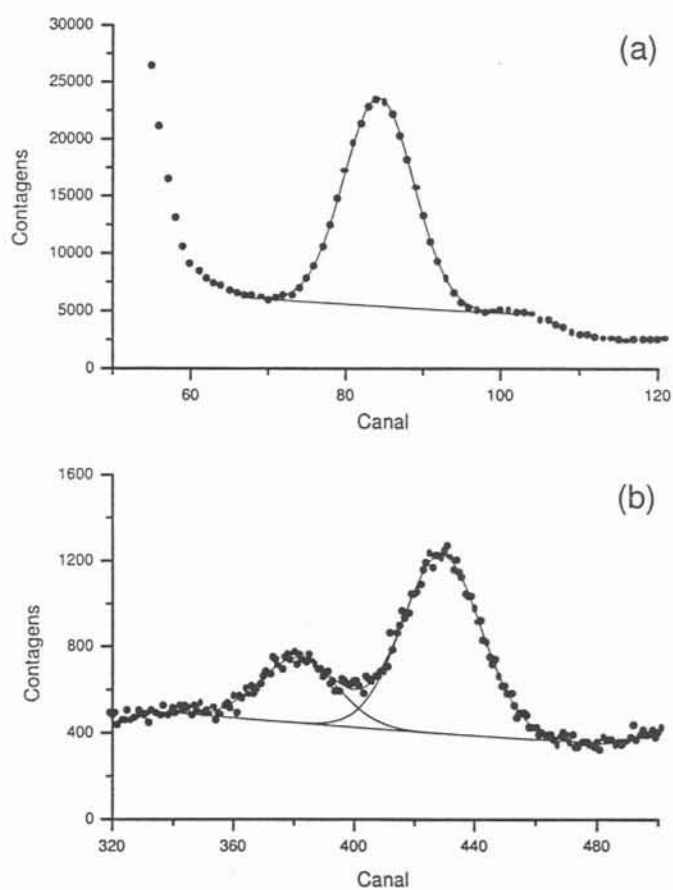


Figura 6.15: Ajuste de um espectro PIGE obtido com prótons de 1,7 MeV: (a) fotopico a 844 keV correspondente a espalhamento inelástico no ^{27}Al ; (b) fotopico a 4343 keV e pico de escape a 3832 keV correspondentes à reação nuclear $^{28}\text{Si}(p,\gamma)^{29}\text{P}$. O ajuste se dá com curvas Gaussianas e subtração de fundo linear.

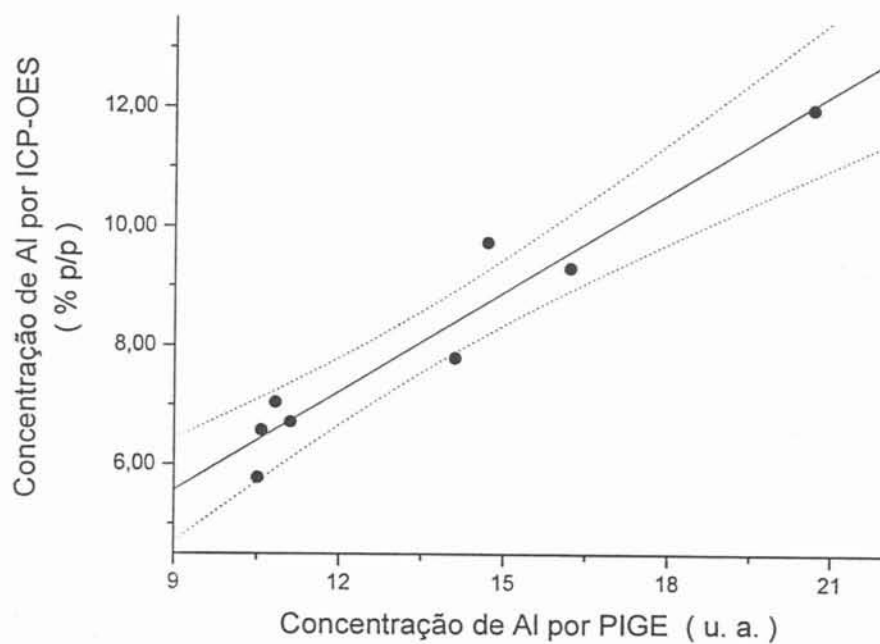


Figura 6.16: Comparação entre as concentrações de Al fornecidas por PIGE e por ICP-OES. Os pontos indicam resultados experimentais; a reta contínua, o resultado de um ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados; as linhas pontilhadas, os limites superior e inferior do ajuste para um limite de confiança de 95%.

da variabilidade em C_{OES} é explicada pela relação linear com C_{PIGE} . Como na figura 6.10, as linhas pontilhadas no gráfico da figura 6.16 indicam uma estimativa dos limites de dispersão dos dados ao nível de confiança de 95%.

Esse expressivo resultado, na linha de uma recente aplicação de PIXE a um sistema muito semelhante [3], certamente não elimina a possibilidade de limitações intrínsecas ao método tendo em vista sua aplicação a amostras rugosas. Os efeitos de bloqueio parcial da superfície e aumento da dispersão em energia do feixe de íons certamente encontram-se presentes, embora em menor escala, visto que só atuam sobre as partículas incidentes e não sobre os raios gama produzidos. Essas considerações sugerem que a comparabilidade dos resultados exige, além de um perfil idêntico para a concentração de alumínio a partir da superfície, que a rugosidade seja a mesma nas diferentes amostras e que a dimensão lateral amostrada pelo feixe de íons seja muito maior que o comprimento característico da inhomogeneidade. As condições adicionais, contudo, são certamente satisfeitas, permanecendo a primeira como limitante à aplicação do método. A qualidade do resultado ora obtido pode ser uma indicação positiva nesse sentido, que contudo requer confirmação, por exemplo, a partir da análise de amostras preparadas sobre suportes planos (filmes de SiO_2). No conjunto, esses fatores sugerem que uma calibração como a obtida é muito restrita, talvez limitando-se mesmo às estruturas do metaloceno e do organoalumínio utilizados. Por fim, vale considerar que um caráter absoluto (i.e., independente de calibração, à semelhança do obtido para os resultados de RBS na aproximação de amostra igual a SiO_2) poderia, em princípio, ser dado ao método, já que se têm os rendimentos gama absolutos para alvos grossos de alumínio e de silício bombardeados por prótons de 1,7 MeV [69]. Assim como na aproximação feita para RBS, contudo, esse tratamento exige perfil retangular e semi-infinito, o que à luz das considerações que levaram à figura 6.7

pensando em zircônio, não parece válido para alumínio.

Exclusivamente para as amostras da segunda etapa, considera-se, nesta dissertação, válida a equação 6.2 como validação da técnica de PIGE na determinação do teor de alumínio imobilizado sobre sílica. *Assim como no caso de RBS, toma-se C_{OES} como concentração real.* O coeficiente linear indica um limite de detecção de alumínio por PIGE 0,57% p/p acima do obtido por OES. Não há fator a ser inserido para correção da abundância do ^{27}Al , único isótopo natural do elemento. Empregaram-se concentrações de alumínio assim calculadas na análise estatística do plano fatorial completo de dois níveis. O erro experimental associado tanto aos resultados de PIGE quanto aos de ICP-OES reflete-se na dispersão dos dados submetidos ao procedimento de ajuste, e é devidamente contabilizado a partir dos limites para um dado nível de confiança, a exemplo das figuras 6.10 e 6.16.

6.3 Análise de Efeitos

Considerando o teor de zircônio imobilizado, apresentam-se graficamente os resultados referentes às 16 amostras da primeira etapa (oito experimentos em duplicata) na figura 6.17. A partir do gráfico já se verifica uma significativa variação entre os resultados das diferentes preparações, tanto entre amostras distintas quanto entre réplicas. A variação é maior que as barras de erro, obtidas a partir dos limites superior e inferior do ajuste, como nas figuras 6.10 e 6.16, para um nível de confiança de 67% (correspondente a um desvio padrão σ da distribuição normal). Obtém-se resultados quantitativos e conclusivos por aplicação da estatística na medida possibilitada pela utilização do plano de Plackett-Burman. A diferença entre as médias das respostas para os níveis +1 e -1 dos diferentes fatores fornece uma previsão dos resultados (figura 6.18). Calculam-se os efeitos

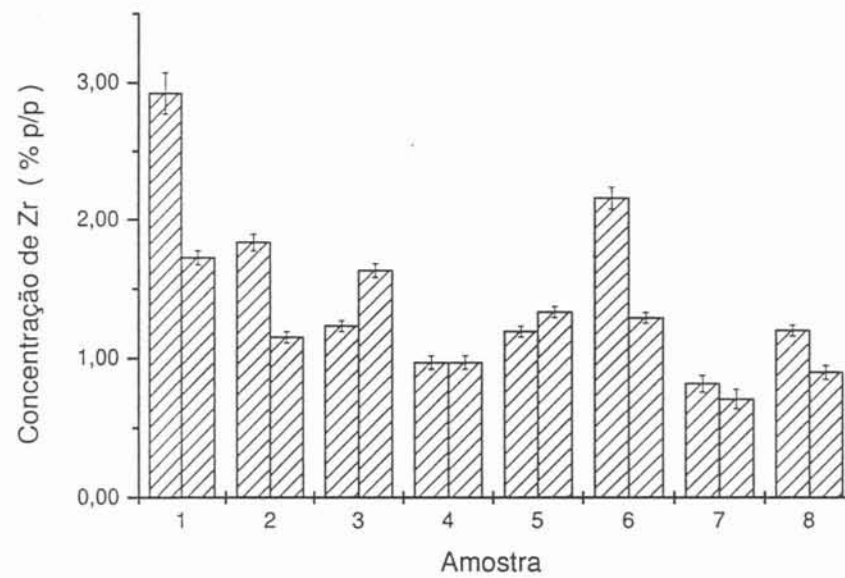


Figura 6.17: Resultados de concentração de Zr nas amostras da primeira etapa, considerando dados de RBS submetidos à reta de calibração (equação 6.1).

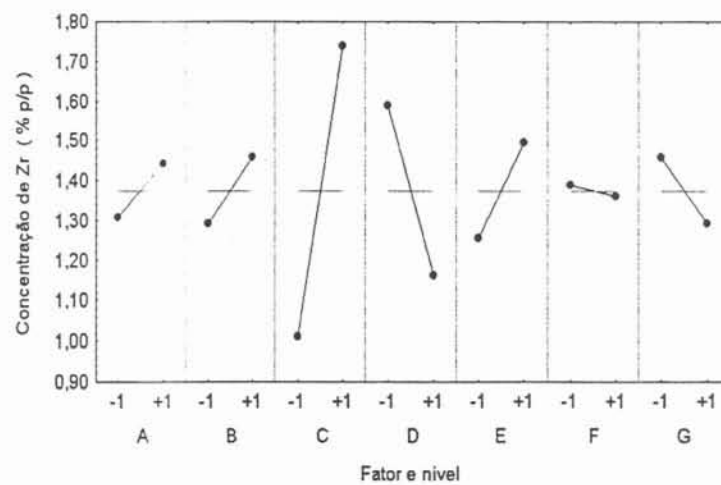


Figura 6.18: Representação gráfica das diferenças entre as concentrações médias de Zr para os diferentes níveis de cada fator na primeira etapa.

Tabela 6.1: Efeitos sobre a concentração de Zr na primeira etapa.

Fator	Efeito (% p/p Al)
(A) Seqüência de imobilização	+0,1±0,3
(B) Temperatura	+0,2±0,3
(C) Concentração de metaloceno	+0,7±0,3
(D) Tempo de tratamento com metaloceno	-0,4±0,3
(E) Concentração de MAO	+0,2±0,3
(F) Concentração de TMA	-0,0±0,3
(G) Tempo de tratamento com os cocatalisadores	-0,2±0,3

dos diferentes fatores aplicando a equação 4.1 sobre as médias dos resultados para as duas realizações de cada experimento, com erro padrão sobre os efeitos dado pela equação 4.7. Apresentam-se os resultados na tabela 6.1.

Esses resultados indicam como significativos sobre a concentração de zircônio sobre a sílica os fatores concentração de metaloceno e tempo de tratamento com metaloceno. A modificação da concentração de metaloceno nas preparações do nível -1 (1,5 % p/p Zr/SiO₂) para o nível +1 (2,5 % p/p Zr/SiO₂) leva, em média, a um aumento de $0,73 \pm 0,32$ % p/p na concentração de zircônio determinada sobre a sílica. Por outro lado, a modificação do tempo de tratamento com metaloceno do nível -1 (1 h) para o nível +1 (6 h), leva, em média, a uma diminuição de $0,42 \pm 0,32$ % p/p nessa concentração. Os mesmos cálculos, quando realizados diretamente sobre os dados de ICP-OES, concordam dentro de $\pm 8\%$.

Apresentam-se os resultados de ICP-OES para a concentração de alumínio nas amostras da primeira etapa na figura 6.19, e as diferenças entre as médias das respostas para os dois níveis dos diferentes fatores na figura 6.20. Indicam-se os efeitos calculados a partir desses dados na tabela 6.2. Os resultados apontam significância decrescente para os fatores concentração de MAO e seqüência de imobilização, concluindo os cálculos relativos à primeira etapa.

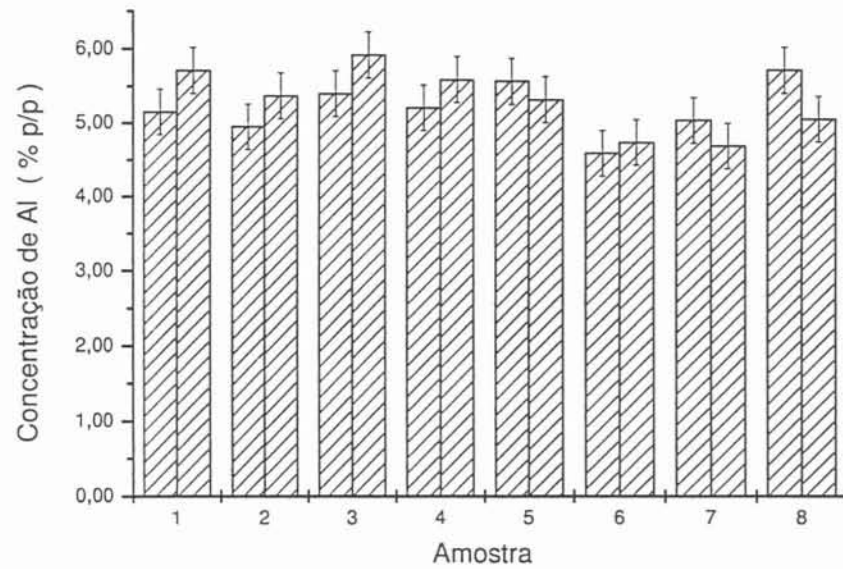


Figura 6.19: Concentração de Al nas amostras da primeira etapa.

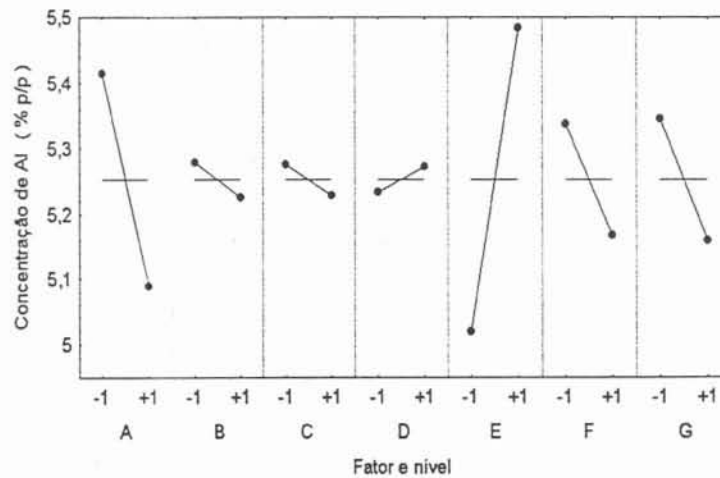


Figura 6.20: Representação gráfica das diferenças entre as concentrações médias de Al para os diferentes níveis de cada fator na primeira etapa.

Tabela 6.2: Efeitos sobre a concentração de Al na primeira etapa.

Fator	Efeito (% p/p Zr)
(A) Seqüência de imobilização	-0,3±0,2
(B) Temperatura	-0,0±0,2
(C) Concentração de metaloceno	-0,0±0,2
(D) Tempo de tratamento com metaloceno	+0,0±0,2
(E) Concentração de MAO	+0,5±0,2
(F) Concentração de TMA	-0,2±0,2
(G) Tempo de tratamento com os cocatalisadores	-0,2±0,2

Aplicando a calibração obtida para RBS (equação 6.1) aos resultados das amostras da segunda etapa, obtém-se as concentrações de zircônio apresentadas na figura 6.21. De acordo com o apresentado nas seções 4.1.1 e 4.2, inicia-se a análise de um planejamento fatorial de dois níveis sem replicação examinando o gráfico da probabilidade normal dos efeitos. Apresentam-se os efeitos calculados na tabela 6.3, e o correspondente gráfico da probabilidade normal na figura 6.22. Restringindo-se a análise aos fatores B e C e retirando todos os outros termos do modelo (passando a utilizá-los para estimativa de erro), esses dois efeitos são significativos dentro de limites de confiança de mais de 98%. Considerando um

Tabela 6.3: Efeitos sobre a concentração de Zr na segunda etapa.

Fator	Efeito (% p/p Zr)
(A) Temperatura	+0,10
(B) Concentração de metaloceno	+0,34
(C) Concentração de MAO	-0,42
(D) (AB)	-0,02
(E) (AC)	+0,03
(F) (BC)	+0,05
(G) (ABC)	+0,18

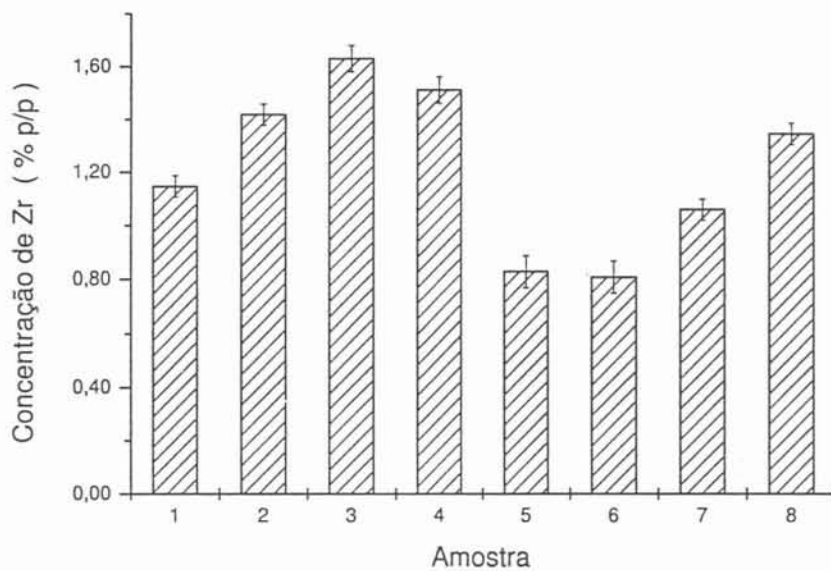


Figura 6.21: Concentração de Zr nas amostras da segunda etapa.

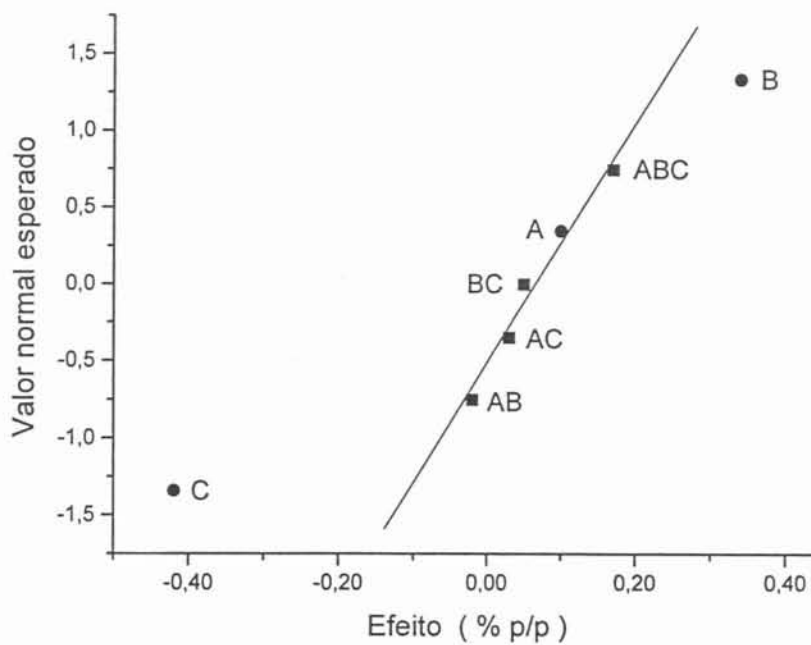


Figura 6.22: Gráfico da probabilidade normal dos efeitos sobre a concentração de Zr na segunda etapa.

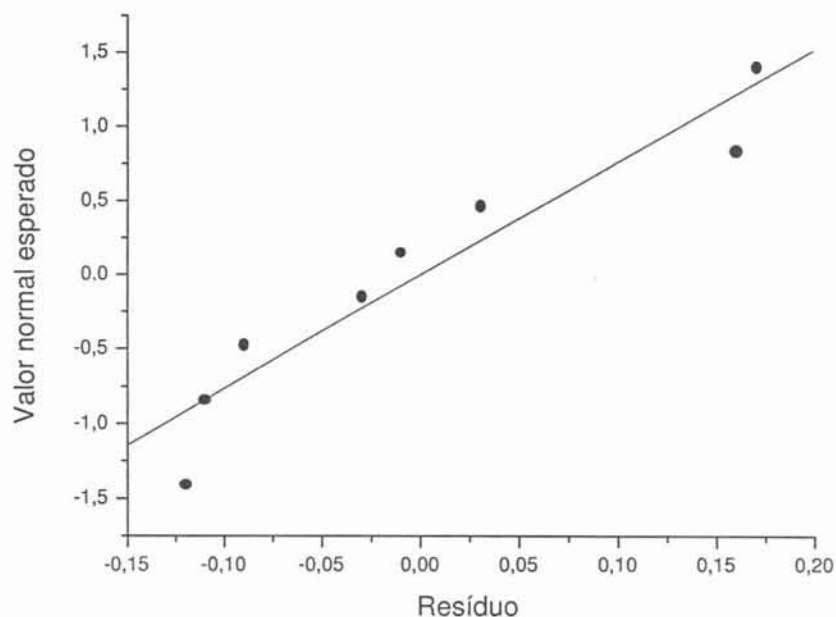


Figura 6.23: Gráfico da probabilidade normal dos resíduos do modelo para a concentração de Zr na segunda etapa (fatores indicados).

modelo baseado em B e C para o ajuste dos dados, a equação obtida é:

$$C_{Zr} = 1,22 + 0,17C_{cat} - 0,21C_{MAO} \quad (6.3)$$

Apresenta-se o gráfico da probabilidade normal dos resíduos gerados por comparação dos resultados dessa equação (válida para os fatores codificados) com os valores experimentais na figura 6.23. Os pontos no gráfico aproximam-se de uma linha reta, suportando a conclusão de que B e C são os únicos efeitos significativos e que as suposições feitas na análise são válidas. A análise de variância indica que esse modelo explica 86% da variabilidade no teor de zircônio fixado nas amostras da segunda etapa.

Apresentam-se na figura 6.24 as concentrações de alumínio calculadas para as

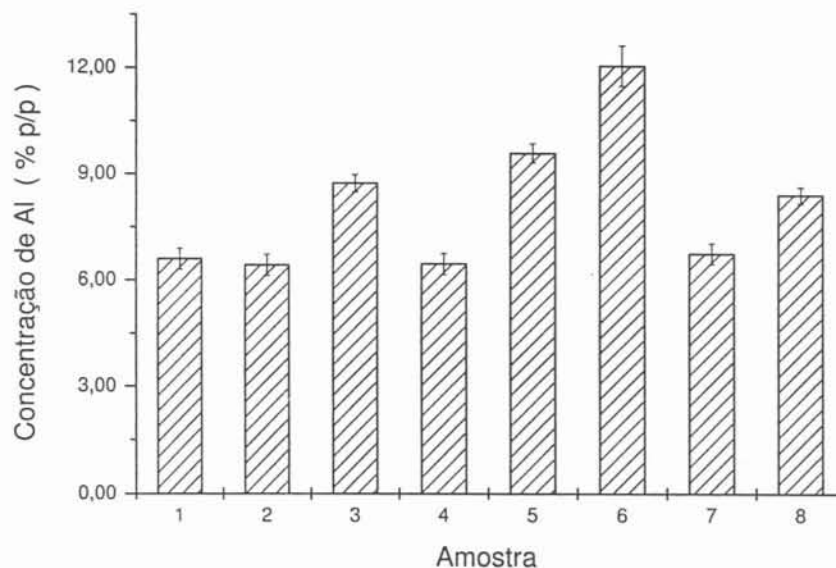


Figura 6.24: Concentração de Al nas amostras da segunda etapa.

amostras da segunda etapa segundo a equação 6.2. De acordo com o apresentado para o caso do zircônio acima, inicia-se a análise com um gráfico da probabilidade normal dos efeitos. Apresentam-se os efeitos calculados na tabela 6.4, e o correspondente gráfico de probabilidade normal na figura 6.25. Restringindo a análise aos fatores C, AC e BC e utilizando todos os outros termos do modelo para estimativa de erro, calcula-se que somente os efeitos de C e de BC são significativos dentro de limites de confiança de mais de 96%. Considerando um modelo baseado em C e BC para o ajuste dos dados, a equação obtida é:

$$C_{Al} = 8,13 + 1,08C_{MAO} - 1,08C_{cat}C_{MAO} \quad (6.4)$$

Apresenta-se o gráfico da probabilidade normal para os resíduos gerados por comparação dos resultados dessa equação (válida para os fatores codificados) com

Tabela 6.4: Efeitos sobre a concentração de Al na segunda etapa.

Fator	Efeito (% p/p Al)
(A) Temperatura	+0,42
(B) Concentração de metaloceno	-1,08
(C) Concentração de MAO	+2,15
(D) (AB)	-0,73
(E) (AC)	+1,65
(F) (BC)	-2,17
(G) (ABC)	+0,33

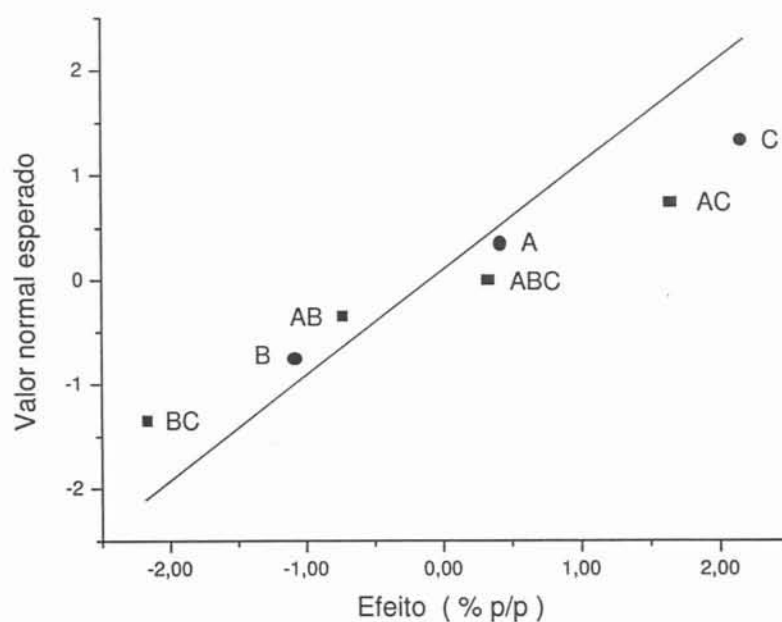


Figura 6.25: Gráfico da probabilidade normal dos efeitos sobre a concentração de Al na segunda etapa (fatores indicados).

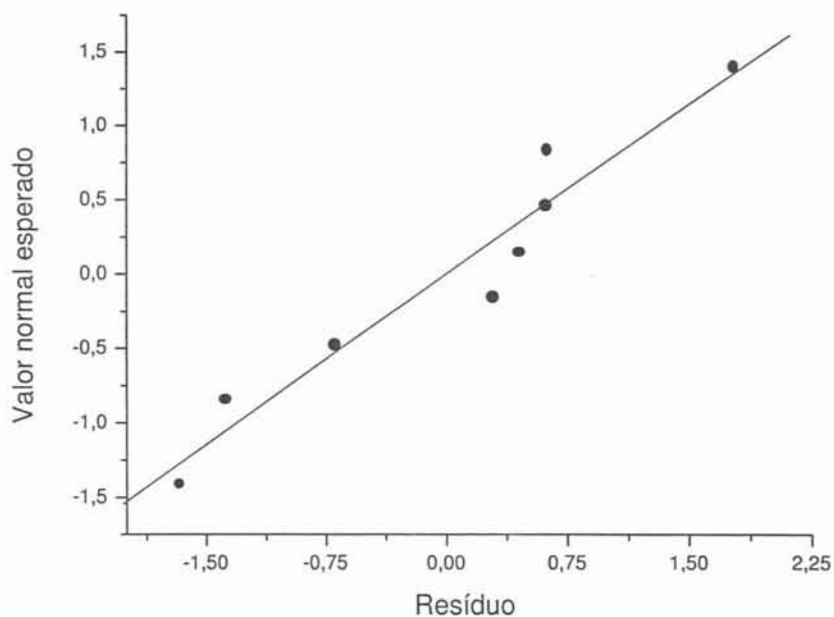


Figura 6.26: Gráfico da probabilidade normal dos resíduos do modelo para concentração de Al na segunda etapa.

os resultados experimentais na figura 6.26. Os pontos no gráfico aproximam-se de uma linha reta, suportando a conclusão de que os efeitos significativos são realmente C e BC e validando as suposições feitas na análise. A análise de variância indica que esse modelo explica 82% da variabilidade no teor de alumínio imobilizado.

Os resultados obtidos no conjunto da primeira e segunda etapas permitem uma extensa análise dos sistemas catalíticos sob investigação, muito além dos objetivos desta dissertação. Indicam-se a seguir apenas algumas observações semi-quantitativas como exemplo. Concentração de zirconoceno e de MAO nas etapas de ancoragem aparecem como fatores significativos sobre os teores de metal fixado sobre sílica nas duas etapas do estudo. Contudo, os efeitos calculados variam significativamente, o que mais provavelmente se deve à presença ou não do TMA

e ao método de imobilização para a MAO (enxerto ou impregnação). Em se tratando da primeira etapa, o aumento no tempo de tratamento do suporte com as soluções de catalisador e de cocatalisadores levou, em ambos os casos, à diminuição do teor de metal fixado. Relativamente, o efeito é muito mais importante sobre a fixação do zirconoceno. A concentração de alumínio sobre o suporte ainda se mostrou afetada pela seqüência de imobilização, verificando-se que menos alumínio é retido sobre uma superfície que já recebeu zircônio. Essa observação é compatível com uma competição pela ocupação dos sítios reativos no suporte. Contudo, não se observou efeito semelhante para a concentração de zircônio. Isso provavelmente significa que o zirconoceno pode fixar-se sobre a MAO, mas não o contrário. Ainda com relação à fixação de alumínio, o efeito negativo do aumento da concentração de TMA na solução dos cocatalisadores parece suportar a manutenção de uma estrutura oligomérica para a MAO depois de imobilizada, no seguinte sentido: um sítio reativo ocupado por um fragmento de TMA acaba excluindo um fragmento de MAO, que representaria mais átomos de alumínio ligados ao suporte. Em se tratando da segunda etapa de experimentos, o mais interessante é o efeito de interação calculado para as concentrações de MAO e de zirconoceno sobre o teor de alumínio fixado. De acordo com os resultados obtidos, diminui o teor de alumínio sobre o suporte quando *ambos* zirconoceno e MAO são utilizados na menor ou na maior concentração. Tal resultado pode estar relacionado à existência de um limiar de concentração para a fixação de zirconoceno sobre a MAO e para a remoção de alumínio por reação com o zirconoceno em solução e quebra da estrutura oligomérica da MAO. Finalmente, cabe observar que todas as amostras correspondem a saturação da superfície da sílica: para $1,5 \text{ OH nm}^{-1}$ na sílica ativada a 450°C (figura 3.8), calculam-se de $0,2$ a $0,8 \text{ Zr nm}^{-1}$ e de $2,4$ a $2,8 \text{ Al nm}^{-1}$.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Abordou-se a aplicação das técnicas de análise com feixes de íons RBS e PIGE à determinação dos teores de zircônio e de alumínio sobre sílica tratada com um catalisador zirconoceno e cocatalisadores organoalumínios. Tal aplicação se realizou em meio a um estudo estatisticamente dirigido do efeito de variáveis de heterogeneização sobre as características composicionais desses sistemas.

A despeito de uma série de ressalvas, de cunho tanto teórico quanto experimental, obtiveram-se relações seguras entre os teores de metal determinados pelas técnicas testadas e pela tradicional técnica ICP-OES. Nesse sentido, RBS e PIGE são aplicáveis dentro de um limite determinado de erro, que se verificou ser adequado para a proposta análise de variáveis de imobilização, com significativas vantagens sobre o método usual, especialmente no que diz respeito à preparação das amostras. Cabe verificar se as calibrações ora obtidas são mantidas quando considerados outros zirconocenos e organoalumínios.

O número de questões levantadas devido à natureza rugosa das amostras parece justificar um amplo estudo envolvendo a preparação e a análise, sob condições variáveis (sobretudo ângulo de incidência do feixe), de pastilhas de rugosidade

distinta e conhecida a partir de uma amostra de composição definida. Para fins de comparação, sugere-se também a preparação e a análise de uma amostra modelo sobre um filme plano de sílica. Especificamente no que diz respeito a PIGE, tornou-se evidente a necessidade de padronização interna para a realização de análise quantitativa. Possivelmente possa-se ainda melhorar os resultados apresentados utilizando feixes de prótons de energia superior a 1,7 MeV (para aumento da seção de choque acumulada) e um detector de Ge(Li) (que tem resolução muito superior à fornecida pelos cintiladores NaI(Tl) e BGO).

A aplicação dos planos experimentais de Plackett-Burman e fatorial completo de dois níveis permitiu que se identificasse um grande número de características dos sistemas. Tal análise será aprofundada a partir de novos resultados com respeito ao estado químico do zircônio e do alumínio nas diferentes amostras (a ser determinado por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X, XPS), à sua atividade catalítica e às propriedades dos polímeros sintetizados.

Referências Bibliográficas

- [1] CAIRNS, J. A., LURIO, A., ZIEGLER, J. F., HOLLOWAY, D. F., COOKSON, J. Determination of the near-surface elemental composition of catalysts by the technique of proton-induced X-ray analysis. *Journal of Catalysis*, San Diego, v. 45, n. 1, p. 6–14, 1976.
- [2] RAHMAN, A., MOHAMED, M. H., AHMED, M., AITANI, A. M. Characterization of chromia/alumina catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy, proton induced X-ray emission and thermogravimetric analysis. *Applied Catalysis A*, Amsterdam, v. 121, n. 2, p. 203–216, Jan. 1995.
- [3] ATIQULLAH, M., AHMED, M., AKHTAR, M., AHMED, S., KHAN, J. Analysis of heterogenized zirconocene catalysts using a micro-PIXE technique. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Lausanne, v. 240, n. 3, p. 893–896, June 1999.
- [4] MISAEOLIDES, P., GODELITSAS, A., LINK, F., BAUMANN, H. Application of the $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ nuclear reaction to the characterization of the near-surface layers of acid-treated HEU-type zeolite crystals. *Microporous Materials*, Amsterdam, v. 6, n. 1, p. 37–42, Mar. 1996.
- [5] HANSON, A. L., JONES, K. W., CORBIN, D. R. Determination of Si/Al ratios in zeolites by proton inelastic scattering. *Nuclear Instruments and Methods*

in Physics Research B, Amsterdam, v. 9, n. 3, p. 301–305, June 1985.

- [6] PAFFETT, M. T., HUTCHINSON, W., FARR, J. D., PAPIN, P., BEERY, J. G., GOTTESFELD, S., FERET, J. The physical and chemical-state of phosphoric-acid fuel-cell assemblies after long-term operation — surface and near-surface analysis. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 36, n. 2, p. 137–153, Nov. 1991.
- [7] GABELICA, Z., DEMORTIER, G. RBS and PIXE study of gallium depth profiling in ZSM-5 gallo-aluminosilicate zeolites. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 136/138, p. 1312–1321, Mar. 1998.
- [8] OKUMURA, K., HYODO, S., NODA, S., MARUYAMA, Y. Growth of Pt-Rh alloy crystallites on α -Al₂O₃ studied by atomic force microscopy and Rutherford backscattering spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 102, n. 13, p. 2350–2355, Mar. 1998.
- [9] ANDRESEN, A., CORDES, H. G., HERWIG, J., KAMINSKY, W., MERCK, A., MOTTWEILER, R., PEIN, J., SINN, H., VOLLMER, H. J. Halogen-free soluble Ziegler catalysts for polymerization of ethylene: control of molecular-weight by choice of temperature. *Angewandte Chemie*, Weinheim, v. 15, n. 10, p. 630–632, Oct. 1976.
- [10] SINN, H., KAMINSKY, W., VOLLMER, H. J., WOLDT, R. Living polymers on polymerization with extremely productive Ziegler catalysts. *Angewandte Chemie*, Weinheim, v. 19, n. 5, p. 390–392, May 1980.
- [11] EWEN, J. A. Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble group-4B metallocene methylalumoxane catalysts. *Journal*

of the American Chemical Society, Washington, v. 106, n. 21, p. 6355–6364, Oct. 1984.

- [12] KAMINSKY, W., KULPER, K., BRITZINGER, H. H., WILD, F. R. W. P. Polymerization of propene and butene with a chiral zirconocene and methylalumoxane as cocatalyst. *Angewandte Chemie*, Weinheim, v. 24, n. 6, p. 507–508, June 1985.
- [13] MONTAGNA, A. A., DEKMEZIAN, A. H., BURKHART, R. M. The evolution of single-site catalysts. *Chemtec*, Washington, v. 27, n. 12, p. 26–31, Dec. 1997.
- [14] BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters*. New York: John Wiley, 1978.
- [15] MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*. 4. ed. New York: John Wiley, 1997.
- [16] CHU, W. K., MAYER, J. W., NICOLET, M.-A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [17] GRANT, W. A. Rutherford backscattering spectrometry. In: WALLS, J. M. *Methods of surface analysis*. Cambridge: Cambridge University Press, 1988. chap. 9.
- [18] GOLDSTEIN, H. *Classical mechanics*. 2. ed. Reading: Addison-Wesley, 1980.
- [19] BORN, M. *Atomic physics*. 8. ed. New York: Dover, 1989.
- [20] FOTI, G., MAYER, J. W., RIMINI, E. *Ion beam handbook for material analysis*. New York: Academic Press, 1977. chap. 2.
- [21] DOOLITTLE, L. R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backs-

- cattering spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 9, n. 3, p. 344–351, June 1985.
- [22] DOOLITTLE, L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 15, n. 1/6, p. 227–231, Apr. 1986.
- [23] ZIEGLER, J. F., BIRSACK, J. P., LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. Oxford: Pergamon, 1985.
- [24] AMSEL, G., HEITZ, C., MENU, M. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 14, n. 1, p. 30–37, Jan. 1986.
- [25] EARWAKER, L. G. Rutherford backscattering and nuclear reaction analysis. *Vacuum*, Oxford, v. 45, n. 6/7, p. 783–803, June 1994.
- [26] ENDT, P. M., VAN DER LEUN, C. Energy levels of $A = 21$ –44 nuclei (VI). *Nuclear Physics*, Amsterdam, v. A310, n. 1/2, p. 1–752, Nov. 1978.
- [27] FELDMAN, L. C., PICRAUX, S. T. *Ion beam handbook for material analysis*. New York: Academic Press, 1977. chap. 4.
- [28] AMSEL, G., NADAI, J. P., D'ARTEMARE, E., DAVID, D., GIRARD, E., MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 92, n. 4, p. 481–498, Apr. 1971.
- [29] MEYER, M. A., VENTER, I., REITMANN, D. Energy levels of ^{28}Si . *Nuclear Physics A*, Amsterdam, v. 250, n. 2, p. 235–256, Oct. 1975.
- [30] DECONNINCK, G., DEMORTIER, G. Quantitative analysis of aluminum by prompt nuclear reactions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Lausanne, v. 12, n. 1, p. 189–208, 1972.

- [31] ANDRADE, F. A. A. *Aceleradores de partículas*. Washington: Organization of American States, 1971.
- [32] WOLF, B. H. *Handbook of ion sources*. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [33] KNOLL, G. F. *Radiation detection and measurements*. New York: John Wiley, 1979.
- [34] WAYNE, R. P. *Chemical instrumentation*. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- [35] WAYMOUTH, R., COATES, G. Transition metals in polymer synthesis: Ziegler-Natta reaction. In: ABEL, E. W. et al. (Eds.). *Comprehensive organometallic chemistry*. Oxford: Pergamon, 1995. chap. 12.1.
- [36] EWEN, J. A. New chemical tools to create plastics. *Scientific American*, New York, v. 276, n. 5, p. 60–65, May 1997.
- [37] BRINTZINGER, H. H., FISHER, D., MÜLHAUPT, R., RIEGER, B., WAYMOUTH, R. M. Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts. *Angewandte Chemie*, Weinheim, v. 34, n. 11, p. 1143–1170, June 1995.
- [38] GALLAND, G. B. de. *Correlação da microestrutura com as propriedades dos copolímeros de etileno com α -olefinas*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Química — UFRGS, 1996. Tese.
- [39] FORTE, M. C., MIRANDA, M. S. L. Metallocenos preparam revolução nos plásticos. *Química e Derivados*, São Paulo, v. 30, n. 325, p. 28–35, mar. 1995.
- [40] SOGA, K., KAMINAKA, M. Polymerization of propene with the heterogeneous catalyst system $\text{Et}[\text{IndH}_4]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ combined with trialkylalumi-

- num. *Makromolekular Chemie, Rapid Communications*, Basel, v. 13, n. 4, p. 221–224, Apr. 1992.
- [41] SOGA, K., SHIONO, T., KIM, H. J. Activation of SiO₂-supported zirconocene catalysts by common trialkylaluminums. *Makromolekular Chemie*, Basel, v. 194, n. 12, p. 3499–3504, Dec. 1993.
- [42] SOGA, K., KIM, H. J., SHIONO, T. Polymerization of propene with highly isospecific SiO₂-supported zirconocene catalysts activated with common alkylaluminums. *Makromolekular Chemistry and Physics*, Basel, v. 195, n. 10, p. 3347–3360, Oct. 1994.
- [43] SANTOS, J. H. Z. dos. *Greffage de composés de l'étain (IV) sur oxydes, extension aux composés du titane et du zirconium et réactivité en carboxylation du méthanol*. Paris: Université Paul Sabatier, 1993. Thèse.
- [44] MORROW, B. A. Surface groups on oxides. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam, v. 57, p. A161–A224, 1990.
- [45] CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. São Paulo: Editora da USP, 1981.
- [46] SANTOS, J. H. Z. dos, KRUG, C., ROSA, M. B. da, STEDILE, F. C., DUPONT, J., FORTE, M. C. The effect of silica dehydroxylation temperature on the activity of SiO₂-supported zirconocene catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A*, Amsterdam, v. 139, n. 2/3, p. 199–207, Mar. 1999.
- [47] DELANNAY, F. (Ed.) *Characterization of heterogeneous catalysts*. New York: Marcel Dekker, 1984.
- [48] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. *Principles of instrumental analysis*. 5. ed. Philadelphia: Saunders, 1998.

- [49] SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. *Fundamentals of analytical chemistry*. 7. ed. Fort Worth: Saunders, 1996.
- [50] VAN RYSWYK, H., VAN HECKE, G. R. Attaining optimal conditions: An advanced undergraduate experiment that introduces experimental-design and optimization. *Journal of Chemical Education*, Washington, v. 68, n. 10, p. 878–882, Oct. 1991.
- [51] HICKMAN, W. S. Experiment. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Bradford, v. 104, n. 5/6, p. 213–219, May/June 1988.
- [52] CAULCUTT, R. *Statistics in research and development*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- [53] DAVIS, O. L. *The design and analysis of industrial experiments*. 2. ed. London: Longman, 1978.
- [54] COCHRAN, W. G., COX, G. M. *Experimental designs*. New York: John Wiley, 1957.
- [55] LIPSON, C., SHETH, N. J. *Statistical design and analysis of engineering experiments*. New York: McGraw-Hill, 1973.
- [56] PENG, K. C. *The design and analysis of scientific experiments*. Reading: Addison-Wesley, 1967.
- [57] JOHN, P. W. M. *Statistical design and analysis of experiments*. New York: MacMillan, 1971.
- [58] MANN, H. B. *Analysis and design of experiments: analysis of variance and analysis of variance designs*. New York: Dover, 1949.
- [59] STAT-EASE. Design-Ease 5. Minneapolis, 1998. 3 disquetes (4 Mb); 3½ pol. Aplicativo estatístico.

- [60] STATSOFT. Statistica 4.03. Tulsa, 1993. 6 disquetes (8,2 Mb); 3½ pol. Aplicativo estatístico.
- [61] OLIVERO, R. A., NOCERINO, J. M., DEMING, S. N. Experimental design and optimization. In: EINAX, J. (Ed.). *Chemometrics in environmental chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [62] PLACKETT, R. L., BURMAN, J. P. The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*, London, v. 33, p. 305–325, 1946.
- [63] STOWE, R. A., MAYER, R. P. Efficient screening of process variables. *Industrial and Engineering Chemistry*, Washington, v. 58, n. 2, p. 36–40, Feb. 1966.
- [64] DANIEL, C. Use of half-normal plots in interpreting factorial two level experiments. *Technometrics*, Alexandria, v. 1, p. 311–342, 1959.
- [65] SANTOS, J. H. Z. dos, ROSA, M. B. da, KRUG, C., STEDILE, F. C., HAG, M. C., DUPONT, J., FORTE, M. C. Effects of ethylene polymerization conditions on the activity of SiO₂-supported zirconocene and on polymer properties. *Journal of Polymer Science*, New York, v. 37, n. 13, p. 1987–1996, July 1999.
- [66] SANTOS, J. H. Z. dos, LARENTIS, A., ROSA, M. B. da, KRUG, C., BAUMVOL, I. J. R., DUPONT, J., STEDILE, F. C., FORTE, M. C. Optimization of a silica supported bis(butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride catalyst for ethylene polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Berlin, v. 200, n. 4, p. 751–757, Apr. 1999.
- [67] SANTOS, J. H. Z. dos, DORNELES, S., STEDILE, F. C., DUPONT, J., FORTE, M. C., BAUMVOL, I. J. R. Silica supported zirconocenes and Al-based

- cocatalysts: surface metal loading and catalytic activity. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Basel, v. 198, n. 11, p. 3529–3537, Nov. 1997.
- [68] SHRIVER, D. F., DREZDZON, M. A. *The manipulation of air-sensitive compounds*. New York: John Wiley, 1986.
- [69] TESMER, J. R., NASTASI, M., BARBOUR, J. C., MAGGIORE, C. J., MAYER, J. W. (Eds.) *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.
- [70] HEALY, M. J. F. Minimising carbon contamination during ion beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 129, n. 1, p. 130–136, June 1997.
- [71] BAGLIN, J. E. E., CLARK, G. J., ZIEGLER, J. F. Catalyst metal-support interactions: Rutherford backscattering spectrometry applied to discontinuous films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Amsterdam, v. 218, n. 1/3, p. 445–450, Dec. 1983.
- [72] DAVIES, J. A., LENNARD, W. N., MITCHELL, I. V. Pitfalls in ion beam analysis. In: TESMER, J. R. et al. (Eds.). *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. chap. 12.
- [73] METZNER, H., HAHN, Th., GOSSLA, M., CONRAD, J., BREMER, J.-H. Rutherford backscattering spectroscopy of rough films: experimental aspects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 134, n. 2, p. 249–261, Feb. 1998.
- [74] JOSEK, K., LINSMEIER, Ch., KNÖZINGER, H., TAGLAUER, E. Ion scattering analysis of alumina supported model catalysts. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 64, n. 1/4, p. 596–602, Feb. 1992.

- [75] CAMPISANO, S. U., POTI, G., GRASSI, F., RIMINI, E. Determination of concentration profile in thin metallic films: applications and limitations of He^+ backscattering. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 25, n 2, p. 431-440, 1975.
- [76] HINCHEN, J. D. *Practical statistics for chemical research*. London: Methuen, 1969.